

**Zersetzungsverhalten neuartiger,  
kohlenstofffreier Gold-Precursoren  
für den Einsatz in  
elektronenstrahlgestützten additiven  
Strukturierungsverfahren zur  
direkten Abscheidung von Metallen**

Von 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 Herrn

**Mandus Necke**

geboren am 27. März 1979 in Vechta

Gutachterin: Prof. Dr. K. Al-Shamery  
Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Wickleder

Tag der Disputation: 10.12.2010



## Kurzzusammenfassung

In dieser Dissertation wurde das Zersetzungsverhalten der neuartigen grundsätzlich kohlenstofffreien thermolabilen Tetranitratoaurat-Precursoren  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ ,  $NO[Au(NO_3)_4]$  und  $NO_2[Au(NO_3)_4]$  auf Siliziumoberflächen für den Einsatz in additiven Abscheidungsverfahren zur Erzeugung kohlenstofffreier nanoskaliger Goldstrukturen untersucht. Ein grundlegender Teil dieser Arbeit bestand in der Klärung der Machbarkeit, Eignung und Korrelation der Methoden TG/DTA, DSC, TDS, XPS für die Untersuchung der luftempfindlichen Materialien sowie der Klärung der Eignung der betrachteten kohlenstofffreien Tetranitratoaurat-Precursoren für den Einsatz in elektronenstrahl-schreibenden Verfahren. Es wurde v.a. das thermische, photochemische und elektronenstrahlinduzierte Zersetzungsverhalten dieser neuartigen Precursorverbindungen untersucht. Erfolgreiche additive Abscheidungen im REM gelangen mit dem  $NO_2[Au(NO_3)_4]$ -Precursor. Dieser zersetzt sich – nach DSC-/TDS-Analysen – thermisch im Temperaturbereich ab etwa 400 K bis 470 K unter Freisetzung von Stickoxiden zu – nach XPS-Analysen – elementarem Gold.

## Abstract

In this work the decomposition behaviour of novel, generally carbon-free and thermolabile tetranitratoaurate precursors  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ ,  $NO[Au(NO_3)_4]$  and  $NO_2[Au(NO_3)_4]$  supported on silicon surfaces have been studied for application in additive deposition techniques and formation of carbon-free nanoscale gold structures. One part of this work dealt with the investigation of feasibility, applicability and correlation of different characterisation methods like TG/DTA, DSC, TDS, XPS for the analysis of the above mentioned air-sensitive materials as well as the applicability of that carbon-free tetranitratoaurate precursors for electron beam writing techniques. The thermal, photochemical and electron-beam induced decomposition behaviour have been investigated. Successful additive depositions in REM could be realised for the  $NO_2[Au(NO_3)_4]$ -precursor. Latter decomposes by thermal treatment in the temperature regime of about 400 K - 470 K to elementary gold under release of nitrogen oxides, which was followed by DSC-/TD- and XPS-Analysis.



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie 1 des Instituts für Reine und Angewandte Chemie der Universität Oldenburg angefertigt.

An dieser Stelle sei allen Personen gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Frau Professor Al-Shamery bedanke ich mich für die Überlassung des interessanten Themas und die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Professor Wickleder danke ich für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten, sowie die stets gute Kooperation im gemeinsamen Projekt.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Klüner für die stets gute Zusammenarbeit bei verschiedenen Fragestellungen.

Den Kollegen des Projektes *Robotergestützte Gold-Nano-Strukturierung* danke ich für die gute Kooperation und die ständige Diskussionsbereitschaft, neben den schon genannten insbesondere Frauke Gerlach, Thomas Wich und Tim Lutterman. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des o.g. DFG-Projektes „FA 347/22-1“.

Der Arbeitsgruppe Wittstock danke ich für die Bereitstellung und die Nutzungsmöglichkeit des AFM und der Goldbedampfungsanlage. In diesem Zusammenhang danke ich Malte Burchardt für die Einweisung in die Geräte. Den Mitarbeitern der universitären Werkstätten danke ich für die gute und konstruktive Zusammenarbeit bei den apparativen Lösungen, insbesondere Ralf Nustedt und Jens Büssow.

Allen — auch ehemaligen — Mitgliedern der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie 1 danke ich für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und das nette Arbeitsklima. Für die Einweisung und den ständigen Austausch in Sachen UHV-Technik bedanke ich mich bei Daniela Fenske, Stephanie Neuendorf, Robert Buchwald und Dirk Hoogestraat. Renate Scheper, Birgid Matthiesen, Sabine Szefczyk und Barbara Schroeter-Schuller möchte ich für die Hilfe in allen Lagen und bei allen Angelegenheiten danken. Jörg Stöver, Peter Clawin und Lennart Schubert danke ich für experimentelle Unterstützungen.

Meiner Familie und der Familie meiner Verlobten danke ich für das Verständnis und die Unterstützung, die mir großen Rückhalt gegeben haben.

Bei meiner Verlobten Daniela Fenske bedanke ich mich für die Geduld, die stete Diskussionsbereitschaft, das Korrekturlesen, die liebevolle Unterstützung und allem Weiteren, was mir beim Erstellen dieser Arbeit eine besonders große Hilfe war.



»Ernst zu nehmende Forschung erkennt man daran, dass plötzlich zwei Probleme existieren, wo es vorher nur eines gegeben hat.«

Thorstein Bunde Veblen (1857-1929)

»Grundlagenforschung ist, wenn ich etwas tue, ohne zu wissen, was ich tue.«

Werner von Braun (1912-1977)



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung, Abstract</b>	<b>I</b>
<b>Danksagung</b>	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
<b>Abkürzungsliste</b>	<b>XV</b>
<b>1. Einführung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen der Methoden</b>	<b>5</b>
2.1. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie - XPS . . . . .	5
2.1.1. Prinzip der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	5
2.1.2. Theoretische Grundlagen . . . . .	7
2.1.3. Oberflächensensitivität . . . . .	9
2.1.3.1. Abschwächungslänge von Elektronen in Festkörpern . . . . .	9
2.1.3.2. Informationstiefe / Winkelabhängigkeit . . . . .	12
2.1.3.3. Laterale Oberflächensensitivität . . . . .	14
2.1.4. Struktur von XP-Spektren . . . . .	15
SEKUNDÄRSTRUKTUR VON XP-SPEKTREN . . . . .	15
2.1.4.1. nichtmonochromatische Röntgen-Anregungen . . . . .	15
2.1.4.2. <i>Inelastic loss tail</i> (Inelastischer Verlustschweif) . . . . .	16
2.1.4.3. Energieverlustsignale . . . . .	16
2.1.4.4. Auger-Emission . . . . .	18
PRIMÄRSTRUKTUR VON XP-SPEKTREN . . . . .	19
2.1.4.5. Signalposition / Qualitative Analyse . . . . .	19
2.1.4.6. Spin-Aufspaltung . . . . .	24
2.1.4.7. Intensitäten - Quantitative Analyse . . . . .	25
2.1.4.8. Signal-Auflösung/Entfaltung . . . . .	29
2.1.5. Prinzipieller Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers . . . . .	32
2.1.5.1. Erzeugung der Röntgen-Strahlung . . . . .	33
2.1.5.2. Analyse und Detektion der Photoelektronen . . . . .	36

2.2.	Thermische Analyse	43
2.2.1.	Thermodesorptionsspektroskopie - TDS	43
2.2.1.1.	Grundlagen der Thermodesorption	43
2.2.1.2.	Quadrupol-Massenspektrometrie	48
2.2.1.3.	Grundlagen zur Auswertung der Massenspektroskopie	50
2.2.2.	TG/DTA und DSC	52
2.2.2.1.	Thermo-Gravimetrie (TG)	52
2.2.2.2.	Differenz-Thermo-Analyse (DTA)	53
2.2.2.3.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	54
2.3.	Elektronenstrahlgestützte, additive Abscheidung im Raster-Elektronen- Mikroskop	58
2.3.1.	Electron Beam induced Deposition (EBiD)	58
2.3.2.	Raster-Elektronen-Mikroskopie	60
2.3.3.	Mechanismus der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung	62
<b>3.</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>67</b>
3.1.	UHV-Anlage	67
3.1.1.	Genereller Aufbau	68
3.1.2.	Probenhaltersystem	71
3.1.3.	UHV-Probenaufbau / Probenmontage	73
3.2.	Probenpräparation	75
3.2.1.	<i>Glovebox</i> / Handschuh-Box	75
3.2.2.	Flüssige Precursor-Dosierung auf die Substrat-Oberfläche	76
3.2.2.1.	<i>DropCast</i> / Tropfenguss	76
3.2.2.2.	<i>Spincoating</i> / Rotations-Beschichten	76
3.2.2.3.	LIDO - Liquid Injection Dosing	78
3.2.3.	Si-Wafer-Grundreinigung	81
3.2.4.	Gold-Bedampfung	81
3.3.	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie - XPS	82
3.3.1.	XP-Spektrenaufnahme	82
3.3.2.	Geräte und Parameter	82
3.3.3.	XP-Spektren-Auswertung	83
3.4.	Thermische Analyse	85
3.4.1.	Thermodesorptionsspektroskopie – TDS	85
3.4.2.	TG/DTA und DSC	86
3.5.	REM/EBiD	88
<b>4.</b>	<b>Voruntersuchungen und Referenzmessungen</b>	<b>91</b>
4.1.	XPS-Kalibriermessungen an einer Kupferprobe	91
4.1.1.	Signal-Energie-Zuordnung und qualitative Betrachtungen	91



4.1.2.	Quantitative Kalibrierung und Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung . . . . .	97
4.1.3.	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	102
4.2.	Au(111)-Einkristall . . . . .	103
4.2.1.	Au(111)-Einkristall nach Grundreinigung . . . . .	103
4.2.2.	Au(111)-Einkristall mit (111)-Oberflächenrekonstruktion nach LEED . . . . .	105
4.2.3.	Diskussion und Fazit . . . . .	107
4.3.	Si-Wafer-Oberfläche . . . . .	108
4.3.1.	Si(111)-Wafer-Oberfläche . . . . .	108
4.3.2.	Natürlich oxidierte Silizium-Wafer-Oberfläche . . . . .	114
4.3.2.1.	XPS-Analysen des natürlich oxidierten Si-Wafer-Substrates . . . . .	114
4.3.2.2.	TDS-Blindmessung eines natürlich oxidierten Siliziumwafers bzgl. der <i>Spincoating</i> -Präparation . . . . .	119
4.3.3.	Einfluss des N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	121
4.4.	Goldbedampfte, natürlich oxidierte Silizium-Wafer-Proben . . . . .	125
4.4.1.	Temperatureinfluss – 20 nm dicker Gold-Film . . . . .	125
4.4.2.	Temperatureinfluss – 5 nm dicker Gold-Film . . . . .	137
4.4.3.	5 nm dicker Gold-Punkt . . . . .	140
4.4.4.	Gold-Silizium-Reaktion durch thermische Behandlung . . . . .	144
4.4.5.	Fazit zu den Au/SiO <sub>2</sub> /Si-Referenzmessungen . . . . .	152
4.5.	Vorexperimente mit dem GIS – AuCl <sub>3</sub> als EBiD-Precursor . . . . .	153
<b>5.</b>	<b>Gold-Designer-Precursoren</b>	<b>155</b>
5.1.	Einleitung . . . . .	155
5.2.	Ammonium-Tetranitrataurat NH <sub>4</sub> [Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] . . . . .	156
5.2.1.	Darstellung und Eigenschaften . . . . .	156
5.2.2.	Thermischer Abbau (DSC/DTA) . . . . .	156
5.2.3.	LIDO- und <i>DropCast</i> -Dosierung . . . . .	158
5.2.4.	Diskussion und Fazit . . . . .	164
5.3.	Nitrylium-Tetranitrataurat NO <sub>2</sub> [Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] und Nitrosylium-Tetranitrataurat NO[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] . . . . .	165
5.3.1.	Einleitung . . . . .	165
5.3.2.	Literaturübersicht zum N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	165
5.3.2.1.	Eigenschaften des N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	165
5.3.2.2.	Kurzübersicht zum N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	166
5.3.2.3.	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Dampfdruck / Zersetzung der Gasphase . . . . .	166
5.3.2.4.	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Zersetzung durch Licht / Strahlung . . . . .	168
5.3.2.5.	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Zersetzung durch Elektronen-Ionisierung . . . . .	169

5.3.3.	Synthese, Probenpräparation und Eigenschaften sowie erste Charakterisierung von $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ und $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	171
5.3.3.1.	Darstellung . . . . .	171
5.3.3.2.	Charakterisierung / Kristallstruktur . . . . .	173
5.3.3.3.	Anmerkungen zur Synthese . . . . .	174
5.3.3.4.	Eigenschaften der Precursorlösungen . . . . .	175
5.3.3.5.	Probenpräparation . . . . .	176
<b>6.</b>	<b>Zersetzungsverhalten des Nitrosylium-Tetranitratoaurat-Precursors <math>\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]</math></b>	<b>179</b>
6.1.	Thermische Zersetzung von kristallinem $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ unter Atmosphärendruck	179
6.1.1.	TG/DTA: $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	179
6.1.2.	DSC: $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	181
6.1.3.	Diskussion . . . . .	182
6.2.	Thermische Zersetzung von Nitrosylium-Tetranitratoaurat $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ im UHV . . . . .	183
6.2.1.	TDS-Analyse des $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	183
6.2.2.	XPS-Analyse des $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	189
6.2.2.1.	Au 4f-XP-Spektren des Ausgangs- und Endzustandes der thermischen Zersetzung . . . . .	189
6.2.2.2.	Temperaturabhängiger Verlauf der Au 4f-XP-Signale . . . . .	193
6.3.	Zusammenfassung und Diskussion des thermischen Zersetzungsverhaltens des $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	205
<b>7.</b>	<b>Zersetzungsverhalten des Nitrylium-Tetranitratoaurat-Precursors <math>\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]</math></b>	<b>209</b>
7.1.	Thermische Zersetzung von kristallinem $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ unter Atmosphärendruck . . . . .	209
7.1.1.	TG/DTA: $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	209
7.1.2.	DSC: $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	213
7.1.3.	Diskussion und Fazit . . . . .	215
7.2.	Thermische Zersetzung von Nitrylium-Tetranitratoaurat $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ im UHV . . . . .	216
7.2.1.	TDS-Analyse des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	216
7.2.2.	Heizstufenabhängige Zersetzung des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ : massenspektroskopische Verfolgung und visuelle Betrachtungen . . . . .	223
7.2.3.	XPS-Analyse des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	225
7.2.3.1.	XPS-Charakterisierung des Ausgangs- und des Endzustandes der heizstufenabhängigen Analyse . . . . .	225
7.2.3.2.	Heizstufenabhängige XPS-Analysen . . . . .	228
7.3.	Photochemische Effekte durch den Röntgen-Lichteinfluss . . . . .	236

7.4. Diskussion und Fazit zum Zersetzungsverhalten des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	243
7.5. Thermisches Zersetzungsverhalten des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ im Vergleich zum $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	247
<b>8. Elektronenstrahlinduzierte Abscheidung von Goldstrukturen aus den Tetranitratoaurat-Precursoren</b>	<b>249</b>
8.1. Erzeugung erster Strukturen aus Nitrylium-Tetranitratoaurat $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ im REM . . . . .	249
8.1.1. Erzeugung der Abscheidungen im REM . . . . .	249
8.1.2. Untersuchung der abgeschiedenen Strukturen . . . . .	252
8.1.3. Ergebnis der ersten Experimente / Konzept zur EBiD-Abscheidung von Goldstrukturen aus den Tetranitratoaurat-Precursoren . . . . .	255
8.1.4. Problematiken bei der Anwendung der $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursoren . . . . .	256
8.2. Unterschiedlich konz. Precursorlösungen bzw. unterschiedliche Precursoren . . . . .	257
8.3. Definierte elektronenstrahl(-induzierte) Schreibexperimente am $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor im REM . . . . .	260
8.4. Zusammenfassung und Fazit . . . . .	270
<b>9. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>273</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>281</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>303</b>
A.1. UHV-Anlage - Komponenten . . . . .	303
A.2. Weitere UHV-Anlage (RF-Plasmaquelle) . . . . .	315
A.3. Zur Röntgen-Photoelektronenspektroskopie – XPS . . . . .	318
A.4. Referenzdaten einiger interessanter Signale in XP-Spektren . . . . .	327
A.5. Zur thermischen Analyse . . . . .	335
A.6. Zu Voruntersuchungen und Referenzmessungen . . . . .	341
A.7. Zum Ammonium-Tetranitratoaurat-Precursor $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	374
A.8. Thermische Zersetzung der Nitrosylium- und Nitrylium-Tetranitratoaurate in „ $\text{N}_2\text{O}_5$ -Lösung“ . . . . .	376
A.9. <i>In-situ</i> -Darstellung von Precursoren an dünnen Gold-Beschichtungen . . . . .	380
A.10. Zur thermischen Zersetzung des Nitrosylium-Tetranitratoaurat-Precursor $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	389
A.11. Zum Nitrylium-Tetranitratoaurat-Precursor $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	405
A.12. Zu den EBiD-Experimenten mit den Tetranitratoaurat-Precursoren . . . . .	455
A.13. Plasma-Zersetzung des $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . . . . .	464
A.14. Anpassungsdaten zu abgebildeten Spektren . . . . .	473
A.15. CO-Adsorption an niederkoordinierten Gold-Oberflächenplätzen . . . . .	476

**Formales: Lebenslauf / Veröffentlichungen / Erklärung**

**479**

# Häufige Bedeutung verwendeter Symbole

Symbol	Beschreibung
KONSTANTEN	
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
$R$	Universelle Gaskonstante
$k_B$	Boltzman-Konstante; $k_B = R/N_A$
$N_A$	Avogadro-Konstante
ALLGEMEIN (je nach Zusammenhang)	
$T$	Temperatur
$p$	Druck
$V$	Volumen
$t$	Zeit
$\nu$	Frequenz
$E$	Energie
$A$	Fläche
$N$	Anzahl
$\tau$	Lebensdauer
$m$	Masse
$M$	Molmasse
PHOTOELEKRONENSPEKTROSKOPIE	
$E_{kin}$	kinetische Energie
$E_F$	Fermi-Niveau
$E_B$	Bindungsenergie (üblicherweise bezogen auf $E_F$ )
$E_P$	Analysatordurchtrittsenergie (Passenergie)
$N(E)$	Zustandsdichte bei Energie $E$

$\phi$	Austrittsarbeit (engl.: work function) $E$
$I$	Strom oder Intensität (je nach Zusammenhang)
$\Delta E$	absolute Energieauflösung eines Signals bei Halbwertsbreite
$\Delta E_{\text{chem}}$	chemische Verschiebung
$q_p$	Pauling-Ladung
$\sigma$	Wirkungsquerschnitt
$\lambda$	Abschwächungslänge von Elektronen im Festkörper
$S$	Sensitivitätsfaktor (auch ASF)
$n$	Hauptquantenzahl
$l$	je nach Zusammenhang: Anzahl oder Bahndrehimpuls-Quantenzahl
$j$	Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl
$s$	Spinquantenzahl

#### THERMODESORPTIONSSPEKTROSKOPIE - TDS

$D$	Teilchendosis, Anzahl Teilchen $N$ , die auf die Oberfläche $A_s$ trifft: $D = p \cdot t$ , mit $p = N/V \cdot k_b T$ (ideales Gasgesetz), $N/V$ : Teilchen $N$ im Gasvolumen $V$ , $T$ : Maß für die Bewegung.
$A_s$	Oberflächenbereich ( <i>Area<sub>surface</sub></i> )
$N_{ads}$	Anzahl adsorbiert Teilchen
$N_0$	Anzahl an Oberflächenplätzen
$\sigma$	adsorbierte Teilchendichte $N_{ads}$ pro Oberflächebereich $A_s$ ; $\sigma \equiv N_{ads}/A_s$
$\sigma_0$	Oberflächenplatzdichte: Oberflächenplätze $N_0$ pro Oberflächebereich $A_s$ ; $\sigma \equiv N_0/A_s$
$\sigma_{sat}$	Oberflächensättigungsbelegungsichte: Flächendichte $\sigma$ an Teilchen, die einer Monolage entspricht
$\Theta$	Bedeckung: Anteil Flächendichte $\sigma$ einer Monolage. $\Theta \equiv \sigma/\sigma_0$
$E_a$	Aktivierungsenergie
$n$	Reaktionsordnung
$\beta$	Heizrate: $dT/dt$

## Häufig verwendete Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
a.u.	engl.: <i>arbitrary units</i> dt.: willkürliche Einheiten
AE	Auger-Elektron
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AFM	engl.: <i>atomic force microscop(e)y</i> ; dt.: Rasterkraftmikroskop(ie)
AK	Arbeitskreis
AL	engl.: <i>Attenuation length</i> dt.: Abschwächungslänge
amu	engl.: <i>atomic mass unit</i> dt.: atomare Masseneinheit
ARXPS	engl.: <i>Angle Resolved XPS</i> dt.: Winkelaufgelöste XPS
ASF	engl.: <i>atomic sensitivity factor</i> dt.: elementspezifischer Sensitivitätsfaktor
at.%	atomar bezogenes Verhältnis in % (Atom%)
BE	Bindungsenergie
BSE	engl.: <i>back scattered electron</i> dt.: Rückstreuelektron
CAE	engl.: <i>Constant Analyzer Energy</i> dt.: konstante Analysatordurchtrittsenergie, siehe FAT
CPS	engl.: <i>Counts per Second</i> dt.: Zählrate pro Sekunde
CRR	engl.: <i>Constant Retarding ratio</i> dt.: konstantes Verzögerungsverhältnis, siehe CRR
cts	engl.: <i>counts</i> dt.: Zählrate (a.u. bspw. für die $\hat{=}$ XPS-Signalstärke)
CVD	engl.: <i>Chemical Vapour Deposition</i>

	dt.: chemische Gasphasenabscheidung
DSC	engl.: <i>Differential Scanning Calorimetry</i> dt.: Dynamische Differenzkalometrie
DTA	engl.: <i>Differential Thermal Analysis</i> dt.: Differenz-Thermoanalyse
DTG	Differenz-Thermo-Gravimetrie
EBiD, EBD	engl.: <i>Electron Beam induced Deposition</i> elektronenstrahlinduzierte Abscheidung
EDX	engl.: <i>Energy Dispersive X-Ray</i> Energiedispersive Röntgen-Emission
EI	engl.: <i>electron impact</i> Stoßionisation
ESCA	engl.: <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> Synonym für XPS
FAT	engl.: <i>Fixed Analyzer Transmission</i> dt.: konstante Analysatordurchtrittsenergie, siehe CAE
FEB	engl.: <i>Focused Electron Beam</i> fokussierter Elektronenstrahl
FIB	engl.: <i>Focused Ion Beam</i> fokussierter Ionenstrahl
FIBD	engl.: <i>Focused Ion Beam Deposition</i> Abscheidung durch einen fokussierten Ionenstrahl
FRR	engl.: <i>Fixed Retarding ratio</i> dt.: konstantes Verzögerungsverhältnis, siehe CRR
FWHM	engl.: <i>Full Width at Half Maximum</i> Halbwertsbreite eines Signals
$h\nu$	Lichtquant
HV	Hochvakuum
IMFP	engl.: <i>inelastic mean free path</i> inelastische mittlere freie Weglänge
IR	Infrarot
IRRA	engl.: <i>Infrared Reflection Absorption</i> dt.: Infrarot Reflexion-Absorption
IRRAS	engl.: <i>Infrared Reflection Absorption spectroscopy</i> dt.: Infrarot Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
KE	Kinetische Energie



---

LEED	engl.: <i>Low Energy Electron Diffraction</i> dt.: Beugung niederenergetischer Elektronen
MS	Massenspektrometer/-spektrometrie
PE	Photoelektron (bei PES) bzw. Primärelektron (bei REM)
PES	Photoelektronenspektroskopie
PID-Regler	Proportional-Integral-Differential-Regler
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer/-spektrometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
SE	Sekundärelektron
SEM	engl.: <i>Scanning Electron Microscop(e)y</i> dt.: siehe REM
SF	Sensitivitätsfaktor
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie engl.: <i>Secondary ion mass spectroscopy</i>
STM	engl.: <i>Scanning Tunnelling Microscope</i> dt.: Rastertunnelmikroskop
TOF	engl.: <i>time of flight</i> dt.: Flugzeit
TG	Thermogravimetrie
TGA	engl.: <i>Thermo Gravimetric Analysis</i> dt.: Thermogravimetrische Analyse
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TD	Thermodesorption, siehe auch TDS und TPD
TDS	Temperaturprogrammierte Desorptionspektroskopie
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
X	engl.: <i>X-Ray</i> dt.: Röntgen-Strahlung
XP	engl.: <i>X-Ray Photoelectron</i> dt.: Röntgen-Photoelektronen
XAES	engl.: <i>X-Ray induced AES</i> , AES durch Anregung mit Röntgen-Strahlung (siehe auch AES)
XPS	engl.: <i>X-Ray Photoelectron spectroscopy</i> , dt.: Röntgen-Photoelektronenspektroskopie oder auch Röntgen-Photoelektronenspektrum

---



# KAPITEL 1.:

## Einführung und Motivation

### Einleitung

Das Einsatzpotential von Mikro- und Nano-Strukturen erstreckt sich über einen weiten Bereich, von elektronischen und technischen, über biologische und medizinische bis zu katalytischen Anwendungen [1]. So weisen beispielsweise nanoskalige Goldstrukturen katalytische Eigenschaften auf, während Goldeinkristalloberflächen sowie der Volumenkristall weitgehend chemisch inert sind [2–5]. Vor allem jedoch ist die Herstellung moderner elektronischer und technischer Geräte ohne mikro- und nanostrukturierte elektronische Schaltungen in der Halbleiterindustrie, wie z.B. bei Prozessoren, Flashspeicher oder RAM, undenkbar. Dabei wurden Ende 2008 Strukturen in 45 nm Breite im industriellen Maßstab durch Maskenbelichtungsverfahren hergestellt und aktuell (Anfang 2010) sind Prozessoren in 32 nm Strukturbreite erhältlich [6, 7].

Prinzipiell können entsprechende Mikro- und Nano-Strukturen durch selbstorganisiertes Wachstum (*bottom-up*-Methode) oder mittels Photonen, Elektronen, Ionen oder Atomen und entsprechenden licht-, elektronen oder teilchenempfindlichen Substraten (*top-down*-Methode) erzeugt werden. Die „top-down-Methode“ wird dabei üblicherweise durch *Abbildungsverfahren* oder *direkte Schreibmethoden* realisiert, wobei beide Verfahren Vor- und Nachteile aufweisen. [1]

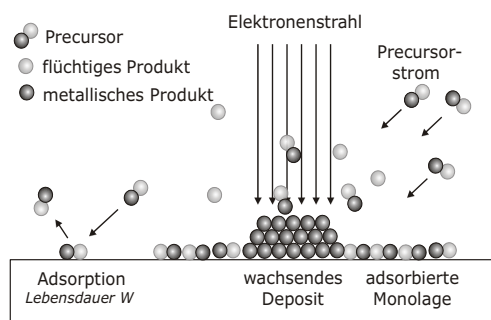
Bei den *Abbildungsverfahren* wird die zu erzeugende Struktur durch eine Maske auf ein entsprechend empfindliches Substrat abgebildet, wodurch eine rasche Herstellung gleicher Strukturen möglich ist. Die minimale Strukturgröße ist allerdings durch Beugungseffekte an der Maske begrenzt. Zudem kann die Maske durch die intensive Bestrahlung beschädigt werden, was zu Abbildungsfehlern führt. [1]

*Direktschreibende* Methoden nutzen meist einen fokussierten Elektronenstrahl (*Focused Electron Beam*, FEB) oder Ionenstrahl (*Focused Ion Beam*, FIB). Damit lassen sich variabel Strukturen erzeugen. Nachteilig ist hauptsächlich der Zeitaufwand aufgrund des seriellen Abrasterns zur Erzeugung der Strukturen. Dabei erlauben optimierte *elektronenstrahlgestützte*, direktschreibende Prozesse bei der *Resist*-basierenden Elektronenstrahlolithographie (*EBL*, *electron beam lithographie*) die Erzeugung von Strukturen kleiner 10 nm. [1, 8, 9]

## Elektronenstrahlgestützte, *additive* Mikro- und Nano-Strukturierung

Die elektronenstrahlgestützte, *additive* Abscheidung von Material wird durch die „Electron Beam induced Deposition“ (EBiD) ermöglicht (siehe Kapitel 2.3). Die präzise Abscheidung erfolgt dabei durch elektronenstrahlinduzierte Zersetzung eines geeigneten *Precursors* auf der Oberfläche. Üblicherweise werden dabei gasförmige Precusoren verwendet, dessen, nach der Zersetzung, nichtflüchtiger Anteil selektiv auf der Oberfläche deponiert wird. Abb. 1.1 zeigt den Prozess schematisch:

Gasförmige Precursor-Moleküle adsorbieren an der Oberfläche. Im Einflussbereich des Elektronenstrahls, werden sie in flüchtige und nichtflüchtige Komponenten zersetzt. Die flüchtige Komponente wird abgepumpt, die nichtflüchtige Komponente auf der Oberfläche deponiert.



**Abbildung 1.1.:** Schematische Darstellung des EBiD-Prozesses (nach [10]).

Eine solche Gasphasenabscheidung weist Charakteristika ähnlich CVD-Verfahren (*Chemical Vapor Deposition*, chemische Gasphasenabscheidung) wie der „Laser-induced Chemical Vapor Deposition“ (*Laser-CVD*, *LCVD* - Laser-induzierte chemische Gasphasenabscheidung) [11–13] auf und kann daher auch als eine Art „CVD“-Verfahren betrachtet werden. Durch die Verwendung des Elektronenstrahls lassen sich dabei, mit entsprechend optimierten Apparaturen und Substanzen, Strukturen deutlich kleiner 10 nm erzeugen [14, 15].

Diese elektronenstrahlgestützte, direktschreibende, additive Abscheidung eröffnet ein weites zusätzliches Feld in der Mikro- und Nanostrukturierung und realisiert z.B. die Konstruktion von Bauteilen wie Feld-Elektronen-Emittern [16] oder Thermo-Sensoren [17], die Reparatur von Masken in der Halbleiterindustrie [18], die Mikro- und Nanomontage von Bauteilen [10, 19, 20], sowie die elektrische Mikro- und Nanokontaktierung durch leitende Strukturen [21, 22]. Zudem lassen sich durch die additive Abscheidung aus der Gasphase dreidimensionale Strukturen konstruieren [10, 20, 23–26].

Leitende Strukturen werden dabei üblicherweise durch die Abscheidungen metallhaltiger *Precusoren* erzeugt, wie beispielsweise Wolframhexacarbonyl [18], Wolframfluorid [22], Dimethyl-Gold-Acetylacetonate [10, 21, 27] oder Chloro-Gold-Trifluorosphine [28, 29]. Die Anforderungen an die Precusoren nach dem obigen EBi-CVD-Verfahren weisen dabei Überschneidungen mit den Anforderungen an die Precusoren in herkömmlichen CVD-Verfahren auf: hohe Dampfdrücke und ausreichende Stabilität für die definierte Zersetzung zu möglichst reinen

Precursor	Referenz & Anwendung
Wolframhexacarbonyl, $W(CO)_6$	EBiD[15, 18, 20, 30], CVD[11]
Wolfram(VI)fluorid, $WF_6$	EBiD[22], CVD[11]
Dimethyl-Gold(III)-Acetylacetonate, $(Me)_2Au(acac)$	EBiD[21, 24, 27], FIB-Dep.[27], LCVD[31, 32]
Dimethyl-Gold(III)-Trifluoracetylacetonate, $(Me)_2Au(tfa)$	EBiD[29], LCVD[11]
Dimethyl-Gold(III)-Hexafluoracetylacetonate, $(Me)_2Au(hfa)$	EBiD[23, 29, 33] LCVD[13], CVD[11]
Chloro-Gold-Trifluorosphin, $PF_3AuCl$	EBiD[23, 28, 29, 34]
Phenantren, $C_{14}H_{10}$	EBiD, FIB-Dep. [35]

**Tabelle 1.1.:** Übersicht einiger in den referenzierten Artikeln angegebener Precursoren für EBiD-Abscheidungen.

Abscheidungen [11]. So sind die für in EBiD-Verfahren genutzten Precursoren teilweise schon aus CVD-Verfahren bekannt. Tabelle 1.1 gibt eine kurze Übersicht einiger genutzter Precursoren. Ein Problem bei der Abscheidung stellen Verunreinigungen der Metall-Deposite dar. Die Verunreinigungen resultieren dabei häufig aus der gleichzeitigen Abscheidung weiterer Anteile des Precursors neben dem Metall. Dies stellt vor allem bei kohlenstoffhaltigen und kohlenstoffreichen Precursoren ein Problem dar. So lassen sich z.B. Kohlenstoffstrukturen durch EBiD von kohlenstoffhaltigen Gasen erzeugen [14, 35, 36].

### Gold-Precursoren

Aufgrund der hohen thermischen und elektrischen Leitfähigkeit und seiner Inertheit stellt Gold ein interessantes Material für elektronische Anwendungen dar [37]. Auch für den Bereich der Plasmonen-Optik ist die definierte Abscheidung von Gold-Nanostrukturen von Interesse [38]. Für CVD-Prozesse kommen bisher vorwiegend metall-organische Verbindungen des Goldes zum Einsatz. Erste direkt-schreibende LCVD-Verfahren, von etwa 30  $\mu\text{m}$  breiten Gold-Linien, wurden beispielsweise von Baum und Jones [31] mit dem Precursor  $(Me)_2Au(acac)$  publiziert. Weitere in der Literatur angegebene Precursoren für die LCVD sind z.B.  $(Me)_2Au(hfa)$ ,  $(Me)_2Au(tfa)$ ,  $MeAuPMe_3$ ,  $MeAuPEt_3$ ,  $Me_3AuPMe_3$ ,  $Me_3AuPEt_3$  und ähnliche metallorganische Verbindungen [11, 13, 39, 40] (Me: Methyl -CH<sub>3</sub>; Et: Ethyl -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; acac: Acetylacetonate; hfa: Hexafluoracetylacetonate; tfa: Trifluoracetylacetonate).

Vor allem bei der Abscheidung durch EBiD-Verfahren führt die Verwendung solcher kohlenstoffhaltiger Precursoren (siehe Tabelle 1.1) jedoch zu massiven Verunreinigungen der Gold-Abscheidungen. So können die abgeschiedenen Strukturen mit zum Teil Goldanteilen kleiner 10% eher als amorphe Kohlenstoff-Matrix mit einem kleinen Metallanteil beschrieben werden. Mit verschiedenen Verfahren wird versucht, die Reinheit der Gold-Deposite zu steigern. Diese umfassen veränderte Abscheidebedingungen, das Heizen und Ausheilen während und

nach der Abscheidung sowie die Zugabe von reaktiven Gasen wie z.B. Sauerstoff oder Wasserdampf. Mit diesen Verfahren konnten Goldanteile größer 50% erreicht werden, die Erzeugung kohlenstofffreier EBiD-Abscheidungen aus organischen Gold-Precursoren ist bisher jedoch nicht gelungen. [23, 27, 33, 38]

Eine alternative Methode bietet die Verwendung kohlenstofffreier, anorganischer Precursoren. So konnten Utke *et. al* [23, 28, 29, 34] mit dem Precursor Chloro-Gold-Trifluorosphin ( $PF_3AuCl$ ) gute Ergebnisse erzielen. Allerdings können halogen- und vor allem chlorhaltige Precursoren, aufgrund der meist aggressiven flüchtigen Komponenten, nicht in jeder Umgebung eingesetzt werden.

## Motivation

Einen vielversprechenden Ansatz bietet daher die Untersuchung kohlenstofffreier Tetra-Nitratoaurat-Verbindungen ( $[Au(NO_3)_4]^-$ ) [41] für den Einsatz in additiven Abscheidungsverfahren zur Erzeugung kohlenstofffreier nanoskaliger Goldstrukturen. Die grundsätzliche Machbarkeit der Nutzung komplexer kohlenstofffreier Au-Verbindungen zur rückstandsfreien Zersetzung zu dünnen Au-Strukturen eröffnet damit generell ein breites Nutzungs- und Anwendungsfeld — bspw. in der Erzeugung von Nanosensoren, der schnellen und weniger aufwendigen Kontaktierung von Mikro- und Nano-Strukturen im Rahmen von Testaufbauten — unter gleichzeitiger Verbesserung und Reinheit und Leistung der erzeugten Au-Strukturen im Vergleich zu den bisherigen Verfahren. In einem fächerübergreifenden Kooperationsprojekt in den Arbeitskreisen Fatikow (Technische Informatik), Wickleder (Anorganische Chemie) und Al-Shamery (Physikalische Chemie) wurden Synthese und Eigenschaften entsprechender Precursoren betrachtet. Zielsetzung der im AK Al-Shamery (Physikalische Chemie) im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten Betrachtungen ist das Verständnis des Zersetzungsverhalten der neuartigen thermolabilen Tetranitratoaurat-Precursoren  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ ,  $NO[Au(NO_3)_4]$  und  $NO_2[Au(NO_3)_4]$  auf Siliziumoberflächen im Hinblick auf die lithographische Erzeugung von nanoskaligen Au-Strukturen in elektronenstrahlgestützten additiven Strukturierungsverfahren.

Da es sich bei diesen neuartigen Verbindungen um nichtideale und luftempfindliche Materialien handelt, sind für die entsprechenden Analysen spezifische methodische Charakteristika als auch spezielle experimentelle Vorgehensweisen zu beachten. Ein grundlegender Teil dieser Arbeit besteht daher in der Klärung der Machbarkeit, Eignung und Korrelation der verfügbaren Methoden für die Untersuchung der empfindlichen Realproben, v.a. im Hinblick der bisher für die Analytik sogenannter idealer Oberflächen verwendeten UHV-Apparaturen.

Zur Klärung der Eignung der betrachteten, grundsätzlich kohlenstofffreien Tetranitratoaurat-Precursoren für den Einsatz in elektronenstrahl-schreibenden Verfahren im REM zur Erzeugung nanoskopischer Goldstrukturen wird eine umfassende Analyse der Struktur, Zusammensetzung sowie zum Verhalten dieser Precursoren durchgeführt. Dabei wird v.a. das thermische, photochemische und elektronenstrahlinduzierte Zersetzungsverhalten dieser neuartigen Precursorverbindungen betrachtet.

## KAPITEL 2.:

### Grundlagen der Methoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der essenziellen Methoden dieser Arbeit, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Thermische Analyse (TA: TG, DTA, DSC, TDS) sowie die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung im Rasterelektronenmikroskop (EBiD im REM) erläutert.

Zu den weiteren verwendeten Methoden — wie der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED), Fourier-Transform-Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (FT-IRRAS), Niederdruck-Plasmaätzen, Ionenzerstäuberätzen (*Sputtern*), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rastertunnelmikroskopie (STM) —, die im Rahmen der hier betrachteten Untersuchung neuartiger Gold-Precursoren für die elektronenstrahlgestützte Abscheidung nur am Rande eine Rolle spielten, sei auf die gängigen Lehrbücher verwiesen.

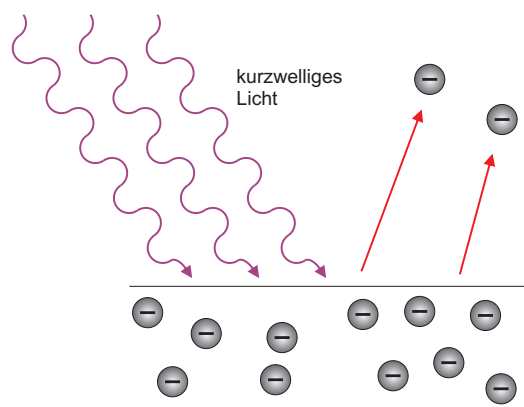
#### 2.1. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie - XPS

Bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS) handelt es sich um eine Methode zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich. Für die maßgebliche Entwicklung dieser Methode ab etwa 1954 erhielt Kai Siegbahn 1981 den Physik-Nobelpreis.

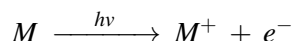
##### 2.1.1. Prinzip der Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) basiert auf dem von Hertz [42] und Hallwachs [43] 1887/1888 entdeckten und später von Einstein [44] erklärten äußeren photoelektrischen Effekt (Photoemission), bei dem durch energiereiche elektromagnetische Strahlung Elektronen, sog. Photoelektronen, aus dem Festkörper ausgelöst werden (siehe Abb. 2.1).

Genau genommen versteht man unter dem äußeren photoelektrischen Effekt lediglich das Freisetzen von Elektronen aus Metalloberflächen. Bei Atomen oder Molekülen dagegen wird die Freisetzung von Elektronen durch energiereiches Licht als *Photoionisation* bezeichnet (siehe Abb. 2.2).



**Abbildung 2.1.:** Schema des äußeren photoelektrischen Effekts (Photoemission): Kurzwelliges Licht trifft auf die Oberfläche infolge dessen Photoelektronen emittiert werden.



**Abbildung 2.2.:** Schema der Photoionisation: Durch Licht der Energie  $h\nu$  werden Photoelektronen emittiert und das Molekül  $M$  wird ionisiert.

Die kinetische Energie dieser Photoelektronen hängt dabei von der Energie der elektromagnetischen Strahlung ( $h\nu$ ) und der benötigten Energie zum Auslösen des Elektrons ab. Ist die Anregungsenergie ( $h\nu$ ) bekannt, ermöglicht die Analyse der kinetischen Energien der emittierten Elektronen Rückschlüsse auf den vorherigen Zustand der Elektronen. Durch geeignete Wahl einer monochromatischen Lichtquelle kann die Anregungsenergie  $h\nu$  bestimmt werden, und dadurch wiederum, ob dabei Elektronen aus energetisch hochliegenden Valenzorbitalen oder energetisch tiefliegenden Rumpforbitalen emittiert werden.

Zur Untersuchung von Valenzorbitalen, deren Ionisierungsenergie einige Elektronenvolt beträgt, werden häufig He-Gasentladungslampen verwendet, welche monochromatische Strahlung im ultravioletten Bereich bei 21,22 eV (HeI) bzw. 40,81 eV (HeII) abstrahlen [45]. Diese photoelektronenspektroskopische Methode bezeichnet man daher als ultraviolette PES (kurz: UPS).

Zur Untersuchung von Rumpforbitalen verwendet man sehr häufig die charakteristische Röntgen-Strahlung, welche bei dem Beschuss von Aluminium oder Magnesium mit einem Elektronenstrahl ausreichender Energie entsteht (Al- $K_\alpha$  bzw. Mg- $K_\alpha$ ). Man bezeichnet diese Methode daher auch als Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS). Aufgrund der Tatsache, dass die Energie der Rumpforbitale weitgehend vom jeweiligen Element abhängt, ist mit dieser Methode die elementare Zusammensetzung von Stoffen zugänglich. Daher wird diese Methode auch als ESCA (engl. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) bezeichnet. Dabei können alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium detektiert werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Anregung mit Synchrotronstrahlung, wodurch variable Anre-



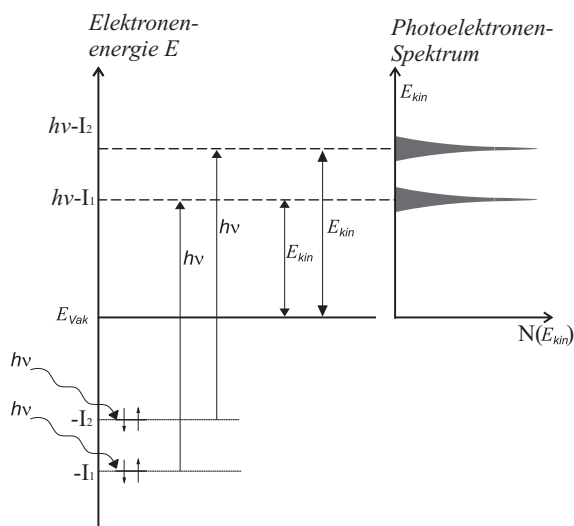
gungsenergien einstellbar sind. Dennoch wird die Unterscheidung in UPS ( $h\nu=10$  eV bis 100 eV) und XPS ( $h\nu>100$  eV) beibehalten, da bei UPS vor allem Valenzelektronen spektroskopiert werden und damit die elektronische Struktur von Oberflächen untersucht wird, während bei XPS vor allem Rumpfelektronen detektiert werden.

Im weiteren Verlauf wird die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie näher betrachtet, da im Rahmen dieser Arbeit diese photoelektronenspektroskopische Methode verwendet wurde.

### 2.1.2. Theoretische Grundlagen der Bestimmung der Bindungsenergie bei der Photoelektronen-Spektroskopie

**PES an Atomen und Molekülen** Abbildung 2.3 zeigt schematisch das idealisierte Prinzip der Photoelektronenspektroskopie eines Atoms oder Moleküls. Die Energie  $E_{kin}$  dieser Photoelektronen ergibt sich aus der Photonenenergie  $h\nu$  abzüglich der benötigten Ionisierungsenergie  $I$  zum Auslösen des Elektrons. Bei Atomen oder Molekülen wird die Bindungsenergie  $E_B^{vak}$  auf das Vakuumniveau bezogen. Unter Annahme des Koopman'schen Theorems, dass die elektronische Struktur des neutralen Moleküls oder Atoms während des Emissionsprozesses unverändert bleibt, kann damit die Ionisierungsenergie  $I$  gleich der Bindungsenergie  $E_B^{vak}$  gesetzt werden. Damit ergibt sich für Atome und Moleküle:

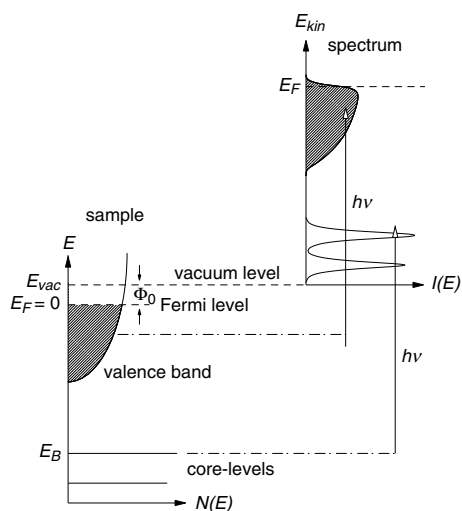
$$E_{kin,i} = h\nu - I_i = h\nu - E_B^{vak} \quad (2.1)$$



**Abbildung 2.3.:** Schematische Darstellung des Prinzips der Photoelektronenspektroskopie eines Atoms oder Moleküls (nach [46, Abb. 3.4.20a]).

$N(E_{kin})$ : Zustandsdichte in Abhängigkeit von der kinetischen Energie  $E_{kin}$ ,  $h\nu$ : Energie des anregenden Photons,  $E_{vak}$ : Vakuumniveau,  $I_i$ : Ionisierungsenergie des Niveaus  $i$ .

**PES an Festkörpern** Bei Festkörpern dagegen wird die Bindungsenergie im Allgemeinen auf das Fermi-Niveau  $E_F$  bezogen und als  $E_B^F$  oder verkürzt  $E_B$  bezeichnet. Abbildung 2.4 zeigt schematisch das idealisierte Prinzip der Photoelektronenspektroskopie eines Festkörpers. Der zusätzliche Energieverlust, den das Elektron beim Verlassen des Festkörpers erleidet, wird als



**Abbildung 2.4.:** Schematische Darstellung des Prinzips der Photoelektronenspektroskopie eines Festkörpers (aus [47]).

$N(E)$ : Zustandsdichte bei Energieniveau  $E$ ,  $E_B$ : Bindungsenergie,  $E_F$ : Fermi-Niveau,  $E_{kin}$ : kinetische Energie,  $h\nu$ : Energie des anregenden Photons,  $E_{vac}$ : Vakuumniveau,  $\Phi_0$ : Austrittsarbeit,  $I(E)$ : Energieverteilung der Photoelektronen.

Elektronenaustrittsarbeit (engl.: *work function*)  $\Phi$  bezeichnet. Es gilt:

$$E_{kin,Pr} = h\nu - E_B - \Phi_{Pr} \quad (2.2)$$

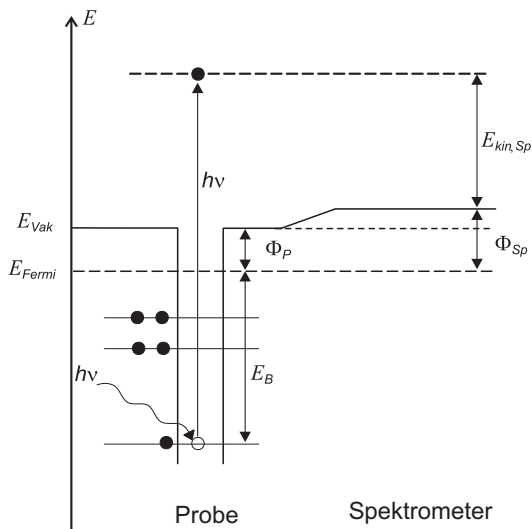
**Anregung von Rumpfelektronen** Die Gleichungen 2.1 bzw. 2.2 zeigen, dass nur Elektronen die Probe ins Vakuum ( $E_{vac}$ ) verlassen können, wenn gilt:  $h\nu > E_B^{vak}$  bzw.  $h\nu > E_B + \Phi_0$ . Aufgrund der hohen Röntgen-Photonenenergien können bei XPS somit Valenzbandelektronen als auch Elektronen aus Rumpfniveaus angeregt werden.

**Detektion der Photoelektronen** Abb. 2.5 stellt schematisch die energetischen Zustände bei der Detektion der Photoelektronen dar. Probe und Spektrometer sind elektrisch leitend miteinander verbunden, daher liegen die Fermi-Energien auf gleicher Höhe. Es ist zu erkennen, dass die detektierte kinetische Energie  $E_{kin,Sp}$  nicht von der Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_P$ , sondern der des Spektrometers  $\Phi_{Sp}$  abhängt.

$$\begin{aligned} E_{kin,Sp} &= h\nu - E_B - \Phi_{Sp} \\ E_{kin,Sp} + \Phi_{Sp} &= h\nu - E_B \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dies vereinfacht die Messung erheblich, da  $\Phi_{Sp}$  im Messaufbau konstant ist. Somit kann eine Kalibrierung der Energieskala auf die Fermi-Energie ( $E_B = 0$  bei  $E_F$ ) bei der Detektion durchgeführt werden. Für die kalibrierte kinetische Energie  $E_{kin,kalib.}$  ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_{kin,kalib.} &= E_{kin,Sp} + \Phi_{Sp} \\ &= h\nu - E_B \end{aligned} \quad (2.4)$$



**Abbildung 2.5.:** Energieschematische Darstellung des Prinzips der Photoelektronenspektroskopie eines Festkörpers unter Berücksichtigung der Detektion. (basierend auf [48, 49])  
 $E_{Vak}$ : Vakuumniveau  $E$ ,  $E_B$ : Bindungsenergie,  $E_F$ : Fermi-Niveau,  $E_{kin,Sp}$ : detektierte kinetische Energie,  $h\nu$ : Energie des anregenden Photons,  $\Phi_P$ : Austrittsarbeit der Probe,  $\Phi_{Sp}$ : Austrittsarbeit des Spektrometers

Somit gilt für den kalibrierten Detektor mit allgemein  $E_{kin} = E_{kin,kalib.}$  :

$$E_{kin} = h\nu - E_B \quad (2.5)$$

bzw.

$$E_B = h\nu - E_{kin} \quad (2.6)$$

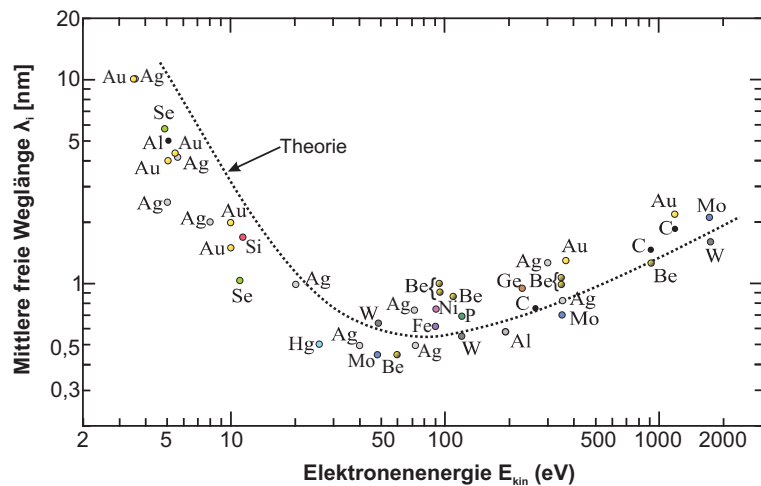
Zur Kalibrierung der Energieskala wird üblicherweise eine gut bekannte Bindungsenergie (bzgl. des Fermi-Niveaus) als Referenz verwendet, häufig die Signale des Kohlenstoff 1s- ( $C_{1s}$ ) oder Gold 4f-Niveaus ( $Au_{4f}$ ). Anhang A.3.1 listet übliche Referenz-Bindungsenergien zur Energieskala-Kalibrierung.

### 2.1.3. Oberflächensensitivität

#### 2.1.3.1. Abschwächungslänge / mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern

Voraussetzung für die PES ist neben der Anregung, dass der Emissionsprozess der Photoelektronen ohne Energieverlust erfolgt, d.h. dass das Photoelektron keine Energie durch z.B. Streuprozesse verliert. Aufgrund der geringen Stoßwahrscheinlichkeit in ausreichendem Vakuum ist die Strecke groß, die ein Elektron zwischen zwei Stößen im Mittel zurücklegt (mittlere freie Weglänge). Im Festkörper ist die freie Weglänge dagegen gering. Da die Austrittstiefe inelastisch gestreuter Elektronen im Festkörper um Größenordnungen kleiner ist als die Eindringtiefe der Röntgen-Strahlung ( $>1 \mu\text{m}$ ), ist somit der inelastische Austritt der Elektronen aus dem Festkörper bestimmend für die Informationstiefe bei der PES. Die Austrittstiefe wird dabei durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda_i$  (*inelastic mean free path* = IMFP) bzw. Abschwächungslänge  $\lambda$  (*attenuation length*) = AL) beschrieben.

Die Elektronenabschwächungslänge  $\lambda$  ist definiert als die Dicke eines Materials, die ein Elektron



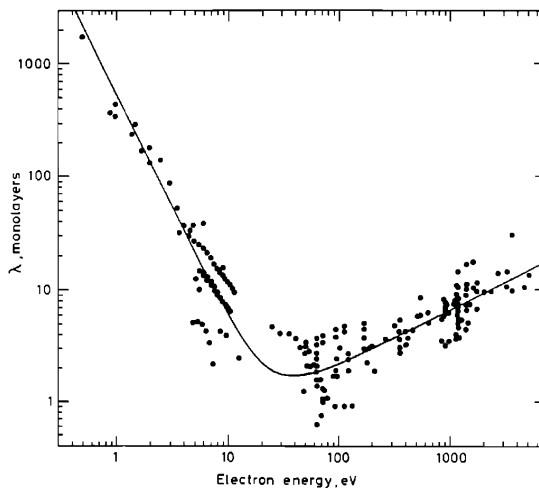
**Abbildung 2.6.:** Mittlere freie Weglänge  $\lambda_i$  von Elektronen in verschiedenen Festkörpern. Die Kurve zeigt den theoretischen Verlauf für die Elektron-Elektron-Streuung bei Metallen. (nach [51], Experiment: Rhodin & Gadzuk 1979, Somorjai 1981; Theorie: Penn 1976.).

mit einer Wahrscheinlichkeit von  $e^{-1}$  ( $\approx 37\%$ ) durchqueren kann ohne gestreut zu werden. Das bedeutet, dass etwa 63% der Elektronen auf dieser Strecke gestreut werden. Die inelastische mittlere freie Weglänge ist dagegen die durchschnittliche Strecke, die Elektronen zwischen zwei inelastischen Stößen durchqueren.

Die Abschwächungslänge ist die effektive freie Weglänge und bis zu 20% kleiner als die *inelastische* mittlere freie Weglänge, aufgrund von zusätzlichen Beiträgen auf der Flugbahn durch bspw. elastische Stöße (Mehrfachstreuung, elastische Streuung, nichtisotropische Effekte) [50]. Experimentell wird in der Regel die Abschwächungslänge ermittelt, in theoretischen Berechnungen dagegen oft die IMFP. In der praktischen Anwendung bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie sind die Unterschiede zwischen  $\lambda_i$  und  $\lambda$  aufgrund verschiedener Näherungen jedoch häufig vernachlässigbar.

Abbildung 2.6 beschreibt die mittlere freie Weglänge  $\lambda_i$  (in nm) von Elektronen in Festkörpern in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie. Die experimentellen Messwerte streuen um die so genannte *Universelle Kurve*, welche ein breites Minimum um etwa 50 eV zeigt. Die Ursache dieses universellen Verlaufs liegt in dem hauptsächlichen Energieverlust-Mechanismus der Elektronen begründet: den Stößen mit Valenz-Band-Elektronen. Die Elektronendichte im Valenzband ist bei den meisten Festkörpern näherungsweise gleich, ungefähr  $0,25 \text{ Elektronen}/\text{\AA}^3$  [51]. Die Berechnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen unter Annahme dieses Wertes für die freie Elektronengasdichte ergibt den in Abb. 2.6 dargestellten theoretischen Verlauf (nach [51]). Bei niedrigen kinetischen Energien spielen zunehmend Elektron-Phonon-Streuungen eine Rolle, was die systematischen Abweichungen der theoretischen Kurve von den experimentellen Daten zu den niedrigen Energien (ab etwa  $E_{kin} \leq 30 \text{ eV}$ ) erklärt. Neuere Rechnungen des Verlaufs der freien Weglänge für verschiedene, einzelne Substanzen, z.B. Gold oder Silizium, wurden z.B. von Tanuma, Powell und Penn publiziert [52–54].

Seah und Dench [55] haben gemessene Daten verschiedener Substanzen zudem mit der Schichtdicke einer Monolage korreliert. Abb. 2.7 zeigt die Abschwächungslänge in



**Abbildung 2.7.:** Abschwächungslänge von Elektronen in verschiedenen Metallen in *Monoschichten* (engl: *Monolayers*)  $\lambda_{ML}$  (aus [55, 56]).

Die durchgezogene Kurve zeigt den gemittelten Verlauf mit der kleinsten quadratischen Abweichung (*root mean square error*) nach der von Seah und Dench beschriebenen Formel 2.7.

Abhängigkeit der Anzahl der Monoschichten  $\lambda_{ML}$  gegenüber der Energie der Elektronen. Aus ihren Überlegungen ergab sich folgende empirische Formel der universellen Kurve für Metalle ( $a$ : Dicke einer Monoschicht in nm,  $E$ : Elektronenenergie über  $E_F$  in eV, Standardabweichung: 1,36 für  $E > 150$  eV, Verlauf siehe Abb. 2.7):

$$\lambda_{ML} = \frac{538}{E^2} + 0,41(aE)^{0,5} \quad (2.7)$$

Bei anorganischen Verbindungen sind die Abschwächungslängen etwas größer. Seah und Dench [55] ermittelten folgende empirische Formel (Standardabweichung: 1.38 für  $E > 150$  eV):

$$\lambda_{ML} = \frac{2170}{E^2} + 0,72(aE)^{0,5} \quad (2.8)$$

Darauf basierend entwickelten Wagner, Davis und Riggs [57] eine abgewandelte empirische Formel für die Beschreibung des Verlaufs der Abschwächungslänge einzelner Substanzen im Bereich von 150 bis 4000 eV ( $\lambda \propto E^n$ ):

$$\lambda(E) = \lambda(1 \text{ keV}) \cdot \left(\frac{E}{1000}\right)^n \quad (2.9)$$

Auf Grundlage dieser Formel (2.9) sind die Abschwächungslängendaten verschiedener Materialien in [50] angegeben. Tabelle 2.1 gibt einen Ausschnitt einiger dieser Daten [50] von für diese Arbeit möglicherweise relevanten Materialien.

Substanz	Au	Si	SiO <sub>2</sub>	C(amorph)	C(Diamant)	C(Graphit)
$\lambda(1 \text{ keV}) [\text{nm}]$	1,7	2,9	2,2	1,4	2,0	3,7
$n$	0,5	0,62	0,7	k.A.	k.A.	k.A.

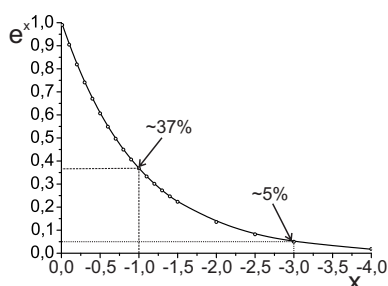
**Tabelle 2.1.:** Abschwächungslängen (AL) von Elektronen in Festkörpern bei  $E = 1 \text{ keV}$  und, soweit vorhanden, empirische Werte für  $n$  nach Gleichung 2.9 (aus [50]).

### 2.1.3.2. Informationstiefe / Winkelabhängigkeit der Oberflächensensitivität

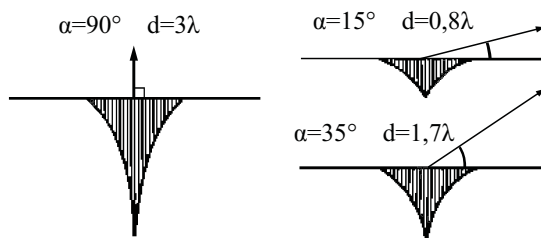
Die mit Röntgen-Strahlung erzeugten Photoelektronen besitzen in der Regel kinetische Energien von etwa 20 bis 1500 eV. Damit ergeben sich inelastische mittlere freie Weglängen  $\lambda_i$  im Bereich von 0,4 bis etwa 2 nm (siehe Abb. 2.6) bzw. Abschwächungslängen  $\lambda$  von 1 bis 10 Monolagen (siehe Abb. 2.7).

$\lambda$  ist definiert als die Strecke, die ein Elektron mit einer Wahrscheinlichkeit von  $e^{-1}$  ( $\approx 37\%$ ) ungestreut durchqueren kann. Der Anteil nicht gestreuter Elektronen nimmt mit zunehmender Tiefe exponentiell ab [50]. Bei einem gemessenen Signal stammen daher 95% der Intensität von Elektronen aus der Tiefe bis etwa  $3\lambda$  [56], was somit effektiv der maximalen Informationstiefe entspricht (vgl. Abb. 2.8). Die maximale Informationstiefe beruht somit auf der Abschwächungslänge  $\lambda$  und hängt damit vom untersuchten Material (und der Materialmatrix) sowie der kinetischen Energie der Photoelektronen des betrachteten Signals ab. Üblicherweise wird bei der XPS-Analytik als Größenordnung der Information 10 nm angegeben.

Aufgrund des exponentiellen Abfalls der Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen mit der Tiefe nimmt die Informationsmenge mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche exponentiell ab. Der Großteil eines XP-Signals stammt daher nicht aus der maximalen Austrittstiefe  $3\lambda$ , sondern der Informationsanteil oberflächennaher Atome ist höher im Vergleich zu denen aus tieferen Schichten (vgl. Abb. 2.8 und 2.9:  $90^\circ$ ).



**Abbildung 2.8.:** Funktion  $e^x$



**Abbildung 2.9.:** Schematisches Tiefenprofil der Informationstiefe bei verschiedenen Winkeln (nach [49]).

**Winkelabhängige XP-Spektroskopie (angle resolved XPS, ARXPS)/****Schichtdickenbestimmung**

Durch Variation des Winkels der Probe zum Analysator lässt sich die Wegstrecke der detektierten Elektronen variieren (siehe Abb. 2.10, vgl. auch Abb. 2.9), womit sich die Informationstiefe  $d_i$  ändert. Es gilt:

$$d_i = 3\lambda \sin \alpha \quad (2.10a)$$

$$= 3\lambda \cos \theta \quad (2.10b)$$

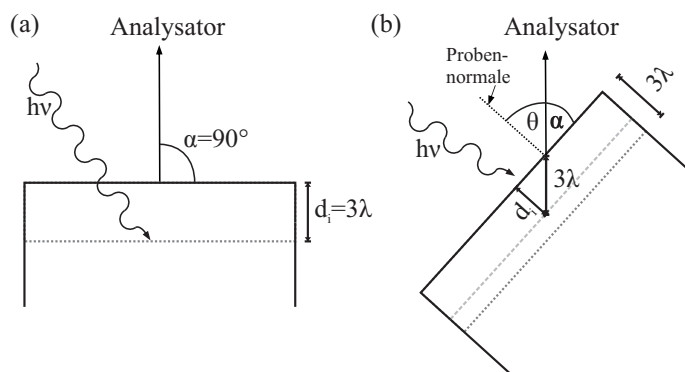
mit  $\alpha$  : Winkel des Analysators bzgl. der Probenoberfläche  
 $\theta$  : Winkel des Analysators bzgl. der Probennormale,  $\theta = 90^\circ - \alpha$

Durch einen flachen Winkel lässt sich somit die Informationstiefe eines gemessenen Signals verringern, wodurch man z.B. in der Lage ist dünne Schichtstrukturen zu untersuchen. Abb. 2.11 zeigt als Beispiel dieses Effekts einen auf Silizium aufgewachsenen Siliziumoxid-Film. Bei (bzgl. der Oberflächenebene) kleinem Winkel  $\alpha = 15^\circ$  ist die Oberflächensensitivität deutlich höher und das vom  $SiO_2$  stammende Signal deutlich ausgeprägter.

Bei der Schichtdickenbestimmung wird üblicherweise mit der so genannten *reduzierten Dicke* gearbeitet, welche eine tatsächliche Schichtdicke  $d$  als Faktor der Abschwächungslänge  $\lambda$  angibt. Für die relative Intensität einer Oberfläche B ( $I_B$ ), welche mit einem dünnen Film A der Dicke  $d_A$  bedeckt ist, gilt [56]:

$$I_B = I_B^\infty \cdot e^{-d_A/\lambda_A \cos \theta} \quad (2.11)$$

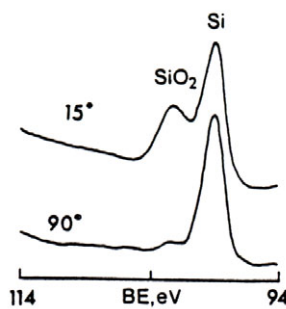
Für das Intensitätsverhältnis A/B eines dünnen Films A auf dem Substrat B ergibt sich z.B. die in Abb. 2.12 gezeigte Winkelabhängigkeit.



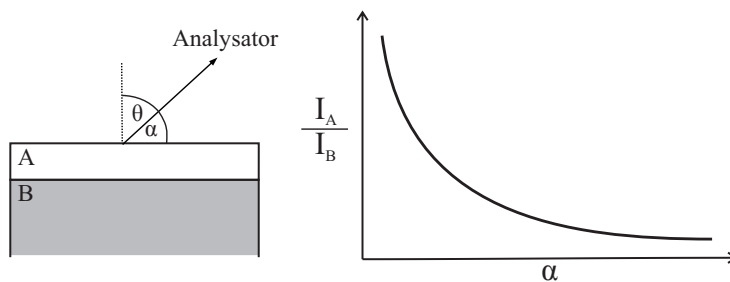
**Abbildung 2.10.:** Schematische Darstellung der Winkelabhängigkeit bei der PES.

(a): bei maximaler Informationstiefe  $d_i = 3\lambda$ .

(b): bei winkelabhängiger Messung. Informationstiefe  $d_i$  ist abhängig vom Winkel zum Analysator.



**Abbildung 2.11.:** Betrachtung des Si 2p Signals eines Si-Wafers mit Oxid-Overlayer. Effekt der Variation des Winkels  $\alpha$  (aus [56]).



**Abbildung 2.12.:** Schematischer Verlauf des Intensitätsverhältnisses bei winkelabhängiger Messung für einen dünnen Film A auf einem Substrat B (nach [49, 56]).

### 2.1.3.3. Laterale Oberflächensensitivität

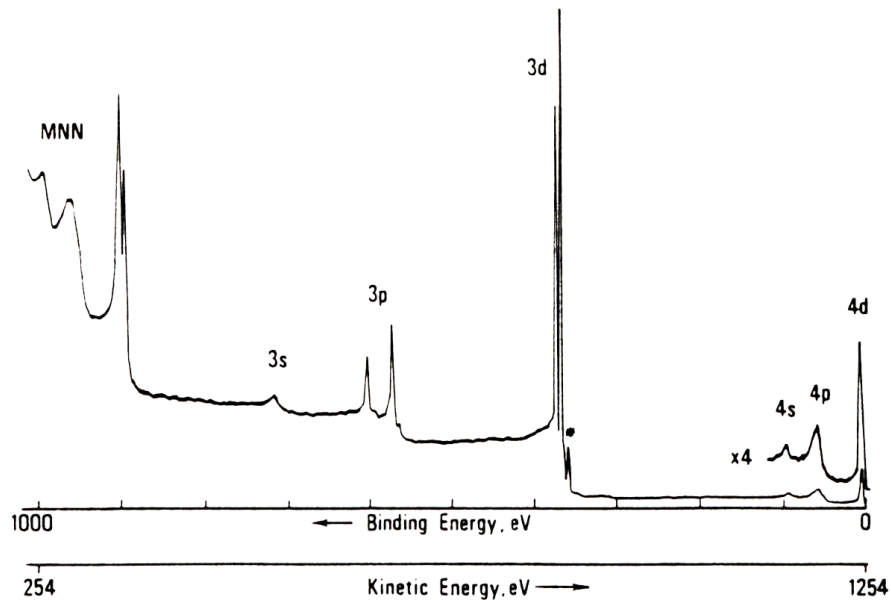
Die laterale Oberflächensensitivität (Messfleck) wird von dem vom verwendeten Analysator fokussierten Bereich (Analysefleck) sowie von dem von der Anregungsquelle beleuchteten Bereich (Anregungsfleck) bestimmt. Üblicherweise ist dabei die fokussierte Fläche der Elektronenoptik des Analysators (Analysefleck) der begrenzende Faktor der lateralen Auflösung, während die durch die Anregungsquelle beleuchtete Fläche größer ist. Dabei hängt die Informationsmenge (Zählrate) direkt mit der Messfleckgröße zusammen und sinkt mit dieser ab. Bei modernen XPS-Geräten ist die Elektronenoptik variabel (bspw. durch Variation der Blenden/Spalte, siehe nachfolgender Abschnitt 2.1.5.2), so dass die Messfleckgröße für den jeweiligen Anwendungsfall angepasst werden kann (Größenordnung Messfleck: Durchmesser  $50 \mu\text{m}$  bis Größenordnung mm, bei Schlitzblenden entsprechend elliptische Analysefleckform). Bei dem in dieser Arbeit gegebenen XPS-Aufbau (siehe Abschnitt 3.3.2, A.1.1.3) ist die Messfleckgröße fest und liegt geschätzt in der Größenordnung 5-10 mm im Durchmesser, die nichtmonochromatisierte Röntgen-Quelle beleuchtet die komplette Probe (Größenordnung  $\text{cm}^2$ ).

Der Messfleck ist somit um mehrere Größenordnungen größer als die Tiefeninformation. Die XP-Spektren zeigen dabei über das betrachtete Messvolumen (Messfleckfläche  $\times$  Informationstiefe) gemittelte Informationen. Für die exakte Quantifizierung von XP-Spektren sind daher homogene Messvolumina notwendig. Eine exakte Auswertung bspw. der Tiefenstrukturen von Schichten (vgl. ARXPS: Gl. 2.11 und Abb. 2.12) ist zudem nur bei Oberflächenstrukturen mit homogenen Schichtstrukturen im Messfleckbereich möglich.



### 2.1.4. Struktur von XP-Spektren

Abbildung 2.13 zeigt als Beispiel das Übersichtsspektrum einer mit nichtmonochromer Mg  $K_{\alpha}$ -Röntgen-Strahlung angeregten Silberoberfläche [56].



**Abbildung 2.13.:** Silber-XP-Spektrum, Anregungsenergie: nichtmonochromatisierte Mg-Röntgen-Strahlung, Passenergie: 100 eV (aus [56, Abb.3.19]).

Neben den auf den Energieniveaus basierenden XP-Signalen (Primärsignalen) (siehe Abschnitt 2.1.2) sind in XP-Spektren z.B. noch Sekundärsignale und -effekte zu erkennen (Untergrund, Satelliten, Auger-Signale, Energieverlustsignale). Im Folgenden wird als erstes kurz die Sekundärstruktur besprochen und dann im Anschluss näher auf die Primärstruktur eingegangen.

### Sekundärstruktur von XP-Spektren

#### 2.1.4.1. nichtmonochromatische Röntgen-Anregungen

**Untergrund** Wie im nachfolgenden Abschnitt 2.1.5.1 erläutert ist das Spektrum der anregenden Röntgen-Strahlung  $h\nu$  im Ausgangszustand nicht exakt monochrom (Bremsstrahlung, schwache Röntgen-Linien neben der Hauptemissionslinie  $K_{\alpha 1,2}$ ). Aufgrund des in Kapitel 2.1.2 z.B. durch Gleichung (2.4) dargelegten Zusammenhangs führt daher bspw. der nicht durch das Al-Fenster kompensierte Teil der Röntgen-Bremsstrahlung (vgl. nachfolgende Abb. 2.26 [S. 34]) zur Emission von Photoelektronen nicht näher definierbarer kinetischer Energie, wodurch im Spektrum eine generelle Untergrundintensität resultiert.

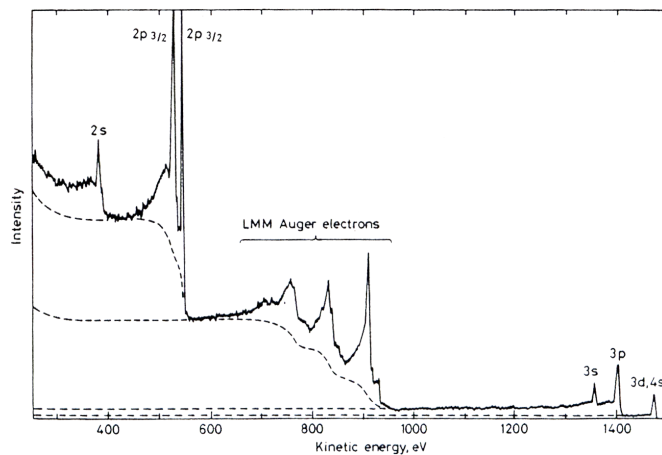
**Röntgen-Satelliten** Ebenso führen die weiteren Röntgen-Linien neben der  $K_{\alpha 1,2}$ -Hauptlinie (siehe Abschnitt 2.1.5.1) der nichtmonochromatisierten Röntgen-Strahlung zu XP-Signalen (sog.

Satellitensignalen), welche um die in der nachfolgenden Tabelle 2.5 [S. 35] gegebenen Werte an Energie und Intensität vom – durch die  $K_{\alpha 1,2}$ -Hauptlinie hervorgerufenen XP-Hauptsignal – abweichen. Dieser zweite Effekt lässt sich aufgrund der definierten Abweichung dieser Signale bei der Auswertung korrigieren. Dies wurde in dieser vorliegenden Arbeit mit der von *B. Vincent Crist* entwickelten Software *Spectral Data Processor v4.1* [58] der Firma *XPS International* und den dort hinterlegten Werten für die Röntgen-Nebenanregungslinien durchgeführt.

Des Weiteren kann auch der in Abschnitt 2.1.5.1 angesprochene *Crosstalk* einer Al-/Mg-Dual-Anoden-Röntgen-Quelle zu (um  $\sim 233$  eV verschobenen) Röntgen-Satelliten führen.

#### 2.1.4.2. *Inelastic loss tail* (Inelastischer Verlustschweif)

Ein weiterer Effekt, der zum Untergrund beiträgt, ist der so genannte *Inelastic loss tail* (Inelastischer Verlustschweif). Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, ist die Austrittstiefe der Elektronen aus dem Festkörper aufgrund von Stößen begrenzt. Durch inelastische Stöße verlieren erzeugte Photoelektronen beim Austritt aus dem Festkörper Energie. Diese inelastisch gestreuten Elektronen besitzen eine geringere kinetische Energie im Vergleich zu den das Signal erzeugenden Photoelektronen. Dies führt zu einem in Richtung geringerer kinetischer Energie erhöhten Untergrund neben einem Photoelektronensignal. Mit jedem Photoelektronensignal ergibt sich somit auch eine schrittweise Erhöhung des Untergrundes in Richtung geringer kinetischer Energie (siehe Abb. 2.14).



**Abbildung 2.14.:** Schrittweise Erhöhung des Untergrundes eines Kupfer-XP-Spektrums (Anregungsenergie Al  $K_{\alpha}$ ). Ebenfalls sind Auger-Signale zu erkennen (aus [56]).

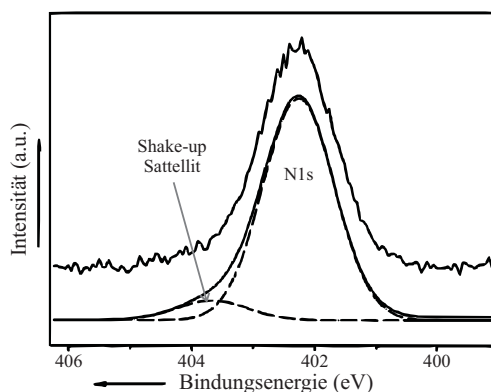
#### 2.1.4.3. Energieverlustsignale

Die emittierten Photoelektronen können zudem durch verschiedene Effekte diskret an Energie verlieren. Durch die definierten Energieverluste erhält man im Spektrum Satellitensignale bei niedrigerer kinetischer Energie, so genannte Energieverlustsignale (engl: *loss signals*). Ursachen sind elektronische oder vibronische Anregungen. Z.B. können durch kollektive Anregung des Elektronengases beim Austritt der Photoelektronen so genannte Plasmonen erzeugt werden.

### Shake-up/Shake-off

Beim Shake-up/Shake-off-Prozess handelt es sich ebenfalls um einen diskreten Energieverlust der Photoelektronen. Die Ursache sind Endzustandseffekte. Durch die Emission des Rumpfelektrons erhöht sich die effektive Kernladungszahl. Dadurch kann es zu einer Reorganisation der Valenzenergieniveaus unter Anregung eines Valenzelektrons kommen. Wird dieses zweite Elektron auf ein höheres, freies Niveau angeregt spricht man von einem Shake-up-Effekt, wird es emittiert von einem Shake-off-Effekt. Die dazu nötige definierte Energie wird dem emittierenden Photoelektron vorenthalten, wodurch sich die kinetische Energie des Photoelektrons definiert verringert. [56]

**Shake-up** Abb. 2.15 zeigt als Beispiel das Shake-up-Signal der N1s-Emission von Gallium-Fluor-Phtalocyanin. Der Energieverlust des Photoelektrons von etwa 2 eV entspricht dabei der Anregungsenergie eines HOMO-LUMO-Übergangs. Dieses Shake-up-Signal tritt ebenfalls beim C1s-Signal dieser Probe auf [46].



**Abbildung 2.15.:** N1s-Spektrum von Gallium-Fluor-Phtalocyanin mit Shake-up-Satellit bei ca. 2 eV kleinerer kinetischer Energie durch HOMO-LUMO-Übergang (nach [46, Abb. 3.4.22]). Im Spektrum führt der Energieverlust des Photoelektrons zu einem Satellitensignal bei höherer Bindungsenergie.

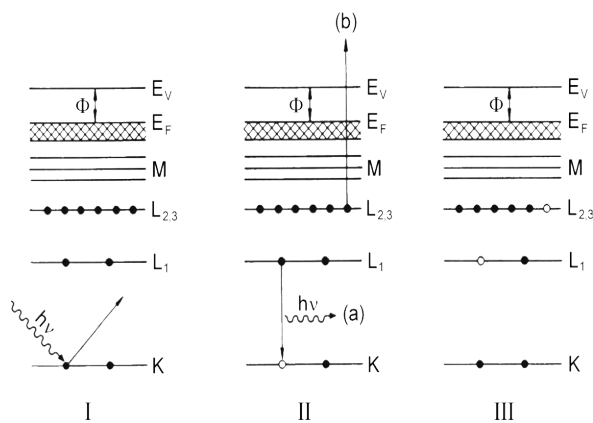
Typischerweise haben Shake-up-Satelliten Intensitäten bis zu ca. 10% der Intensität des Primärsignals. Starke Shake-up-Satelliten (5-10% Intensität) treten vor allem bei aromatischen Verbindungen durch  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge auf. Sehr viel stärkere Shake-up-Satelliten werden jedoch bei bestimmten Übergangsmetallen, Übergangsmetallverbindungen und Seltenerdverbindungen mit ungepaarten Elektronen in den 3d- oder 4f-Orbitalen beobachtet. Ein Beispiel dafür ist Kupfer(II) im CuO oder CuF<sub>2</sub>, dessen Grundzustandelektronenkonfiguration in der Valenzschale 3d<sup>9</sup> ist und welches sehr starke Shake-up-Satelliten aufweist, während Kupfer(I)-Oxid (Cu<sub>2</sub>O, Valenzelektronenkonfiguration 3d<sup>10</sup>) nur geringe Shake-up-Satellitenintensitäten zeigt. Eine Erklärung sind ausgeprägte Ligand-Metall-Wechselwirkungen im Endzustand, wodurch Ladungsdichte von Liganden in unbesetzte Valenzorbitale des Metalls übertragen wird (siehe [56, 59–61]).

**Shake-off** Shake-off-Satelliten führen dagegen eher zu Anhäufungen von erhöhter Intensität (breite Schultern). Zudem fallen sie aufgrund der größeren Energiedifferenz zum Primärsignal

(im Vgl. zu Shake-up-Signalen) bei Feststoffen in den breiten Energieverlustschweif (Inelastic loss tail). Deshalb sind sie nur selten wahrnehmbar.

#### 2.1.4.4. Auger-Emission

Bei der Auger-Emission handelt es sich neben der Röntgen-Fluoreszenz (vgl. Abschnitt 2.1.5.1 und Abschnitt 2.3.2) um eine Folge des Relaxationsprozesses (der in diesem Fall durch die Emission der Photoelektronen entstanden) energetisch ungünstiger Löcher (siehe Abb. 2.16-I). Das durch die Photoemission entstandene Loch (Abb. 2.16-I) wird durch ein Elektron höherer Energie aufgefüllt (Abb. 2.16-II). Die dabei frei werdende Energie kann entweder als Photon charakteristischer Energie  $h\nu$  (Röntgen-Fluoreszenz) (Abb. 2.16-II (a)) oder als Auger-Elektron emittiert werden (Abb. 2.16-II (b)).



**Abbildung 2.16.:** Schematische Darstellung des Auger-Prozesses bei XPS (aus [61], nach [56, Abb. 3.4]):

- I: Ein Photon ionisiert ein Atom
- II: Das entstandene Loch in der K-Schale wird durch ein Elektron aus der  $L_{1,2,3}$ -Schale aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie kann (a) entweder als Photon charakteristischer Wellenlänge abgestrahlt werden oder (b) an ein weiteres Elektron abgegeben werden, welches als Auger-Elektron emittiert wird (hier aus der  $L_{2,3}$ -Schale).
- III: Zweifach ionisierter Endzustand nach Auger-Emission

Die Energien erzeugter Auger-Elektronen entsprechen charakteristischen Übergängen und werden in der sogenannten AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie) eingesetzt (siehe z.B. [56]). Die Anregungsenergie bzw. die kinetische Energie des Primärelektrons (Abb. 2.16-I) ist dabei unerheblich. In XP-Spektren können Auger-Elektronensignale anhand ihrer, im Gegensatz zu XP-Signalen, von der eingestrahlten Anregungsenergie  $h\nu$  (üblicherweise Mg  $K_\alpha$  oder Al  $K_\alpha$ ) unabhängigen kinetischen Energie durch einen Wechsel der Anregungsenergie erkannt und nach tabellierten Werten zugeordnet werden. Zudem sind die Signalthalbwertsbreiten von Auger-Signalen mit etwa 6 eV im Vergleich zu XP-Signalen ( $< 3$  eV) relativ groß [58].

Aufgrund der geringen Austrittstiefe von Elektronen aus Festkörpern (siehe 2.1.3.1) ergibt sich, wie bei Photoelektronen, eine hohe Oberflächensensitivität für Auger-Signale. Ebenso ergeben sich ähnliche Energieverlusteffekte wie bei PE-Signalen (siehe vorherige Erläuterungen), welche ebenfalls in XP-Spektren zu finden sind (z.B. Abb. 2.14).

Die Benennung der Auger-Signale erfolgt üblicherweise anhand der Quantenzahlen der beteiligten Energieniveaus. Der erste Wert charakterisiert das Niveau des Loches, der zweite den Ursprung des auffüllenden Elektrons und der dritte den Ursprung des Auger-Elektrons. Nach der Röntgen-Nomenklatur werden die Hauptquantenzahl  $n=1,2,3,4,5,6,7$  dabei mit den

Quantenzahl			Spektroskopisch Niveau	Röntgen Niveau
n	l	j		
1	0	1/2	1s	K
2	0	1/2	2s	L <sub>1</sub>
2	1	1/2	2p <sub>1/2</sub>	L <sub>2</sub>
2	1	3/2	2p <sub>3/2</sub>	L <sub>3</sub>
3	0	1/2	3s	M <sub>1</sub>
3	1	1/2	3p <sub>1/2</sub>	M <sub>2</sub>
3	1	3/2	3p <sub>3/2</sub>	M <sub>3</sub>
3	2	3/2	3d <sub>3/2</sub>	M <sub>4</sub>
3	2	5/2	3d <sub>5/2</sub>	M <sub>5</sub>
4	0	1/2	4s	N <sub>1</sub>
4	1	1/2	4p <sub>1/2</sub>	N <sub>2</sub>
4	1	3/2	4p <sub>3/2</sub>	N <sub>3</sub>
4	2	3/2	4d <sub>3/2</sub>	N <sub>4</sub>
4	2	5/2	4d <sub>5/2</sub>	N <sub>5</sub>
4	3	5/2	4f <sub>5/2</sub>	N <sub>6</sub>
4	3	7/2	4f <sub>7/2</sub>	N <sub>7</sub>
	etc.		etc.	etc.

**Tabelle 2.2.:** Nomenklatur der Energieniveaus nach Spektroskopischer- und nach Röntgen-Nomenklatur (nach [56, 62])

klassischen Bezeichnungen der Schalen  $K, L, M, N, O, P, Q$  benannt. Die Bahndrehimpuls-  $l$  und Gesamtdrehimpuls-Quantenzahlen  $j$  werden durch Indizes  $1, 2, 3, \dots, i, i \in \mathbb{N}$  ausgedrückt (siehe Tabelle 2.2). Bei dem in Abb. 2.16 schematisch dargestellten Auger-Prozess handelt es sich daher um einen  $KL_1L_{2,3}$ -Übergang.

## Primärstruktur von XP-Spektren

### 2.1.4.5. Signalposition / Qualitative Analyse

#### Einleitung

Primär ist die Lage der Energieniveaus der Rumpfzustände  $E_B(\text{Atom})$  element- und niveauspezifisch (siehe Abschnitt 2.1.2). Durch einen Vergleich experimentell beobachteter Linien mit tabellierten Werten ist eine Elementanalyse möglich. Dadurch ist die Zusammensetzung der Oberfläche zugänglich, weshalb man die Methode auch als ESCA (engl.: *Electron Spectroscopy für Chemical Analysis*) bezeichnet. Beobachtete Linien werden dabei anhand ihres Elementsymbols und der Quantenzahlen des ionisierten Energieniveaus (nach spektroskopischer Nomenklatur, siehe Tabelle 2.2) bezeichnet, z.B. C 1s für das 1s-Niveau des Kohlenstoffs.

## Qualitative Analyse

Zudem wird bei der XP-Spektroskopie die effektive Ladungsverteilung am Ort des Zentralatoms erfasst, wodurch Informationen über den Zustand des jeweiligen Atoms erhalten werden können. Die tatsächlich ermittelte Bindungsenergie  $\Delta E_{B,\text{eff}}$  hängt dabei neben der Bindungsenergie des Atoms  $E_B(\text{Atom})$  von weiteren Beiträgen ab [46, 63]:

$$E_{B,\text{eff}} = E_{B,\text{Atom}} + \Delta E_{\text{chem}} + \Delta E_{\text{Mad}} + \Delta E_r \quad (2.12)$$

mit

$\Delta E_{B,\text{eff}}$  : ermittelte Bindungsenergie

$\Delta E_{B,\text{Atom}}$  : Bindungsenergie des Atoms

$\Delta E_{\text{chem}}$  : chemische Verschiebung

$\Delta E_{\text{Mad}}$  : Madelung-Term

$\Delta E_r$  : Relaxationsterm

Für die qualitative Analyse ist die sog. chemischen Verschiebung  $\Delta E_{\text{chem}}$  der wichtigste Term. In der Regel überwiegt er die Beiträge des Madelung- und Relaxationsterms und liegt im Bereich bis zu etwa 10 eV. Deshalb seien die beiden letztgenannten Beiträge hier nur kurz erwähnt:

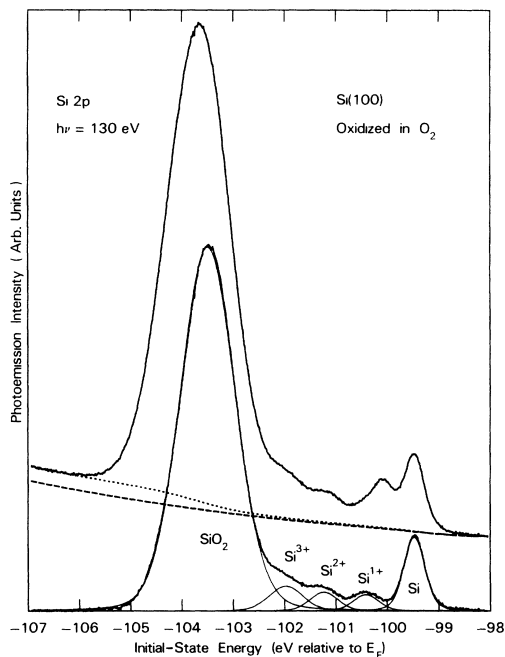
**Madelung-Term** Beim Madelung-Term  $\Delta E_{\text{Mad}}$  handelt es sich, wie bei der chemischen Verschiebung, um einen statischen Anfangszustandseffekt. Der Madelung-Term erfasst die in ionischen Kristallgittern auftretende Änderung der Rumpfniveaulage durch die das Atom umgebenden positiven und negativen Ladungen im Kristallgitter. Beim NaCl-Kristall ist z.B. jedes Anion von sechs Kationen bzw. jedes Kation von sechs Anionen umgeben. Der Madelung-Term hängt direkt mit dem elektrostatischen Madelung-Potential zusammen, welches das auf den Ort eines Gitterion wirkende elektrostatische Potential des regelmäßigen ionischen Gitters beschreibt. Er tritt nur in ionischen Kristallen auf. (siehe [46, 63])

**Relaxationsterm** Der Relaxationsterm  $\Delta E_r$  erfasst im Gegensatz zu den anderen Termen dynamische Endzustandsprozesse. Dabei wird der Effekt berücksichtigt, dass bei einer schnellen Anregung effektiv eine höhere Bindungsenergie bestimmt wird als bei einer langsamen Anregung. Bei schneller Anregung wird nicht in das Potentialminimum des angeregten Gesamtsystems angeregt (Franck-Condon-Prinzip). Erst nach der Photoemission findet bei schneller Anregung eine Relaxation des Systems statt. Bei langsamer Anregung dagegen kann frei werdende Relaxationsenergie auf das emittierende Photoelektron übertragen werden, wodurch eine höhere kinetische Energie resultiert und somit wird effektiv eine niedrigere Bindungsenergie bestimmt. Ob Relaxationseffekte berücksichtigt werden müssen, hängt von den Zeitkonstanten der ablaufenden Prozesse (Photoemission, Relaxation) ab. Bei Festkörpern ist das Koopman'sche Theorem häufig gültig. (siehe [46, 63])

### Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung  $\Delta E_{chem}$  beschreibt den Einfluss nächster Nachbarn eines Atoms auf die effektive Ladungsverteilung am Atom. Die dadurch resultierende Änderung der Bindungsenergie der Elektronen liegt in der Regel im Bereich von bis zu 10 eV. Aufgrund dieses Einflusses der nächsten Nachbarn ist man z.B. in der Lage oxidierte Atome von nicht oxidierten Atomen desselben Elements zu unterscheiden. Ein Beispiel dafür ist die Oxidation von Silizium (siehe z.B. vorherige Abb. 2.11 [S.14]).

Abb. 2.17 zeigt die Oxidationszwischenstufen an der SiO<sub>2</sub>/Si(100)-Grenzfläche. Mit zunehmenden Oxidationsgrad durch den elektronegativeren Sauerstoff sinkt die Elektronendichte am Silizium. Dies führt zu einer Verschiebung zu höherer Bindungsenergie.



**Abbildung 2.17.:** PE-Spektrum der Si2p-Niveaus der Oxidationszwischenstufen an der SiO<sub>2</sub>/Si(100) Grenzfläche nach Anregung mit  $h\nu=130$  eV. Die obere Kurve zeigt die Rohdaten der Si 2p<sub>1/2,3/2</sub>-Niveaus. Die untere Kurve zeigt das Si 2p<sub>3/2</sub>-Niveau nach Abzug des Untergrundes (gepunktete Linie) und der Si 2p<sub>1/2</sub>-Signale (aus [64])

Eine einfache Abschätzung des Oxidationszustandes eines Atoms in einer Verbindung und die daraus resultierende effektive Ladungsverteilung kann über die Elektronegativitäten  $\chi_i$  der beteiligten Atome durchgeführt werden. Zur formalen Charakterisierung dieser Ionizität verwendet man die sog. Pauling-Ladung  $q_p$  [63]:

$$q_{p,A} = \frac{q}{e} + \sum_{B_i} \delta_{AB_i} \quad (2.13a)$$

mit

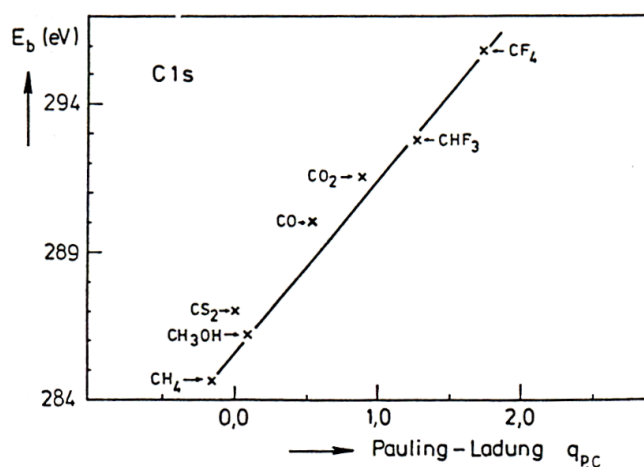
$$\delta_{AB_i} = 1 - \exp \left[ -0.25 (\chi_A - \chi_{B_i})^2 \right] \quad (2.13b)$$

$$\delta_{AB_i} = \begin{cases} \text{positiv, wenn } \chi_A < \chi_{B_i} \\ \text{negativ, wenn } \chi_A > \chi_{B_i} \end{cases} \quad (2.13c)$$

$A$  : Betrachtetes Zentralatom  $B_i$  : Nachbaratome des betrachteten Atoms  $A$   
 $q_{p,A}$  : Pauling-Ladung von Atom  $A$   $\frac{q}{e}$  : formale Ladung des Zentralatoms  
 $\chi_A$  : Elektronegativität des betrachteten Atoms  $A$   $\chi_{B_i}$  : Elektronegativität der Nachbaratome  $B_i$

Gleichung (2.13b) gibt den partiellen Ionencharakter der Bindung zwischen  $A$  und  $B$  und gilt exakt nur für zweiatomige Moleküle bzw. für Atome in Verbindungen, bei denen nur nächste Nachbarn zum Zentralatom existieren. Der Fehler für Atome in Kristallen ist jedoch gering. [63] Der Wert  $q_p$  ist Null, wenn dem Zentralatom in einem Molekül effektiv die gleiche Anzahl von Elektronen zugeordnet werden kann wie dem freien Atom.

Korreliert man diese Abschätzung der Ionizität z.B. mit gemessenen Bindungsenergien von Kohlenstoffrumpfniveauelektronen unterschiedlicher Moleküle, so zeigt sich ein nahezu linearer Zusammenhang der Ionizität mit der effektiven Bindungsenergie (Abb. 2.18).



**Abbildung 2.18.:** Effektive Bindungsenergie der Kohlenstoffrumpfniveauelektronen (C 1s) als Funktion der Pauling-Ladung am Kohlenstoffatom  $q_{p,C}$ . (aus [63])

Häufig findet man tabellierte Werte für die effektive Bindungsenergie von Atomen in Verbindungen (siehe bspw. [65–67]). Tabelle A.5 (Anhang A.4) gibt eine kleine Übersicht einiger XP-Signale.

### Aufladungseffekte

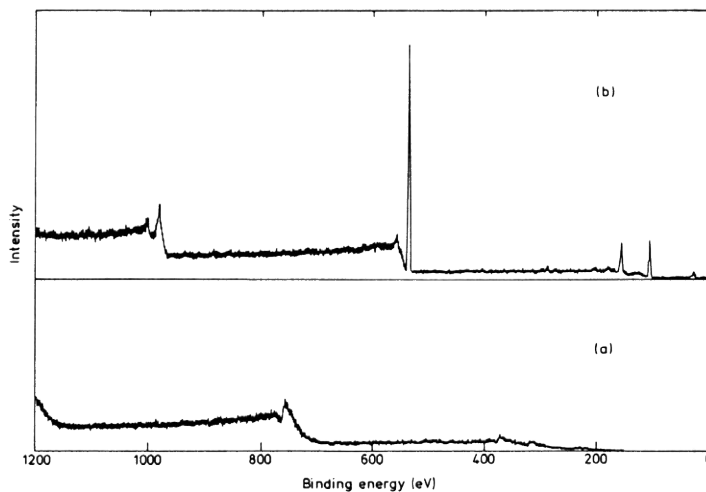
Bei nichtleitenden Proben führt die Photoelektronenspektroskopie zu einer zurückbleibenden, positiven Ladung der Probe. Diese zurückbleibende positive Aufladung führt zu einem Verlust an kinetischer Energie der emittierenden Elektronen, was eine Verschiebung des Spektrums zu



höherer Bindungsenergie um den Faktor der positiven Aufladung der Probe bewirkt. Für eine Oberfläche mit dem statischen Potential  $C$  gilt folgende Beziehung zwischen der detektierten Bindungsenergie  $E'_B$  und der tatsächlichen Bindungsenergie  $E_B$  [56]:

$$E'_B = E_B + C \quad (2.14)$$

Je mehr Elektronen emittiert werden, desto größer wird die positive Ladung, so dass schließlich nur noch sehr energiereiche Photoelektronen die Probe verlassen können. Abb. 2.19(a) zeigt diesen Effekt bei einer Quarz-Probe. Mit einer sog. *Flood Gun* (siehe [56]) kann der Aufladung durch Zuführung von Elektronen entgegengewirkt werden, Abb. 2.19(b) zeigt das resultierende Spektrum.



**Abbildung 2.19.:** Übersichtsspektrum eines Quarz (monochrome Al  $K_{\alpha}$ ):  
(a) *Flood gun* aus,  
(b) *Flood gun* ein.  
(aus [56, Abb. A2.1])

Die maximale Aufladung einer Probe liegt theoretisch im Bereich der Quantenenergie der Anregungsquelle, bei XPS mit Mg  $K_{\alpha}$ - bzw. Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung also in der Größenordnung 1 keV. In der Praxis liegen die Aufladungswerte jedoch im Bereich einiger Volt, nur bei Geräten mit Monochromator werden größere Aufladungen beobachtet. Die Ursache liegt im Aufbau und der Anordnung der Röntgen-Quelle bei nichtmonochromer Anregung (siehe Abschnitt 2.1.5.1). Niederenergetische Sekundärelektronen des der Probe gegenüberliegenden Aluminium-Röntgen-Röhrenfensters kompensieren das Aufladungspotential der Probenoberfläche. [68]

Ein bestehender Aufladungseffekt kann anhand von bekannten Signalpositionen als Referenz erfasst werden. So weisen Proben häufig eine Kohlenwasserstoff-Kontaminationsschicht (z.B. durch Pumpenöl) auf. Eine solche Kontaminationsschicht befindet sich ebenfalls auf dem Aufladungspotential der Probenoberfläche. Durch den Vergleich der Verschiebung des C1s-Signals einer aufgeladenen Probe mit dem C1s-Signal einer elektrisch leitenden Probe als Referenz kann das statische Potential  $C$  der Oberfläche ermittelt und korrigiert werden. [68]

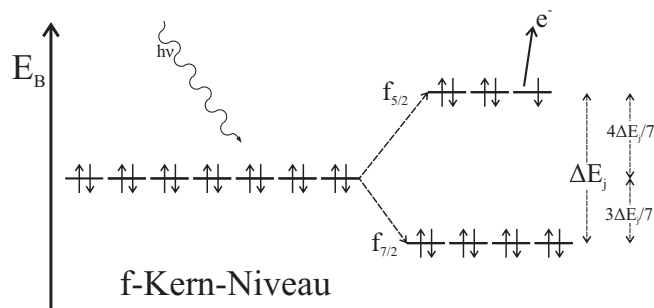
Zudem kann eine Signalverbreiterung durch ungleichmäßige Verteilung der Probenaufladung entstehen. [68]

### 2.1.4.6. Spin-Bahn-Aufspaltung

Elektronen sind bewegte Ladungen. Dadurch induzieren sie ein magnetisches Feld. Die Bahndrehimpuls-Quantenzahl  $l$  beschreibt die Bewegung des Elektrons um den Kern, die Spinquantenzahl  $s$  die des Elektrons um die eigene Achse. Der ebenfalls gequantelte Gesamtdrehimpuls  $j$  eines Elektrons ergibt sich aus der Kombination dieser beiden Drehimpulse:

$$j = |l + s| \quad (2.15)$$

Ein einzelnes Elektron kann für die Spinquantenzahl  $s$  die Werte  $\pm \frac{1}{2}$  annehmen, bei gepaarten Elektronen ist  $s = 0$ . Die Bahndrehimpuls-Quantenzahl  $l$  ist durch das jeweilige Orbital bestimmt, in dem sich das Elektron befindet, und kann die Werte  $0, 1, 2, \dots, n$  annehmen.



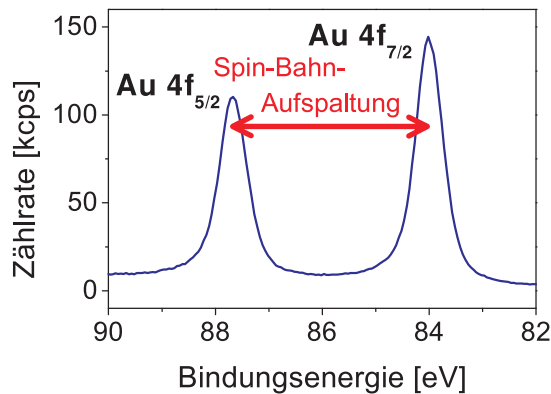
**Abbildung 2.20.:** Spin-Bahn-Aufspaltung: Röntgen-Photoemission eines Elektrons aus einem  $f_{5/2}$ -Orbital.

Durch Emission eines Photoelektrons aus einem (voll besetzten) Rumpfniveau wird eine Elektronenpaarung aufgehoben, womit  $s$  nur noch die Werte  $\pm \frac{1}{2}$  annehmen kann. Das bedeutet, dass gemessene PES-Signale für einen Zustand repräsentativ sind, dem ein Elektron fehlt. Bei  $l > 0$  ergeben sich damit (nach Gleichung 2.15) zwei unterschiedliche Gesamtdrehimpulszustände  $j$ , die Entartung der Energieniveaus im Grundzustand wird damit aufgehoben. Somit kann das emittierte Photoelektron je nach Spin aus unterschiedlichen Energieniveaus stammen (siehe Abb. 2.20).

Im XP-Spektrum spiegeln sich die zwei möglichen unterschiedlichen Energieniveaus durch ein Dublett-Signal wieder (siehe Abb. 2.21). Bei der Bezeichnung der Niveaus wird die Spin-Quantenzahl nach spektroskopischer Nomenklatur als Index angefügt (siehe Tabelle 2.2).

Das relative Flächenverhältnis der beiden Dublett-Signale im Spektrum zueinander ist durch die Verteilung der unterschiedlichen Energieniveaus  $(2j + 1)$  gegeben. Es wird auch als sog. Verzweigungsverhältnis bezeichnet. Tabelle 2.3 fasst die Parameter zusammen.

Die Energiedifferenz  $\Delta E_j$  zwischen den Dublettsignalen ist proportional zur Spin-Bahn-Kopplungskonstante und kann je nach Element und Orbital wenige Zehntel bis viele Elektronenvolt betragen. Generell nimmt die Größe der Aufspaltung für ein gegebenes Orbital eines Energieniveaus  $n$  mit steigender Ordnungszahl zu. Innerhalb eines betrachteten Elements verringert sich  $\Delta E_j$  mit steigendem Energieniveau  $n$  und Bahndrehimpuls  $l$ .



**Abbildung 2.21.:** Hochauflösendes Synchrotron-Au 4f-Spektrum einer Goldoberfläche, Spin-Bahn-Aufspaltung: 3,7 eV (aus [69]).

Orbital	$l$	$j$	Flächenverhältnis
s	0	1/2	-
p	1	1/2, 3/2	1:2
d	2	3/2, 5/2	2:3
f	3	5/2, 7/2	3:4

**Tabelle 2.3.:** Spin-Bahn-Aufspaltung unterschiedlicher Orbitale

### Spin-Spin-Aufspaltung

In seltenen Fällen kann auch eine sogenannte Spin-Spin-Aufspaltung der s-Rumpforbitale beobachtet werden, sofern ungepaarte Elektronen in Valenzorbitalen vorhanden sind. Das zurückbleibende Rumpfelektron kann mit dem Spinmoment der teilgefüllten Schale koppeln und eine parallele oder anti-parallele Spin-Orientierung zum Valenzelektron einnehmen, was zu einer Energieaufspaltung im Spektrum führt.

#### 2.1.4.7. Intensitäten - Quantitative Analyse

Die Signalintensitäten von XP-Spektren können auf die relative Zusammensetzung der Probenoberfläche zurückgeführt werden. Die Anzahl emittierter Röntgen-Photoelektronen eines Elements ist proportional zur Anzahl der zugehörigen Rumpfniveaus. Über die untergrundbereinigten Singnalintensitäten (Fläche) ist eine quantitative Auswertung der relativen Zusammensetzung einer Probenoberfläche möglich.

### Elementspezifische Sensitivitätsfaktoren

Bei einer innerhalb der Informationstiefe homogenen Probenoberfläche gilt für die pro Zeiteinheit detektierte Anzahl an Photoelektronen  $I$  pro Orbital einer Komponente [70]:

$$I = \sigma \cdot y \cdot n \cdot \lambda \cdot \theta \cdot A \cdot f \cdot T \quad (2.16)$$

mit  $I$  : Signalintensität

$\sigma$  : Photoelektrischer Wirkungsquerschnitt

$y$  : Wahrscheinlichkeit der Bildung von PE normaler Energie (d.h. ohne Endzustandseffekt)

$n$  : Anzahl jeweiliger Atome pro untersuchter Volumeneinheit

$\lambda$  : Abschwächungslänge der Elektronen im Festkörper

$\theta$  : Winkelabhängiger Effizienzfaktor des instrumentellen Aufbaus

$A$  : Probenfläche, in dem emittierte Photoelektronen detektiert werden

$f$  : Röntgen-Photonenstrom

$T$  : Detektionswahrscheinlichkeit des Analysesystems

Für die relativen Signalintensitäten gilt damit:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sigma_1 \cdot y_1 \cdot n_1 \cdot \lambda_1 \cdot \theta_1 \cdot A_1 \cdot f_1 \cdot T_1}{\sigma_2 \cdot y_2 \cdot n_2 \cdot \lambda_2 \cdot \theta_2 \cdot A_2 \cdot f_2 \cdot T_2} \quad (2.17)$$

Mit Einführung des Sensitivitätsfaktors

$$S_{\text{abs.}} = \sigma \cdot y \cdot \lambda \cdot \theta \cdot A \cdot f \cdot T \quad (2.18)$$

vereinfacht sich Gleichung (2.17) zu:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1 \cdot S_{\text{abs.},1}}{n_2 \cdot S_{\text{abs.},2}} \quad (2.19)$$

Beim Sensitivitätsfaktor nach Gleichung (2.18) handelt es sich um einen proben- und spektrometerabhängigen Parameter. Definiert man den Sensitivitätsfaktor als relativen Faktor bezogen auf ein definiertes Element/Niveau als Referenz (Gleichung 2.20a), so lassen sich weitere Vereinfachungen vornehmen.

Vergleicht man nur die Intensitäten innerhalb einer Messung, so können die gerätespezifischen Faktoren ( $\theta$ ,  $A$ ,  $f$ ,  $T$ ) näherungsweise als konstant angenommen werden. Damit ergibt sich für den relativen Sensitivitätsfaktor:

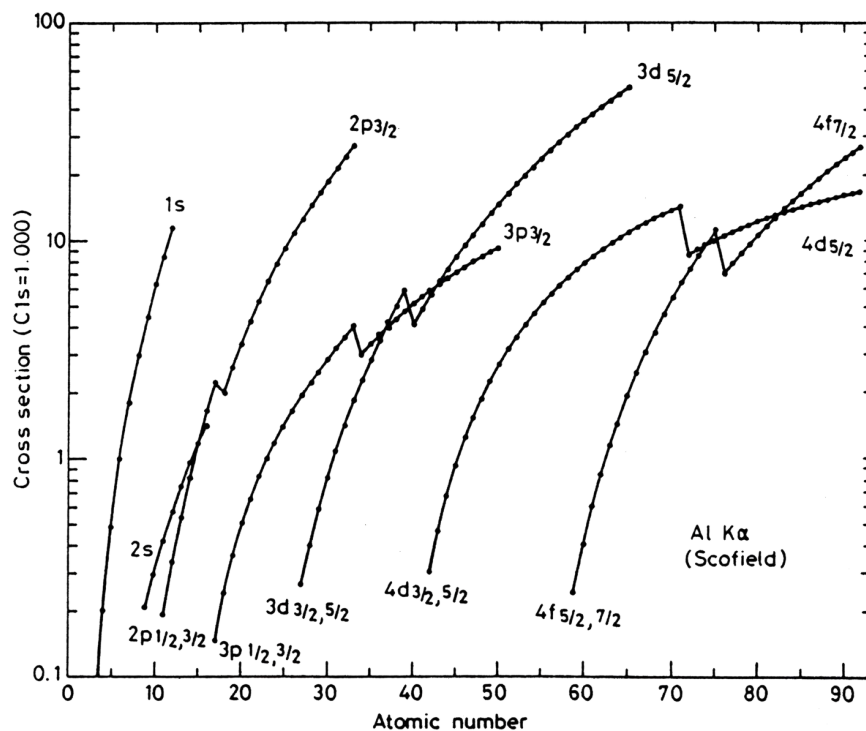
$$S = \frac{S_{\text{abs.}}}{S_{\text{abs.,Ref.}}} \quad (2.20a)$$

$$S = \frac{\sigma \cdot y \cdot \lambda \cdot \theta \cdot A \cdot f \cdot T}{\sigma_{\text{Ref.}} \cdot y_{\text{Ref.}} \cdot \lambda_{\text{Ref.}} \cdot \theta \cdot A \cdot f \cdot T} \quad (2.20b)$$

$$= \frac{\sigma \cdot y \cdot \lambda}{\sigma_{\text{Ref.}} \cdot y_{\text{Ref.}} \cdot \lambda_{\text{Ref.}}} \quad (2.20c)$$

Dadurch resultiert eine Änderung des Sensitivitätsfaktors mit der Änderung des relativen photoelektrischen Wirkungsquerschnitts  $\frac{\sigma}{\sigma_{\text{Ref.}}}$  und der relativen Abschwächungslänge  $\frac{\lambda}{\lambda_{\text{Ref.}}}$  oder  $\frac{y}{y_{\text{Ref.}}}$ .

Die Wahrscheinlichkeit für das Auslösen eines Photoelektrons (photoelektrischer Wirkungsquerschnitts)  $\sigma$  ändert sich mit dem Element und Energieniveau und auch der Anregungsenergie. Abbildung 2.22 zeigt berechnete relative Wirkungsquerschnitte verschiedener Niveaus für Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung. Bei einem Vergleich der Anregungsquellen Mg  $K_{\alpha}$  und Al  $K_{\alpha}$  ist der Einfluss der Anregungsenergie allerdings eher gering [56, 70].



**Abbildung 2.22.:** Berechnete relative Wirkungsquerschnitte für Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung (nach Scofield [71]) bezogen auf den Wirkungsquerschnitt des C 1s-Orbitals (aus [56, 5.18])

Das Verhältnis der Abschwächungslängen  $\frac{\lambda}{\lambda_{\text{Ref.}}}$  ändert sich nur in geringem Maße mit der jeweiligen Probenzusammensetzung [57, 70]. Ebenso variiert die Wahrscheinlichkeit  $y$ , so dass die gebildeten Photoelektronen keinem Endzustandeffekt unterliegen, nur bei Elementen

in ihrer paramagnetischen Form stärker [70]. Damit variiert auch  $\frac{y}{y_{\text{Ref}}}$  nur bei entsprechenden Elementen. Somit können relative Sensitivitätsfaktoren weitgehend unabhängig von der Probenzusammensetzung angewendet werden.

Der größte Einfluss auf den Sensitivitätsfaktor resultiert damit aus den element- und niveauspezifischen relativen Wirkungsquerschnitten. Die quantitative Auswertung erfolgt bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie daher anhand der untergrundbereinigten Signalfläche  $I$  sowie element- und energieniveauspezifischen Sensitivitätsfaktoren  $S$ . Diese empirischen und berechneten Sensitivitätsfaktoren bzw. Photoionisationswirkungsquerschnitte sind in Tabellenwerken in der Regel im Bezug auf das 1s-Niveau des Kohlenstoffs ( $S_{C1s} = 1.00$ , [63, 65–67]) oder Fluors ( $S_{F1s} = 1.00$ , [56, 70]) angegeben. Man findet für den Sensitivitätsfaktor  $S$  auch die Bezeichnungen  $ASF$  (engl.: *atomic sensitivity factor*, dt.: elementspezifischer Sensitivitätsfaktor),  $RSF$  (Relativer Sensitivitätsfaktor) oder  $SF$ .

Für das Verhältnis zweier Elemente  $A$  und  $B$  einer homogenen Oberfläche ergibt sich damit:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{\frac{I_A}{S_A}}{\frac{I_B}{S_B}} \quad (2.21)$$

Die Genauigkeit des relativen Anteils eines gegebenen Elements in zwei unterschiedlichen Verbindungen liegt bei dieser Methode bei einer Standardabweichung von etwa 10% [66, 70].

Zum Erreichen einer Standardabweichung von etwa 10% kann es zudem nötig sein, den Einfluss der von der jeweiligen kinetischen Energie der Elektronen abhängigen Abschwächungslänge  $\lambda$  (siehe 2.1.3.1) sowie der Transmission des Analysators auf die Sensitivität zu berücksichtigen [58, 66]. Im FAT-Modus des Analysators ist die Transmission durch den hemisphärischen Teil des Analysators zwar konstant, die Transmission durch das variable Abbremsfeld des Linsensystems ist jedoch von der kinetischen Energie abhängig (siehe Gl. (2.29) und Anhang A.3.3).

Eine Möglichkeit zur empirischen Korrektur von Abschwächungslängen- und auch Analysatortransmissionseffekten für auf C 1s normierte Photoionisierungswirkungsquerschnitte bietet dabei folgende Gleichung (nach [58, 66]):

$$S_{X, \text{korr.}} = \left( S_{\sigma, X} \cdot \frac{(E_{\text{kin}}(X))^n}{E_{\text{kin}}(C\ 1s)} \right) / \left( \frac{(E_{\text{kin}}(C\ 1s))^n}{E_{\text{kin}}(C\ 1s)} \right) \quad (2.22a)$$

$$= \left( S_{\sigma, X} \cdot \frac{(h\nu - E_B(X))^n}{h\nu - E_B(C\ 1s)} \right) / \left( \frac{(h\nu - E_B(C\ 1s))^n}{h\nu - E_B(C\ 1s)} \right) \quad (2.22b)$$

mit  $X$  : betrachtetes Photoelektronensignal

Beim Exponent  $n$  aus Gl. (2.22) handelt es sich dabei um einen empirischen Korrekturterm (SF-Exponent), welcher für den jeweiligen Aufbau anhand von Referenzmessungen bestimmt werden kann. Die Verwendung eines solchen Korrekturterms wurde geprüft, die Ergebnisse

sind in Abschnitt 4.1.2 gegeben. Es wurde ein Wert von 0,7 für den Sensitivitätsexponent  $n$  ermittelt. Dieser Wert entspricht dem nach [58, 66] üblicherweise für den Sensitivitätsexponent  $n$  bei Signalen im Bereich  $E_B = 0 \dots 700$  eV erwarteten Wert.

### Untergrundkorrektur

Die Genauigkeit der quantitativen Analyse hängt direkt mit dem eingehenden Parameter, der untergrundbereinigten Signalintensität  $I$ , zusammen. Für eine Analyse ist daher eine geeignete Wahl der Integrationsgrenzen sowie eine geeignete Untergrundabschätzung nötig. Dies sind wichtige Fehlerquellen bei der quantitativen Analyse.

Für eine geeignete Untergrundabschätzung stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Übliche Methoden zur Untergrundanpassung in XP-Spektren sind: Lineare Korrektur, Shirley-Methode [72] oder Tougaard's Methode [73–78] (siehe Anhang A.3.2). Dabei berücksichtigen die Methoden nach Shirley und Tougaard Untergrundänderungen durch gestreute Elektronen (siehe auch Abschnitt 2.1.4.2). Die Wahl des geeigneten Untergrundes ist abhängig von der spezifischen Spektrenbeschaffenheit (weiteres siehe Anhang A.3.2 sowie Abschnitt 3.3.3).

### Signal-/Rausch-Verhältnis

Ein weiterer wichtiger Faktor für die XP-Spektren-Auswertung ist das Signal-Rausch-Verhältnis (*Signal/Noise-Ratio* –  $S/N$ ). Dieses ergibt sich aus Intensität des Nutzsignals im Vergleich zur mittleren Rauschintensität (Standardabweichung des Rauschens) und hat Einfluss auf die Qualität der möglichen Signalanpassung als auch auf die Nachweisempfindlichkeit. Durch eine längere Messdauer kann das  $S/N$  verbessert werden, wobei eine  $n$ -fache Messdauer zu einer  $n$ -fachen Steigerung der Signalintensität  $S$  führt, während die Rauschintensität  $N$  nur um den Faktor  $\sqrt{n}$  ansteigt:

$$\frac{n \cdot S}{\sqrt{n} \cdot N} = \sqrt{n} \cdot S/N \quad (2.23)$$

Dies ergibt eine Verbesserung der  $S/N$  durch  $n$ -fache Messdauer um den Faktor  $\sqrt{n}$ . Das bedeutet: zum Erreichen des  $n$ -fachen  $S/N$ -Verhältnisses benötigt man die  $n^2$ -fache Messzeit.

#### 2.1.4.8. Signal-Auflösung

##### Halbwertsbreite der Signale (FWHM)

Die Auflösung von XP-Spektren wird im Wesentlichen durch die Energiebreite desjenigen Niveaus, aus dem das Elektron angeregt wurde, der Energiebreite der anregenden Röntgen-Strahlung (siehe Abschnitt 2.1.5.1, Tabelle 2.4) und dem Auflösungsvermögen des

Analysators (siehe 2.1.5.2) bestimmt. Die Auflösung  $\Delta E$  wird dabei als Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) eines Signals angegeben. Bei elektrisch nichtleitenden Proben kann zudem eine Signalverbreiterung durch ungleichmäßige Verteilung der Probenaufladung (siehe Abschnitt 2.1.4.5) entstehen [68]. Im Allgemeinen gilt (nach [49]):

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_A^2 + \Delta E_X^2 + \Delta E_{PE}^2} \quad (2.24)$$

mit

$\Delta E_A$  : Energiebreite Analysator

$\Delta E_X$  : Energiebreite der Röntgen-Strahlung

$\Delta E_{PE}$  : Energiebreite der Photoemission

Bei konstanter Anregungsquelle und Analyse im FAT-Modus ( $\Delta E = \text{const.}$ , siehe Abschnitt 2.1.5.2) sind die Halbwertsbreiten  $\Delta E_A$  und  $\Delta E_X$  konstant. Die Halbwertsbreite der Photoemission  $\Delta E_{PE}$  eines untersuchten Niveaus, d.h. die Breite der kinetischen Energie des emittierten Photoelektrons, resultiert direkt aus der Unschärfe der Lebensdauer  $\tau$  des nach der Emission des Photoelektrons entstandenen Lochzustandes (analog zur Heisenberg'schen Energie-Zeit-Unschärferelation  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ ):

$$\Delta E_{PE} = \hbar/\tau \quad (2.25)$$

Damit ergeben längere Lebensdauern ( $\tau = 10^{-13}$  bis  $10^{-14}$ s) schmalere Niveaus bzw. kürzere Lebensdauern ( $\tau = 10^{-15}$  sec) breitere Niveaus. Man bezeichnet diese Linienverbreiterung auch als sog. natürliche Linienbreite. [49, 56]

Bei Anregung mit monochromer Al  $K_\alpha$ -Röntgen-Strahlung ergeben sich nach Crist [58] im Allgemeinen bei Metallen FWHM im Bereich 0,5 bis 1,0 eV, während die Signalbreiten von nichtleitenden Metalloxiden im Bereich 0,9 - 1,3 eV liegen. Für die FWHM unterschiedlicher Niveaus gilt:  $s > p > d > f$ .

Bei Verwendung nichtmonochromer Anregungsenergien ergeben sich um den Faktor 2-3 breitere Signale im Vergleich zu monochromen Röntgen-Quellen aufgrund der breiteren Anregungsenergie. [58]

## Entfaltung

Oft ist die gebotene Auflösung nicht ausreichend und es ergeben sich überlappende Signale. Durch Entfaltung der Signale ist jedoch häufig eine Auswertung dieser Spektren möglich.

Signalüberlappungen führen zu einer Aufsummation der Intensitäten im Spektrum. Mit Kenntnis der Signalform, Position und Anzahl der überlappenden Signale können diese durch geeignete Fit-Funktionen angepasst und analysiert werden. In der Praxis sind diese Parameter jedoch nicht



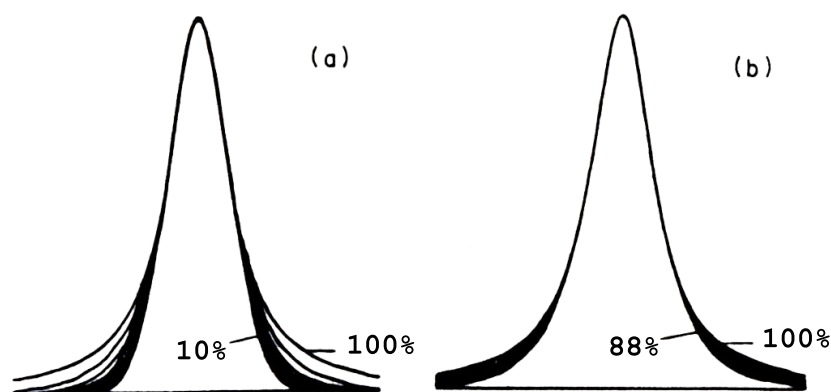
exakt bekannt. Die Entfaltung erfolgt daher durch iterative Variation der Parameter, bis das resultierende Fit-Spektrum dem detektierten Spektrum bestmöglich entspricht.

### Signalform

Ein wichtiger Parameter für die Entfaltung ist eine geeignete Signalform. Die Grundform der natürlichen Linienbreite (z.B. Röntgen-Linien, Photoemissionlinien) entspricht einem Lorentz-Profil (Cauchy-Lorentz-Verteilung), allerdings wird diese durch weitere Faktoren (z.B. instrumentelle Signalverbreiterung, thermische Verbreiterung, Streuung) modifiziert.

Eine statistische Verteilung entspricht einem Gauss-Profil. Durch Faltung von Gauss-Funktion und Lorentz-Funktion erhält man eine Voigt-Funktion. Für die Voigt-Funktion gibt es keine analytische Lösung. Näherungsweise kann diese durch eine sog. Pseudo-Voigt-Funktion, eine Linearkombination von Gauss- und Lorentz-Kurven, beschrieben werden. Allerdings beschreibt auch die Voigt-Funktion ein XP-Signal nicht exakt. Bei der Signalanpassung werden in guter Näherung Pseudo-Voigt-Funktionen verwendet. Abb. 2.23 zeigt als Beispiel Signalformen, die durch diese Linearkombination entstehen. [47, 56, 79–83]

Das für die Entfaltung passende Gauss-Lorentz-Verhältnis ist geräte-, analyseparameter-, und probenspezifisch. Nach Crist [66] ergeben sich bei Verwendung monochromer Al  $K_{\alpha}$ -Anregungsenergie (SSI-ESCA-System: X-Probe, S-Probe) im Allgemeinen für die Hauptsignale bei Oxiden und Polymeren Gauss:Lorentz-Verhältnisse von 80:20 bis 90:10, bei reinen Metallen bei 50 bis 70% Gauss-Anteil und bei Halbleitern 70 bis 80% Gauss-Anteil. Signale bei höherer Bindungsenergie erfordern tendenziell einen höheren Gauss-Anteil.



**Abbildung 2.23.:** Mögliche Signal-Formen auf Basis der Gauss-Lorentz-Funktionen unter Variation des Gauss-Lorentz-Verhältnisses. [56]

(a) Variation des Lorentz-Anteils in 10% Schritten von 10 bis 100% Lorentz-Charakter

(b) Wie (a), aber in Schritten von 1% von 88 bis 100%

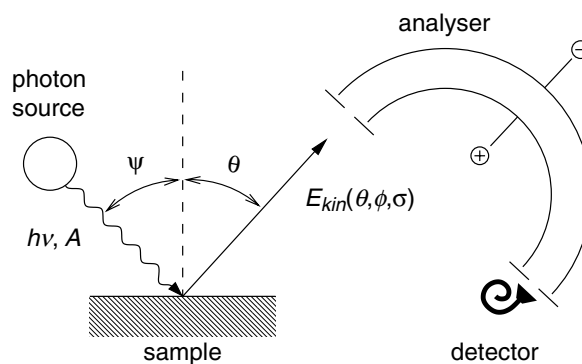
## Asymmetrie von Metallsignalen

Aufgrund verschiedener Energieverlustprozesse ist die im Spektrum resultierende Signalform in der Regel asymmetrisch. Durch Wahl eines geeigneten Untergrundes (siehe 2.1.4.7, S. 29 und A.3.2) kann Asymmetrie durch einen *Inelastic loss tail* (siehe 2.1.4.2) weitgehend korrigiert werden, allerdings können auch weitere Energieverlusteffekte (siehe 2.1.4.3) wie Plasmonen, Satelliten (Abb. 2.15, 17) oder bei Leitern Übergänge im Leitungsband eine Rolle spielen.

Letztgenannter Effekt spielt vor allem bei Metallen eine Rolle und resultiert aus Verschiebungen von Leitungsbandelektronen zur Abschirmung der positiven Ladung des durch die Photoemission entstandenen Elektron-Loch-Zustandes. Dieser Prozess führt zu einem Anschwellen eines solchen Signals im Bereich von etwa 0-5 eV bzgl. der Hauptsignalposition in Richtung niedrigerer kinetischer Energie. Diese *schiefen* Signale werden mit einem Asymmetrieparameter der Gauss-Lorentz-Signalform angepasst (sog. Doniach-Sunjic-Anpassung). [56, 84–86]

### 2.1.5. Prinzipieller Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers

Der prinzipielle Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers ist in Abbildung 2.24 dargestellt. Monochromatische Photonen mit der Energie  $h\nu$  werden durch eine entsprechende Lichtquelle erzeugt, treffen die Probe und erzeugen Photoelektronen. Die in den Analysator eintretenden Photoelektronen verlassen die Probe im Winkel  $\theta$  bezüglich der Probenormale und werden in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie selektiert und detektiert. Zur Analyse der Photoelektronen und aufgrund der hohen Oberflächensensitivität (und damit z.B. störender Adsorbate auf der Probenoberfläche) befindet sich der Aufbau typischerweise im Ultrahochvakuum (UHV).



**Abbildung 2.24.:** Prinzipieller Aufbau eines Photoelektronenspektrometers (aus [47]).

photon source: Lichtquelle;  $h\nu$ : Energie der anregenden Photonen;  $A$ : Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes (Hilfsgröße für die elektromagnetische Feldstärke);  $\Psi$ : Winkel der einfallenden Photonen bzgl. der Probenormale;  $\theta$  Winkel der detektierten Photoelektronen bzgl. der Probenormale;  $E_{kin}(\theta, \phi, \sigma)$ : kinetische Energie der detektierten Elektronen als Funktion des experimentellen Setups wie z.B. den Austrittswinkeln ( $\theta, \phi$ ), der Elektronenspin-Ausrichtung  $\sigma$ , der Photonenenergie oder Polarisation.

## 2.1.5.1. Erzeugung der Röntgen-Strahlung

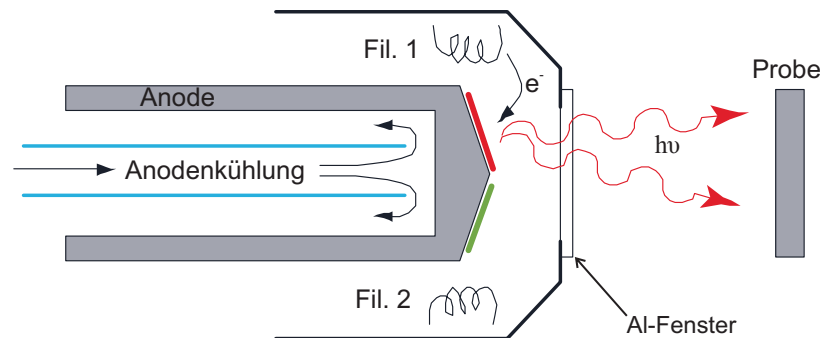


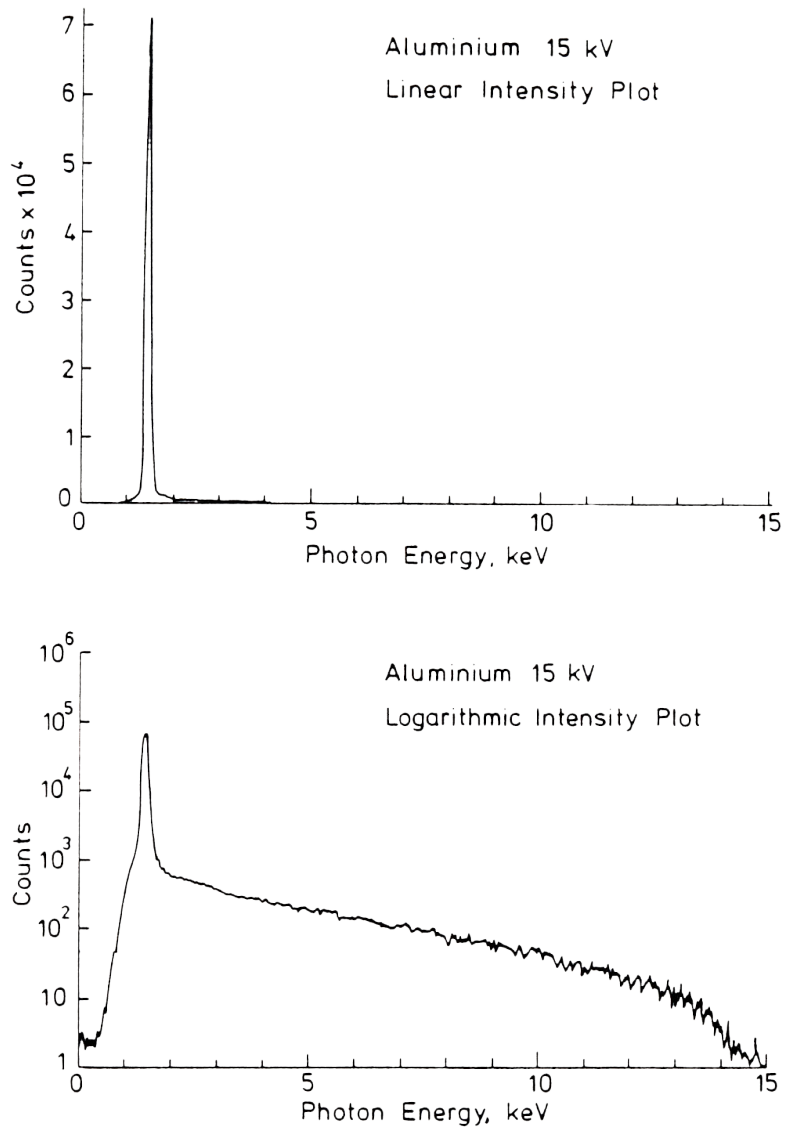
Abbildung 2.25.: Schematische Darstellung einer Doppelanoden-Röntgen-Quelle (nach [87].)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Photonenquelle eine Röntgen-Quelle vom Typ *Specs XR50* verwendet. Es handelt sich dabei um eine Doppelanoden-Röntgen-Quelle, mit der sowohl Al- $K_{\alpha}$ - als auch Mg- $K_{\alpha}$ -Röntgen-Strahlung erzeugt werden kann. Abbildung 2.25 zeigt den schematischen Aufbau.

Die Spitze der Anode hat zwei Flächen (Abb. 2.25: rote bzw. grüne Fläche), welche mit einer Aluminium- bzw. Magnesium-Schicht bedeckt sind. Die mit den Filamenten erzeugten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld mit mehreren kV Hochspannung (Abb. 2.25: +15 kV) auf die jeweilige Anodenoberfläche beschleunigt. Dadurch werden Elektronen aus der Oberfläche geschlagen. Als Folge der Relaxation der Elektronenlöcher wird die für die jeweilige Anodenoberfläche charakteristische Röntgen-Strahlung emittiert. Durch Wahl des Filaments kann somit selektiv charakteristische Magnesium- oder Aluminium-Röntgen-Strahlung erzeugt werden. Aufgrund der hohen Abwärme bei der Erzeugung der Röntgen-Strahlung ist die Anode wassergekühlt.

Abbildung 2.26 zeigt das Spektrum der Aluminium-Röntgen-Strahlungsintensität (oben: linear; unten: logarithmisch) erzeugt durch Elektronenbeschuss bei 15 kV Beschleunigungsspannung. In der linearen Darstellung ist die charakteristische Röntgen-Strahlung ( $K_{\alpha}$ ) des Aluminiums deutlich zu erkennen. Die logarithmische Darstellung belegt einen breiten Bremsstrahlungs-Untergrund, welcher bis zur Beschleunigungsspannung reicht. Zur Unterdrückung dieser Bremsstrahlung wird ein wenige  $\mu\text{m}$  dickes<sup>\*1</sup> Aluminium-Fenster (siehe Abb. 2.25: Al-Fenster) verwendet. Durch Absorption eines Teils der Strahlungsintensität wird der Untergrund minimiert. Zudem werden durch das Al-Fenster Streuelekttronen der Filamente der Röntgen-Quelle von der Probe und dem Analysator abgehalten und Verunreinigungen der Probe durch Emission von Partikeln aus den Filamenten oder der Anode vermieden. Umgekehrt werden auch Emissionen aus dem Probenraum auf die Magnesium- und Aluminiumoberflächen der Röntgen-Quelle abgehalten.

\*1 bei 2  $\mu\text{m}$  liegt die Transmission von Mg  $K_{\alpha}$  bei etwa 72% bzw. bei Al  $K_{\alpha}$  bei etwa 82% (siehe [88]).



**Abbildung 2.26.:** Spektrum der Aluminium-Röntgen-Strahlungsintensität (oben: linear; unten: logarithmisch), erzeugt durch Elektronenbeschuss bei 15 kV Beschleunigungsspannung (aus [56, Abb. 2.19 S.56]).

Röntgen-Linie	Energie[eV]	Linienbreite [eV]	Quelle
Mg $K_{\alpha 1,2}$	1253,6	0,7	[56, Tabelle 2.1, S. 52]
	1253,64	0,68	[87, Tabelle 1, S. 42]
Al $K_{\alpha 1,2}$	1486,6	0,85	[56, Tabelle 2.1, S. 52]
	1486,65	0,85	[87, Tabelle 1, S. 42]

**Tabelle 2.4.:** Haupt-Röntgen-Linien für die Anodenmaterialien Al und Mg: Energie und Halbwertsbreite.

### Nebenanregungen bei der Erzeugung der Röntgen-Strahlung

Die Röntgen-Strahlungsemission eines Materials besteht nicht nur aus einer charakteristischen Röntgen-Linie. Bei Aluminium bzw. Magnesium liegt der Hauptanteil der Röntgen-Intensität in der  $K_{\alpha 1,2}$ -Linie (Tabelle 2.4), allerdings wird auch Intensität durch eine Reihe weiterer Röntgen-Linien (nicht aufgelöst in Abb. 2.26) erzeugt, so genannter Satelliten-Linien (siehe Tabelle 2.5).

Röntgen-Linie	Abweichung / rel. Intensität		Quelle
	Al	Mg	
$K_{\alpha'}$	5,6 eV / 1,0%	4,6 eV / 1,0%	[58]
		4,5 eV / 1,0%	[56]
$K_{\alpha 3}$	9,6 eV / 7,8%	8,4 eV / 7,2%	[58]
		8,4 eV / 9,2%	[56]
	9,8 eV / 6,4%	8,4 eV / 8,0%	[87]
$K_{\alpha 4}$	11,5 eV / 3,3%	10,2 eV / 4,4%	[58]
		10,0 eV / 5,1%	[56]
	11,8 eV / 3,2%	10,1 eV / 4,1%	[87]
$K_{\alpha 5}$	19,8 eV / 0,4%	17,3 eV / 0,5%	[58]
		17,3 eV / 0,5%	[56]
	20,1 eV / 0,4%	17,6 eV / 0,6%	[87]
$K_{\alpha 6}$	23,4 eV / 0,3%	20,5 eV / 0,5%	[58][56]
	23,4 eV / 0,3%	20,6 eV / 0,5%	[87]
$K_{\beta}$	70,0 eV / 2,0%	-	[58]
		48,0 eV / 2,0%	[56]
	69,7 eV / 0,6%	48,7 eV / 0,5%	[87]

**Tabelle 2.5.:** Röntgen-Satelliten-Linien: Abweichung und rel. Intensität bezüglich der  $K_{\alpha 1,2}$ -Linie nach verschiedenen Quellen ([87], [56, Tabelle 3.7], [58]).

### Crosstalk

Weitere Röntgen-Intensität, welche durch den Einsatz einer Doppelanoden-Röntgen-Quelle auftreten kann, ist der so genannte „Crosstalk“. Durch Streuelektroden, welche beide Anoden-

oberflächen anregen, oder wenn z.B. aufgrund von Alterung oder Überhitzung (Diffusion) oder fertigungsbedingt die Trennung der beiden Anodenoberflächen nicht ideal ist, kommt es neben der beabsichtigten Anregung der einen Oberfläche auch zu einer teilweisen Anregung der zweiten Oberfläche. Bei einer Doppelanoden-Röntgen-Quelle können somit aufgrund eines Crosstalks zusätzliche Signale im Spektrum auftreten, welche um den Unterschied der Anregungsenergien verschoben sind, bei einer Al/Mg-Doppelanode um  $\Delta(h\nu) \sim 233$  eV.

### Monochromatisierung

Durch Monochromatisierung der Röntgen-Strahlung, z.B. durch Brechung an einem passenden Gitter oder Kristall, können Einflüsse wie Röntgen-Satelliten, Crosstalk und Bremsstrahlung aus der Anregungsenergie eliminiert werden. Dadurch resultiert ebenfalls eine Reduzierung der Halbwertsbreite der anregenden Energie  $\Delta E_X$  auf eine Größenordnung von 0,2-0,3 eV (je nach Monochromator), wodurch eine Erhöhung der Spektren-Auflösung erreicht werden kann (siehe Abschnitt 2.1.4.8, Gl. 2.24). [46, 56, 63, 68]

Dies führt jedoch ebenfalls zu einem Verlust an Röntgen-Intensität, wodurch sich eine geringere Signalintensität (Abschnitt 2.1.4.7 ergibt. Gl. 2.16) und damit, bei gleicher Messdauer, ein schlechteres Signal-Rauschverhältnis ergibt. Entsprechende Monochromatoren sind in [46, 56, 63] beschrieben. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau wurde kein Monochromator eingesetzt.

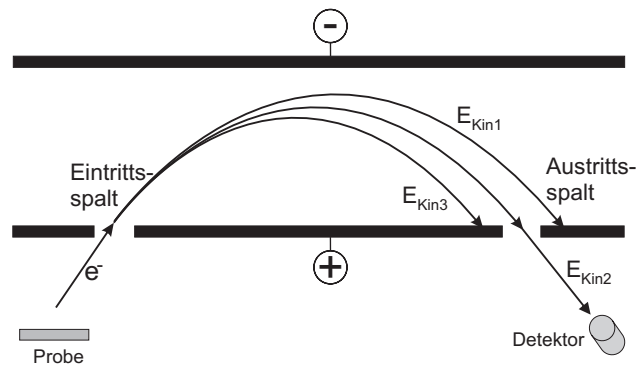
#### 2.1.5.2. Analyse und Detektion der Photoelektronen

Die Detektion der Photoelektronen erfolgt in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie und Zählrate. Dabei werden die Photoelektronen in einem ersten Schritt mit Hilfe eines Analysators energieselektiert, anschließend erfolgt die Detektion dieser energieselektierten Elektronen. Im Folgenden wird dies näher erläutert.

### Energieselektion

Abb. 2.27 zeigt das Prinzip der Energieselektion im Analysator. Elektronen ( $e^-$ ) mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ( $E_{Kin1}$ ,  $E_{Kin2}$ ,  $E_{Kin3}$ ) treten durch den Eintrittsspalt in den Analysator ein und werden durch das zwischen den Platten herrschende elektrische Feld abgelenkt. Je nach Größe des elektrischen Feldes können nur Elektronen bestimmter kinetischer Energie den Analysator über den Austrittsspalt wieder verlassen. Hinter dem Austrittsspalt befindet sich ein Detektor, dieser zählt im Prinzip die Anzahl der eintreffenden Photoelektronen.

In der Praxis ist der Analysator als Halbkugel konstruiert. Dieser so genannte hemisphärische Energieanalysator weist durch die zweidimensionale Fokussierung eine höhere Empfindlichkeit auf, was die Energieauflösung erhöht. Abbildung 2.28 zeigt schematisch den Aufbau.



**Abbildung 2.27.:** Schematische Darstellung des Prinzips der Energieselektion mit einem so genannten Plattenspiegelfeld-Analysator (nach [46, 63]).

Eintritts- und Austrittsöffnung sind jeweils im Abstand  $r_0$  vom Kreismittelpunkt der Halbkugel angeordnet. Vor der Eintrittsöffnung befindet sich ein aus elektrischen Feldern bestehendes Linsensystem, welches die Photoelektronen von der Probe auf die Eintrittsöffnung  $S$  fokussiert. Hinter der Austrittsöffnung befindet sich ein so genannter *Multiplier*, der den Elektronenstrom zur besseren Detektion linear verstärkt.

Charakterisiert wird ein Analysator durch die schon erwähnte Energieauflösung und die so genannte Transmission  $K$ , welche die Detektionswahrscheinlichkeit des analytischen Aufbaus beschreibt. [90]

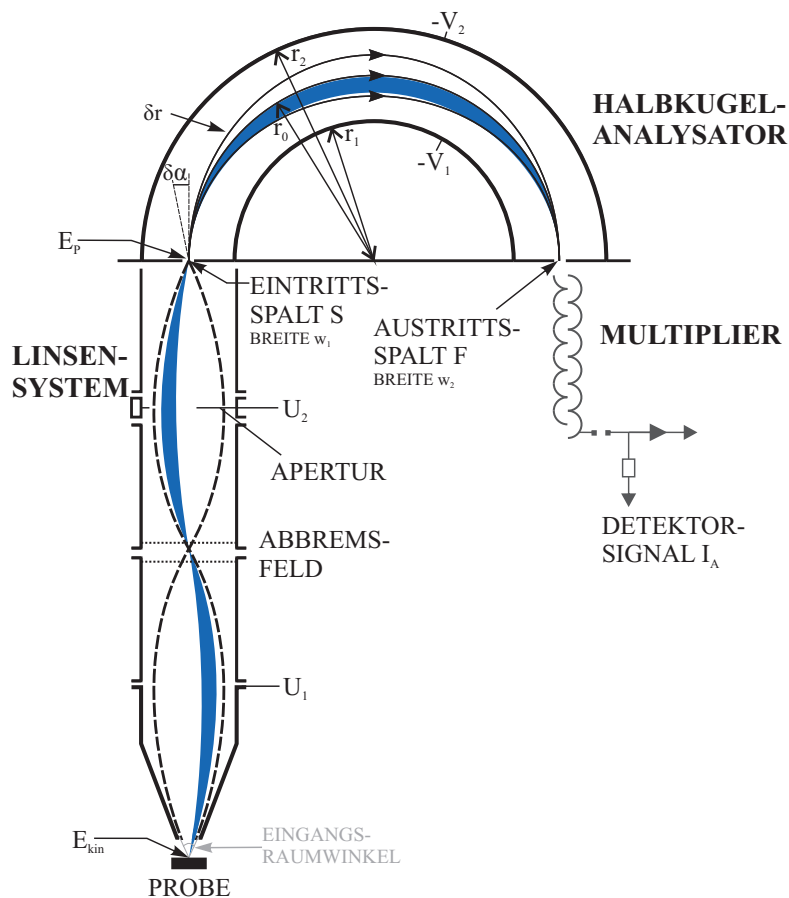
Für die Energieauflösung gibt es zwei Definitionen, eine *absolute* und eine *relative*. Die *absolute* Energieauflösung  $\Delta E$  entspricht dabei der tatsächlichen Halbwertsbreite (engl.: *Full width at half-maximum*, FWHM) eines Signals. Die *relative* Auflösung  $R$  beschreibt das Auflösungsvermögen des Gerätes (*resolving power*) in Abhängigkeit der Energie [56]:

$$R = \frac{\Delta E}{E} \quad (2.26)$$

Beim hemisphärischen Analysator (siehe Abb. 2.28) hängt die erreichbare relative Energieauflösung  $R_A$  dabei vom Radius  $r_0$ , den Breiten  $w$  des Eintritts- und Austrittsschlitzes und dem Winkel  $\delta\alpha$  des eintretenden Elektrons ab. Dabei sind ein kleiner Eintrittsraumwinkel  $\delta\alpha$  und kleine Eintritts- und Austrittsbreiten  $w$ , sowie ein großer Analysatorradius  $r_0$  zum Erreichen einer geringen relativen Auflösung von Vorteil. Für die relative Energieauflösung  $R_A$  des hemisphärischen Analysators gilt [56]:

$$R_A = \frac{w}{2 \cdot r_0} + 2(\delta\alpha)^2 \quad (2.27)$$

$\delta\alpha$ ,  $w$ ,  $r_0$  und damit die relative Energieauflösung  $R_A$  sind gerätespezifische Daten. Oft findet man die Angabe der relativen Auflösung auch als prozentualen Wert ( $\times 100$ ) oder reziprok als so genanntes Auflösungsvermögen  $\rho = \frac{1}{R}$ .



**Abbildung 2.28.:** Schematische Darstellung des Photoelektronen-Detektionsystems. (nach [56, 63, 89]).

$U_1$ : Potential zur Vergrößerung der Elektronenenergie,  $U_2$ : Potential zur Abbildung von Eingangswinkel der Probe auf Analysatoreintrittsspalt S;  $-V_1, -V_2$ : Potential der inneren bzw. äußeren Hülle mit  $V_2 > V_1$ ;  $r_1$ : innerer Radius;  $r_2$ : äußerer Radius;  $r_0$ : mittlerer Radius zwischen den Potentialen;  $\delta r$ : Abweichung des Pfades bei Eintritt mit vom senkrechtem Einfall abweichenden Winkel  $\delta\alpha$ .

Für die absolute Auflösung des hemisphärischen Analysators  $\Delta E_A$  gilt damit:

$$\Delta E_A = R_A \cdot E_P \quad (2.28a)$$

$$= \left( \frac{w}{2 \cdot r_0} + 2(\delta\alpha)^2 \right) \cdot E_P \quad (2.28b)$$

mit  $E_P$  : kinetische Energie der Elektronen im Analysator

Die erreichbare absolute Auflösung des Analysators  $\Delta E_A$  ist nach Gl. (2.28) auch von der Analysatordurchtrittsenergie  $E_P$ , der so genannten Passenergie, abhängig. Durch Absenken von  $E_P$  kann die Auflösung verbessert werden. Mit Hilfe des Linsensystems (siehe Abb. 2.28) werden dazu die Photoelektronen vor Eintritt in den Analysator durch ein Abbremsfeld verzögert. Dies



hat jedoch Einfluss auf die Empfindlichkeit des Analysesystems, mit wachsendem Bremsfaktor  $B$  (Verzögerungsfaktor) wird sie schlechter.

Die Empfindlichkeit des analytischen Aufbaus wird über die schon erwähnte Transmission  $K$  charakterisiert. Sie beschreibt die Detektionswahrscheinlichkeit und ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und dem geometrischen Aufbau. Nach Cross und Castle [91] gilt dabei für  $K(E_{Kin})$  (siehe auch Anhang A.3.3):

$$K(E_{Kin}) = k \cdot \frac{E_P^2}{E_{Kin}} \quad (2.29a)$$

$$= k \cdot \frac{E_{Kin}}{B^2} \quad (2.29b)$$

mit  $k$  : geometrieabhängige, analysatorspezifische Proportionalitäts-Konstante

$B$  : Verzögerungsfaktor durch das Linsensystem  $B = \frac{E_{Kin}}{E_P}$

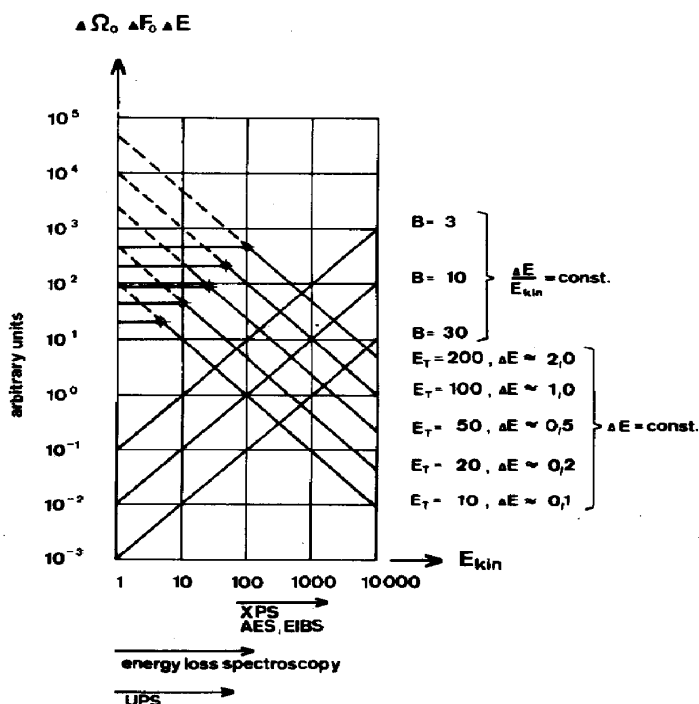
Der analysatorspezifische Faktor  $k$  hängt von der spezifischen Geometrie des Analyseaufbaus ab. Aus Gl. (2.16) (Abschnitt 2.1.4.7, S. 26) ist ersichtlich, dass die Intensität proportional zur Probenfläche  $A$ , aus der Photoelektronen detektiert werden, ist. Diese ist wiederum über die Fokussierung des elektronischen Linsensystems mit dem Analysatoreintrittswinkel  $\delta\alpha$  und der Analysatoreintrittsbreite  $w$  verknüpft. Somit können  $w$  und  $\delta\alpha$  zur Verbesserung der Auflösung nach Gl. (2.28b) ohne Verlust an Empfindlichkeit nicht beliebig variiert werden. [92, 93]

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten, von Leybold-Heraeus entwickelten [92, 93], Analysatorsystem wird die Empfindlichkeit/Auflösung über die Einstellung des Abbremsfeldes gesteuert. Dabei können zwei Verzögerungsmethoden gewählt werden:  $\Delta E/E = const.$  und  $\Delta E = const.$ . Eine Darstellung der resultierenden Halbwertsbreiten und des Einflusses auf die Transmission des verwendeten Analysatorsystems ist in Abb. 2.29 gegeben.

**$\Delta E/E = const.$**  Die Photoelektronen werden um einen konstanten Faktor  $B$  (engl: *retarding factor*) bezüglich ihrer Anfangsenergie  $E_{Kin}$  abgebremst, was nach Gl. (2.26) eine konstante relative Auflösung  $R$  bewirkt. Diese Methode wird auch als FRR (engl.: *fixed retarding ratio*) [56, 68, 91] oder CRR (engl.: *constant retarding ratio*)[94] bezeichnet. Die absolute Auflösung  $\Delta E$  ist variabel und hängt von der verzögerten kinetischen Energie  $E_P$  ab. Mit steigender kinetischer Energie nimmt die absolute Auflösung  $\Delta E$  nach Gl. (2.28a) ab und die Empfindlichkeit  $K(E_{Kin})$  nach Gl. (2.29b) zu.

**$\Delta E = const.$**  Die Photoelektronen werden durch Variation des Abbremsfeldes (*retarding field*) auf eine konstante Passenergie  $E_P$ , abgebremst ( $E_{Kin} > E_P$ ) bzw. beschleunigt ( $E_{Kin} < E_P$ ). Dies hat nach Gl. (2.28a) eine konstante absolute Auflösung zur Folge, während die Empfindlichkeit

**Abbildung 2.29.:** Darstellung der Transmission  $K = \Delta F_0 \cdot \Delta \Omega_0 \cdot \Delta E_A$  des Leybold-Heraeus Analysesystems als Funktion der gemessenen kinetischen Energie  $E_{Kin}$  für die verschiedenen Operations-Modi (mit  $\Delta \Omega_0$ : Eingangswinkel-Parameter,  $\Delta F_0$ : Parameter für die betrachtete Probenfläche,  $E_T$ : Passenergie). [92]  
Bei niedriger kinetischer Energie  $E_{Kin}$  im Modus  $\Delta E = \text{const.}$  ist die max. Transmission durch den Eingangswinkel des Linsensystems begrenzt.

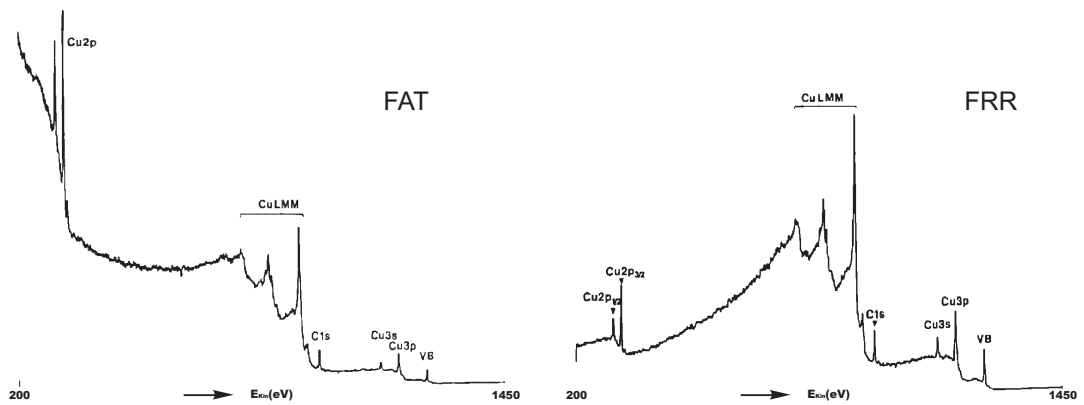


nach Gl. (2.29a) mit steigender kinetischer Energie abnimmt. Die Energieauswahl erfolgt durch Variation des Abbremsfeldes.

Aufgrund der konstanten Analysatordurchtrittsenergie wird diese Methode auch mit CAE (engl.: *constant analyzer energy*)[94] bezeichnet. Des Weiteren ist auch die Bezeichnung FAT (*fixed analyzer transmission*)[56, 68, 91] gebräuchlich, wobei die Transmission  $K$  nach Gl. (2.29a) nicht konstant, sondern antiproportional zur kinetischen Energie  $E_{Kin}$  ist. Allerdings ist die Transmission im hemisphärischen Teil des Analysesystems nach Cross und Castle [91] (siehe Anhang A.3.3, Gl. A.2) konstant.

An dieser Stelle sei noch anzumerken, dass die Transmission im FAT-Modus in der Theorie nach Cross und Castle nur von den optischen Eigenschaften des Linsensystems abhängt (siehe Anhang A.3.3: Gl. (A.2) und Gl. (A.4b) mit  $E_p = \text{const.}$ ) und die Proportionalität der Transmission im FAT-Modus zu exakt  $E_{Kin}^{-1}$  nur bei idealen optischen Eigenschaften gilt. Die Eigenschaften des Linsensystems wiederum hängen von der jeweiligen Konstruktion ab und variieren mit dem Abbremsfaktor  $B$ . Dabei gilt für das Linsensystem näherungsweise eine Proportionalität zu  $E_{Kin}^{-x}$  mit  $x = 0..1$ . Je nach apparativem Aufbau ergeben sich nur bei Abbremsfaktoren in einem bestimmten Bereich optimale Transmissionseigenschaften und eine damit resultierende Proportionalität der Empfindlichkeit zu  $E_{Kin}^{-x}$  mit  $x \approx 1$  [69, 91, 94]. In der tatsächlichen Konstruktion spielen zudem noch weitere Details wie z.B. die Magnetfeldabschirmung oder auch Elektronenstreuungen im Analysator eine Rolle [90, 93].

Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 2.30 im FAT- ( $\Delta E = \text{const.}$ ) und FRR- ( $\Delta E/E = \text{const.}$ )



**Abbildung 2.30.:** Mit  $Mg\text{-}K_{\alpha}$ -Strahlung bei konstanter Analysatordurchtrittsenergie (links, FAT,  $\Delta E = \text{const.}$ ) und konstanter relativer Auflösung (rechts, FRR,  $\Delta E/E = \text{const.}$ ) gemessene Weitbereichsspektren (Energiebereich von 200 bis 1450 eV) einer Cu-Reinelementprobe (aus [68]).

Modus gemessene Übersichtsspektren einer Kupferprobe im Vergleich. Im FAT-Modus ist die Empfindlichkeit im niederenergetischen Bereich deutlich angehoben, im FRR-Modus sind die Verhältnisse umgekehrt.

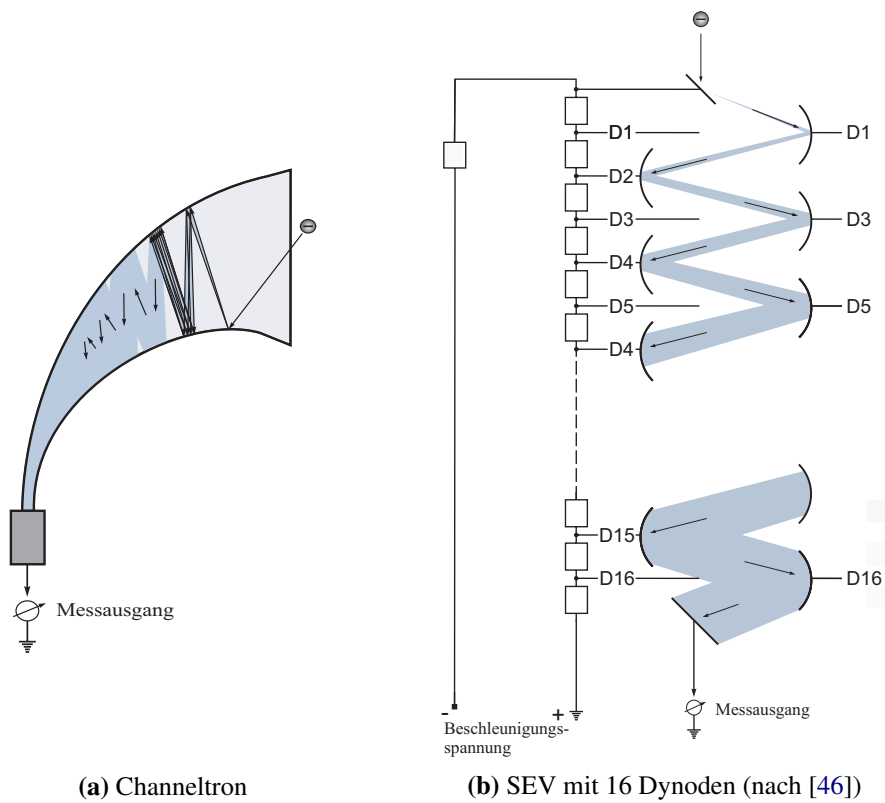
Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden, aufgrund der konstanten Halbwertsbreiten und der damit für die quantitative Auswertung geeigneten Signale, grundsätzlich im FAT-Modus ( $\Delta E = \text{const.}$ ) durchgeführt. Die Passenergie wurde mit  $E_p = 50$  eV gewählt, wodurch nach Abb. 2.29 ein absolutes Auflösungsvermögen des Analysators von  $E_A \sim 0,5$  eV resultiert.

### Detektion

Hinter der Austrittsöffnung befindet sich ein Elektronendetektor. Im einfachsten Fall ist dies ein Kollektor in Form eines Faraday-Käfigs oder eine ausgedehnte Elektrode zur direkten Strommessung. Aufgrund der geringen Elektronenströme wird das Signal über einen so genannten *Multiplier* linear proportional verstärkt.

Dieser *Multiplier* ist typischerweise ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), welcher aus einzelnen Dynoden [46] oder einem kontinuierlichen Kanal (*Channeltron*) [95] besteht (siehe Abb. 2.31).

Durch Zählen der Strompulse wird das Signal (pro selektierter Energie) als Intensität in so genannten *Counts* ausgegeben.



**Abbildung 2.31.:** Prinzip eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV): (a) – SEV mit kontinuierlichem Kanal, (b) – SEV mit 16 Dynoden. Durch Auftreffen eines Elektrons auf die Oberflächen werden zwei oder mehr Elektronen ausgelöst. Es kommt zu einer kaskadenartigen Verstärkung üblicherweise um Faktoren von  $10^5 - 10^7$ .

## 2.2. Thermische Analyse

Der Begriff „Thermische Analyse (TA)“ ist nach DIN 51 005 definiert als: „Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist.“ [96]

Klassische, in der chemischen Analytik gebräuchliche und im Rahmen dieser Arbeit genutzte Methoden sind die Thermogravimetrie (TG), Differenzthermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalometrie (engl.: *Differential Scanning Calometrie*, DSC). Diese werden im Folgenden kurz erläutert, detaillierte Erklärungen gibt z.B. [96]. Zuvor wird zudem die üblicherweise in der Oberflächenanalytik gebräuchliche und im Rahmen dieser Arbeit genutzte Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) erläutert.

### 2.2.1. Thermodesorptionsspektroskopie - TDS

Bei der *Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)* oder auch *temperaturprogrammierten Desorption (TPD)* werden durch thermische Anregung desorbierte Atome bzw. Moleküle temperaturabhängig detektiert. Das Prinzip dieser thermischen Desorption von auf Oberflächen adsorbierten Teilchen wurde 1916 von Langmuir eingeführt [97]. Die Detektion der desorbierten Gasteilchen kann dabei auf verschiedene Weise stattfinden (z.B. FID<sup>\*1</sup>, WLD<sup>\*2</sup>). In UHV-Anlagen erfolgt die Detektion der Desorbate häufig durch Massenspektrometrie (MS). Messungen unter Vakuumbedingungen mit massenspektroskopischer Analyse werden als TDS bezeichnet.

Üblicherweise wird bei einem TD-Experiment in einem ersten Schritt die Oberfläche von adsorbierten Teilchen gereinigt. Anschließend wird definiert ein Testgas (z.B. CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) auf der Oberfläche adsorbiert und daraufhin dessen thermische Desorption bei einer linearen Temperaturrampe beobachtet.

Bei der Untersuchung des Zersetzungsprozesses der Precursoren wurde eine Variante dieses Ablaufes verwendet. Der auf der Oberfläche aufgetragene Precursor wurde mit einer Temperaturrampe thermisch zersetzt. Dabei wurde die Desorption der bei der Reaktion entstehenden Gasteilchen temperatur- und masseabhängig detektiert (thermische Analyse).

#### 2.2.1.1. Grundlagen der Thermodesorption

Anhand von TD-Spektren der Desorption adsorbierter Teilchen sind verschiedene Informationen über Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat zugänglich. Verschiedene Adsorptionszustände besitzen unterschiedliche Energien. Dadurch resultieren Signale bei verschiedenen Desorptionstemperaturen (Desorptionsenergien). Des Weiteren kann unter günstigen

---

\*1 Flammen-Ionisations-Detektor

\*2 Wärme-Leitfähigkeits-Detektor

Umständen die Reaktionsordnung der Desorption abgeleitet werden. Diese Information kann wiederum Hinweise auf die Art der Adsorption geben. Die Auswertung der Daten basiert auf der Polanyi-Wigner-Gleichung (s.u. Gl. 2.34). [98–101]

Die Adsorption des entsprechenden Testgases erfolgt auf einer reinen Oberfläche bei einer Temperatur, bei der noch keine nennenswerte Desorption stattfindet. Die Teilchendosis  $D$ , welcher eine Oberfläche ausgesetzt war, ergibt sich aus der Zeit  $t$  und dem Partialdruck  $p$  des eingesetzten Testgases:

$$D = p \cdot t \quad (2.30)$$

Die Teilchendosis wird in der Oberflächenchemie üblicherweise in der Einheit  $L$  (*Langmuir*) angegeben. Die Dosis 1 L gibt den Druck  $p$  und die Zeit  $t$ , „die etwa gerade ausreicht um eine reine Oberfläche mit einer Adsorptionsschicht zu bedecken, falls jedes auftreffende Teilchen adsorbiert wird“ [99]. Sie ist definiert als:

$$1 \text{ L} = 1 \text{ Torr}^* \cdot 10^{-6} \text{ s} \approx 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s} \quad (2.31)$$

Die Desorption des Adsorbats erfolgt durch Energiezufuhr in Form von Wärme in zeitlicher Abhängigkeit ( $\beta = dT/dt$ , Heizrate). Bei ausreichend hohen Saugleistungen können Readsorptionsprozesse während der Desorption ausgeschlossen werden. Die Fläche unter der TD-Kurve ist dann proportional zur Anzahl desorbierter Teilchen. Zur Auswertung werden entsprechende Bedingungen angenommen.

Die Oberflächenbedeckung  $\Theta$  zum Zeitpunkt  $t$  ist abhängig von der Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  und der Anzahl desorbierter Teilchen. Der Bedeckungsgrad  $\Theta$  beschreibt dabei das Verhältnis adsorbierter Teilchen zur Anzahl verfügbarer Adsorptionsplätze (in Monolagen). Die Desorptionsrate  $r_{des}$  beschreibt die Änderung der Oberflächenbedeckung  $\Theta$  mit der Zeit  $t$ . Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz der Desorption einer Spezies lautet entsprechend [100]:

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_{des} \cdot \Theta^n \quad (2.32)$$

mit

$k_{des}$  : Geschwindigkeitskonstante der Desorption

$n$  : Reaktionsordnung der Desorption

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{des}$  ist nach Arrhenius temperaturabhängig. Bei der Desorption wird dabei die Standardreaktionskonstante  $k_0$  mit dem Frequenzfaktor  $\nu$  ersetzt:

---

\*1 Druckeinheit *Torr*: statischer Druck einer 1 mm hohen Quecksilbersäule, der Standarddruck (1013,25 hPa) entspricht 760 mmHg/Torr. In SI-Einheiten umgerechnet entspricht 1 Torr  $\approx$  1,33322 hPa.

$$k_{des} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,des}}{R \cdot T}\right) = v \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,des}}{R \cdot T}\right) \quad (2.33)$$

mit

- $E_a$  : Aktivierungsenergie
- $R$  : Universelle Gaskonstante
- $T$  : Oberflächentemperatur

Setzt man die Arrhenius-Gleichung (Gl. 2.33) in die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (Gl. 2.32) ein, so erhält man die Polanyi-Wigner-Gleichung. Die Polanyi-Wigner-Gleichung beschreibt allgemein die Geschwindigkeit eines chemischen Prozesses. Für die Desorption lautet sie [100, 101]:

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = v_n(\Theta) \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,des}(\Theta)}{R \cdot T}\right) \quad (2.34)$$

mit  $v_n$  : Frequenzfaktor / Prä-exponentieller Faktor des Prozesses der Reaktionsordnung  $n$

Mit der Heizrate  $\beta = dT/dt$  lässt sich die Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur beschreiben:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = -\frac{d\Theta}{dT} \beta \quad (2.35)$$

$$\frac{d\Theta}{dT} = \frac{k_{des}(\Theta)}{\beta} \cdot \Theta^n \quad (2.36)$$

$$= \frac{v_n(\Theta)}{\beta} \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,des}(\Theta)}{R \cdot T}\right) \quad (2.37)$$

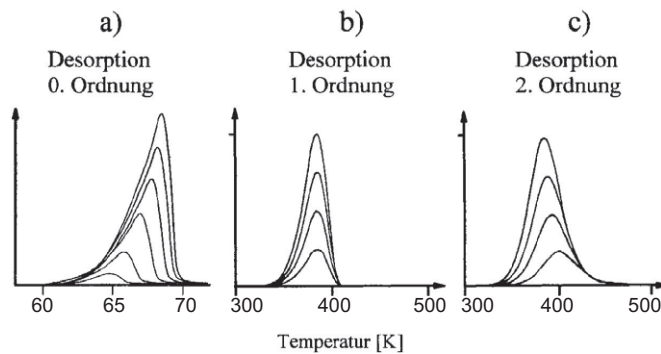
Eine allgemeingültige Lösung dieser Differentialgleichung ist jedoch nicht möglich, da Desorptionsenergie  $E_{a,des}$ , prä-exponentieller Faktor  $v_n$  und auch die Desorptionsordnung  $n$  vom Bedeckungsgrad  $\Theta$  abhängig sein können. Verschiedene Lösungsansätze sind z.B. in [102] diskutiert.

Ein einfacher Lösungsansatz, der von Redhead [103] verwendet wird, nimmt in erster Näherung an, dass die Desorptionsparameter  $E_{a,des}$  und  $v_n$  äquivalenter Oberflächenplätze bedeckungsunabhängig sind. Es werden somit keine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen berücksichtigt.

Damit gilt folgende Polanyi-Wigner-Geschwindigkeitsgleichung für den temperaturabhängigen Verlauf der Desorption eines Adsorptionszustandes:

$$r_{des,T} = -\frac{d\Theta}{dT} = \frac{v_n}{\beta} \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,des}}{R \cdot T}\right) \quad (2.38)$$

Mit dieser Näherung ist in TD-Spektren bei einer linearen Temperaturrampe die Lage des Maximums  $T_{max}$  einer Desorption  $n$ -ter Ordnung mit  $n \neq 1$  vom Anfangsbedeckungsgrad und



**Abbildung 2.32.:** TD-Spektren unterschiedlicher Bedeckung (aus [104])

a) Experimentelle TD-Spektren der Desorption 0. Ordnung von Xe/Ni(100) [105]

b) Berechnete TD-Spektren der Desorption 1. Ordnung für  $E_{a,Des} = 104,6$  kJ/mol [106]

c) Berechnete TD-Spektren der Desorption 2. Ordnung für  $E_{a,Des} = 104,6$  kJ/mol [106]

der Heizrate abhängig. Bei einer Desorption erster Ordnung ( $n = 1$ ) ist die Lage des Maximums  $T_{max}$  dagegen nur abhängig von der Heizrate  $\beta$ .

Anhand der Desorptionsverläufe unterschiedlicher Anfangsbedeckungen bei konstanter Heizrate kann daher auf die Desorptionsordnung geschlossen werden (vgl. Abb. 2.32).

**Desorption nullter Ordnung** Von einer Desorption nullter Ordnung spricht man bei der Ablösung von Multilagen. Die Desorptionsgeschwindigkeit ist dabei unabhängig vom Bedeckungsgrad  $\Theta$  [100]. Die Polanyi-Wigner-Gleichung lautet:

$$-\frac{d\Theta}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot k_{des} = \frac{1}{\beta} \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,des}}{R \cdot T}\right) \quad (2.39)$$

Der Verlauf dieser Desorptionskurve entspricht einem Arrhenius-Graphen. Sind sämtliche Teilchen von der Oberfläche desorbiert, fällt die Desorptionskurve im Idealfall direkt auf Null. Die Desorptionskurven unterschiedlicher Bedeckung weisen daher eine gemeinsame Anstiegsflanke auf und die Lage des Maximums ist abhängig von der Gesamtanzahl an adsorbierten Teilchen (Anfangsbedeckungsgrad  $\Theta_0$ ) und verschiebt sich mit steigender Bedeckung  $\Theta_0$  zu höheren Temperaturen [107] (vgl. Abb. 2.32a).

Aktivierungsenergie  $E_{a,des}$  und Frequenzfaktor  $v_0$  können mit einem Arrhenius-Plot durch Auftragung von  $\ln\left(\frac{d\Theta}{dT}\right)$  gegen  $\frac{1}{T}$  aus Steigung und Achsenabschnitt ermittelt werden.

$$\ln\left|\frac{d\Theta}{dT}\right| = \frac{1}{T} \cdot \frac{-E_{a,des}}{R} + \ln\left(\frac{v_0}{\beta}\right) \quad (2.40)$$

**Desorption erster Ordnung** Bei einer Desorption erster Ordnung ( $n = 1$ ) ist der Bruch der Adsorbat-Substrat-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Teilchen desorbieren in derselben Form, in der sie auch adsorbiert vorliegen. Unter Ausschluss von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen ist die Desorptionsgeschwindigkeit von äquivalenten Oberflächenplätzen damit unabhängig vom Bedeckungsgrad.



Die resultierende Signalform ist in der Regel asymmetrisch zum Desorptionsmaximum, die Desorptionskurve fällt nach langsamen Ansteigen schneller wieder ab [103] (siehe Abb. 2.32b). Am Maximum erhält man aus der Bedingung, dass die Ableitung von Gleichung (2.38) gleich Null ist, folgenden Zusammenhang [103]:

$$\frac{E_{a,des}}{RT_{max}^2} = \frac{\nu_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{a,des}}{RT_{max}}\right) \quad (2.41)$$

mit  $T_{max}$  : Temperatur des Maximums der Desorptionskurve  
 $\Theta_{T_{max}}$  : Bedeckungsgrad am Desorptionsmaximum

Die Desorptionsenergie kann unter Variation der Heizrate  $\beta$  durch Auftragung von  $\ln\left(\frac{T_{max}^2}{\beta}\right)$  gegen  $\frac{1}{T_{max}}\beta$  aus der Steigung bestimmt werden. Aus Gl. (2.41) ergibt sich dabei folgender Zusammenhang:

$$\ln\left(\frac{T_{max}^2}{\beta}\right) = \frac{E_{a,des}}{R} \frac{1}{T_{max}} \ln\left(-\frac{E_{a,des}}{\nu_1 R}\right) \quad (2.42)$$

Der Frequenzfaktor kann bei bekannter Aktivierungsenergie durch Umformung von Gl. (2.41) ermittelt werden.

Eine einfachere Bestimmung der Aktivierungsenergie ermöglicht die Näherung von Redhead (Gl. 2.43). Damit kann die Aktivierungsenergie direkt aus der Temperatur des Desorptionsmaximums bestimmt werden. Als Näherungswert für  $\nu_1$  kann dabei  $10^{13}$  Hz angenommen werden. [103]

$$E_{a,des} = RT_{max} \cdot \left( \ln \frac{\nu_1 T_{max}}{\beta} - 3,64 \right) \quad (2.43)$$

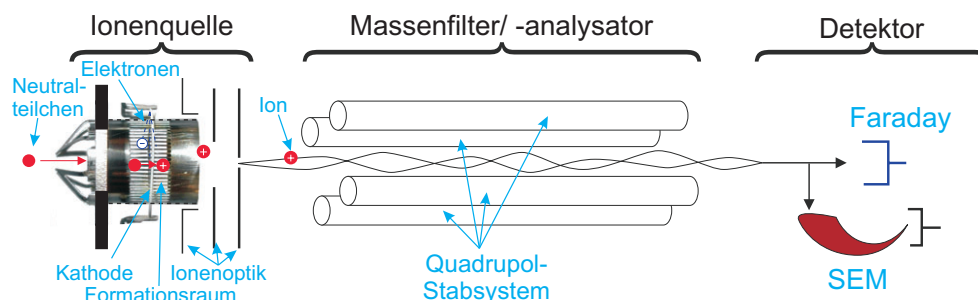
**Desorption zweiter Ordnung** Bei einer Desorption zweiter Ordnung ist die Rekombination zweier Adsorbatteilchen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies resultiert im allgemeinen aus einer dissoziativen Adsorption. Die Lage des Maximums ist abhängig vom Bedeckungsgrad und nimmt mit steigendem Anfangsbedeckungsgrad ab. Der Kurvenverlauf ist symmetrisch zum Desorptionsmaximum (Abb. 2.32). Es gilt folgende Gleichung [103]:

$$\frac{E_{a,des}}{RT_{max}^2} = \frac{\nu_2}{\beta} \cdot 2 \cdot \Theta_{T_{max}} \exp\left(\frac{-E_{a,des}}{RT_{max}}\right) \quad (2.44)$$

**Gebrochenzahlige Ordnung** Des Weiteren sind auch gebrochenzahlige Ordnungen möglich. Diese können z.B. bei der Desorption von Teilchen an Inselrändern zweidimensionaler Inseln auftreten. [108]

### 2.2.1.2. Quadrupol-Massenspektrometrie

In dieser Arbeit wurde zur Detektion der temperatur- und zeitabhängigen Desorbate ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) verwendet. Abb. 2.33 zeigt schematisch den Aufbau des Quadrupol-Massenspektrometers.



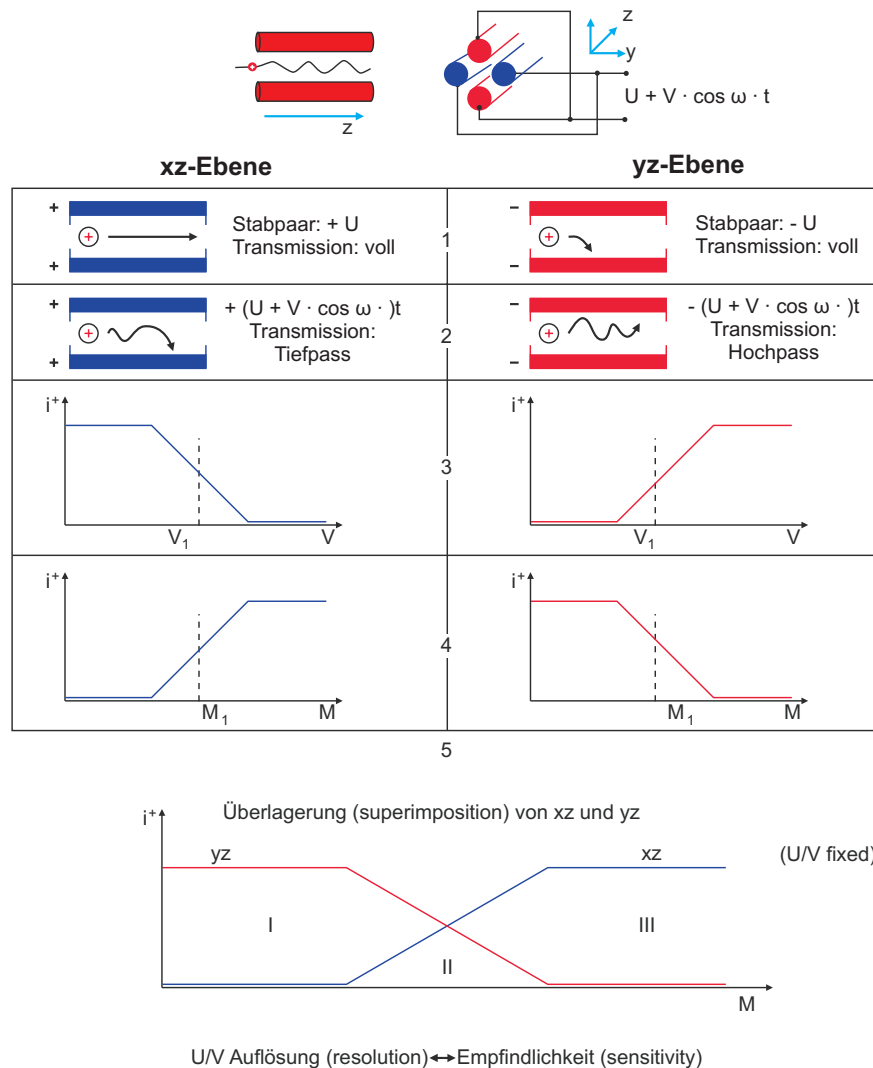
**Abbildung 2.33.:** Aufbau des verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers Pfeiffer Prisma™ QMS 200 M2.

In der Ionenquelle werden die zu detektierenden Teilchen durch Elektronenbeschuss aus einem Filament (Kathode) stoßionisiert. Anschließend erfolgt in einem hochfrequenten Quadrupolfeld zwischen vier Stabelektroden die Massenfilterung. Die ionisierten Teilchen werden dabei nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis  $m/z$  getrennt. Die Detektion erfolgt über einen Faraday-Becher oder verstärkt mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEM) als elektrischer Strompuls.

**Ionenquelle** Eintretende Neutralteilchen werden durch die von der Kathode emittierten und durch Anlegen einer Spannung (Ionisierungsenergie) in den Formationsraum beschleunigten Elektronen stoßionisiert. Die erzeugten Ionen werden anschließend durch die Ionen-Optik mittels elektrischer Felder auf die Eintrittsöffnung des Analysators fokussiert. Neutralteilchen werden durch die Vakuumpumpen entfernt (vgl. Abb. 2.33).

**Quadrupol-Massenfilter** Der Quadrupol-Massenanalysator wurde von Paul *et al.* [109–112] entwickelt. Paul wurde 1989 für seine Arbeiten mit dem Physik-Nobelpreis ausgezeichnet [113]. In einem Quadrupol-Massenfilter werden geladene Teilchen längs zur Achse der Elektroden durch elektrische Felder zur Oszillation zur Achse angeregt. Dabei liegt am Quadrupol ein kombiniertes Gleichspannung-Wechselspannungs-Feld zwischen zwei Stabpaaren an (vgl. Abb. 2.34). Die Schwingungen der geladenen Teilchen durch das Hochfrequenzfeld sind  $m/z$ -abhängig. Nur Teilchen mit einem zu den elektrischen Feldern passenden  $m/z$ -Verhältnis können den Filter passieren. Detailliertere Beschreibungen sowie Bewegungsgleichungen der im Quadrupol-Feld eingeschlossenen Teilchen finden sich z.B. in [114, 115].

**Detektor** Die Aufzeichnung des Detektorsignals erfolgt üblicherweise als Ionenstrompuls. Bei der Detektion kann je nach Druckbereich wahlweise das Signal eines Faraday-Detektors oder ein



**Abbildung 2.34.:** Prinzip eines Quadrupolfeld-Massenfilters. (nach [114])

1. An den Stabelektroden liegt nur eine Gleichspannung  $U$  an. **xz-Ebene:** positives Ion spürt abstoßendes Potential und kann den Massefilter passieren. **yz-Ebene:** positives Ion wird an Stabelektrode angezogen und neutralisiert, kann den Massefilter nicht passieren.
2. Überlagerte, hochfrequente Wechselspannung mit Amplitude  $V$ . **xz-Ebene:** mit wachsendem  $V$  wachsende Schwingungen des Ions bis zur Neutralisierung, sog. Tiefpass. **yz-Ebene:** mit wachsendem  $V$  abnehmende Schwingungen des Ions, sog. Hochpass. Ionen, deren Maximalamplitude kleiner als der halbe Stababstand ist, können den Filter passieren.
3. Für ein festes  $M=m/z$ -Verhältnis gilt : **xz-Ebene:**  $V < V_1$  kann passieren,  $V > V_1$  wird unterdrückt. **yz-Ebene:**  $V > V_1$  kann passieren,  $V < V_1$  wird unterdrückt.
4. Für ein festes  $U/V$ -Verhältnis gilt : **xz-Ebene:**  $M > M_1$  kann passieren,  $M < M_1$  wird unterdrückt. **yz-Ebene:**  $M < M_1$  kann passieren,  $M > M_1$  wird unterdrückt.
5. Aus der Kombination der beiden Ebenen für ein festes  $U/V$ -Verhältnis gilt für den Ionenstrom  $i^+$ : **Bereich I + III:** Ionen können das Stabsystem nicht passieren. **Bereich II:** Transmissionsfaktor für ein  $m/z$ -Verhältnis wird durch  $U/V$ -Verhältnis bestimmt. Es ergibt sich immer eine Kompromiss zwischen hoher Auflösung oder hoher Empfindlichkeit.

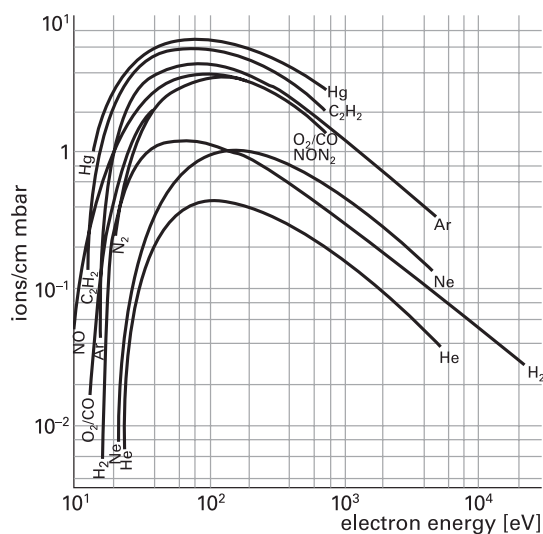
mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, engl. SEM) mit kontinuierlichem Kanal (sog. Channeltron oder C-SEM) verstärktes Signal aufgezeichnet werden. Beim Channeltron-Detektor wird dabei durch eine sog. Konversionselektrode ein Elektronenstrom aus den auftreffenden Ionen generiert. Die prinzipielle Funktionsweise der Verstärkung mit einem SEV wurde bereits in Abschnitt 2.1.5.2 (anhand von Abb. 2.31) erläutert.

### 2.2.1.3. Grundlagen zur Auswertung der Massenspektroskopie

#### Elektronenstoß-Ionisierung

Die Ionisierung der Neutralteilchen ist bei der Massenspektroskopie von elementarer Bedeutung und hat erheblichen Einfluss auf die Struktur der Spektren. Je nach analytischem Aufbau und Zweck sind verschiedene Ionisationsverfahren gebräuchlich (bspw. Glimmentladungsionisation (GDI, GD-MS), Ionenbeschuss (SIMS), Elektronen-Spray-Ionisation (ESI-MS), Feldionisation (FI-MS), Vakuum-UV-Photo-Ionisation, Laser-(Photo-)Ionisation (LI, MALDI-MS) und weitere, siehe gängige Lehrbücher). In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Ionisierung durch Elektronenstoß-Ionisation (engl.: *electron impact*, Abk. *EI*).

Bei der Elektronenstoß-Ionisation werden Teilchen durch Energieübertragung von niederenergetischen Elektronen ionisiert. Dabei werden einfach und mehrfach positiv geladene Ionen erzeugt. Charakteristische Größen für die Stoßionisation sind die benötigte Mindestenergie (Ionisationsschwelle) sowie die Ionisierungswahrscheinlichkeit (Wirkungsquerschnitt) der zu ionisierenden Teilchen. Der Wirkungsquerschnitt ist abhängig von der Elektronenenergie. Je nach Teilchen nimmt die Zahl gebildeter Ionen nach Erreichen der Ionisationsschwelle mit steigender Energie schnell zu, erreicht ein Maximum im Bereich von 50-150 eV und fällt dann langsam wieder ab (vgl. Abb. 2.35). Üblicherweise werden Elektronenenergien von 60 bis 100 eV verwendet (sog. Normalspektren).



**Abbildung 2.35.:** Ionisation durch Elektronenstoß in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. [114]

### Fragmentierung / qualitative Analyse

Aufgrund überschüssig deponierter Energie bei der Ionisation kommt es zu einem Zerfallen der Ionen. Der Zerfall des zunächst gebildeten sog. Mutterions ist dabei je nach eingebrachter Energie charakteristisch. Dabei gebildete Bruchstücke können zudem mit weiteren vorhandenen einfach und mehrfach geladenen Ionen oder Teilchen kombinieren. Eine weitere Verteilung der detektierten  $m/z$ -Verhältnisse resultiert aus der charakteristischen Isotopenverteilung der Elemente. Die daraus insgesamt resultierende Massenverteilung im Spektrum, die sog. Fragmentierung (eng: *fractal pattern*), kann aufgrund der charakteristischen Eigenschaften zur qualitativen Analyse genutzt werden.

In der chemischen Analyse wird üblicherweise mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV gearbeitet. Die Fragmentierung organischer und anorganischer Substanzen ist daher vor allem bei dieser sog. Fragmentierungsenergie in der Literatur tabelliert [116]. In UHV-Anlagen wird für die QMS-Restgasanalyse häufig eine Ionisierungsenergie von 90 eV verwendet [114]. Abb. 2.36 zeigt ein Beispielspektrum.

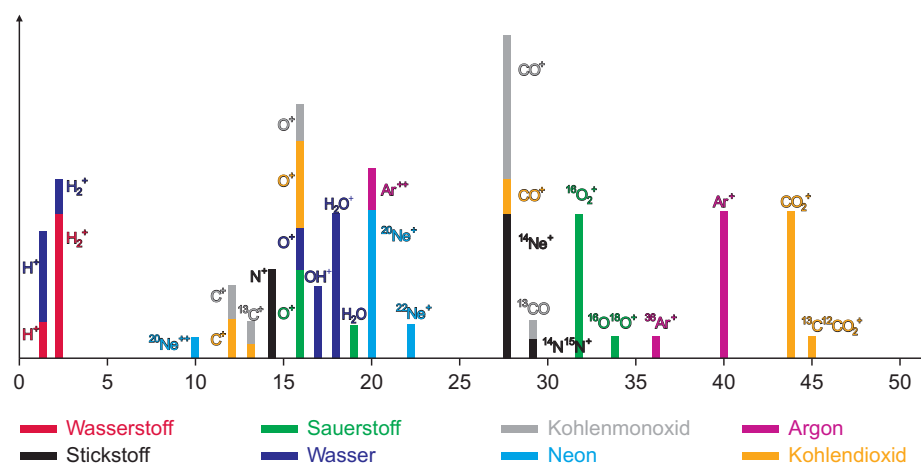


Abbildung 2.36.: Spektrum eines Gasgemisches bei 90 eV Ionisierungsenergie (aus [114]).

### Quantitative Analyse

Die Intensität der Signale bei der Massenspektroskopie hängt von experimentellen Parametern wie der Ionisierungsausbeute sowie der masseabhängigen Transmission und Verstärkungsfunktion des Detektors ab und bietet häufig eine hohe Nachweisempfindlichkeit. Die Ionisierungsausbeute hängt dabei probenspezifisch und nicht linear von Parametern wie z.B. der chemischen Umgebung sowie den Ionisierungsparametern ab. Insbesondere der sog. „Matrix-Effekt“, d.h. die Abhängigkeit der Ionenausbeute von der chemischen Umgebung und den Ionisierungsparametern, macht eine quantitative Bestimmung in der Praxis schwierig. Üblicherweise werden daher relative Ionenströme (von Proben ähnlicher Zusammensetzung) verglichen.

## 2.2.2. TG/DTA und DSC

### 2.2.2.1. Thermo-Gravimetrie (TG)

Bei der Thermogravimetrie (TG) oder auch thermogravimetrischen Analyse (TGA) werden temperatur- und zeitabhängige Masseänderungen einer Probe während eines Temperaturprogramms in definierter Atmosphäre mit einer sog. Thermowaage (Abb. 2.37) erfasst.

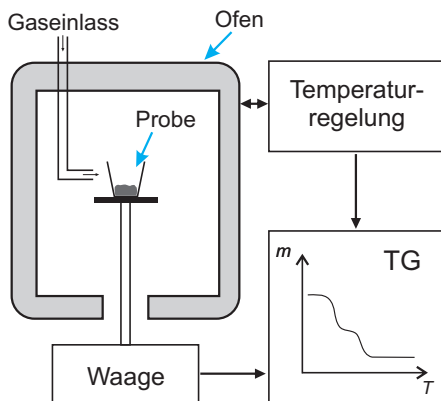


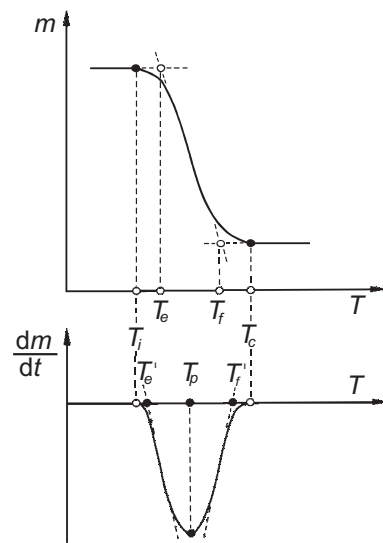
Abbildung 2.37.: Schematischer Aufbau einer Thermowaage.

Eine Probe befindet sich in einem inerten Tiegel auf einer empfindlichen Waage in einem geregelten Ofen (Abb. 2.37). Mit der Temperaturregelung wird die Ofentemperatur je nach gewähltem Temperaturprogramm  $T=f(t)$  gesteuert. Dabei wird die Probenmasse  $m$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und Zeit  $t$  aufgezeichnet. Das Temperaturprogramm kann dabei unterschiedlich ausgelegt werden, z.B.: linearer, isothermer oder stufenweise isothermer Temperatur-Zeit-Verlauf (vgl. [96, Abb.4.2]). Üblicherweise wird eine lineare Temperaturrampe mit konstanter Heizrate  $\beta = dT/dt$  angewendet.

Eine Masseänderung der Probe resultiert aus der Abgabe flüchtiger Komponenten an die Umgebung, z.B. durch Verdampfen oder Zersetzung, oder durch Reaktion mit der Umgebung (z.B. Oxidation). Generell wird häufig in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet, wobei auch hierbei die Probenreaktionen, durch z.B. Wärmeübertragung sowie durch Konzentrationsänderungen der flüchtigen Komponente, beeinflusst werden können. Die flüchtigen Komponenten werden durch Umspülen mit dem Inertgas aus dem Probenraum entfernt. Druck und Strömungsgeschwindigkeit sowie Art des Gases spielen daher eine wichtige Rolle.

Die Darstellung der resultierenden Messdaten erfolgt üblicherweise als sog. *TG-Kurve*, bei der die Probenmasse  $m$  gegen die Temperatur  $T$ , oder als sog. *DTG-Kurve*, bei der die Masseänderung mit der Zeit  $dm/dt$  gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen ist (vgl. Abb. 2.38). Charakteristische Temperaturen entsprechender Kurven sind Abb. 2.38 zu entnehmen.

Die Auswertung entsprechender Messungen kann bei einer Zersetzung anhand des Masseverlustes erfolgen, indem man den Anteil des Verlustes am molaren Gewicht bestimmt. Unter Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Probe sind damit Rückschlüsse auf den Verlauf der Zersetzung möglich.

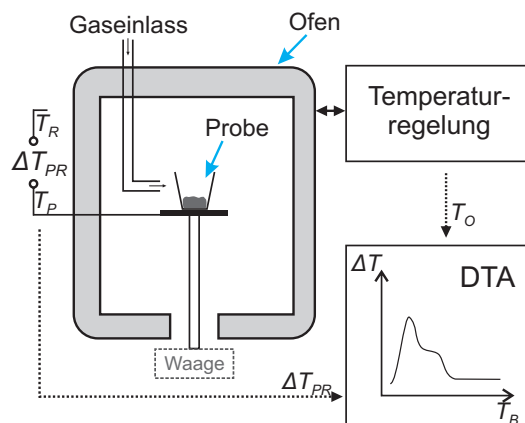


**Abbildung 2.38.:** TG-Kurve (oben) und daraus abgeleitete DTG-Kurve (unten). Aus den jeweiligen Darstellungen lassen sich charakteristische Temperaturen ermitteln:  $T_i$  und  $T_c$  - Temperatur der ersten und der letzten erkennbaren Masseänderung,  $T_e$  und  $T_f$  - aus TG-Kurve extrapolierte Anfangs- und Endtemperatur,  $T'_e$  und  $T'_f$  - aus DTG-Kurve extrapolierte Anfangs- und Endtemperatur,  $T_p$  - Signalmaximum-Temperatur. (nach [96])

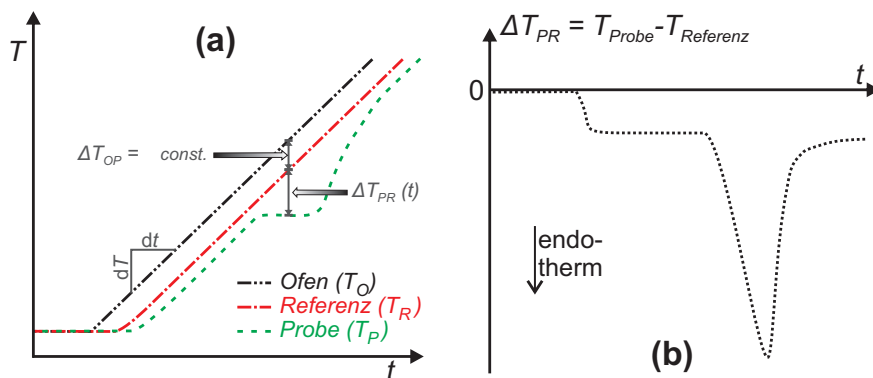
### 2.2.2.2. Differenz-Thermo-Analyse (DTA)

Die Differenz-Thermo-Analyse (DTA) erfasst die Änderung der Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenz  $\Delta T_{PR}$  temperatur- und zeitabhängig. Damit können Umwandlungsreaktionen anhand der Änderungen der Wärmekapazität bzw. aufgrund der Abgabe oder Aufnahme von Wärmeenergie einer Probe erkannt werden. Diese Methode ist somit eng verwandt mit der Dynamischen Differenzkalometrie (DSC, Kap. 2.2.2.3).

Je nach Bauart des Meßsystems wird die Referenztemperatur unterschiedlich erfasst (vgl. [96]). Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur kombiniert die DTA-Messung mit der TG-Messung. Dazu wird die Temperatur der Probe  $T_P$  während der TG-Messung aufgezeichnet und anschließend mit einer gespeicherten Referenzmessung ( $T_R$ ) beim selben Temperaturverlauf verglichen. Als Referenz wurde üblicherweise die Temperaturänderung des Leertiegels verwendet. Diese Methode wird auch als *Simultane* Differenz-Thermo-Analyse (SDTA) bezeichnet. Abb. 2.39 zeigt schematisch den Aufbau.



**Abbildung 2.39.:** Schematischer Aufbau der Differenz-Thermo-Analyse einer kombinierten TG/DTA-Apparatur.



**Abbildung 2.40.:** (a) Schematische DTA oder Wärmestrom-DSC Temperatur-Zeit-Verläufe beim Schmelzen einer reinen Substanz mit der linearen Heizrate  $\beta = dT/dt$ . (b) Entsprechende gegen die Zeit aufgetragene DTA-Kurve. (nach [96, 117])

Die Temperaturdifferenz in DTA-Spektren ist nach [96] definiert als:

$$\Delta T(T_B) = \Delta T_{PR}(T_B) = T_P(T_B) - T_R(T_B) \quad (2.45)$$

Die Auftragung der Temperaturdifferenz  $\Delta T_{PR}$  erfolgt gegen die Zeit  $t$  oder gegen die von der Heizrate  $\beta(t)$  abhängige Bezugstemperatur  $T_B$  (Ofentemperatur  $T_O$  oder Referenz-Temperatur  $T_R$ ). Abb. 2.40 zeigt schematisch entsprechende Temperatur-Zeit-Verläufe bei einer linearen Temperaturrampe ( $\beta = const.$ ).

Aufgrund leicht unterschiedlicher Wärmekapazitäten  $C_P$  zwischen Referenzprobe und Probe (vgl.  $T_R$  und  $T_P$  in Abb. 2.40a) resultiert eine systematische Abweichung der Temperaturdifferenz  $\Delta T_{PR}$  von „0“ nach Initiierung der Temperaturrampe (vgl. Abb. 2.40b).

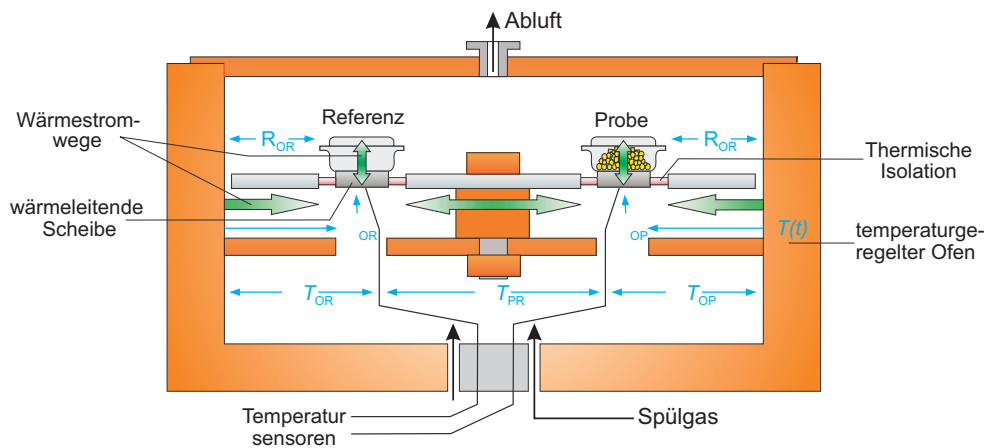
In der Darstellung von DTA-Kurven resultieren bei Auftragung von  $\Delta T = +\Delta T_{PR}$  (vgl. Gl. 2.45) auf der x-Achse (siehe Abb. 2.40b) endotherme Signale als Minimum und exotherme Signale als Maximum (ICTA-Empfehlung [96]). Bei Auftragung von  $\Delta T = -\Delta T_{PR}$  auf der x-Achse ergeben exotherme Signale Minima und endotherme Signale Maxima (DIN 51005-Empfehlung [96]). Daher wird üblicherweise die „endo“- bzw. „exo“-Richtung in Spektren angegeben.

### 2.2.2.3. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK, engl.: DSC) ist eng verwandt mit der Differenz-Thermo-Analyse (DTA). Sowohl bei der DTA als auch bei der DSC werden enthalpische Effekte beobachtet. Im Gegensatz zur DTA wird jedoch die zugeführte Wärmeenergie zwischen Probe und Referenz ermittelt. Damit können die Wärmeumsätze von Umwandlungen und Reaktion quantifiziert werden.

Es gibt prinzipiell zwei verschiedene, technische Meßprinzipien bei der dynamischen Differenzkalorimetrie, die sog. Wärmestrom-DSC und die Leistungskompensierende-DSC.





**Abbildung 2.41.:** Schematischer Aufbau der Netzsch 204 Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter-Messzelle mit Scheibenmesssystem (nach [96, 118]).

$R_i$ : thermischer Widerstand,  $\Phi_i$ : Wärmestrom,  $\Delta T_i$  Temperaturdifferenz,  $i$ - Index  $O$  - Ofen,  $P$  - Probe,  $R$  - Referenz

Bei der leistungskompensierenden Differenzkalorimetrie werden die Proben einzeln beheizt und die individuelle Heizleistung so geregelt, dass sich ihre jeweilige Temperatur mit der vorgewählten Heizrampe ändert. Dabei werden die benötigten Heizleistungen aufgezeichnet und die Differenz der Heizleistungen gegen die Temperatur  $T$  oder Zeit  $t$  aufgetragen. Dieses Meßprinzip wird auch als Leistungs-DSC, *Differential Power Scanning Calorimeter* (DPSC) oder Power-Compensation-DSC bezeichnet.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Differenzkalorimeter handelt es sich dagegen um ein sog. Wärmestrom-Differenzkalorimeter. Bei diesem Aufbau wird, wie bei der DTA, die Temperaturdifferenz  $\Delta T_{PR}$  als Messgröße genutzt. Allerdings ist bei der DSC eine definierte, quantifizierbare Proportionalität des Wärmestroms zur Temperaturdifferenz gegeben (vgl. Gl. 2.46 und Anhang A.5.1).

Für die DSC gelten daher erweiterte konstruktive Anforderungen im Vergleich zur DTA. Es werden definierte Wärmestromwege benötigt, das Gerät muss einen stationären Wärmestromzustand erreichen und nur von der Temperatur abhängige thermophysikalische Eigenschaften aufweisen. Die Probe darf dabei nur eine kleine Störung dieses stationären Wärmestromzustandes des Gerätes darstellen, d.h. die Wärmeströme im stationären Zustand müssen viel größer als die vorkommenden Reaktionswärmeströme sein. Daraus resultiert, dass  $\Delta T_{PR}$  klein gegenüber  $\Delta T_{OR}$  bzw.  $\Delta T_{OP}$  ist.  $\Delta T_{PR}$  muss daher sehr empfindlich gemessen werden. [96, 117]

Diese Methode findet man auch unter den Bezeichnungen Wärmestrom-DSC, Wärmeleitungs-DSC, *Heat-Flux-DSC* oder *Differential Temperature Scanning Calorimetrie* (DTSC). Abb. 2.41 zeigt schematisch den Aufbau der hier verwendeten DSC-Messzelle.

Bei diesem Messaufbau werden die gleichmäßigen Wärmeströme  $\Phi$  an Probe und Referenz abgegeben ( $\Phi_{OP}$ ,  $\Phi_{OR}$ , Abb. 2.41). Als Referenzprobe wird dabei entweder eine Substanz

ähnlicher Masse und Wärmekapazität wie die Probe, ohne Phasenumwandlung im betrachteten Temperaturbereich, oder ein leerer Probeniegel verwendet.

Durch Reaktionen oder Umwandlungen der Probe ergibt sich ein zusätzlicher Wärmestrom  $\Phi_r$  durch die aufgenommene oder abgegebene Reaktionswärme. Dies führt zu einer Änderung der Proben temperatur. Aus der resultierenden Temperaturdifferenz  $\Delta T_{PR}$  zwischen Probe und Referenz kann der Wärmestrom  $\Phi_r$  bestimmt werden. Es gilt [96]:

$$\Phi_r = \frac{dq_r}{dt} = -K(T) \cdot \Delta T_{PR}(T) \quad (2.46)$$

mit  $K$  : gerätespezifischer Proportionalitätsfaktor

Bei einem geschlossenen System und isobarer Prozessführung entspricht die Wärme  $q_r$  dem Enthalpieunterschied einer Reaktion oder Umwandlung. Man erhält  $q_r$  durch Integration von Gl. (2.46).

Mit der Heizrate  $\beta$  resultiert aus Gl. (2.46):

$$dq_r = -K(T) \cdot \Delta T_{PR}(T) dt \quad (2.47)$$

$$= -K(T) \cdot \Delta T_{PR}(T) \frac{dT}{\beta} \quad (2.48)$$

Damit ergibt sich bei der Integration bei einer linearen Heizrate und unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von  $K$  im jeweiligen Temperaturintervall der Umwandlung oder Reaktion:

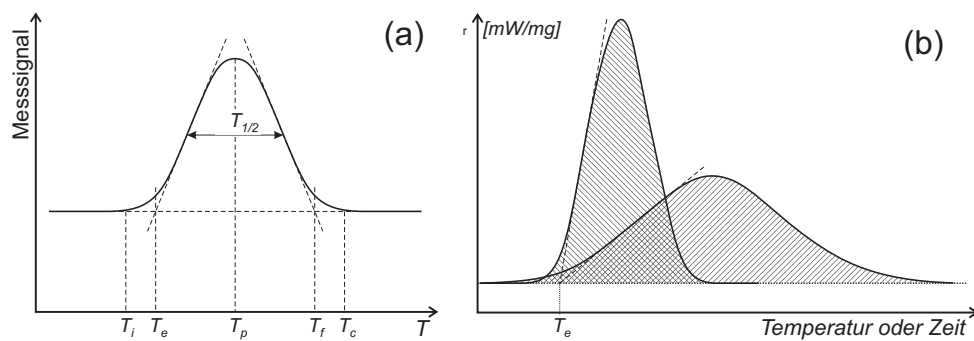
$$q_r = -\frac{K}{\beta} \cdot \int_{T_i}^{T_c} \Delta T_{PR} dt \quad (2.49)$$

Die Reaktions-/Umwandlungsenthalpie  $\Delta E$  folgt aus Gl. (2.49) mit  $q_r = \Delta H$  (unter Berücksichtigung der Probenmasse und Stoffmenge). Dies gilt streng genommen jedoch nur für ein geschlossenes System und bei konstantem Druck. Phasenumwandlungen ohne Masseänderung können dabei als näherungsweise geschlossenes System betrachtet werden. Entsteht eine flüchtige Komponente und ein daraus resultierender zusätzlicher Masse- und Wärmeverlust, so kann  $\Delta H$  nicht exakt bestimmt werden.

Der Proportionalitätsfaktor  $K$  (Kalibrierfaktor) wird durch eine Enthalpiekalibrierung mit Substanzen bekannter Umwandlungsenthalpie im untersuchten Temperaturbereich bestimmt. Die Kalibrierung ist für das in dieser Arbeit verwendete Gerät in Anhang A.5.2 gegeben.

Die Auftragung der Messdaten erfolgt analog zu den DTA-Messdaten (vgl. Abschnitt 2.2.2.2) gegen die Zeit oder Temperatur. Allerdings wird statt der gemessenen Temperaturdifferenz die Wärmestromdifferenz  $\Phi_r$  nach Gl. (2.46) verwendet. Ebenfalls wird meist die „endo“- oder „exo“-Richtung angegeben.

Signale in DSC-Messkurven weisen charakteristische Punkte auf (Abb. 2.42a). Für die Tem-



**Abbildung 2.42.:** (a) charakteristische Punkte eines DSC-Signals bei linearer Heizrate (analog zu Abb. 2.38) (b) schematische DSC-Signale bei unterschiedlichen Heizraten. Die Signalfäche ist proportional zur Umwandlungsenthalpie. (nach [96])

peraturkalibrierung (siehe Anhang A.5.2) ist vor allem die extrapolierte Anfangstemperatur  $T_e$ , die sog. *Onset*-Temperatur, wichtig. Die *Onset*-Temperatur  $T_e$  ist, im Gegensatz z.B. zur Signalmaximumtemperatur  $T_p$ , weitgehend unabhängig von der jeweils verwendeten Heizrate  $\beta$  (vgl. Abb. 2.42a) sowie Probenmenge. Als Umwandlungs- bzw. Reaktionstemperatur wird daher üblicherweise  $T_e$  angegeben.

Die Anfangs- und Endtemperatur  $T_i$  und  $T_c$  sind bei kalorimetrischen Messungen für die Sicherheit der Peakflächenbestimmung von Bedeutung (vgl. Gl 2.49). In der praktischen Durchführung ist zudem die Bestimmung einer sinnvollen Basislinie nötig, da reale Signale aufgrund verschiedener Effekte (siehe [96]) häufig nicht parallel zur x-Achse verlaufen.

Tabelle 2.6 fasst noch einmal kurz einige mittels DSC feststellbare Signale/Effekte und Ursachen zusammen.

Ursache	Signal/Effekt
Schmelzen, Verdampfen, Desorption, Adsorption, Zersetzung	„endo“
Kristallisieren, Adsorption, Oxidation (verbrennen)	„exo“
Änderung der Wärmekapazität $c_p$	Versatz der Kurve

**Tabelle 2.6.:** Einige mittels DSC feststellbare Ursachen und resultierende Signale/Effekte [119]

## 2.3. Elektronenstrahlgestützte, additive Abscheidung im Raster-Elektronen-Mikroskop

### 2.3.1. Electron Beam induced Deposition (EBiD)

Mikro- und Nano-Strukturen können mittels „top-down-Verfahren“ auf Oberflächen realisiert werden (siehe auch Kapitel 1), wobei die entsprechenden Strukturen mittels Photonen, Elektronen, Ionen oder Atomen und entsprechenden licht-, elektronen- oder teilchenempfindlichen Substraten gebildet werden. *Direktschreibende* Verfahren erlauben das direkte Erzeugen von Strukturen, meist unter Verwendung eines fokussierten Elektronen- oder Ionenstrahls durch serielles Abrastern der Oberfläche. Optimierte *elektronenstrahlgestützte*, direktschreibende Prozesse bei der *Resist*-basierenden Elektronenstrahlolithographie (*EBL, electron beam lithographie*) ermöglichen dabei beispielsweise die Erzeugung von Strukturen kleiner 10 nm. [1, 8, 9]

Die elektronenstrahlgestützte, *additive* Abscheidung von Material wird durch die sog. „Electron Beam induced Deposition“ (EBiD) ermöglicht. Die präzise Abscheidung erfolgt durch elektronenstrahlinduzierte Zersetzung eines geeigneten *Precursors* auf der Oberfläche. Die nichtflüchtigen Zersetzungsprodukte des *Precursors* werden dabei additiv auf einer Oberfläche deponiert. Hierbei lassen sich, mit entsprechend optimierten Apparaturen und Substanzen, Strukturen deutlich kleiner 10 nm erzeugen [14, 15].

Üblicherweise wird bei der EBiD (oder auch EBD) die nichtflüchtige Komponente eines *Precursor*-Gases im Vakuum durch den Einfluss eines Elektronenstrahls auf einer Oberfläche abgeschieden, weshalb man diesen Prozess auch als lokales CVD-Verfahren (chemische Gasphasenabscheidung) betrachten kann. Abb. 2.43 zeigt schematisch den Prozess:

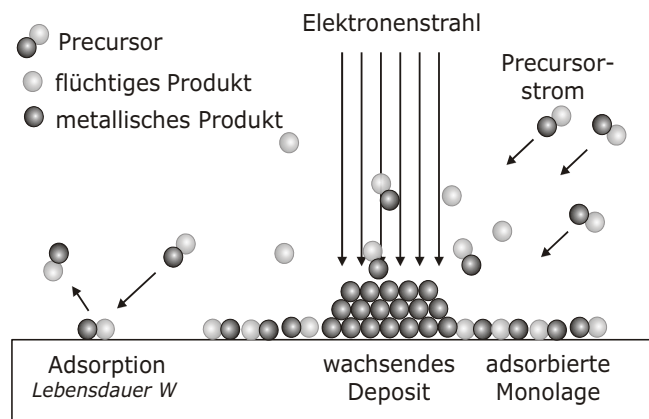
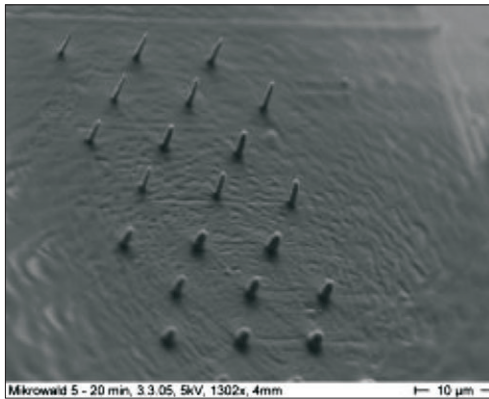


Abbildung 2.43.: Schematische Darstellung des EBiD-Prozesses (nach [10]).

Die gasförmigen Precursor-Moleküle adsorbieren an der Oberfläche (vgl. Abb. 2.43). Im Einflussbereich des Elektronenstrahls, z.B. eines Rasterelektronenmikroskops (REM, engl.: *scanning electron microscope*), wird der Precursor auf der Oberfläche in flüchtige und nichtflüchtige Komponenten zersetzt. Die flüchtige Komponente wird abgepumpt. Verharrt der Elektronenstrahl



**Abbildung 2.44.:** EBiD-Abscheidungen des Precursors  $W(CO)_6$  ( $p=const.$ ,  $t=5-20$  min) [120].

an einer Position, wächst an der entsprechenden Stelle das Deposit aufgrund weiterer aus der Gasphase adsorbierender Precursor-Moleküle an. Dabei werden „nadelförmige“ Strukturen erzeugt (vgl. Abb. 2.44). Bewegt man den Elektronenstrahl bzw. die Probe, so können definierte, auch 3-dimensionale Strukturen auf der Oberfläche „geschrieben“ werden [10, 20, 23–26].

Bei der elektronenstrahlgestützten Abscheidung von metallischen Strukturen werden metallhaltige Precursoren verwendet. Metall-Precursoren können dabei grob in drei Gruppen unterteilt werden: ANORGANISCHE PRECURSOREN ohne Kohlenstoff; METALL-ORGANISCHE PRECURSOREN mit Kohlenstoff, jedoch ohne Metall-Kohlenstoff-Bindungen; und ORGANO-METALL-PRECURSOREN mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Der Nachteil kohlenstoffhaltiger Precursoren ist jedoch die meist auftretenden Verunreinigungen der Metall-Deposite durch Co-Abscheidung von Kohlenstoff bei der durch den Elektronenstrahl induzierten Zersetzung des Precursors (siehe auch Kapitel 1). Eine kurze Übersicht einiger für diese Arbeit relevanter Precursoren ist in Kap. 1, Tab 1.1 gegeben.

Zur Erzeugung von EBi-Depositen können verschiedene Apparaturen mit fokussierten Elektronenstrahlen, wie beispielsweise Raster-Elektronen-Mikroskope (REM) oder Transmissions-Elektronen-Mikroskope (TEM) verwendet werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM, engl.: *scanning electron microscope*, SEM) genutzt (siehe Abschnitt 3.5).

### **Mechanismus der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung**

Die Entwicklung der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung ist in weiten Teilen mit der Entwicklung der Elektronenmikroskopie verknüpft. Bei der Verwendung von Elektronenmikroskopen wurden in den untersuchten Bereichen Abscheidungen von Verunreinigungsschichten auf der Oberfläche beobachtet. Bei der Suche nach der Ursache dieser Abscheidungen wurde festgestellt, dass im Hochvakuum organische Anteile des Restgases, wie beispielsweise diffundiertes Pumpenöl, als Precursor für Kohlenstoffabscheidungen wirken. Die Abscheidung von Kohlenstoff durch einen Elektronenstrahl im Hochvakuum wurde erstmalig von R. L. Stewart nachgewiesen [121]. [25]

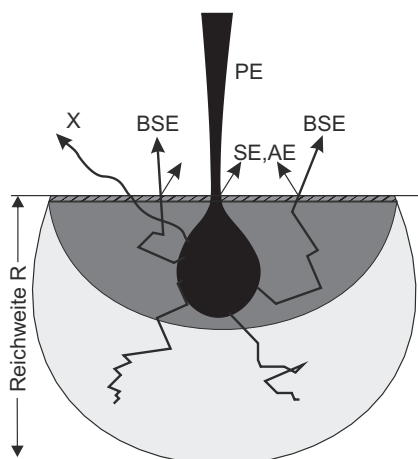
Genauere Untersuchungen von Zersetzungsreaktionen zeigten, dass bei der EBiD nicht nur die Parameter des Primärelektronenstrahls eine wichtige Rolle spielen, sondern auch weitere Faktoren wie beispielsweise das verwendete Substrat, auf dem abgeschieden wird. Zum Verständnis des Mechanismus wird daher zunächst die Wechselwirkung dieses Primärelektronenstrahls (PE) im REM mit dem Substrat betrachtet.

### 2.3.2. Raster-Elektronen-Mikroskopie

#### Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit dem Substrat

Elektronen in Festkörpern haben nur eine relativ geringe mittlere freie Weglänge (vgl. Abschnitt 2.1.3.1). Beim Auftreffen auf die Oberfläche werden die Elektronen daher an den Atomen gestreut und übertragen dabei einen Teil ihrer Energie auf diese. Dieser Energieeintrag führt wiederum zur Freisetzung von Elektronen und elektromagnetischer Strahlung aus dem Substrat.

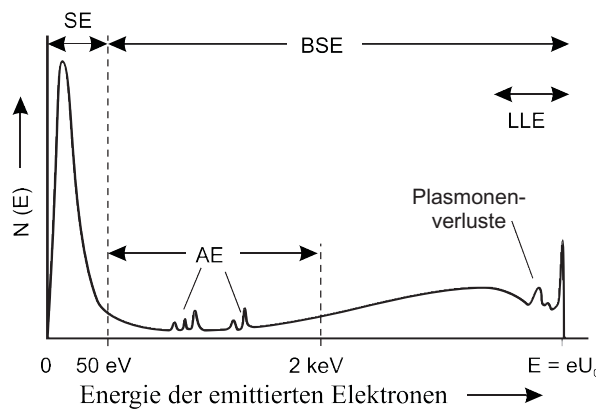
Abb. 2.45 zeigt schematisch die in Energie und Ursprung unterschiedlichen Elektronen und elektromagnetische Strahlungen, welche beim senkrechten Auftreffen des Primärelektronenstrahls im REM resultieren: Rückstreuielektronen (BSE), Sekundärelektronen (SE), Auger-Elektronen (AE) und Röntgen-Strahlung (X). Eine typische Energieverteilung der das Substrat verlassenden Elektronen gibt Abb. 2.46. [20, 25, 122]



**Abbildung 2.45.:** Schematische Darstellung der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls (PE) mit dem Substrat, sowie Elektronenstreubereich und Ursprung resultierender Elektronen und elektromagnetischer Strahlung. (nach [20, 25, 122])

SE - Sekundärelektronen, BSE - Rückstreuielektronen, AE - Auger-Elektronen, X - Röntgen-Strahlung

**Rückstreuielektronen (BSE):** Als Rückstreuielektronen (*Backscatter-Electrons*, BSE) bezeichnet man Primär-Elektronen (PE), die elastisch oder inelastisch an Substratatomen gestreut wurden, bis sie die Substratoberfläche wieder verlassen. Bei der Rasterelektronen-Mikroskopie werden Elektronen mit Energien größer 50 eV als Rückstreuielektronen betrachtet. Rückstreuielektronen, welche näherungsweise die Energie der Primärelektronen besitzen werden als *low loss electrons* bezeichnet.



**Abbildung 2.46.:** Typische Energieverteilung emittierter Elektronen, bestehend aus Sekundärelektronen (SE) mit  $E_{SE} \leq 50$  eV, low-loss Elektronen (LLE) mit Energieverlusten von einigen hundert eV, Backscatter-Elektronen (BSE) mit  $E_{BSE} > 50$  eV und Auger-Elektronensignalen (AE) (nach [20, 25, 122]).

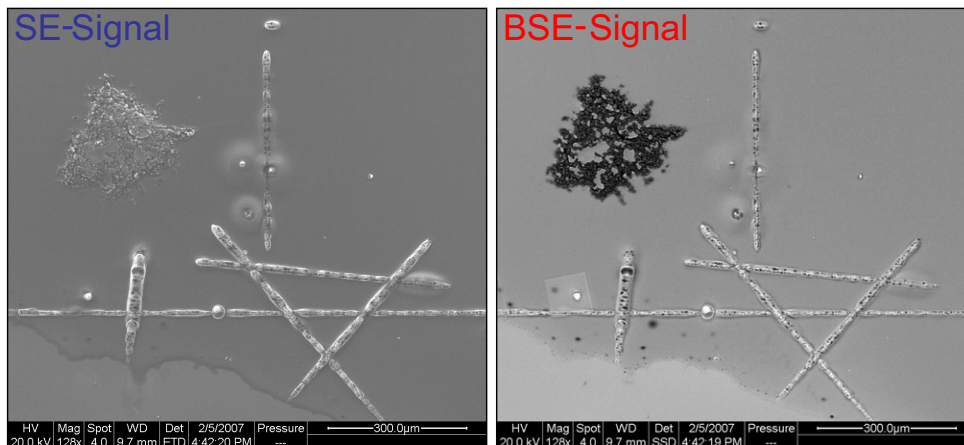
**Sekundärelektronen (SE):** Sekundärelektronen sind Elektronen, die aufgrund inelastischer Stöße herausgeschlagen wurden (Stoßionisierung). Bei der Rasterelektronenmikroskopie betrachtet man Elektronen mit einer Energie kleiner 50 eV als Sekundärelektronen. Aufgrund der freien Weglängen (vgl. Abschnitt 2.1.3.1) und der rel. geringen Energie können nur emittierte Elektronen von Atomen nahe der Oberfläche des Substrats verlassen (vgl. Abb. 2.45). Etwa 70% der SE haben dabei eine Energie kleiner 15 eV (vgl. Abb. 2.46) [25].

**Auger-Elektronen (AE) und Röntgen-Strahlung (X):** Auger-Elektronen und Röntgen-Strahlung entstehen infolge der Relaxationsprozesse der durch die Emission der Sekundärelektronen entstandenen Löcher (Stoßionisierung). Das Prinzip der Auger-Emission ist in Abschnitt 2.1.4.4, und das der Röntgen-Fluoreszenz in Abschnitt 2.1.5.1 erläutert. Die resultierende Energie der Röntgen-Strahlung bzw. der Auger-Elektronen ist dabei von der energetischen Struktur des jeweiligen Atoms und den jeweils stattfindenden, diskreten Energieübergängen abhängig. Mit Hilfe entsprechender Detektoren können die entsprechenden elementspezifischen Energiesignale zur Analyse der Oberflächenzusammensetzung genutzt werden (EDX-Analyse - *energy dispersive X-Ray analysis* bzw. Auger-Spektroskopie). Allgemein können dabei Röntgen-Emissionen (und AE) im gesamten Streubereich des Elektronenstrahls durch Stoßionisierung von Elektronen ausreichender Energie ausgelöst werden. Das Energiespektrum der Auger-Elektronen liegt zwischen 50 eV und 2 keV (siehe Abb. 2.46), wobei nur oberflächennah ausgelöste AE die Probe verlassen können (vgl. Abschnitt 2.1.3.1). Bei der EDX-Analyse werden aufgrund der Reichweite der Röntgen-Strahlung im Festkörper auch Signale von Atomen tieferer Schichten (im Streubereich der PE, vgl. Abb. 2.45) detektiert.

### Bildgebung im REM: Unterschied SE- und BSE-Signal

In der Rasterelektronenmikroskopie werden sowohl SE als auch BSE zur Bildgebung verwendet. SE- und BSE-Signal-REM-Bilder weisen aufgrund des unterschiedlichen Ursprungs der detektierten Elektronen einen unterschiedlichen Informationsgehalt auf. Die SE und BSE werden dabei anhand ihrer Energie unterschieden:  $SE \leq 50$  eV,  $BSE > 50$  eV. SE-Signal-Bilder zeigen





**Abbildung 2.47.:** REM-Bilder mit unterschiedlichen Elektronensignalen: (links) SE und (rechts) BSE.

Bild: Abscheidungsexperimente von Gold-Linien und *Spots*, sowie einer Flächenabscheidung (Quadrant: rechts, unten, besser erkennbar in BSE-Bild). Quadrant oben links: organische Oberflächenverunreinigung (keine Abscheidung).

dabei eher die topographische Struktur der Oberfläche, BSE-Signal-Bilder eher Materialunterschiede der Oberfläche. Abb. 2.47 zeigt ein Beispiel.

**SE-Signal REM-Bilder:** Nur SE-Elektronen nahe der Oberfläche (einige Nanometer, vgl. Abschnitt 2.1.3.1) können die Probe verlassen. Die Bild-Helligkeit hängt dabei von der Anzahl SE ab, die den Detektor erreichen. Daher erscheinen Kanten heller als glatte Oberflächen. Insgesamt ergibt sich eher eine Art *topographische* Darstellung der Oberfläche.

**BSE-Signal REM-Bilder:** Die Anzahl detektierter BSE-Elektronen hängt von der Rückstreuwahrscheinlichkeit der PE ab. Dabei nimmt die Streuwahrscheinlichkeit tendenziell mit der Atommasse zu. Bereiche mit mehr Atomen schwererer Masse erscheinen daher tendenziell heller als solche mit im Mittel kleinerer Atommasse im PE-Streubereich. Der Informationsgehalt der BSE-Signal-Bilder umfasst daher *Materialunterschiede* der Oberfläche.

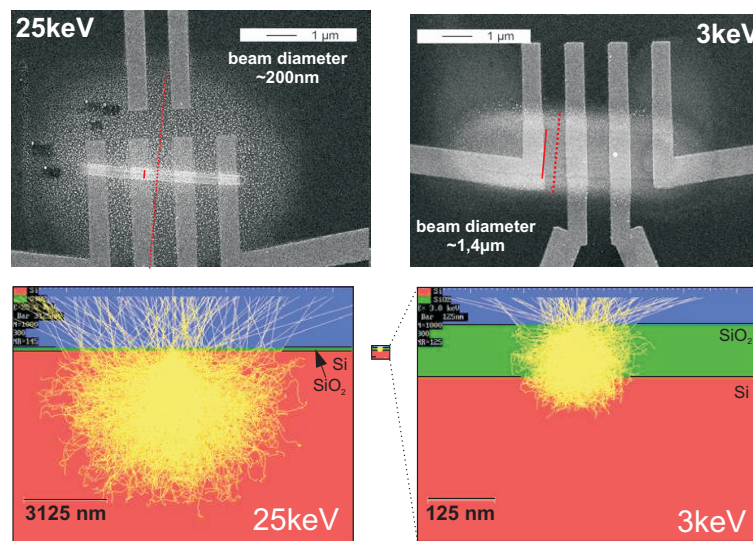
### 2.3.3. Mechanismus der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung

#### Charakteristische Breiten und Einfluss der Sekundärelektronen bei der EBiD

Verschiedene Beobachtungen in letzter Zeit legen nahe, dass die Zersetzung von Precursoren bei der EBiD nicht nur, wie zuerst angenommen, durch den Primärelektronenstrahl ausgelöst werden, sondern dass emittierte Rückstreu- und Sekundärelektronen ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

Schiffmann beschrieb beispielsweise 1993 [123], dass sich bei der Herstellung „dornförmiger“ Kohlenstoffabscheidungen ein Durchmesser dieser Abscheidungen von etwa 100 bis 400 nm ergab (je nach Primär-Elektronenenergie und Strahlstrom), wobei diese Werte etwa 1 bis





**Abbildung 2.48.:** REM-Bilder (*oben*) von  $\text{PF}_3\text{AuCl-EBiD}$ -Linien auf einem mit 100 nm  $\text{SiO}_2$  bedeckten Si-Substrat bei Abscheide-Elektronenstrahlenergien von 25 keV (*links*) bzw. 3 keV (*rechts*) sowie entsprechende simulierte BSE-Bahnen (*unten*, man beachte die unterschiedliche Skalierung). Beide Linien wurden durch eine langsame Abtastung mit etwa 10 nm/s Vorschub geschrieben. Bei 25 keV ergab sich ein Elektronenstrahldurchmesser von etwa 200 nm, die Linie hatte eine Breite von etwa 250 nm und war durch einen breiten Bereich von etwa  $3 \mu\text{m}$  durch weitere kornartige Gold-Abscheidungen umgeben (*oben, links*). Die simulierte seitliche Ausbreitung des Elektronenstrahls im Substrat betrug etwa  $3 \mu\text{m}$  (*unten, links*). Bei 3 keV ergab sich ein Elektronenstrahldurchmesser von  $1,4 \mu\text{m}$ , die Linie hatte eine Breite von etwa  $1,5 \mu\text{m}$  und war von einem etwa 400 nm breiten Bereich kornartiger Gold-Abscheidungen umgeben (*oben, rechts*). Die simulierte seitliche Ausbreitung des Elektronenstrahls im Substrat betrug etwa 125 nm (*unten, rechts*). [34]

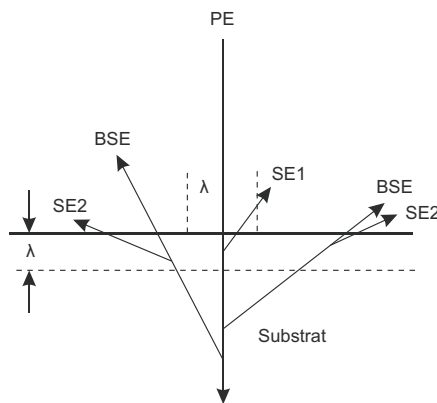
2 Größenordnungen über dem Elektronenstrahldurchmesser lagen (4-8 nm). Zudem nahm er an, dass vor allem Sekundärelektronen eine Rolle spielen, da die Bindungsstärke bzw. Ionisierungsenergie von Kohlenwasserstoffen bei etwa 3-6 eV bzw. 10-15 eV liegt und deshalb der Wirkungsquerschnitt der niederenergetischeren Sekundärelektronen, welche in etwa in diesem Energiebereich liegen, deutlich größer sein müsste als der der höherenergetischen BSE. Hoffman, Utke *et al.* präsentierten 2000 [34] Untersuchungen der Breite von Linienabscheidung bei unterschiedlichen Primärelektronenstrahlenergien in Korrelation zu simulierten Elektronenverteilungen im Substrat (siehe Abb. 2.48). Diese Messungen zeigten, dass der Bereich, in dem Abscheidungen auftreten, gut mit dem Bereich übereinstimmt, in dem BSE oder durch BSE ausgelöste sog. „SE2“ auftreten. 2002 legten Utke *et al.* [124] dar, dass die EBiD von Cobaltcarbonyl-Precursor  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  hauptsächlich durch Sekundärelektronen verursacht wird, da der Wirkungsquerschnitt der Bindungsdissoziation bei den SE ( $\leq 50$  eV) um 2 Größenordnungen höher ist als mit den PE (25 keV).

Silvis-Cividjian, Hagen und Kruit *et al.* [14, 125, 126] zeigten anhand von Berechnungen und Experimenten, dass der Elektronenausritt aus dem Substrat von elementarer Bedeutung für die EBiD ist und durch Verringerung der Elektronenausbreitung im Substrat Strukturen im Bereich  $< 2$  nm erzeugt werden können [125].

Einen wichtigen Einfluss auf die EBiD hat daher die Art und Verteilung der vom Substrat emittierten Elektronen. Aufgrund der im allgemeinen größeren Zersetzungswirkungsquerschnitte bei niederenergetischen Elektronen wird angenommen, dass vornehmlich diese Elektronen die Zersetzung induzierten. [14, 25, 34, 124–126]

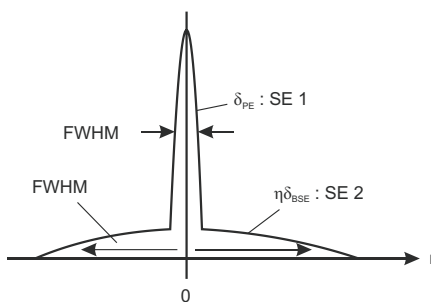
### Reichweite und Verteilung der Elektronen im Substrat

Bei der REM werden alle emittierten Elektronen  $\leq 50$  eV als SE betrachtet. Bei den SE unterscheidet man zwischen SE1, welche durch PE erzeugt werden, und SE2, welche durch BSE ausgelöst werden (vgl. Abb. 2.49). Aufgrund der geringen Energie können nur SE, welche in der Austrittstiefe  $\lambda$  ausgelöst werden, das Substrat verlassen (vgl. auch Kap. 2.1.3.1).



**Abbildung 2.49.:** Freisetzung der SE1 und SE2 (nach [20, 25, 127]): Die Primärelektronen (PE) treffen auf das Substrat und erzeugen dabei Rückstreu- (BSE) und Sekundärelektronen (SE1). Die Rückstreu- (BSE) Elektronen können wiederum Sekundärelektronen (SE2) freisetzen.

Ein entsprechendes Intensitätsprofil der Sekundärelektronen gibt Abb. 2.50. Die tatsächliche Verteilung ist abhängig von Energie und Strahlstrom des Elektronenstrahls (PE) sowie den Eigenschaften des Substrats und kann über energie- und substratabhängige Ausbeutefaktoren angenähert werden. Eine detaillierte Beschreibung gibt beispielsweise [25].

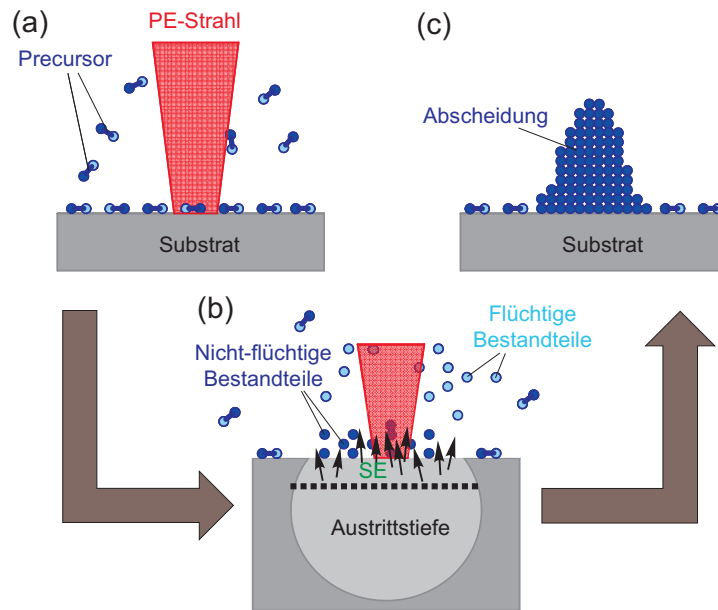


**Abbildung 2.50.:** Schematische Darstellung der Intensitätsverteilung der SE1 und SE2 über der Entfernung von Auftreffort des Primärelektronenstrahls (aus [20]).  
 $\delta_{PE}$ : Sekundärelektronenausbeutefaktor der PE  
 $\eta$ : BSE-Koeffizient  
 $\delta_{BSE}$ : Sekundärelektronenausbeutefaktor der BSE

### EBiD-Modell unter Berücksichtigung der Substratinteraktion der Elektronen

Unter Berücksichtigung der Elektronenstreuungseffekte und Sekundärelektronen ergibt sich folgendes erweitertes Modell der EBiD (vgl. Abb. 2.51):

- (a) Gasförmige Precursor-Teilchen adsorbieren an der Oberfläche, der Elektronenstrahl trifft auf das Substrat.
- (b) Der Precursor wird im Austrittsbereich der Elektronen zersetzt, die nichtflüchtigen Bestandteile bleiben zurück.
- (c) Abscheidung: die resultierende Breite ist größer als die des PE-Strahldurchmessers.



**Abbildung 2.51.:** Schematische Darstellung des Gasphasen-EBiD-Prozesses unter Berücksichtigung der aus dem Substrat austretenden Elektronen. (nach [20, 25])



## KAPITEL 3.:

# Experimentelles: UHV-Anlage, Probenvorbereitung und Methoden

### 3.1. Ultrahochvakuumanlage

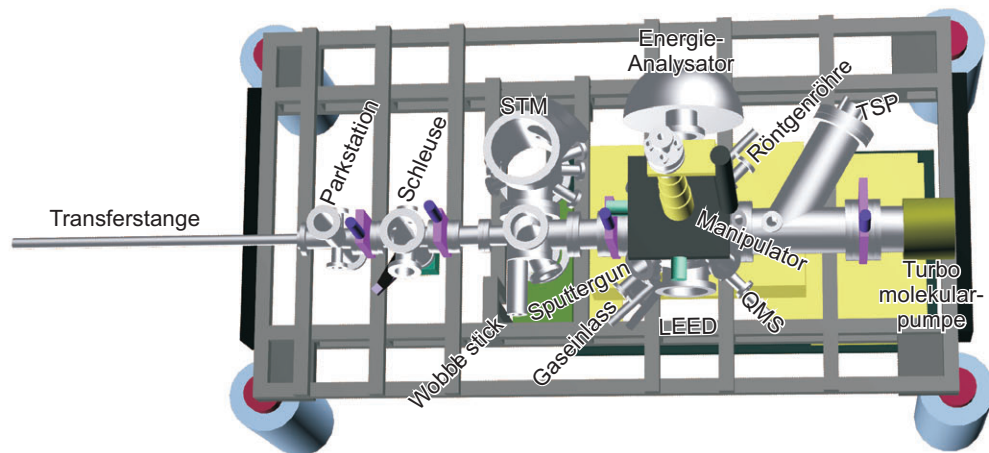
Ein großer Teil der in der vorliegenden Dissertation durchgeführten Experimente erfolgte in der in Abb. 3.1 dargestellten Ultrahochvakuum-Anlage (kurz: UHV-Anlage), welche einen Arbeitsdruck von  $2 \cdot 10^{-10}$  hPa im Analysebereich erreicht.

Als Ultrahochvakuum (UHV) bezeichnet man nach DIN 28 400 Drücke  $p < 10^{-7}$  hPa. Drücke  $p < 10^{-3}$  hPa werden als Hochvakuum (HV), Drücke im Bereich  $1 > p > 10^{-3}$  hPa als Fein- und im Bereich  $10^3 > p > 1$  hPa als Grobvakuum bezeichnet. [128]

Die Evakuierung einer UHV-Anlage erfolgt über verschiedene Pumpstufen, eine detaillierte prinzipielle Erläuterung findet sich z.B. in [128]. Als Besonderheit der in Abb. 3.1 dargestellten



**Abbildung 3.1.:** XPS/STM-UHV-Kammer.  
*links:* Übersicht mit Transferstange, *rechts:* Übersicht Analysebereich



**Abbildung 3.2.:** Schematischer Aufbau der UHV-Anlage(nach CAD-Daten von U. Leist [104])

Kammer ist zu erwähnen, dass die Vakuumherzeugung ausschließlich mit Pumpen erfolgte, die vakuumseitig kein Öl verwenden. Dadurch wird eine Kohlenstoff-Kontamination durch Öl-Rückdiffusion aus den Pumpen vermieden.

Als Pumpen werden in der Vorvakuumstufe (Feinvakuum) sog. Scroll- und/oder Membranpumpen verwendet. Hochvakuumseitig kommen Turbomolekular-, Ionengerter-, Kryo- und Titansublimationspumpen zum Einsatz. Zum Erreichen des Arbeitsdruckes ist zudem ein sogenanntes *Ausheizen* nötig, um Adsorbate von den Oberflächen zu entfernen. Die Beheizung erfolgt über Heizbänder. Aufgrund der besseren und gleichmäßigeren Wärmeleitung beim Ausheizen wird die Kammer währenddessen mit Aluminiumfolie verkleidet, Teile der Verkleidung sind in den Abbildungen zu erkennen.

Planung und Aufbau dieser Anlage erfolgten im Rahmen der Dissertationen von Leist [104] und Neuendorf [129] (bis 2005). Erste Messungen wurden im Rahmen der Arbeiten von Neuendorf [129] und Greshnykh [130] durchgeführt. Detaillierte Beschreibungen der Konstruktion finden sich in den entsprechenden Dissertationen [104, 129]. Abb. 3.2 zeigt schematisch die Anordnung. Die Arbeiten im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden hauptsächlich an der hier im Folgenden beschriebenen UHV-Anlage durchgeführt. Zudem wurden Arbeiten an einer weiteren UHV-Anlage ausgeführt. Die Experimente zur Untersuchung der neuartigen Gold-Precursoren beschränken sich dabei auf die Zersetzung im Niederdruckplasma. Die RF-Plasmaquelle ist in Abschnitt A.2 erläutert.

### 3.1.1. Genereller Aufbau

Die UHV-Anlage besteht aus vier Sektionen, welche bei Bedarf über Plattenventile von einander getrennt werden können (Abb. 3.3). Die Sektionen Rastertunnelmikroskop und Hauptrezipient bilden dabei den Analysebereich.



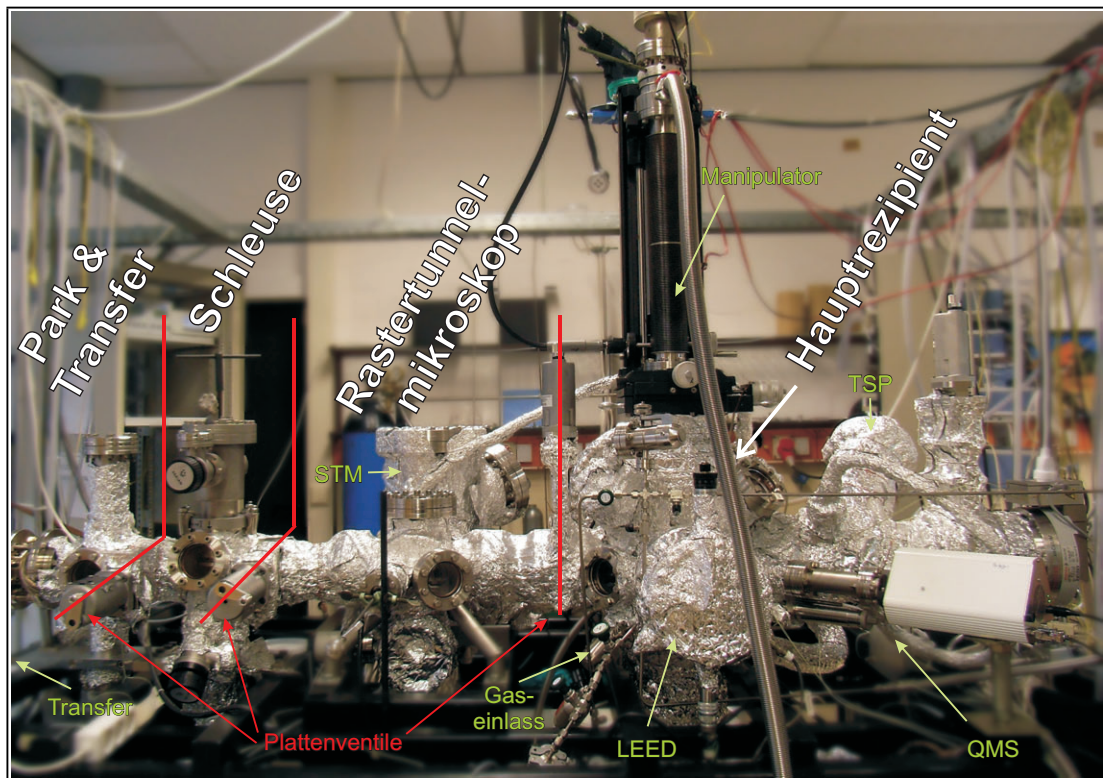


Abbildung 3.3.: Sektionen der UHV-Anlage.

**Park- & Transfer - Sektion** In dieser Sektion befindet sich die Transferstange sowie eine Parkstation (siehe Abb. 3.1 links). Mit der Transferstange können die Probenhalter (siehe Abschnitt 3.1.2) zwischen den einzelnen Sektionen transferiert werden. In der Parkstation in dieser Sektion können diese Probenhalter im Vakuum gelagert werden.

**Schleuse** Diese Sektion dient zur Eingabe von Proben in die Vakuumanlage sowie zum Anschluss mobiler Zusatzgeräte. Auf ein O-Ring-Dichtungssystem lassen sich dazu ein Transport-Koffer (siehe Abb. 3.4) für den Probenwechsel sowie weitere Geräte wie z.B. eine Niederdruck-Plasmaquelle und ein Flüssigdosierer montieren. Der Arbeitsdruck in dieser Sektion erreicht  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Bei Arbeiten im Analysebereich wird diese Sektion über das Plattenventil zwischen Schleuse und Rastertunnelmikroskop abgetrennt.

**Sektion Rastertunnelmikroskop** In dieser Sektion befindet sich das Rastertunnelmikroskop (*Scanning Tunneling Microscope*, kurz: STM). Mittels eines sog. *Wobblesticks* kann der Schlitten des Probenhaltersystems (siehe Abschnitt 3.1.2), auf dem die eigentliche Probe montiert ist, in das STM transferiert werden. Das STM ist mit einem weiteren Parkbereich für Schlittenbretter nach



Abbildung 3.4.: Schleuse mit Transport-Koffer

Omicron-Spezifikation ausgestattet. Dort können einzelne Proben und STM-Spitzen im Vakuum gelagert werden. Die Sektion wird über eine Ionengetterpumpe gepumpt.

**Hauptrezipient** Der Hauptrezipient dient zur Probenpräparation und -Analyse im UHV. Der Arbeitsdruck liegt bei  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. In verschiedenen Ebenen und Richtungen ist der Hauptrezipient mit Analyse- und Präparationsgeräten ausgestattet (Abb. 3.2). Über einen  $x, y, z, \theta$ -Manipulator kann die Probe entsprechend den Methoden positioniert werden. Gepumpt wird der Hauptrezipient durch eine Turbomolekular- und eine Titansublimationspumpe (TSP), letztere kann zusätzlich mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden (Kryopumpe). Zudem ist der Hauptrezipient zur Abschirmung magnetischer Felder mit  $\mu$ -Metall<sup>\*1</sup> ausgekleidet.

Der Manipulator nimmt die Probe mit dem in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Probenhalter auf. Durch Einfüllen von flüssigem Stickstoff kann eine Probe auf Temperaturen bis etwa 110 K gekühlt werden. Zudem ist das Probenhaltersystem mit einer Filamentheizung mit zuschaltbarer Elektronenstoßheizung ausgestattet, wodurch eine Probe auf bis zu 1600 K geheizt werden kann. Die Temperaturmessung der Probe erfolgt mittels eines an der Probe befestigten Typ K Thermoelements. Bei Temperaturen oberhalb von 830 K kann die Temperatur zudem über ein Pyrometer erfasst werden.

Abb. 3.2 gibt eine Übersicht über die Anordnung der Geräte, die Gerätetypbezeichnungen und Spezifikation sind in Abschnitt A.1 gegeben. Am Hauptrezipienten wurden mit den *Geräten* folgende **Methoden** genutzt:

- **Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS):** *Analysator und Röntgen-Röhre*  
Die Methode ist in Kapitel 2.1 detailliert erläutert. Es wurde ein Photoelektronen-Analyse-System auf Basis der Geräte von Leybold und Specs verwendet. Eine Übersicht über die Geräte und Parameter gibt Abschnitt 3.3.2 bzw. A.1.
- **Restgasanalyse (RGA):** *Quadrupol-Massenspektrometer (QMS)*  
Untersuchung der Restgaszusammensetzung in der UHV-Anlage. Beim verwendeten QMS handelt es sich um ein Pfeiffer Prisma<sup>TM</sup> QMS 200 M2 (siehe Abschnitt 3.4.1.2 bzw. A.1).
- **Thermische Analyse:** *Filamentheizung/Flüssigstickstoffkühlung, QMS, Druckmessung und ggf. Gaseinlass*  
Temperaturprogrammierte Desorptions-Spektroskopie (TDS), Temperaturprogrammierte Zersetzung. Diese Methode ist theoretisch in Kapitel 2.2 bzw. 2.2.1 erläutert. Die Druckmessung erfolgt über eine Pfeiffer Kaltkathoden-Druckmessröhre IKR-270, der Gaseinlass über ein Varian 9515106 Feindosierventil, die Temperaturregelung über einen Bestec-Controller mit Eurotherm-Modul sowie dem flüssig-Stickstoff-gekühlten Pro-

---

\*1  $\mu$ -Metall ist eine Legierung (z.B. Ni(~75%)/Fe(~15%)/Co/Mo), welche eine besonders hohe magnetische Leitfähigkeit  $\mu$  (sog. Permeabilität) aufweist. [131, 132]



benhalter mit Filamentheizung. Der entsprechende Aufbau und die Geräte sind in den Abschnitten 3.1.2, 3.4.1 bzw. A.1 beschrieben.

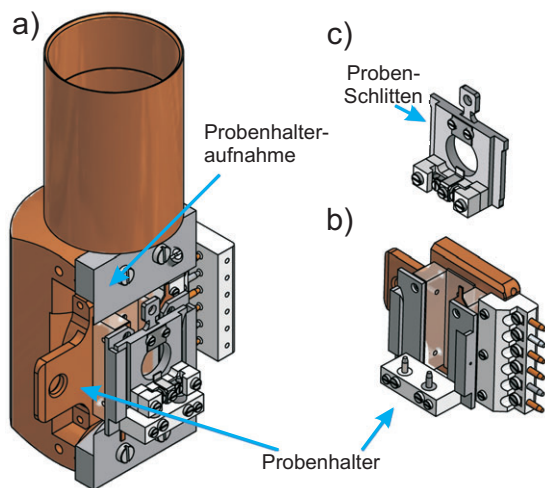
- **niederenergetische Elektronenbeugung (LEED): LEED-Schirm**  
Beugung von Elektronen an den Oberflächenatomen. Eine regelmäßige Anordnung von Oberflächenatomen führt zu definierten Reflexen. Dadurch kann eine Oberflächenreinigung anhand der Oberflächenregelmässigkeit überprüft werden. Beim LEED-Gerät handelt es sich um ein OCI BDL800 mit G10-Miniatur-Elektronenkanone, die Spezifikationen sind in Abschnitt A.1 dargestellt.
- **Ionenzerstäuberäten mit Argon- und Sauerstoffionen: Ionen-Zerstäuberkanone (Sputtergun) mit Gaseinlass**  
Dient der Probenvorbereitung und Reinigung. Sauerstoff- oder Argonionen werden mit bis zu 1 keV auf die Probe beschleunigt und tragen dadurch Atome ab (engl.: *Sputter Etching*). Die Sputterquelle stammt von der Fa. Omnicvac, die Gasregelung erfolgte über ein Varian 9515106 Feindosierventil und die Pfeiffer Kalkathoden-Druckmessröhre IKR-270 (siehe Abschnitt A.1).
- **Fourier-Transformation-Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektrometrie (FTIRRAS): Gaseinlass und FTIRRA-Spektrometer**  
Im unteren Bereich des Hauptrezipienten kann in streifender Reflektion und Absorption Infrarot-Spektroskopie mit einem Fourier-Transformations-IR-Spektrometer durchgeführt werden. In Abb. 3.2 ist dies als gelbes Gerät unterhalb des Kammergerüsts dargestellt. Beim verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein Bruker IFS 66v/s, die zum Teil durchgeführte definierte CO-Adsorption erfolgte aus einer Gasbombe über ein Varian 9515106 Feindosierventil, die entsprechende Gasdruckmessung über die Pfeiffer Kalkathoden-Druckmessröhre IKR-270. (siehe Abschnitt A.1)

### 3.1.2. Probenhaltersystem

Das sog. mobile Probenhaltersystem ist eine – in Zusammenarbeit mit den universitären Werkstätten – entstandene Neuentwicklung [133] von U. Leist und A. Winkler sowie S. Neuendorf. Diese ursprüngliche Version von Leist und Winkler ist in [61, 104, 133, 134] beschrieben, Weiterentwicklungen von Neuendorf in [129, 130].

Beim mobilen Probenhaltersystem handelt es sich um einen modularen Probenaufbau zum Probentransfer und -wechsel im UHV. Es besteht aus der sog. *Probenhalteraufnahme*, die sich am Manipulator befindet, sowie dem sog. *Probenhalter*, auf welchem die jeweilige Probe aufgebaut wird. Über ein Stecksystem lassen sich die beiden Module miteinander verbinden, der Probenhalter wird dazu mit der Transferstange in die Probenhalteraufnahme eingeschoben (siehe Abb. 3.5a).

Vom jeweiligen Probenhalter gibt es verschiedene Ausführungen (siehe [136]), die in die standardisierte Probenhalteraufnahme verschiedener UHV-Anlagen passt. Die in dieser Arbeit



**Abbildung 3.5.:**

a): CAD-Darstellung des Probenhalters mit Schlitten in der entsprechenden Aufnahme am Manipulator.

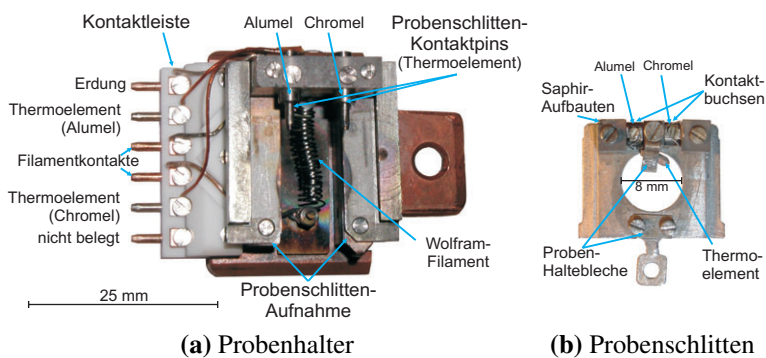
b): Probenhalter mit Probenschlittenaufnahme (ohne Schlitten)

c): Probenschlitten, kompatibel zu Omicron-Probenaufnahmesystem

(nach tech. Konstruktionszeichnungen [129, 135])

verwendeten Probenhalter (Abb. 3.5b, 3.6a) besitzen eine Aufnahme für Omicron-Probensystemkompatible Probenschlitten (Abb. 3.5c, 3.6b). Der Probenschlitten wird unter anderem für STM-Messungen mit dem Omicron-Rastertunnelmikroskop benötigt.

Diese Probenhalter verfügen über ein Filament zur Temperaturregelung sowie Kontakte zur Temperaturmessung mit einem Typ K Thermoelement (Chromel/Alumel) (Abb. 3.6a). Die jeweilige Probe sowie das Typ K Thermoelement werden mittels Schrauben und Klemmblechen auf dem Probenschlitten befestigt (Abb. 3.6b).



**Abbildung 3.6.:** Aufnahme des realen Probenhalters und Schlittens in Originalgröße.

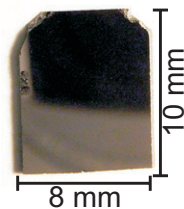
Die elektrische Kontaktierung des Probenschlittens erfolgt über Alumel/Chromel-Kontaktpins am Probenhalter bzw. Buchsen am Probenschlitten. Über die Kontaktleiste des Probenhalters erfolgt der elektrische Kontakt der Probenmasse sowie des Filaments und des Thermoelements mit dem Manipulator. Am Manipulator sind die Kontakte über Vakuumdurchführungen mit den entsprechenden Steuergeräten verbunden.

### 3.1.3. UHV-Probenaufbau / Probenmontage

Die Probenmontage erfolgte auf einem Probenschlitten des Probenhaltersystems (siehe Abschnitt 3.1.2). Die eigentliche Probe wird dabei durch Haltebleche und Schrauben auf der Grundplatte festgeklemmt. Dabei standen verschiedene als Schlittenbrett bezeichnete Grundplatten des Probenschlittens (siehe Abb. 3.6b) zur Verfügung, welche unterschiedlich durchmessende Löcher und unterschiedliche Positionen der Halteklemmen aufwiesen. Die verwendeten Schlittenbretter und die Haltebleche bestanden aus Tantal (99,9+%), die passenden Schrauben aus Tantal bzw. im späteren Verlauf (zur Optimierung der Haltbarkeit der Schrauben) aus Molybdän.

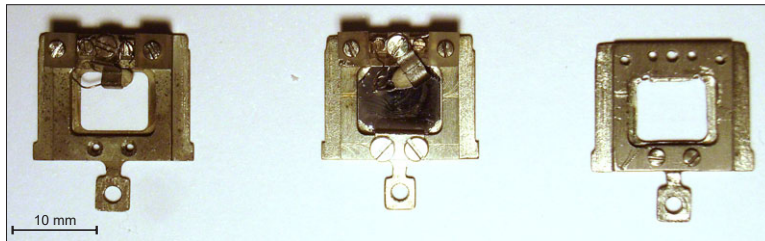
Ursprünglich wurden die mit einer runden Öffnung versehenen Schlittenbretter für die Montage runder Einkristall-Proben entwickelt. Je nach Bedarf kamen dabei Schlittenbretter mit einem 6 mm Loch (bspw. Au(111)-Einkristall, 8 mm Durchmesser, 2 mm Höhe) bzw. 8 mm Loch (bspw. Pt(111)-Einkristall, 10 mm Durchmesser, 1 mm Höhe) sowie den jeweils passenden Halteblechen zum Einsatz. Das Typ-K Thermoelement wurde bei Einkristallproben durch Punktschweißen an der Seite des Einkristalls befestigt, um einen optimalen Wärmeübergang zu erreichen.

Für die Verwendung von Silizium-Wafer-Scheiben in diesem Aufbau wurden zunächst passende Silizium-Stücke aus dem Si-Wafer ausgeschnitten. Es wurde ein Schlittenbrett mit 8 mm Loch verwendet, die entsprechend passenden Proben hatten eine rechteckige Form ( $\sim 8 \times 10$  mm), wobei die zum Saphir gerichteten Ecken für eine ideale Passform häufig leicht bearbeitet und entfernt werden mussten (Abb. 3.7).



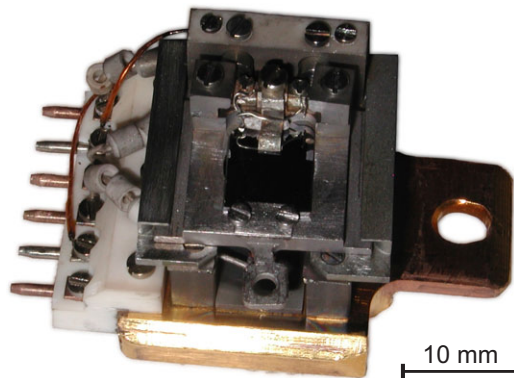
**Abbildung 3.7.:** Manuell zugeschnittene Si-Wafer Probe.

Der Zuschnitt der entsprechenden Wafer erfolgte zunächst manuell mit Hilfe eines Glaschneiders und anschließendem Brechens, sowohl vor Ort als auch in den Glaswerkstätten der Universität. Ein idealer Zuschnitt war auf diesem Wege jedoch nicht möglich. Im späteren Verlauf wurden Laser-geschnittene Si-Wafer-Stücke ( $9,8 \times 7,8$  mm) verwendet. Ebenfalls wurde für die Erzeugung der durch Heizen gebildeten Si- $7 \times 7$ -Rekonstruktion ein für diese Proben optimiertes, modifiziertes Schlittenbrett entwickelt, welches eine gleichmäßigere Temperaturkontrolle ermöglichte (siehe Abb. 3.8). Dieses abgesenkte Schlittenbrett wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur z.T. für die durch thermische Behandlung von der Oxidschicht bereinigten Si-Proben verwendet. Üblicherweise wurden die Schlittenbretter mit 8 mm Öffnung (siehe Abb. 3.6 und 3.9) verwendet.



**Abbildung 3.8.:** Abgesenktes Schlittenbrett für die Si-Wafer-Proben. *Rechts:* Schlittenbrett ohne Aufbauten. *Links:* Schlittenbrett mit Aufbauten und Thermoelement. *Mitte:* Schlittenbrett mit Probe.

Die Montage des Thermoelements erfolgte bei den Si-Wafer-Proben durch Klemmung mit einem Halblech auf der Oberfläche (vgl. Abb. 3.6b und 3.9). Aufgrund der geringen Dicke der Si-Wafer ( $\sim 0,5$  mm) und der Reaktivität des Siliziums im Bezug auf das Thermoelement war ein Punktschweißen des Thermoelements an die Probenseite nicht möglich. Zudem wurde das Nickel-haltige Thermoelement bei den Si-Wafer-Proben aufgrund der bekannten Reaktivität mit Nickel (und Eisen, siehe z.B. [137–139]) mit einer Keramikhülle umgeben. Letztere wurde durch Eintauchen der Thermoelemente in *Ultra-Temp 516* Keramikkleber (T-E-Klebeteknik Hannover, Art.-Nr. 110 516 01, Charge 1049) und anschließendem thermischen Aushärten zu einer Zirkonoxid-Keramik gebildet. Abb. 3.9 zeigt die komplette Montage einer Si-Probe auf einem Schlittenbrett mit 8 mm Öffnung und einem Probenhalter.



**Abbildung 3.9.:** Komplette Montage des Probenhalters „Gold“ mit Schlitten und einer Silizium-Wafer-Probe (1,5× Vergrößerung). Im Vergleich zum Aufbau des weiteren verwendeten Probenhalters „Kupfer“ (siehe Abb. 3.6a) besitzt dieser Probenhalter ein enger gewickeltes Filament.

## 3.2. Probenpräparation

In diesem Abschnitt sind einige allgemeine Techniken und Verfahren erläutert, welche bei der Probenpräparation zum Einsatz kamen. Eine Beschreibung der spezifischen Techniken bei den verschiedenen Proben erfolgt mit der jeweiligen Probenbetrachtung und Auswertung in den entsprechenden Auswertekapiteln.

### 3.2.1. *Glovebox* / Handschuh-Box

Einige der in dieser Arbeit eingesetzten Substanzen sind luftempfindlich. Die Handhabung und Probenvorbereitung der entsprechenden Substanzen erfolgte in einer sog. *Glovebox* (dt.: Handschuh-Box) unter Inertgas-Atmosphäre. Bei einer *Glovebox* handelt es sich um einen gegenüber dem Umgebungsraum gasdicht abgeschlossenen Behälter, bei welchen arm-lange Gummihandschuhe das Arbeiten in dessen Innerem ermöglichen (siehe Abb. 3.10). Es wurde unter Stickstoff-Atmosphäre gearbeitet. Bei der in Abb. 3.10 gezeigten Box wird die *Glovebox*-Atmosphäre zudem durch eine Umwälz- und Reinigungsanlage laufend von Sauerstoff und Wasser befreit. Material und Werkzeuge werden durch das seitlich angeschlossene Schleusensystem (siehe Abb. 3.10) in die Box eingebracht bzw. aus der Box befördert. Beim Einbringen wird die Schleuse durch eine Drehschieber-Vakuumpumpe evakuiert und anschließend mit der *Glovebox*-Atmosphäre gespült.



**Abbildung 3.10.:**  
Verwendete  
*Glovebox* des  
AK Wickleder  
(Foto: [140])

Der Transfer der Probe zur UHV-Kammer erfolgt über den in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Probenkoffer. Der Durchmesser der hinteren Schleuse der *Glovebox* (Abb. 3.10) hat eine ausreichende Größe für den Probenkoffer. Bei den luftempfindlichen Proben erfolgte der Probenaufbau auf das Schlittenbrett sowie die Montage des Schlittenbrettes am Probenhalter in der *Glovebox*. Anschließend wurde die Probe in den Probenkoffer eingebracht, der Koffer wurde unter der Schutzgasatmosphäre geschlossen, zur UHV-Kammer transferiert und dort über das dortige Schleusensystem (siehe Abschnitt 3.1.1) in die UHV-Kammer eingebracht. Ein Luftkontakt der empfindlichen Proben konnte so vermieden werden.

### 3.2.2. Flüssige Precursor-Dosierung auf die Substrat-Oberfläche

#### 3.2.2.1. *DropCast* / Tropfenguss

Beim sog. *DropCast* wird die Precursor-Lösung mit Hilfe einer Pipette direkt auf die Substrat-Oberfläche aufgetropft. Zunächst wurde dazu eine einfache Glaspipette verwendet, in späteren Experimenten üblicherweise eine Eppendorf-Pipette (1,0-10,0  $\mu$ l). Beim Auftreffen des Tropfens auf die Substratoberfläche verteilt sich der Tropfen in Abhängigkeit von Oberflächenspannung und Viskosität der Precursor-Lösung. Gleichzeitig beginnt die Verdunstung des Lösemittels. Aufgrund der z.T. geringen Viskosität der Precursor-Lösungen wurden einige der dosierten Tropfen zudem mit der Pipettenspitze auf der Oberfläche verteilt.

#### 3.2.2.2. *Spincoating* / Rotations-Beschichten

Beim sog. *Spincoating* wird die auf ein Substrat aufgebrauchte Lösung durch Rotation des Substrates Fliehkräften ausgesetzt. Dadurch verteilt sich die Flüssigkeit als dünner Film über das Substrat (vgl. Abb. 3.11). Überschüssige Flüssigkeit wird über den Substrat-Rand abgeschleudert.

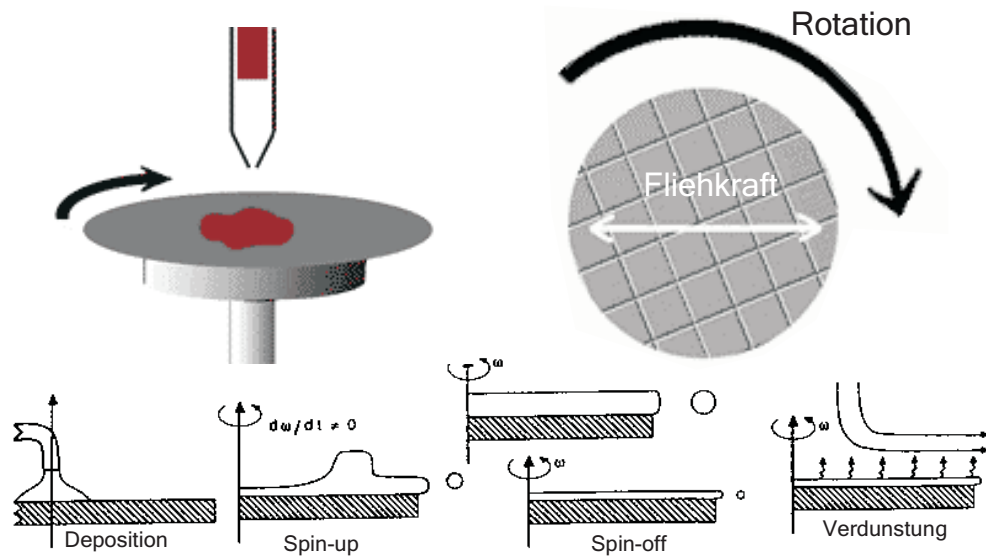
Beim verwendeten *Spincoater* handelte es sich um eine im Rahmen der Dissertation entstandene einfache Konstruktion (siehe Abb. 3.12) für den Einsatz in der zuvor beschriebenen Glovebox. Der *Spincoater* besteht aus einem Gleichspannungs-Motor (Maxon DC 260906), der durch ein geregeltes Labornetzteil (Mastech HY1503D, 0-15 V, 0-3A) gesteuert wird. Auf der Welle des Motors befindet sich ein Aluminiumrundblock mit einer Aufnahme für einen REM-Aluminium-Stempel. Auf dem Stempel wurde die Probe durch ein Kohlenstoffklebepad fixiert. Ein Kunststoffzylinder dient als Spritzschutz (Abb. 3.12).

Die Aufbringung der Precursor-Lösung erfolgte als *DropCast* mit einer Eppendorf-Pipette (1,0-10,0  $\mu$ l). Als günstig erwiesen sich Mengen von 2-5  $\mu$ l. Experimente mit den Precursoren ergaben, dass sich dünne, gleichmäßige Filme mit einer schnell erzeugten, hohen Rotationsgeschwindigkeit nach der *DropCast*-Dosierung erzeugen lassen. Dazu wurde beim *Spincoating* die (maximale) Spannung (15,2 V) fest voreingestellt und nach dem *DropCast* des Precursors wurde der Strom schlagartig von 0 A ausgehend maximal hochgeregelt. Bei 15,2 V Spannung stellte sich bei dem verwendeten Motor ein Strom von etwa 0,06-0,08 A ein (siehe Abb. 3.12). Der kurzzeitig zu beobachtende Anlaufstrom lag bei etwa 0,15-0,2 A.

Für die UHV-Experimente wurde das verwendete rechteckige Silizium-Substrat nach dem *Spincoating* in der Glovebox vom Kohlenstoffklebepad getrennt und auf den Probenschlitten montiert (siehe Kap. 3.1.3). Der Transfer in die UHV-Anlage erfolgte, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, mit Hilfe des Transportkoffers.

Für die REM-Experimente wurde ein rundes Silizium-Wafer-Substrat im Durchmesser der REM-Stempel verwendet. In der Glovebox wurden diese nach dem Beschichten der Proben-





**Abbildung 3.11.:** Schematische Darstellung des Spincoating-Verfahrens [141, 142]. Durch die Rotation werden Fliehkkräfte erzeugt, die aufgetragene Flüssigkeit verteilt sich über das Substrat, das Lösemittel verdunstet.



**Abbildung 3.12.:** Spincoater, Inlet: Draufsicht.

Oberfläche mit einer eigenkonstruierten Glas-Transportkuppel versehen (siehe Abb. 3.13). Die Gasdichtung erfolgte durch einen Viton-O-Ring zwischen Stempel und Glaskuppel. Die mit den Glaskuppeln versehenen Proben wurden zudem in verschlossenen und mit Gloveboxatmosphäre gefüllten Gefäßen zum REM transportiert und erst im Stickstoffgegenstrom (bei geöffneter Tür des REM) in die Halterung im REM eingesetzt (vgl. Abb. 3.14). Die Glaskuppel selbst wurde erst direkt vor dem Schließen der REM-Tür entfernt.



**Abbildung 3.13.:** REM-Proben-Stempel mit Transportkuppel für den Transfer der Precursor-Proben unter Stickstoffatmosphäre in das Raster-Elektronen-Mikroskop.



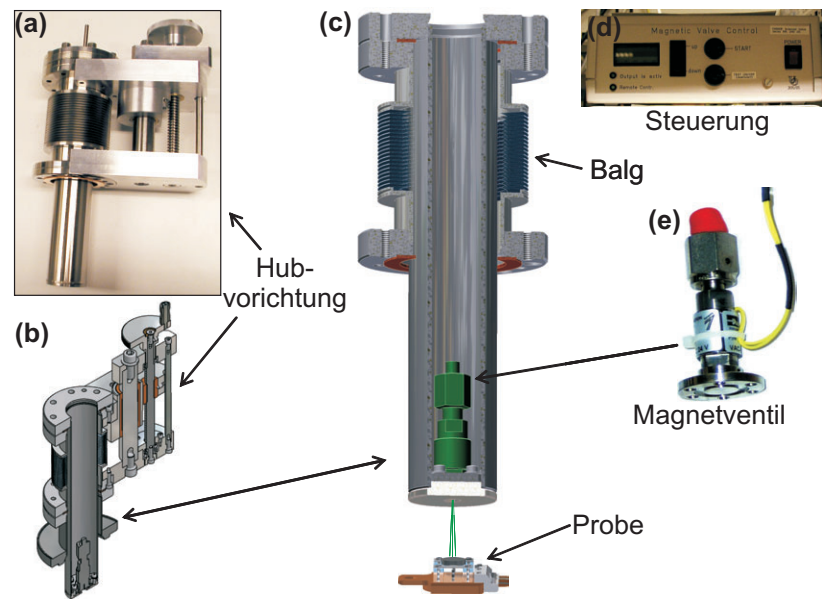
**Abbildung 3.14.:** Proben mit Glaskuppel (links) und Proben in Transportbehältern (rechts).

### 3.2.2.3. LIDO - Liquid Injection Dosing

Zur direkten Aufbringung von gelösten Precursoren auf Proben in der Vakuumkammer wurde ein entsprechender Flüssigdoser für den Schleusen-Anschluss der eingesetzten UHV-Anlage aufgebaut. Mit diesem können flüssige Proben auf Oberflächen im Vakuum im Schleusenbereich aufgesprüht werden. Abb. 3.15 zeigt schematisch die Funktionsweise des für die Aufbringung des Precursors im Rahmen dieser Arbeit konstruierten „Liquid Doser“ (LIDO).

Die Konstruktion basiert auf einem schnellschaltenden, vakuumtauglichen Magnetventil (Parker Serie 99, siehe Abb. 3.15e und 3.16), welches in ähnlicher Weise auch in einem UHV-Aufbau an der Universität *Paris-Sud 11, Orsay* im Arbeitskreis von Prof. Gérald Dujardin verwendet wird. Der dortige Aufbau ist in [143] beschrieben.





**Abbildung 3.15.:** Reale und schematische Darstellung des für die Aufbringung von Precursor-Lösungen konstruierten an die Schleuse der UHV-Anlagen andockbaren „Liquid Doser“ (LIDO).

Bei dem als „Impulsventil“ (engl.: *pulse valve*) bezeichneten, schnell schaltenden Magnetventil von Parker Hannifin (Pulse Valve Serie 99 [144]) handelt es sich um ein stromlos geschlossenes Magnetventil, welches kürzeste Öffnungszeiten von etwa 2 ms ermöglicht. Abb. 3.17 stellt schematisch den Aufbau des Ventils dar. Die Dichtung der Ventil-Öffnung erfolgt durch ein Teflon-Poppet, welches durch die Kraft einer starken Feder auf die Blendenöffnung gepresst wird (vgl. Abb. 3.17). Durch Anlegen der Betriebsspannung an die Spule wird die Feder und das Poppet magnetisch zurückgezogen. Die Blendenöffnung (engl: *orifice*, Abb. 3.17) des verwendeten Modells beträgt etwa  $100\ \mu\text{m}$  ( $0,004''$ ). Tabelle 3.1 listet die Parameter auf.

Dieses Magnetventil wird in die in Abb. 3.15a bzw. b dargestellte Hubvorrichtung eingebaut und kann auf die Schleuse der UHV-Anlage (siehe Kapitel 3.1) aufgesetzt werden. Mittels der Hubvorrichtung kann der Abstand zur unterhalb der Öffnung positionierten Probe eingestellt werden (vgl. Abb. 3.15c). Die laterale Probenposition wird durch den Probentransfermechanismus (Kapitel 3.1) variiert.

Die Steuerung des Magnetventils erfolgt über die mit den Werkstätten der Universität Oldenburg hergestellte Einheit *Magnetic Valve Control* (UO 205/05, Abb. 3.15d). Diese ermöglicht die Erzeugung von 24V DC Strompulsen im Bereich von 1,0 bis 10,0 ms in Schritten von 0,5 ms zur kurzzeitigen Impulsöffnung des Magnetventils. Zudem kann die Steuereinheit über einen Computer ferngesteuert werden. Dies ermöglicht auch die Erzeugung von zeitgesteuerten Serienöffnungen.

Die zu dosierende Flüssigkeit wird über ein 6 mm Edelstahl-Rohr am Rohranschluss des Magnetventils (vgl. Abb. 3.17) zugeführt. Im konkreten Aufbau wurde ein ca. 30 cm langes,

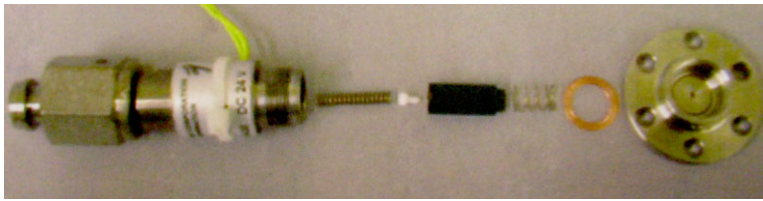


Abbildung 3.16.: Zerlegtes Parker Serie 99 Impulsventils. [143]

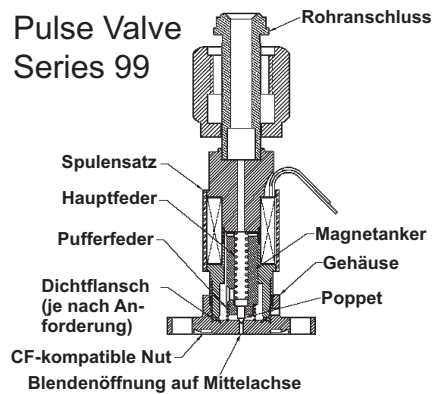


Abbildung 3.17.: Schematische Darstellung des Parker Serie 99 Impulsventils. (nach [144])

<b>Ventiltyp</b>	CF-Flanschbefestigung, axialer Fluss, stromlos geschlossen
<b>Medien</b>	Flüssigkeiten und Gase
<b>Arbeitsbedingungen</b>	4 bis 105 °C, Vakuum bis 86,2 Bar [144]
<b>Modellnr.</b>	099-035-900
<b>Ausführung</b>	24 VDC, Edelstahl (SST Body), 101,6 $\mu\text{m}$ Blendenöffnung (0,004" Orifice), Gehäusedichtung (Gasket) : Metall, Cu
<b>Poppet Material</b>	Hi-T Teflon

Tabelle 3.1.: Parameter des Parker Impulsventils

nach oben offenes Rohr als Flüssig-Reservoir verwendet, welches direkt mit der zu dosierenden Flüssigkeit befüllt werden kann. Durch den Druckunterschied (Vakuum gegenüber Raumdruck) wird die Flüssigkeit durch die 100  $\mu\text{m}$  Öffnung des Ventils versprüht.

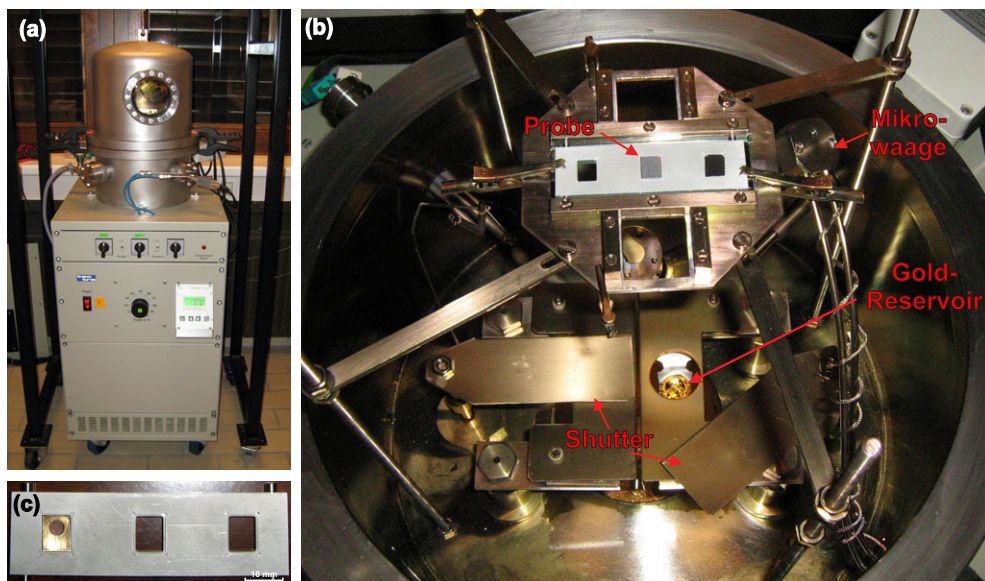
Nach der Verwendung des Ventils ist eine Reinigung nötig. Zudem muss das Teflon-Poppet nach einigen Anwendungen gewechselt werden. Bei der Demontage muss die starke Hauptfeder durch die Spule angezogen und gehalten werden (vgl. Abb. 3.17). Daher wurde im Weiteren ein Reinigungsnetzteil hergestellt (UO 260/06, keine Abb.). Dieses erzeugt kurzzeitig eine Spannung von 24 V zum Anziehen des Magnetankers (vgl. Abb. 3.17). Anschließend sinkt die Spannung auf 5,6 V ab, um den Magnetanker in der offenen Position zu halten und eine Überhitzung der Magnetspule durch diesen längeren Betrieb zu vermeiden. Beim Zusammenbau muss zudem ggf. die Cu-Dichtung (vgl. Abb. 3.16) des Magnetventil-internen Dichtflansches (vgl. Abb. 3.17) gewechselt werden.

### 3.2.3. Si-Wafer-Grundreinigung

Vor Verwendung der zugeschnittenen Si-Wafer als Probensubstrat wurden diese gereinigt. Dies geschah durch Ultraschallbad-Behandlung, erst in Aceton und nachfolgend in Iso-Propanol (je etwa 15 min). Das Iso-Propanol wurde anschließend durch einen Stickstoffstrom (Gasflasche, Stickstoff 4.5 oder besser) von der Si-Oberfläche abgeblasen, um die Bildung von Trocknungsstrukturen auf der Probenoberfläche zu vermeiden.

### 3.2.4. Gold-Bedampfung

Als Referenzmessung sowie zur späteren Verwendung als Unterlage wurden gereinigte, mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckte, Si-Wafer-Oberflächen in der tectra-Gold-Bedampfungskammer des AK Wittsock (Universität Oldenburg) mit Gold bedampft. Diese Kammer besteht aus einem Vakuumsystem (Hochvakuum), in welchem Gold verdampft wird (Abb. 3.18a,b). Mit einer Quarz-Mikrowaage wird dabei während des Verdampfens die aufgedampfte Schichtdicke bestimmt (Abb. 3.18b). Für die Verwendung mit den Wafer-Proben wurde zudem eine entsprechende Blende für diesen Verdampfer konstruiert (siehe Abb. 3.18c).



**Abbildung 3.18.:** Tectra Goldbedampfungskammer des AK Wittstock: (a) Außenansicht; (b) Innenansicht; (c) konstruierte Blenden für die Silizium-Wafer

### 3.3. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie - XPS

#### 3.3.1. XP-Spektrenaufnahme

Die XP-Spektrenaufnahme erfolge an der in Abschnitt 3.1 beschriebenen UHV Anlage mit den, soweit nicht anders angegeben, in Abschnitt 3.3.2 aufgeführten Geräte-Parametern. Die Austrittsarbeit des Spektrometers liegt bei 4,9 eV.

Mit der gegebenen Ansteuerungssoftware *Spectra* [145] erfolgte die computergestützte Spektrenaufzeichnung. Die Daten wurden im *VGX-900*-Format als gemittelte Intensität in Zählrate pro Sekunde (CPS, Counts per Second) in Abhängigkeit der (kalibrierten) kinetischen Energie aufgezeichnet.

Mit der *Spectra*-Software ist eine Definition von bis zu 10 Bereichen möglich, die in einer Abfolge aufgenommen werden. Ein aufzunehmender Energiebereich ist charakterisiert über den Start- und Endpunkt (in kin. Energie), der Schrittweite zwischen den einzelnen Messpunkten (*Step* in kin. Energie), der Anzahl der Durchläufe (*Scans*), der Messzeit des jeweiligen, einzelnen Messpunktes (*Dwell* in Sek.), der Passenergie (*Pass*) sowie einer Bezeichnung (*Tag*).

Mit der Einstellung *Scans* und *Dwell* kann das Signal-Rausch-Verhältnis beeinflusst werden. Bei mehreren *Scans* wird dabei ein Bereich zur Signal-Rausch-Optimierung mehrfach durchlaufen, wobei auch hierbei nur die insgesamt resultierende, gemittelte Intensität (in CPS) gespeichert wird.

Die Wahl entsprechender Parameter für ein sinnvolles Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zur Messzeit und Auswertung erfolgte empirisch. Die jeweiligen Parameter sind in den jeweiligen Datensätzen gegeben.

#### 3.3.2. Geräte und Parameter

Die Röntgen-Strahlungserzeugung erfolgte durch eine wassergekühlte Mg/Al-Doppelanoden-Röntgen-Quelle vom Typ *Specs XR50*, angesteuert durch die Elektronik *Leybold-Heraeus Emission Regulation X-Ray PS-XR 20* (Nr. 865 920) mit *Leybold-Heraeus High Voltage Supply HV-XR 20* (Nr. 865 925).

Das Leybold-Heraeus-Detektionssystem bestand aus einem Halbkugelanalysator Typ *EA-10P* mit einem *PS- SEV 10* (Nr. 865 976) Sekundärelektronenvervielfacherdetektor und der Ansteuerelektronik *Electron Energy Analyser Power Supply* Nr. 865 905 und *Multiplier Supply* Nr. 865 976. Die Energieselektion und Signalaufzeichnung erfolgte über eine Schnittstellenkarte PC-gestützt mit der Software „*Spectra 8.0-A-1*“ von R. Unwin, „*Scientific Instruments Consultants*“ [145].

Eine detaillierte Beschreibung des Kammeraufbaus befindet sich in Kapitel 3.1. Die technischen Daten der *Specs* Röntgen-Quelle und der zugehörigen *Leybold-Heraeus*-Ansteuerelektronik

sind in [87] bzw. [146] aufgeführt. Kenndaten des Leybold-Heraeus Energieanalysators sind von Nöller, Polaschegg *et al.* in [92, 93] beschrieben.

Soweit nicht anders angegeben wurden folgende Parameter verwendet:

### Röntgen-Quelle

Beschleunigungsspannung	12 kV $\pm$ 0,2
Filamentsstrom	ca. 2,35 A
Emissionsstrom* <sup>1</sup>	25 mA $\pm$ 1
Leistung* <sup>2</sup>	ca. 300 W
Anregungsoberfläche	Mg
Energiebreite	$\sim$ 0,7 eV [Kapitel 2.1.5.1]
Aluminiumfensterdicke	2 $\mu$ m
Üblicher Strahlungseinfallwinkel zur Probe	45° zur Probennormalen

### Analysesystem

Analysatoraustrittsarbeit ( <i>Analyzer work function</i> ) $\phi$	4,9 eV
Modus	$\Delta E = \text{const. (FAT)}$
Transmissionsenergie $E_p$ (Passenenergie)	50 eV
Analysatorauflösung $E_A$	$\sim$ 0,5 eV * <sup>3</sup>
Multiplifier-Spannung	3,9 kV
Üblicher Analysatorwinkel zur Probenormalen	0°

### 3.3.3. XP-Spektren-Auswertung

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software SDP 4.11 [58]. Zur Auswertung wurden die von der Software *Spectra* erstellten Daten mit der Software in die Software SDP 4.11 importiert (Importfilter *VGX-900*). Dabei rechnet die Software SDP anhand der gegebenen

\*<sup>1</sup> Emissionsstromdrehregler („emission current“) an *PS-XR 20* auf 97%; Anzeige an *HV-XR 20*: 31 mA bei 12 kV und eingeschaltetem Filament, 6 mA bei ausgeschaltetem Filament. Fehlanzeige aufgrund eines Fehlerstroms über das Kühlwasser, siehe Manual [146].

\*<sup>2</sup> Emissionsstrom  $\times$  Beschleunigungsspannung

\*<sup>3</sup> Analysatorauflösung bei den angegebenen Bedingungen nach [92], siehe auch Abb. 2.29

Daten für *Scans* und *Dwell* die in *Counts per Second (CPS)* gegebene, zur Zeit relative Zählrate, in absolute *Counts* um. Die Umrechnung der x-Skalierung von kinetischer Energie (KE) auf Bindungsenergie (BE) der Orbitale erfolgte beim Import der Daten nach Gl. (2.6) mit dem Wert  $h\nu = 1253,6$  eV bei den üblicherweise mit Mg  $K_{\alpha}$ -Anregungsenergie aufgezeichneten Spektren. Anschließend erfolgte mit der Software SDP [58] eine Korrektur der in den Spektren aufgrund der nichtmonochromen Anregungsenergie auftretenden Röntgen-Satellitensignale mit den in Tabelle 2.4 nach [58] (siehe Kapitel 2.1.5.1) angegebenen Werten.

Die für die Signalauswertung nötige Untergrundbestimmung erfolgte mit den in der Software SDP [58] programmierten Algorithmen. Als günstig erwies sich die Methode nach Shirley (vgl. Abschnitt A.3.2), soweit nicht anders angegeben wurde diese Methode angewendet.

Eine Signalanpassung und Entfaltung erfolgte iterativ mit der Methode der kleinsten summierten quadratischen Abweichung *chi-squared* mit der Software SDP [58]. Bei der Signalanpassung wurden meist Signalformen mit etwa 80-90% Gauss-Anteil angepasst, hauptsächlich bei den Metallsignalen waren geringere Gauss-Anteile nötig (vgl. Abschnitt 2.1.4.8). Zudem wurde die Signalform bei den Metallsignalen gegebenenfalls durch einen Asymmetrieparameter (vgl. Abschnitt 2.1.4.8) der Software SDP (Angabe in %) angepasst. Entsprechende Angaben finden sich bei den entsprechenden Spektren. Sofern nichts anderes angegeben ist, sind Signalverläufe mit 100%-Gauss und 0%-Asymmetrie-Anteil bei der Signalanpassung genutzt worden.

Die Zuordnung der Signale der XP-Spektren zu entsprechenden Atomen, Orbitalen und Effekten erfolgte anhand der Bindungsenergien und Intensitäten der jeweiligen Signale im Vergleich zu Referenzdaten aus Datenbanken. Eine Übersicht einiger Signale in XP-Spektren gibt Tabelle A.5 im Anhang. Zu beachten ist dabei, dass die Signale je nach Quelle unterschiedliche Qualität und Genauigkeit aufweisen. Eine Übersicht der Qualität unterschiedlicher XPS-Datenbanken gibt [147].

Die für die Signalanpassung nötige Wahl sinnvoller Startparameter sowie Abhängigkeiten zwischen Signalen erfolgte empirisch. Nach der iterativen Anpassung weist ein „chi-squared“-Wert auf die Qualität der Signalanpassung hin. Dieser gibt einen Wert der *summierten quadratischen Abweichung* der Kurvenanpassung im Vergleich zum Messsignal und hängt damit auch direkt mit dem Signal-Rausch-Verhältnis zusammen. Niedrige Werte deuten auf eine bessere Anpassung hin [58, 66]. Des Weiteren wurden gegebenenfalls zur Anpassungsoptimierung Bedingungen, wie beispielsweise Orbitalflächenverhältnisse oder relative Signalabstände (vgl. 2.1.4.6), vorgegeben. Details sind im Allgemeinen bei der Auswertung der jeweiligen Signale angegeben.

Die Anlage wurde im Rahmen der Dissertation von Neuendorf neu aufgebaut, erste XPS-Messungen sind in der entsprechenden Arbeit gegeben [129]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden u.a. Optimierungen vorgenommen. Eine erste XPS-Referenzuntersuchung mit Optimierung der Auswerteparameter mit der oben benannten Software SDP 4.1 gibt Kapitel 4.1.

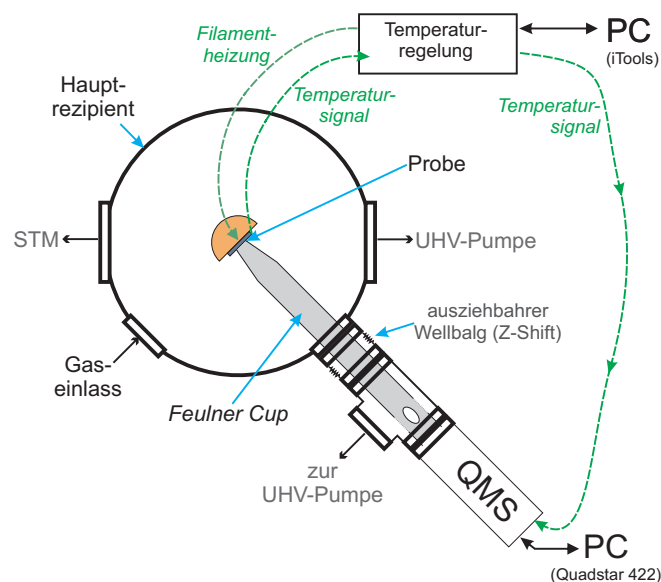


## 3.4. Thermische Analyse

### 3.4.1. Thermodesorptionsspektroskopie – TDS

#### 3.4.1.1. Experimenteller Aufbau

Mit der in Abschnitt 3.1 beschriebenen UHV-Anlage erfolgt die thermische Desorptionsspektroskopie durch temperaturabhängige Aufzeichnung des mit einem Pfeiffer Quadrupol-Massenspektrometer (Typ: *Prisma™ QMS 200 M2*) massenselektiv detektierten Desorptionsteilchenstroms. Abb. 3.19 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau des TDS-Experiments.



**Abbildung 3.19.:** Schematische Darstellung des TDS-Aufbaus an der UHV-Anlage.

Die thermische Anregung geschieht durch eine programmierte Temperaturrampe über das Filament des Probenhalters. Das Filament wird dabei durch eine Filamentsteuerelektronik von *BesTec* mit einem *Eurotherm 2408*-Modul und der Software *Eurotherm iTools* geregelt (PID-Regelung<sup>\*1</sup>). Die Aufzeichnung der Spektren erfolgt über die zum Massenspektrometer gehörende Software *Quadstar 422*, wobei die Temperaturaufzeichnung mit der *Quadstar*-Software über einen analogen Eingang des *QMS 200* erfolgt. Zur definierten Detektion des Desorptionsteilchenstroms wird bei der Messung ein *Feulner Cup* [148] mit einer 5 mm durchmessenden Öffnung so nahe wie möglich vor die Probenoberfläche gefahren (vgl. Abb. 3.19).

\*1 Proportional-Integral-Differential-Regler

### 3.4.1.2. Massenspektrometer

**Ionenquelle** Bei der Ionenquelle handelt es sich um eine offene Prisma<sup>TM</sup> Ionenquelle mit Wolfram-Heizfadenkathode (siehe Abb. 2.33).

Die Ionenquelle wurde bei Standardparametern (siehe Anhang A.1.1.6) bei einem Elektronen-Emissionsstrom von 1 mA und einer Ionisierungsenergie von 90 eV betrieben. Die Ionisierung hat einen erheblichen Einfluss auf die resultierenden Spektren. Die Grundlagen des Stoßionisierungsprozesses sind in Kapitel 2.2.1.3 erläutert.

**Quadrupol-Massenfilter** Der im QMA 200 verwendete Quadrupol-Massenanalysator (Theorie siehe Kapitel 2.2.1.2) besteht aus vier zylindrischen, parallel angeordneten Stabelektroden. Die  $m/z$ -Massenselektion kann im Bereich von 1-200 amu (atomic mass units) erfolgen.

Bei Aufzeichnung der TD-Spektren wird das QMS im MID-Modus (Multiple Ion Detection) betrieben. In diesem Modus werden nur eine geringe Anzahl definierter  $m/z$ -Verhältnisse mit dem Massefilter mit hoher Abtastfrequenz separiert und detektiert.

**Detektor** Bei der Detektion kann je nach Druckbereich wahlweise ein Faraday-Detektor oder ein mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, engl. SEM) mit kontinuierlichem Kanal (sog. Channeltron oder C-SEM) verstärktes Signal aufgezeichnet werden. Bei den hier in der Arbeit durchgeführten Messungen wurde der Channeltron-Detektor verwendet.

### 3.4.2. TG/DTA und DSC

#### 3.4.2.1. Experimentelle Durchführung: TG/DTA-Messungen

Die TG/DTA-Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, in der Arbeitsgruppe Wickleder im Rahmen der Arbeiten von Oliver Büchner [41], Frauke Gerlach [140, 149] und Steffen Gagelmann [150] durchgeführt. Es wurde üblicherweise mit einem *Mettler-Toledo TGA/SDTA-851e* und der Software *STARe 8.1* bei einer linearen Heizrate von 5 K/min und einem Gasstrom von 70 ml/min reinem Stickstoff (5.0) gearbeitet. Als Behälter für die zu analysierende Probe wurden Korundtiegel mit gelochtem Deckel verwendet. Die Einwaage betrug etwa 15-30 mg Probe. Als Referenz wurde derselbe Behälter jeweils vor der Messung leer vermessen.

Das Differenzthermosignal wird in den resultierenden Spektren entweder als Temperaturdifferenz oder als Thermospannung pro mg Substanz angegeben.



### 3.4.2.2. DSC-Messungen

Die Messungen wurden in einer *Netzsch DSC-204 Phoenix<sup>TM</sup>*-Zelle mit einem *TASC 414/3 A Controller* durchgeführt (siehe Abb. 3.20). Bei der Messzelle handelt es sich um ein Scheibenmesssystem (siehe Abb. 2.41, Kapitel 2.2.2.3). Im Ofen befindet sich dabei eine gut wärmeleitende Scheibe (Abb. 2.41), über die die Heizenergie auf die Probe bzw. Referenz übertragen wird. In diese Scheiben sind ebenfalls die entsprechenden Thermolemente eingelassen.

Messung und Kalibrierung wurden in Korundtieglern mit gelochtem Deckel unter einem Schutzgasstrom von 100 ml/min Stickstoff 5.0 (Einlassgasstrom 1,5 bar, 66 ml/min, entspricht 100 ml/min bei Normaldruck im Ofen) und, soweit nicht anders angegeben, einer linearen Temperaturrampe von 5 K/min durchgeführt. Als Referenz wurden leere Probenziegel eingesetzt. Die Probeneinwaage betrug etwa 4 mg Substanz. Die Steuerung, Kalibrierung und Messwertaufzeichnung erfolgte PC-gestützt mit der Software *Netzsch Instrumental Software Version 3.5*.

Die weiteren Parameter der Apparatur sind in Anhang A.5.3 gegeben, die Kalibrierdaten in Anhang A.5.2. Die Temperaturabweichung der Temperaturkalibrierung lag bei etwa  $\pm 3K$  (vgl. Anhang A.5.2).

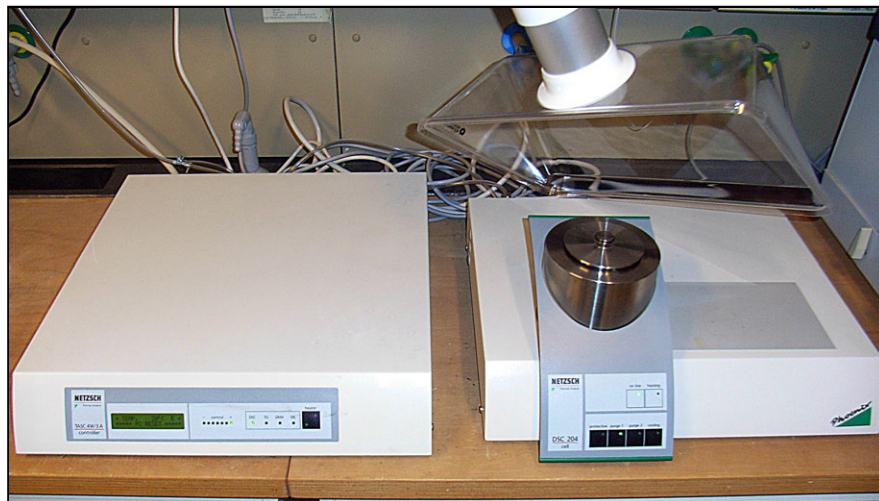
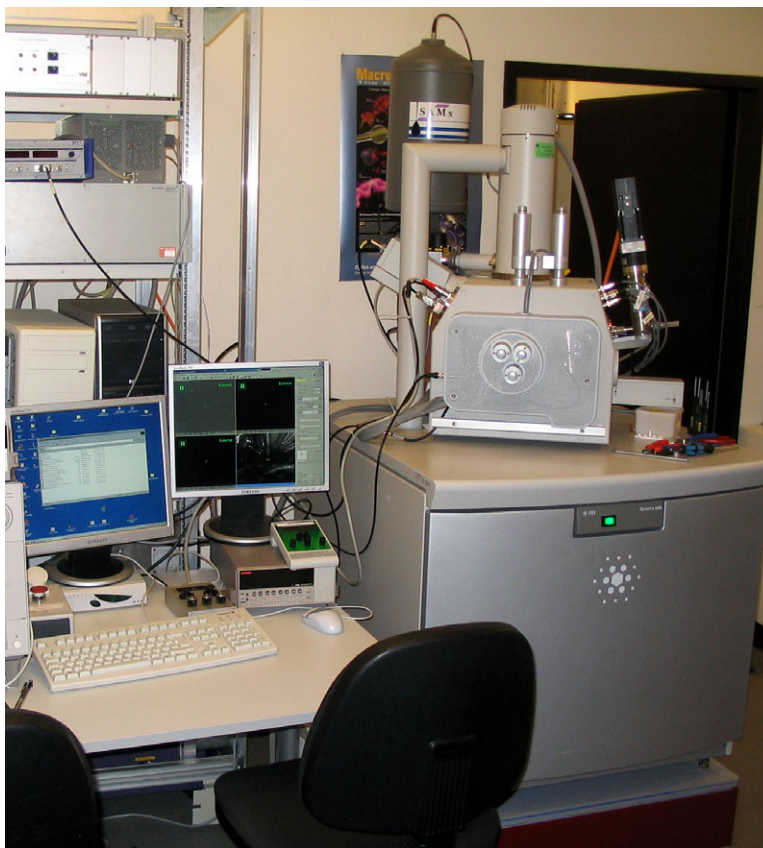


Abbildung 3.20.: Netzsch DSC-Apparatur.

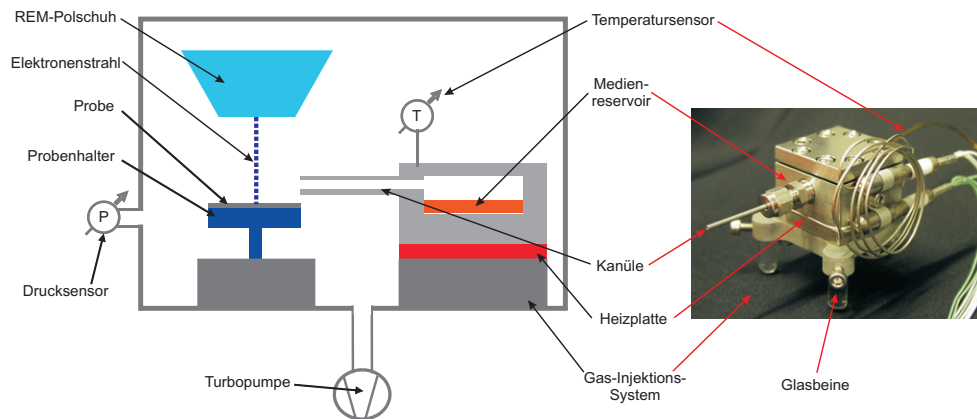
### 3.5. Elektronenstrahlgestützte, additive Abscheidung im Raster-Elektronen-Mikroskop

Die EBiD-Experimente wurden im Rahmen des gemeinsamen DFG-Projektes „FA 347/22-1“ in Zusammenarbeit mit Th. Wich und T. Luttermann im Arbeitskreis von Prof. Fatikow (Universität Oldenburg, Technische Informatik, AMiR - Abteilung Mikrorobotik und Regelungstechnik) an einem FEI Quanta 600 Rasterelektronenmikroskop (siehe Abb. 3.21) durchgeführt. Das Rasterelektronenmikroskop verfügte zudem über einen Röntgen-Detektor zur energiedispersiven Röntgen-Analyse (EDX).

Die für die Gasphasenabscheidung nötige gasförmige Precursorzufuhr erfolgt bei dem im AMiR-Oldenburg verwendeten Aufbau üblicherweise über ein Reservoir im Hochvakuumbereich des Rasterelektronenmikroskopes, aus welchem der Precursor versprüht wird (Gas-Injektions-System, GIS, siehe Abb. 3.22) [20]. Das GIS kann zudem auf einer mobilen Plattform aufgebaut werden, so dass dieser während der REM-Messungen im Hochvakuumbereich positioniert



**Abbildung 3.21.:** Abbildung des für die Experimente genutzten FEI Quanta 600 Rasterelektronenmikroskops des AMiR.



**Abbildung 3.22.:** Schematische Darstellung des Aufbaus im REM für die EBiD-Experimente (links) sowie Darstellung des Gas-Injektions-Systems (rechts) [151]: Der Precursor wird durch Heizen verdampft und infolge des Druckanstiegs durch die Kanüle versprüht.

werden kann (näheres siehe [20]). Vorexperimente zur EBiD-Abscheidung mit der Gold-Verbindung  $\text{AuCl}_3$  als erstem Gold-Precursor im GIS sind in Kapitel 4.5 gezeigt.



## KAPITEL 4.:

# Voruntersuchungen und Referenzmessungen

In diesem Kapitel 4 werden Voruntersuchungen und Referenzmessungen zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen vorgestellt. Zunächst werden Referenzuntersuchungen des im Kontext vorheriger Arbeiten aufgebauten XPS-Analysesystems vorgestellt. Anschließend folgen Voruntersuchungen und Vergleichsmessungen zum Gold, zum Verhalten des verwendeten Siliziumwafersubstrates, zum Verhalten von dünnen Gold-Filmen auf dem Silizium-Wafersubstrat sowie ein Vorversuch zur EBiD-Abscheidung mit dem Gas-Injektions-System (GIS) im REM mit  $\text{AuCl}_3$  als Gold-Precursor.

### 4.1. XPS-Kalibriermessungen an einer Kupferprobe

In diesem Abschnitt sind Kalibrieruntersuchungen des XPS-Analysesystems der UHV-Anlage (siehe Abschnitt 3.1) dargestellt. Die Energiekalibrierung des XPS-Systems wurde überprüft, die Signalauflösung im Vergleich zu Referenzspektren eingeordnet und es wurde eine Kalibrierung dieses Analysesystems für die quantitative Auswertung der XP-Spektren durchgeführt.

Für die Kalibrieruntersuchungen wurden Testmessungen des OHFC-Kupfer-Materials (OHFC: *Oxygen/Halogene Free Copper*) des Kühlfingerkopfes verwendet. Kupfer ist eine übliche Referenz zur Quantifizierungskalibrierung: es weist mehrere relativ intensive XP-Signale in einem weiten Energiebereich auf. Durch einen Vergleich der relativen Intensitäten der verschiedenen Signale mit Referenzdaten erfolgte die Kalibrierung.

Für eine genaue Kalibrierung sollte die betrachtete Oberfläche ausreichend definiert sein. Adsorbat- und Oxidschichten an der Oberfläche können zu Abweichungen führen, da die Informationstiefe energiesensitiv ist (siehe Abschnitt 2.1.3). Dies kann bei Schichtstrukturen zu energieabhängigen Abweichungen der Signalintensitäten führen. Die entsprechende Oberflächenzusammensetzung wurde daher ebenfalls näher betrachtet.

#### 4.1.1. Signal-Energie-Zuordnung und qualitative Betrachtungen

Abb. 4.1 zeigt ein Übersichtsspektrum des Kühlfingerkopfes als Referenzmessung. Aufgrund des in Abschnitt A.3.6 beschriebenen technischen Problems der Röntgen-Quelle tritt bei dieser

Messung eine Doppelanregung mit Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung auf. Daraus resultieren, relativ zu den durch die Anregung mit der Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung hervorgerufenen Signalen, um 233 eV (siehe Gl. 4.1) verschobene zusätzliche Signale durch die Anregung mit der Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung (vgl. Abb. 4.1).

$$\begin{aligned}\Delta(h\nu) &= (h\nu)_{MgK_{\alpha}} - (h\nu)_{AlK_{\alpha}} = \\ &1486,6 \text{ eV} - 1253,6 \text{ eV} = 233 \text{ eV}\end{aligned}\quad (4.1)$$

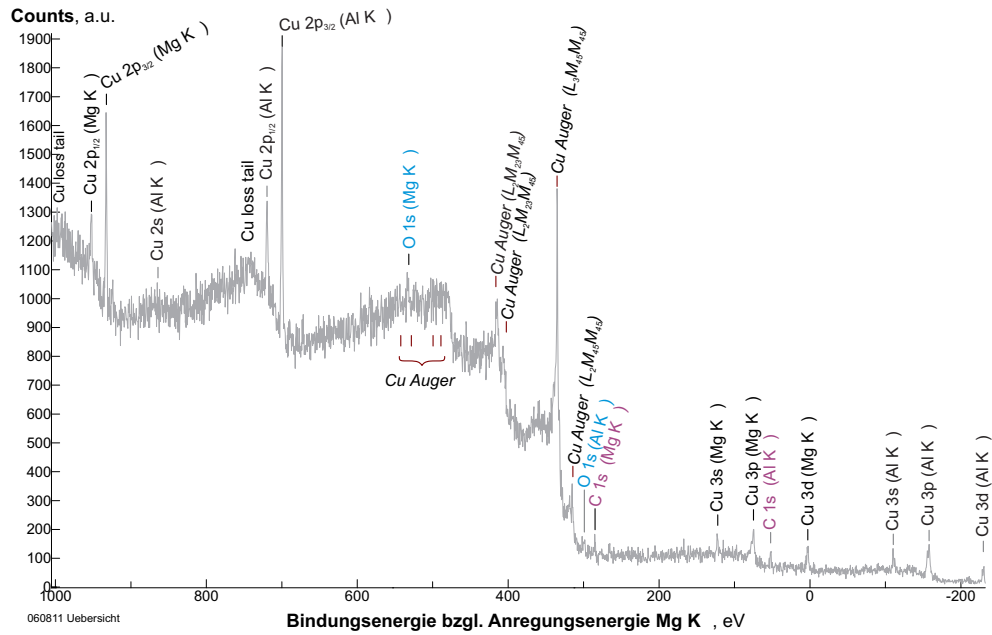
Die Auswertung des Übersichtsspektrums (Abb. 4.1) durch Zuordnung der Signale erfolgte anhand von Referenzdaten und Referenzspektren der XP- und AE-Signale von metallischem Kupfer  $Cu^0$  sowie oxidiertem Kupfer nach Crist [66] und Wagner [56, Appendix 9]. Die verwendeten Referenzdaten für die Zuordnung sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Im Rahmen des Signal-Rausch-Verhältnisses können im Übersichtsspektrum (Abb. 4.1) Sauerstoff-Signale ( $E_B(Mg K_{\alpha}) O 1s$ :  $\sim 532$ , bzw. *Crosstalk* Al  $K_{\alpha}$ : 299 eV) kaum zweifelsfrei aufgelöst werden. Kohlenstoff-Signale ( $E_B(Mg K_{\alpha}) C 1s$ :  $\sim 285$  bzw. *Crosstalk* Al  $K_{\alpha}$ : 17 eV) deuten sich im Übersichtsspektrum geringfügig deutlicher an, heben sich jedoch ebenfalls kaum vom Rauschen ab.

Zur näheren Betrachtung werden im Folgenden Detailspektren der Bereiche der C 1s- (Abb. 4.2, Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung) und O 1s-Signale (Abb. 4.3, Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung) sowie des Kupferhauptsignales Cu  $2p_{3/2}$  (Abb. 4.4, Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung; Abb. 4.5, Al  $K_{\alpha}$ -Anregung) dargestellt und diskutiert.

**C 1s-Bereich** Abbildung 4.2 zeigt den C 1s-Bereich. Dieser wurde zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses mit der 10fachen Messdauer (100 Scans) im Vergleich zu den üblichen Messparametern bei den Detailspektren (10 Scans) aufgenommen. Mit dem auf eine Analysatoraustrittsarbeit von 4,9 eV kalibrierten Analysator (siehe Abschnitt 3.3.2) kann bei diesen Parametern ein schwaches C 1s-Signal aufgelöst werden. Es ergibt sich ein Hauptsignal bei 285,0 eV, welches zu höheren Bindungsenergien leicht asymmetrisch verläuft.

Das schwache C 1s-Signal ist auf die üblicherweise zu beobachtende Sorbtionsschicht von Kohlenwasserstoffen auf nicht frisch gereinigten Oberflächen zurückzuführen. Auf reinen, metallischen Oberflächen wird üblicherweise eine – auch hier zu beobachtenden – C 1s Bindungsenergie des Hauptsignals von etwa 285 eV ermittelt [66]. Ferner ist eine Spektrenkalibrierung anhand des C 1s-Hauptsignals bei 285,0 eV teilweise gängig (vgl. Abschnitt A.4). Die beobachtete Signallage bestätigt damit in erster Näherung die Energiekalibrierung des Analysators. Das Signal (A) bei 285,0 ( $\pm 0,8$ ) eV ist dabei aliphatischen C-Atomen in C-H und C-C-Umgebung zuzuordnen. Das näherungsweise angepasste und um etwa 1,3 eV im Vergleich zum Hauptsignal zu höherer Bindungsenergie verschobene C 1s-Signal (B) ist, unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebung und der beobachteten schwachen Sauerstoffsignale (im

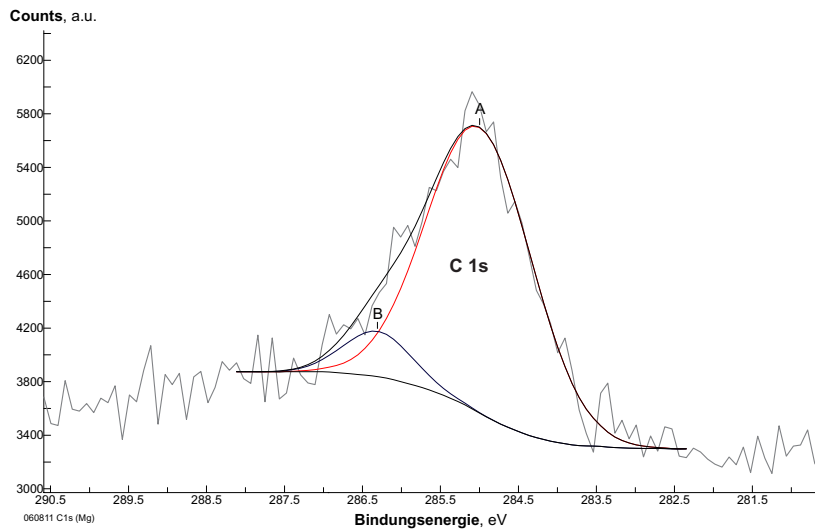


**Abbildung 4.1.:** XP-Übersichtsspektrum des Kühlfingerkopfes (reines Kupfer) bei Anregung mit  $Mg K\alpha$  (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 3; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV). Aufgrund eines technischen Problems der Röntgen-Quelle tritt zudem eine Doppelanregung mit  $Al K\alpha$  (siehe Kapitel A.3.6) auf, wodurch zusätzliche um 233 eV verschobene Signale auftreten.

Signal, Quelle	BE [eV]	Crosstalk BE [eV]	SF <sub>C 1s</sub>
Cu 3d, Cu <sup>0</sup> [66]	2,8	-230,2	0,61
Cu 3p, Cu <sup>0</sup> [66]	74,9	-158,1	2,56
Cu 3s, Cu <sup>0</sup> [66]	122,1	-110,9	0,98
Cu Auger $L_2M_{45}M_{45}$ , Cu <sup>0</sup> , $E_{kin}= 939$ eV [56]	315	—	—
Cu Auger $L_3M_{45}M_{45}$ , Cu <sup>0</sup> , $E_{kin}= 918,7$ eV [67, Data 32715]	334,9	—	—
Cu Auger $L_2M_{23}M_{45}^1F$ , Cu <sup>0</sup> , $E_{kin}= 859$ eV [56]	395	—	—
Cu Auger $L_3M_{23}M_{45}^3D^3P$ , Cu <sup>0</sup> , $E_{kin}= 847$ eV [56]	407	—	—
Cu Auger $L_3M_{23}M_{45}^1F$ , Cu <sup>0</sup> , $E_{kin}= 840$ eV [56]	414	—	—
Cu Auger $L_3M_{23}M_{23}^3P$ , Cu <sup>0</sup> , $E_{kin}= 775$ eV [56]	479	—	—
Cu Auger $L_3M_{23}M_{23}^1D$ , Cu <sup>0</sup> , $E_{kin}= 768$ eV [56]	486	—	—
Cu Auger $L_3M_1M_{23}^3P$ , Cu <sup>0</sup> , $E_{kin}= 729$ eV [56]	525	—	—
Cu Auger $L_3M_1M_{23}^1P$ , Cu <sup>0</sup> , $E_{kin}= 716$ eV [56]	538	—	—
Cu 2p <sub>3/2</sub> , Cu <sup>0</sup> [66]	932,7	699,7	14,33
Detailscan [66]	932,62	699,62	—
Cu 2p <sub>1/2</sub> , Cu <sup>0</sup> [66]	952,6	719,6	7,36
Cu 2s, Cu <sup>0</sup> [66]	1097,2	864,2	4,36
C 1s, ads. Kohlenwasserstoffe	~285,0	~17,0	1,00
O 1s	~532	~299	2,93

**Tabelle 4.1.:** Referenzdaten der Bindungsenergie BE sowie der auf das C 1s-Signal normierten Sensitivitätsfaktoren SF<sub>C 1s</sub> [152] zur Zuordnung und Auswertung der Kupfer-Spektren.



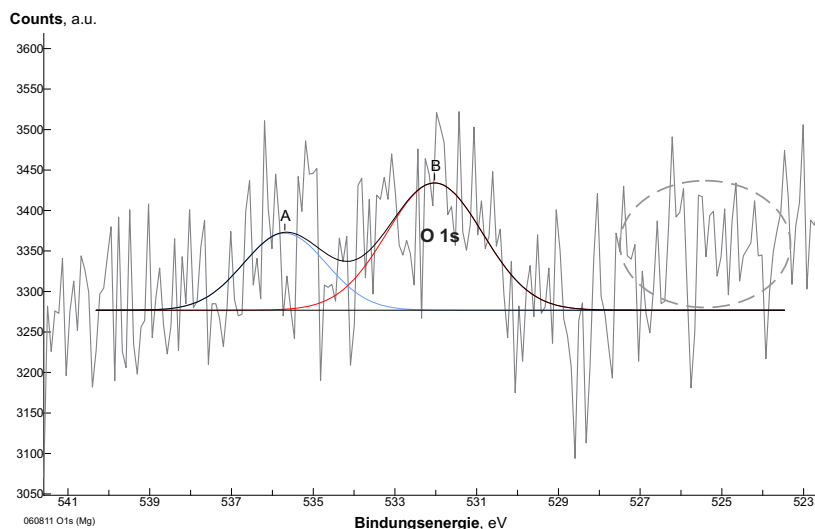


**Abbildung 4.2.:**  
 Detailspektrum des C 1s-Bereichs (Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung) der Kupfer-Referenzmessung (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 100; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).

Folgenden diskutiert), Kohlenstoffatomen mit einem einfach angebindenden Sauerstoffatom (C-O-C) zuzuordnen. Die chemische Verschiebung der Bindungsenergie von Kohlenstoff bzgl. des gesättigten Kohlenwasserstoffsignals liegt nach Literatur [153] bei C-O-C-Umgebung im Bereich 1,13 eV bis 1,75 eV (Mittel: 1,45 eV), und bei C-O-H im Bereich von 1,47 eV bis 1,73 eV (Mittel: 1,64 eV).

**O 1s-Bereich** Abbildung 4.3 zeigt den O 1s-Bereich. Es kann nur ein sehr schwaches Signal beobachtet werden, welches sich kaum vom Rauschen abhebt. Die dargestellte Kurvenanpassung ist daher nur als Näherung zu betrachten. Eine adäquat passende Kurvenanpassung ist im Rahmen des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich. Zudem liegen Auger-Elektronensignale des Kupfers in diesem Bereich (etwa 525 und 538 eV, siehe Tabelle 4.1).

Bei dem im Mittel leicht angehobenen Rauschen, welches näherungsweise mit dem Signal



**Abbildung 4.3.:**  
 Detailspektrum des O 1s-Bereichs (Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung) der Kupfer-Referenzmessung (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV). Erläuterungen siehe Text.



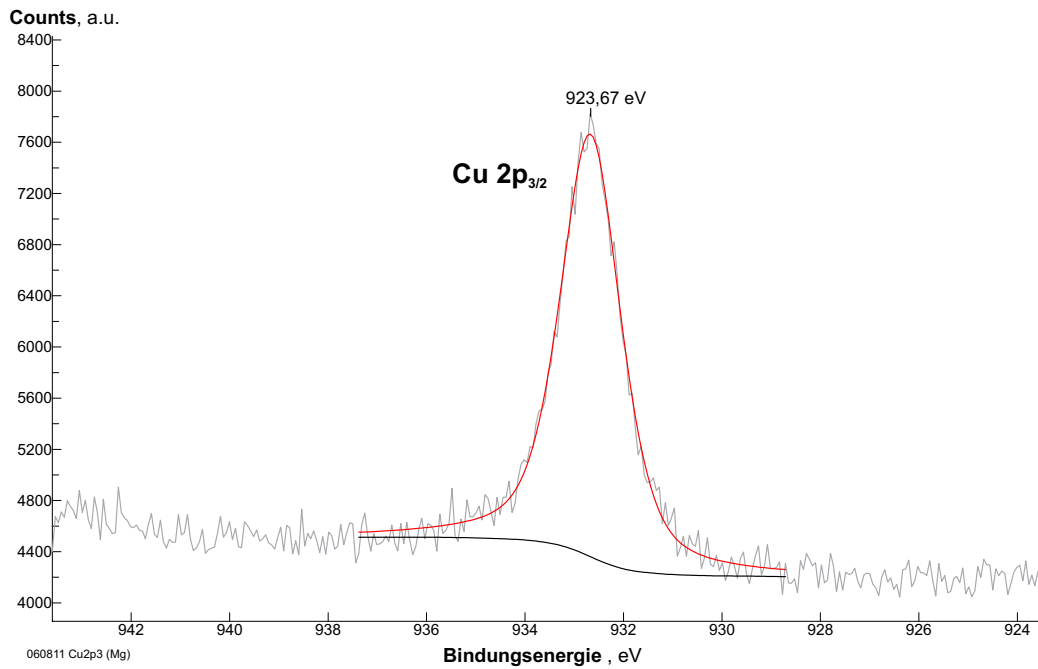
(A) bei 535,7 eV angepasst wurde, handelt es sich wahrscheinlich um Auswirkungen des  $L_3M_1M_{23}^1P$ -Auger-Signals des Kupfers (Tabelle 4.1,  $E_{\text{Kin.}} \approx 716$  eV,  $BE_{\text{Mg } K_\alpha} \approx 538$  eV). Ein Sauerstoffsignal ist an dieser Stelle bei der betrachteten Oberfläche nicht zu erwarten. Das  $L_3M_1M_{23}^3P$ -Auger-Signal des Kupfers (Tabelle 4.1,  $E_{\text{Kin.}} \approx 729$  eV,  $BE_{\text{Mg } K_\alpha} \approx 525$  eV) deutet sich durch das leicht erhöhte Rauschen im entsprechenden Bereich von 523 eV bis 527 eV (vgl. Abb. 4.3, gestrichelte Markierung) möglicherweise ebenfalls an. Das sich deutlicher vom Rauschen abhebende, schwache Signal (B) bei einer Bindungsenergie von etwa 532,0 eV kann aufgrund der Lage der Bindungsenergie auf adsorbierte sauerstoffhaltige Moleküle (z.B.  $O_2$ , CO,  $CO_2$  oder sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe) zurückgeführt werden. Bei Kupferoxiden werden üblicherweise Signale bei niedrigeren Bindungsenergien beobachtet: O 1s( $CuO$ ) $\sim$ 529,0 eV, O 1s( $Cu_2O$ ) $\sim$ 530,0 eV [154].

Die Lage und die geringe Intensität der Sauerstoffsignale deutet darauf hin, dass die Kupferoberfläche nicht merklich oxidiert ist. Dies bestätigt im Folgenden auch die Signalauswertung des Cu  $2p_{3/2}$ -Bereichs.

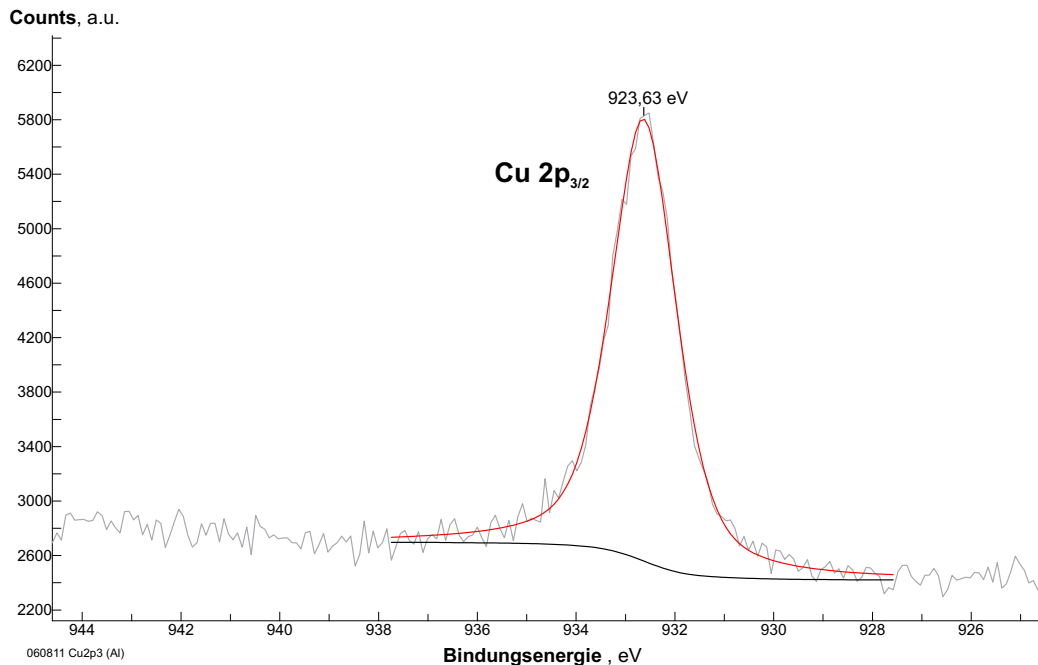
**Cu  $2p_{3/2}$ -Bereich** Die Abb. 4.4 und 4.5 zeigen beide das Cu  $2p_{3/2}$ -Orbital, einmal durch die Hauptanregung mit Mg  $K_\alpha$ -Röntgen-Strahlung (Abb. 4.4), sowie zusätzlich durch die Doppelanregung mit Al  $K_\alpha$ -Röntgen-Strahlung (Abb. 4.5, um 233 eV bzgl. der kinetischen Energie verschoben). Es ergibt sich jeweils ein klares Signal. Die Signalanpassung erfolgte durch eine Voigt-Funktion mit einem Gauss:Lorentz-Verhältnis von 50:50.

Für die Anregungsenergie Mg  $K_\alpha$  ergibt sich eine Bindungsenergie des Cu  $2p_{3/2}$ -Orbitals von 932,67 eV und für die Anregungsenergie Al  $K_\alpha$  von 932,63 eV. Diese Werte stimmen gut mit der im Literaturspektrum angegebenen Energie von 932,62 eV [66] bzw. der NPL Kalibrierungs-Referenz-Energie von  $932,67 < \pm 0,05$  eV (siehe Anhang A.3.1) von reinem Kupfer ( $Cu^0$ ) überein. Bei Kupferoxid werden dagegen je nach Dicke der Oxidschicht zusätzliche Cu  $2p_{3/2}$ -Signale bei höheren Bindungsenergien (934-935 eV) erwartet [66]. Die Oberfläche des Kühlfingers besteht, wie unter optimalen Bedingungen erwartet, aus reinem sauerstofffreiem Kupfer. Es ergibt sich eine Genauigkeit der ermittelten Cu  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie des reinen Kupfers von  $< 0,1$  eV.

Bei den Signal-Halbwertsbreiten (FWHM) ergeben sich Werte von 1,46 eV bei Anregung mit Mg  $K_\alpha$ - bzw. 1,57 eV bei Al  $K_\alpha$ -Strahlung. Im Vergleich zu dem von Crist [66] mit monochromatisierter Al  $K_\alpha$ -Strahlung aufgenommenen Cu  $2p$ -Referenzspektrum (Cu  $2p_{3/2}$  FWHM: 0,88 eV) resultiert eine etwa um den Faktor 1,7 (Mg  $K_\alpha$ ) bzw. 1,8 (Al  $K_\alpha$ ) geringere Signalauflösung des in dieser Arbeit verwendeten, einfacheren Aufbaus (bei den angegebenen Parametern).



**Abbildung 4.4.:** Detailspektrum des Cu 2p<sub>3/2</sub>-Bereichs (Mg K<sub>α</sub>-Anregung) der Kupfer-Referenzmessung (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 15; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).



**Abbildung 4.5.:** Detailspektrum des Cu 2p<sub>3/2</sub>-Bereichs der Kupfer-Referenzmessung durch die Al K<sub>α</sub>-Anregung (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV, um 233 eV bzgl. der kinetischen Energie verschoben).

#### 4.1.2. Quantitative Kalibrierung und Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung

**Referenz-Signalfächenauswertung / Bestimmung des Sensitivitätsfaktorexponentkorrekturterms** Die quantitative Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung erfolgt bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie anhand der Signalfäche und signalspezifischen Faktoren (siehe Abschnitt 2.1.4.7). Bei der Verwendung von Photoionisierungswirkungsquerschnitten als Sensitivitätsfaktor  $S_\sigma$  kann es zum Erreichen einer Standardabweichung von etwa 10% nötig sein, den Einfluss der – von der jeweiligen kinetischen Energie der Elektronen abhängigen – Abschwächungslänge  $\lambda$  (siehe 2.1.3.1) zu berücksichtigen, sowie den der Transmission des Analysatorsystems (siehe A.3.3) auf die Sensitivität [58, 66]. Einen großen Einfluss auf die tatsächlich gemessene Intensität der einzelnen Signale hat beispielsweise die energieabhängige Transmission des jeweiligen Analyseaufbaus: Im FAT-Modus des Analysators ist die Transmission durch den hemisphärischen Teil des Analysators zwar konstant, die Transmission durch das variable Abbremsfeld des Linsensystems ist jedoch von der kinetischen Energie abhängig (siehe Gl. 2.29 und Anhang A.3.3).

Eine Möglichkeit zur empirischen Korrektur von Abschwächungslängen- und Analysatortransmissionseffekten für auf C 1s normierte Photoionisierungswirkungsquerschnitte bietet Gl. (2.22) (S. 28, [58, 66]). Beim Exponenten  $n$  aus Gl. (2.22) handelt es sich dabei um einen empirischen Korrekturterm (SF-Exponent), welcher für den jeweiligen Aufbau anhand von Referenzmessungen bestimmt werden kann. Als Referenzmessung wird nach [58] die Messung der vier Hauptsignale einer Kupferprobe vorgeschlagen. Dabei haben sich nach Crist [58, 66] für den Exponent  $n$  bei Signalen im Bereich  $E_B = 0 \dots 700$  eV Werte von üblicherweise 0,6-0,7 als sinnvoll erwiesen. Bei höheren Bindungsenergien sollten Werte von 1,1 und höher verwendet werden [66]. Bei ähnlicher kinetischer Energie der Elektronen, also bei nahe beieinander liegenden Signalen, kann ein solcher Effekt vernachlässigt werden.

**Kühlfingerkopf als Kupfer-Referenz** Abb. 4.1 (S. 93) zeigte das Übersichtsspektrum der Kupfer-Messung und die auftretenden Signale. Die Flächen der entsprechenden Signale durch Mg  $K_\alpha$ -Anregung wurden durch die Integrationsfunktion (Methode: *Int.*) der Software SDP [58] im Übersichtsspektrum und in den vorhandenen Detailspektren mit einem Shirley-Untergrund bestimmt. Tabelle 4.2 gibt die Daten wieder. Zudem sind die Signalfächen der angepassten Signale der Detailspektren (Methode: *Fit*) angegeben.

Bei den angegebenen normierten Signalfächen handelt es sich durch Verwendung einer relativen Zählrate pro Zeiteinheit (Counts pro Sekunde, *cts*) um normalisierte, miteinander vergleichbare Flächen. Aufgrund des schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisses und der gröberen Schrittweite weisen die aus dem Übersichtsspektrum ermittelten Flächen dabei eine größere Unsicherheit auf.

Signal	Spektrum (Abb.)	Methode	BE [eV]	norm. Fläche
Cu 2p <sub>1/2</sub>	Übersicht (Abb. 4.1)	Int.	952,3	1754
	Übersicht (Abb. 4.1)	Int.	932,8	4569
Cu 2p <sub>3/2</sub>	Cu 2p <sub>3/2</sub> -Detail (Abb. 4.4)	Int.	932,68	3964
	Cu 2p <sub>3/2</sub> -Detail (Abb. 4.4)	Fit	932,67	4236,0
Cu 3s	Übersicht (Abb. 4.1)	Int.	123,2	601
Cu 3p	Übersicht (Abb. 4.1)	Int.	74,4	1586
O 1s	Übersicht (Abb. 4.1)	Int.	533,9	419 <sup>*1</sup>
	O1s-Detail (Abb. 4.3)	Int.	531,4	999 <sup>*2</sup>
	O1s-Detail (Abb. 4.3)	Fit.	532,0	461,5
C 1s	Übersicht (Abb. 4.1)	Int.	285,3	260
	C 1s-Detail (Abb. 4.2)	Int.	285,1	404
	C 1s-Detail (Abb. 4.2)	Fit <sup>*3</sup>	~285,0 <sup>*3</sup>	398,3 <sup>*3</sup>

**Tabelle 4.2.:** Signaldaten der Peakflächenbestimmung der Kupfermessung.

<sup>\*1</sup> Aufgrund des starken Rauschen und der Auger-Signale ist dieser Wert wenig vertrauensvoll. Durch leichte Variation der Signalgrenzen im Bereich  $\pm 1$  eV kann man Signalfächen von 40 bis 1000 eV bestimmen.

<sup>\*2</sup> Integriert über den gesamten Bereich (incl. Auger-Signale).

<sup>\*3</sup> summiert, angepasste C 1s-Signale.

Ein Vergleich der ermittelten Cu 2p<sub>3/2</sub>-Flächen des Übersichtsspektrums mit dem Detailspektrum ergibt ähnliche Werte um 4000 CPS (vgl. Tabelle 4.2). Die Signalfäche des *Fits* liegt dabei  $\sim 7\%$  unterhalb der integrierten Fläche der nicht geglätteten Signal-Kurve. Die aus dem Übersichtsspektrum ermittelte Fläche weist eine deutlich größere Abweichung auf (siehe Tabelle 4.2).

Ähnliches gilt für die C 1s-Signale, wobei sich die Flächen aus dem Signal-Fit und der integrierten Signal-Fläche beim C1s-Detailspektrum mit 398 und 404 CPS kaum unterscheiden ( $\sim 1,5\%$  Abweichung). Die aus dem Übersichtsspektrum bestimmte Fläche weist dagegen aufgrund des sich kaum merklich über das Rauschen erhebende Signal eine sehr starke Unsicherheit auf (vgl. Abb. 4.1).

Beim O 1s-Signal ergibt sich das Problem des Signal/Rausch-Verhältnisses noch wesentlich deutlicher. Die aus dem Übersichtsspektrum ermittelte Fläche ist sehr unsicher, da in diesem Bereich ein sehr starkes Rauschen des Signals zu beobachten ist. Eine kleine Variation der Grenzen führt zu deutlich unterschiedlichen Flächen, so dass der angegebene Wert von 419 CPS keine ausreichend verlässliche Bestimmung ist. Ähnliches gilt auch für das Detailspektrum des O 1s-Signals, da auch dort noch ein massives Rauschen und/oder störende Auger-Signale vertrauenswürdige Signalanpassungen verhindern. Aufgrund der Auger-Signale ist die bestimmte integrierte Fläche unbrauchbar. Die aus der groben Signalanpassung (vgl. (Abb. 4.3)) resultierende Fläche von etwa 461 CPS kann als grobe Näherung des O 1s-Signals angenommen werden, ist jedoch mit einer großen Unsicherheit behaftet.

**Relative Atomverhältnisse ohne Berücksichtigung eines SF-Exponentkorrekturterms**

Die Bestimmung der relativen Atomverhältnisse erfolgt unter Berücksichtigung der jeweiligen Sensitivitätsfaktoren. Zur Bestimmung wurden sowohl die aus berechneten photoionischen Wirkungsquerschnitten ermittelten Sensitivitätsdaten nach Scofield als auch die empirisch ermittelten Daten nach Wagner herangezogen. Als Basis zur Ermittlung kamen die bestmöglich bestimmten Signalfächen nach Tabelle 4.2 zum Einsatz. Tabelle 4.3 präsentiert die ermittelten Atomanteile.

Signal	norm. Fläche	SF <sub>C 1s</sub>		korr. Fläche		Atom%	
		Sco	Wag <sup>*1</sup>	Sco	Wag	Sco	Wag
Cu 2p <sub>3/2</sub>	4236,0	16,73	16,80 <sup>*1</sup>	253,2	252,1	31,3%	30,5%
C 1s	398,3	1,00	1,00 <sup>*1</sup>	398,3	398,3	49,2%	48,3%
O 1s	461,5	2,93	2,64 <sup>*1</sup>	157,5	174,8	19,5%	21,2%

**Tabelle 4.3.:** Bestimmung der relativen Atomanteile nach von Scofield (Sco) [152] gegebenen Photoionisationswirkungsquerschnitten und den empirischen Sensitivitätsfaktoren nach Wagner (Wag) [56, 155]

\*1 Die SF von Wagner sind auf SF<sub>F 1s</sub>(F 1s) = 1,00 normiert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden sie auf C 1s-normierte Werte umgerechnet. Die in der Lit. [56, 70, 155] angegebenen Daten sind SF<sub>F 1s</sub>(Cu 2p<sub>3/2</sub>) = 4,2, SF<sub>F 1s</sub>(C 1s) = 0,25 und SF<sub>F 1s</sub>(C 1s) = 0,66.

Wie anhand von Tabelle 4.3 zu sehen, unterscheiden sich die Sensitivitätsfaktoren von Scofield und Wagner kaum. Dem entsprechend ergeben sich auch näherungsweise dieselben Zusammensetzungen der Oberfläche im Rahmen der Informationstiefe von etwa 30% Kupfer, 50% Kohlenstoff und 20% Sauerstoff (wobei der Sauerstoffanteil aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses des herangezogenen Detailspektrums relativ ungenau bestimmt ist).

**Verifizierung der ermittelten Atomverhältnisse** Nach Crist [58, 66] ist zur Ermittlung der relativen Atomverhältnisse zudem eine empirische Korrektur von Abschwächungslängen- und auch Analyzatortransmissionseffekten nach Gl. (2.22) sinnvoll (siehe S. 28). Daher wurden die um die Sensitivität korrigierten Signalfächen der unterschiedlichen Kupfer-Signale verglichen. Das Verhältnis der unterschiedlichen Kupfer-Niveaus sollte dabei gleich sein (1:1:1:1). Tabelle 4.4 gibt die ermittelten Verhältnisse.

Es zeigt sich, dass die ermittelten, SF-korrigierten Flächen (korr. Fläche) der Kupfer-Signale – und damit die Verhältnisse der Niveaus – nicht gleich sind. Aufgrund der ungenauen Bestimmung der Signalfächen aus dem Übersichtsspektrum sind zwar Abweichungen zu erwarten, diese sollten aber bei den relativ deutlichen Signalen im Bereich bis 20% liegen.

Bei Betrachtung der ermittelten Ergebnisse in Tabelle 4.4 ergeben sich bei den Signalen ähnlicher Bindungsenergie (Cu 2p<sub>1/2</sub>, Cu 2p<sub>3/2</sub>: ~940 eV; Cu 2s, Cu 3p: ~100 eV) im Rahmen der angesprochenen Genauigkeit vergleichbare Verhältnisse (Cu 2p<sub>1/2</sub>: Cu 2p<sub>3/2</sub>=0:8:1,0; Cu 2s:Cu 3p =

Signal	BE	norm. Fläche	SF <sub>C 1s</sub>	korr. Fläche	Niveauverhältnis
Cu 2p <sub>1/2</sub>	952,3	1754	8,66	202,5	0,80
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932,7	4236	16,73	253,2	1,00
Cu 2s	123,2	601	0,96	626,0	2,47
Cu 3p	74,4	1586	2,48	639,5	2,53

**Tabelle 4.4.:** Bestimmung der relativen Anteile des XPS-Kupferniveaus nach Sensitivitätsfaktoren von Scofield (Sco) [152].

~2,5:~2,5). Ein Einfluss der kinetischen Energie der Elektronen auf die Sensitivitätsfaktoren scheint daher gegeben. Die Analysen der Bindungsenergien zeigten keine signifikante Oxidation der Kupferoberfläche, entsprechende Effekte sind daher zu vernachlässigen. Allerdings wird ein nicht unerheblicher Kohlenstoffanteil beobachtet, welcher Kohlenwasserstoffadsorbaten zuzuordnen ist. Eine entsprechende Überschicht (*Overlay*) führt zu Abweichungen aufgrund der energieabhängigen Informationstiefe. Dieser sog. *Overlay*-Effekt führt je nach Schichtdicke und Abschwächungslänge der Überschicht zu einer Verringerung der Signalintensität mit steigender Bindungsenergie. Allerdings ist der ermittelte Anteil an Kohlenstoff von etwa 50 at.% relativ hoch. Üblicherweise ist bei Kohlenwasserstoffsorptionsschichten ein Kohlenstoffanteil von etwa 20-40 at.% zu erwarten (je nach Material und Oberflächenrauigkeit). Daher ist ein Einfluss der energieabhängigen Transmissionsfunktion des Analysators wahrscheinlich. Zur empirischen Korrektur wurde die Gleichung (2.22) verwendet. [83, 156–161]

**Bestimmung des SF-Exponenten  $n$  nach Gleichung (2.22)** Die Bestimmung des Sensitivitätsfaktorexponenten  $n$  (SF-Exponent) erfolgte nach der „*Trial and Error*“-Methode anhand der Signale der Kupfermessung nach Tabelle 4.4 durch Variation des SF-Exponenten. Tabelle 4.5 gibt die berechneten Niveauverhältnisse bei unterschiedlichen SF-Exponenten.

Gute Ergebnisse resultieren nach Tabelle 4.5 bei einem SF-Exponenten im Bereich von 0,65 bis 0,80. Die besten Niveauverhältnisse ergeben sich bei einem SF-Exponenten von 0,71-0,72. Vor allem beim Cu 2p<sub>1/2</sub>-Niveau ergeben sich jedoch größere Abweichungen im Bereich von etwa 20%. Dies ist auf die ungenaue Bestimmung der Signalfächen aus dem Übersichtsspektrum zurückzuführen.

Die ermittelten SF-Exponenten stimmen gut mit den von Crist [58, 66] üblicherweise gefundenen Werten von 0,6 und 0,7 überein. Im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit bei der hier durchgeführten Ermittlung wurde der Wert 0,7 für den SF-Exponenten verwendet.

**Relative Atomverhältnisse unter Berücksichtigung des SF-Exponenten** Mit diesem ermittelten SF-Exponenten  $n=0,7$  wurden die entsprechenden Atomverhältnisse neu berechnet. Tabelle 4.6 gibt die ermittelten Daten im Vergleich zu den ohne Korrekturterm bestimmten Verhältnissen.

SF-Exp. $n$	Niveauperhältnis			
	Cu 2p <sub>1/2</sub>	Cu 2p <sub>3/2</sub>	Cu 2s	Cu 3p
—	0,80	1,00	2,47	2,53
0,0	0,80	1,00	2,47	2,53
0,1	0,80	1,00	2,18	2,22
0,3	0,81	1,00	1,69	1,71
0,5	0,83	1,00	1,32	1,32
0,6	0,82	1,00	1,16	1,16
0,65	0,83	1,00	1,09	1,08
0,7	0,84	1,00	1,02	1,02
0,71	0,84	1,00	1,01	1,00
0,72	0,84	1,00	1,00	0,99
0,73	0,84	1,00	0,99	0,98
0,75	0,84	1,00	0,96	0,95
0,8	0,84	1,00	0,90	0,89
1,0	0,85	1,00	0,70	0,69
1,1	0,86	1,00	0,62	0,60

**Tabelle 4.5.:** Bestimmung des SF-Exponenten durch Abgleich der Niveauperhältnisse der Kupferorbitale nach Gl. (2.22) mit den Daten nach Tabelle 4.4 sowie  $BE(C\ 1s)=285,0\ eV$  und  $h\nu=1253,6\ eV$ .

Signal	BE[eV]	norm. Fläche	SF-Exp. $n=0$		SF-Exp. $n=0,7$	
			SF <sub>C 1s</sub>	Atom %	SF <sub>korrr., C 1s</sub>	Atom %
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932,68	4236,0	16,73	31%	7,72	48%
C 1s	285,0	398,3	1,00	49%	1,00	35%
O 1s	532,0	461,5	2,93	19%	2,38	17%

**Tabelle 4.6.:** Bestimmung der relativen Atomanteile ohne Verwendung des SF-Exponent-Korrekturterms (SF-Exponent  $n=0$ ) und mit einem SF-Exponenten  $n=0,7$  nach Gl. (2.22). Ebenfalls sind die durch den SF-Exponenten  $n=0,7$  korrigierten und auf das C 1s-Niveau normierten Sensitivitätsfaktoren angegeben.

Wie anhand von Tabelle 4.6 zu erkennen ist, führt die Verwendung des empirisch ermittelten Korrekturterms SF-Exponenten  $n=0,7$  zu einer unterschiedlich bestimmten atomaren Zusammensetzung der Oberfläche (im Rahmen der Informationstiefe der XPS-Methode). Es ergibt sich ein höherer Kupfer-Anteil der Oberfläche von etwa 50% (zuvor etwa 30%) und ein geringer Kohlenstoffanteil von etwa 35% (zuvor etwa 50%). Ebenfalls ist der ermittelte Sauerstoffanteil der Oberfläche etwas gesunken ( $\sim 17\%$  zu  $\sim 21\%$ ). Aufgrund der ungenauen Bestimmung des Sauerstoffsignals durch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis (siehe Abb. 4.3) ist der ermittelte Sauerstoffanteil mit einem großen Fehler behaftet.

Das Ergebnis entspricht unter Berücksichtigung des Korrekturterms der zu erwartenden Oberflächenzusammensetzung einer nicht frisch gereinigten Kupferoberfläche. Üblicherweise werden

bei nicht frisch gereinigten Oberflächen Kohlenstoffanteile von 20-40 at.% (je nach Material und Oberflächenrauigkeit) aufgrund der Kohlenstoffsorbtionsschicht beobachtet.

#### 4.1.3. Zusammenfassung und Diskussion

Der XPS-Aufbau arbeitet hinreichend genau bzgl. der Signalauflösung und ermittelten Bindungsenergien. Die Bindungsenergie des Cu 2p<sub>3/2</sub>-Signals wurde mit < 0,1 eV Genauigkeit an der erwarteten Position ermittelt. Ebenfalls sind die Kohlenwasserstoffablagerungen auf der nicht frisch gereinigten Oberfläche bei der nach Crist [66] erwarteten Energie von 285,0 eV zu sehen. Im Vergleich zu den von Crist [66] aufgenommenen Cu-Spektren ergibt sich bei dem hier verwendeten einfacheren Aufbau mit den angegebenen Parametern eine Signalauflösung, welche etwa um den Faktor 1,7 breitere Signale ergibt.

Anhand der Intensitäten der unterschiedlichen Signale der Kupfer-Energieniveaus konnte ein SF-Exponent zur Korrektur der Transmissionseffekte des Analysators nach Gl. (2.22) von  $n=0,7$  ermittelt werden. Unter Verwendung der Sensitivitätsfaktoren sowie des SF-Exponenten  $n=0,7$  ergibt sich die in Tabelle 4.7 angegebene Oberflächenzusammensetzung (im Rahmen der XPS-Informationstiefe) für die untersuchte Kupferreferenzoberfläche.

Signal	norm. Fläche	SF <sub>C 1s</sub> [152]	Atom %
Cu 2p <sub>3/2</sub>	4236,0	16,73	~48%
C 1s (summiert)	398,3	1,00	~35%
O 1s (532,0 eV)	461,5	2,93	~17%

**Tabelle 4.7.:** Oberflächenzusammensetzung der Kupfer-Messung

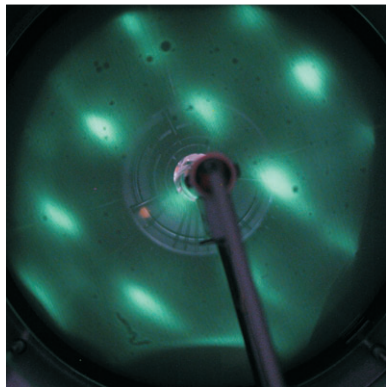
Innerhalb der Informationstiefe ergibt sich ein erwarteter hoher Kupfer-Anteil der Oberfläche von etwa 50%. Der Kohlenstoffanteil von etwa 35% ist auf eine Sorptionsschicht mit Kohlenwasserstoffen der nicht frisch gereinigten Oberfläche zurückzuführen. Der relativ hohe Anteil von 35% resultiert aus der exponentiell abfallenden Informationstiefe der XPS-Analysemethode (siehe Abschnitt 2.1.3) und der Position der Ablagerungen oberhalb der Kupferoberfläche. Prinzipiell ist auch der Einfluss des sog. *Overlayer*-Effektes durch die vorhandene Kohlenwasserstoff-Sorptionsschicht zu berücksichtigen. Dieser Effekt ist von der Tendenz her vergleichbar zum Analysatortransmissionseffekt und im Rahmen der vorliegenden Messungen nicht von diesem zu unterscheiden. Auf Basis des mit einem SF-Exponenten  $n=0,7$  ermittelten Kohlenstoffanteils von etwa 35 at.%, welcher sich damit im üblichen Rahmen für entsprechende Sorptionsschichten bewegt, erscheint der bestimmte SF-Exponent zweckmässig. Für weitere über diese Arbeit hinausgehende quantitative Betrachtungen wären jedoch weitergehende Kalibriermessungen des Analysesystems sinnvoll.



## 4.2. Au(111)-Einkristall

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse zeigen Messungen eines Au(111)-Einkristalls (Fa. MaTecK). Die Temperaturmessung erfolgte dabei über ein direkt an die Probe montiertes Typ K (NiCr/Ni) Thermoelement. Die Aufnahme der Spektren und LEED-Bilder erfolgte üblicherweise unter Flüssigstickstoffkühlung ( $T_{\text{Probe}} < 150 \text{ K}$ ).

### 4.2.1. Au(111)-Einkristall nach Grundreinigung

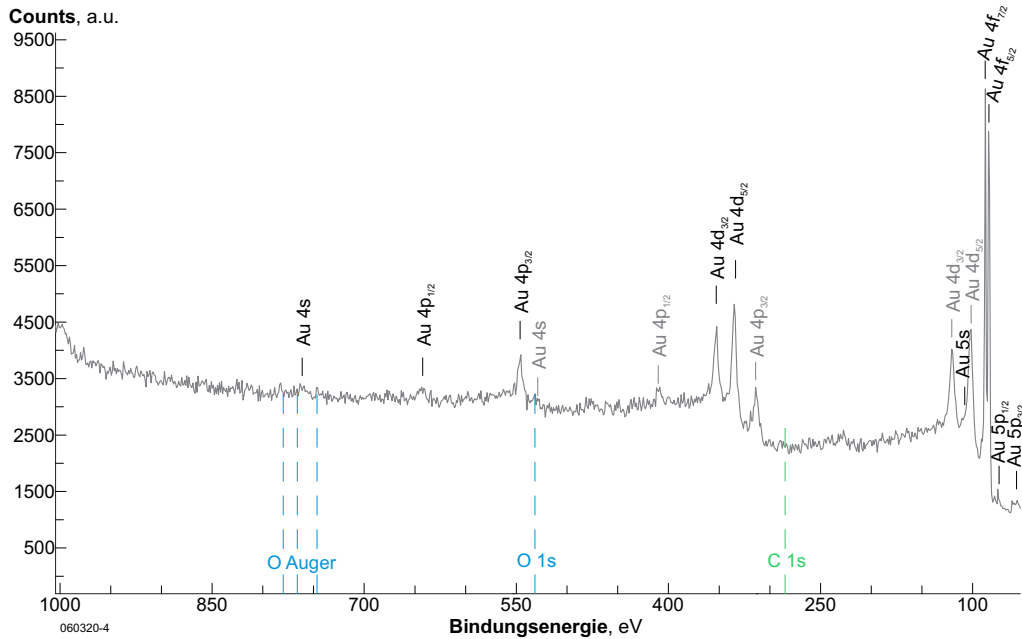


**Abbildung 4.6.:** LEED-Struktur des Au(111)-Einkristalls nach 10 Sputter-/Ausheil-Zyklen (Beam Energy 121,6 eV; Focus Voltage 175 V, Retarding Voltage 117 V).

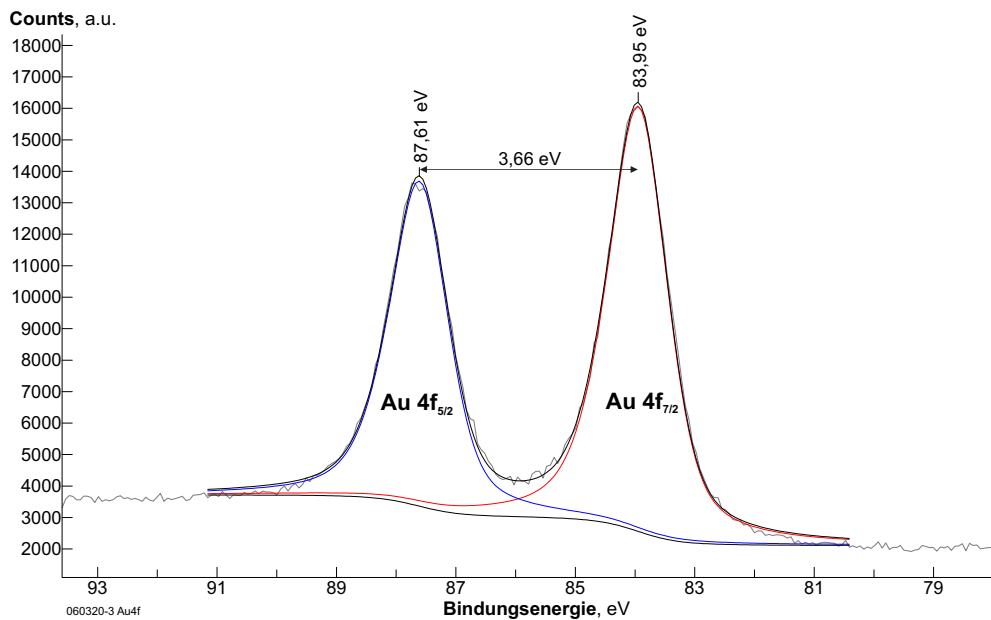
Abb. 4.6 zeigt die LEED-Aufnahme nach einer ersten Grundreinigung der Au(111)-Oberfläche. Die Grundreinigung des Au(111)-Kristalls erfolgte dabei durch mehrfache Argon-Ionen-Ätz- und Ausheil-Zyklen nach Biener *et al.* [162]: Ar-Ionen-Sputtern: 60 min bei Raumtemperatur und 1000 eV / 4  $\mu\text{A}$ ; Ausheilen: 10 min bei 900 K gefolgt von 60 min bei 600 K. Ein entsprechender Sputter-Ionen-Strom von etwa 4–5  $\mu\text{A}$  wurde bei einem Argon-Partialdruck von etwa  $2\text{--}5 \cdot 10^{-6} \text{ hPa}$  erreicht.

Nach etwa 10 Sputter- / Ausheil-Zyklen war die in Abb. 4.6 gezeigte, erste näherungsweise Au(111)-Rekonstruktion der Oberfläche bei einer Strahlenergie von etwa  $E_{\text{Beam}}=120 \text{ eV}$  zu erkennen. Weitere Sputter- / Ausheil-Zyklen bei den nach Biener *et al.* [162] angegebenen Parametern führten zu keiner Verbesserung der LEED-Signale. Die LEED-Spots sind leicht länglich. Bei niedrigeren Strahlenergien ließen sich keine scharfen LEED-Signale darstellen. Die erwarteten Reflexe der hexagonalen *herringbone*-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche, welche bei niedrigen Strahlenergien im Detail zu beobachten sein sollten, blieben aus (vgl. Abb. 4.10 im folgenden Abschnitt 4.2.2) [163].

Abb. 4.7 zeigt eine anschließende XPS-Aufnahme der durch einen weiteren Sputter-/Ausheil-Zyklus frisch präparierten Au(111)-Oberfläche bei 145 K. Neben den aus der Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlungs-Anregung resultierenden Signalen (schwarz) sind aufgrund des *Crosstalks* der Röntgen-Quelle aus der Anregung mit Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung um 233 eV verschobene zusätzliche Signale (grau) zu erkennen. Ebenfalls sind die Positionen der C 1s- und O 1s-Signale (grün, hellblau) markiert. Entsprechende Signale werden jedoch nicht beobachtet, wie auch Detailscans der entsprechen-



**Abbildung 4.7.:** XP-Übersichtsspektrum und Signalzuordnung (schwarz, Al  $K_{\alpha}$ -Crosstalk: grau) des Au(111)-Einkristalls nach Grundreinigung (Schrittweite: 1,01 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; T=145 K).



**Abbildung 4.8.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des Au(111)-Einkristalls nach Grundreinigung (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 15; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; T=145 K; Anpassungsdaten siehe Tabelle A.34)

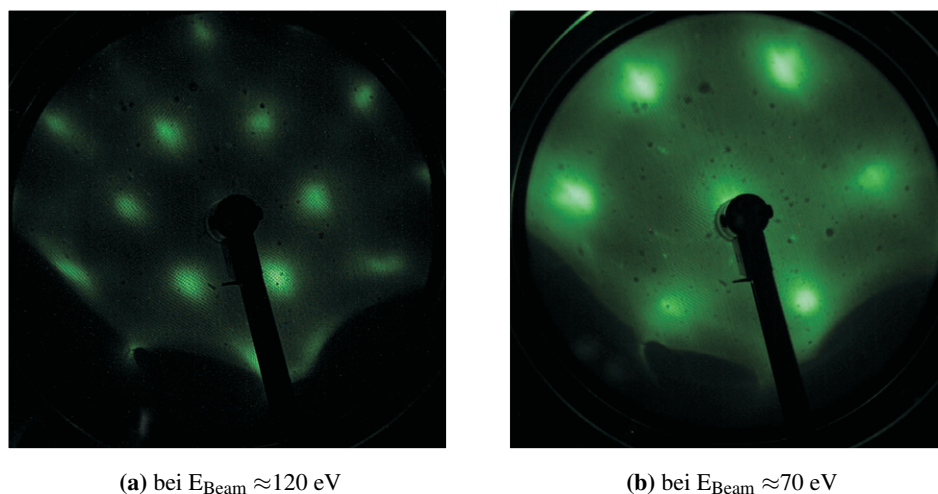
den Bereiche zeigen (siehe Anhang Abb. A.12 und A.13). Die Gold-Oberfläche ist frei von Verunreinigungen.

Abbildung 4.8 zeigt den angepassten Detailverlauf der Au 4f-Signale. Die bestmögliche Signalanpassung erfolgte bei einem Gauss-Lorentz-Verhältnis von 50:50, des Weiteren weist das Signal eine für metallische Leiter typische leichte Asymmetrie auf (5%). Die Halbwertsbreite beträgt etwa 1,2 eV (Lit. [66]: 0,7 eV bei monochromer Al  $K\alpha$ ), die ermittelte Spin-Bahn-Aufspaltung 3,66 eV (Lit. [66]: 3,68 eV). Das Signalflächenverhältnis Au 4f<sub>5/2</sub>:4f<sub>7/2</sub> liegt bei 0,748 (theoretisch: 5/7=0,714; Lit. [66]: 0,759).

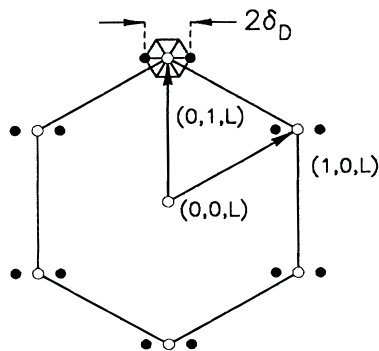
#### 4.2.2. Au(111)-Einkristall mit (111)-Oberflächenrekonstruktion nach LEED

Auch durch weitere Sputter-/Ausheilzyklen bei den nach Biener *et al.* [162] (Ar-Ionen-Sputtern – 60 min bei Raumtemperatur und 1000 eV / 4  $\mu$ A; Ausheilen – 10 min bei 900 K gefolgt von 60 min bei 600 K) gegebenen Parametern ließ sich keine Verbesserung der in Abb. 4.6 gezeigten LEED-Strukturen der nach XPS sauberen Oberfläche erreichen. Es erfolgte daher eine Anpassung der Parameter zu einem Sputtern mit weniger Ionenenergie (500 – 800 V Spannung) und höherem Argon-Partialdruck ( $1 \cdot 10^{-5}$  hPa) sowie einem längeren Ausheilen bei höherer Temperatur (20 min bei 900 K und 40 min bei 600 K bis zu 2 h bei 900 K) zum Erreichen einer glatten Au(111)-Oberfläche. Dabei erwies sich das Sputtern bei den Bedingungen 60 min / 800 V /  $1 \cdot 10^{-5}$  hPa Ar /  $\sim 5 - 7 \mu$ A / 298 K sowie ein Ausheilen von 45 min bei 900 K als günstig. Abb. 4.9 zeigt das Resultat. Bei etwa 70 eV Strahlenergie deuten sich die typischen hexagonalen Überstrukturen der Au(111)-Oberfläche (vgl. Abb. 4.10) in den einzelnen Reflexen an (auf dem Foto Abb. 4.9b nur schwach zu erkennen).

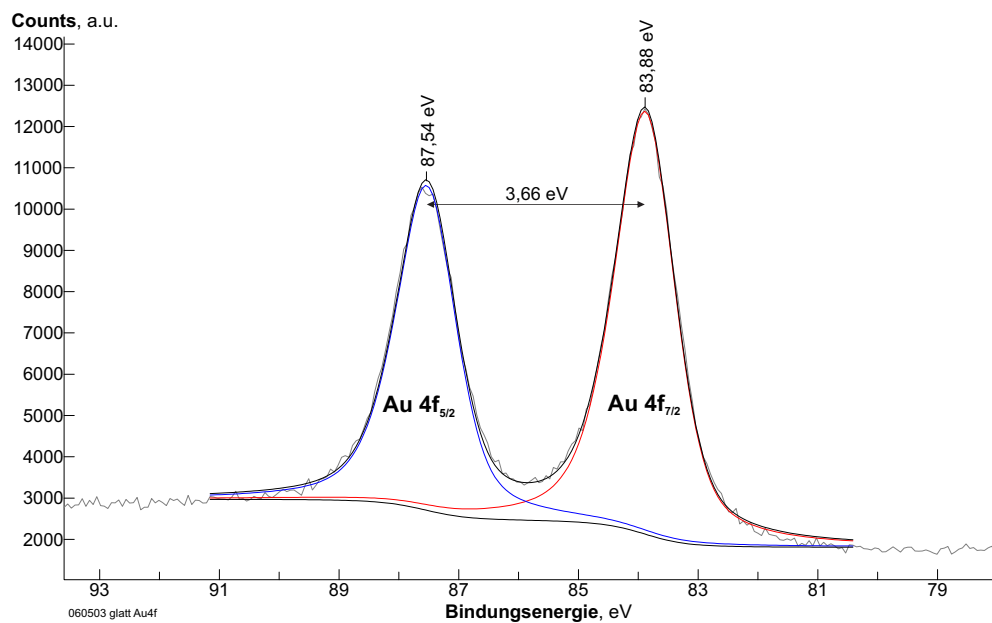
Abbildung 4.11 zeigt das XP-Spektrum einer so präparierten Probe mit einer entsprechenden Signalanpassung der Au 4f-Signale. Die bestmögliche Signalanpassung erfolgte wiederum bei



**Abbildung 4.9.:** LEED-Struktur der ausgeheilten Au(111)-Oberfläche bei  $T=130$  K.



**Abbildung 4.10.:** Theoretische LEED-Struktur der Au(111)-Oberfläche. Zusätzliche hexagonale Struktur durch Reflexion an nächsten Atomlagen. [163]



**Abbildung 4.11.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des Au(111)-Einkristalls nach Erzeugung einer glatten Au(111)-Oberfläche (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 15; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; T=145 K; Anpassungsdaten siehe Tabelle A.34)

einem Gauss-Lorentz-Verhältnis von 50:50 und einer leichten Doniach-Sunjic-Asymmetrie (5%). Die Halbwertsbreite beträgt ebenfalls etwa 1,2 eV, die ermittelte Spin-Bahn-Aufspaltung 3,66 eV und das Signalflächenverhältnis  $Au\ 4f_{5/2}:4f_{7/2}$  liegt bei 0,748. Die ermittelten Daten gleichen damit im Rahmen der Messgenauigkeit den zuvor gemessenen Daten des grundgereinigten Au(111)-Kristalls (Übersichtsspektrum siehe Anhang A.6.1 Abb. A.14). Damit entsprechen die Signale den nach Literatur erwarteten Signalen (vgl. bspw. Abb. 2.21 [164] und Tabelle A.5), unter Berücksichtigung der höheren Signalhalbwertsbreiten bei der Verwendung nichtmonochromatisierter Röntgen-Strahlung (Literatur: Spektren unter Verwendung monochromer Röntgen-Strahlung; vgl. Abschnitt 2.1.5.1 und 2.1.4.8).

### 4.2.3. Diskussion und Fazit

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten XPS-Aufbau wurde, neben den hier gezeigten, auch in verschiedenen weiteren Messungen des Au(111)-Kristalls stets die bestmögliche Signalanpassung bei einem Gauss-Lorentz-Verhältnis von 50:50 und einer für metallische Leiter typischen leichten Doniach-Sunjic-Asymmetrie von 5% gefunden. Die ermittelte Signal-Halbwertsbreite beträgt etwa 1,2 eV, wobei das Signal des Au  $4f_{5/2}$  leicht schmaler (etwa 1%) ist im Vergleich zum Au  $4f_{7/2}$ . Die Spin-Bahn-Aufspaltung liegt bei  $\sim 3,66$  eV, die Signalposition des Au  $4f_{7/2}$  im Bereich 83,8 bis 84,1 eV und die Signalflächenverhältnisse Au  $4f_{5/2}$ : $4f_{7/2}$  im Bereich 0,75 bis 0,76.

In der Literatur sind von Crist [66] Signal-Halbwertsbreiten des reinen Goldes von Au  $4f_{7/2}$ : 0,66 eV und Au  $4f_{5/2}$ : 0,67 eV bei monochromer Al  $K_{\alpha}$ -Anregungsenergie ermittelt worden. Die mit dem hier verwendeten Aufbau gemessenen Halbwertsbreiten der Au 4f-Signale sind um den Faktor  $\sim 1,7$ - $1,8$  breiter. Eine ähnliche Verbreiterung zeigten auch die Referenzmessungen der Kupferprobe (Kap. 4.1). Für die Spin-Bahn-Aufspaltung des Au 4f-Signal ermittelte Crist [66] einen Wert von 3,68 eV. Andere Literaturquellen [69] geben einen Wert von 3,7 eV an. Das nach Crist [66] ermittelte Verhältnis Au  $4f_{5/2}$ : $4f_{7/2}$  liegt bei 0,759. Aus dem Orbitalverhältnis 5 : 7 resultiert ein theoretisches Verhältnis von 0,714. Die Sensitivitätsfaktoren nach Scofield [152] von  $SF(\text{Au } 4f_{5/2})=7,54$  und  $SF(\text{Au } 4f_{7/2})=9,58$  entsprechen einem Verhältnis von 0,787. Die mit dem hier verwendeten Aufbau ermittelten Werte entsprechen damit weitgehend den Literaturangaben. Sie bieten darüber hinaus eine detaillierte Basis der Au 4f-Signalparameter des hier verwendeten Aufbaus für die weiteren Signalanpassungen der Au 4f-Signale der im späteren Verlauf beschriebenen Gold-Precursor-Verbindungen.

### 4.3. Si-Wafer-Oberfläche

#### Einleitung

In diesem Abschnitt werden kurz Referenzdaten zu den als Substrat verwendeten Si(111)-Waferoberflächen dargestellt. Zunächst werden die Daten oxidschichtbereinigter Si(111)-Wafer dargestellt, anschließend die Daten der natürlich oxidierten Si-Waferoberflächen und zum Abschluss dieses Abschnittes wird der Einfluss des im späteren Verlauf eingesetzten  $N_2O_5$  auf das Si-Wafer-Substrat betrachtet.

#### 4.3.1. Si(111)-Wafer-Oberfläche

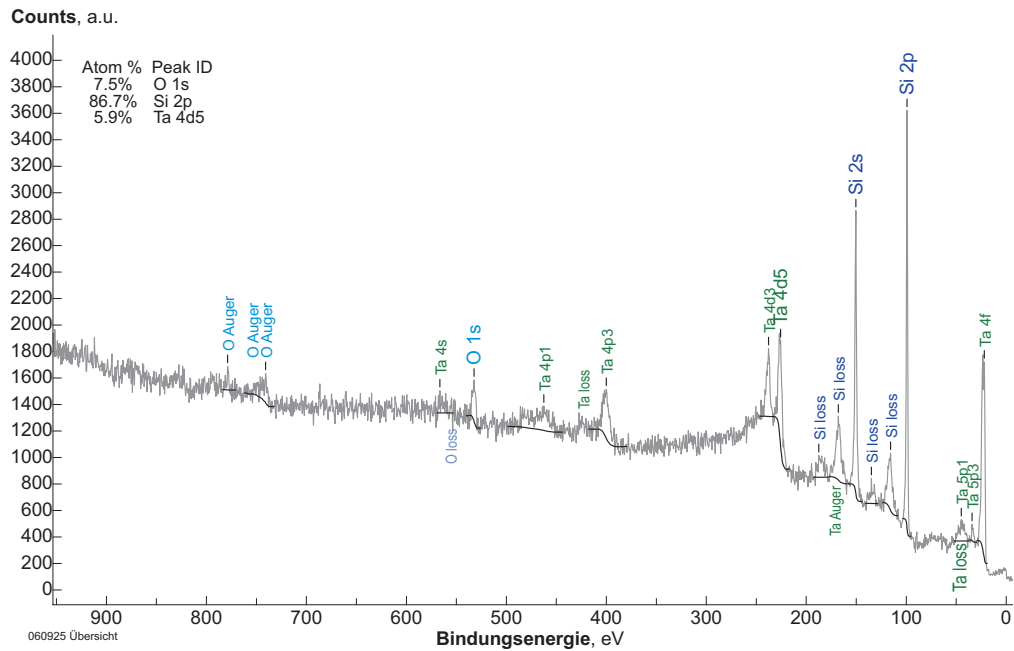
Die Oxidschicht natürlich oxidierteter Si-Wafer-Oberflächen kann im UHV durch gezieltes Heizen entfernt werden. Dazu wird eine lediglich im Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol gereinigte Siliziumwafer-Probe zunächst rotglühend bei Temperaturen von etwa 1100 K im UHV entgast, bis ein Druck kleiner  $2 \cdot 10^{-9}$  hPa erreicht ist. Anschließend wird die Oxidschicht durch mehrmaliges kurzzeitiges Heizen (ca. 10 s) auf 1550 K (Pyrometer) abgedampft (sog. *flash evaporation* oder auch „Flashen“). Nach dem letzten Heizen wird durch definiertes Abkühlen (rasches Abkühlen auf 1200 K, anschließend langsames Abkühlen mit ca. 0,25 K/s auf <700 K) eine glatte Si(111)- $7 \times 7$ -Rekonstruktion der reinen Silizium-Oberfläche erhalten. Entsprechende STM- und LEED-Aufnahmen derartig dargestellter Siliziumoberflächen sind in [151, 165] aufgeführt.

#### XP-Übersichtsspektrum

Abb. 4.12 zeigt ein Übersichtsspektrum einer Si(111)-Wafer-Probe nach Reinigung durch kurzzeitiges Heizen auf 1550 K. Tabelle 4.8 gibt die mit einem Shirley-Untergrund (siehe Abb. 4.12) bestimmten Signalfächen und die ermittelten Signalpositionen. Ebenfalls gibt die Tabelle die relativen Niveaueverhältnisse an, welche unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren bestimmt wurden. Anhand des Übersichtsspektrums wurde die relative Zusammensetzung der Oberfläche in at.% ermittelt (Details siehe Anhang A.6.2.1).

Aus dem Übersichtsspektrum ergibt sich, das im XPS-Messbereich hauptsächlich Silizium (etwa 87%) zu finden ist. Ebenfalls wird ein geringer Teil (etwa 6%) Tantal des Probenhalters (vmtl. von den Halbleichen des Si-Wafer-Stückes) detektiert. Der geringe ermittelte Sauerstoffanteil von etwa 7,5 at.% könnte sowohl aus einer nicht komplett oxid-freien Siliziumoberfläche als auch aus der üblicherweise durch einen Oxidfilm passivierten Tantal-Oberfläche [166] oder Adsorbaten auf der Oberfläche (Sauerstoff, Wasser) herrühren.

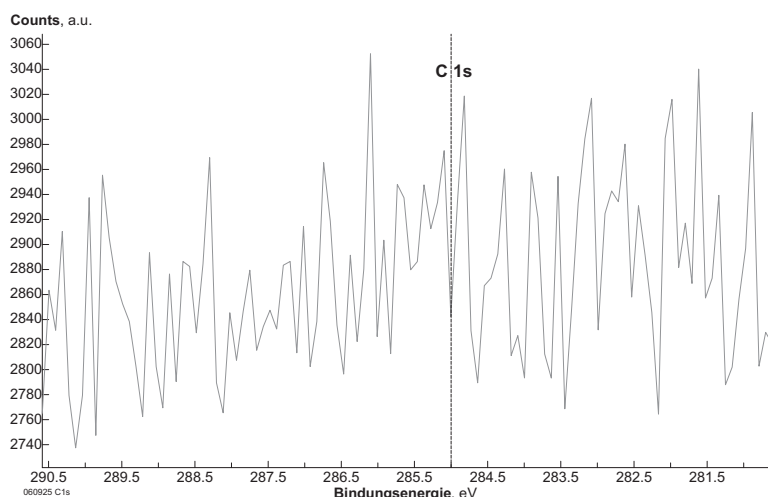
Ein Kohlenstoff-Anteil kann nicht ermittelt werden (C 1s -Signal,  $\sim 285$  eV), wie auch ein Detailscan dieses Bereiches bestätigt (Abb. 4.13).



**Abbildung 4.12.:** XP-Übersichtsspektrum einer Si(111)-Probe nach Reinigung durch kurzzeitiges Heizen auf 1550 K (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).

Signal	BE [eV]	norm. Fläche	SF <sub>C 1s</sub> [152]	SF <sub>korr.</sub> (n=0,7)	Niveau-Verhältnis	Atom %
O Auger	778,8	190	—	—	—	
O Auger	740,7	753	—	—	—	
Ta 4s	566,4	349	1,79	1,41	195	
O 1s	532,2	565	2,93	2,38	193	7,5%
Ta 4p1	462,4	1660	2,08	1,81	798	
Ta 4p3	399,9	1409	5,02	4,60	280	
Ta 4d3	237,8	1046	6,4	6,62	163	
Ta 4d5	225,6	1788	9,24	9,63	194	5,9%
Si loss	187,5	532	—	—	—	
Si loss	168,0	1450	—	—	—	
Si 2s	150,4	2511	0,955	1,05	2643	
Si loss	134,8	304	—	—	—	
Si loss	115,7	1134	—	—	—	
Si 2p	99,1	2536	0,817	0,92	3104	86,7%
Ta 5p1	44,9	461	0,346	0,40	1332	
Ta 5p3	34,2	104	0,754	0,89	137	
Ta 4f	22,0	2783	8,62	10,20	323	

**Tabelle 4.8.:** Signaldaten des Spektrums Abb. 4.12 der Si(111)-Probe nach Reinigung durch kurzzeitiges Heizen auf 1550 K. (SF<sub>korr.</sub> – nach Gl. (2.22) mit SF-Exp. n=0,7; Niveauperhältnis – relative SF-korrigierte Fläche (normierte Fläche geteilt durch SF<sub>korr.</sub>))

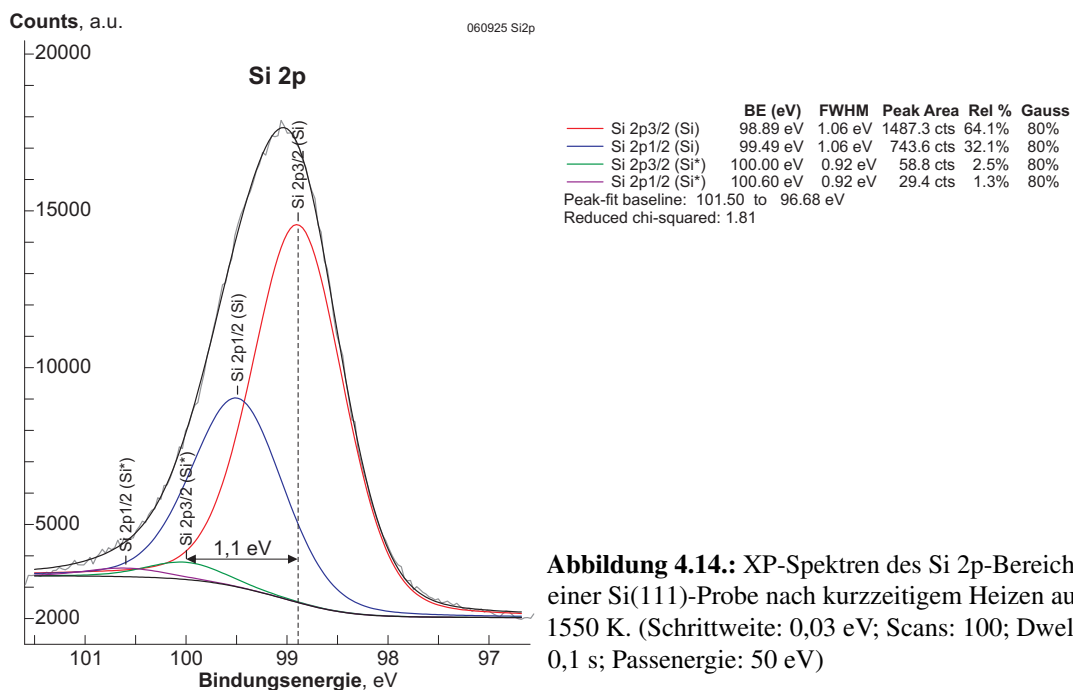


**Abbildung 4.13.:** XP-Detailspektrum des C1s-Bereichs einer Si(111)-Probe nach kurzzeitigem Heizen auf 1550 K (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).

### XP-Detailspektrum des Si 2p-Bereiches

Abb. 4.14 zeigt den Detailscan des Si 2p-Bereiches. Der Bereich wurde dabei relativ lange aufgenommen, so dass sich ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis ergibt. Bei der Signalanpassung wurde beim Si 2p-Niveau das Flächenverhältnis und Höhenverhältnis der Spin-Bahn-Aufspaltung der Niveaus Si 2p<sub>1/2</sub>:Si 2p<sub>3/2</sub> auf den theoretischen Wert 1:2 festgelegt. Die Si 2p-Niveaus sind dabei um etwa 0,6 eV aufgespalten, was dem in der Literatur beobachteten Wert von 0,59 bis 0,61 eV [64, 167] entspricht.

Die Signalanpassung ergibt zwei Spin-Bahn-aufgespaltene Si 2p-Signale (Si und Si\*, Abb. 4.14). Das Hauptsignal stimmt dabei gut mit dem in der Literatur angegebenen Wert für Si<sup>0</sup> (Si 2p<sub>3/2</sub>:



**Abbildung 4.14.:** XP-Spektren des Si 2p-Bereiches einer Si(111)-Probe nach kurzzeitigem Heizen auf 1550 K. (Schrittweite: 0,03 eV; Scans: 100; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



99,1-99,8 eV [64–66]) überein und wird daher  $\text{Si}^0$  zugeordnet, während Si 2p-Signale von oxidiertem Silizium bei höheren Bindungsenergien erwartet werden ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ : 99,7-103,8 eV [64, 65, 168]). Nach Himpsel *et al.* [64] liegt die Verschiebung des  $\text{Si}^{4+}$  des  $\text{SiO}_2$  bei 3,9 eV im Vergleich zum  $\text{Si}^0$  des Volumens, und für  $\text{Si}^{1+}$  liegt die Verschiebung bei 0,95 eV (vgl. Tabelle 4.9).

Signal	$\Delta\text{BE}$ [eV]
$\text{Si}^0$	0
$\text{Si}^{1+}$	+0,95
$\text{Si}^{2+}$	+1,75*
$\text{Si}^{3+}$	+2,48*
$\text{Si}^{4+}$	+3,9*

**Tabelle 4.9.:** Relative Energiepositionen bzgl. des  $\text{Si}^0$  des Volumens der unterschiedlichen Si-Oxidationszustände der Silizium-Siliziumoxid-Grenzfläche. (nach [64])

\*Für Oxid-Filme dünner als 5 Å ist die Verschiebung des  $\text{Si}^{4+}$ -Signals aufgrund von Abschirmungseffekten kleiner und die der  $\text{Si}^{2+}$ - und  $\text{Si}^{3+}$ -Signale größer.

Das schwächere, um 1,1 eV verschobene Signal könnte daher einem  $\text{Si}^{1+}$  zugeordnet werden, bspw. durch Adsorption von Wasser auf der reinen Si-Oberfläche (vgl. [64]). Eine tatsächlich oxidierte Si-Oberfläche würde dagegen zu weiteren Signalen der stärker oxidierten Si-Atome führen (vgl. Abb. 4.15 und Abb. 2.17, S. 21).

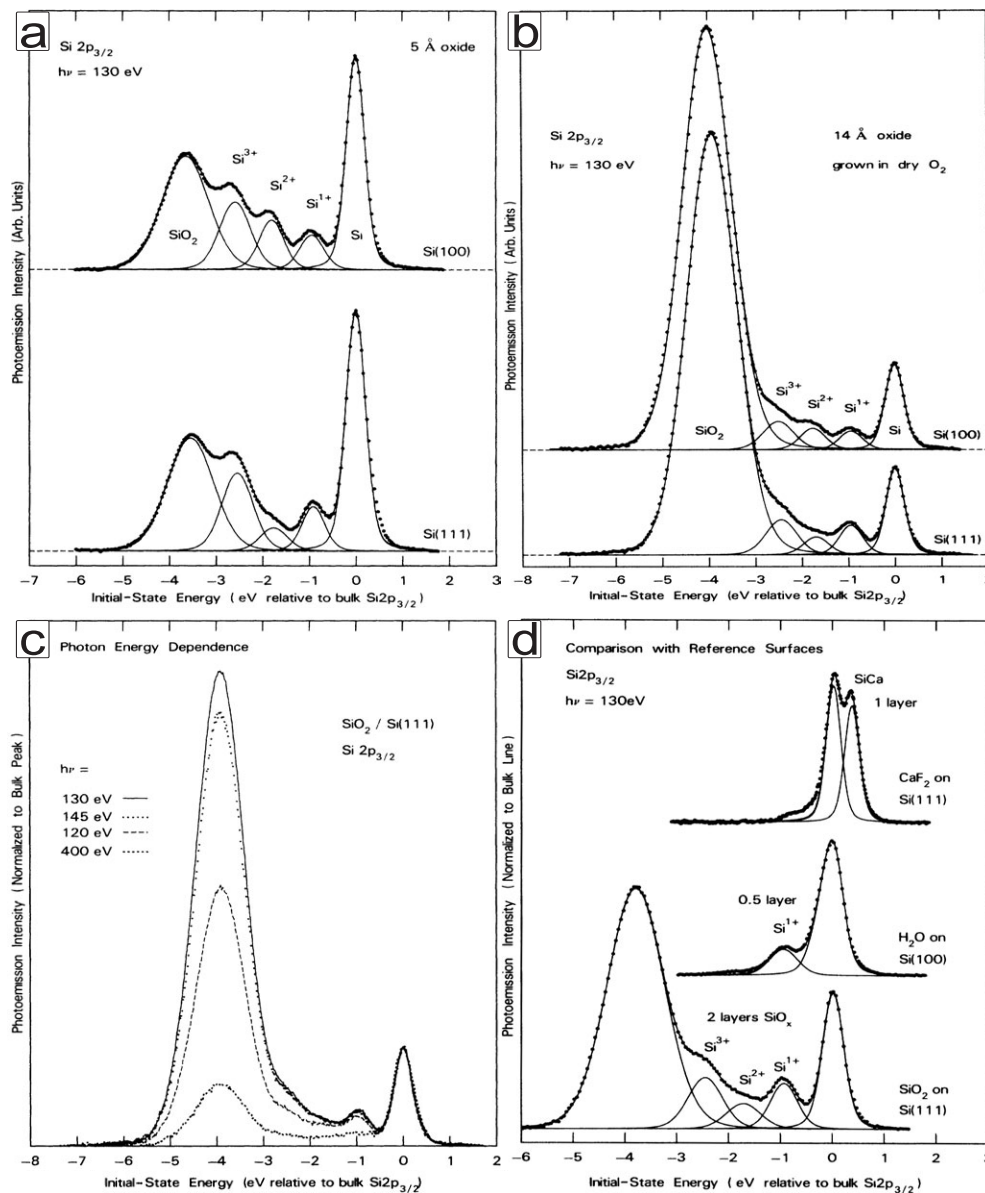
Diskrete Energieverlusteffekte der emittierten Photoelektronen könnten ebenfalls eine Rolle spielen. So beträgt die Bandlücke von Silizium bei 0 K 1,17 eV und bei Raumtemperatur (300 K) 1,11 eV. [169]. Dieser Wert stimmt dabei sehr gut mit der beobachteten Verschiebung überein. Eine Zuordnung von  $\text{Si}^*$  zu einem Energie-Verlust-Signal ist daher sinnvoll.

Es ergibt sich damit ein hauptsächlichlicher Anteil einer  $\text{Si}^0$ -Spezies (Si) sowie ein geringer Teil (etwa 3,8%) eines um 1,1 eV verschobenen Silizium-Signals  $\text{Si}^*$  (vgl. Abb. 4.14) dieser durch kurzzeitiges Heizen auf 1550 K gereinigten Probe. Eine Oxid-Schicht kann nicht mehr festgestellt werden. Die zuvor aus dem Übersichtsspektrum ermittelte Fläche von 2536 CPS stimmt ebenfalls gut mit der hier ermittelten Gesamtsignalfläche der angepassten Si 2p-Niveaus von 2319 CPS überein.

### XP-Detailsspektrum O 1s-Bereich

Abbildung 4.16 zeigt den O 1s-Bereich. Eine Signalanpassung ist mit 3 Sauerstoffspezies möglich, mit Bindungsenergien bei 533,8 eV (A), 532,0 eV (B) und 530,2 eV (C). Die Gesamtsignalfläche der 3 Signale ergibt 685 CPS, welche im Vergleich zu der aus dem Übersichtsspektrum ermittelten Fläche von 565 CPS um etwa 20% höher liegt. Tabelle 4.10 fasst die Ergebnisse zusammen.

Nach Literatur wird bei Tantal mit einer natürlichen Oxidschicht ein O 1s-Signal bei 531,4 eV [66] erwartet. Bei  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ergibt sich ein O 1s-Signal bei einer höheren Energie von etwa 533,0 eV [168]. Ionengeätztes und danach kurz Luft ausgesetztes Si(111) gibt nach [65] ein O 1s-Signal bei 532,75 eV.



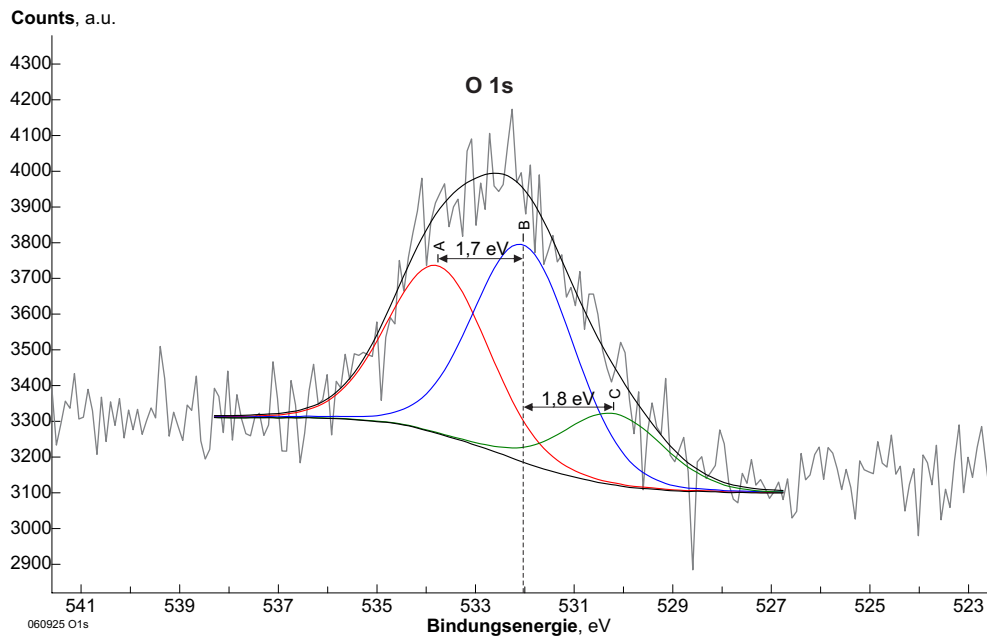
**Abbildung 4.15.:** Angepasste Si  $2p_{3/2}$ -Signale der Silizium-Siliziumoxid-Grenzfläche von oxidiertem Si(100) und Si(111) durch Anregung mit einer Photonenenergie  $h\nu = 130$  eV (a und b) bzw. 130 bis 400 eV. [64]

**a:** Ultradünne SiO<sub>2</sub>-Schicht (5 Å) auf Si(100) bzw. Si(111) durch Oxidation in  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr O<sub>2</sub> bei 750°C für 20 Sekunden. Beim Si(111) ergibt sich weniger Si<sup>2+</sup> und mehr Si<sup>1+</sup> gegenüber dem Si(100). Das Si<sup>3+</sup>-Signal ist aufgrund eines günstigeren Wirkungsquerschnittes bei dieser Photonenenergie um den Faktor 1,7 verstärkt (siehe [64]).

**b:** 14 Å Oxidschicht auf Si(100) bzw. Si(111) durch Oxidation in 0,1 Torr O<sub>2</sub> bei 850°C für 10 Sekunden.

**c:** Änderung der Informationstiefe durch unterschiedliche Photonenenergie  $h\nu$  bei der 14 Å Oxidschicht auf Si(111). Die minimale Informationstiefe liegt bei 130 eV (maximales Verhältnis SiO<sub>2</sub>/Si<sup>0</sup>). Das Spektrum ist normiert auf das Signal des Volumen-Si<sup>0</sup>.

**d:** Vergleich der Kernniveaus einer SiO<sub>2</sub>/Si(111)- mit einer CaF<sub>2</sub>/Si(111) und einer H<sub>2</sub>O-ausgesetzten Si(100)2×1 -Oberfläche. Für die Dichte der Si-Zwischen-Oxidationsstufen ergibt sich eine Dichte von etwa zwei Lagen im Vergleich zur H<sub>2</sub>O/Si(100)-Referenz-Oberfläche.



**Abbildung 4.16.:** XP-Spektrum des O1s-Bereichs einer Si(111)-Probe nach kurzzeitigem Heizen auf 1550 K (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Anpassungsdaten Tabelle A.34).

Aufgrund der Tatsache, dass die Messung des O 1s-Bereichs nach der Messung des Übersichts- und Si-Bereiches durchgeführt wurde (Messdauer  $\sim 93$  min), kann zudem adsorbiertes Restgas (Wasser, Sauerstoff) eine Rolle spielen. Die Messung wurde bei einem Druck von  $7 \cdot 10^{-10}$  hPa und im eingekühlten Zustand ( $T=130$ K) durchgeführt, dies entspricht einer Restgas-Dosis von etwa 1 L pro 24 min. Es ergibt sich also eine Dosis durch den Zeitbedarf der vorherigen Messungen von etwa 4 L Restgas. Da kein C 1s-Signal ermittelt wurde (Messung erfolgte als letztes), kann ein signifikanter CO-Anteil weitgehend ausgeschlossen werden.

Nach Literatur findet man auf Oberflächen für adsorbiertes molekulares Wasser XP-Signale im Bereich 532,5-535 eV<sup>\*1</sup>, für chemisorbierten Sauerstoff um 529,5 eV<sup>\*2</sup> sowie für OH um 531 eV (siehe Anhang Tabelle A.5).

Das Signal bei 533,8 eV könnte daher tendenziell ads. molekularem Wasser zugeordnet werden und das Signal bei 532 eV durch 2 Oxidpezies (Tantal/Silizium) angepasst werden, während das Signal bei 530,2 adsorbiertem Sauerstoff zugeordnet wird. Eine zweifelsfreie Zuordnung der einzelnen, angepassten Sauerstoff-Spezies ist im Rahmen dieser Messung nicht möglich.

\*1 ads. H<sub>2</sub>O/Ni(111): 533,1 eV [170]; ads. H<sub>2</sub>O/Ni-Oxid: 532,7 eV [170]; ads. H<sub>2</sub>O/Sc: 534,4 eV [171]; ads. H<sub>2</sub>O/Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 532,6 eV [172]

\*2 ads. O/Ni-Oxid: 529,3 eV [170]; diss. NO und CO: O/Pt: 529,8 eV [173]

Signal	BE [eV]	norm. Fläche	SF <sub>C 1s</sub> [152]	SF <sub>korr.</sub> (n=0,7)	Niveau-Verhältnis	Atom%
Si 2p Si	99,1	2231	0,817	0,92	2415	81,0%
Si 2p Si*	100,1	88	0,817	0,92	95	3,2%
O 1s A	533,8	252	2,93	2,38	106	3,5%
O 1s B	532,0	326	2,93	2,38	137	4,9%
O 1s C	530,2	107	2,93	2,39	45	1,6%
Ta 4d5	225,6	1788	9,24	9,63	186	6,2%

**Tabelle 4.10.:** Vergleich der Signalflächen der Si 2p- und O 1s-Detailspektren mit Berücksichtigung des Tantal 4d<sub>5/2</sub>-Signals aus dem Übersichtsspektrum der Si(111)-Probe nach Reinigung durch kurzzeitiges Heizen auf 1550 K.

## Diskussion und Zusammenfassung

Ein Vergleich der angepassten Signalflächen der Detailscans des O 1s mit denen des Si 2p-Bereiches gibt die in Tabelle 4.10 angegebenen Verhältnisse. Ebenfalls wurde das Tantal mit dem aus dem Übersichtsspektrum ermittelten 4d<sub>5/2</sub>-Signal berücksichtigt. Auf Basis dieser Signalangaben ergibt sich eine chemische Zusammensetzung von etwa 10 at.% O, 84 at.% Si und 6 at.% Ta, welche in guter Näherung mit der zuvor lediglich aus dem Übersichtsspektrum ermittelten Zusammensetzung übereinstimmt (vgl. Tabelle 4.8).

Die Zuordnung des ermittelten Sauerstoff-Anteils von etwa 10 at.% bleibt schwierig. Hauptsächlich wird Si<sup>0</sup> beobachtet, lediglich ein geringer Anteil Si-Spezies wird bei leicht erhöhter Bindungsenergie (etwa 3 at.%) beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass der beobachtete Sauerstoff hauptsächlich nicht dem Silizium zuzuordnen ist. Bei vollständig oxidiertem Silizium würde sich ein Verhältnis von  $\frac{Si\ 2p(SiO_2)}{O\ 1s(SiO_2)} = \frac{1}{2}$  ergeben. Der detektierte Sauerstoff ist daher zum Hauptanteil wahrscheinlich Adsorbaten und der natürlichen Oxidschicht der Tantalbauteile zuzuordnen.

### 4.3.2. Natürlich oxidierte Silizium-Wafer-Oberfläche

#### 4.3.2.1. XPS-Analysen des natürlich oxidierten Si-Wafer-Substrates

Im Folgenden werden kurz die XPS-Daten des natürlich oxidierten Si-Wafer-Substrates im Ausgangszustand vorgestellt. Die hier zur Referenz betrachtete Probe wurde vor dem Einschleusen in die UHV-Anlage lediglich im Ultraschallbad mit Aceton und Iso-Propanol gereinigt. Tabelle 4.11 gibt die anhand der XP-Spektren (Abb. 4.17, 4.18, 4.19, Anhang Abb. A.19, A.20, A.21, A.22 und A.23) ermittelten atomaren chemischen Zusammensetzungen des oberflächennahen Bereiches der Probe im Zustand nach dem Einschleusen in die UHV-Anlage sowie nach der

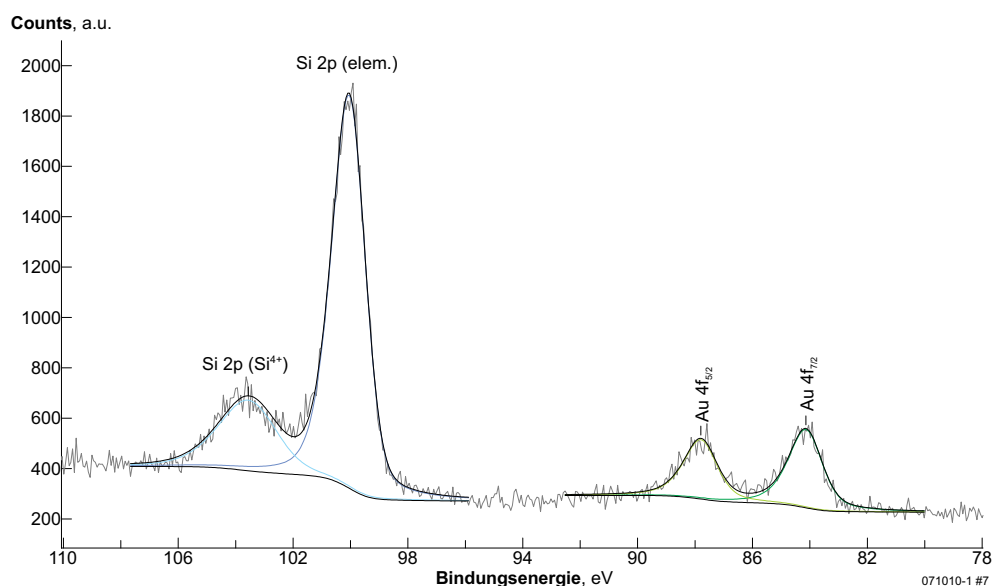
Zustand	C 1s	O 1s	Si 2p	Au 4f
	rel. Anteil [at. %] / Signalfläche [kCPS]			
direkt	17% / 0,7 ±0,15	39% / 3,8 ±0,15	43% / 1,6 ±0,1	0,5% / 0,4 ±0,15
nach 623 K	12% / 0,5 ±0,15	41% / 3,9 ±0,1	47% / 1,7 ±0,15	0,6% / 0,5 ±0,1

**Tabelle 4.11.:** Anhand der XP-Spektren ermittelte relative atomare Zusammensetzung der Oberflächen in at.% sowie die Intensitäten der betrachteten Signale im Vergleich direkt nach dem Einschleusen (direkt) sowie nach der thermischen Behandlung bis 623 K (nach 623 K). (PR071010)

thermischen Behandlung (TDS) bis 623 K. Eine TDS-Referenzmessung an einer Si-Wafer-Probe ist im folgenden Abschnitt 4.3.2.2 dargestellt.

Anhand der ermittelten atomaren chemischen Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich vor und nach thermischer Behandlung (siehe Tabelle 4.11) ist zunächst ersichtlich, dass sich das Si-Wafersubstrat bzgl. der chemischen Zusammensetzung infolge der thermischen Behandlung bis 623 K bei den in Kapitel 5 dargestellten Untersuchungen des Zersetzungsverhaltens der Precursoren nicht signifikant verändert. Es ist lediglich eine Verringerung des Kohlenstoffanteils zu beobachten, welcher auf die thermische Desorption von sorbierten Kohlenwasserstoffen auf der  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ -Wafer-Oberfläche infolge der thermischen Behandlung bis 623 K zurückzuführen ist. Der geringe zu beobachtende Goldanteil stammt vermutlich aus unbedeutenden zurückgebliebenen Verunreinigungen auf dem Probenhalter (Haltebleche, gekapseltes Thermoelement) aufgrund der im zeitlichen Verlauf zuvor durchgeführten Experimente mit den Au-Precursoren. Aufgrund der hohen Sensitivität der Au 4f-Linie werden trotz des verhältnismäßig geringen Anteils noch vergleichsweise intensive Au 4f-Signale beobachtet (vgl. Abb. 4.17). Die Analyse der Detailspektren zeigt, dass es sich nach Lage der Signale im Rahmen der Messgenauigkeit um elementares Gold handelt ( $\text{Au } 4f_{7/2} \approx 84,1 \text{ eV}$ , vgl. Abb. 4.17: Au 4f-Signalanpassungsparameter: Signal-Abstand  $\text{Au } 4f_{5/2}$ - $\text{Au } 4f_{7/2} = 3,66 \text{ eV}$ ; Signal-Flächen-Verhältnis  $\text{Au } 4f_{7/2}:\text{Au } 4f_{5/2} = 1:0,75$ ; Halbwertsbreiten-Verhältnis  $\text{Au } 4f_{7/2}:\text{Au } 4f_{5/2} = 1:0,99$ ; Gauß:Lorentz-Signalformparameter=50%:50%; Asymmetrie=5%).

Das dargestellte Si 2p-Detailspektrum (Abb. 4.17) zeigt Anteile einer oxidischen  $\text{SiO}_2$ -Spezies sowie elementaren Siliziums (vgl. Abb. 4.17 und Tabelle 4.12). Die oxidische Spezies ist der natürlichen Oxidschicht des Si(111)-Wafersubstrates zuzuordnen. Die Oxidschichtdicke liegt unterhalb der Informationstiefe der XPS-Analyse (Größenordnung 10 nm). Das Verhältnis von  $\text{Si}^0:\text{Si}^{4+}$  beträgt etwa 3:1 und liegt im Bereich der üblicherweise beobachteten  $\text{Si}^0:\text{Si}^{4+}$ -Verhältnisse von etwa 3:1 bis 4:1 der verwendeten natürlich oxidierten Si-Wafer (vgl. weitere Spektren im Anhang). Anhand des  $\text{Si}^0:\text{Si}^{4+}$ -Verhältnisses lässt sich ableiten, dass der Anteil an oxidischem Silizium bzgl. der relativen atomaren Zusammensetzung nach Tabelle 4.11 vor der thermischen Behandlung bei etwa 10-11 at.% liegt. Ferner lässt sich daraus ableiten, dass entsprechend des stöchiometrischen Anteils von etwa 10 at.%  $\text{Si}^{4+}$  des  $\text{SiO}_2$  ein Sauerstoffanteil von etwa 20-22 at.% dem  $\text{SiO}_2$  zugeordnet werden kann. Insgesamt wird ein Sauerstoffanteil



**Abbildung 4.17.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der Au 4f- und Si 2p-Linien des mit Iso-Propanol gereinigten natürlich oxidierten Si-Wafers direkt nach dem Einschleusen in die UHV-Anlage. Die Parameter der angepassten Si-Signale gibt Tabelle 4.12. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

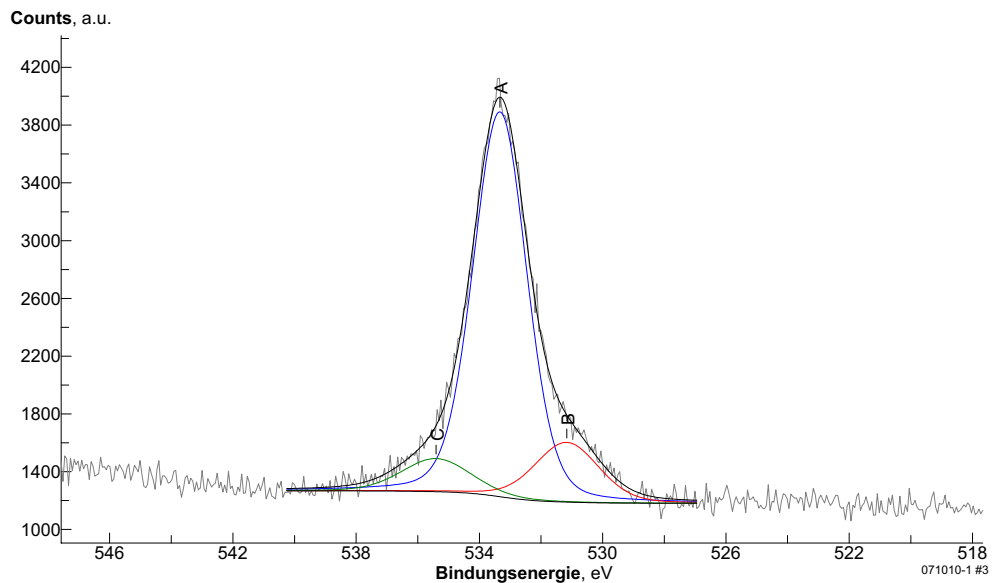
Bezeichnung	Bindungsenergie [eV]	Halbwertsbreite [eV]	Rel. Signalanteil [%]
Si 2p (elem.)	100,0	1,4	76%
Si 2p (Si <sup>4+</sup> )	103,6	2,4	24%

**Tabelle 4.12.:** Signalparameter der angepassten Si-Spezies des XP-Spektrums in Abbildung 4.12 (Anpassungsparameter: Gauß: Lorentz-Signalformparameter=70%:30%; Asymmetrie-Parameter=5%)

von 39 at.% (vgl. Tab 4.11) unter den üblichen Annahmen der quantitativen Auswertung von XP-Spektren (homogene Verteilung der Atome innerhalb Informationstiefe, kein signifikanter Matrixeffekt der Sensitivitätsfaktoren) ermittelt. Zur weiteren Zuordnung des restlichen O-Anteils wird das O 1s-Detailspektrum betrachtet (vgl. Abb. 4.18).

Abb. 4.18 zeigt das O 1s XP-Detailspektrum der natürlich oxidierten Si-Waferoberfläche direkt nach dem Einschleusen in die UHV-Anlage. Die zugehörige Tabelle 4.13 gibt die Daten der Signalanpassung mit 3 Sauerstoffspezies. Das Hauptsignal A (77% O 1s-Signalanteil) bei 533,3 eV ist der SiO<sub>2</sub>-Spezies zuzuordnen (vgl. [168]:  $E_B(\text{O } 1s, \text{SiO}_2) \sim 533 \text{ eV}$ , weitere XPS-Referenzdaten siehe Anhang Tabelle A.5).

Die Spezies C (9% O 1s-Signalanteil) bei einer Bindungsenergie von 535,4 eV ist möglicherweise adsorbiertem Wasser zuzuordnen, die Spezies B (14% O 1s-Signalanteil) mglw. teilweise adsorbiertem O<sub>2</sub> oder auch OH-Spezies. Die thermische Behandlung bis 623 K führt jedoch nicht zu signifikanten Änderung der beobachteten Spezies des O 1s-Spektrums (vgl. O 1s Spektrum



**Abbildung 4.18.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der O 1s-Linien des mit Iso-Propanol gereinigten natürlich oxidierten Si-Wafers direkt nach Einschleusen in die UHV-Anlage. Die Parameter der angepassten Signale gibt Tabelle 4.13. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

Bezeichnung	Bindungsenergie [eV]	Halbwertsbreite [eV]	Rel. Signalanteil [%]
C	535,4	2,6	9%
A	533,3	2,0	77%
B	531,2	2,4	14%

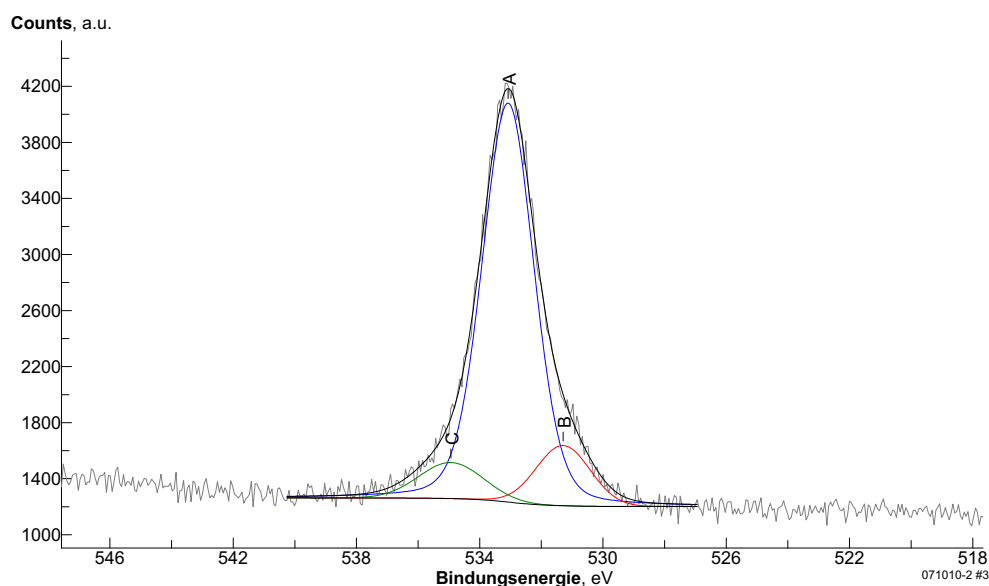
**Tabelle 4.13.:** Signalparameter der angepassten Spezies des XP-Spektrums in Abbildung 4.13 (Anpassungsparameter: Gauß:Lorentz-Signalformparameter=80%:20%; Asymmetrie-Parameter=0%)

Abb. 4.19). Adsorbierte O-haltige Spezies scheinen somit keinen signifikanten Einfluss auf das O 1s-Spektrum zu haben.

Die Spezies B bei 531,2 eV/531,3 eV kann auch Ta-Oxid zugeordnet werden. Nach Literatur wird bei Tantal mit einer natürlichen Oxidschicht ein O 1s-Signal bei 531,4 eV [66] erwartet. Allerdings wurden bei dieser Messserie/Probenposition im Rahmen der Messgenauigkeit keine Ta-Signale beobachtet (vgl. auch Übersichtsspektrum Anhang Abb. A.21). Weitere mögliche Quellen für das Signal bei etwa 531 eV wären prinzipiell Molybdänoxid der natürlichen Oxidschicht der Molybdän-Schrauben (O 1s-Bindungsenergie 530,6 [66]), sowie Zirkonoxid der Keramikeinfassung des Thermoelements (O 1s Bindungsenergie 531,4 [174]). Im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit wurde jedoch ebenfalls kein Molybdän oder Zirkon detektiert.

Betrachtungen der O 1s-Spektren weiterer Proben (vgl. bspw. Anhang Abschnitt A.6.2.3) bestätigen, dass es sich bei dem Signal bei etwa 533 eV um die dem SiO<sub>2</sub> zuzuordnende O 1s-Spezies handelt. Signale bei etwa 531 eV können in weiteren Messungen häufig Tantaloxid zugeordnet





**Abbildung 4.19.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der O 1s-Linien des mit Iso-Propanol gereinigten natürlich oxidierten Si-Wafers nach thermischer Behandlung bis 623 K. Die Parameter der angepassten Signale gibt Tabelle 4.14. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

Bezeichnung	Bindungsenergie [eV]	Halbwertsbreite [eV]	Rel. Signalanteil [%]
C	535,0	2,3	9%
A	533,1	2,0	79%
B	531,3	2,0	12%

**Tabelle 4.14.:** Signalparameter der angepassten Spezies des XP-Spektrums Abbildung 4.14 (Anpassungsparameter: Gauß:Lorentz-Signalformparameter=80%:20%; Asymmetrie-Parameter=0%)

werden. Die Zuordnung des Signals C bei etwa 535 eV bleibt schwierig. Möglicherweise handelt es sich um Elektronenverlusteffekte des O 1s-Signals.

Die hier betrachteten O 1s-Signale sind somit hauptsächlich der natürlich oxidierten Si-Waferoberfläche zuzuordnen. Anhand der Detailspektren und den Zusammensetzungen lässt sich ableiten, dass das atomare Verhältnis Si 2p(Si<sup>4+</sup>)-Spezies zu O 1s(SiO<sub>2</sub>)-Spezies vor und nach der thermischen Behandlung bei etwa 10 at.% zu 30 at.% liegt. Die Abweichung des ermittelten Verhältnisses  $\frac{Si\ 2p(Si^{4+})}{O\ 1s(SiO_2)} \approx \frac{1}{3}$  zum stöchiometrischen Verhältnis von Siliziumdioxid  $\frac{Si\ 2p(SiO_2)}{O\ 1s(SiO_2)} = \frac{1}{2}$  ist vermutlich der nicht zutreffenden Basisannahme der Bestimmung der elementaren Zusammensetzung — einer homogenen Verteilung innerhalb der Informationstiefe — geschuldet: Je nach kinetischer Energie der betrachteten Photoelektronensignale ergeben sich leichte Unterschiede in der Informationstiefe der jeweiligen Signale (vgl. XPS-Theorie Abschnitt 2.1.3).

Insgesamt lässt sich festhalten, dass bei der natürlichen Oxidschicht der verwendeten Si(111)-Wafersubstrate bzgl. des Si 2p-Signals üblicherweise Anteile von etwa 20-25% oxidischer Spezies neben elementarer Si-Spezies beobachtet werden.

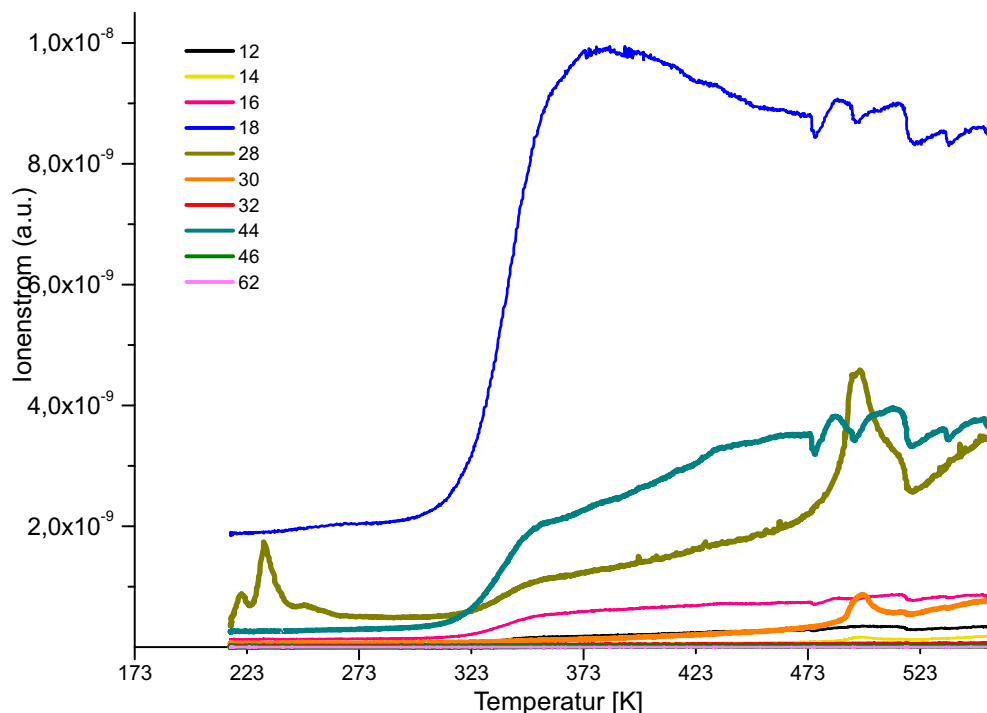


#### 4.3.2.2. TDS-Blindmessung eines natürlich oxidierten Siliziumwafers bzgl. der Spincoating-Präparation

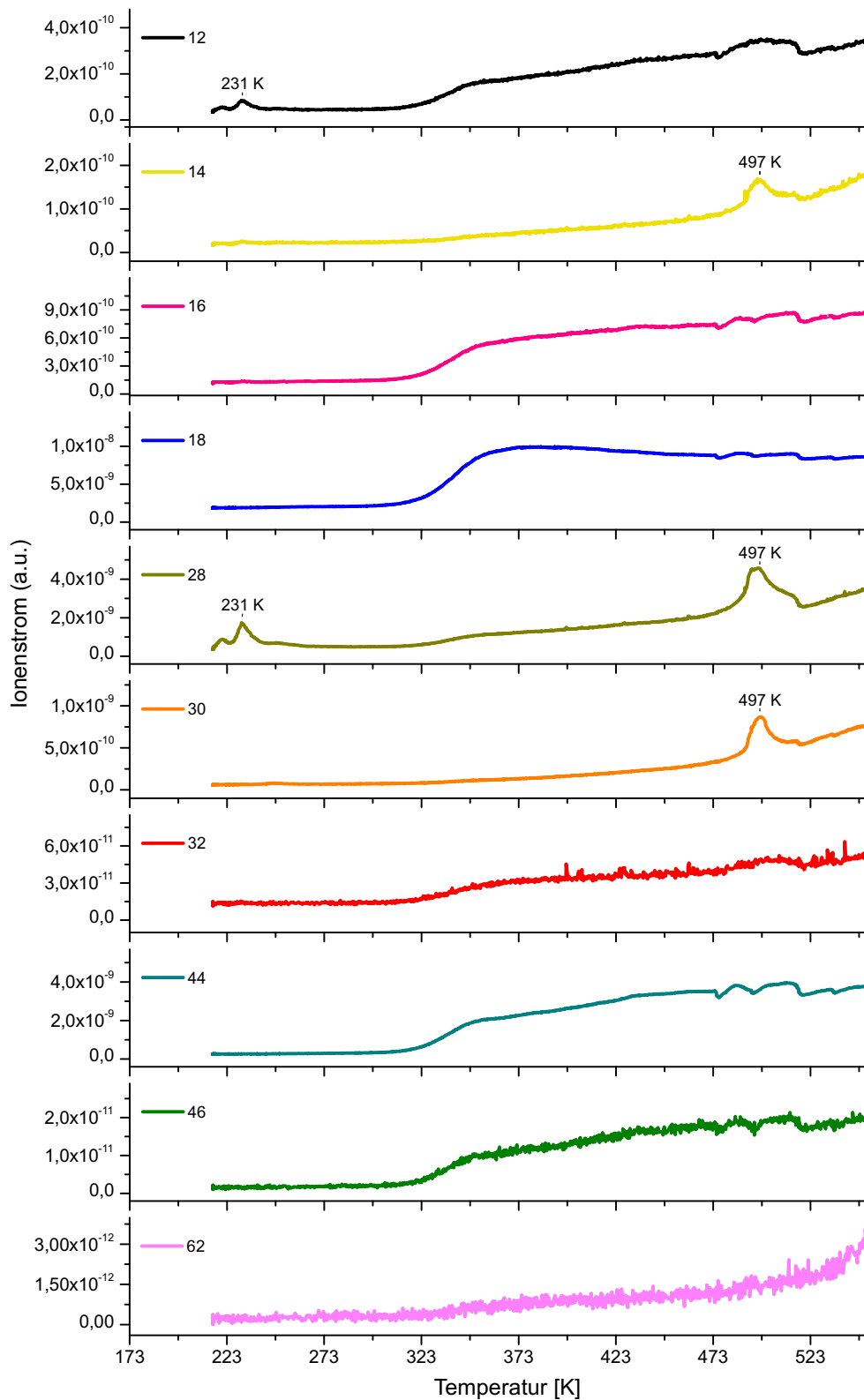
Die Abbildungen 4.20 und 4.21 zeigen Thermodesorptionsspektren eines SiO<sub>2</sub>/Si-Wafers nach Aufkleben auf einen REM-Stempel (*Stub*) mit einem Kohlenstoffklebepad, *Spincoating* ohne Precursorbenetzung in der Glovebox und Einschleusen in das UHV als Blindreferenzwert. Die Behandlung erfolgte analog zu den *Spincoating*-TDS-Experimenten mit dem Precursor, um entsprechende Blinddaten zu erfassen.

Wie anhand der Abb. 4.20 zu erkennen, ist das intensivste Signal (Masse 18, blau) der Desorption von Wasser ab etwa 323 K zuzuordnen. Ebenfalls ist ab etwa 323 K die Desorption von CO<sub>2</sub> (Masse 44) zu erkennen. Damit korrespondierend kommt es zu einem Anstieg entsprechender Fragmentsignale: CO – Masse 28, O – Masse 16 und C – Masse 12 (vgl. Abb. 4.21). Das Signal bei Masse 46 korrespondiert mit dem Signal bei Masse 44 und weist eine um den Faktor 200 geringere Intensität auf. Dieses Signal ist daher wahrscheinlich hauptsächlich zu CO<sub>2</sub> isotopem CO<sup>18</sup>O zuzuordnen (Isotopenverhältnis O:<sup>18</sup>O ≈ 500:1; CO<sub>2</sub>:C<sup>18</sup>OO ≈ 250:1).

Der Verlauf der Masse 28 zeigt bereits bei 231 K ein Desorptionssignal. Damit korrespondiert ein Signal bei der Masse 12 (Kohlenstoff). Da kein korrespondierendes Sauerstoffsignal zu beob-



**Abbildung 4.20.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopischen Verfolgung der gasförmigen Produkte der temperaturprogrammierten Desorption von einem natürlich oxidierten Si-Wafersubstrat (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 (H<sub>2</sub>O), 28 (N<sub>2</sub>, CO), 30 (NO), 32 (O<sub>2</sub>), 44 (CO<sub>2</sub>), 46 (NO<sub>2</sub>)).



**Abbildung 4.21.:** Normalisiert dargestellte Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopischen Verfolgung der gasförmigen Produkte der temperaturprogrammierten Desorption von einem natürlich oxidierten Si-Wafersubstrat (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 (H<sub>2</sub>O), 28 (N<sub>2</sub>, CO), 30 (NO), 32 (O<sub>2</sub>), 44 (CO<sub>2</sub>), 46 (NO<sub>2</sub>)).

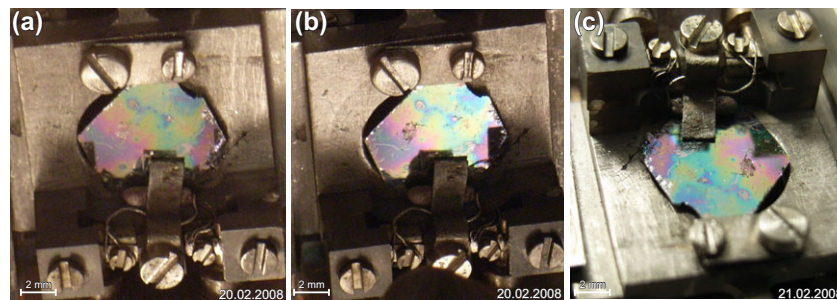
achten ist, handelt es sich vermutlich um eine Desorption von adsorbierten Kohlenwasserstoffen (im gegebenen Fall bei Masse 28:  $C_2H_4$ -Fragmente).

Im weiteren Verlauf der Masse-28-Desorption ist ein Signal bei 497 K zu beobachten. Ebenfalls sind korrespondierende Signale bei den Massen 14 (N) und 30 (NO) zu erkennen. Das Signal der Masse 28 bei 497 K ist somit der Desorption von  $N_2$  zuzuordnen, das Signal der Masse 30 vermutlich NO. Letzteres spielt allerdings eine eher untergeordnete Rolle, da kein entsprechendes O-Signal (Masse 16) beobachtet wird. Daher handelt es sich vermutlich um eine Kombination von Stickstoff mit vorhandenem Sauerstoff (mglw. von desorbierendem Wasser) infolge der Ionisierung im QMS.

Des Weiteren zeigt der Verlauf der Masse 28 ein Schultersignal bei etwa 510 K. Die Verläufe der Massen 12 (C), 16 (O) und 44 ( $CO_2$ ) zeigen im Bereich 490 bis 520 K ein ähnliches Profil. Daher scheint in diesem Bereich eine schwache zusätzliche  $CO_2/CO/O$ -Desorption gegeben.

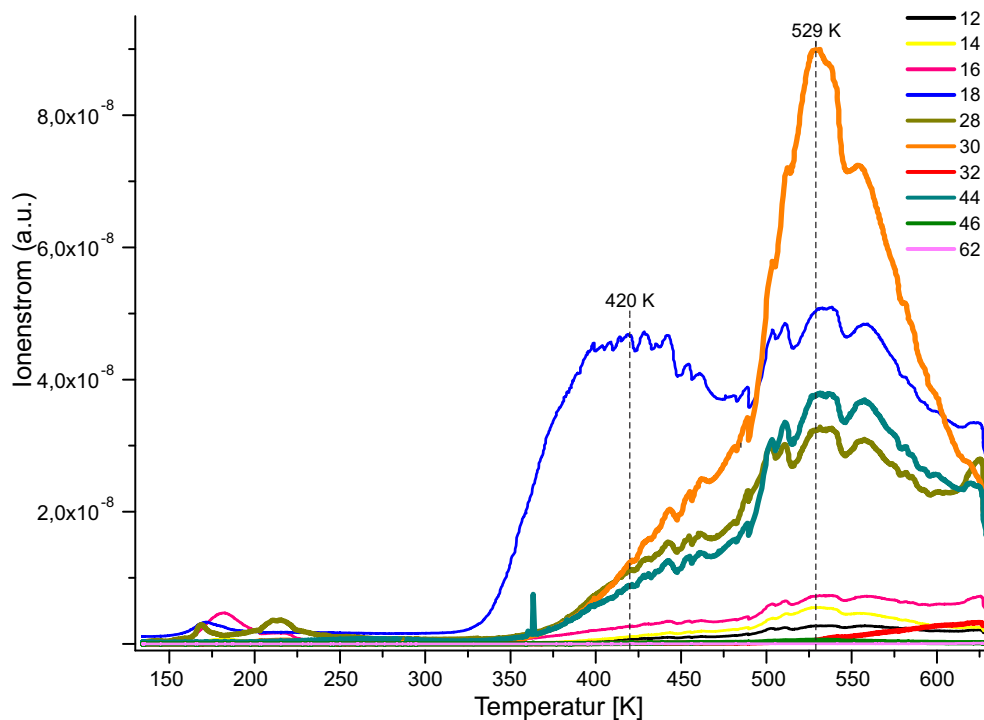
Insgesamt bleibt festzustellen, dass ein geringer Anteil an Desorptionssignalen bei der Blindprobe beobachtet werden kann. Diese stimmen gut mit entsprechend üblicherweise zu erwartenden Sorptionssignalen aus der Umgebungsluft überein (hauptsächlich Wasser, Kohlenwasserstoffe). Die Intensität der beobachteten Desorptionssignale ist im Vergleich zu den Desorptionssignalen der Precursoren (siehe entsprechende Auswertekapitel) um mehrere Größenordnungen geringer. Es sind somit keine störenden Einflüsse des Substrates und der Substratbehandlung im Rahmen der Auswertung der entsprechenden TD-Spektren zu erwarten.

### 4.3.3. Einfluss des $N_2O_5$



**Abbildung 4.22.:** Fotos des  $SiO_2/Si$ -Waferstückes nach mehrwöchiger Lagerung in flüssigem  $N_2O_5$  (a) vor thermischer Behandlung im UHV, (b) nach thermischer Behandlung bis 623 K und (c) Makroaufnahme nach Ausbau der Probe aus der UHV-Anlage.

Abbildung 4.22 zeigt Fotos eines  $Si$ -Wafer-Bruchstückes nach mehrwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur in flüssigem  $N_2O_5$ . Das verwendete flüssige  $N_2O_5$  wurde analog zur Durchführung bei der Precursorsynthese (siehe Abschnitt 5.3.3.1) im Schlenkkolben kondensiert. Anschließend wurde ein  $Si$ -Wafer-Bruchstück in die Flüssigkeit gegeben. Es war keine Zersetzung/Auflösung des reinen  $Si$ -Waferstückes zu beobachten, auch nicht nach mehrwöchiger Lagerung (ca. 5 Wochen) in der Flüssigkeit. Im Vergleich zur Oberfläche im Ausgangszustand



**Abbildung 4.23.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der temperaturprogrammierten Desorption des SiO<sub>2</sub>/Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 (H<sub>2</sub>O), 28 (N<sub>2</sub>, CO), 30 (NO), 32 (O<sub>2</sub>), 44 (N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), 46 (NO<sub>2</sub>), 62 (NO<sub>3</sub>).)

(vgl. bspw. Abb. 3.7, S. 73) zeigt die Oberfläche des SiO<sub>2</sub>/Si-Waferstückes nach dem Einwirken des flüssigen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein Interferenzfarbmuster (vgl. Abb. 4.22a). Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf eine Veränderung der Oxidschichtdicke oder auf eine dünne Verunreinigungsschicht auf der Wafer-Oberfläche infolge des Einwirkens des flüssigen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die thermische Behandlung bis 623 K führt dagegen zu keinen weiteren signifikanten Änderungen des visuellen Eindrucks (vgl. Abb. 4.22 a,b,c).

Abbildung 4.23 zeigt die temperaturabhängig verfolgten Ionenströme der mittels QMS verfolgten Ionen. Zunächst ist festzustellen, dass die Signalintensität im Vergleich zu den nachfolgenden TD-Spektren der Precursorschichten (siehe Kapitel 6.2 und 7.2) um 1-2 Größenordnungen niedriger ist. Im Bereich 150-250 K sind einige schwache Signale zu beobachten, welche auf Restgasadsorptionen auf die Oberfläche der flüssigstickstoffgekühlten Probe zurückzuführen sind. Ab etwa 350 K ist hauptsächlich die Desorption von Wasser (m:18) zu beobachten (Maxima bei ~420 K und ~530 K). Ab etwa 500 K kommt es zudem zu einer Desorption von NO (m:30) sowie CO<sub>2</sub> (m:44) mit Maxima bei 529 K.

Tabelle 4.15 gibt die anhand der XP-Spektren (siehe Anhang A.6.2.4) vor und nach der thermischen Behandlung ermittelte atomare chemische Zusammensetzung des oberflächennahen

Zustand	C 1s	O 1s	Si 2p	F 1s	Ta 4d <sub>5/2</sub>	Au 4f
	rel. Anteil [at. %] / Signalfäche [kCPS]					
vorher	43% / 0,9 ±0,15	38% / 1,8 ±0,1	14% / 0,3 ±0,1	4% / 0,2 ±0,1	2% / 0,3 ±0,1	0,5% / 0,2 ±0,1
nachher	44% / 0,9 ±0,15	39% / 1,9 ±0,1	15% / 0,3 ±0,1	—*1 / 0,1 ±0,1	2% / 0,3 ±0,1	0,4% / 0,15 ±0,1

**Tabelle 4.15.:** Anhand der XP-Spektren ermittelte relative atomare Zusammensetzung der Oberflächen in at.% sowie die Intensitäten der betrachteten Signale im Vergleich vor der thermischen Behandlung und nach der thermischen Behandlung bis 623 K.

\*1 nicht nachweisbar im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit von etwa 2 at.% Fluor.

Bereiches der Probe. Der Vergleich der Spektren vor und nach der thermischen Behandlung zeigt kaum Unterschiede. Vor der thermischen Behandlung kann ein schwaches F-Signal knapp an der Grenze der Nachweisempfindlichkeit beobachtet werden, nach der thermischen Behandlung ist das F-Signal nicht mehr eindeutig nachweisbar. Die weiteren XPS-Signale zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten Unterschiede bzgl. Bindungsenergien und Signalintensitäten vor und nach der thermischen Behandlung. Es wird kein N 1s-Signal beobachtet (siehe Anhang A.6.2.4). Die O 1s-Spektren zeigen Signale bei etwa 533 eV (Si-Oxid) und etwa 531 eV (Ta-Oxid), wobei der Ta-Oxid zuzuordnende Anteil mit der Messposition variiert (vgl. Spektren Anhang A.6.2.4 bei  $T \approx 140$  K mit Spektren bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Die beobachteten Goldanteile (<0,5 at.%, elementar) sind vermutlich auf Verunreinigungen der Tantanhaltebleche infolge der vorherigen Versuche zurückzuführen und zu vernachlässigen.

Betrachtet man die Si 2p-Linien, so ist festzustellen, dass 82% oxidisches Si<sup>4+</sup> und 18% elementares Si<sup>0</sup> innerhalb der Informationstiefe zu beobachten sind. Vor (Abb. A.46) und nach (Abb. A.55) der thermischen Behandlung sind diesbezüglich keine Unterschiede gegeben. Bei Analysen des natürlich oxidierten Si-Wafers wurde dagegen stets ein höherer Anteil an Si<sup>0</sup> (ca. 60-80%) beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Oxidschicht infolge der Lagerung in dem flüssigen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an Dicke zugenommen hat. Die Schichtdicke der Oxidschicht ist jedoch noch unterhalb der Informationstiefe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (Größenordnung 10 nm).

Aus den XPS-Messungen lässt sich somit ableiten, dass die Lagerung des Si-Wafers in dem starken Oxidationsmittel N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu einer geringfügigen Veränderung der Schichtdicke der Oxidschicht führt. Des Weiteren wird ein geringer Anteil an Fluor beobachtet, welcher möglicherweise auf Dichtungen/Schliffette zurückzuführen ist, welche durch das N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> angegriffen wurden (vgl. auch Kapitel 5.3). Zudem wird vor und nach der thermischen Behandlung bis 623 K ein relativ hoher Anteil an Kohlenstoff (~40 at.%) auf der Oberfläche detektiert. Da sich dieser durch die thermische Behandlung nicht verändert (Detailspektren siehe Anhang A.6.2.4, keine signifikanten Unterschiede), ist dieser weniger auf schwach angebundene Adsorbate zurückzuführen. Die Ursache des hohen Kohlenstoffanteils bleibt somit unklar. Möglicherweise

ist ein Zusammenhang der vergrößerten Oxidschicht und durch den Precursor angegriffenen Kohlenstoffverbindungen (bspw. Schliffette, Dichtungen) gegeben, so dass der Kohlenstoff in die SiO<sub>2</sub>-Matrix eingebaut wurde und somit thermisch nicht mehr entfernt werden kann.

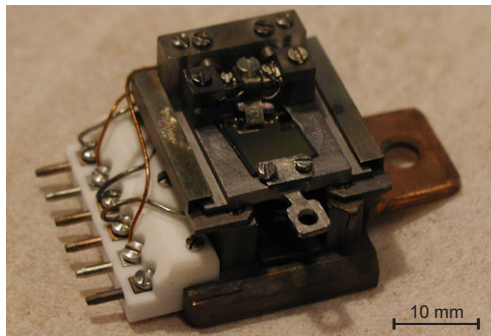
Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bei den späteren Untersuchungen keine störenden Einflüsse des Substratmaterials zu erwarten sind. Das Substratmaterial ist weitgehend stabil gegenüber dem flüssigen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Im Bereich der Precursordesorptionssignale (ca. 300 - 500 K) sind keine signifikanten Desorptionssignale des Trägermaterials (vor allem unter Berücksichtigung der Signalintensitäten) zu erwarten.

## 4.4. Goldbedampfte, natürlich oxidierte Silizium-Wafer-Proben

Als Referenzmessung zum Verhalten dünner Goldschichten auf dem natürlich oxidierten Si-Wafersubstrat sowie zur späteren Verwendung als Unterlage bzw. zur direkten Umsetzung wurden gereinigte, mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckte Si-Wafer-Oberflächen in einer Metall-Bedampfungskammer (siehe Abschnitt 3.2.4) mit unterschiedlich dicken Gold-Filmen bedampft.

### 4.4.1. Temperatureinfluss – 20 nm dicker Gold-Film

Abb. 4.24 zeigt eine im Goldbedampfer beschichtete Siliziumwafer-Probe, aufgebaut auf den Probenhalter. Diese wurde bei den Goldverdampferparametern 3V, 65% auf der mittleren Blendenposition (siehe Abb. 3.18c) nach Quarzmikrowaage mit 20,0 nm Gold beschichtet.

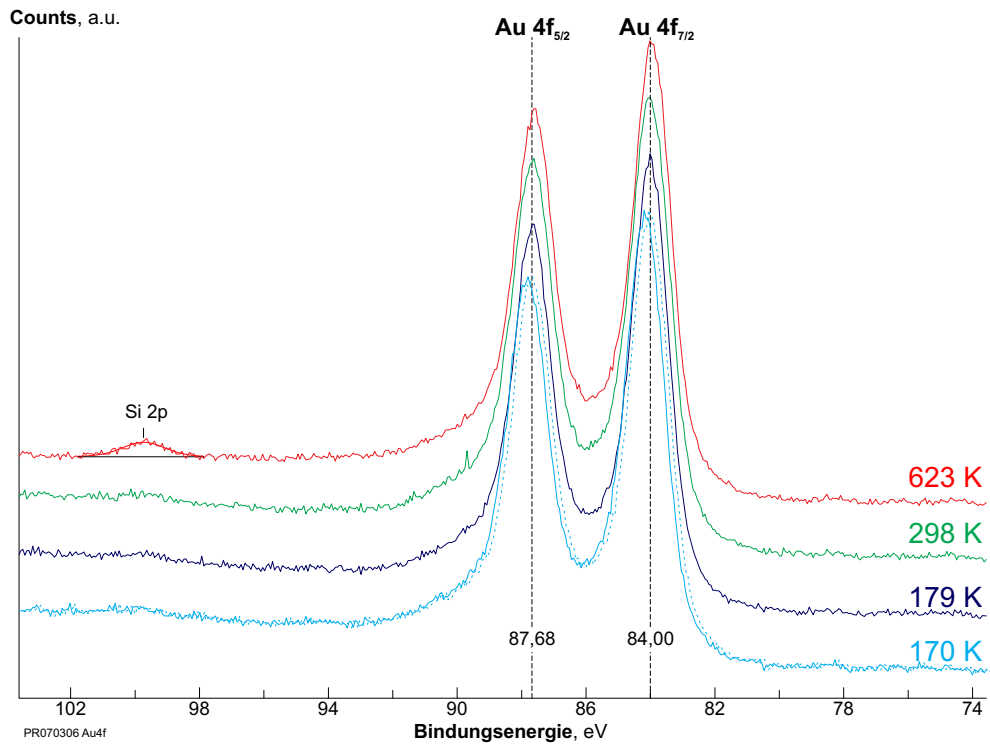


**Abbildung 4.24.:** 20 nm gold-beschichtete Si-Wafer-Probe auf dem Probenhalter.

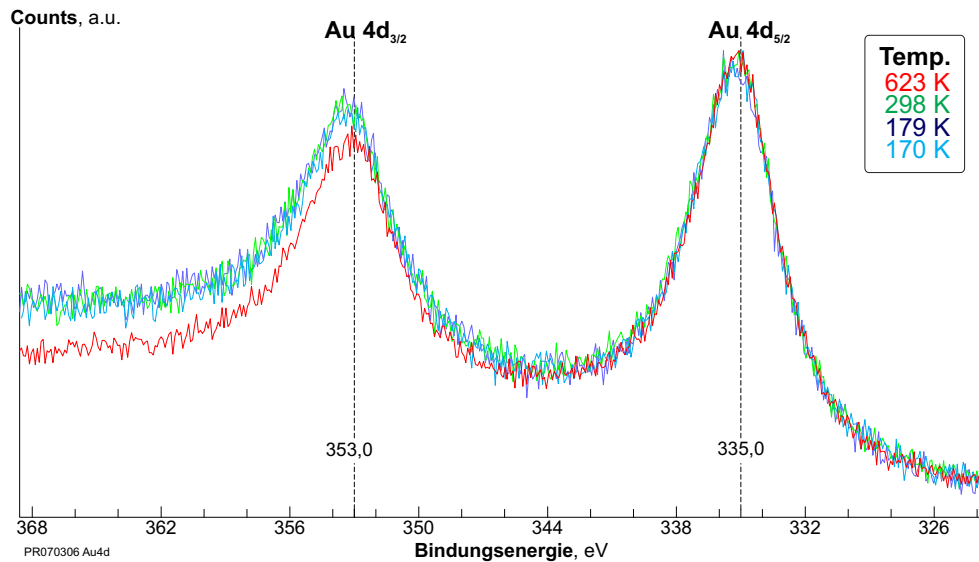
Abbildung 4.25 zeigt die in der UHV-Kammer aufgenommenen XP-Spektren des Au 4f-Bereiches dieser Probe bei unterschiedlichen Temperaturen: gekühlt mit flüssigem Stickstoff (blau und hellblau), bei Raumtemperatur (grün) sowie geheizt auf 623 K (rot). Das Heizen der Probe auf 623 K führte dabei zu einer Veränderung des oberflächennahen Bereichs. Die Oberfläche des darunter liegenden (oxidischen) Siliziumwafers wurde im XP-Spektrum sichtbar (Si 2p-Signal).

Des Weiteren zeigt das stickstoffgekühlte Spektrum bei  $T=170$  K – im Vgl. zu den weiteren Spektren bei höherer Temperatur – um 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Signale. Die gestrichelte Linie (hellblau) stellt den um diesen Drift (0,2 eV) korrigierten Verlauf des Spektrums bei  $T=170$  K dar. Dieser korrigierte Verlauf ist deckungsgleich mit der Messung bei 179 K. Ein Aufladungseffekt kann daher weitgehend ausgeschlossen werden, da letzterer zu einer Verbreiterung der Signale führen würde. Dies wird auch durch die Au 4d-Spektren bestätigt, da bei diesen keine Verschiebungen der Signale bei  $T=170$  K im Vergleich zu denen bei höheren Temperaturen zu beobachten sind (siehe Abb. 4.26). Bei einer Probenaufladung hingegen müssten die Verschiebungen in allen Spektren bei dieser Temperatur auftreten.

Ähnliche Verschiebungen von Spektren im Bereich  $\pm 0,2$  eV wurden auch bei anderen, aufeinander folgend gemessenen Signalen beobachtet, bei denen zwischenzeitlich keine Behandlungen der Probe durchgeführt wurden. Die Verschiebung wird daher einer Ungenauigkeit der Wandlung



**Abbildung 4.25.:** Gestapelte Darstellung der Au 4f-Spektren des mit 20 nm Gold beschichteten Si-Wafers bei unterschiedlichen Temperaturen (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Zählrate (*Counts*) normalisiert auf das jeweilige Signalmaximum).



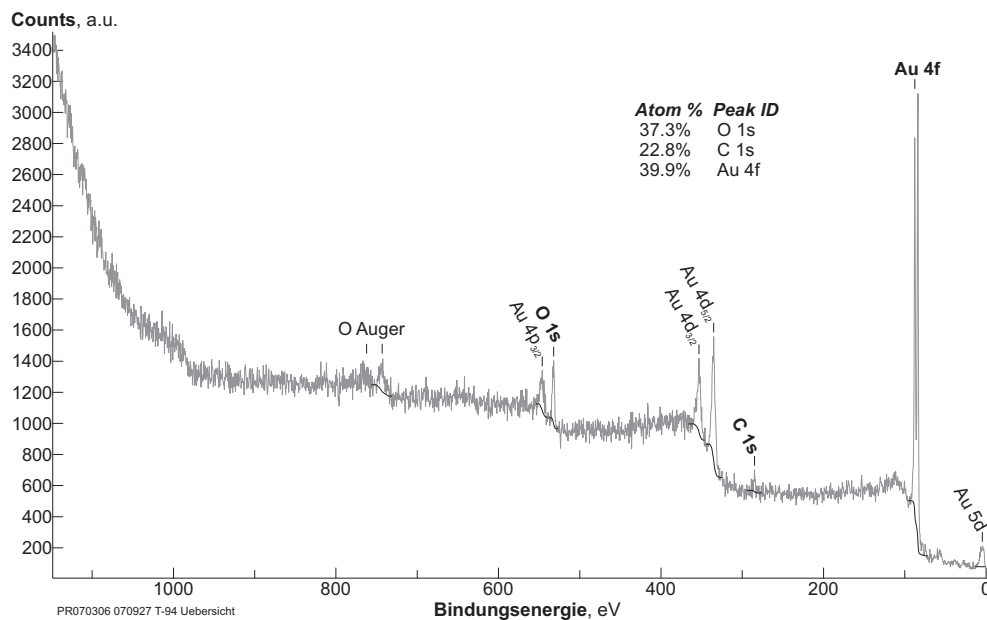
**Abbildung 4.26.:** Überlagerung der Au 4d-Spektren des mit 20 nm Gold beschichteten Si-Wafers bei unterschiedlichen Temperaturen (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; normalisiert auf das Signalmaximum).



der analogen Signale des Spektrometers in digitale Signale der rechnergestützten Steuersoftware (A/D-Wandler) des XPS-Aufnahme-Systems zugeschrieben.

Die auf das Signalmaximum normierten Überlagerungen der XP-Spektren der Gold-4f- und -4d-Bereiche (Abb. 4.25 und 4.26) zeigen zudem, dass die Unterschiede der Gold-Signale bei den verschiedenen Temperaturen äußerst gering sind. Unterschiede ergeben sich im Vergleich lediglich bei der auf 623 K geheizten Probe im Bereich des Untergrundverlaufes zu höheren Bindungsenergien, sowie des auftretenden Silizium-Signals. Eine Probenaufladung aufgrund der halbleitenden Silizium-Oberfläche bei den unterschiedlichen Temperaturen ist nicht zu erkennen.

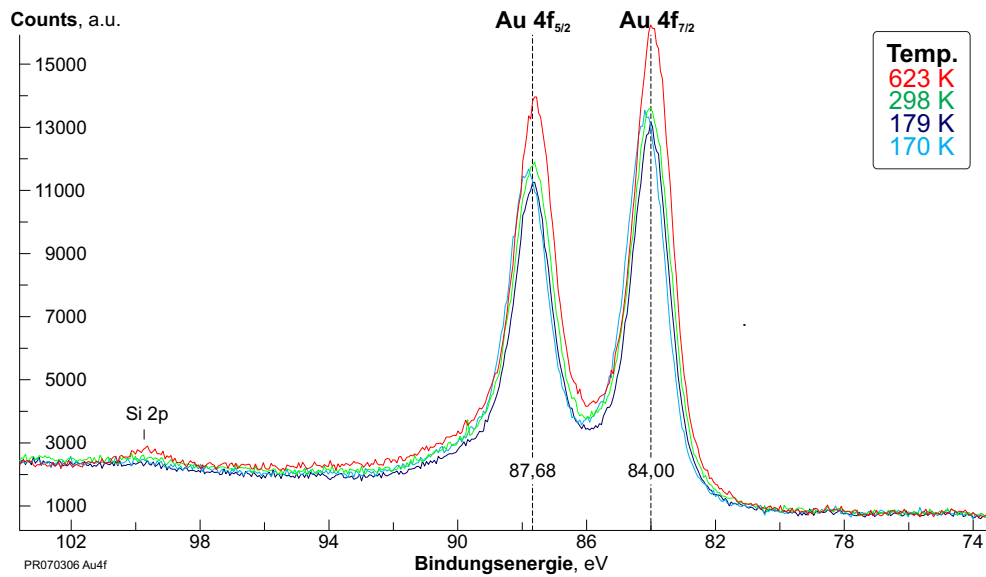
### Oberflächenzusammensetzung



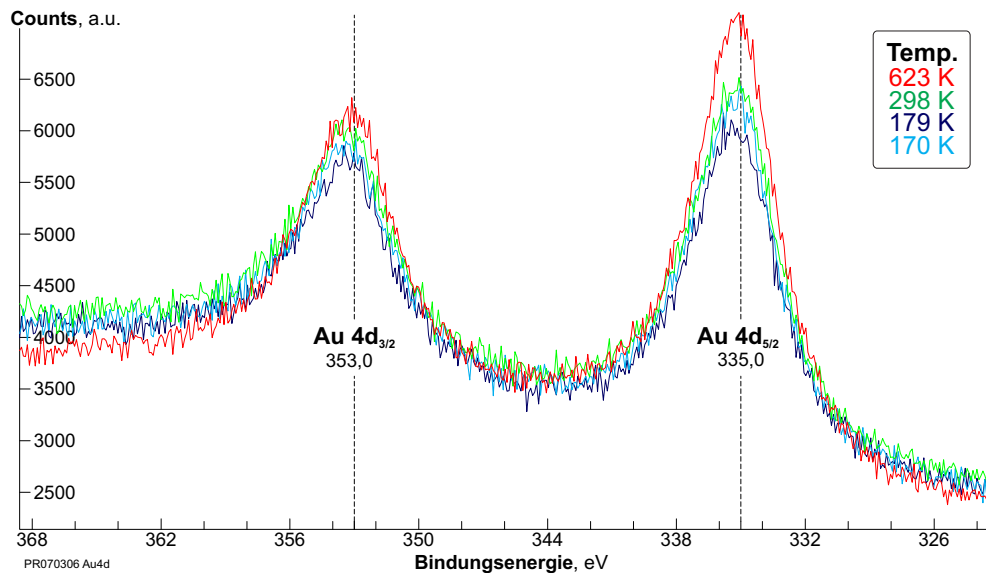
**Abbildung 4.27.:** Übersichtsspektrum der mit 20 nm Gold bedampften SiO<sub>2</sub>(natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche bei T=179 K (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 5; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV). Anhand der mit der Software SDP [58] bestimmten Signalflächen mit den nach [152] gegebenen SF und mit dem SF-Exponenten  $n=0,7$  wurden die angegebene Oberflächenzusammensetzung bestimmt.

Abbildung 4.27 zeigt das Übersichtsspektrum der Messung bei T=179 K. Anhand der mit der Software SDP [58] bestimmten Signalflächen mit den nach [152] gegebenen SF und einem SF-Exponenten von 0,7 wurden die elementaren Anteile (mit Ausnahme von H und He) innerhalb der Informationstiefe der gemessenen Oberfläche bestimmt. Aus den Signalen des Übersichtsspektrums ergibt sich eine Zusammensetzung der oberflächennahen Bereiche von etwa 37 at.% Sauerstoff, 23 at.% Kohlenstoff und 40 at.% Gold.

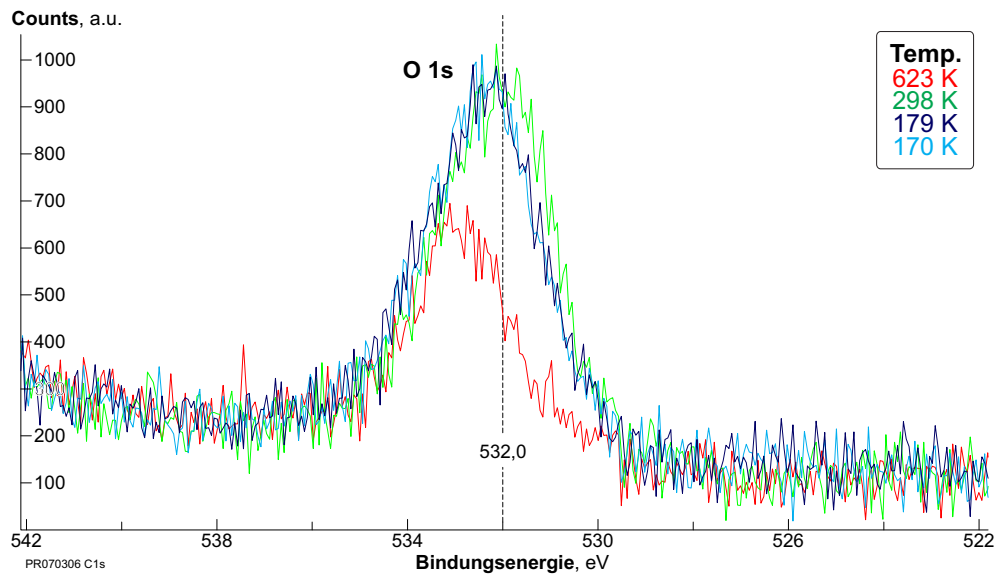
Die Abbildungen 4.28, 4.29, 4.30 und 4.31 zeigen die Detailspektren und gemessenen Signalintensitäten der relevanten im Übersichtsspektrum beobachteten Signale bei den bei unterschiedlicher Temperatur durchgeführten Messungen. Tabelle 4.16 gibt die ermittelten



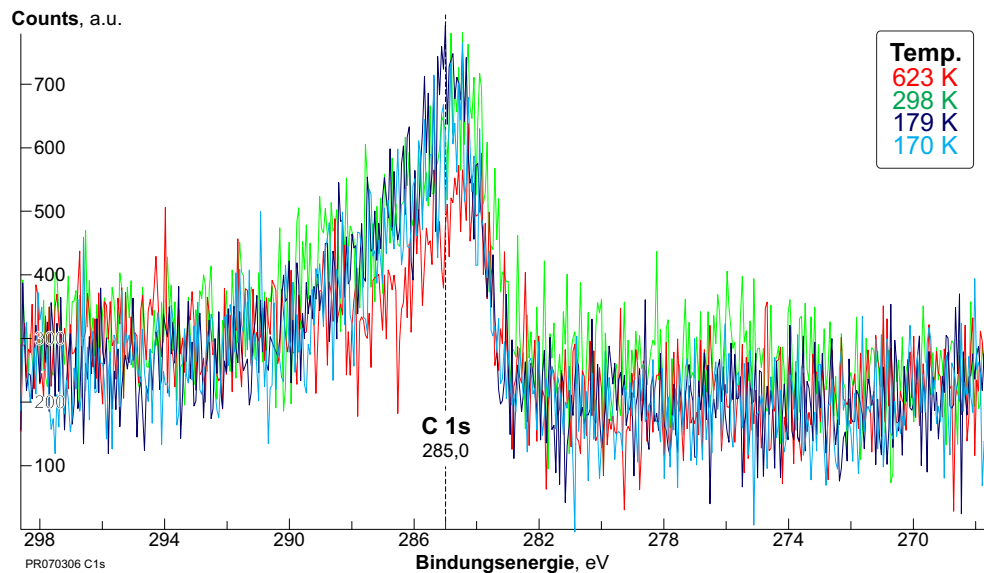
**Abbildung 4.28.:** Überlagerung der Au 4f-Spektren des mit 20 nm Gold beschichteten Si-Wafers bei unterschiedlichen Temperaturen (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; tatsächliche Zählrate).



**Abbildung 4.29.:** Überlagerung der Au 4d-Spektren des mit 20 nm Gold beschichteten Si-Wafers bei unterschiedlichen Temperaturen (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; tatsächliche Zählrate).



**Abbildung 4.30.:** Überlagerung der Spektren des O 1s-Bereichs des mit 20 nm Gold beschichteten Si-Wafers bei unterschiedlichen Temperaturen (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; tatsächliche, untergrundreduzierte Zählrate).



**Abbildung 4.31.:** Überlagerung der Spektren des C 1s-Bereichs des mit 20 nm Gold beschichteten Si-Wafers bei unterschiedlichen Temperaturen (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; tatsächliche, untergrundreduzierte Zählrate).

Temp. [K]	Fläche [CPS]				
	Au 4f	Au 4d	O 1s	C 1s	Si 2p
170	20350	14182	2365	847	–
179	19063	13806	2286	859	–
298	21307	14304	2246	952	–
623	24605	19941	1365	502	419

**Tabelle 4.16.:** Signalfächen der Spektren Abb. 4.28, 4.29, 4.30 und 4.31 der mit 20 nm Gold bedampften SiO<sub>2</sub>(natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche.

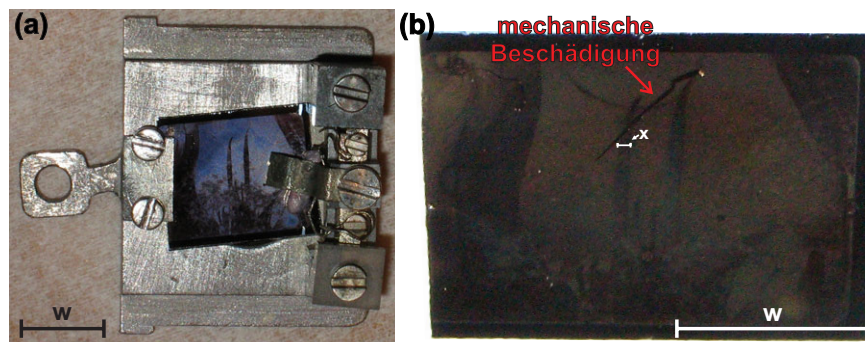
Temp. [K]	Au 4f	O 1s	C 1s	Si 2p	Atom %				
170	36%	34%	30%	–					
179	35%	34%	31%	–					
298	37%	31%	32%	–					
623	45%	21%	18%	16%					
Verhältnisse normiert auf das C-Signal									
170	1,23	1,17	1	–					
179	1,14	1,12	1	–					
298	1,15	0,99	1	–					
623	2,51	1,14	1	0,90					

**Tabelle 4.17.:** Relative Verhältnisse der Oberflächenatome innerhalb der Informationstiefe der Spektren Abb. 4.28, 4.29, 4.30 und 4.31 der mit 20 nm Gold bedampften SiO<sub>2</sub>(natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche (SF<sub>Au 4f</sub>=17,12; SF<sub>O 1s</sub>=2,93; SF<sub>C 1s</sub>=1,0; SF<sub>Si 2p</sub>=0,817; SF-Exponent  $n=0,7$ ). Lit. SF [152]

Intensitäten bei den unterschiedlichen Temperaturen. Tabelle 4.17 gibt die Atomanteile sowie die Atomverhältnisse normiert auf den Kohlenstoff-Anteil.

Das Kohlenstoff:Sauerstoff-Verhältnis ist dabei bei den verschiedenen Temperaturen mit nahezu 1:1 näherungsweise konstant. Ebenfalls sind die Gold:Kohlenstoff bzw. Gold:Sauerstoff-Verhältnisse bei Raumtemperatur sowie bei den gekühlten Messungen näherungsweise konstant. Bei der auf 623 K geheizten Probe nimmt der relative Anteil an Kohlenstoff und Sauerstoff im Vergleich zum Gold dagegen deutlich ab. Letzteres resultiert wahrscheinlich aus der üblicherweise auftretenden thermischen Desorption von (sauerstoffhaltigen) Kohlenwasserstoffablagerungen von der Oberfläche durch eine erste thermische Behandlung im UHV. Zudem erscheinen Silizium-Atome im Informationsbereich der XPS-Analyse (das bedeutet: im oberflächennahen Bereich bis etwa 10 nm Informationstiefe oder direkt an der Oberfläche).

Da die Au 4f- und Au 4d-Signale keine zusätzlichen Spezies zeigen, die auf eine Legierungsbildung mit dem Silizium hindeuten (vgl. Referenzdatentabelle A.5), ist anzunehmen, dass die Sichtbarkeit der Siliziumwaferoberfläche aus einem Aufreißen der Goldoberfläche durch die thermische Behandlung herrührt. Dies lässt auch die deutlich matter erscheinende Oberfläche vermuten (vgl. Abb. 4.32 mit 4.24).



**Abbildung 4.32.:** 20 nm Goldbedampfte, auf 623 K geheizte Probe, nach (a) Ausschleusen und (b) demontiert mit zusätzlicher mechanischer Beschädigung der Oberfläche. (Größenskalierung auf Basis der Waferdimension ( $\sim 8 \times 10$  mm):  $w \approx 5$  mm;  $x \approx 0,35$  mm).

Zur näheren Untersuchung dieses Phänomens wurde die Probe im REM betrachtet und an ausgewählten Stellen mittels EDX analysiert. Abb. 4.33 zeigt die entsprechenden Aufnahmen und Tabelle 4.18 die zugehörigen EDX-Zählraten der gewählten EDX-Messpunkte auf der Oberfläche.

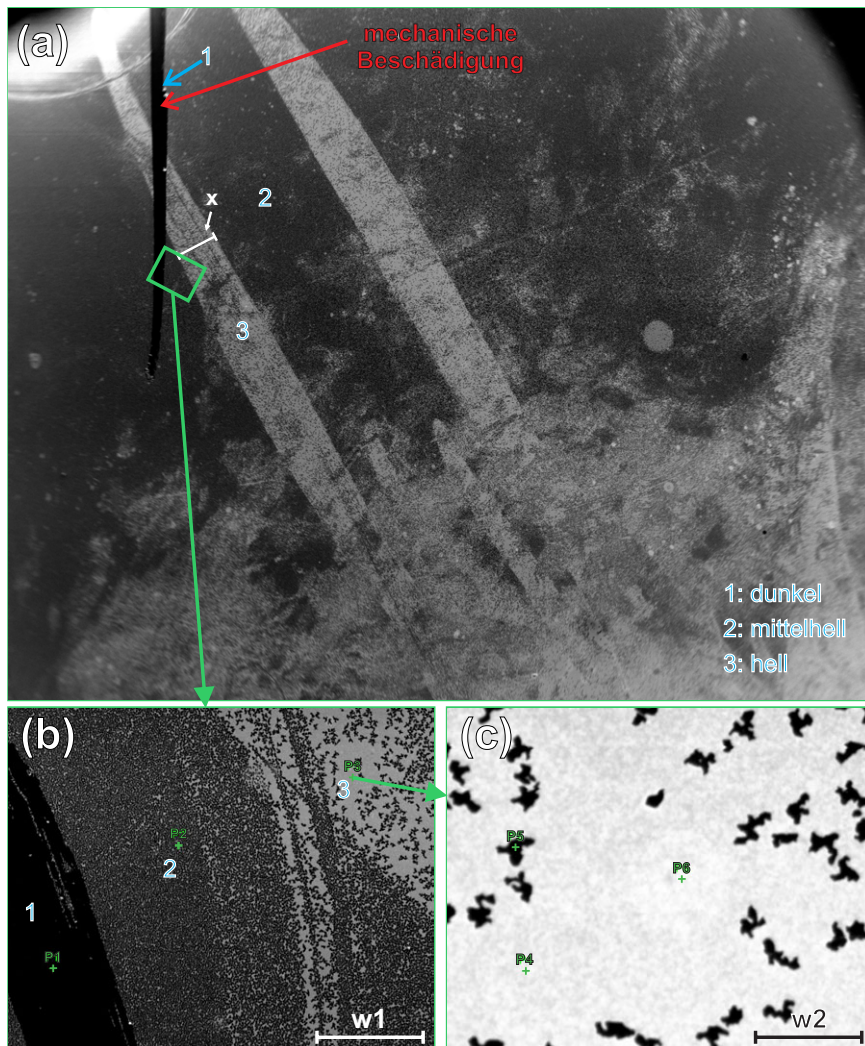
In der Übersichtsabbildung 4.33a sind prinzipiell drei unterschiedliche Bereiche (dunkel, mittelhell, hell) auf der Oberfläche zu erkennen. Die senkrechte, dunkle Linie (Quadrant oben links) ist dabei auf die zugeführte mechanische Beschädigung der Oberfläche zurückzuführen und sollte der (natürlich oxidierten) Siliziumwafer-Oberfläche unter der aufgedampften Goldschicht entsprechen.

Abb. 4.33b zeigt eine Vergrößerung des in Abb. 4.33a markierten Bereiches. Der entsprechende Bereich wurde gewählt, da neben der Siliziumwaferoberfläche durch die mechanische Beschädigung (dunklerer Bereich) auch mittelhelle und helle Bereiche der aufgedampften und thermisch behandelten Goldschicht zu erkennen sind. An entsprechend markierten Punkten (P1, P2, P3) wurden EDX-Analysen in den Bereichen der unterschiedlichen Abbildungshelligkeit vorgenommen (siehe Abb. 4.33b). Tabelle 4.18 gibt die Intensitäten der *Si* und *Au*-Signale der EDX-Analyse im dunklen (P1), mittelhellen (P2) und hellen Bereich (P3) der Abb. 4.33b.

In einem weiteren Vergrößerungsschritt (Abb. 4.33c) wurde der hellere Bereich der Probenoberfläche näher betrachtet und an unterschiedlichen Stellen analysiert. Die entsprechenden Intensitäten der *Si* und *Au*-EDX-Signale der Punkte P4 und P6 des hellen Bereiches und P5 des dunklen Bereiches der Vergrößerung Abb. 4.33c sind in Tabelle 4.18 aufgeführt. Es zeigt sich anhand der EDX-Daten (Tabelle 4.18), dass der Gold-Anteil in den dunklen Bereichen der Abbildungen deutlich reduziert ist, während in den helleren Bereich der Silizium-Signal-Anteil deutlich geringer ist. Hellere Bereiche in Abb. 4.33a zeigen daher einen höheren Anteil der goldbeschichteten Oberfläche, dunkle Bereiche einen höheren Anteil der (oxidierten) Siliziumwaferoberfläche.

Dies bestätigt die Vermutung anhand der XPS-Messungen, dass die Goldoberfläche durch die thermische Behandlung aufgerissen ist und der unterliegende Siliziumwafer sichtbar wird. Die





**Abbildung 4.33.:** REM-Aufnahmen der 20 nm goldbedampften, auf 623 K geheizten, Probe: (a) Übersicht; (b) Vergrößerung des in Abb. 4.33a markierten Bereiches; (c) Vergrößerung im Bereich des Punktes Abb. 4.33b-P3 ). (Größenskalierung auf Basis der Waferdimension (Abb. 4.32):  $x \approx 0,35$  mm;  $w1 \approx 100$   $\mu\text{m}$ ;  $w2 \approx 20$   $\mu\text{m}$ )

Position	Au $M_{\alpha}$ [Counts]	Si $K_{\alpha}$ [Counts]
Abb. 4.33b, P1 (Si-Wafer, dunkel)	17	800
Abb. 4.33b, P2 (mittelhell)	74	606
Abb. 4.33b, P3 (hell)	282	244
Abb. 4.33c, P4 (heller)	251	268
Abb. 4.33c, P5 (dunkler)	30	726
Abb. 4.33c, P6 (heller)	268	281

**Tabelle 4.18.:** Zählrate der Gold- und Silizium-Röntgen-Signale der EDX-Analyse durch Atome der Oberfläche innerhalb der Informationstiefe der EDX-Methode bei 5 keV Primärelektronenenergie an den Punkten P1 bis P3 der Abb. 4.33b und c.

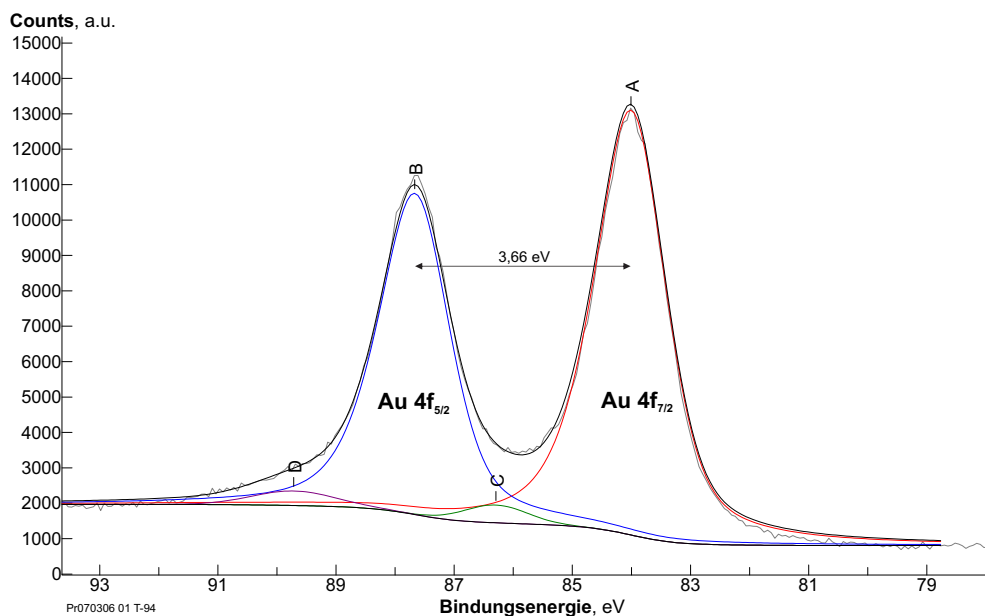
REM-Aufnahmen (Abb. 4.33) zeigen zudem, dass sich unterschiedlich fein verteilte Löcher von etwa 2-4  $\mu\text{m}$  Durchmesser in der aufgedampften Goldoberfläche durch die thermische Behandlung bilden.

### Einfluss auf die Au 4f-Signalanpassung

Bei etwa gleicher Signalintensität der Au 4f-Signale ergibt sich eine leicht unterschiedliche Signalform des 20 nm dicken Gold-Films im Vergleich zum Signal des Au(111)-Kristalls. Da die Gold-Fläche über die Klemmung mit dem Tantal-Halblech geerdet ist, können Aufladungseffekte aufgrund der Silizium-Unterlage weitgehend ausgeschlossen werden. Oxid-Signale sind ebenfalls unwahrscheinlich, da reines Gold auf die  $\text{SiO}_2$ (natürlich oxidiert)/Si-Wafer-Oberfläche aufgedampft wurde. Gold ist gegenüber oxidischem Sauerstoff chemisch weitgehend inert.

Die Abb. 4.25 zeigte, dass sich die Signalform des Au 4f-Signals der 20 nm Gold-beschichteten  $\text{SiO}_2$ (natürlich oxidiert)/Si(111)-Wafer-Oberfläche bei den unterschiedlichen Temperaturen kaum unterscheidet. Die Signalanpassung ist am Beispiel des Spektrums bei  $T=170\text{ K}$  gezeigt (Abb. 4.34).

Als Basis für die Signalanpassung des Spin-Bahn-aufgespaltenen Au 4f-Signals wurden die bei der Messung des Au(111)-Einkristalls ermittelten Signalparameter verwendet (siehe Abschnitt 4.2: Gauß:Lorentz-Verhältnis 50:50; Asymmetrie-Parameter 5%; Spin-Bahn-Aufspaltung 3,66 eV; Flächen-Verhältnis  $\text{Au } 4f_{7/2}:\text{Au } 4f_{5/2}=1:0,75$ ; Halbwertsbreiten-Verhältnis  $\text{Au } 4f_{7/2}:\text{Au } 4f_{5/2}=1:0,99$ ). Wie anhand von Abb. 4.34 zu erkennen, beschreibt die Signalanpas-



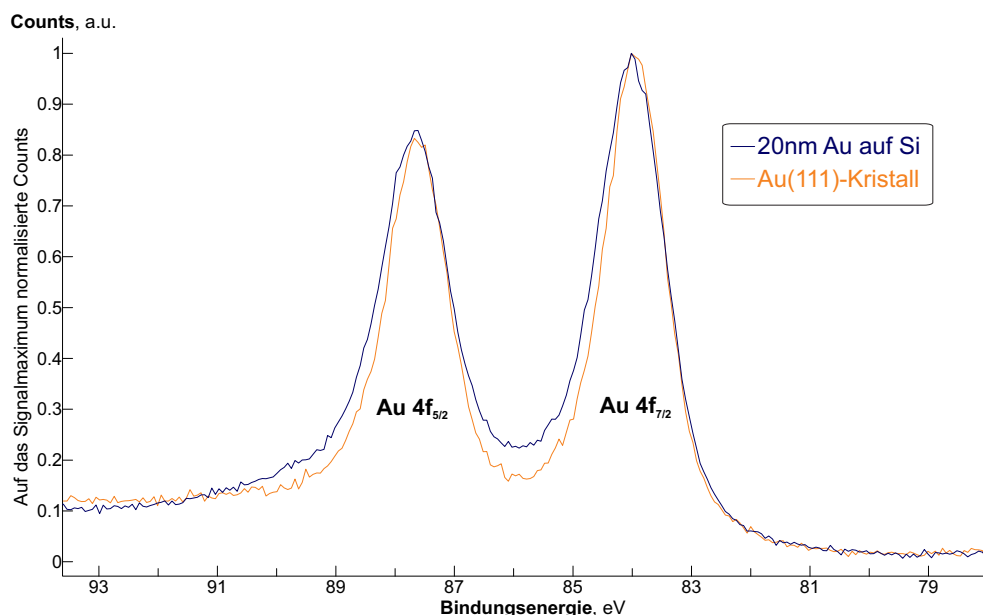
**Abbildung 4.34.:** Au-4f-Bereich der mit 20 nm Gold bedampften  $\text{SiO}_2$ (natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche bei  $T=179\text{ K}$  (Schrittweite: 0,61 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Anpassungsdaten siehe Tabelle 4.19).

ID	BE [eV]	FWHM [eV]	Fläche [kCPS]	Rel. Anteil [%]	Gauß% [%]	Asymm. [%]
A	84,01	1,44	11,22	55,2%	50	5
B	87,67	1,43	8,41	41,4%	50	5
C	86,29	1,25	0,34	1,6%	100	0
D	89,72	1,65	0,36	1,8%	100	0

**Tabelle 4.19.:** Signalparameter der angepassten Spezies des XP-Spektrums Abbildung 4.34 (BE: Bindungsenergie; FWHM: Halbwertsbreite; Fläche: Signalfäche; Gauß%: Gauß-Anteil Gauß-Lorentz-Signalformparameter; Asymm.: Asymmetrie-Parameter).

sung mit diesen Parametern (A - rot, B - blau) das hier ermittelte Signal nicht vollständig. Es ergeben sich weitere Anteile am Signal, welche mit den Funktionen C (grün) und D (violett) angepasst wurden (eine Anpassung mit einer weiteren Gold-Spezies führte dagegen zu keinen sinnvollen Ergebnissen).

Zudem ergibt sich eine Signalverbreiterung des Au 4f-Signals im Vergleich zu den Messungen des Au(111)-Einkristalls. Die ermittelte Halbwertsbreite des Au 4f<sub>7/2</sub>-Signals beträgt hier 1,44 eV. Dies entspricht einer Signalverbreiterung im Vergleich zu den Messungen der Au(111)-Probe (FWHM ~1,2 eV, vgl. Abschnitt 4.2) um den Faktor ~1,2. Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 4.35 eine Überlagerung des Au(111)-Au-4f-Signals mit dem hier betrachteten Signal des 20 nm dicken Gold-Films auf dem Si-Substrat.



**Abbildung 4.35.:** Au-4f-Bereich der mit 20 nm Gold bedampften SiO<sub>2</sub>(natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche bei T=179 K [blau] im Vergleich zur grundgereinigten Au(111)-Oberfläche [orange] (Schrittweite: 0,61 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).



Die ermittelten Signalintensitäten der Au 4f-Signale liegen bei den Messungen des Au(111)-Kristalls und des 20 nm dicken Gold-Films im gleichen Bereich (vgl. Abschnitt 4.2). Ebenso liegen die Signalpositionen der Au 4f<sub>7/2</sub>- und Au 4f<sub>5/2</sub>-Signale und die damit ermittelte Spin-Bahn-Aufspaltung bei den selben – auch nach Literatur erwarteten – Werten.

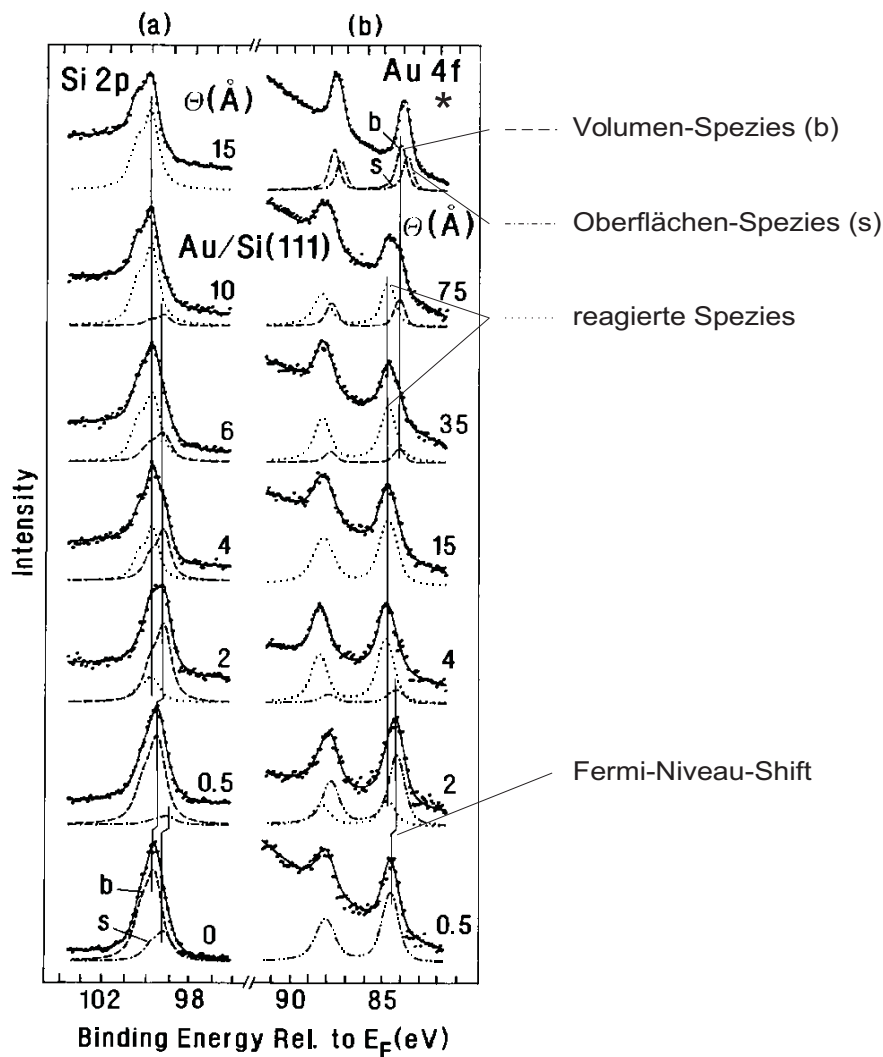
## Diskussion

Wechselwirkungen von Gold und Silizium sind aus der Literatur [175, 176] bekannt. Nach Molodtsov *et al.* [175] führt dabei der Kontakt von Gold mit Silizium beim Bedampfen einer reinen (oxidfreien) n-dotierten Si(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur mit Gold zunächst zu einer Verschiebung der Au 4f-Signale des reinen Goldes zu niedrigeren Bindungsenergien aufgrund eines *band bending* des Fermi-Niveaus um 0,43 eV (vgl. Abb. 4.36: 0,5 Å, gestrichelte und Strich-Punkt-Linien) [175]. Ab einer Gold-Bedeckung von  $\geq 2$  Å tritt eine reagierte Spezies (gepunktete Linie) auf, welche bei steigender Bedeckung zunehmend dominant wird. Die chemische Verschiebung der Signale entspricht dabei nach Rechnungen einer Au<sub>3</sub>Si-Spezies ( $\sim 0,03$  eV Abweichung; Abweichung für Au<sub>2</sub>Si bzw. Au<sub>4</sub>Si  $\sim 0,15$  eV). Ab etwa 10 Å wird das Gold-Signal nur noch durch diese Silizid<sup>\*1</sup>-Spezies bestimmt und ab einer Bedeckung von 15 Å Gold sind keine weiteren Änderungen des Si 2p-Niveaus mehr zu beobachten. Bei einer Bedeckung  $\geq 23$  Å tritt eine neue Spezies auf, welche der unreaktierten Gold-Volumenphase (bulk, gestrichelte Linie) zugeordnet wird. Diese Gold-Volumen-Spezies steigt mit weiterer Bedeckung an. Das Signal der reagierten Spezies ist jedoch auch bei höherer Bedeckung ( $\geq 75$  Å) stets stärker, was darauf schließen lässt, dass die Volumen-Phase durch die Au-Si-Phase bedeckt ist. Das bedeutet, dass die reagierte Au<sub>3</sub>Si-Spezies (gepunktete Linie) an die Oberfläche diffundiert und stets die oberste Schicht bildet [175]. Ähnliche Segregationseffekte zeigten auch Messungen von Pireaux *et al.* [176].

Bei Auftreten von Gold-Siliziden werden daher prinzipiell Si-Signale an der Oberfläche erwartet. Aufgrund der relativ niedrigen Sensitivität des Si 2p-Niveaus (SF(Si 2p)=0,82) im Vergleich zum Au 4f<sub>7/2</sub> (SF(Au 4f<sub>7/2</sub>)=9,58) liegt die Nachweisgrenze bei diesen Bedingungen bei etwa 15-20% Si-Atomanteil im Vergleich zum Gold (vgl. Anhang A.3.4). Daher wären bei den hier aufgenommen Spektren keine Si-Signale eines Gold-Silizid-Top-Layers zu beobachten.

Bei Gold-Siliziden zeigt das Au 4f-Signal nach [175] zudem zwei sich überlagernde Spezies, welche z.B. als Schultern des Signals zu beobachten sind. Das Au 4f-Signal des Silizids wird dabei nach Molodtsov *et al.* [175] bei 0,66 eV höherer Bindungsenergie bzgl. des Au(0)-Signals detektiert (Au 4f<sub>7/2</sub>(bulk)=84,07 eV [175]). Sundaravel *et al.* [177] beobachten dagegen eine um 1,2 eV zu höherer Bindungsenergie verschobene Gold-Silizid-Spezies (Au 4f<sub>7/2</sub>=83,9 eV [177]). Allerdings zeigt das Au 4f-Signal keinerlei Schultern und keine Verschiebung, sondern eine leichte Signalverbreiterung. Eine Signalanpassung mit zwei unterschiedlichen Spin-Bahn-aufgespalteten Au 4f-Spezies, mit einer FWHM von  $\sim 1,2$  eV, führte

\*1 binäre Metall-Silizium-Verbindung vom Typ Me<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>



**Abbildung 4.36.:** Photoelektronensignale der Si 2p- (links, a) und Au-4f- (rechts, b)-Orbitale der Gold-Silizid Grenzfläche einer bei Raumtemperatur mit unterschiedlich dicken Gold-Filmen bedampften, reinen Si(111)-Oberfläche bei Anregung mit Synchrotron-Strahlung (Si 2p  $h\nu=130$  eV; Au 4f  $h\nu=115$  eV) sowie eines dicken Gold-Filmes auf einem W-Substrat (\*) als Referenz [175].

nicht zu sinnvollen Ergebnissen. Zudem treten die Gold-Silizid-Signale bei relativ reaktivem, reinem Si, auf. Die natürliche Oxidschicht des Silizium ist dagegen weitgehend inert und bildet bis zumindest 773 K eine effektive Diffusionsbarriere bezüglich der Silizid-Bildung [177–180]. Daher sind auftretende Gold-Silizide als direkte Ursache für die beobachteten Effekte ebenfalls auszuschließen.

Eine weitere Erklärung der Unterschiede zwischen dem aufgedampften 20 nm dicken Gold-Film und dem Gold-Einkristall sind zusätzliche Energieverlusteffekte der emittierten Elektronen aufgrund der unterschiedlichen Struktur der aufgedampften Goldschicht oder der Si-Unterlage (bspw. durch Oberflächenplasmonenanregung dünner Metallstrukturen [181, 182]). Dies kann

zu einem breiten Untergrund und zu breiteren Signalen führen. Die beiden zusätzlichen breiten Signale C und D der Signalanpassung in Abb. 4.34 können damit aus einer nicht idealen Untergrundanpassung nach Shirley resultieren und Elektronenenergieverlustsignalen zugeordnet werden. Eine abschließende Ursache der unterschiedlichen Signale zwischen dem aufgedampften 20 nm dicken Gold-Film und dem Gold-Einkristall kann hier nicht bestimmt werden.

#### 4.4.2. Temperatureinfluss – 5 nm dicker Gold-Film

Bei der Untersuchung von Gold-Filmen auf der mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckten Si(111)-Waferoberfläche wurden zudem, im Vergleich zum relativ *dicken* 20 nm Gold-Film, *dünne* 5 nm Gold-Filme (nach Quarz-Mikrowaage) mit dem Goldbedampfer präpariert.

Im Vergleich zu der mit 20 nm Gold beschichteten Si-Oberfläche ergibt sich bzgl. der Sauerstoff- und Stickstoff-XP-Signale im UHV eine ähnliche Signal-Lage. Ebenso nehmen diese mit zunehmender Proben temperatur (bis 623 K) ab. Entsprechende Spektren werden daher hier – aufgrund des ähnlichen Verhalten zur 20 nm Gold-Schicht – nicht erneut diskutiert (siehe Abschnitt 4.4.1).

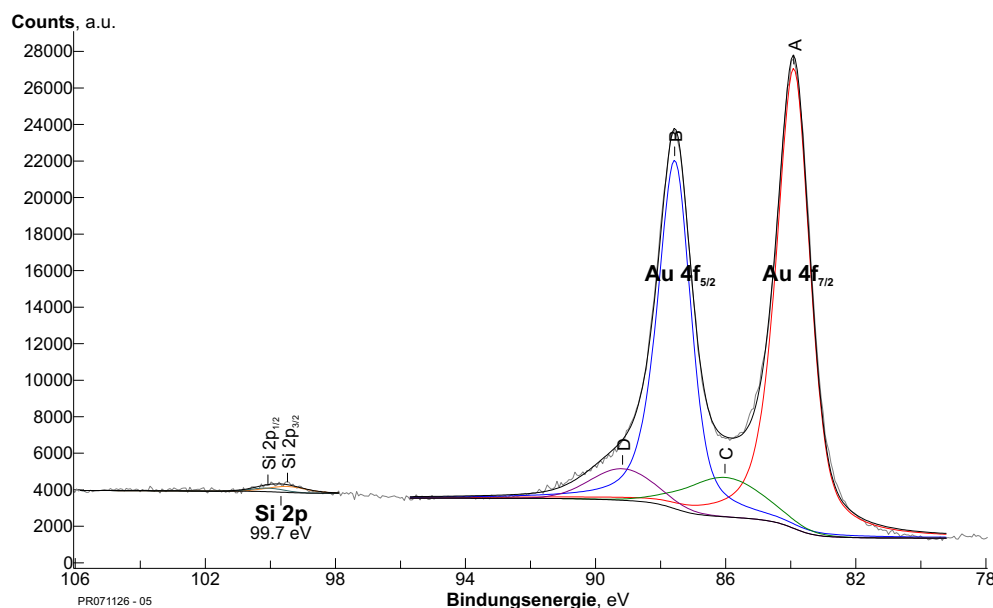
Im Vergleich zum 20 nm Film ergeben sich jedoch leichte Unterschiede des Au 4f-Signals. Zudem wird ein schwaches Silizium-Signal beobachtet. Die XP-Spektren der Au 4f und Si 2p -Signale zeigen dabei im Temperaturbereich 130 K (fl.-N<sub>2</sub>-gekühlt) bis 393 K im Rahmen der Messgenauigkeit kaum Unterschiede. Stellvertretend ist daher das Spektrum bei Raumtemperatur in Abb. 4.37 für die Messungen der 5 nm dicken Gold-Oberfläche dargestellt. Dieses zeigt ein Detailspektrum der Au 4f- und Si 2p-Signale, wobei zur Verbesserung des S/N-Verhältnisses 50 Scans aufgenommen wurden.

**Si 2p-Signal** In Abb. 4.37 ist im Vergleich zu den Spektren des 20 nm Films auf dem Si-Substrat neben dem deutlichen Spin-Bahn-aufgespaltenen Au 4f-Signal ein relativ schwaches Silizium-Signal zu erkennen. Die Austrittswahrscheinlichkeit der Si-2p-Photoelektronen aus der Silizium-Oberfläche unter einem 5 nm dicken geschlossenen Gold-Film würde in etwa gerade ausreichen, um ein schwaches Signal zu erzeugen<sup>\*1</sup>. Das schwache Si 2p-Signal des Spektrums könnte daher der Si-Unterlage zugeordnet werden, welche bei einer vollständig mit 5 nm Gold bedeckten Oberfläche gerade noch im Bereich der XPS-Informationstiefe läge. Ebenfalls könnte der Gold-Film nicht vollständig geschlossen sein.

Die Signal-Position des Si 2p-Signals entspricht mit 99,7 eV dem Si(0) des Si-Volumens. Ein Si(IV)-Signal der SiO<sub>2</sub>-Schicht wird bei etwa 103 eV erwartet und kann im Rahmen des S/N-

---

<sup>\*1</sup> Die Si 2p-Photoelektronen haben bei Anregung mit Mg K<sub>α</sub> eine kinetische Energie von etwa 1150 eV. Bei einer kinetischen Energie von etwa 1000 eV liegt die Abschwächungslänge  $\lambda$  der Elektronen auf  $1/e$  in der Goldschicht bei etwa 1,7 nm (siehe Tabelle 2.1). Damit liegt die Austrittswahrscheinlichkeit erzeugter Si 2p-Photoelektronen ohne Energie-/Streuverluste durch Stöße in einer 5 nm dicken Goldschicht bei etwa 5% (vgl. Abschnitt 2.1.3).



**Abbildung 4.37.:** XP-Spektrum der Au 4f- und Si 2p-Signale einer mit 5 nm Gold bedampften SiO<sub>2</sub> (natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Anapassungsdaten siehe Tabelle 4.20).

ID	BE [eV]	FWHM [eV]	Fläche [kCPS]	Anteil [%]	Gauß% [%]	Asymm. [%]
A	83,91	1,21	7,87	49,4%	50	5
B	87,57	1,19	5,90	37,0%	50	5
C	86,02	2,86	1,14	8,2%	100	0
D	89,17	2,34	0,86	5,4%	100	0
Si 2p <sub>3/2</sub>	99,47	1,40	0,11	66,7%	80	0
Si 2p <sub>1/2</sub>	100,07	1,18	0,54	33,3%	80	0

**Tabelle 4.20.:** Signalparameter der angepassten Spezies des XP-Spektrums Abbildung 4.37 (BE: Bindungsenergie; FWHM: Halbwertsbreite; Fläche: Signalfläche; Anteil: Relativer Signalanteil; Gauß%: Gauß-Anteil Gauß-Lorentz-Signalformparameter; Asymm.: Asymmetrie-Parameter).

Verhältnisses hier nicht mehr beobachtet werden. Messungen der mit der Si(IV)O<sub>2</sub> bedeckten Oberfläche zeigten, dass das Verhältnis der Si 2p-Signale des Si(0):Si(IV) bei etwa 4:1 liegt (vgl. z.B. Abb. 4.42 im folgenden Abschnitt 4.4.3). Damit ist ein SiO<sub>2</sub>-Signal hier jedoch im Vergleich zu dem schon sehr schwachen Si(0)-Signal im Rahmen des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht zu erwarten.

**Au 4f-Signal** Die Au 4f-Signalanpassung erfolgte auf Basis der Signalanpassung des Au(111)-Einkristalls (siehe Abschnitt 4.2<sup>\*1</sup>). Die Signalanpassung mit diesen Parametern (A - rot, B - blau, Abb. 4.37) beschreibt dabei das gemessene Au 4f XP-Signal nicht vollständig. Ein

<sup>\*1</sup> Signalparameter: Gauß-Anteil 50%; Asymmetrie-Parameter 5%; Spin-Bahn-Aufspaltung 3,66 eV; Flächen-Verhältnis Au 4f<sub>7/2</sub>:Au 4f<sub>5/2</sub>=1:0,75; Halbwertsbreiten-Verhältnis Au 4f<sub>7/2</sub>:Au 4f<sub>5/2</sub>=1:0,99

ähnliches Verhalten wurde auch beim 20 nm dicken Gold-Film auf der Siliziumoberfläche beobachtet. Die Signalhalbwertsbreite der Hauptsignale (A und B) liegt, im Gegensatz zum 20 nm dicken Gold-Film, bei den hier aufgenommen Spektren mit  $\sim 1,2$  eV im Bereich der FWHM des Gold-Einkristalls.

Die weiteren Anteile am gemessenen Signal wurden mit den Funktionen C (grün) und D (violett) angepasst (Abb. 4.37). Eine alternative Signalanpassung mit einer weiteren Gold-Spezies führte auch hier zu keinen sinnvollen Signalanpassungen, weshalb weitere Gold-Spezies, wie Silizide, als Ursache ausgeschlossen werden. Ebenso ist die Goldfläche über das Tantal-Halbleuch geerdet, weshalb Aufladungseffekte weitgehend ausgeschlossen werden können. Die zusätzlichen, relativ breiten, Signale C und D werden daher, wie schon im vorherigen Abschnitt diskutiert, Energieverlust- und/oder Untergrundeffekten zugeordnet, welche auf den dünnen Film und/oder die Silizium-Unterlage zurückzuführen sind. Die hier bei dem 5 nm dünnen Film deutlich intensiveren Signale C und D im Vergleich zum 20 nm Film deuten zudem darauf hin, dass die aufgedampfte Schichtdicke des Goldes für dieses Phänomen eine wichtige Rolle spielt. Dies kann ein Hinweis auf Energieverluste der emittierenden Photoelektronen durch Oberflächenplasmonenanregungen sein, welche bei entsprechenden nanoskaligen Oberflächenstrukturen (mit sinkender Partikelgröße und -dicke) verstärkt werden können [181–186]. Durch Oberflächenplasmonenanregungen verursachte Energieverluste von Elektronen können bei Gold im Bereich von etwa 2-3 eV beobachtet werden [182, 187–189]. Somit können die zusätzlichen Signale C und D in guter Näherung Energieverlusteffekten durch Oberflächenplasmonenanregungen zugeordnet werden.

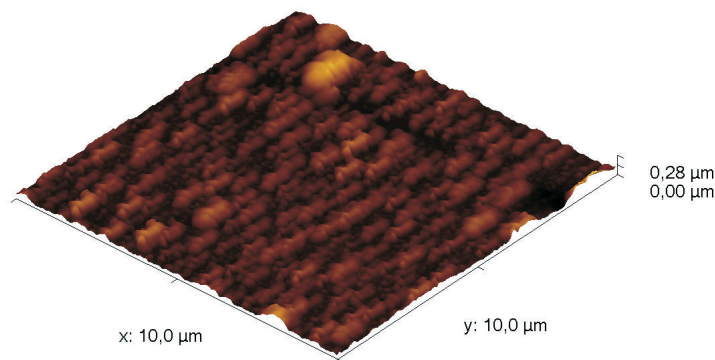
#### **Oberflächenrauigkeit nach der thermischen Behandlung**

Beim 20 nm dicken Gold-Film konnte nach der thermischen Behandlung bis 623 K bereits visuell eine Veränderung der Oberflächentopographie durch ein Aufreißen der Gold-Schicht beobachtet werden. Im Gegensatz zum 20 nm dicken Gold-Film sind beim hier betrachteten 5 nm dicken Gold-Film nach der thermischen Behandlung bis 623 K visuell keine Änderungen der Oberflächenstruktur erkennbar.

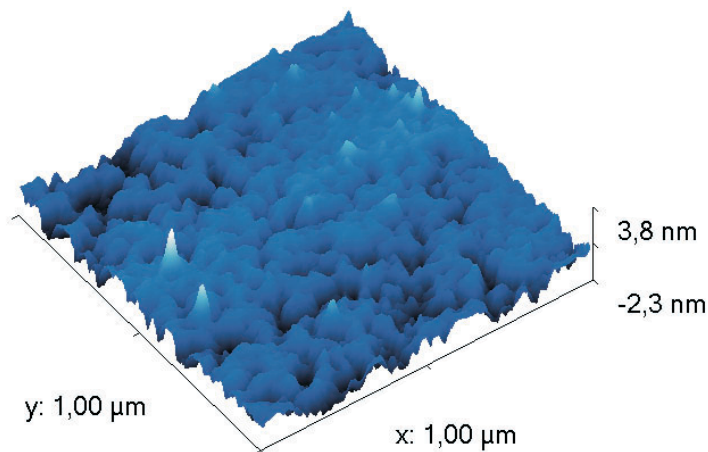
Abb. 4.38 zeigt die AFM-Topographie eines mit 5 nm Gold beschichteten natürlich oxidierten Si-Wafers nach dem Heizen bis auf 623 K. Die AFM-Messung zeigt eine relativ glatte Oberfläche, die Rauigkeit liegt in der 100 nm-Größenordnung.

Zur Bewertung der Ergebnisse der Messung des 5 nm dicken Gold-Filmes zeigt Abb. 4.39 eine AFM-Messung des natürlich oxidierten Si-Wafersubstrates. Es ergibt sich eine Rauigkeit im Bereich kleiner 10 nm.

Die Rauigkeit des natürlich oxidierten Si-Wafersubstrates liegt somit um eine Größenordnung niedriger im Vergleich zum 5 nm dicken Gold-Film auf dem natürlich oxidierten Si-Wafer nach thermischer Behandlung bis 623 K. Es ist daher anzunehmen, dass die wesentlich höhere Rauigkeit der Gold-bedampften Oberfläche nicht auf das Si-Wafersubstrat zurückzuführen ist,



**Abbildung 4.38.:** AFM-Topographie eines mit 5 nm Gold beschichteten natürlich oxidierten Si-Wafers nach Heizen bis 623 K.



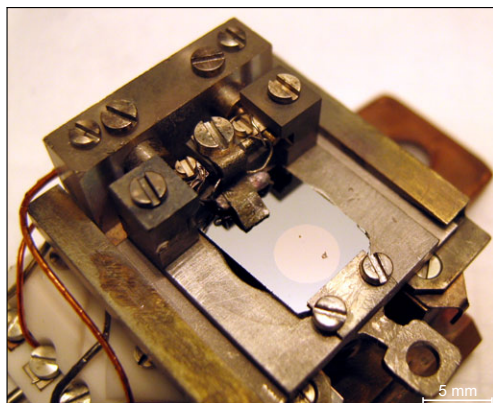
**Abbildung 4.39.:** AFM-Topographie einer, mit einer natürlicher Oxidschicht bedeckten, Si-Wafer-Oberfläche

sondern auf die Struktur der Gold-Beschichtung. Zudem ist festzustellen, dass die (im Rahmen der Messgenauigkeit der AFM-Daten) ermittelte mittlere Rauigkeit der Gold-Schicht mit einer Größenordnung von 100 nm deutlich oberhalb der nach Quarzmikrowaage bestimmten Dicke der Gold-Schicht von 5 nm liegt. Ob die Gold-Schicht die Oberfläche vollständig benetzt – wie nach dem visuellen Eindruck vermutet – kann somit anhand der Messdaten nicht eindeutig bestimmt werden.

#### 4.4.3. 5 nm dicker Gold-Punkt

Zur Untersuchung von Aufladungseffekten von Substanzen im XPS auf der mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckten Si-Wafer-Oberfläche wurde eine Goldfläche aufgebracht, welche im Probenaufbau nicht durch die Tantal-Klemmbleche geerdet war (im Folgenden als Gold-Punkt bezeichnet). Abb. 4.40 zeigt die im Goldbedampfer mit einem 5 nm dicken Gold-Punkt





**Abbildung 4.40.:** 5 nm dicker Gold-Punkt auf SiO<sub>2</sub>/Si-Wafer auf dem Probenhalter.

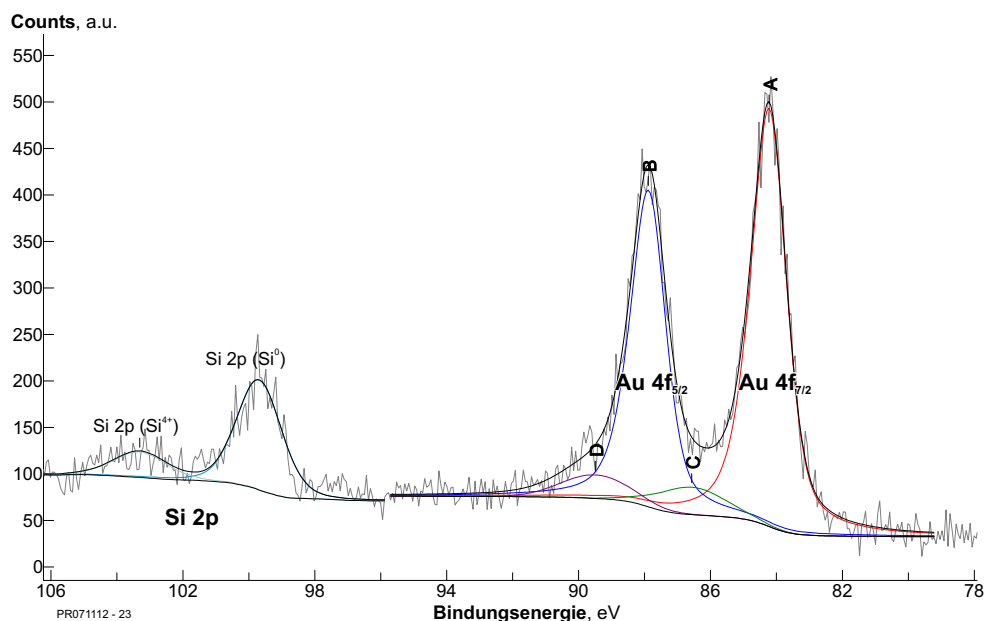
beschichtete Silizium-Probe aufgebaut auf dem Probenhalter. Von dieser Probe wurden XP-Spektren in verschiedenen Temperaturstufen aufgenommen. Zur schnelleren Durchführung der vielen Messungen wurde dabei im Vergleich zu den vorherigen Messungen zum Teil mit einem geringeren S/N-Verhältnis gearbeitet (siehe jeweilige Abbildungsbeschreibung).

#### Temperaturbereich 298 K bis 623 K

Im Temperaturbereich 298 K bis 623 K ergeben sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten Unterschiede der Signalform und Position der Au 4f- und Si 2p-Signale. Die Signallage des Au 4f<sub>7/2</sub>-Signals wurde dabei im Bereich 84,2±0,1 eV beobachtet, die des Si-Volumens Si 2p(Si<sup>0</sup>)-Signals im Bereich 99,7±0,1 eV. Eine Temperaturabhängigkeit der Signallage in diesem Temperaturintervall 298 K bis 623 K wurde somit nicht beobachtet. Abbildung 4.41 zeigt als Beispiel ein XP-Spektrum des Au 4f- und Si 2p-Signals bei T=298 K.

**Si 2p-Signal** Im Unterschied zu den XP-Messungen der vollständig mit 5 nm Gold bedeckten SiO<sub>2</sub>(natürlich oxidiert)/Si-Wafer-Oberfläche (Abb. 4.37) ist bei dieser Probe ein deutliches Silizium-Signal der natürlich oxidierten – nicht mit Gold bedeckten – Silizium-Wafer-Oberfläche zu erkennen: Es sind zwei Silizium-Spezies zu beobachten. Die nicht-oxidierte Volumen-Spezies Si<sup>0</sup> wird dem Signal bei 99,7 eV zugeordnet, die oxidierte Si(IV)-Spezies dem etwa 3,6 eV zu höherer Bindungsenergie verschobenen Si 2p-Signal. Zur Vereinfachung wurde bei der Signalanpassung die Spin-Bahn-Aufspaltung der Si 2p-Signale (0,6 eV) in ein Si 2p<sub>3/2</sub>- und Si 2p<sub>1/2</sub>-Signal nicht berücksichtigt. Im Rahmen der Signalauflösung des XPS können diese in den Spektren hier nicht aufgelöst werden und eine Signalanpassung mit entsprechenden aufgespaltenen Si 2p-Signalen führte zu keinen zusätzlichen Erkenntnissen<sup>\*1</sup>. Das Verhältnis Volumenspezies (Si<sup>0</sup>) und Oxid-Spezies (Si<sup>4+</sup>) beträgt etwa 4:1. Im Rahmen der Messgenauigkeit entsprechen die Bindungsenergien und das ermittelte Verhältnis Si<sup>0</sup> zu Si<sup>4+</sup> somit wie erwartet den zuvor diskutierten Daten des natürlich oxidierten Si-Wafers (vgl. Kapitel 4.3.2.1).

<sup>\*1</sup> Im Vergleich zur gemittelten Position des Si 2p-Signal ist das entsprechende Si 2p<sub>3/2</sub>-Signal ist um  $\frac{1}{3} \cdot 0,6 \text{ eV} = 0,2 \text{ eV}$  zu niedrigerer Bindungsenergie und das Si 2p<sub>1/2</sub> um  $\frac{2}{3} \cdot 0,6 \text{ eV} = 0,4 \text{ eV}$  zu höherer Bindungsenergie verschoben, bspw.: Si 2p(Si<sup>0</sup>)=99,7 eV; Si 2p<sub>3/2</sub>(Si<sup>0</sup>)=99,5 eV; Si 2p<sub>1/2</sub>(Si<sup>0</sup>)=100,1 eV.



**Abbildung 4.41.:** XP-Spektrum der Au 4f- und Si 2p-Signale einer mit einem 5 nm dicken Gold-Punkt bedampften SiO<sub>2</sub> (natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche (N<sub>2</sub>,f.-gekühlt / Filament-geheizt (1,7V/1,3A) auf T=298 K; Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 2; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Signaldaten siehe Tabelle 4.21).

Orbital	Fläche [kCPS]	Verhältnis [at.%]	Signal-ID	BE [eV]	FWHM [eV]	Anteil [%]
Au 4f	7,2	19%	A	84,23	1,29	51,6%
			B	87,89	1,28	38,7%
			C	86,57	2,42	5,2%
			D	89,50	2,45	4,5%
Si 2p	1,5	81%	Si <sup>0</sup>	99,68	1,60	78%
			Si <sup>4+</sup>	103,31	1,90	22%

**Tabelle 4.21.:** Signaldaten des XP-Spektrums Abbildung 4.41 (Fläche: Gesamtsignalfäche; Verhältnis: bestimmtes elementares Verhältnis bei SF-Exponent 0,7, SF nach [152]; BE: Bindungsenergie; FWHM: Halbwertsbreite; Anteil: relativer Signalanteil; Signalanpassungsdaten siehe Anhang Tabelle A.34).

**Au 4f-Signal** Die Signalanpassung des Au 4f-Signals erfolgte wiederum auf Basis der Au 4f-Signalparameter des Au(111)-Einkristalls (siehe Abschnitt 4.2<sup>\*1</sup>). Wie beim 20 nm und 5 nm Film beschreibt die Anpassung mit diesen Parametern die Signalform nicht vollständig (A und B, Abb. 4.41). Die weiteren Anteile am Signal wurden mit den Funktionen C und D angepasst, welche im Rahmen der Messgenauigkeit eine vergleichbare Intensität und Position wie beim 5 nm dicken Gold-Film ergeben und Energieverlusteffekten zugeordnet werden. Im Vergleich zum 20 nm dicken Gold-Film sind die Signale C und D bei den 5 nm dicken

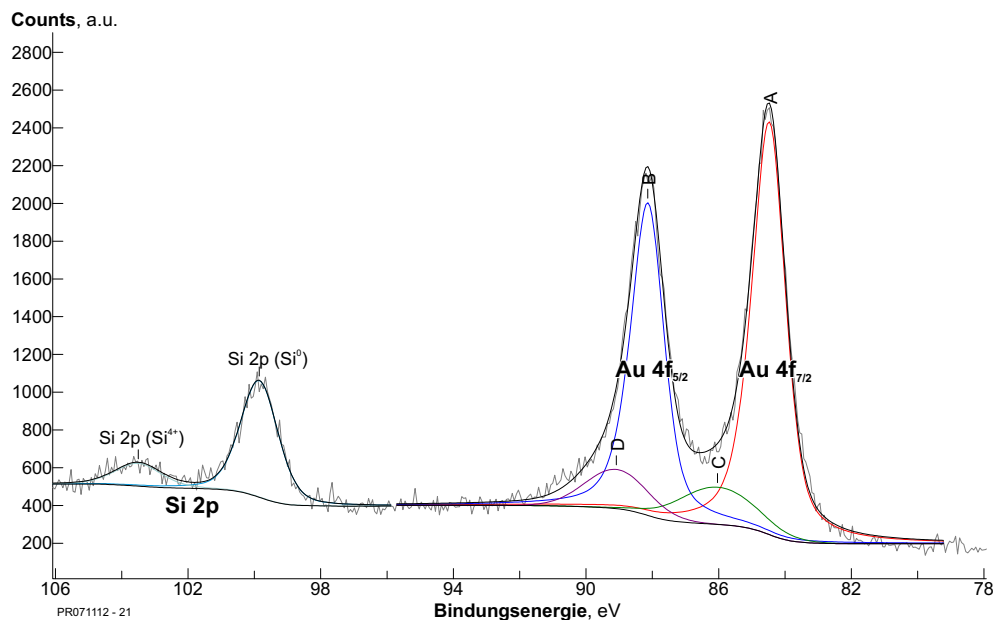
<sup>\*1</sup> Signalparameter: Gauß-Anteil 50%; Asymmetrie-Parameter 5%; Spin-Bahn-Aufspaltung 3,66 eV; Flächen-Verhältnis Au 4f<sub>7/2</sub>:Au 4f<sub>5/2</sub>=1:0,75; Halbwertsbreiten-Verhältnis Au 4f<sub>7/2</sub>:Au 4f<sub>5/2</sub>=1:0,99



Schichten deutlich intensiver. Die Signalform des Au 4f-Signals des nicht direkt geerdeten 5 nm dicken Gold-Punktes im Temperaturbereich 298 K bis 315 K (Abb. 4.41) entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit somit der Signalform der Au 4f-Signale der vollständig mit 5 nm Gold bedeckten SiO<sub>2</sub>(natürlich oxidiert)/Si-Wafer-Oberfläche (Abb. 4.37).

Im Unterschied zu den XP-Messungen der vollständig mit Gold bedeckten SiO<sub>2</sub>(natürlich oxidiert)/Si-Wafer-Oberfläche ergibt sich eine leichte Verschiebung der Signalpositionen des Au 4f-Signals um etwa 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien. Diese leichte Signal-Verschiebung resultiert vermutlich aus dem „Widerstand“ der nichtleitenden Silizium-Oxidschicht beim Ladungsausgleich über die Masse und ist somit einem geringen Aufladungseffekt der Probenoberfläche zuzuordnen.

### Gold-Punkt bei Flüssigstickstoffkühlung



**Abbildung 4.42.:** XP-Spektrum der Au 4f- und Si 2p-Signale einer mit einem 5 nm dicken Gold-Punkt bedampften SiO<sub>2</sub>(natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche (N<sub>2,fl.</sub>-gekühlt: T=200 K; Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Anpassungsdaten siehe Anhang Tabelle 4.22).

Abbildung 4.42 zeigt ein XP-Spektrum der Au 4f- und Si 2p-Signale des nicht direkt geerdeten Gold-Punktes bei Flüssigstickstoffkühlung. Die Signalanpassung erfolgte analog zu den anderen Messungen. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergeben sich ähnliche Verteilungen und Formen der angepassten Signale wie im Temperaturbereich 298 bis 623 K.

Im Unterschied ergeben sich jedoch leichte Verschiebungen der Signalpositionen. Das Si 2p-Signal ist dabei um etwa ~0,2 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben, und das Au 4f-Signal im Vergleich zum Spektrum bei 298 K (Abb. 4.41) um ~0,3 eV zu höherer Bindungsenergie.

Orbital	Fläche [kCPS]	Verhältnis [at.%]	Signal-ID	BE [eV]	FWHM [eV]	Anteil [%]
Au 4f	6,9	21%	A	84,48	1,20	48,5%
			B	88,14	1,19	36,4%
			C	86,04	2,72	8,1%
			D	89,09	2,22	7,0%
Si 2p	1,2	79%	Si <sup>0</sup>	99,85	1,38	80%
			Si <sup>4+</sup>	103,49	1,86	20%

**Tabelle 4.22.:** Signaldaten des XP-Spektrums Abbildung 4.42 (Fläche: Gesamtsignalfäche; Verhältnis: bestimmtes elementares Verhältnis bei SF-Exponent 0,7 und SF nach [152]; BE: Bindungsenergie; FWHM: Halbwärtsbreite; Anteil: relativer Signalanteil; Signalanpassungsdaten siehe Anhang Tabelle A.34).

Im Vergleich zur Lage des reinen Goldes (Au 4f<sub>7/2</sub> ≈ 84,0 eV) ergibt sich eine Verschiebung des Au 4f-Signals um ~0,5 eV zu höherer Bindungsenergie.

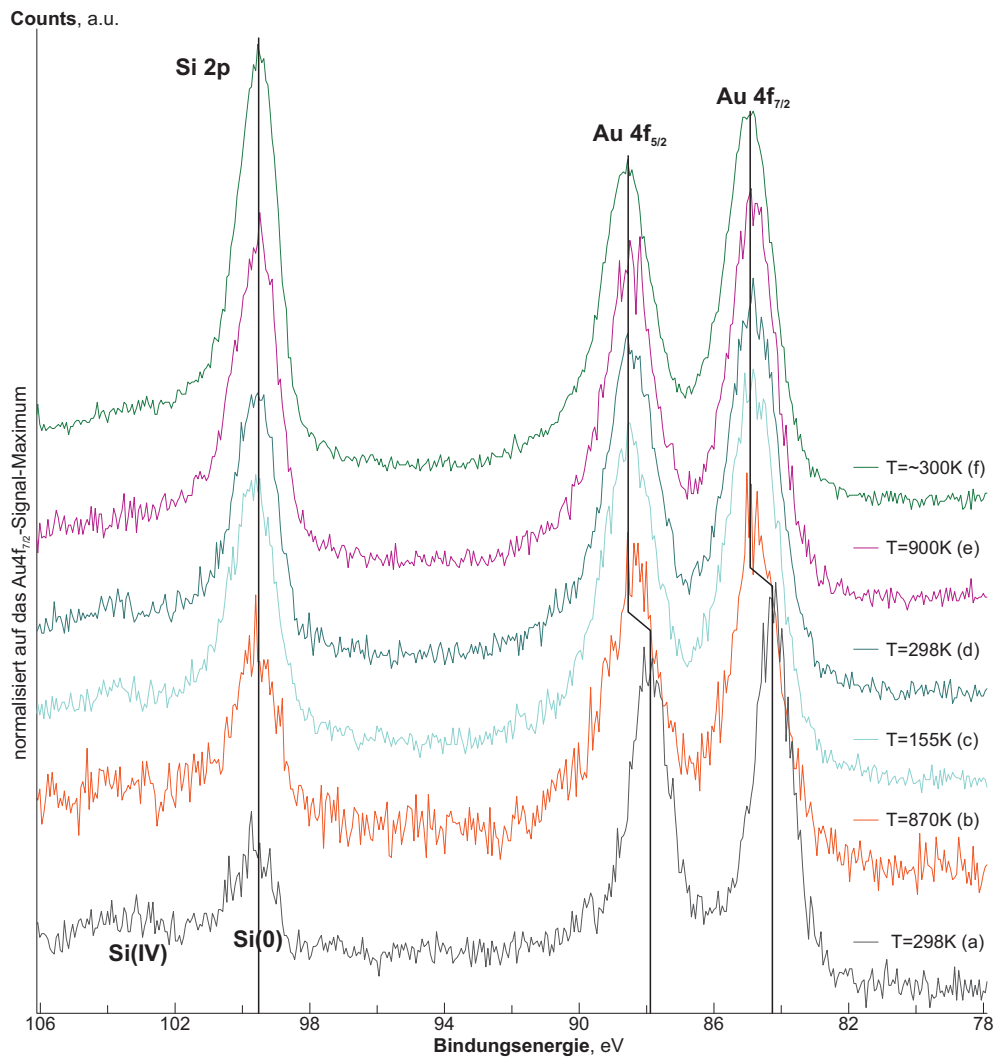
Somit ist ein leichter Aufladungseffekt des nicht direkt geerdeten Gold-Punktes auf der oxidierten Si-Wafer-Oberfläche festzustellen (Verschiebung der Bindungsenergie des Au 4f-Signals um 0,2 eV). Dieser wird durch das Kühlen auf Flüssigstickstofftemperatur noch verstärkt (Verschiebung der Bindungsenergie des Au 4f-Signals um 0,5 eV, vermutlich temperaturabhängige Aufladung der oxidischen Oberfläche durch die geänderte Leitfähigkeit des Si-Materials). Dies führt jedoch nicht zu einer Änderung der Signalformen und beobachteten, angepassten Signale.

#### 4.4.4. Gold-Silizium-Reaktion des 5 nm dicken aufgedampften Gold-Punktes durch thermische Behandlung auf 900 K

Durch thermische Behandlung des 5 nm dicken Gold-Punktes auf dem natürlich oxidierten Si-Wafersubstrat auf 870 K bis 900 K konnte eine deutliche Änderung der Si 2p- und Au 4f-XP-Signale im Vergleich zum Temperaturbereich 298 bis 623 K festgestellt werden. Das Si(IV)-Signal nahm deutlich ab, das Si(0)-Signal deutlich zu, und das Au 4f-Signal verschob sich zu höheren Bindungsenergien. Im Temperaturbereich 298 K bis 623 K wurden, wie bereits im vorherigen Abschnitt 4.4.3 erläutert, dagegen keine signifikanten Unterschiede der Si 2p und Au 4f-XP-Spektren beobachtet.

Die Abbildungen 4.43 und 4.44 zeigen die Änderungen der XP-Spektren der Au 4f-, Si 2p- und O 1s-Signale in der zeitlichen Abfolge (a) bis (f) der thermischen Behandlung. Für den Temperaturbereich 298 K bis 623 K – vor dem Heizen bis auf 870 K (b) – ist stellvertretend nur das Spektrum bei 298 K (a) als Referenz dargestellt.

Im Referenzzustand (a) liegt das Au 4f<sub>7/2</sub>-Signal bei 84,2 eV das Si 2p-Volumensignal Si(0) bei 99,7 eV (vgl. vorheriger Abschnitt 4.4.3, Abb. 4.41, S.142). Das O 1s-Signal zeigt prinzipiell



**Abbildung 4.43.:** XP-Spektren der Au 4f- und Si 2p-Signale einer mit einem 5 nm dicken Gold-Punkt bedampften SiO<sub>2</sub>(natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen in Abfolge (a-f) der thermischen Behandlung bis zu 900 K (Schrittweite: 0,061 eV; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Scans: 10(a, c,d,e), 2(b), 100(f)).

zwei deutliche Spezies, wobei die Hauptspezies bei etwa 533 eV dem Siliziumoxid [168] und die Spezies bei etwa 531 eV Tantaloxid [66] zugeordnet werden kann (siehe auch zuvor betrachtete Referenzanalysen des Si-Wafermaterials: Kapitel 4.3, S. 111, S. 117, S. 123).

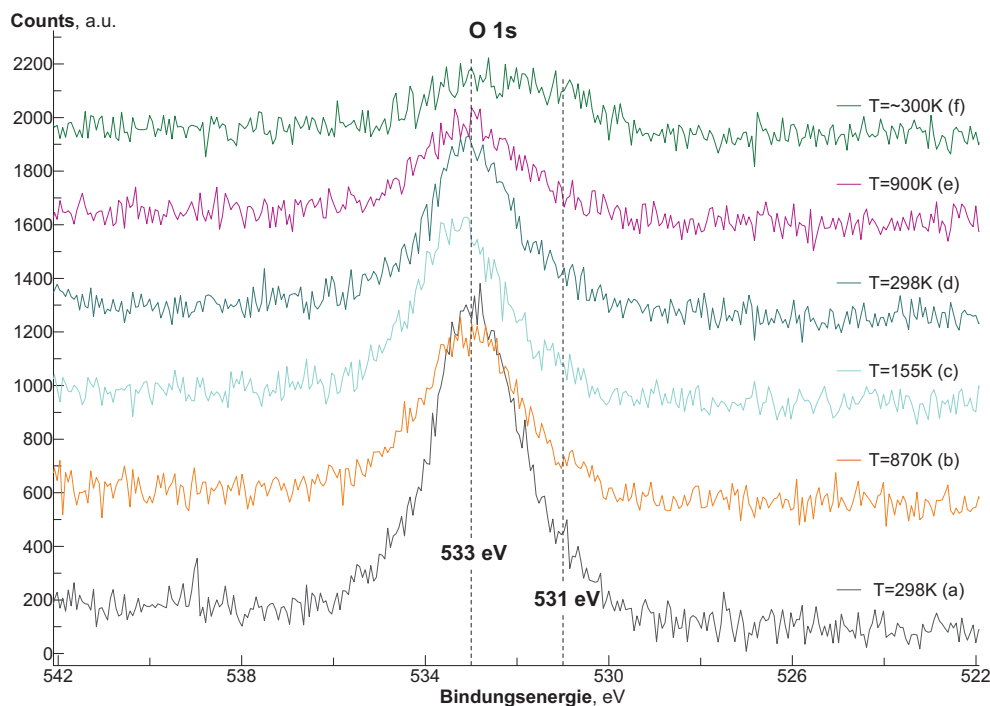
### Änderungen durch die thermischen Behandlungen

**Änderungen der Au-4f-Signale** Abb. 4.43b zeigt die kurze XPS-Messung der Si 2p und Au-4f-Signale bei 870 K. Wie anhand von Abb. 4.43b zu erkennen, verschiebt sich das Au 4f-Signal bei 870 K im Vergleich zum Ausgangszustand (a) deutlich zu höherer Bindungsenergie durch diese thermische Behandlung. Das Au 4f<sub>7/2</sub>-Signal wird bei 870 K (b) bei 84,7 eV beobachtet. Nach Abkühlen auf T=155 K (c) wird das Au 4f<sub>7/2</sub>-Signal bei einer Bindungsenergie von

84,9 eV detektiert. Die nachfolgend aufgenommenen Spektren (d, e, f) im Temperaturbereich 298 K bis 900 K nach der ersten thermischen Behandlung auf 870 K (b) zeigen keine weiteren maßgeblichen Änderungen dieser Au 4f-Signallage. Das Au 4f<sub>7/2</sub>-Signal wird bei etwa 84,9 eV beobachtet.

**Änderungen der Si 2p-Signale** Im Si 2p-Bereich (siehe Abb. 4.43) ist durch die erste thermische Behandlung auf 870 K (b) ein Anstieg der Intensität der Si(0)-Spezies (Spezies bei BE=~99,7) zu beobachten. Eine Änderung der Intensität der Si(IV)-Spezies (BE=~103,3 eV) ist im Rahmen der Messgenauigkeit dagegen nicht eindeutig erkennbar. Möglicherweise deutet sich sogar ein Rückgang des schwachen Signals der Si(IV)-Spezies an. Die nach dem Abkühlen aufgenommenen Spektren bei T=155 K (c) und T=298 K (d) zeigen keine signifikanten Unterschiede in den Intensitäten des Si 2p-Signals. Ein erneutes Heizen auf T=900 K (e) führt dagegen wiederum zu einem Anstieg der Signalintensität der Si(0)-Spezies (BE=~99,7), die auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (f) bestehen blieb.

**Änderungen der O 1s-Signale** Im O 1s-Bereich (Abb. 4.44) sind prinzipiell zwei Spezies bei etwa 533 eV und 531 eV zu erkennen. Die Spezies bei etwa 531 eV ändert sich im Rahmen der Messgenauigkeit durch die thermische Behandlung nicht. Die Spezies bei 533 eV nimmt



**Abbildung 4.44.:** XP-Spektren der O 1s-Signale einer mit einem 5 nm dicken Gold-Punkt bedampften SiO<sub>2</sub> (natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen in Abfolge (a-f) der thermischen Behandlung bis zu 900 K (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).

durch das Heizen auf 870 K (b) dagegen deutlich ab und wird durch den nachfolgenden zweiten Heizschritt (nach dem Abkühlen, Spektren c und d) auf  $\sim 900$  K (e) weiter reduziert. Die nach dem ersten Heizen (b) aufgenommenen Spektren bei  $T=155$  K (c) und  $T=298$  K (d) zeigen keine signifikanten Unterschiede in den Intensitäten der XP-Signale.

## Diskussion

**Änderungen durch die thermischen Behandlungen** Die Änderungen der Signallagen und Signalintensitäten erfolgten stets infolge des Heizens auf 870 K bis 900 K. Die bei  $T=155$  K und  $T=298$  K aufgenommenen Spektren zeigten dagegen untereinander keine signifikanten Unterschiede. Ein temperaturabhängiger Aufladungseffekt, wie im vorherigen Abschnitt 4.4.3 diskutiert, ist als Ursache für die Veränderungen somit auszuschließen. Die Ursache der Änderungen ist auf die thermischen Behandlungen auf 870 K bzw. 900 K zurückzuführen.

Im Si 2p-Bereich hat das Verhältnis zwischen elementarem Silizium (Si(0)) zu Siliziumdioxid (Si(IV)) durch die thermische Behandlung auf 870 K bis 900 K deutlich zugenommen (vgl. Abb. 4.43 Intensität Si(0) und Si(IV)). Die Intensität des Au 4f-Signals ändert sich – im Gegensatz zur Signallage – im Rahmen der Messgenauigkeit durch die thermische Behandlung auf 870 K bis 900 K nicht signifikant. Aufgrund des Intensitätsanstiegs des Si-Signals nimmt somit das Verhältnis Silizium zu Gold durch die thermische Behandlung auf 870 K bis 900 K ebenfalls zu.

Im O 1s-Bereich wurde ein Rückgang der zuvor Siliziumdioxid zugeordneten Spezies bei 533 eV infolge der thermischen Behandlung auf 870 K bzw. 900 K beobachtet, während sich die Spezies bei 531 eV im Rahmen der Messgenauigkeit nicht änderte. Ein Rückgang der Siliziumdioxid zuzuordnenden Si(IV)-Spezies durch die thermische Behandlung auf 870 K bis 900 K deutete sich auch beim Si 2p-Signal an. Dies bestätigt die Zuordnung der Spezies bei 533 eV zum Sauerstoff des Siliziumdioxids.

Die Spezies bei etwa 531 eV kann nach Literatur einer natürlichen Oxidschicht von Tantal zugeordnet werden ([66] BE(O 1s)=531,4 eV). Ebenso wäre prinzipiell eine Zuordnung zu chemisorbierten Adsorbaten auf der Oberfläche (chemisorbierter Sauerstoff:  $\sim 530$  eV<sup>\*1</sup>; chemisorbiertes OH :  $\sim 531$  eV, siehe Anhang Tabelle A.5) möglich. Dabei wäre jedoch ein Rückgang von Adsorbatsignalen durch die thermische Behandlung zu erwarten, und ggf. ein Anstieg der XP-Signale bei niedrigen Temperaturen durch Re-Adsorption. Dies wird hier jedoch nicht beobachtet und bestätigt daher die Zuordnung des Signals bei etwa 531 eV zu einem temperaturstabilen Oxid. Mögliche Quellen auf dem Probenhalter sind dabei prinzipiell Teile der Probenklemmung (natürliches Oxid der Tantal-Haltebleche: BE(O 1s)=531,4 eV [66], natürliches Oxid der Molybdän-Schrauben: BE(O 1s)=530,6 [66] sowie die Keramikeinfassung des Thermoelements: Zirkonoxid BE(O 1s)=531,4 [174]). Da im XPS bei dieser Probe ebenfalls

---

\*1 ads. O/Ni-Oxid: 529,3 eV [170]; diss. NO und CO: O/Pt: 529,8 eV [173]

Tantal-Spuren (Ta 4p<sub>3/2</sub>, Anhang Abb. A.56) beobachtet werden, erfolgt die Zuordnung zu Tantaloxid (wie auch bei vorherigen Messungen, siehe bspw. zuvor betrachtete Referenzanalysen des Si-Wafermaterials: Kapitel 4.3, S. 111, S. 117, S. 123).

Insgesamt kann somit infolge der thermische Behandlung auf 870 K bis 900 K ein Anstieg des elementaren Silizium-Anteils im oberflächennahen Bereich beobachtet werden, während der Sauerstoff-Anteil zurückgeht. Zudem zeigt das Au 4f-Signal deutliche Verschiebungen der Signallage, die auf eine Reaktion des Goldes hindeuten.

Zur weiteren Diskussion zeigt die Abbildung 4.45 die Signalanpassung des Spektrums nach der thermischen Behandlung bis 900 K (Abb. 4.43f). Die Abbildung 4.46 zeigt im Vergleich dazu Literatur-Spektren von Gold-Silizid-Untersuchungen.

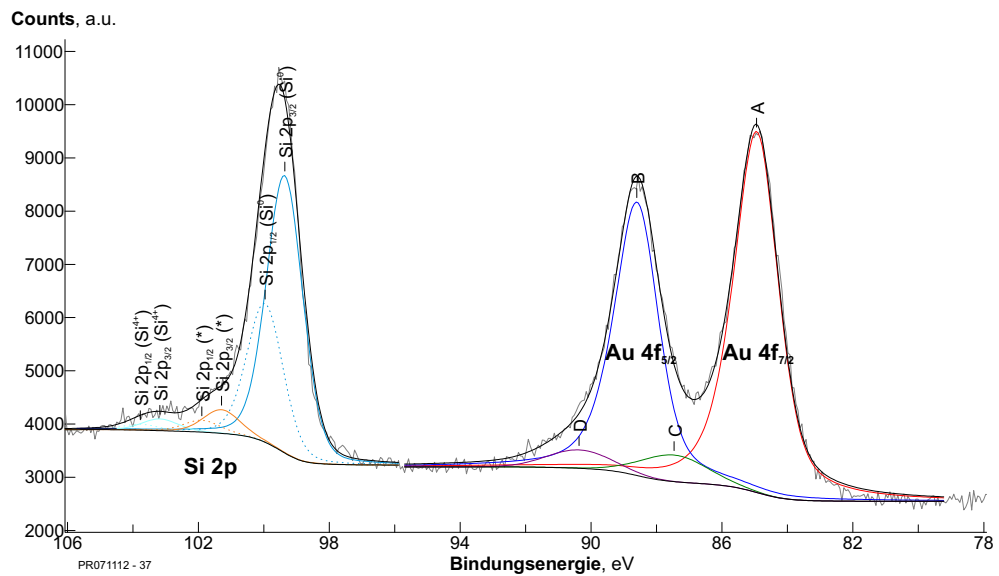
**Au 4f-Signal** Die Signalanpassung des Spin-Bahn-aufgespaltenen Au 4f-Signals (A, B) in Abb. 4.45 erfolgte analog zu den bisherigen Messungen auf Basis der Au(111)-Einkristall-Au 4f-Messungen<sup>\*1</sup>. Zudem wurden die Energieverlustsignale C und D analog zum 5 nm dicken Gold-Film (vgl. Abb. 4.37) angepasst. Im Wesentlichen wird nur eine Gold-Spezies beobachtet (Abb. 4.45: Spin-Bahn-aufgespaltenes Au 4f-Signal A, B). Diese ist im Vergleich zum Au 4f-Signal der 5 nm mit elementarem Gold bedeckten Oberfläche (Abb. 4.37, Au 4f<sub>7/2</sub>=83,9 eV) mit einer Bindungsenergie des Au 4f<sub>7/2</sub>=84,9 eV (Abb. 4.45) um ~1,0 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Zudem ist hier eine Signalverbreiterung des Au 4f-Signals von 1,2 eV (metallisches Gold) auf etwa 1,6 eV zu beobachten (vgl. FWHM Au 4f Abb. 4.37 und Abb. 4.45).

Nach Literatur werden Gold-Silizid-Signale des Au 4f<sub>7/2</sub>-Orbitals bei Bindungsenergien im Bereich 84,3 eV (Au<sub>0,34</sub>Si<sub>0,66</sub> [190]), 84,5 eV (Au<sub>0,45</sub>Si<sub>0,55</sub> [190]), 84,73 eV (Au<sub>3</sub>Si [175]) bis 85,1 eV (Au<sub>4</sub>Si [177]; [191]) beobachtet. Des Weiteren wird häufig eine Signalverbreiterung der Au 4f-Silizid-Signale im Vergleich zu den Signalen des reinen Goldes beschrieben: Cros *et al.* [190] beobachteten eine Verbreiterung der Signalhalbwidthsbreite des Au 4f<sub>7/2</sub>-Signals von 0,9 eV auf ~1,6 eV, Sundaravel *et al.* [177] von 1,18 eV auf 1,56 eV und Sarkar *et al.* [191] von 1,6 eV auf 2,0 eV.

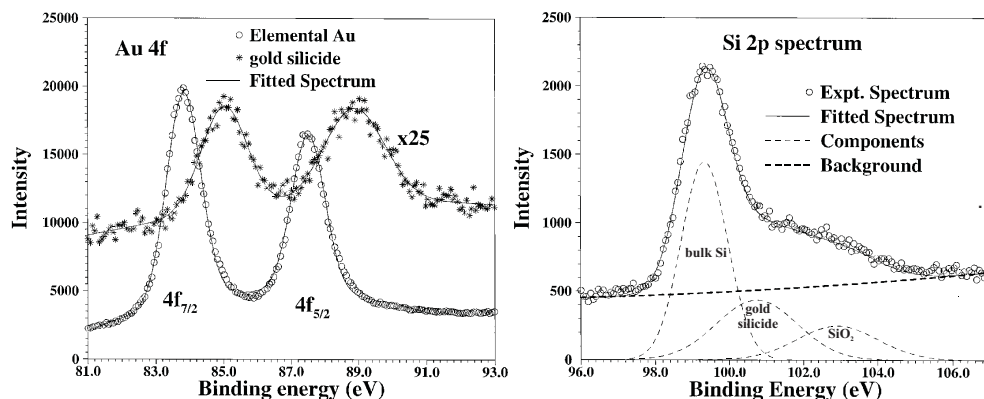
Insgesamt ergibt sich hier bezüglich des Au 4f-XP-Signals ein ähnliches Verhalten im Vergleich zu den Ergebnissen von Sundaravel *et al.* [177] (vgl. Abb. 4.46) und Molodtsov *et al.* [175] (vgl. Abb. 4.36) bei der Reaktion von Gold mit einem oxidfreien Siliziumsubstrat. Bei den Messungen von Molodtsov *et al.* [175] wurde bei einer Gold-Bedeckung von 3,5 bis 7,5 nm auf oxidfreiem Silizium bei ~673 K Aufwachstemperatur neben der Gold-Silizid-Spezies zudem ein Signal des elementaren Goldes ermittelt (Abb. 4.36). Eine Anpassung mit einer elementaren Gold-Spezies (Au 4f<sub>7/2</sub> ~84,0 und Au 4f<sub>5/2</sub> ~87,7) führt hier (Abb. 4.45) jedoch nicht zu sinnvollen Ergebnissen. Das Au 4f-Signal der 5 nm dicken Gold-Schicht nach der thermischen Behandlung auf 900 K wird daher Gold-Silizid zugeordnet.

---

<sup>\*1</sup> Signalparameter: Gauß-Anteil 50%; Asymmetrie-Parameter 5%; Spin-Bahn-Aufspaltung 3,66 eV; Flächen-Verhältnis Au 4f<sub>7/2</sub>:Au 4f<sub>5/2</sub>=1:0,75; Halbwertsbreiten-Verhältnis Au 4f<sub>7/2</sub>:Au 4f<sub>5/2</sub>=1:0,99



**Abbildung 4.45.:** XP-Spektrum der Au 4f- und Si 2p-Signale einer mit einem 5 nm dicken Gold-Punkt bedampften Si-Wafer-Oberfläche nach thermischer Behandlung bis 900 K (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 100; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Signaldaten siehe Tabelle 4.23).



**Abbildung 4.46.:** Literatur-XP-Spektren nach [177] von Gold-Silizid/Si(111)-Untersuchungen.

Die Abbildung des Au 4f-Signal links zeigt das Gold-Silizid-Signal (oben; \*; Signalanpassung Au 4f<sub>7/2</sub>=85,1 eV; FWHM=1,56 eV) im Vergleich zu dem Signal eines 100 nm dicken Gold-Films auf einer natürlich oxidierten Siliziumoberfläche (Signalanpassung Au 4f<sub>7/2</sub>=83,9; FWHM=1,18 eV). Die Abbildung rechts zeigt das Si 2p-Signal des Gold-Silizid/Si(111), welches mit 3 Spezies (bulk Si, Gold-Silizid, Siliziumdioxid) angepasst wurde (Si 2p: bulk 99,3 eV, FWHM=1,46 eV; SiO<sub>2</sub> 103,0 eV, FWHM=2,58 eV; Gold-Silizid 100,6 eV, FWHM=2,55 eV).

**Si 2p-Signal** Das gemessene Si 2p-Signal (Abb. 4.45) kann mit drei Si-Spezies angepasst werden. Das Hauptsignal (~89% des Si 2p-Signals) bildet eine Si(0)-Spezies elementaren Siliziums (Si<sup>0</sup>), welche bei 99,6 eV (Si 2p<sub>3/2</sub>(Si<sup>0</sup>)≈99,4 eV; Si 2p<sub>1/2</sub>(Si<sup>0</sup>)≈100,0 eV) beobachtet wird. Die bei 103,4 eV beobachtete, um 3,8 eV bzgl. des Si<sup>0</sup>-Signals zu höherer Bindungsenergie verschobene Si(IV)-Spezies (Si<sup>4+</sup>) wird dem Si(IV)-Oxid zugeordnet. Ihr Anteil ist mit etwa 4%



Orbital	Fläche [kCPS]	Verhältnis [at. %]	Signal-ID	BE [eV]	FWHM [eV]	Anteil [%]
Au 4f	4,7	8%	A	84,94	1,62	52,7%
			B	88,60	1,60	39,5%
			C	87,46	2,37	4,7%
			D	90,37	2,30	3,1%
Si 2p <sup>*1</sup>	2,2	92%	Si <sup>0</sup>	99,56	1,3 <sup>*2</sup>	88,7%
			Si <sup>4+</sup>	103,38	1,3 <sup>*2</sup>	3,8%
			Si <sup>*</sup>	101,50	1,3 <sup>*2</sup>	7,5%

**Tabelle 4.23.:** Signaldaten des XP-Spektrums Abbildung 4.45 (Fläche: Gesamtsignalfäche; Verhältnis: bestimmtes elementares Verhältnis bei SF-Exponent 0,7, SF nach [152]; BE: Bindungsenergie; FWHM: Halbwärtsbreite; Anteil: relativer Signalanteil; Signalanpassungsdaten siehe Anhang Tabelle A.34).

\*1 Angabe der Daten des Gesamt-Si 2p-Signals der jeweiligen Spezies, mit Ausnahmen der FWHM. Im Vergleich zur gemittelten Position des Si 2p-Signal der jeweiligen Si-Spezies liegen die entsprechenden angepassten Si 2p<sub>3/2</sub>- bzw. Si 2p<sub>1/2</sub>-Signale (Abstand(Si 2p<sub>1/2</sub> – Si 2p<sub>3/2</sub>)=0,6 eV, Signalverhältnis  $\frac{Si\ 2p_{3/2}}{Si\ 2p_{1/2}} = \frac{2}{1}$ ) um 0,2 eV zu niedrigerer Bindungsenergie (Si 2p<sub>2/2</sub>) bzw. 0,4 eV zu höherer Bindungsenergie (Si 2p<sub>1/2</sub>) verschoben, bspw.: Si 2p(Si<sup>0</sup>)=99,56 eV; Si 2p<sub>3/2</sub>(Si<sup>0</sup>)=99,36 eV; Si 2p<sub>1/2</sub>(Si<sup>0</sup>)=99,96 eV.

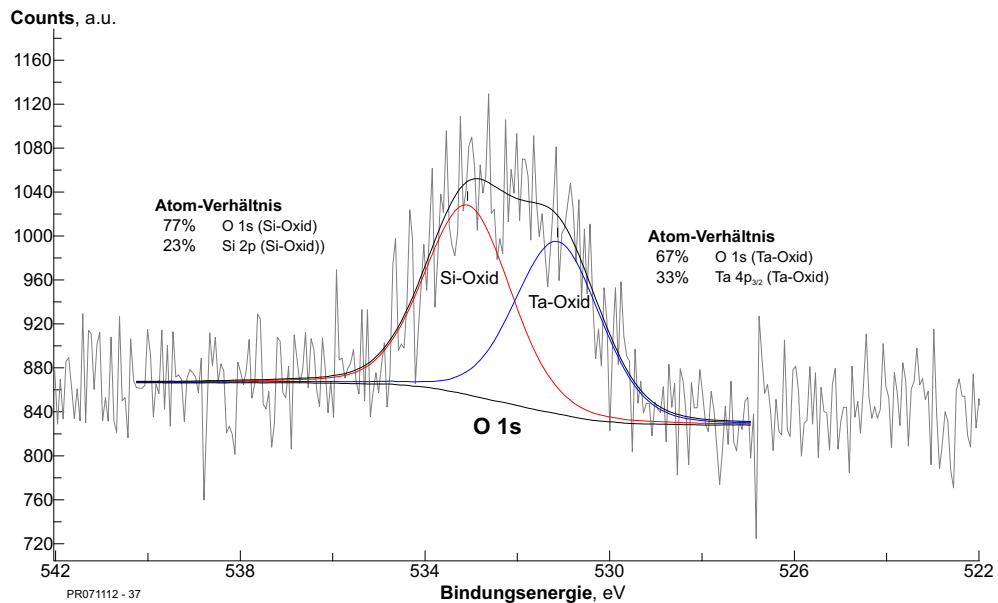
\*2 FWHM nicht für Gesamt-Si 2p-Signal, sondern für Si 2p<sub>3/2</sub>- bzw. Si 2p<sub>1/2</sub>-Signal, siehe auch Signalanpassungsdaten Anhang Tabelle A.34.

sehr gering. Zudem wird eine dritte, um 1,9 eV zu höherer Bindungsenergie bzgl. des Si<sup>0</sup>-Signals verschobene Si-Spezies Si\* bei 101,5 eV (Si 2p<sub>3/2</sub>(Si\*)=101,3 eV, Si 2p<sub>1/2</sub>(Si\*)=101,9 eV) angepasst, welche in den bisherigen Spektren noch nicht beobachtet wurde. Ihr Anteil am Si 2p-Signal beträgt etwa 8%.

Diese Spezies Si\* könnte nach Himpfel *et al.* [64] einem Si(II)-Suboxid entsprechen (vgl. Tab 4.9). Die Zuordnung zu einer Si-Suboxid-Spezies ist jedoch auszuschließen, da keine entsprechende Spezies im O 1s-Bereich beobachtet wird (vgl. O 1s-Detailpektrum Abb. 4.47): Die Spezies bei 531,1 eV im O 1s-Spektrum wird – wie zuvor diskutiert – dem beobachtetem Ta-Oxid zugeordnet (vgl. Ta 4p<sub>3/2</sub>-XP-Spektrum zu dieser Messung, Anhang Abb. A.56). Das bei 533,1 eV beobachtete Sauerstoff-Signal wird – wie zuvor diskutiert – Si-Oxid zugeordnet. Die Verhältnisse der Sauerstoffsignale zu den entsprechenden Si-Oxid- bzw. Ta-Oxid-Signalen entsprechen dabei im Rahmen der Messgenauigkeit und Genauigkeit der Signalanpassungen den Zusammensetzung von SiO<sub>2</sub> bzw. TaO<sub>2</sub>.

Alternativ ist eine Zuordnung der Si 2p(Si\*)-Spezies zu dem im Au 4f-Bereich beobachteten Gold-Silizid möglich (vgl. Abb. 4.45). Gold-Silizid-Signale des Si 2p-Orbitals von Au<sub>4</sub>Si werden nach Sundaravel *et al.* [177] relativ zu elementarem Silizium um ~1,3 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben beobachtet (Si 2p Gold-Silizid 100,6 eV; elementares Si 99,3 eV; SiO<sub>2</sub> 103,0 eV; vgl. Abb. 4.46). Molodtsov *et al.* [175]) beobachteten beim Au<sub>3</sub>Si eine Verschiebung des Si 2p-Signals um 0,65 eV zu höherer Bindungsenergie (Si 2p Gold-Silizid 100,6 eV;





**Abbildung 4.47.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches einer mit einem 5 nm dicken Gold-Punkt bedampften SiO<sub>2</sub>(natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche nach thermischer Behandlung bis 900 K (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Signalanpassungsdaten siehe Anhang Tabelle A.34).

elementares Si 99,3 eV; SiO<sub>2</sub> 103,0 eV). Die im Rahmen der Genauigkeit der Signalanpassung um 1,9 eV zu höherer Bindungsenergie bzgl. des elementaren Si-Signals verschobene Spezies Si\* bei 101,5 eV (Si 2p<sub>3/2</sub>=101,3 eV, Si 2p<sub>1/2</sub>=101,9 eV) wird daher dem Si 2p-Signal des Gold-Silizids zugeordnet.

Nach [179, 180] bildet die natürliche Oxidschicht des Siliziums eine Barriere bzgl. der Silizidbildung mit aufgelagertem Kupfer bis zumindest 773 K. Ebenso verhindert die Oxidschicht die Silizidbildung mit aufgelagertem Gold [177, 178], wobei nach [178] die Bildung von Gold-Siliziden auf natürlich oxidiertem Si(111) selbst beim Ausheilen bei 873 K verhindert werden soll.

Bis 623 K kann dies durch die hier durchgeführten Messungen bestätigt werden (vgl. Abschnitt 4.4.2). Ab etwa 870 K (nach Thermoelement) wird jedoch bei den hier durchgeführten Messungen eine Silizid-Bildung festgestellt. Die Temperaturmessungen des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus mit dem gekapselten Thermoelement zeigt dabei bei hohen Temperaturen (T>800 K) Abweichungen, wie Referenzuntersuchungen mit einem Pyrometer zeigten. Die festzustellende Silizid-Bildung findet daher möglicherweise bei tatsächlich höheren Temperaturen statt als durch das Thermoelement angegeben.

Eine derartige Silizidbildung von auf Siliziumoxid aufgedampftem Gold durch nachfolgende thermische Behandlung ist in der Form – soweit bekannt – in der Literatur bisher nicht publiziert worden. Dort wurde bislang lediglich die Silizidbildung auf oxidfreien Si-Substraten publiziert (siehe [175, 177]).

Nach der in diesem Abschnitt betrachteten thermischen Behandlung erschien die Oberfläche nach einiger Zeit an Luft matt. Bei Berührung löste sich die matte Schicht ab (grünliche Abfärbung) und eine gold-glänzende Oberfläche wurde sichtbar. Möglicherweise hat das Gold-Silizid somit mit Luft reagiert (zu  $\text{SiO}_2$  und elementarem Gold), oder die nach Literatur [192] auf dem metallischen Gold „schwimmende“ Gold-Silizid-Schicht weist nur eine geringe Adhäsion auf. Weitergehende Analysen könnten näheren Aufschluss.

#### **4.4.5. Fazit zu den Au/SiO<sub>2</sub>/Si-Referenzmessungen**

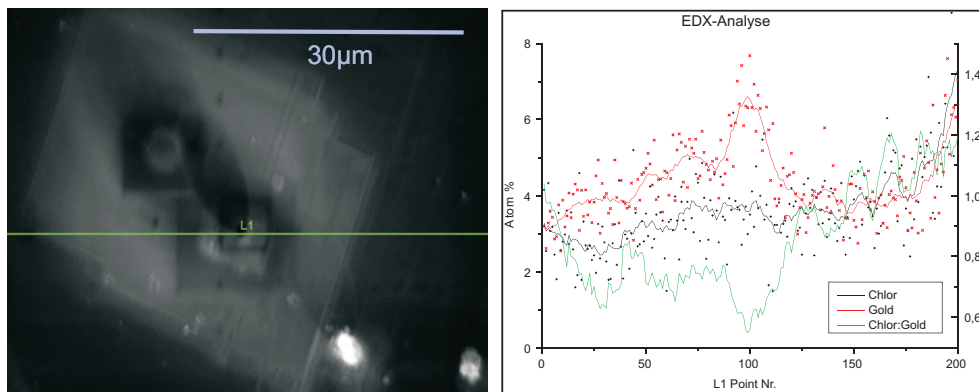
Mit den Untersuchungen von aufgedampften dünnen Goldschichten auf die natürlich oxidierte Si-Wafer-Oberfläche konnte festgestellt werden, dass 20 nm dicke Gold-Filme auf der SiO<sub>2</sub>/Si-Oberfläche nach der thermischen Behandlung bis 623 K keine geschlossenen Filme mehr bilden. Dies resultiert möglicherweise aus der geringen Adhäsion von Gold auf Si-Oxid, möglicherweise kommt es deshalb zu einem thermisch induzierten Sintern der dünnen Gold-Schicht. Bei der Bedampfung von Silizium-Oxid-Substraten (bspw. Glas) mit Gold wird daher üblicherweise Chrom als Haftvermittler aufgedampft.

Bei entsprechend dünnen Gold-Filmen (5 nm) konnte dagegen ein Aufreißen der Gold-Schicht nicht eindeutig nachgewiesen werden. Es konnte jedoch ebenfalls nicht nachgewiesen werden, dass die 5 nm dicke Gold-Schicht einen geschlossenen Film auf der Oberfläche bildet. Bei entsprechend dünnen Gold-Filmen (5 nm) konnten im XPS gerade noch Signale der natürlich oxidierten Silizium-Unterlage beobachtet werden.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die natürliche Siliziumdioxid-Schicht – im für die Precursor-Untersuchungen wichtigen Temperaturbereich – bis maximal 623 K eine ausreichende Barriere gegen die Bildung von Gold-Siliziden darstellt. Durch die Messungen des nicht geerdeten Gold-Punktes konnte außerdem festgestellt werden, dass es zu leichten, temperaturabhängigen Aufladungseffekten auf der Oberfläche durch die XPS-Messung kommt (0,2 bis 0,5 eV), dies jedoch nicht zu einer Veränderung der Signalform oder einem Auftreten zusätzlicher Signale in den XP-Spektren führt. Darüber hinaus konnten detaillierte Referenzdaten (Signalbreiten, Signallagen, Signalformen) des hier verwendeten Aufbaus für die XP-Signalanpassungen von reinem Silizium, Siliziumdioxid, Goldsilizid, Tantaloxid sowie für Gold und unterschiedlich dünner Gold-Filme auf Silizium-Oberflächen gewonnen werden. Ebenfalls wurden zusätzliche und mit geringerer Schichtdicke intensiverer Energieverlustsignale bei den dünnen Au-Schichten auf dem SiO<sub>2</sub>/Si-Wafersubstrat beobachtet, welche auf mögliche Oberflächenplasmonenanregungen zurückgeführt wurden.

## 4.5. Vorexperimente mit dem Gas-Injektionssystem – AuCl<sub>3</sub> als EBiD-Precursor

Zur Überprüfung des EBiD-Aufbaus für die Abscheide-Experimente wurden im Rahmen der Arbeiten von Wich und Luttermann [193] Experimente mit Goldtrichlorid (AuCl<sub>3</sub>) als Precursor durchgeführt. Abb. 4.48 zeigt das Ergebnis. Es konnte eine kleine Abscheidung erzeugt werden. Die EDX-Analyse dieser Abscheidung zeigt einen erhöhten Goldanteil auf dem abgeschiedenen Punkt.



**Abbildung 4.48.:** REM-Bild (links) einer elektronenstrahlinduzierten Abscheidung mit AuCl<sub>3</sub> als Precursor sowie die EDX-Analyse (rechts) der Linienabtastung L1 nach der Abscheidung. [151]

Als weiterer Effekt wurde zudem festgestellt, dass dieser AuCl<sub>3</sub>-Precursor nach dem Verdampfen zum Teil direkt auf der Substrat-Oberfläche kondensierte. Dies resultiert aus dem relativ niedrigen Dampfdruck dieses Precursors und der im Vergleich zur Substrat-Temperatur relativ hohen Verdampfungstemperatur. Eine nötige Eigenschaft eines geeigneten Precursors für den Einsatz in diesem Aufbau ist somit ein ausreichend hoher Dampfdruck.



## KAPITEL 5.:

# Gold-Designer-Precursoren

### 5.1. Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit werden kohlenstoff- und chlorfreie Gold-Verbindungen auf ihre Eigenschaften als neuartige Precursoren zur Erzeugung von Mikro- und Nanostrukturen für EBiD-Verfahren untersucht. Ein wichtiger Teil zur Untersuchung der Eignung der Precursoren und zur Optimierung der Verfahrensparameter ist die Analyse des Zersetzungsverhaltens.

Zunächst sollten kohlenstoff- und chlorfreie Goldprecursoren eingesetzt werden, welche sich im Gas-Injektionssystem des EBiD-Aufbaus der Arbeitsgruppe Fatikow (siehe Kap. 3.5) einsetzen lassen. Eine Bedingung für den EBiD-Prozess ist, dass bei der Zersetzung neben Gold nur gasförmige Abbauprodukte entstehen. Für die Untersuchungen unter Vakuum-Bedingungen ist zudem die Einsetzbarkeit unter den spezifischen konstruktiven Anforderungen der Vakuum-Anlagen erforderlich. Dies setzt z.B. die Löslichkeit der Precursoren in leicht flüchtigen Lösemitteln voraus, damit diese auf entsprechende Probenträger aufgebracht werden können, z.B. mittels des für diesen Zweck konstruierten Flüssigdosierers (LIDO, siehe 3.2.2.3).

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Wickleder wurden entsprechende Designer-Verbindungen im Rahmen der durchgeführten Dissertation von O. Büchner [41] und den nachfolgenden Arbeiten von F. Gerlach [140, 149] synthetisiert. Vor allem Goldnitrate erscheinen aufgrund der rückstandsfreien Zersetzbarkeit geeignet. Die Goldnitrate  $NH_4[Au(NO_3)_4]$  sowie  $NO_2[Au(NO_3)_4]$  und  $NO[Au(NO_3)_4]$  werden im Folgenden auf ihre Eigenschaften als Precursoren für die oben erläuterte Anwendung analysiert.

## 5.2. Ammonium-Tetranitratoaurat $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Zunächst wurde als neuartiger kohlenstoff- und chlorfreier Goldprecursor die Verbindung Ammonium-Tetranitratoaurat  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  untersucht. Diese Verbindung erschien sehr vielversprechend: Sie sollte sich wegen ihrer chemischen Struktur rückstandsfrei zersetzen lassen und aufgrund ihres salzartigen Charakters in polaren Lösemitteln lösbar sein.

### 5.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Ammoniumtetranitratoaurat  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  wird aus Lösungen von Goldhydroxid  $\text{Au}(\text{OH})_3$  und Ammoniumcarbonat  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Es ergeben sich einzelne, gelbe Kristalle von  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Die Kristalle sind feuchtigkeitsempfindlich und müssen unter Luftausschluss gehandhabt werden. Zudem lösen sich die Kristalle in einigen polaren organischen Lösemitteln auf. Abb. 5.1 zeigt die ermittelte Kristallstruktur. Das  $\text{Au}^{3+}$  ist quadratisch planar durch die Sauerstoffatome der Nitratgruppen koordiniert. [149]

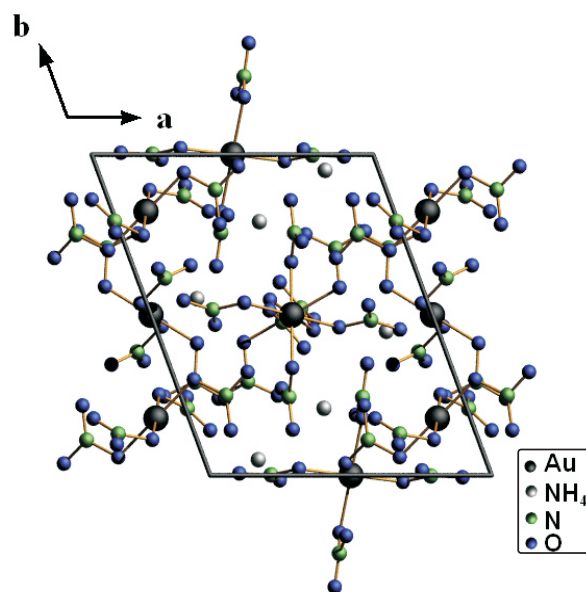
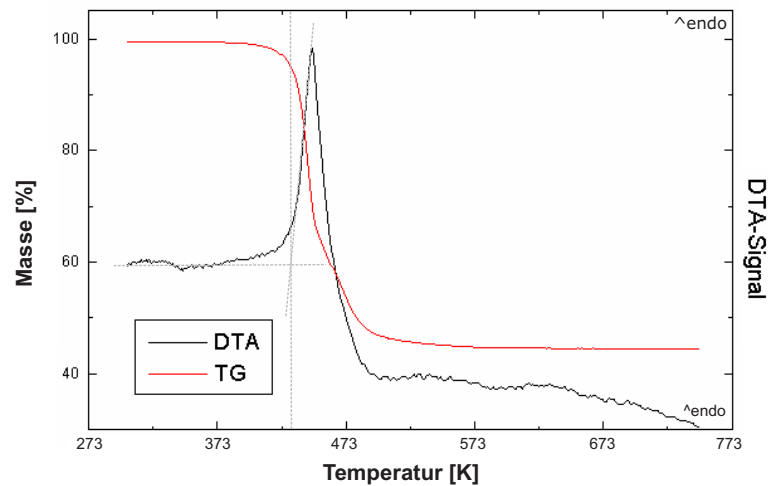


Abbildung 5.1.: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  [149, 151]

### 5.2.2. Thermischer Abbau (DSC/DTA)

Abb. 5.2 zeigt die TG- und DTA-Kurven der thermischen Zersetzung des  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Die Zersetzung beginnt bei einer Temperatur von etwa 420 K und endet bei etwa 490 K. Der Kurvenverlauf des TG-Signals zeigt eine deutliche Stufe und einen Masseverlust von 55%, im Bereich ab 470 K deutet sich zudem eine leichte Schulter an. Die DTA-Kurve zeigt ein für eine Zersetzung typisches endothermes Signal. Das Maximum des Signals liegt bei 447 K, der



**Abbildung 5.2.:** TG und DTA-Kurven des thermischen Abbaus von  $NH_4[Au(NO_3)_4]$  (Heizrampe: linear, 5 K/min; Gasstrom: 70 ml/min.  $N_2$ , nach [149, 151]).

extrapolierter Zersetzungsbeginn bei einer Temperatur von etwa 433 K und das extrapolierte Ende bei 466 K [149].

Der beobachtete Masseverlust von etwa 55% entspricht in guter Näherung dem berechneten Masseverlust der Zersetzung von  $NH_4[Au(NO_3)_4]$  zu reinem Gold mit 57,5%. Das nichtflüchtige Zersetzungsprodukt ist demnach elementares Gold. Eine mögliche Reaktionsgleichung der Zersetzung lautet [149, 151]:

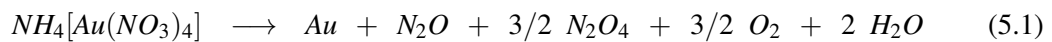
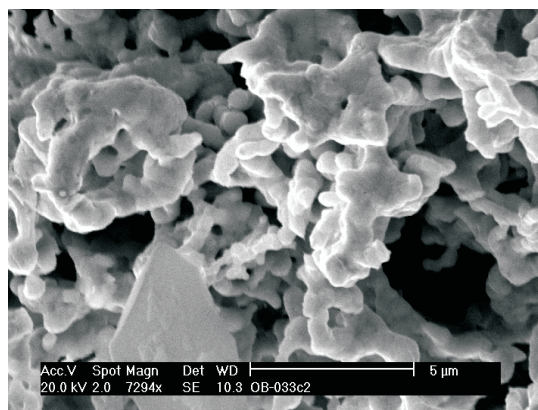


Abb. 5.3 zeigt eine REM-Aufnahme des Zersetzungsrückstandes. Es ergeben sich Goldstrukturen mit einem Durchmesser kleiner 500 nm. [149, 151]



**Abbildung 5.3.:** REM-Aufnahme des Rückstandes der thermischen Zersetzung von  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ . [149, 151]

Festzuhalten ist: Der thermische Abbau von  $NH_4[Au(NO_3)_4]$  erfolgt nach [149, 151] ab etwa 430 K näherungsweise in einem Schritt zu elementarem Gold.

### 5.2.3. LIDO- und DropCast-Dosierung

Für die UHV-Untersuchungen soll der Precursor auf Si-Oberflächen mit natürlicher Oxidschicht bzw. auf durch kurzzeitiges Heizen auf 1550 K oxidschichtbereinigte reine Si(111)-Oberflächen (siehe Kapitel 4.3.1) mit Hilfe des LIDO (siehe Kapitel 3.2.2.3) aufgebracht werden. Dazu soll der Precursor in Lösemitteln mit relativ hohem Dampfdruck (wegen der Abpumpeigenschaften in der Vakuumanlage) gelöst vorliegen.

Aufgrund der Struktur und Eigenschaften des Precursor ist ein polares, wasserfreies Lösemittel nötig. Nach einigen Vorexperimenten mit verschiedenen Alkoholen als Lösemittel erschien Isopropanol im Hinblick auf den Einsatz im LIDO praktikabel. Der Precursor löste sich zunächst im Lösemittel auf. Nach einiger Zeit (circa 1 Stunde) waren jedoch leichte schwarze „Schlieren“ in der Lösung zu erkennen, nach etwa 2 Stunden war die Lösung leicht trüb. Nach einiger Ruhezeit setzte sich ein grauer Niederschlag ab, die Lösung wurde wieder klar. Zunächst wurde ein Einfluss von Restfeuchtigkeit vermutet. Durch Experimente mit frisch über Natrium getrocknetem Isopropanol konnte dies jedoch im späteren Verlauf ausgeschlossen werden.

#### LIDO-Dosierung

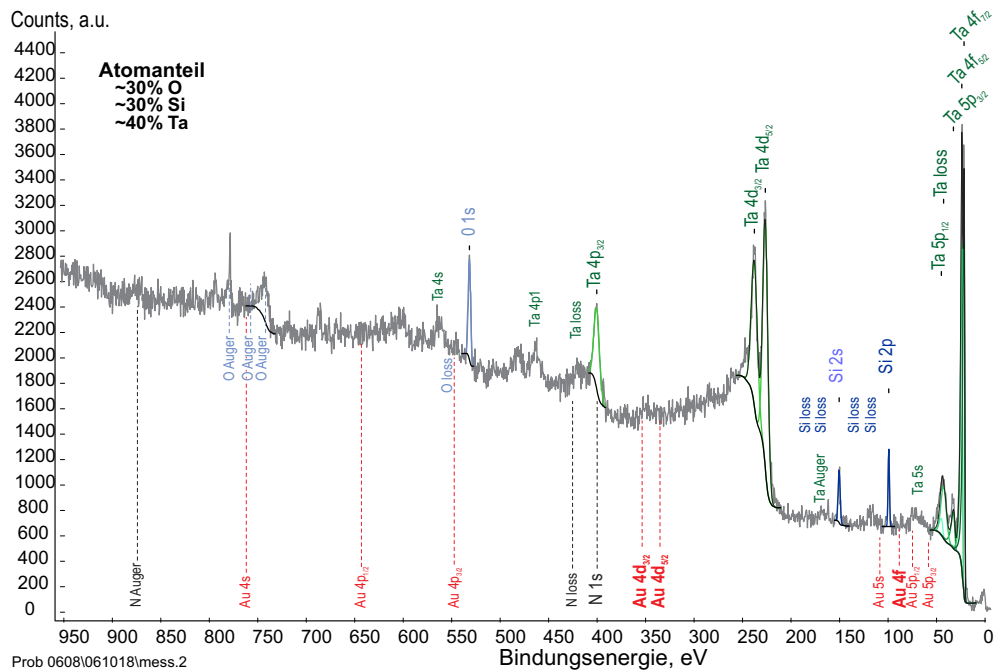
**Dosierung von 2 Pulsen von je 2 ms Dauer** Abb. 5.4 zeigt ein XP-Übersichtsspektrum nach Dosierung von 2 Pulsen  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ -Lösung (0,017g  $NH_4[Au(NO_3)_4]$  in 1,688g über Natrium getrocknetem Isopropanol) von je 2 ms Dauer auf eine gereinigte, natürlich oxidierte Si-Wafer-Oberfläche.

Die Dosierung erfolgte im Schleusenbereich der UHV-Kammer mit dem LIDO. Günstige Parameter wurden bei vorherigen Test mit dem Lösemittel ermittelt. Es wurde eine Ventilöffnungszeit von 2 ms und ein Abstand der Ventilöffnung von etwa 2 cm zur Probe eingestellt.

Bei der Dosierung stieg der Druck im Schleusenbereich nach dem ersten 2 ms Puls von  $1,0 \cdot 10^{-8}$  hPa kurz in die Größenordnung  $10^{-6}$  hPa. Nach 60 s hatte sich der Druck im Schleusenbereich auf  $1,6 \cdot 10^{-8}$  hPa erholt, nach 90 s auf  $1,4 \cdot 10^{-8}$  hPa. 120 s nach dem ersten Puls erfolgte der zweite 2 ms Dosierpuls bei einem Druck von  $1,3 \cdot 10^{-8}$  hPa. Bei der Dosierung stieg der Druck wiederum kurzzeitig in die Größenordnung  $10^{-6}$  hPa. 30 s nach dem zweiten Puls hatte sich der Druck auf  $2,8 \cdot 10^{-8}$  hPa erholt, nach 60 s auf  $2,1 \cdot 10^{-8}$  hPa. Anschließend wurde die Probe in den Hauptrezipienten transferiert und die XPS-Messungen durchgeführt.

Abb. 5.4 zeigt ein Übersichtsspektrum nach der Dosierung. Deutlich zu erkennen sind Signale der Tantal-Halbleche. Des Weiteren sind Silizium- und Sauerstoffsignale sichtbar. Eine Auswertung der Signalfächen unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren (Daten siehe Tabelle 5.1) ergibt ein Verhältnis von Si zu O zu Ta von etwa 3:3:4. Die Sauerstoffsignale sind hauptsächlich auf die dünne Oxidschicht der Oberfläche rückzuführen.



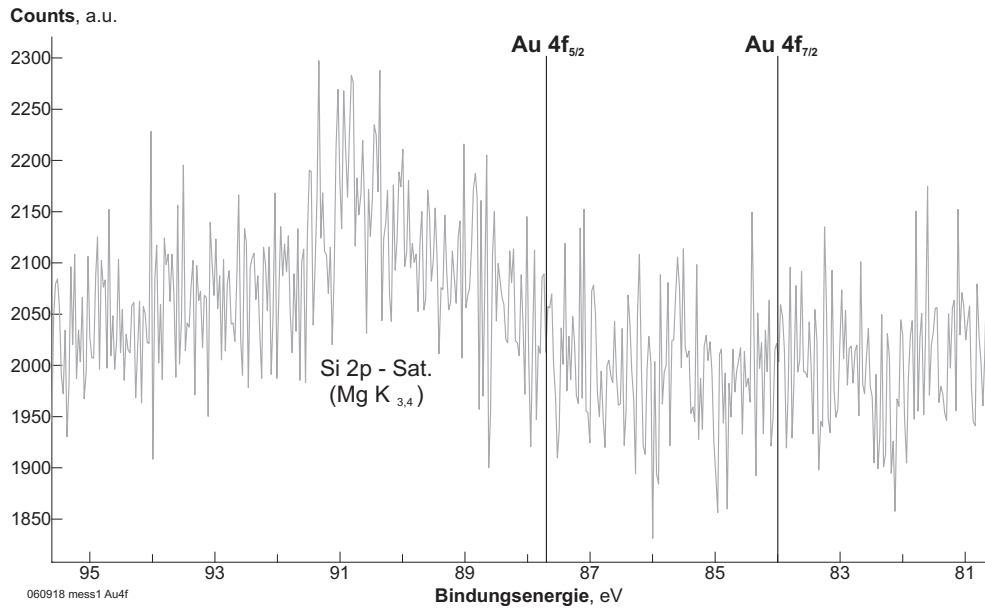


**Abbildung 5.4.:** XP-Übersichtsspektrum mit der Anregungsenergie Mg  $K\alpha$  nach zwei Dosierpulsen mit dem LIDO von je 2,0 ms Dauer mit  $NH_4[Au(NO_3)_4]$  gelöst in Isopropanol (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV). Die Daten der Signale sind in Tabelle 5.1 angegeben.

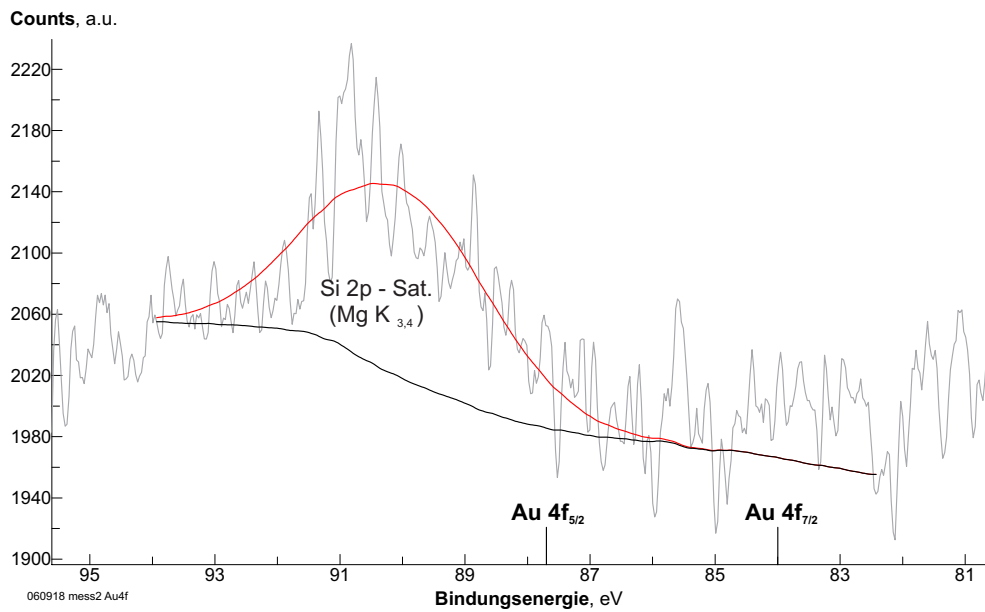
Bezeichnung	BE[eV]	FWHM[eV]	Fläche [CPS]	SF [152]
O 1s	531,7	3,0	1262	2,93
Ta 4p <sub>3/2</sub>	400,4	6,7	2256	5,02
Ta 4d <sub>3/2</sub>	237,8	7,4	4468	6,40
Ta 4d <sub>5/2</sub>	226,5	6,2	6398	9,24
Si 2s	150,4	2,4	468	0,95
Si 2p	99,2	1,6	538	0,817
Ta 5p <sub>1/2</sub>	45,0	4,0	328	0,35
Ta 5p <sub>3/2</sub>	32,6	4,0	724	0,75
Ta 4f <sub>5/2</sub>	23,9	2,1	3392	3,8
Ta 4f <sub>7/2</sub>	21,6	2,1	4523	4,82

**Tabelle 5.1.:** Daten zu Abb. 5.4 (BE - Bindungsenergie, FWHM - Signal-Halbwertsbreite, SF - Sensitivitäts-Faktor nach Literatur).

Zudem sind XPS-Signalpositionen von Gold und Stickstoff in Abb. 5.4 markiert. Vor allem die Signale der Au 4f- und Au 4d-Orbitale müssten bei erfolgreicher Dosierung erkennbar sein. Ein Vergleich der XP-Detailpektren des Au 4f-Bereiches nach der Dosierung mit entsprechenden vor der Dosierung durchgeführten XP-Messungen zeigt keine charakteristischen Unterschiede (vgl. Abb. 5.5 und 5.6). Es konnte somit keine signifikante Menge Goldprecursor dosiert werden.

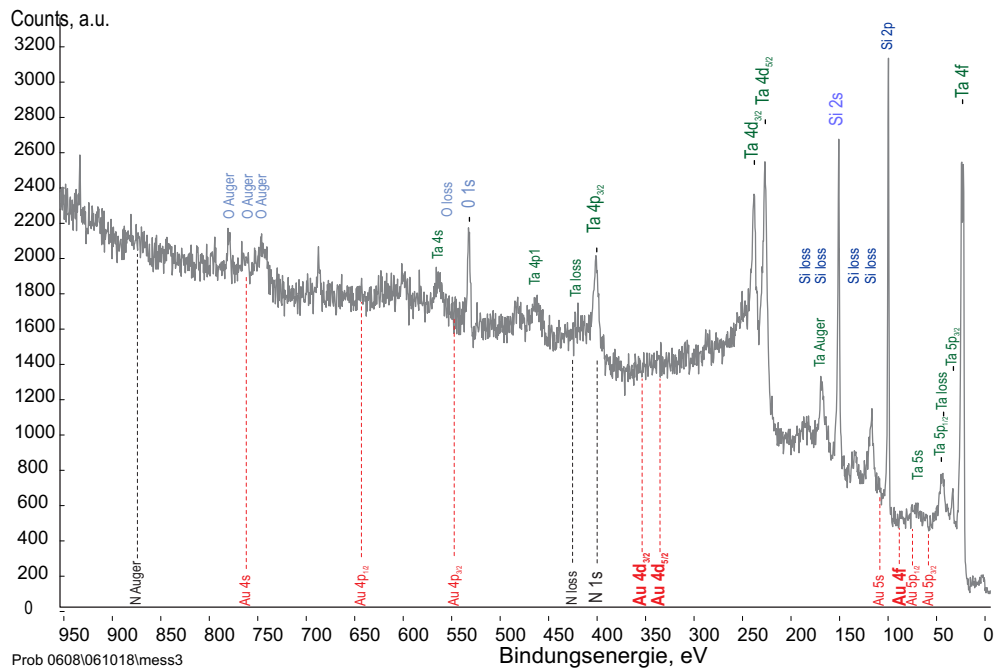


**Abbildung 5.5.:** XP-Detailspektrum des Au 4f-Signal-Bereiches mit der Anregungsenergie Mg  $K_{\alpha}$  vor den LIDO-Dosierungen. (Schrittweite: 0,03 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



**Abbildung 5.6.:** XP-Detailspektrum des Au 4f-Signal-Bereiches mit der Anregungsenergie Mg  $K_{\alpha}$  nach Dosierung von  $NH_4[Au(NO_3)_4]$  gelöst in Isopropanol mit dem LIDO (2 Pulse). (Schrittweite: 0,03 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

**Dosierung von 10 Pulsen von je 2 ms Dauer** Abb. 5.7 zeigt das XP-Übersichtsspektrum nach Dosierung weiterer 10 Pulse von der  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ -Lösung mit je 2 ms Dauer. Die detektierten XPS-Signale entsprechen den Daten der vorherigen Messungen mit nur 2 Pulsen (vgl. Abb. 5.4 und 5.6). Die in Abb. 5.7 relativ intensiveren Si-Signale zu den Ta-Signalen im Vergleich zum vorherigen Spektrum (Abb. 5.4) resultieren aus einer optimierten Probenposition, wodurch die Tantal-Haltebleche nicht mehr so stark im Fokus des Detektors lagen.

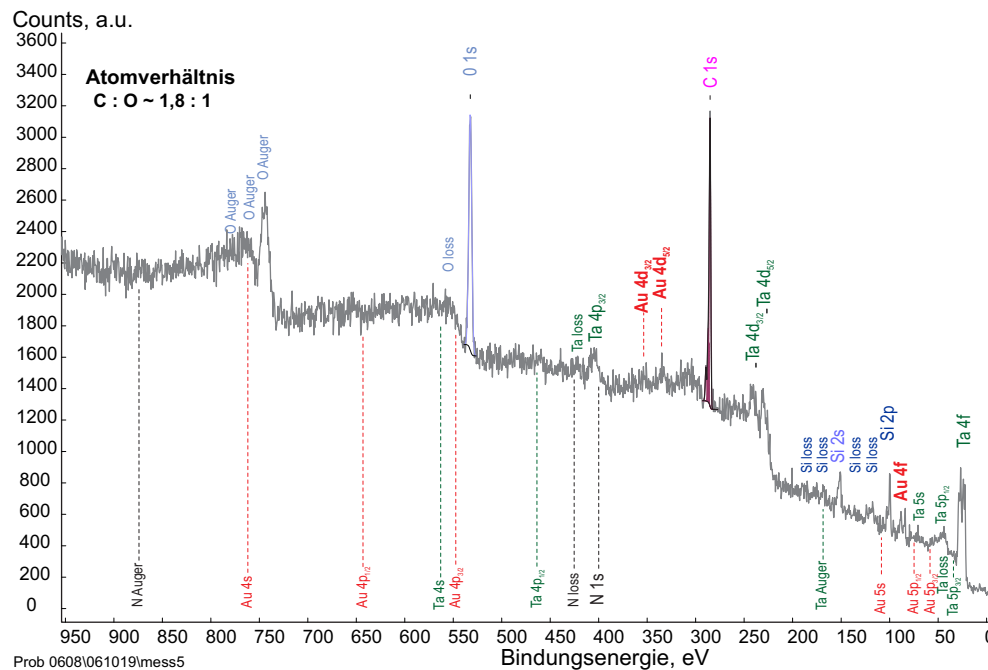


**Abbildung 5.7.:** XP-Übersichtsspektrum mit der Anregungsenergie  $Mg K_{\alpha}$  nach 10 weiteren Dosierpulsen mit dem LIDO von je 2,0 ms Dauer mit  $NH_4[Au(NO_3)_4]$  gelöst in Isopropanol. (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

**Ergebnis** Auch mit der deutlich erhöhten Anzahl an Precursor-Pulsen konnte keine Dosierung des Precursors auf die Oberfläche erreicht werden. Eine spätere Demontage des Parker Dosierventils (siehe Abschnitt 3.2.2.3) zeigte, dass die Ursache in Schwebeteilchen der zersetzten  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ -Precursor-Lösung begründet sind. Diese blockierten die 100  $\mu m$  Öffnung des Ventils (vgl. Abb. 3.17: Schema des Puls-Ventils). Insgesamt ließ sich der gelöste  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ -Precursor nicht mit dem LIDO dosieren.

### DropCast-Dosierung

Als Alternative zur LIDO-Dosierung wurde 1 Tropfen von  $NH_4[Au(NO_3)_4]$  gelöst in Iso-Propanol mit einer Pipette auf die  $SiO_2$ (natürlich oxidiert)/Si-Wafer-Oberfläche aufgetropft (sog. *DropCast*) und über die Schleuse in die UHV-Anlage eingegeben. Nachdem das Lösemittel in der Schleuse abgepumpt war (aufgrund des hohen Dampfdruckes verdampft Iso-Propanol im



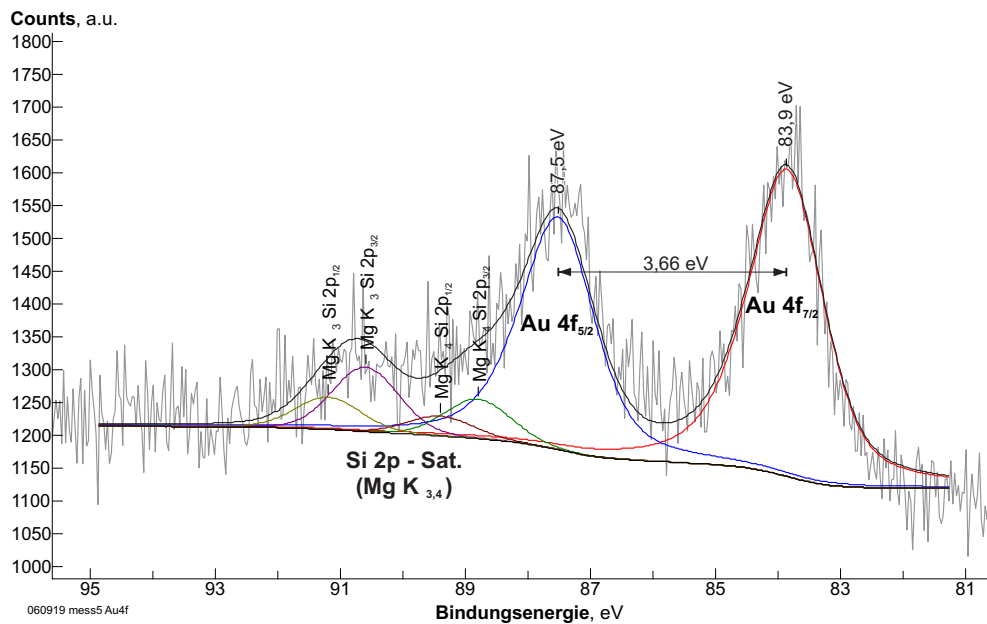
**Abbildung 5.8.:** XP-Übersichtsspektrum mit der Anregungsenergie Mg  $K_{\alpha}$  nach *DropCast* von  $NH_4[Au(NO_3)_4]$  gelöst in Isopropanol. (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

Vakuum rückstandsfrei, es wird üblicherweise zur Reinigung von Bauteilen für das Ultrahochvakuum verwendet) und sich ein ausreichend niedriger Druck eingestellt hatte, wurde die Probe in den Hauptrezipienten transferiert. Abb. 5.8 zeigt das XP-Übersichtsspektrum.

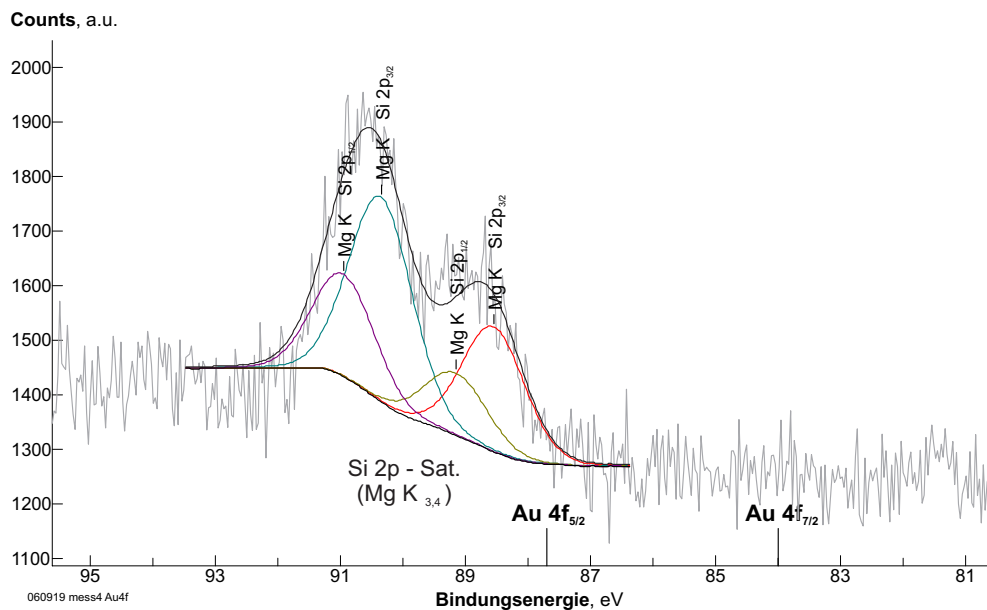
Wie anhand von Abb. 5.8 ersichtlich, ergibt sich ein deutlich unterschiedliches Spektrum im Vergleich zu den LIDO-Dosierungen. Als Hauptsignale sind XP-Signale des Kohlenstoffs C 1s ( $\sim 285$  eV, SF 1,0) und Sauerstoffs O 1s ( $\sim 532$  eV, SF 2,93) zu erkennen. Des Weiteren sind Signale des Siliziums und Tantal, sowie etwas Gold (Au 4f,  $\sim 84$  eV, SF 17,66, Au 4d<sub>3/2</sub> bzw. 4d<sub>5/2</sub>,  $\sim 353$  bzw. 335 eV, SF 7,97 bzw. 11,64) zu beobachten. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann kein Stickstoff-Signal beobachtet werden, was auch die weitergehende Betrachtung des Detailspektrum des N 1s-Bereiches (siehe Anhang Abb. A.57) bestätigt.

Die quantitative Auswertung ergibt einen Sauerstoff-Anteil von etwa 30 at.% (O 1s-Signal: Fit: 2879 cts; Integral: 2863 cts) sowie einen Kohlenstoff-Anteil von etwa 57 at.% (C 1s Fit: 2229 cts; Integral: 2244), was einem Atomverhältnis von etwa C:O=1,9:1 entspricht (SF-Exponent  $n = 0,7$ ). Der Silizium-Anteil liegt bei etwa 10% (Si 2p Integral: 350 cts), der Tantal-Anteil bei etwa 3% (Ta 4d<sub>5/2</sub> Integral: 1252 cps) und der Gold-Anteil bei  $<0,5\%$  (Au 4f Integral: 286 cts).

Abb. 5.9 zeigt das Detailspektrum des Au-4f-Signals. Trotz des nur geringen Atomanteils lässt sich aufgrund der hohen Sensitivität des Au 4f-Signals noch ein deutliches Signal ermitteln. Die entsprechenden Gold-Signale liegen dabei im Rahmen der Messgenauigkeit an den für Au<sup>0</sup> nach Literatur (siehe Anhang Tabelle A.5) erwarteten Positionen von etwa 84,0 bzw. 87,7 eV



**Abbildung 5.9.:** Au 4f-Detailspektrum mit der Anregungsenergie  $\text{Mg K}_\alpha$  nach *DropCast* von  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gelöst in Isopropanol. (Schrittweite: 0,03 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Anpassungsdaten siehe Anhang Tabelle A.34)



**Abbildung 5.10.:** Au 4f-Detailspektrum mit der Anregungsenergie  $\text{Mg K}_\alpha$  vor *DropCast* von  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gelöst in Isopropanol. (Schrittweite: 0,03 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Anpassungsdaten siehe Anhang Tabelle A.34)

(−0,1 bis −0,2 eV). Ebenso entspricht die Signalform mit der für metallische Leiter typischen Asymmetrie (siehe Kapitel 2.1.4.8) dem erwarteten Verhalten für  $\text{Au}^0$  (vgl. Abb. 5.9).

Die Signalanpassung zeigt dabei neben den Au 4f-Signalen elementaren Goldes noch Intensität bei etwa 90 eV, welche auch in den vorherigen Spektren der reinen Silizium-Oberfläche beobachtet wurde (siehe Abb. 5.5 und 5.6). Diese wird Röntgen-Satellitensignalen des Si 2p-Orbitals

durch die Banden  $K_{\alpha 3}$  und  $K_{\alpha 4}$  der nichtmonochromen Mg-Röntgen-Strahlung zugeordnet (siehe Abb. 5.10, vor *DropCast*).

Die beiden zusätzlichen Röntgen-Banden  $K_{\alpha 3}$  und  $K_{\alpha 4}$  führen zu – um 8,4 und 10,2 eV bzgl. des Haupt-XP-Signales – verschobenen Satellitensignalen, mit Intensitäten von etwa 7,2% bzw. 4,4% bzgl. des Hauptsignales (siehe Tabelle 2.5) [58]. Das Mg  $K_{\alpha}$  Hauptsignal des Si 2p liegt damit im gegebenen Fall bei Si 2p<sub>1/2</sub>=99,6 eV bzw. Si 2p<sub>3/2</sub>=99,0 eV. Üblicherweise wurden diese Röntgen-Satellitensignale der nichtmonochromen Röntgen-Strahlung bei der rechnergestützten Auswertung entfernt (siehe Experimentelles Abschnitt 3.3.3). Da bei den hier betrachteten Detailspektren das Si 2p-Signal nicht mit erfasst wurde, konnten Röntgen-Satellitensignale der Si 2p-Signale bei der Bearbeitung der Rohdaten nicht berücksichtigt werden.

Insgesamt können somit lediglich Spuren elementaren Goldes und keine Stickstoff-Verbindungen nachgewiesen werden.

#### 5.2.4. Diskussion und Fazit

Die Experimente mit dem LIDO ergaben, dass keine ausreichende Menge Precursor auf die Oberfläche dosiert werden konnte. Ausgefallene Schwebeteilchen blockierten die 100  $\mu\text{m}$  Öffnung des Ventils. Die XPS-Untersuchungen der direkt aufgetragenen Precursor-Isopropanol-Lösung (*DropCast*) auf einen mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckten Siliziumwafer zeigte ausschließlich Spuren von metallischem Gold. Es konnten keine Stickstoff-Verbindungen nachgewiesen werden.

Die Beobachtung von ausschließlich metallischem Gold im XP-Spektrum nach dem *DropCast* sowie das beobachtete Ausfallen von grauen Partikeln aus der Lösung lassen darauf schließen, dass sich der Precursor bereits durch den Einfluss des Lösemittels zu feinen Partikeln elementaren Goldes zersetzt hat. Parallel durchgeführte EBiD-Experimente im AK Fatikow führten aufgrund der fehlenden definierten Verdampfbarkeit mit dem Gas-Injektions-System ebenfalls zu keinen erfolgversprechenden Ergebnissen, so dass die Verbindung  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  als Precursor für EBiD-Abscheidungen verworfen wurde.

### 5.3. Nitrylium-Tetranitratoaurat $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ und Nitrosylium-Tetranitratoaurat $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

#### 5.3.1. Einleitung

Als weiterer rückstandsfrei zersetzbarer, kohlenstoff- und halogenfreier Gold-Precursor kam das Gold-Nitrat Nitrylium-Tetranitratoaurat  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in Betracht. Diese Verbindung ist in  $\text{N}_2\text{O}_5$  löslich – welches auch bei der Synthese der Verbindung eingesetzt wird – und wurde im AK Wickleder von O. Büchner im Rahmen der Untersuchungen komplexer Goldverbindungen synthetisiert und näher charakterisiert. Das Lösemittel  $\text{N}_2\text{O}_5$  kann nach der Dosierung des Precursors auf entsprechende Substrate bei Raumtemperatur bereits durch mildes Vakuum entfernt werden (vgl. [194]). Nach TG-Analysen zersetzt sich  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  thermisch in mehreren Stufen bei niedrigen Temperaturen zu elementarem Gold (ab 330 K bis 600 K). Letzteres bestätigten auch EDX-Analysen des Rückstandes der thermischen Zersetzung. Anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ließ sich zudem eine durchschnittliche Partikelgröße der Goldstrukturen des zersetzten Precursors von 500 nm und kleiner abschätzen. [41, 195–197] Bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Dissertation in Kooperation mit dem AK Wickleder konnte zudem festgestellt werden, dass neben dem Nitrylium-Tetranitratoaurat  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen auch das Nitrosylium-Tetranitratoaurat  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gebildet werden kann. Die Optimierung der Synthese-Parameter und Strukturanalysen wurden und werden dabei im Rahmen der Arbeiten von F. Gerlach [140] und S. Gagelmann [150] im AK Wickleder durchgeführt.

Im Folgenden werden zunächst – nach einer Literaturübersicht zum Löse- und Reaktionsmittel  $\text{N}_2\text{O}_5$  – die Synthese und Charakterisierung sowie Eigenschaften entsprechend hergestellter Precursoren und -Lösungen näher betrachtet. Das Zersetzungsverhalten dieser Precursoren wird in den nachfolgenden Kapiteln 6 und 7 betrachtet, der Einsatz dieser Precursoren im Rahmen der elektronenstrahlgestützten additiven Abscheidung in Kapitel 8.

#### 5.3.2. Literaturübersicht zum $\text{N}_2\text{O}_5$

##### 5.3.2.1. Eigenschaften des $\text{N}_2\text{O}_5$

Distickstoffpentoxid  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist das Anhydrid der Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  und daher sehr feuchtigkeitsempfindlich. Es kann durch Dehydrierung von rauchender Salpetersäure mit anschließender Resublimation bei tiefen Temperaturen gewonnen werden und bildet weiße Kristalle [166, 194]. Eine alternative Synthese ist die Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  in der Gasphase, gefolgt von einer weiteren Oxidation des  $\text{NO}_2$  bzw. des im Gleichgewicht vorliegenden Dimers  $\text{N}_2\text{O}_4$  durch Ozon zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  [198, 199]. In der festen Phase liegt  $\text{N}_2\text{O}_5$  in einer salzartigen Struktur aus  $\text{NO}_2^+$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Ionen vor, in der Gasphase als gewinkeltes  $\text{O}_2\text{N-O-NO}_2$  (weiteres siehe [166]).

In der Gasphase existiert  $N_2O_5$  im Gleichgewicht zu  $NO_3$  und  $NO_2$ . Diese Gleichgewichtsreaktion spielt z.B. bei der Bildung von  $N_2O_5$  aus  $NO_3$ -Radikalen und  $NO_2$  in der (nächtlichen) Atmosphäre eine Rolle. (siehe [200, 201])



Thermisch zersetzt sich  $N_2O_5$  in der Gasphase wiederum leicht zu Distickstofftetraoxid/Stickstoffdioxid  $N_2O_4/NO_2$  und Sauerstoff (siehe Gl. (5.3) und Abb. 5.11). Das  $N_2O_4$  liegt dabei im Gleichgewicht zu  $NO_2$  vor. Die Zersetzung des  $N_2O_5$  kann durch Ozon unterdrückt werden. [194]



### 5.3.2.2. Kurzübersicht zum $N_2O_4$

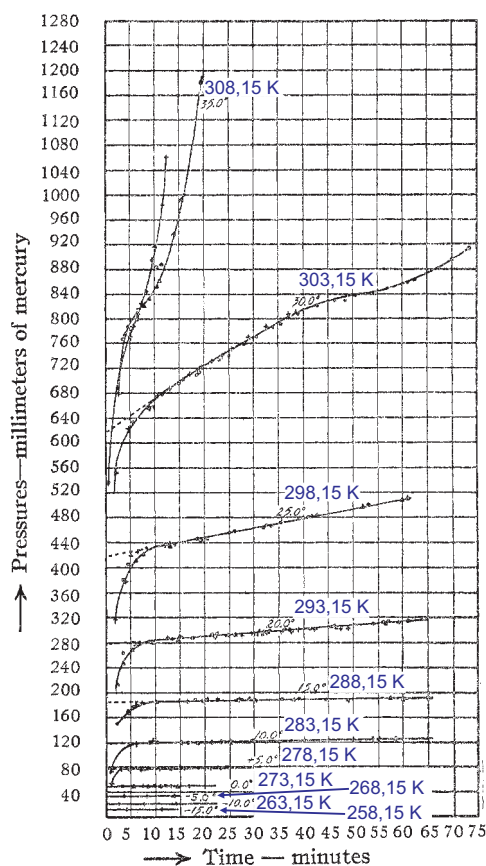
Farbloses Distickstofftetraoxid  $N_2O_4$  liegt, wie bereits erwähnt, im Gleichgewicht zu  $NO_2$  vor.  $NO_2$  ist ein bei Raumtemperatur (298 K) braunrotes, charakteristisch riechendes, giftiges Gas. Man kann es z.B. durch Oxidation von  $NO$  mit  $O_2$  gewinnen. Der Siedepunkt liegt bei 294,3 K. Die rotbraune Farbe der Flüssigkeit wird mit sinkender Temperatur heller, bis blaßgelb, und bei 284,35 K erstarrt sie. Umgekehrt nimmt die Intensität der braunroten Farbe des Gases von Raumtemperatur ausgehend mit steigender Temperatur zu. Dies liegt in der Gleichgewichtsreaktion des roten  $NO_2$  zum farblosen Dimer  $N_2O_4$  begründet (siehe Gl. 5.3b). Mit zunehmender Temperatur liegt mehr  $NO_2$  vor. Die Dichte der Flüssigkeit ist hoch und liegt im Bereich 283 bis 263 K bei 1,47 bis 1,515  $g/cm^3$ , die Viskosität ist niedrig und liegt bei 283 bis 263 K im Bereich 0,468 bis 0,599 cP. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt bei 293 K  $10^{-12} \Omega^{-1} cm^{-1}$ . (weiteres siehe [166, 202])

### 5.3.2.3. $N_2O_5$ : Dampfdruck / Zersetzung der Gasphase

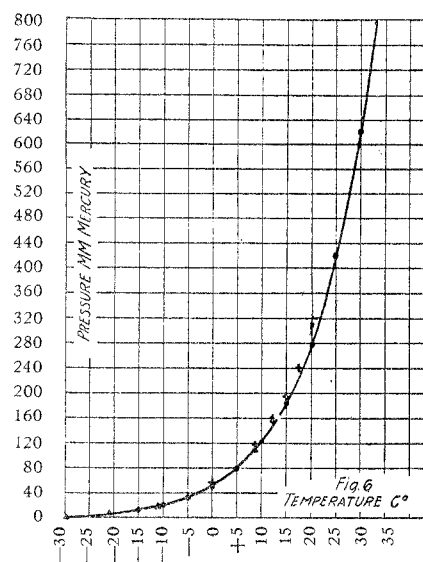
Abbildung 5.11 zeigt die Messungen von Daniels & Bright [194] des sich einstellenden Druckes über festen  $N_2O_5$ -Kristallen bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit der Zeit  $t$ . Wie zu erkennen, stellt sich bei den Messungen (Abb. 5.11) von 258,15 K bis 273,15 K nach einer kurzen Einlaufkurve ein konstanter Druck ein.

Bei den Messungen ab 278,15 K bis 298,15 K stellt sich dagegen nach der Einlaufkurve ein konstanter Anstieg des Druckes mit der Zeit ein. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Steilheit des konstanten Anstiegs zu. Dies resultiert aus der Zersetzung der  $N_2O_5$ -Gasphase nach Gl. (5.3a). Die Geschwindigkeit der Zersetzung der  $N_2O_5$ -Gasphase (Steilheit des Druckanstiegs mit der Zeit) ist dabei von der Temperatur (nach Arrhenius) und der Konzentration des  $N_2O_5$  in der Gasphase (Dampfdruck des  $N_2O_5$  über der festen Phase) abhängig. Von Daniels &





**Abbildung 5.11.:** Zeitabhängige Zersetzung der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Gasphase im Vakuum in Abwesenheit der festen Kristalle bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Kurven entsprechen Mittelwerten unabhängiger Experimente (+, o, ⊙). [194]



**Abbildung 5.12.:** Dampfdruckkurve des  $\text{N}_2\text{O}_5$  aus den extrapolierten Dampfdrücken (●) bei  $t = 0$  nach Abb. 5.11. Zudem sind die Datenpunkte älterer Experimente Russ & Pokorny (▲) angegeben. [194]

Bright [194] wurde der Dampfdruck über der festen Phase daher durch Extrapolation zum Zeitpunkt  $t = 0$  bestimmt.

Bei den höheren Temperaturen (303,15 K und 308,15 K) stellt sich dagegen kein gerader Verlauf des Druckes mit der Zeit durch die Zersetzung ein (Abb. 5.11). Dies resultiert aus der Gleichgewichtsreaktion des  $\text{N}_2\text{O}_4$  nach Gl. 5.3b. Zu Beginn der Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}_5$  liegt nach Daniels & Bright [194] das Gleichgewicht auf der Seite des  $\text{NO}_2$  (Gl. (5.3b)). Mit der Zeit wird jedoch der Partialdruck des  $\text{NO}_2$  größer. Das Gleichgewicht der Reaktion verschiebt sich zum  $\text{N}_2\text{O}_4$ , wodurch ein geringeres Gasvolumen und damit ein geringerer Druck resultiert. Bei ausreichendem Partialdruck des  $\text{N}_2\text{O}_4$  (und Temperaturen) ist zudem eine Kondensation des  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu erwarten. [194]

Abbildung 5.12 zeigt die von Daniels & Bright [194] aus den extrapolierten Dampfdrücken (●) bei  $t = 0$  ermittelte Dampfdruckkurve. Zudem sind von Russ & Pokorny ermittelte Dampfdrücke im Temperaturbereich 273,15 K bis 290,65 K angegeben (▲), wobei diese nach Daniels & Bright [194] aufgrund der verwendeten Messmethode nur bis 281,65 K vertrauenswürdig sind.

Temperatur [K]	Dampfdruck	
	[mm-Hg]	[hPa]
258,15	13	17,33
263,15	21	28,00
268,15	32	42,66
273,15	51	67,99
278,15	79	105,32
283,15	118	157,32
288,15	183	243,98
293,15	279	371,97
298,15	520	559,95
303,15	620	826,60
305,65	760	1013,25

**Tabelle 5.2.:** Dampfdruck von  $\text{N}_2\text{O}_5$  nach Messungen von Daniels & Bright [194].

Russ & Pokorny unterdrückten die Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei der Messung durch Ozon. Die von ihnen ermittelten Dampfdrücke liegen leicht oberhalb der ermittelten Dampfdrücke von Daniels & Bright. Aus den Dampfdruckdaten extrapolieren letztere den Sublimationspunkt bei 305,65 K (1 Atmosphäre = 1013 hPa = 760 mm-Hg, siehe Abb. 5.12). Tabelle 5.2 gibt die von Daniels & Bright ermittelten Dampfdruckdaten. [194]

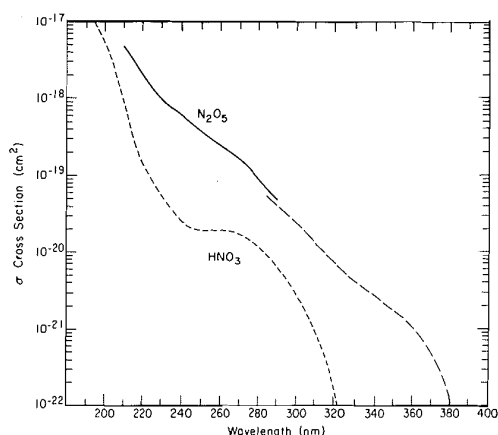
Der Sublimationspunkt des  $\text{N}_2\text{O}_5$  liegt mit 305,65 K nach den Untersuchungen von Daniels & Bright aus dem Jahr 1920 [194] unterhalb des Schmelzpunktes. Aktuellere Daten aus [166] (Daten publiziert 1980) geben eine Sublimationstemperatur des  $\text{N}_2\text{O}_5$  von 305,55 K an, sowie eine Schmelztemperatur der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Kristalle von 314 K unter Druck (Druck in [166] nicht näher spezifiziert, möglicherweise Dampfdruck im geschlossenen Gefäß). Überraschenderweise geben Cicman *et al.* [203] in ihren 2004 publizierten Daten bei durch Oxidation von NO mit Ozon entstandenem  $\text{N}_2\text{O}_5$  einen Schmelzpunkt von 293 K an, wobei das  $\text{N}_2\text{O}_5$  weiße Kristalle bildet und nach UV- und IR-Spektroskopie nicht mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  verunreinigt ist.

#### 5.3.2.4. $\text{N}_2\text{O}_5$ : Zersetzung durch Licht / Strahlung

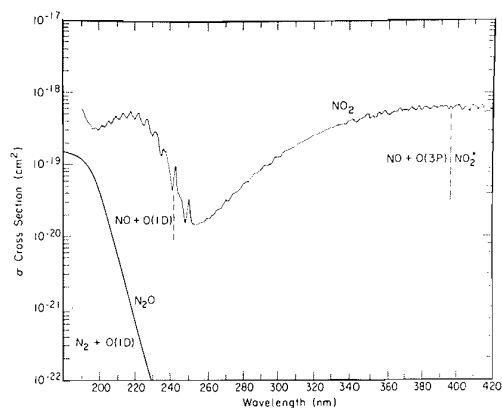
Bereits Daniels & Bright merkten bei ihren Untersuchungen an, dass sich die Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in der Gasphase auch durch den Einfluss von Licht stark beschleunigt. Daher führten sie ihre Experimente in einer Dunkelkammer durch [194].

Johnston & Graham [198] betrachteten 1974 die Photolyse von Stickoxiden in Absorptionsuntersuchungen bei 298 K. Die Abb. 5.13 und 5.14 zeigen die Daten für  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$ . Es sind bei beiden Verbindungen deutliche Absorptionen im UV-Bereich zu erkennen. Mögliche durch Licht induzierte Reaktionen sind mit den Gl. 5.4 gegeben.

Aufgrund der thermischen Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{NO}_2$  und der komplexen möglichen Reaktionswege der durch Photolyse dieser Verbindungen gebildeten Produkte (Gl. 5.4) mit den Edukten und Produkten ließ sich jedoch kein eindeutiger Zersetzungsweg des  $\text{N}_2\text{O}_5$  durch  $h\nu$



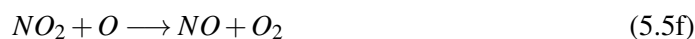
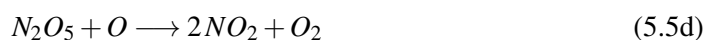
**Abbildung 5.13:** Absorptions-Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit der Wellenlänge im UV-Spektrum, sowie prinzipiell energetisch mögliche primäre Dissoziationsfragmente:  $N_2O_5$  (—, —) und  $HNO_3$  (- -). [198]



**Abbildung 5.14:** Absorptions-Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit der Wellenlänge im UV-Spektrum, sowie prinzipiell energetisch mögliche primäre Dissoziationsfragmente:  $NO_2$ , sowie Teilspektrum des  $N_2O$ . [198]



bestimmen. Vielmehr nehmen Johnston & Graham einen bedeutenden Einfluss der komplexen thermischen (Sekundär-)Reaktionen (Gl. 5.5) bei der Zersetzung des  $N_2O_5$  an, welche durch den Einfluss von  $h\nu$  begünstigt werden.



### 5.3.2.5. $N_2O_5$ : Zersetzung durch Elektronen-Ionisierung

O'Connor *et al.* [199, 204] untersuchten die auftretenden Ionen bei der Zersetzung von  $N_2O_5$  durch Stoßionisation mit Elektronen mittels Flugzeit-Massenspektrometrie bei etwa 229 K. Abb. 5.15 zeigt ein typisches Massenspektrum des  $N_2O_5$ . Wie zu erkennen, werden nur die

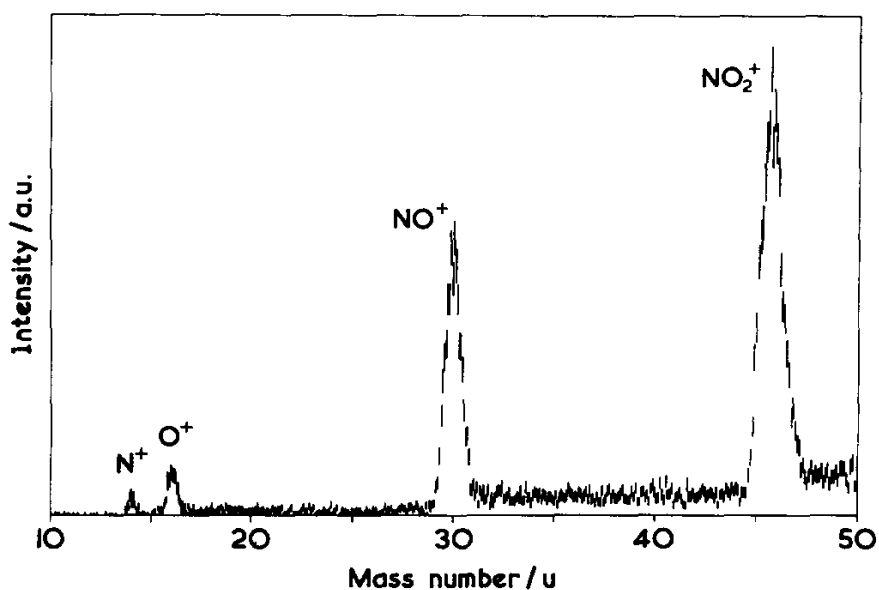
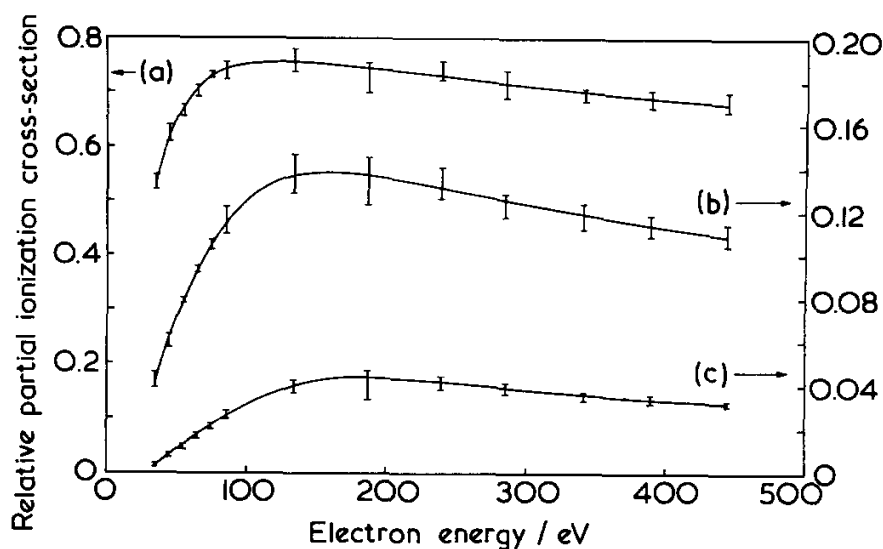
Abbildung 5.15.: Typisches Massenspektrum des  $N_2O_5$ . [199]

Abbildung 5.16.: Relative anteilige Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Bildung von (a)  $NO^+$ , (b)  $O^+$  und (c)  $N^+$  im Verhältnis zum  $NO_2^+$ -Signal unter Berücksichtigung der Massendiskriminierung durch  $\sigma_{X^+}/\sigma_{NO_2^+} = \sqrt{m_{NO_2^+}} \cdot I_{X^+} / \sqrt{m_{X^+}} \cdot I_{NO_2^+}$  ( $m$ : relative Masse des Ions,  $X^+$ :  $NO^+$ ,  $O^+$  bzw.  $N^+$ ). [199]

Fragment-Ionen  $N^+$  ( $m/z=14$ ),  $O^+$  ( $m/z=16$ ),  $NO^+$  ( $m/z=30$ ) und  $NO_2^+$  ( $m/z=46$ ) beobachtet und keine stabilen Mutterionen des  $N_2O_5$  ( $m/z=108$ ) [199]. Die von O'Connor *et al.* ermittelten relativen Wirkungsquerschnitte der Elektronenstoßionisierung durch Stoßionisierung mit Elektronen im Bereich 35 bis 500 eV sind in Abb. 5.16 dargestellt. Die durch Relation zum intensivsten Fragment ( $NO_2^+$ ) und Berücksichtigung der Massendiskriminierung gebildeten relativen anteiligen Wirkungsquerschnitte sind gegen die Elektronenenergie aufgetragen.

Abedi *et al.* [205] beobachteten zudem noch ein  $\text{NO}_3^+$ -Ion ab einem Auftrittspotential von etwa 13 eV (bis 25 eV) Ionisierungsenergie, welches zuvor nicht beobachtet wurde. In der Arbeit von O'Connor *et al.* [199] sind die Auftrittspotentiale der Fragmente  $\text{N}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$  und  $\text{NO}_2^+$  mit etwa 36 eV, 17 eV, 13 eV und 12 eV zusammengefasst.

Cicman *et al.* [203] untersuchten die Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}_5$  durch Anlagerung von Elektronen durch einen Elektronenstrahl im Bereich weniger meV bis 10 eV. Dabei konnten sie die Dissoziationsprodukte  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}^-$ ,  $\text{O}^-$  und  $\text{O}_2^-$  nachweisen, jedoch kein stabiles Mutterion  $\text{N}_2\text{O}_5^-$ . Dabei weist das  $\text{N}_2\text{O}_5$  einen sehr hohen Wirkungsquerschnitt für die Zersetzung durch Elektronenanlagerung auf, was darauf schließen lässt, dass sich  $\text{N}_2\text{O}_5$  leicht durch Plasmaentladungen zersetzen lässt. [203]

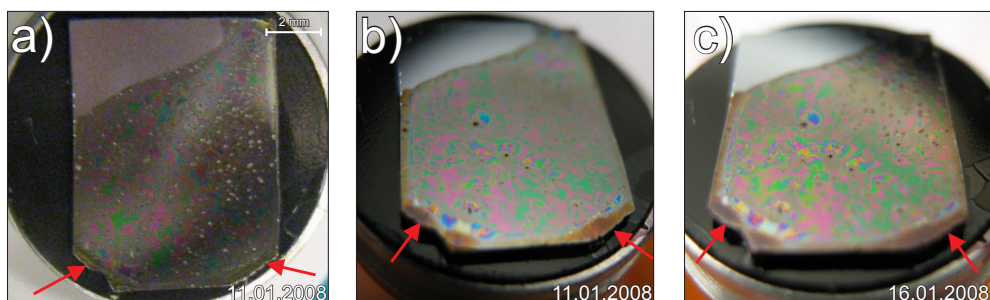
### 5.3.3. Synthese, Probenpräparation und Eigenschaften sowie erste Charakterisierung von $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ und $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

#### 5.3.3.1. Darstellung

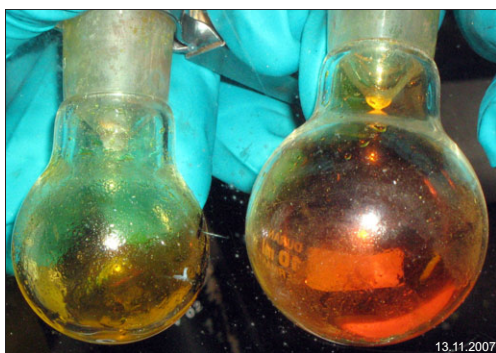
Die Synthese von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gelang durch Oxidation von elementarem Gold mit  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Bei der Synthese wird  $\text{N}_2\text{O}_5$  unter Luftausschluss bei etwa 150 K auf kleine Mengen Gold-Pulver kondensiert. Anschließend wird die Probe unter Schutzgas aufgetaut. Bei Raumtemperatur bis zu leichtem Erwärmen im Wasserbad ( $\sim 313$  K, Abb. 5.17) löst sich das Gold langsam (über mehrere Tage) auf und die rötlich klare Reaktionslösung verfärbt sich gelb. Die Beobachtung rot-brauner Gase während der Reaktion deutet zudem auf die Bildung von  $\text{NO}_2$  hin. (siehe auch [197])



Abbildung 5.17.: Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit Gold im Schlenkcolben.



**Abbildung 5.18.:** Zersetzung des Precursors (auf einer  $\text{SiO}_2$  (natürlich oxidiert)/ $\text{Si}(111)$ -Wafer-Oberfläche, Auftragung durch *Spincoating*) durch Luftinfluss. **a)** In der Glovebox; **b)** Nach kurzer Zeit an Luft; **c)** Nach mehreren Tagen an Luft. Die gelblichen Kristalle (**a**) verfärbten sich bereits nach kurzer Zeit (**b**), durch längeren Luftinfluss ergaben sich keine weiteren wesentlichen Änderungen (**c**).



**Abbildung 5.19.:** Precursurlösungen unterschiedlicher Konzentration vor dem Aufbringen auf die  $\text{SiO}_2$  (natürlich oxidiert)/ $\text{Si}(111)$ -Wafer-Oberfläche. *links:* Ansatz nach Büchner, *rechts:* höherer  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Anteil

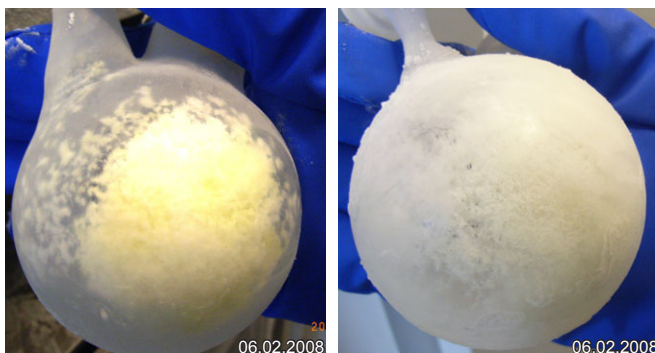
Die Reaktionslösung kann direkt als Precursurlösung eingesetzt werden. Nach vorsichtigem Einengen können aus der Lösung gelbe Kristalle gewonnen werden. Diese sind äußerst hygroskopisch und verfärben sich an Luft nach wenigen Sekunden braun, vermutlich durch die Bildung von  $\text{Au}(\text{OH})_3$  durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit [41, 197] (vgl. Abb. 5.18).

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Dissertation in Kooperation mit dem AK Wickleder zeigten, dass die Bildung von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und/oder  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  offenbar von dem Verhältnis  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{Au}$  abhängt. Eine Synthese nach den Angaben von Büchner [41] führte dabei zu  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ , eine Vergrößerung des Ansatzes bzw. eine Änderung des  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Anteils zur Variation der Viskosität des Precursors führte jedoch nicht zu  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (vgl. Abb. 5.19). Es wurden daher verschiedene Variationen der Synthese näher betrachtet.

Des Weiteren kann die Reinheit des  $\text{N}_2\text{O}_5$ , welches häufig noch etwas  $\text{N}_2\text{O}_4$  enthält, einen Einfluss haben. Das  $\text{N}_2\text{O}_5$  wird durch Dehydrierung von rauchender  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  gewonnen. Das entstehende, gasförmige Produkt wird mit stetem Strom von trockenem Sauerstoff überführt und bei  $T \approx 180 \text{ K}$  resublimiert. Die Zugabe von Ozon zum Luftstrom unterdrückt dabei die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Reines  $\text{N}_2\text{O}_5$  ergibt dabei weiße Kristalle, während gelbliche Verfärbungen auf  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Verunreinigungen hindeuten (vgl. Abb. 5.20).

Eine weitere Schwierigkeit bei der Präparation stellt neben der Hygroskopie des  $\text{N}_2\text{O}_5$  dessen Aggressivität und Flüchtigkeit dar. Aufgrund der stark oxidierenden Eigenschaften ist





**Abbildung 5.20.:**  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Kristalle bei  $T=203$  K. *Links:* Verunreinigungen mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei Überführung mit trockener Luft. *Rechts:* Reineres  $\text{N}_2\text{O}_5$  durch Verwendung von Ozon bei der Synthese.



**Abbildung 5.21.:** Glasampulle (*links*) und (*rechts*) Sublimieren von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (im Kolben) auf vorgelegtes Metall in der Glasampulle. [140]

$\text{N}_2\text{O}_5$  sehr aggressiv gegenüber oxidationsempfindlichen Materialien (z.B. Metallen und auch Kunststoffen). So zeigten sich bei der Synthese im Schlenkkolben teilweise Verunreinigungen durch zersetztes Teflon und/oder -Schliff fett, welche durch XPS-Untersuchungen nachgewiesen werden konnten. Diese resultierten aus den Teflonhähnen und/oder (Teflon-)Schliff fett, welche durch das  $\text{N}_2\text{O}_5$  angegriffen wurden. Glas ist gegenüber  $\text{N}_2\text{O}_5$  beständig, ebenso konnten keine massiven Einflüsse auf natürlich oxidierten Silizium-Wafer-Oberflächen beobachtet werden. In späteren Experimenten (siehe [140, 150]) wurden daher – nach Entwicklung von F. Gerlach – zugeschmolzene Glasampullen bei der Verwendung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  im AK Wickleder verwendet (Abb. 5.21).

### 5.3.3.2. Charakterisierung / Kristallstruktur

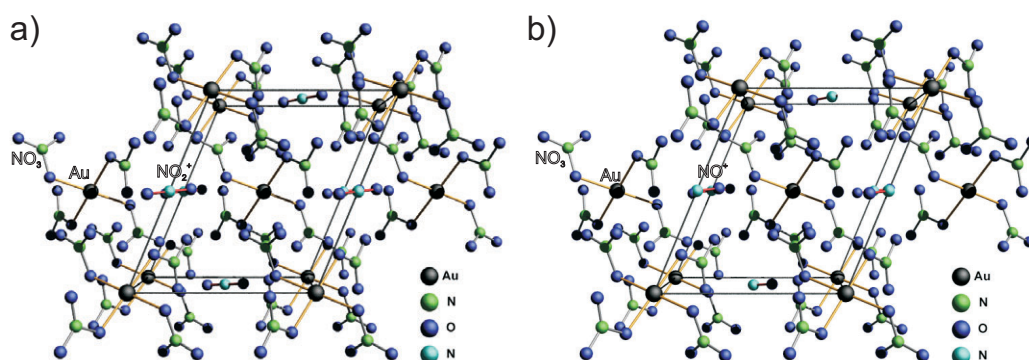
Wie schon erwähnt, wurden bei der Präparation des Precursors Ansätze mit unterschiedlicher Menge an aufsublimierten  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf das Gold verwendet. Ursprüngliches Ziel war die Präparation von Precursorlösungen unterschiedlicher Viskosität aufgrund eines unterschiedlichen Anteils an Lösemittel  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Bei den Experimenten zeigte sich jedoch bei der Analyse ein, in den folgenden Abschnitten näher betrachtetes, unterschiedliches Verhalten der so präparierten Precursoren.

Prinzipiell wurden drei unterschiedlich konzentrierte Ansätze von Gerlach präpariert. Entsprechende detaillierte Daten sind in ihrer Dissertation [140] gegeben:

- (a) **mittlerer vorgelegter Gold-Anteil:** Dieser entspricht dem Ansatz nach Büchner [41]. Entsprechende Untersuchungen von Büchner charakterisierten diesen Precursor als  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (Abb. 5.22a). Durch weitere Messungen von Gerlach konnte dies bestätigt werden.
- (b) **hoher vorgelegter Gold-Anteil:** Bei diesem Ansatz wurde ein geringerer Anteil  $\text{N}_2\text{O}_5$  im Verhältnis zum vorgelegten Gold präpariert. Der daraus resultierende Precursor weist ein unterschiedliches thermisches Verhalten im Vergleich zur Precursorlösung mit dem mittleren vorgelegten Goldanteil auf. Durch Röntgen-Strukturanalyse der Kristalle konnte dieser Precursor als  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  identifiziert werden (Abb. 5.22b).
- (c) **geringer vorgelegter Gold-Anteil:** Bei diesem Ansatz wurde ein höherer Anteil an  $\text{N}_2\text{O}_5$  im Verhältnis zum vorgelegten Gold präpariert. Das vorgelegte Gold wurde bei diesem Ansatz überraschenderweise jedoch nicht umgesetzt.

### Kristallstruktur

In der Kristallstruktur liegt das Gold, wie bei dem vorherigen Precursor  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ , als Nitrat im komplexen  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Ion vor. Als Gegenionen fungieren lineare Nitrylium-Ionen  $\text{NO}_2^+$  bzw. hantelförmige Nitrosylium-Ionen  $\text{NO}^+$ . Abb. 5.22 zeigt die jeweiligen Kristallstrukturen. [41, 193, 197]



**Abbildung 5.22.:** Perspektivische Darstellung der Kristallstrukturen von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (a, links) und  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (b, rechts) in Richtung [010] [41, 193, 197]

### 5.3.3.3. Anmerkungen zur Synthese

Die gleichbleibende und reproduzierbare Synthese der Precursoren stellte sich im Verlauf der Arbeit als komplexer Faktor dar. Dadurch bedingt wurden die Syntheseparameter der Precursoren im Rahmen dieser Arbeit und der Arbeit von Gerlach [140] variiert und optimiert. Dennoch ließen sich trotz scheinbar vergleichbarer Parameter teilweise keine Produkte gewinnen. Aufgrund der je nach Bedingungen mehrere Tage bis Wochen andauernden Reaktion war dies im jeweiligen Fall jedoch nicht direkt ersichtlich. Letztendlich führten daher nur wenige Ansätze



zu den gewünschten Produkten bzw. zu einer Umsetzung. Eine definierte Untersuchung von Konzentrationsreihen scheiterte an dem überraschenden Ergebnis unterschiedlicher Syntheseprodukte bei variiertem Konzentration (siehe Abschnitt 5.3.3.2).

Als mögliche Ursachen sind verschiedene Schwierigkeiten bei der Synthese zu nennen, beispielsweise die Zusammensetzung des verwendeten  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Eine genaue Aussage über die Zusammensetzung des jeweils verwendeten  $\text{N}_2\text{O}_5$  war nicht möglich. Die Beurteilung erfolgte rein visuell, da eine Analyse mit den vorhandenen Mess- und Analysemethoden aufgrund der hohen Volatilität nicht möglich war (vgl. bspw. Anhang A.8.1). Die hohe Volatilität des bei der Reaktion eingesetzten  $\text{N}_2\text{O}_5$  machte es zudem schwierig exakte Verhältnisse der eingesetzten Menge an Distickstoffpentoxid im Vergleich zum vorgelegten Gold zu realisieren, da eine definierte Einwaage vor der Reaktion oder ein Wägen nach der Sublimation nicht exakt war. Ein Entweichen des  $\text{N}_2\text{O}_5$  durch die Schliffe konnte im späteren Verlauf von Gerlach [140] durch den Einsatz der Glasampullen minimiert werden, ebenso wie Reaktionen mit den Schliffetten. Des Weiteren können die komplexen Gleichgewichtsbeziehungen des  $\text{N}_2\text{O}_5$  und dessen Zersetzungs- und Reaktionsprodukten (vgl. Abschnitt 5.3.2.4 und 5.3.2.2) eine Ursache für die Problematik bei der Reproduzierbarkeit sein. Die deutlich rötliche Verfärbung der Flüssigkeit bei der Reaktion als auch der Umstand, dass der Siedepunkt von  $\text{N}_2\text{O}_5$  nach Literatur (vgl. Kapitel 5.3.2) oberhalb des Sublimationspunktes von etwa 305 K liegt und dennoch eine Flüssigkeit vorliegt, deuten daraufhin, dass es sich bei der Flüssigkeit nicht um reines  $\text{N}_2\text{O}_5$  handelt, sondern dass Anteile an  $\text{NO}_2$  (rot) aus der teilweisen Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}_5$  in der Lösung vorliegen (vgl. Abschnitt 5.3.2, Gleichung (5.2) und (5.3)).  $\text{N}_2\text{O}_5$  zersetzt sich in der Gasphase (unter Lichteinfluss) schnell. Dadurch in der Gasphase gebildetes  $\text{NO}_2$  kann sich im  $\text{N}_2\text{O}_5$  lösen (rötliche Färbung der Lösung).  $\text{NO}_2$  liegt – wie bereits in Abschnitt 5.3.2.2 erläutert – im temperaturabhängigen Gleichgewicht zu seinem Dimer  $\text{N}_2\text{O}_4$  vor. Bei dem Reaktionsmittel handelt es sich daher vermutlich um ein komplexes Gemisch aus  $\text{N}_2\text{O}_5$  und dessen Zersetzungsprodukten, wobei Anteile an  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  die verschiedenen Reaktionskanäle beeinflussen können. Bereits geringe Unterschiede (bspw. Gasvolumen über der Flüssigkeit, Temperatur, Druck, Zersetzung durch Lichteinfluss, Reaktionsdauer, Vermischungsgeschwindigkeit) könnten somit einen Einfluss auf die empfindlichen Bedingungen zur Bildung der Gold-Verbindungen haben.

#### 5.3.3.4. Eigenschaften der Precursorlösungen

Wie in Abschnitt 5.3.2 erläutert liegt der Sublimationspunkt des  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei Normaldruck mit 305,55 K unterhalb der Schmelztemperatur.  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Kristalle schmelzen unter Druck (nach [166] nicht näher angegeben, vermutlich Dampfdruck im geschlossenen Gefäß) bei 314 K. Dennoch ergaben sich bei der Synthese bei Raumtemperatur (295-298 K) stabile Reaktions-Lösungen der  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Verbindungen, welche als Precursorlösungen eingesetzt wurden (vgl. Abb. 5.19).

Die Ursache der Bildung dieser flüssigen Phase bei Raumtemperatur liegt daher wahrscheinlich in kolligativen Effekten durch Verunreinigungen des  $N_2O_5$  begründet. So führen kolligative Effekte üblicherweise zu einer Schmelzpunktsabsenkung und Siedepunktserhöhung von Flüssigkeiten. Dies könnte im vorliegenden Fall zu einer ausreichenden Schmelzpunktsabsenkung durch die Anwesenheit einer ausreichend konzentrierten, gelösten Gold-Verbindung führen. Im vorliegenden Fall wird diese These auch durch die Beobachtungen bei den unterschiedlich konzentrierten Gold-Precursorlösungen gestützt. So verdampft die Flüssigkeit einer weniger konzentrierten Precursorlösung deutlich stärker. In Abb. 5.19 ist über der niedriger konzentrierten Precursorlösung eine deutlich  $NO_2$ -haltige Gas-Phase (rötliche Gase) zu beobachten, welche vermutlich aus der Zersetzung des  $N_2O_5$  nach Gl. (5.3a) resultiert. Über der nahezu gesättigten, gelben Precursorlösung sind dagegen keine rötlichen  $NO_2$ -Gase zu erkennen.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung der bei Raumtemperatur stabilen flüssigen Phase könnte auf Verunreinigungen mit  $HNO_3$  zurückzuführen sein, welches durch Reaktion mit Feuchtigkeit gebildet wird. Dies sollte im vorliegenden Fall jedoch ebenfalls Einfluss auf die Gold-Kristalle haben, welche durch Feuchtigkeit braun werden. Es konnten in den Experimenten jedoch gelbliche, kristalline Strukturen gewonnen werden (vgl. z.B. Abb. 5.18 links). Der Einfluss Feuchtigkeit ist daher eher auszuschließen.

Eine dritte Möglichkeit wären Verunreinigungen mit  $N_2O_4$ .  $N_2O_4$  kann infolge der Zersetzung von  $N_2O_5$  entstehen (siehe oben, Abschnitt 5.3.3.4) oder bereits als Verunreinigung im synthetisierten kristallinen  $N_2O_5$  vorliegen (siehe Abschnitt 5.3.3.1 und Abb. 5.20). Dabei sollten bei Raumtemperatur deutlich rötliche  $NO_2$ -Gase über der Precursorlösung zu beobachten sein, was jedoch nicht immer gegeben war (vgl. Abb. 5.19 rechts).

Zur weiteren Charakterisierung wurden thermische Analysen der Precursorlösungen durchgeführt (siehe Anhang A.8.2). Aufgrund der gegebenen hohen Flüchtigkeit des Lösemittels  $N_2O_5$  und des komplexen Verhaltens konnten anhand der DSC-Messungen jedoch keine zweifelsfreien Aussagen des Zersetzungsverhaltens der Precursor-Lösungen erhalten werden. Von weitergehenden thermischen Analysen der Precursorlösungen wurde wegen nicht zu erwartender weiterer Erkenntnisse abgesehen.

### 5.3.3.5. Probenpräparation

Die Probenpräparation der Precursoren erfolgte aufgrund ihrer Empfindlichkeit in der Glovebox. Für die UHV-Experimente wurden dort die Precursorlösungen im  $\mu l$ -Bereich mit einer Eppendorf-Pipette auf die Si-Wafer-Substrate aufgetropft (*DropCast*). In späteren Experimenten wurden zudem durch *Spincoating* dünne Precursorfilme erzeugt.

Nach dem Abdampfen der Lösung in der Glovebox (aufgrund des Dampfdruckes des Lösemittels) wurden die mit kristallinen Strukturen bedeckten Wafer-Proben noch in der Glovebox auf dem Probenschlitten und Probenhalter der UHV-Anlage montiert und in den Schleusen-„Transport-Koffer“ der UHV-Anlage eingeladen. Von dort wurden die Proben unter der Glovebox-

Atmosphäre zur UHV-Anlage transportiert. Anschließend wurde der Proben-transport-Koffer auf die Schleuse montiert, evakuiert und die Probe mittels des Transfermechanismus in den Analyse-Bereich überführt.

Weitergehende Experimente zur Darstellung definierter dünner Precursorenfilme durch *in-situ*-Umsetzung definierter Gold-Filme auf der natürlich oxidierten Si-Waferoberfläche konnten zeigen, dass die Umsetzung eines Gold-Filmes auf der Si-Wafer-Oberfläche mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  prinzipiell möglich ist (siehe Anhang A.9). Eine auf diesem Weg zu realisierte Herstellung dünner Precursor-Filme wirft jedoch verschiedene neue Probleme auf: (a) Durch die Behandlung mit dem  $\text{N}_2\text{O}_5$  wird die Goldschicht gelöst und kann abgewaschen werden. Entsprechend führt das Eintauchen in  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu einem Entfernen des Goldes von der Oberfläche. (b) Durch die Auftragung eines dünnen  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Films auf die Oberfläche kann ein Abwaschen des Goldes vermieden werden. Allerdings führt die hohe Flüchtigkeit als auch Aggressivität des  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu Problemen. Entsprechende Aufbauten müssen mit oxidationsstabilen Komponenten konstruiert werden, wobei die Experimente zeigen, dass selbst chemisch weitgehend inerte Fluorkohlenwasserstoffe – wie Viton – vom  $\text{N}_2\text{O}_5$  angegriffen werden können.



## KAPITEL 6.:

# Zersetzungsverhalten des Nitrosylium-Tetranitratoaurat-Precursors NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

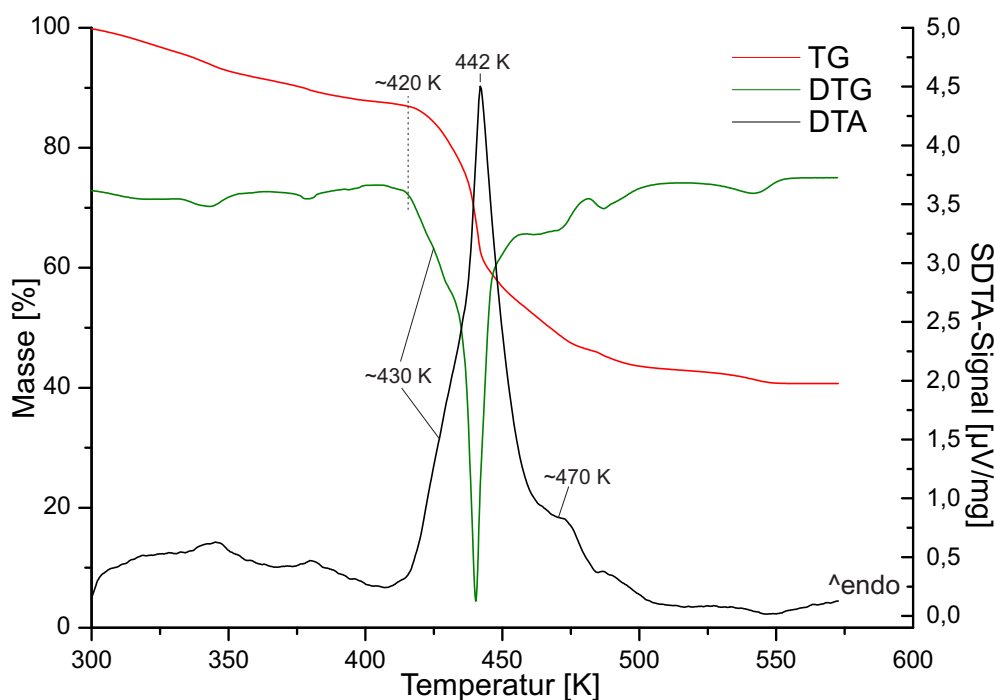
In diesem Kapitel wird das Zersetzungsverhalten des Stickoxid-Tetranitratoaurat-Precursors Nitrosylium-Tetranitratoaurat NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] analysiert. Zunächst wird die thermische Zersetzung des kristallinen Precursors unter Atmosphärendruck betrachtet (TG/DTA, DSC). Anschließend erfolgt die Analyse des Zersetzungsverhaltens des – auf ein natürlich oxidiertes Si-Wafersubstrat aufgebracht – Precursors im Vakuum (TDS, XPS).

Wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben unterschied sich die Synthese der untersuchten Stickoxid-Tetranitratoaurat-Precursoren NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] bzw. NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] lediglich in der Konzentration des vorgelegten Goldes im Verhältnis zum Reaktionsmittel N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die im folgenden Abschnitt 6.1 diskutierten Daten zeigen Messungen von Kristallen aus einer Reaktionslösung mit hohem vorgelegten Goldanteil, bei der es sich nach Röntgen-Strukturanalyse von Gerlach [140] um NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] handelt. Die in Abschnitt 6.2 diskutierten Daten zeigen Messungen von mittels *DropCast* oder *Spincoating* auf eine natürlich oxidierte Silizium-Waferoberfläche SiO<sub>2</sub>(amorph)/Si(111) aufgetragenen Precursorbeschichtungen aus einer entsprechenden Precursorlösung. Die Precursorlösungen entsprechen den Reaktionslösungen.

### 6.1. Thermische Zersetzung von kristallinem NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] unter Atmosphärendruck

#### 6.1.1. TG/DTA: NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

Abbildung 6.1 zeigt die gravimetrische (TG/DTG) sowie simultane differenzthermische Analyse (DTA) der thermischen Zersetzung des von Gerlach [140] synthetisierten NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. Die Messungen wurden im Rahmen des gemeinsamen Projektes im Rahmen der Dissertation



**Abbildung 6.1.:** TG/DTG(rot/grün)- und DTA(schwarz)-Kurven der thermischen Zersetzung von kristallinem  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (Einwaage: 10 mg; Heizrate: 5 K/min; Gasstrom:  $\text{N}_2$  70 ml/min).

von Gerlach [140] durchgeführt. Eine erste Auswertung der thermischen Zersetzung des kristallinen  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  ist in [140] gegeben. Nach Gerlach [140] zersetzt sich kristallines  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  hauptsächlich in einem deutlichen Zersetzungsschritt zu elementarem Gold. Die vorliegenden Daten zeigen eine deutlich unterschiedliche thermische Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  im Vergleich zur komplexen, mehrstufigen Zersetzung des im folgenden Kapitel 7.1 diskutierten chemisch ähnlichen  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ .

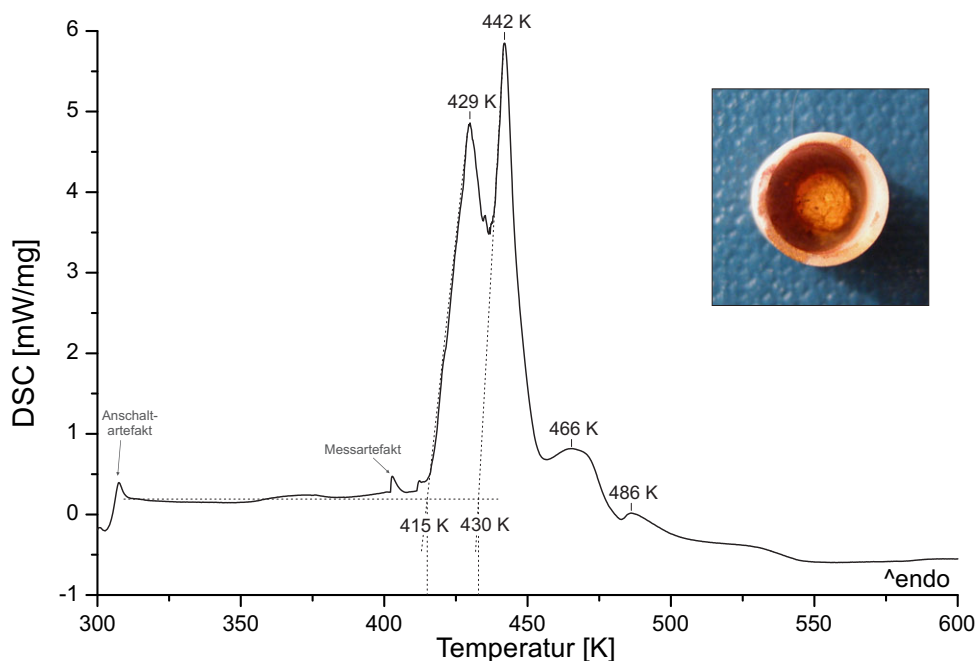
Die Zersetzung beginnt hier bei höheren Temperaturen ab etwa 420 K und erfolgt nahezu in einem Schritt (vgl. Abbildung 6.1). Dies ist besonders deutlich anhand der DTG-Kurve (grün) – der ersten Ableitung der TG-Kurve – zu erkennen. Die DTA-Kurve zeigt ein deutlich endothermes Signal mit einem Maximum bei 442 K.

Des Weiteren ist in der DTA-Kurve (schwarz) im abfallenden endothermen Signal bei etwa 470 K eine breite Schulter zu beobachten, welche auf eine weitere Stufe hindeuten kann. Darüber hinaus deutet sich möglicherweise ein drittes Signal in der DTG- und DTA-Kurve bei etwa 430 K an. Der geringe kontinuierliche Masseverlust der thermogravimetrischen Kurve (rot) vor dem deutlichen Beginn der Zersetzung ab etwa 420 K kann zudem auf leichte Ausgasungen der Probe hinweisen.

Der ermittelte Gesamtmasseverlust des thermischen Abbaus des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  von etwa 58% (vgl. TG-Kurve, rot) entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit dem berechneten Masseverlust von 58,5% für die Zersetzung zu elementarem Gold. Untersuchungen des Zersetzungsrückstan-

des mittels EDX und Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) von Gerlach bestätigen, dass es sich entsprechend der Analyse um reines Gold handelt [140]. Die thermische Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  führt damit zu elementarem Gold.

### 6.1.2. DSC: $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$



**Abbildung 6.2.:** DSC-Kurven der thermischen Zersetzung von kristallinem  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (Einwaage: 7 mg; Heizrate: 5 K/min; Gasstrom:  $\text{N}_2$  100 ml/min). Inlet: Zersetzungsrückstand in Korundtiegel (weiß).

Abbildung 6.2 zeigt den dynamischen Wärmestromdifferenz-Verlauf der thermischen Zersetzung des kristallinen  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Wie schon bei den TG/DTA-Messungen festgestellt, beginnt die Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  ab etwa 420 K und endet bei etwa 500 K. Im Vergleich zur TG/DTA-Analyse sind die verschiedenen Maxima deutlich aufgelöst. Es werden zwei deutliche endotherme Zersetzungs-Maxima im Bereich zwischen 415 und 450 K beobachtet. Die extrapolierte Anfangstemperatur des ersten Maximums bei  $T_p=429$  K beträgt etwa  $T_e=414$  K, die des zweiten Maximums bei  $T_p=442$  K etwa  $T_e=430$  K. Von etwa 455 bis 480 K ist ein drittes endothermes Signal zu beobachten (Maximum  $T_p \approx 466$  K), welches im Vergleich zu den beiden ersten Signalen jedoch kein scharfes Maximum zeigt. Ein viertes endothermes Zersetzungssignal ist möglicherweise im Bereich von etwa 480 bis 495 K gegeben, mit einem schwach ausgeprägten Maximum bei  $T_p=486$  K.

### 6.1.3. Diskussion

Offensichtlich erfolgt die Zersetzung des kristallinen  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors ab etwa 420 bis 450 K in zwei relativ nahe beieinander liegenden Zersetzungsschritten, wobei der Precursor in diesen beiden Stufen seinen hauptsächlichen Masseverlust aufweist. Anschließend folgt eine weitere Zersetzung ab etwa 450 bis 480 K, welche jedoch einen deutlich geringeren, fast linearen Masseverlust zeigt. Möglicherweise handelt es sich bei letzterem auch um mehrere, nicht weiter aufgelöste Zersetzungsschritte, wobei eine unterschiedliche Zersetzungskinetik gebildeter Zwischenprodukte ebenfalls eine Rolle spielen kann. Ab etwa 480 K ist möglicherweise noch ein weiterer Zersetzungsschritt gegeben, welcher jedoch einen nur noch sehr schwachen, kaum auflösbaren Masseverlust aufweist. Tabelle 6.1 fasst die Ergebnisse zusammen.

Bezeichnung	$T_{\text{Beginn}}$ [K]	$T_{\text{max}}$ [K]	$T_{\text{Ende}}$ [K]	Intensität
1. Stufe	~420	~430	–	++++++
2. Stufe	~430	~440	~450	+++++++
3. Stufe	~450	~465	~480	++
4. Stufe	~480	~485	~500	+

**Tabelle 6.1.:** Aus den TG/DTA- und DSC-Analysen abgeleitete Zersetzungsstufen des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ .



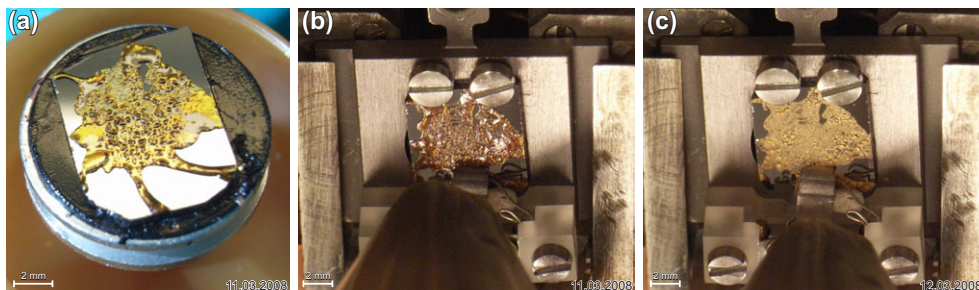
## 6.2. Thermische Zersetzung von Nitrosylium-Tetranitratourat $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ im UHV

Mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) konnte die thermisch induzierte Zersetzung und Desorption der Precursoren in die Gasphase auf natürlich oxidierten Si(111)-Wafeln massenspektroskopisch verfolgt werden. Die ermittelten Daten können mit den thermoanalytischen Ergebnissen (TG, DTA, DSC) korreliert werden. Mittels XPS wurden die chemischen Bindungseigenschaften als auch die chem. Zusammensetzung der Precursoren auf der  $\text{SiO}_2$ (amorph)/Si(111)-Oberfläche in Abhängigkeit zur Oberflächentemperatur analysiert.

Die untersuchten Proben wurden zunächst, wie bereits kurz in Abschnitt 5.3.3.5 erläutert, vorbereitet: Eine in der Glovebox mittels *DropCast* bzw. *Spincoating* auf die  $\text{SiO}_2$ (amorph)/Si(111)-Waferoberfläche aufgebraute Precursorbeschichtung aus einer entsprechenden Precursor-Lösung wurde ohne Luft-Kontakt in die UHV-Anlage eingebracht. Spätestens beim Einschleusen der Probe in das UHV (Druck  $<10^{-9}$  hPa) wurde die Precursorbeschichtung entgast. Aufgrund des Dampfdruckes des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  sollte dieses dabei vollständig entfernt sein, so dass der reine Precursor auf der Oberfläche vorlag.

### 6.2.1. TDS-Analyse des $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

#### Betrachtung zum Ausgangs- und Endzustand vor und nach der TDS-Analyse



**Abbildung 6.3.:**  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer. Links (a): nach *Spincoating* in *Glovebox*<sup>\*1</sup>; Mitte (b): vor TDS-Messung im UHV<sup>\*1</sup>; Rechts (c): nach TDS-Messung bis 623 K im UHV.

<sup>\*1</sup> Leicht unterschiedliche Farbgebung des Precursors auf den zwei Bildern vor der thermischen Zersetzung durch die unterschiedliche Beleuchtung.

Abbildung 6.3 zeigt den per *Spincoating* auf einen  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer-Substrat aufgetragenen  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor in der *Glovebox* (a) sowie in der UHV-Anlage direkt vor (b) und nach (c) der thermischen Zersetzung. Die Precursor-Lösung war sehr zähflüssig und kristallisierte frühzeitig während des *Spincoatings* auf der Waferoberfläche aus (Abb. 6.3a). Nach der thermischen Zersetzung (Abb. 6.3c) ist der zunächst visuell kristallin erscheinende Precursor (a,b) zu metallischem Gold (c) zersetzt worden. Dies wird – wie in Abschnitt 6.2.2.1 noch

gezeigt – durch XPS-Analysen vor und nach der thermischen Zersetzung bestätigt (Abb. 6.6, Tabelle 6.4).

### TDS-Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte

Die thermische Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors führt – unter Freisetzung von gasförmigen Produkten – zu elementarem Gold. Unter Berücksichtigung der chemischen Struktur des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  lässt sich ableiten, dass bei der massenspektroskopischen Analyse der gasförmigen thermischen Zersetzungsprodukte die Fragmente  $\text{NO}_3$  (m: 62 u),  $\text{NO}_2$  (m: 46 u),  $\text{O}_2$  (m: 32 u),  $\text{NO}$  (m: 30 u),  $\text{N}_2$  (m: 28 u),  $\text{N}$  (m: 14 u) und  $\text{O}$  (m: 16 u) zu erwarten sind. Aufgrund der Hygroskopie des Precursors sind zudem Ionensignale von sorbiertem Wasser denkbar. Des Weiteren zeigten XPS-Analysen einen Anteil an Kohlenwasserstoffen auf den Precursoroberflächen. Daher wurden ebenfalls einige kohlenstoffhaltige Massensignale betrachtet. Tabelle 6.2 fasst die verfolgten Massensignale sowie die hier möglichen Fragmente zusammen.

Fragment	Fragmentmasse
C	12
N, $\text{CH}_2$	14
O, $\text{NH}_2$	16
$\text{H}_2\text{O}$	18
$\text{N}_2$ , CO, $\text{C}_2\text{H}_4$	28
NO, $\text{CH}_2\text{O}$	30
$\text{O}_2$	32
$\text{CO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$	44
$\text{NO}_2$	46
$\text{NO}_3$	62

**Tabelle 6.2.:** Wahrscheinliche Fragmente und entsprechende per TDS verfolgte Massen.

Abbildung 6.4 zeigt die mittels TDS (siehe Abschnitt 2.2.1) aufgezeichneten temperaturabhängigen Ionenintensitäten der thermisch induzierten Zersetzung und Desorption von  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Die jeweiligen Intensitäten hängen dabei von den Ionisierungs- und Rekombinationsswahrscheinlichkeiten sowie den entsprechenden Partialdrücken (Matrix-Effekt) in Abhängigkeit der Ionisierungsparameter ab (vgl. Abschnitt 2.2.1.3).

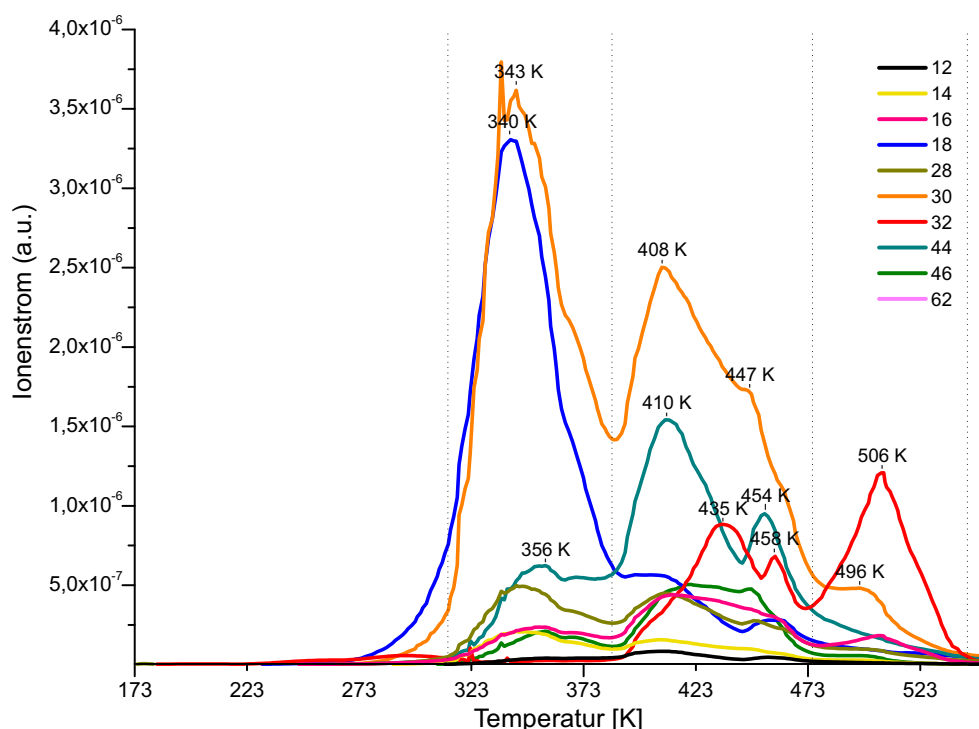
Eine erste Analyse des TD-Spektrums (Abb. 6.4) zeigt, dass die Zersetzung und Desorption des Precursors einem komplexen mehrstufigen Prozess unterliegt. Die Ionenintensität wird dabei je nach Temperatur hauptsächlich durch Ionensignale der Massen 30, 18, 44 und 32 dominiert. In einem ersten Schritt werden zunächst hauptsächlich Ionensignale der Massen 30 und 18 beobachtet (entsprechende Maxima bei etwa 340 K). Nachfolgend werden hauptsächlich Ionen der Massen 30 und 44 sowie 32 detektiert. Die weiteren betrachteten Ionen (m/z: 12, 14, 16, 46, 62) weisen dagegen eine deutlich geringe Intensität auf und sind anhand des relativen Intensitätsverlaufs nach Abb. 6.4 nur schwer zu verfolgen. Für eine detaillierte Analyse sind die

temperaturabhängigen Verläufe der verfolgten Massen daher in Abb. 6.5 noch einmal einzeln auf das jeweilige Maximum skaliert normalisiert dargestellt.

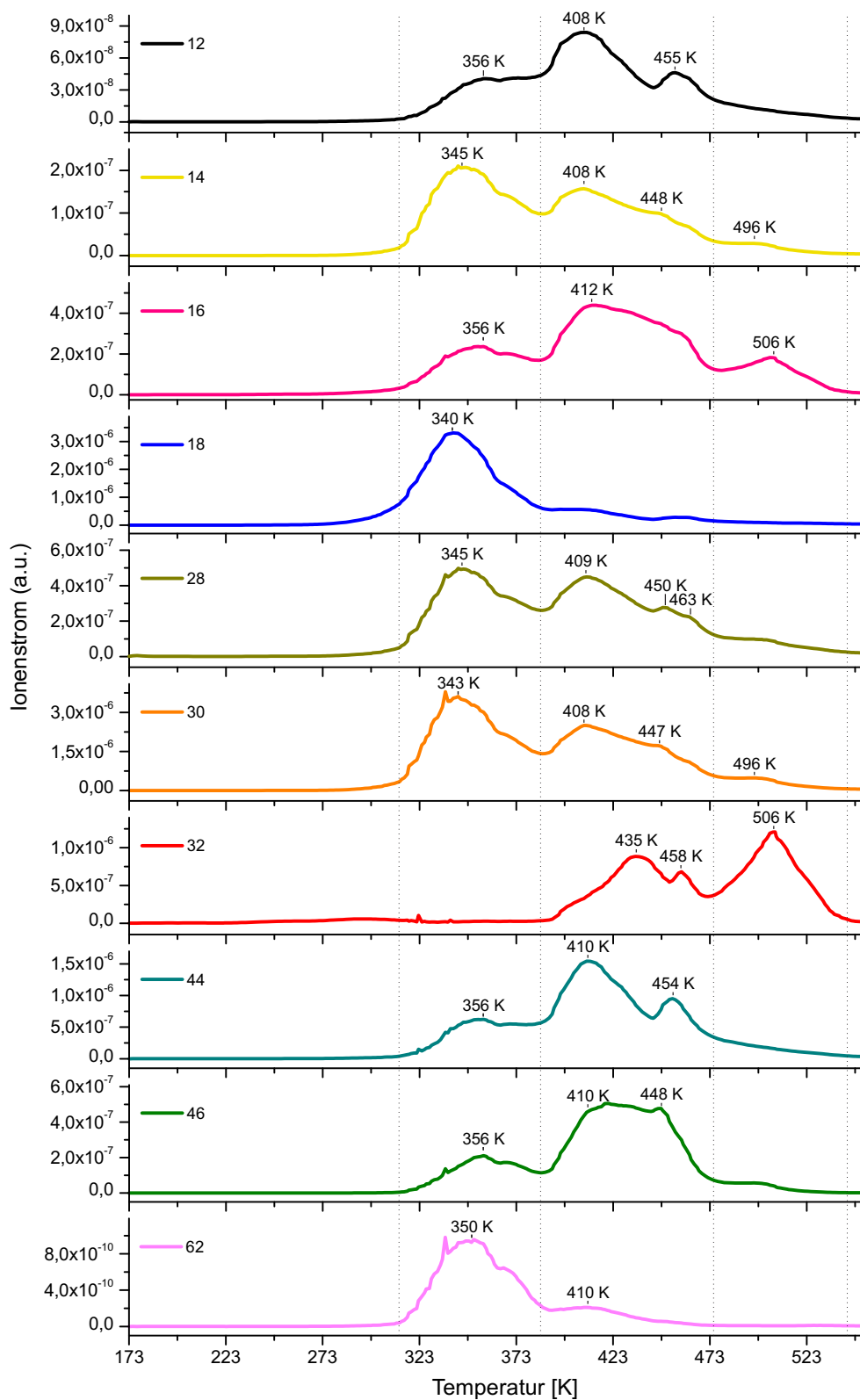
### Zuordnung der Ionenmassen

Die Masse 18 ist der Desorption von Wasser zuzuordnen. Die erwartete Fragmentierung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle lässt zudem vermuten, dass ein Teil der Intensität der Masse 16 entsprechenden O-Fragmenten des  $\text{H}_2\text{O}$  zuzuordnen sind. Ähnlich intensive Desorptionssignale von Wasser wurden ebenfalls bei Referenzmessungen an Silizium-Wafersubstraten beobachtet (vgl. Kapitel 4.3.2.2 und Kapitel 4.3.3).

Die Masse 30 ist wahrscheinlich NO-Fragmenten zuzuordnen. Dies bestätigt die Masse 14 (vmtl. hauptsächlich N), die einen ähnlichen Verlauf wie Masse 30 zeigt. Ebenfalls wird ein Teil der bei Masse 16 zu beobachtenden Intensität entsprechenden O-Fragmenten des NO zuzuordnen sein. Die Masse 28 zeigt ebenfalls einen ähnlichen Verlauf zur Masse 14 (vmtl. hauptsächlich N) als auch zur Masse 30 (NO) und ist daher auf denselben Ursprung wie die Massen 30 und 14 zurückzuführen. Da die Masse 12 (C) einen deutlich anderen Verlauf und eine wesentlich geringere Intensität zeigt, ist das Signal der Masse 28 daher scheinbar hauptsächlich  $\text{N}_2$  und



**Abbildung 6.4.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der gasförmigen Produkte der temperaturprogrammierten Zersetzung und Desorption von  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12, 14, 16, 18, 28, 30, 32, 44, 46, 62).



**Abbildung 6.5.:** Normalisiert dargestellte Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der temperaturprogrammierten Zersetzung und Desorption von  $NO[Au(NO_3)_4]$  (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 ( $H_2O$ ), 28 ( $N_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $O_2$ ), 44 ( $N_2O$ ,  $CO_2$ ), 46 ( $NO_2$ ), 62 ( $NO_3$ )).

nicht CO zuzuordnen. Wahrscheinlicher Ursprung dieser ähnlich verlaufenden Massensignale 14, 28 und 30 sind die gasförmigen Zersetzungsprodukte des stickoxidhaltigen Precursors.

Aufgrund der Struktur des Precursors sind als gasförmige Zersetzungsprodukte die Moleküle NO (Masse 30), NO<sub>2</sub> (Masse 46) und NO<sub>3</sub> (Masse 62) denkbar. Die detektierte Signalintensität entsprechender Ionen der Masse 62 ist dabei sehr gering, der Verlauf weist ein Maximum hauptsächlich bei etwa 350 K auf. Die NO<sub>2</sub> zuzuordnende Ionenmasse 46 ist um mehrere Größenordnungen intensiver und weist hauptsächlich Intensität im Bereich von etwa 390 bis 470 K auf. Das NO-Ionen zuzuordnende Massensignal 30 weist die höchste Intensität auf und zeigt ein erstes intensives Signal bei einem Maximum von 343 K sowie weitere hohe Intensität im Bereich von etwa 380 bis 475 K. Die detektierten NO-Ionen können dabei als direkte Folge der thermischen Zersetzung des Precursors gebildet werden, als auch Fragmentierungsprodukte höhermolekularer Stickoxide (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, mglw. Lösemittelreste N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) infolge der Stoßionisierung im Massenspektrometer sein.

Die Masse 32 ist O<sub>2</sub>-Ionen zuzuordnen. Der temperaturabhängige Verlauf zeigt ein intensives Maximum bei 506 K. Ein vergleichbares Signal wird auch bei der Masse 16 (O) beobachtet. Die ansonsten bei Masse 16 zu beobachtenden temperaturabhängigen Signale sind wahrscheinlich auf die Fragmentierung weiterer vorhandener sauerstoffhaltiger Moleküle (NO, H<sub>2</sub>O) zurückzuführen.

Bei Masse 44 sind aufgrund der vorhandenen Atome C, O und N beispielsweise die Fragmente CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>NO, N<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> denkbar. Die Wahrscheinlichkeit der Kombination hängt neben der Stabilität entsprechender Fragmente zudem von der Kombinationswahrscheinlichkeit ab. Ein entsprechendes Zusammentreffen vieler verschiedener Fragmente ist relativ unwahrscheinlich. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Teilchen und Intensitäten sind daher die Fragmente N<sub>2</sub>O aus dem Precursor und CO<sub>2</sub> durch Oxidation von vorhandenen sorbierten Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich. Zudem wäre ein kleiner Anteil an C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Fragmenten, sowie C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O durch Kombination mit O und CH<sub>2</sub>NO durch Kombination mit vorhandenem NO denkbar. Der temperaturabhängige Verlauf zeigt eine hohe Ähnlichkeit zum Verlauf der Masse 12 (C), daher handelt es sich vmtl. hauptsächlich um CO<sub>2</sub>.

### Zersetzungsschritte

Wie anhand von Abb. 6.4 und 6.5 zu erkennen ist, gliedert sich die Zersetzung grob in einen dreistufigen Prozess (gestrichelte Linien). Im ersten Schritt ab etwa 310 K bis etwa 380 K werden, wie schon erwähnt, zunächst hauptsächlich die Massen 30 (NO) und 18 (H<sub>2</sub>O) beobachtet. Ebenfalls zeigt die Masse 62 (NO<sub>3</sub>) ein deutliches Maximum. Der zweite Bereich ab etwa 380 K bis 475 K zeigt einen deutlich unterschiedlichen und komplexeren mehrstufigen thermischen Zersetzungs- und Desorptionsverlauf. Zunächst werden bei allen verfolgten Signalen (Stickoxide, CO<sub>2</sub>) bis auf die Massen 18 (H<sub>2</sub>O), 32 (O<sub>2</sub>) und 62 (NO<sub>3</sub>) intensive Signale bei etwa 410 K beobachtet. Die Masse 32 (O<sub>2</sub>) zeigt in diesem Bereich bei 435 K und 458 K Signale. Stickoxiden

Bezeichnung	Temperaturbereich [K]	Fragmente [eV]	Maxima [K]
Bereich 1	310 K – 380 K	Wasser	340
		Stickoxide (NO, NO <sub>3</sub> , N, O, N <sub>2</sub> )	340-360
Bereich 2	380 K – 475 K	Stickoxide-1 (NO, NO <sub>2</sub> , N, O, N <sub>2</sub> )	~410
		Kohlendioxid-1 (CO <sub>2</sub> , C, O)	~410
		O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> , O)	435
		Stickoxide-2 (NO, NO <sub>2</sub> , N, O, N <sub>2</sub> )	~450
		Kohlendioxid-2 (CO <sub>2</sub> , C, O)	455
		O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> , O)	458
Bereich 3	475K – 550 K	O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> , O)	506

**Tabelle 6.3.:** Zusammenfassung der beobachteten TDS-Signale.

NO<sub>2</sub> und NO zuzuordnende Signale sind in Maxima bei 448-450 K zu beobachten (Massen: 14, 28, 30, 46), CO<sub>2</sub> zuzuordnende Maxima bei etwa 454-455 K (Massen: 44, 12). Der dritte und abschließende Schritt ab etwa 375 bis 550 K zeigt die Desorption von O<sub>2</sub> mit einem Maximum bei 506 K.

Daraus lässt sich ableiten, dass im ersten Bereich ab etwa 310 K bis 380 K zunächst die Stickoxide NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und NO desorbieren, sowie Wasser. Im zweiten Bereich von etwa 380 K bis 475 K wird dagegen kaum NO<sub>3</sub> beobachtet, sondern hauptsächlich NO<sub>2</sub> und NO. Zudem desorbiert auch CO<sub>2</sub>. Der dritte Bereich ab etwa 475 bis 550 K zeigt nur noch einen geringen Anteil an Stickoxiden (NO) und nahezu ausschließlich die Desorption von O<sub>2</sub>. Scheinbar wird daher eine oxidische Zwischenstufe bei der Zersetzung des Precursors gebildet, welche erst bei höheren Temperaturen den Sauerstoff freisetzt. Tabelle 6.3 fasst die Daten zusammen.

Dieses Verhalten – unter anderem auch im Bezug auf das nachfolgende Desorptionsmaximum von O<sub>2</sub> bei etwa 505-530 K – bestätigen auch weitere TDS-Analysen des Nitrosylium-Tetranitratourat-Precursors NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (siehe bspw. Anhang Abb. A.77/A.78, Desorptionsmaximum(O<sub>2</sub>)=526 K). Vor allem das nachfolgende Desorptionsmaximum von O<sub>2</sub> bei etwa 505-530 K ist im Vergleich zu dem im nachfolgenden Kapitel 7.2.1 betrachteten Nitrylium-Tetranitratourat-Precursor (NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]) von Interesse. Beim NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] wird im Gegensatz zum hier diskutierten NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor kein nachfolgendes O<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum beobachtet. Somit sei bereits an dieser Stelle auf die deutlichen Unterschiede des Zersetzungsverhaltens dieser beiden ähnlich synthetisierten Precursoren hingewiesen (näheres siehe folgendes Kapitel 7.2.1).

## 6.2.2. XPS-Analyse des $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

In diesem Kapitel erfolgt die Diskussion temperaturabhängig aufgezeichneter XP-Spektren zur weiteren Aufklärung des thermischen Zersetzungsverhaltens des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors. Bei den temperaturabhängig aufgezeichneten XP-Spektren konnten z.T. Probenaufladungsphänomene (siehe Abschnitt 6.2.2.2) als auch synthesebedingte Verunreinigungen des Precursors (siehe Anhang A.10.1.2) beobachtet werden. Zunächst wird daher der Ausgangs- und Endzustand des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors anhand einer XPS-Analyse ohne signifikante Aufladungsprobleme erläutert. Nachfolgend erfolgt die Diskussion des Zersetzungsverhaltens anhand der temperaturabhängig aufgezeichneten XP-Spektren, unter Berücksichtigung der bei der entsprechenden Messung gegebenen Problematiken.

### 6.2.2.1. Au 4f-XP-Spektren des Ausgangs- und Endzustandes der thermischen Zersetzung

Abb. 6.6 zeigt die XP-Detailspektren des Au 4f-Signalebereiches des mittels TDS-Analyse untersuchten  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors (siehe vorheriges Kapitel 6.2.1) direkt nach dem Einschleusen in das UHV (oben), sowie nach der thermischen Behandlung bis 623 K (unten). Die Anpassung der Spin-Bahn-gekoppelten Au 4f-XP-Signale wurde mit den bei den Referenzuntersuchungen (siehe Kapitel 4) ermittelten Singalparametern <sup>\*1</sup> durchgeführt. Tabelle 6.4 gibt die zugehörigen Daten.

Wie noch in Kapitel 7.3 gezeigt wird, können sich die Precursoren bereits infolge der Bestrahlung mit dem Röntgen-Licht zersetzen. Es wurde daher nur eine insgesamt kurze XPS-Analyse – hauptsächlich des Au 4f-Niveaus – durchgeführt.

#### Endzustand nach der thermischen Zersetzung

Das Spektrum nach der thermischen Zersetzung (Abb. 6.6 unten) entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit den Spektren von elementarem Gold auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer-Oberfläche (vgl. Referenzanalysen von Gold auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer-Oberfläche, Kapitel 4.4, Daten siehe auch folgende Tabelle 6.5). Die Anpassung des Au 4f-Signals erfolgte mit einer  $\text{Au}^0$ -Spezies mit Bindungsenergien der Au 4f-Banden bei 84,0 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>) und 87,7 eV (Au 4f<sub>5/2</sub>). Die thermische Behandlung bis 623 K führt somit – wie bereits in Kapitel 6.2.1 erwähnt – zu elementarem Gold.

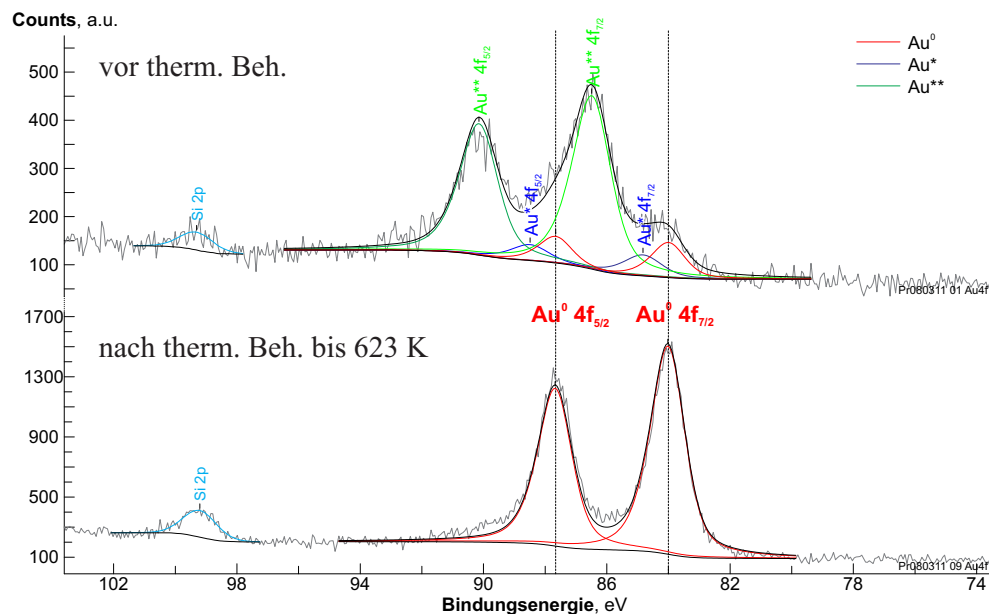
#### Ausgangszustand vor der thermischen Zersetzung

Beim Spektrum vor der thermischen Zersetzung (Abb. 6.6 oben) ist im Unterschied zum Zustand nach der thermischen Behandlung eine signifikante Verschiebung der Au 4f-Signallintensität zu

---

<sup>\*1</sup> Gauß:Lorentz=50%:50%; Asymmetrie-Parameter 5%; Spin-Bahn-Aufspaltung 3,66 eV; Signal-Flächen-Verhältnis Au 4f<sub>7/2</sub>:Au 4f<sub>5/2</sub>=1:0,75; Halbwertsbreiten-Verhältnis Au 4f<sub>7/2</sub>:Au 4f<sub>5/2</sub>=1:0,99.





**Abbildung 6.6.:** XP-Au 4f-Detailspektrum des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche direkt nach Einschleusen (oben) bzw. nach dem TDS (unten) (Messung jeweils bei Raumtemperatur). Die entsprechenden Signalparameter gibt Tabelle 6.4. (Schrittweite: 0,061 eV, Scans: 10, Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV;).

Signal	BE [eV]	FWHM [eV]	Signalfläche [CPS]
<b>direkt, vor TDS</b>			
Au $4f_{7/2}$ $\text{Au}^0$	84,0	1,30	123
Au $4f_{7/2}$ $\text{Au}^* 4f$	84,8	1,49	84
Au $4f_{7/2}$ $\text{Au}^{**} 4f$	86,5	1,49	697
Si 2p	99,3	1,28	53
<b>nach TDS bis 623 K</b>			
Au $4f_{7/2}$ $\text{Au}^0$	84,0	1,34	2401
Si 2p	99,2	1,28	253

**Tabelle 6.4.:** Übersicht der angepassten Spezies der Abb. 6.6. Die entsprechend zu den jeweiligen Au  $4f_{7/2}$ -Banden zugehörigen Au  $4f_{5/2}$ -Banden liegen jeweils bei 3,66 eV höherer Bindungsenergie, das Signal-Flächen-Verhältnis entspricht  $\text{Au } 4f_{7/2}:\text{Au } 4f_{5/2}=1:0,75$  und das Halbwertsbreiten-Verhältnis  $\text{Au } 4f_{7/2}:\text{Au } 4f_{5/2}=1:0,99$ . Bei den Au 4f Signalen wurde die Signalform durch Gauß:Lorentz=50%:50% und Asymmetrie=5% abgebildet, die Si 2p-Banden wurden durch ein Signal mit einem Gauß:Lorentz=90%:10% und Asymmetrie=0% angepasst. Detailliertere Anpassungsdaten gibt Anhang Tabelle A.34.



höheren Bindungsenergien zu beobachten. Die Bindungsenergie des ebenfalls zu beobachtenden Si 2p-Signal bei 99,3 eV unterscheidet sich dagegen nicht signifikant zur Bindungsenergie des Si 2p-Signals nach der thermischen Behandlung bis 623 K (99,2 eV). Ein Aufladungseffekt ist als Ursache der Verschiebung der Au 4f-Signalintensität zu höherer Bindungsenergie somit auszuschließen.

Das Au 4f-Signal des Spektrums vor der thermischen Zersetzung kann mit drei Gold-Spezies angepasst werden. Die bei der Bindungsenergie des elementaren Goldes ( $\text{Au}^0$ ) angepasste Spezies (rot) wird  $\text{Au}^0$  zugeordnet. Die im Vergleich zur Bindungsenergie des elementaren Goldes ( $\text{Au}^0$ ) um 2,5 eV zu höherer Bindungsenergie verschobene Hauptspezies (grün) wird als  $\text{Au}^{**}$  bezeichnet ( $\text{BE}(\text{Au } 4f_{7/2} \text{ Au}^{**})=86,5 \text{ eV}$ ), die um 0,8 eV zu höherer Bindungsenergie verschobene Spezies ( $\text{BE}(\text{Au } 4f_{7/2} \text{ Au}^*)=84,8 \text{ eV}$ ) als  $\text{Au}^*$  (vgl. Abb. 6.6 oben).

Zur näheren Zuordnung der Spezies  $\text{Au}^{**}$  und  $\text{Au}^*$  erfolgt ein Vergleich mit Referenzdaten von Goldverbindungen. Tabelle fasst 6.5 die entsprechenden Messdaten im Vergleich zu Referenzdaten zusammen.

Nach Crist [164] werden bei der XPS-Analyse von kommerziell erhältlichem Goldoxid<sup>\*1</sup> Au 4f<sub>7/2</sub>-Banden bei den Bindungsenergien 85,05 eV und 86,97 eV beobachtet. Die Au 4f<sub>7/2</sub>-Bande bei 85,05 eV wird dort dem  $\text{Au}^{3+}$  der Verbindung  $\text{Au}_2\text{O}_3$  zugeordnet, die Bande bei 86,97 eV  $\text{Au}^{3+}$  der Verbindung  $\text{Au}(\text{OH})_3$  (näheres siehe [164]). Nach Untersuchungen von Koslowski, Boyen *et al.* [207, 208] werden nach Oxidation einer Au(111)-Oberfläche mit Sauerstoff-Plasmen  $\text{Au}_2\text{O}_3$  zuzuordnende Au 4f-Signale bei 1,8 eV höherer Bindungsenergie ( $\text{BE}: \text{Au } 4f_{7/2}(\text{Au}_2\text{O}_3)=85,8 \text{ eV}; \text{Au } 4f_{5/2}(\text{Au}_2\text{O}_3)=89,5 \text{ eV}$ ) im Vergleich zu den Au 4f-Banden des elementaren Goldes beobachtet ( $\text{BE}: \text{Au } 4f_{7/2}(\text{Au}^0)=84,0 \text{ eV}; \text{Au } 4f_{5/2}(\text{Au}^0)=87,7 \text{ eV}$ ). An Sauerstoff-plasmaoxidierten Gold-Nanopartikeln (Größe <1 nm - 7,9 nm, geträgert auf natürlich oxidierte Silizium-Substrate) wurden nach Boyen *et al.* [208] ähnliche Ergebnisse beobachtet: Bindungsenergien  $\text{Au } 4f_{7/2}(\text{Au}_2\text{O}_3)=85,6-85,9 \text{ eV}; \text{Au } 4f_{5/2}(\text{Au}_2\text{O}_3)=89,3-89,6 \text{ eV}$ . Dickinson *et al.* [206] ordnen Banden mit einem Au 4f<sub>7/2</sub>-Signal bei 85,9 eV  $\text{Au}_2\text{O}_3$ -Schichten elektrochemisch oxidierten Gold-Elektroden zu, Matsumoto *et al.* [209] Banden mit einem Au 4f<sub>7/2</sub>-Signal bei 86,0 eV gebildetem  $\text{Au}_2\text{O}_3$  plasmaoxidierten ligandenstabilisierter Gold-Nanocluster.

Die hier im Vergleich zu elementarem Gold ( $\text{Au}^0$ ) um 2,5 eV zu höherer Bindungsenergie verschobene Spezies  $\text{Au}^{**}$  (grün), welche mit einem Anteil von 77% den Hauptanteil des Au 4f-Signals vor der thermischen Zersetzung ausmacht, ist somit Gold im Oxidationszustand  $\text{Au}^{3+}$  zuzuordnen. Beim entsprechend hier analysierten Precursor  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  liegt das Gold im Oxidationszustand  $\text{Au}^{3+}$  vor. Die Spezies  $\text{Au}^{**}$  bei  $\text{Au } 4f_{7/2}=86,5 \text{ eV}$  wird daher  $\text{Au}^{3+}$  der Precursor-Verbindung  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  zugeordnet.

<sup>\*1</sup>  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , Aldr 00306AQ, braunes Pulver, 3 mm Pressling. Oberflächenzusammensetzung nach XPS: Au 10,7 at.%; O 41,4 at.%; C 37,5 at.%; Cl 7,1 at.%; Pb 3,3 at.% [164]

Bezeichnung	Referenz	Au <sup>0</sup> Au* Au**		
		BE [eV] / rel. Anteil		
NO[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] auf SiO <sub>2</sub> /Si(111), direkt	Abb. 6.6 oben	84,0 <sup>*1</sup> / 13,6%	84,8 / 9,3%	86,5 / 77,1%
NO[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] auf SiO <sub>2</sub> /Si(111), nach Heizen bis 623K	Abb. 6.6 unten	84,0 / 100% <sup>*2</sup>	–	–
Au(111)-Einkristall	Abb. 4.8	83,95 / 100%	–	–
20 nm Au-Film auf SiO <sub>2</sub> /Si(111)	Abb. 4.34	84,0 / 100% <sup>*2</sup>	–	–
5 nm Au-Film auf SiO <sub>2</sub> /Si(111)	Abb. 4.37	83,9 / 100% <sup>*2</sup>	–	–
Gold-Silizid	Abb. 4.45	–	84,9 / 100% <sup>*2</sup>	–
metall. Gold	[164]	83,95 / 98,3% <sup>*3</sup>	–	–
100 nm Gold-Film auf natürlich oxidiertes Si-Oberfläche	[177], Abb. 4.46	83,9 / k.A.	–	–
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , braunes Pulver, Pressling	[172]	–	85,05 <sup>*4</sup> / 17,9% <sup>*3</sup>	86,97 <sup>*5</sup> / 75,2% <sup>*3</sup>
Elektrochemisch erzeugte Oxid-Filme auf Gold-Elektroden	[206]	84,0 / –	85,9 <sup>*4</sup> / –	–
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au(111), Sauerstoff-plasmaoxidiertes Au(111)	[207, 208]	84,0 / – <sup>*6</sup>	85,8 / – <sup>*6</sup>	–
Sauerstoff-plasmaoxidierte Au-Nanopartikel	[208]	84,0 / – <sup>*7</sup>	85,6-85,9 / – <sup>*7</sup>	–
Sauerstoff-plasmaoxidierte ligandenstabilisierte Au-Nanocluster	[209]	84,0 / – <sup>*7</sup>	86,0 <sup>*4</sup> / – <sup>*7</sup>	–
Gold-Silizid/Si(111)	[177] Abb. 4.46	–	85,1 / 100%	–
aktive nanostr. Au-Partikel in Ce-Oxid-Kat.	[210]	83,8 / – <sup>*7</sup>	84,6 <sup>*8</sup> / – <sup>*7</sup>	86,5 <sup>*9</sup> / – <sup>*7</sup>
0,5% Au-TiO <sub>2</sub> -Katalysatoren	[211]	83,8-84,0 / – <sup>*7</sup>	85,0-85,7 <sup>*8</sup> / – <sup>*7</sup>	87,9 <sup>*9</sup> / – <sup>*7</sup>

**Tabelle 6.5.:** Daten der angepassten Au 4f<sub>7/2</sub>-Banden, relativer Anteil der Spezies über den Au4f-Bereich, sowie Referenzdaten der Au 4f<sub>7/2</sub>-Banden (siehe auch Anhang Tabelle A.5) im Vergleich. Erläuterungen siehe Text.

\*1 Au<sup>0</sup> 4f<sub>7/2</sub> -Bande bei der Signalanpassung auf 84,0 eV fixiert.

\*2 Leichte Abweichungen des angepassten Signals vom realen Datenverlauf, Aufladung oder Untergrundeffekte (mglw. Plasmonenanregungen), vgl. bspw. Abschnitt 4.4.

\*3 Leichte Abweichungen des angepassten Signals vom realen Datenverlauf, Aufladungs- oder Untergrundeffekten zugeordnet, siehe entsprechende Referenz.

\*4 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Au<sup>3+</sup>) zugeordnet, siehe entsprechende Referenz.

\*5 Au(OH)<sub>3</sub> (Au<sup>3+</sup>) zugeordnet, siehe entsprechende Referenz.

\*6 verschieden, je nach Plasmabedingungen.

\*7 verschieden, siehe entsprechende Referenz.

\*8 Au<sup>1+</sup> zugeordnet.

\*9 Au<sup>3+</sup> zugeordnet.

Die Spezies  $\text{Au}^*$ , dessen Bindungsenergie im Vergleich zu elementarem Gold ( $\text{Au}^0$ ) um etwa 0,8 eV höher liegt, kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Bei Goldsilizid/Si(111) wird nach Sundaravel *et al.* [177] die  $\text{Au } 4f_{7/2}$ -Bande bei 85,1 eV beobachtet. Referenzmessungen thermisch auf 900 K behandelte Goldfilme auf dem natürlich oxidierten Si-Wafersubstrat (siehe Kapitel 4.4.4, Abb. 4.45) zeigen Goldsilizid zuzuordnende Banden bei 84,9 eV ( $\text{Au } 4f_{7/2}$ ) und 88,6 eV ( $\text{Au } 4f_{5/2}$ ). Im Si-2p-Bereich werden entsprechende Goldsilizide auf Silizium von einer Bande bei 100,6 eV [177] bzw. 101,5 eV (Abb. 4.45) als auch einer Signalverbreiterung begleitet, die im vorliegenden Fall jedoch nicht beobachtet wurden. Ein Goldsilizid scheint daher eher unwahrscheinlich.

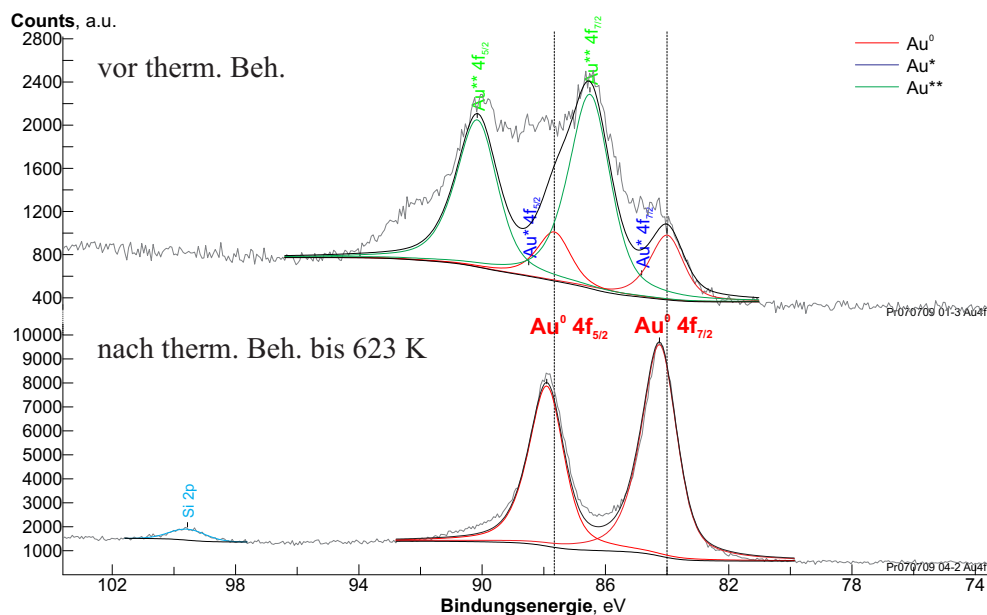
Die  $\text{Au } 4f_{7/2}$ -Bande von Goldoxid  $\text{Au}_2\text{O}_3$  ( $\text{Au}^{3+}$ ) wird nach Literatur (siehe oben) Bindungsenergien im Bereich 85 eV bis 86 eV zugeordnet.  $\text{Au } 4f$ -Bindungsenergien von  $\text{Au}^{1+}$ -Spezies aktiver nanostrukturierter Au-Partikel in Ce-Oxid-basierenden Katalysatoren werden nach Fu *et al.* [210] bei 0,8 eV höherer Bindungsenergie im Vergleich zu den  $\text{Au}^0$ -Signalen elementaren Goldes ( $\text{Au } 4f_{7/2}=83,8$  eV;  $\text{Au } 4f_{7/2}\approx 87,4$  eV) zugeordnet, während Au-Signale bei 2,7 eV höherer Bindungsenergie im Vergleich zu den  $\text{Au}^0$ -Signalen  $\text{Au}^{3+}$ -Spezies zugeordnet werden. Li *et al.* [211] ordnen im Vergleich zu den  $\text{Au } 4f(\text{Au}^0)$ -Signalen um 1,2 eV bis 1,7 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Signale  $\text{Au}^{1+}$ -Spezies und um 3,8 eV bis 4,0 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Signale  $\text{Au}^{3+}$ -Spezies bei 5% Au- $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren zu.

Im Rahmen der Messgenauigkeit kann die Spezies  $\text{Au}^*$  bei  $\text{Au } 4f_{7/2}=84,8$  eV somit möglicherweise einem Goldoxid ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ) oder einer ähnlichen oxidischen Verbindung zugeordnet werden. Ebenso ist die Zuordnung zu einer  $\text{Au}^{1+}$ -Spezies möglich. Nach den TDS-Analysen (siehe vorheriger Abschnitt 6.2.1) wird eine Sauerstoff-angereicherte, möglicherweise oxidische Zwischenstufe bei der thermischen Zersetzung beobachtet. Auch liegt ein geringer Anteil elementaren Goldes ( $\text{Au}^0$ , 13,6%) vor, welcher möglicherweise ebenso auf eine bereits teilweise Zersetzung des Precursors zurückzuführen ist. Die Spezies  $\text{Au}^*$  wird daher einer Zwischenstufe aus der bereits teilweisen Zersetzung des Precursors zugeordnet.

### 6.2.2.2. Temperaturabhängiger Verlauf der Au 4f-XP-Signale

#### Vorbemerkung zur Aufladungsproblematik

Bei der Messung der temperaturabhängig aufgenommenen XP-Spektren konnte – wie bereits erwähnt – eine Probenaufloadungsproblematik festgestellt werden. Abb. 6.7 zeigt daher die bei Raumtemperatur aufgenommenen XP-Detailspektren der Au 4f-Bereiche im Ausgangszustand vor den thermischen Behandlungen sowie nach der thermischen Behandlung bis 623 K in vergleichbarer Darstellung zu der zuvor diskutierten XPS-Analyse vor und nach der thermischen Behandlung ohne Aufladungseffekte (siehe Abb. 6.6).



**Abbildung 6.7.:** XP-Au 4f-Detailspektrum des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche direkt nach Einschleusen (oben) bzw. nach der thermischen Behandlung bis 623 K (unten). Die entsprechenden Signalparameter gibt Tabelle 6.6. (Schrittweite: 0,061 eV, Scans: 20, Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; XPS-Messung jeweils bei Raumtemperatur).

Signal	BE [eV]	FWHM [eV]	Signalfläche [CPS]
<b>vor thermische Behandlung</b>			
$\text{Au}^0 4f_{7/2}$	84,0 <sup>*1</sup>	1,30 <sup>*1</sup>	506 <sup>*1</sup>
$\text{Au}^{**} 4f_{7/2}$	86,5 <sup>*1</sup>	1,60 <sup>*1</sup>	1866 <sup>*1</sup>
<b>nach therm. Beh. bis 623 K</b>			
$\text{Au}^0 4f_{7/2}$	84,3	1,36	7786
Si 2p	99,6	1,39	340

**Tabelle 6.6.:** Übersicht der angepassten Spezies der Abb. 6.7. Die entsprechend zu den jeweiligen  $\text{Au} 4f_{7/2}$ -Banden zugehörigen  $\text{Au} 4f_{5/2}$ -Banden liegen jeweils bei 3,66 eV zu höherer Bindungsenergie, das Signal-Flächen-Verhältnis entspricht  $\text{Au} 4f_{7/2}:\text{Au} 4f_{5/2}=1:0,75$  und das Halbwertsbreiten-Verhältnis  $\text{Au} 4f_{7/2}:\text{Au} 4f_{5/2}=1:0,99$ . Bei der  $\text{Au} 4f$  Signalen wurde die Signalform durch Gauß:Lorentz=50%:50% und Asymmetrie=5% abgebildet, die Si 2p-Banden wurden durch ein Signal mit einem Gauß:Lorentz=90%:10% und Asymmetrie=0% angepasst. Detailliertere Anpassungsdaten gibt Anhang Tabelle A.34.

<sup>\*1</sup> Parameter bei Anpassung manuell eingestellt und fixiert. Erläuterungen siehe Text.

**Endzustand nach der thermischen Zersetzung** Der Zustand nach thermischer Behandlung auf 623 K wurde im vorherigen Abschnitt elementarem Gold auf der natürlich oxidierten Si-Waferoberfläche zugeordnet. Abb. 6.7 unten zeigt das hier aufgenommene XP-Detailspektrum des Au 4f-Bereiches nach der thermischen Behandlung auf 623 K. Das Au 4f-Signal wurde mit einer Au-Spezies mit den bei den Referenzuntersuchungen (siehe Kapitel 4) ermittelten Singalparametern<sup>\*1</sup> angepasst, mit Bindungsenergien der entsprechenden Au 4f-Banden bei 84,3 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>) und 87,9 eV (Au 4f<sub>5/2</sub>). Die Si 2p-Bande wird bei 99,6 eV beobachtet. Tabelle 6.6 gibt die zugehörigen Daten der angepassten Signale.

Bei der vorherigen Analyse des vergleichbaren Spektrums ohne signifikante Aufladungseffekte (siehe Abb. 6.6) wurden die entsprechenden Signale bei 84,0 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>), 87,7 eV (Au 4f<sub>5/2</sub>) und 99,3 eV (Si 2p) beobachtet. Es ist somit festzustellen, dass die Bindungsenergien der Signale hier um 0,3 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben sind. Ähnliche Verschiebungen wurden auch bei anderen XPS-Messungen, beispielsweise bei den Referenzmessungen eines aufgedampften Gold-Punktes auf dem natürlich oxidierten Si-Wafersubstrat, beobachtet und Aufladungseffekten zugeordnet (vgl. Kapitel 4.4.3: Verschiebung der Au 4f-Signale bei Raumtemperatur um etwa 0,2 eV zu höherer Bindungsenergie). Die Verschiebung der Signalpositionen um 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien wird daher Aufladungsproblematiken bei dieser Messung zugeordnet.

**Ausgangszustand vor der thermischen Zersetzung** Abb. 6.7 oben zeigt das Au 4f-Spektrum vor der thermischen Behandlung. Es ist ein komplexer Verlauf des Au 4f-Signals gegeben, welcher sich auf den ersten Blick vom Verlauf des in Abschnitt 6.2.2.1 gezeigten Au 4f-Signals des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor der thermischen Zersetzung unterscheidet. Im Vergleich zu dem in Abschnitt 6.2.2.1 dargestellten Spektrum vor der thermischen Behandlung ist vor allem ein Teil der Intensität des Au 4f-Signals zu signifikant höherer Bindungsenergie verschoben, welches erneut auf die Aufladungseffekte zurückzuführen ist. Eine näherungsweise Anpassung des hier betrachteten Spektrum des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor der thermischen Zersetzung erfolgte daher unter Berücksichtigung der Verschiebung von Intensität zu höherer Bindungsenergie aufgrund von Probenaufladungseffekten mit der im vorherigen Abschnitt dem  $\text{Au}^{3+}$  des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors zugeordneten Hauptspezies  $\text{Au}^{**}$  sowie einer  $\text{Au}^0$ -Spezies. Damit ist eine näherungsweise Zuordnung der Spezies möglich.

Zudem zeigte sich, dass sich die Positionen aller Signale mit sinkender Temperatur weiter zu höherer Bindungsenergie verschieben und auf eine temperaturabhängige Aufladungsproblematik zurückzuführen sind (vgl. Tabelle 6.7 und Anhang A.10.1.3). Eine Temperaturabhängigkeit der aufladungsbedingten Signalverschiebungen wurde ebenfalls bereits bei den Referenzmessungen des aufgedampften Gold-Punktes auf dem natürlich oxidierten Si-Wafersubstrat beobachtet.

<sup>\*1</sup> Gauß:Lorentz=50%:50%; Asymmetrie-Parameter 5%; Spin-Bahn-Aufspaltung 3,66 eV; Signal-Flächen-Verhältnis Au 4f<sub>7/2</sub>:Au 4f<sub>5/2</sub>=1:0,75; Halbwertsbreiten-Verhältnis Au 4f<sub>7/2</sub>:Au 4f<sub>5/2</sub>=1:0,99.

Temp.	Bindungsenergie [eV]					
	F 1s	F Auger <sup>*1</sup>	O 1s	Au 4d <sub>3/2</sub>	C 1s	Au 4f
298 K	688,8	602,3	532,0	337,2	284,5	86,7
161 K	691,2	604,3	534,5	339,1	286,9	89,1

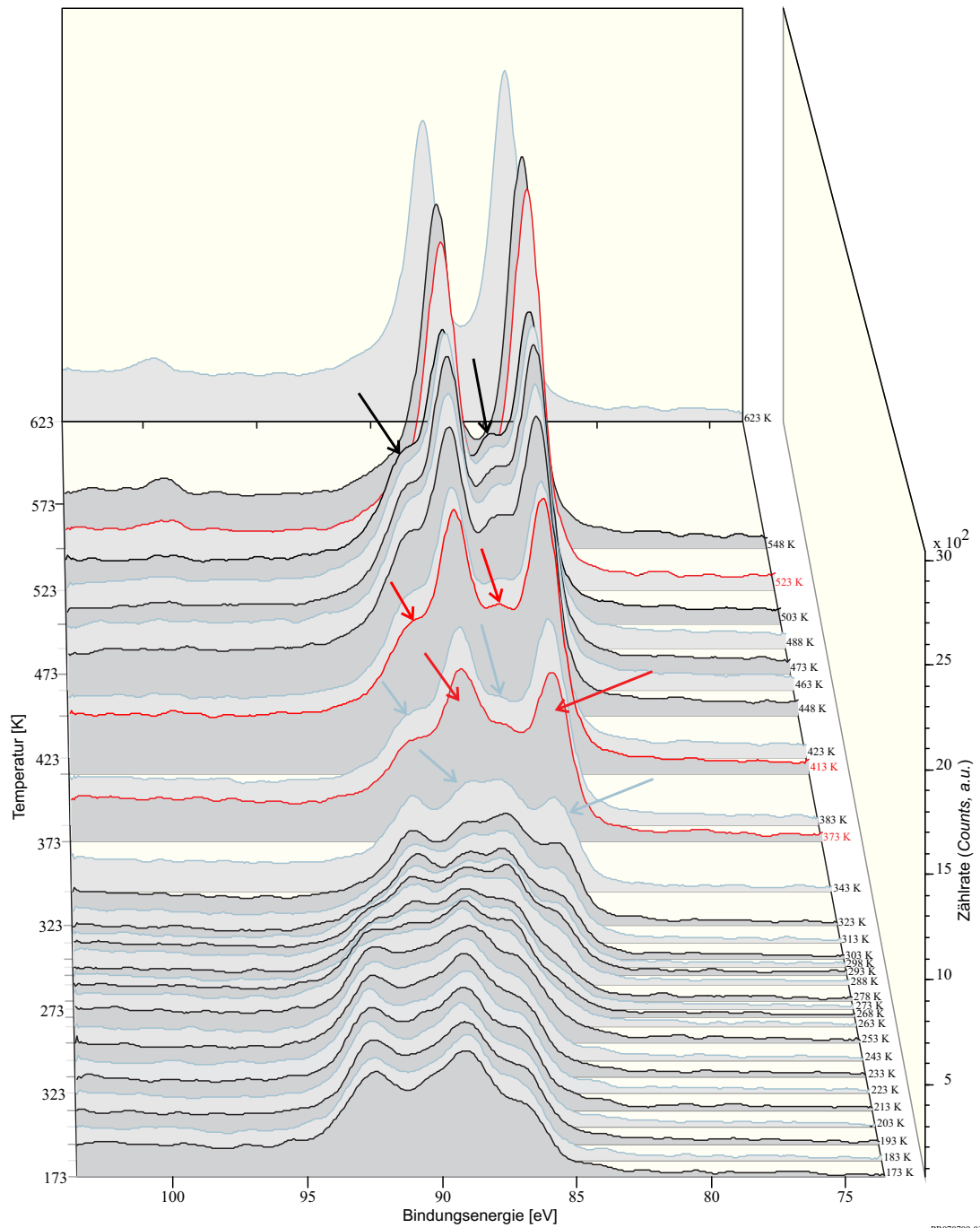
**Tabelle 6.7.:** Lage der angegebenen Signale ( $\pm 0,3$  eV) nach Übersichtsspektren (siehe Anhang Abb. A.75a,b) vor der thermischen Behandlung bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen.

\*1 Lage des Auger-Signals bezogen auf die Bindungsenergie bei Anregung mit Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung.

Derartige teilweise Signalverschiebungen aufgrund von Aufladungseffekten sind auch in der Literatur bekannt [212] und wurden auch bei anderen Messungen dieses Precursors beobachtet (vgl. bspw. Abb. A.80). Im gegebenen Fall ist der Aufladungseffekt vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Ladungskompensation der Probe über den Massekontakt einem temperaturabhängigen Effekt unterliegt. Da der Temperatureinfluss durch die Filamentheizung auf den Bereich des Probenhalters und die Probe beschränkt ist, ist die Ursache dort zu erwarten. Mögliche Einflussgrößen sind die Kontaktierungen der Probe auf dem Probenschlitten, des Probenschlittens im Probenhalter sowie des Probenhalters und Kühlfingers (siehe Kapitel 3.1.2), bspw. aufgrund thermischer Ausdehnungen. Ebenfalls können temperaturabhängige elektrische Eigenschaften des natürlich oxidierten Si-Wafersubstrates eine Rolle spielen, wie die Referenzmessungen des Gold-Punktes (siehe Kapitel 4.4.3) belegen. Letzterer ist möglicherweise auf eine temperaturabhängige Leitfähigkeitsänderungen  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Grenzfläche zurückzuführen, die im Zusammenhang mit einer temperaturabhängigen Änderung der Leitfähigkeit des Si-Wafersubstrates stehen könnte. Des Weiteren könnte ein Zusammenhang mit den z.T. beobachteten Verunreinigungen mit Fluorkohlenwassertoffen (Schliffet) bestehen, da entsprechende Aufladungseffekte häufig bei diesen beobachtet wurden (siehe bspw. Abschnitt A.10.1.2 bzw. A.10.2.2). Möglicherweise ist als Ursache auch eine komplexe Kombination verschiedener Einflüsse gegeben. Aufgrund des komplexen elektrischen Verhaltens der über mehrere Kontakte (vgl. Kapitel 3.1.2) mit der Masse verbundenen Probe konnte die exakte Ursache des hier beobachteten temperaturabhängigen Ladungskompensationseinflusses bisher nicht aufgeklärt werden.

### Temperaturabhängiger Verlauf der Au 4f-XP-Signale

Abbildung 6.8 zeigt die Verfolgung der thermischen Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors anhand der Au 4f-XP-Detailspektren in Abhängigkeit von der jeweiligen Oberflächentemperatur über den gesamten TDS-Messbereich (173 K bis 623 K). Bei den entsprechenden XP-Spektren wurde die angegebene Temperatur eingestellt und während der Spektrenaufzeichnung gehalten. Im Folgenden werden die hier beobachteten temperaturabhängigen Veränderungen der XP-Spektren des Au 4f-Signals, unter Berücksichtigung der hier erzielten Messgenauigkeit im Rahmen der Aufladungsproblematik dieser Probe, diskutiert.



**Abbildung 6.8.:** Gesamtübersicht über Zersetzungsprozess des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche im Temperaturbereich von 173-623 K anhand der oberflächentemperaturabhängigen XP-Au 4f-Detailspektren. Pfeile und rot markierte Spektren verdeutlichen die für die thermische Zersetzung signifikanten Unterschiede, Erläuterungen dazu gibt der beschreibende Text. (3D-Darstellung; XPS-Schrittweite: 0,061 eV; XPS-Scans: 5; XPS-Dwell: 0,1 s; XPS-Passenergie: 50 eV; Messpunkte pro Scan: 492; XPS-Kurvenglättung: gleitender Durchschnitt über 17 Messpunkte; Messung bei jeweils angegebener Oberflächentemperatur)



### Temperaturbereich 268 – 323 K

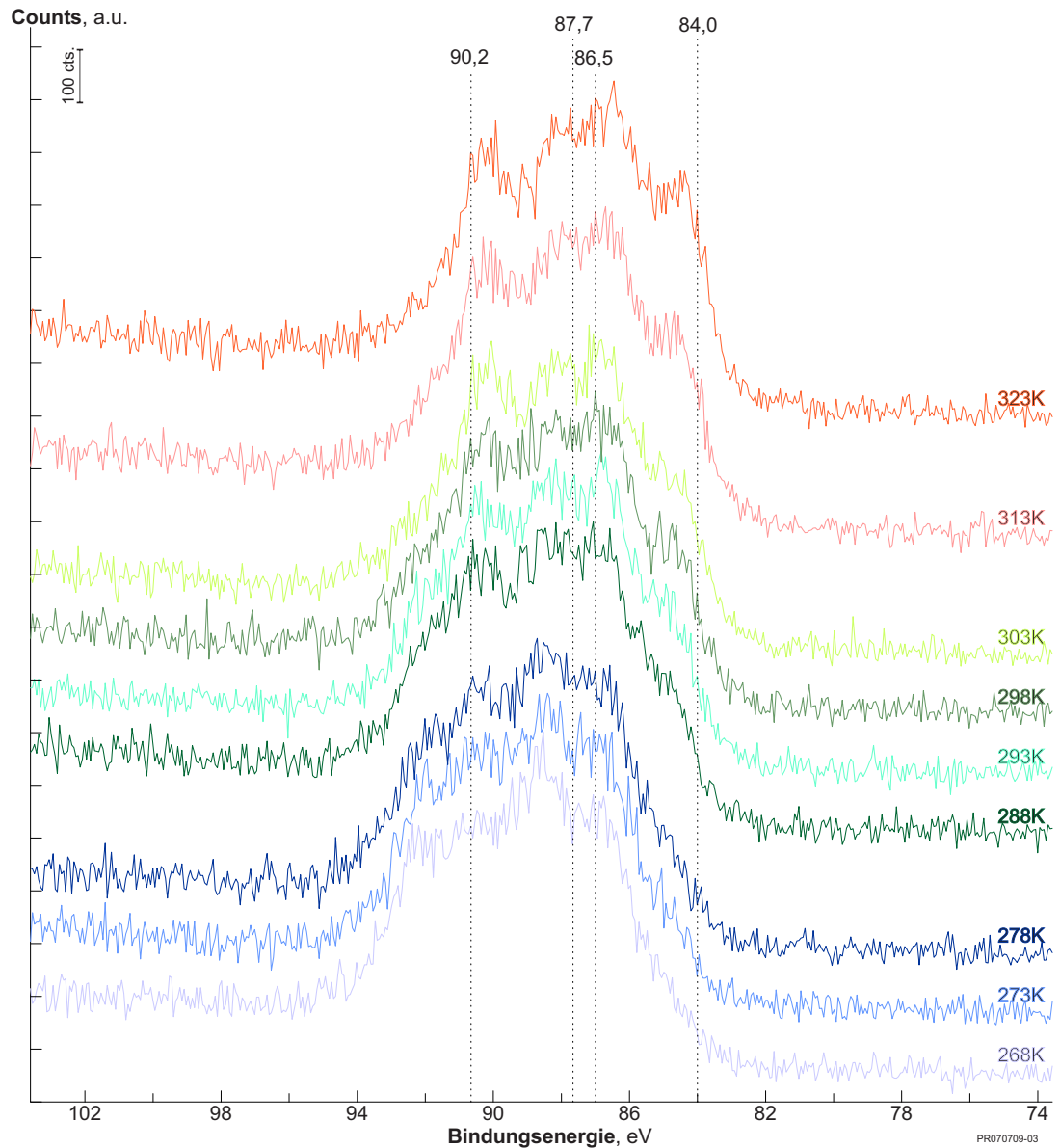
Die Deponierung der Precursoren auf die  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche erfolgte bei Raumtemperatur. Im Bereich niedrigerer Temperaturen ( $T < 300$  K) sollte daher keine thermische Zersetzung zu beobachten sein. Dies wird auch bei den TDS-Analysen festgestellt (keine Desorptionssignale im Temperaturbereich  $< 300$  K). Die dennoch hier zu beobachtenden temperaturabhängigen Änderungen und Verschiebungen der XP-Signale sind daher, wie bereits zuvor ausführlich diskutiert, der festgestellten Probenaufladungsproblematik zuzuschreiben. Eine Interpretation dieser Spektren im Hinblick auf das Zersetzungsverhalten des Precursors erübrigt sich damit. Für die Bewertung der Änderungen mit zunehmender Temperatur unter Berücksichtigung der Aufladung sind diese Spektren in Abb. 6.8 mit dargestellt und werden in der folgenden Diskussion mit einbezogen.

Abbildung 6.9 zeigt die Au 4f-XP-Spektren im Temperaturbereich 268-323 K zum besseren Detailvergleich zusätzlich in 2D-Darstellung. Die Spektren im Bereich der Raumtemperatur (288 K – 303 K) entsprechen weitgehend dem zuvor diskutierten Spektrum vor der Zersetzung (Abb. 6.7 oben). Es sind nur geringe Unterschiede sichtbar. Das Spektrum vor der thermischen Zersetzung (Abb. 6.7 oben) wurde unter Berücksichtigung der Aufladungseffekte mit 2 Spezies angenähert, wobei eine Spezies  $\text{Au}^{**}$  ( $\text{Au}^{**} 4f_{7/2} \approx 86,5$  eV;  $\text{Au}^{**} 4f_{5/2} \approx 90,2$  eV) dem  $\text{Au}^{3+}$  im Precursor zugeordnet wurde, und eine zweite Spezies  $\text{Au}^0$  elementarem Gold ( $\text{Au}^0 4f_{7/2} \approx 84,0$  eV;  $\text{Au}^0 4f_{5/2} \approx 87,7$  eV). Nach Abb. 6.9 nimmt die Intensität der  $\text{Au}^0$ -Spezies mit steigender Temperatur von 288-323 K leicht zu. Diese zu beobachtenden Unterschiede sind dabei möglicherweise dem temperaturabhängigen Aufladungsproblem zuzuschreiben. Dies bestätigt eine Messung bei 223 K nach dem vorherigen Heizen bis 323 K (Abb. 6.10). Das bei 223 K Oberflächentemperatur aufgenommene Spektrum nach dem vorherigen Heizen bis 323 K unterscheidet sich nur geringfügig vom aufgenommenen Spektrum vor dem Heizen bis 323 K. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Spektren bei 223 K sind wahrscheinlich auf Strahlungsschäden der XPS-Messung zurückzuführen (vgl. photochemische Zersetzung Kapitel 7.3). Die deutliche Verschiebung der Spektren bei 223 K im Vergleich zum Spektrum bei 323 K ist auf die vorhandenen Aufladungsprobleme zurückzuführen. Damit bleibt festzuhalten, dass – im Rahmen der erzielten Messgenauigkeit – bis 323 K keine signifikanten Veränderungen der Au 4f-Spektren des Precursors aufgrund thermischer Zersetzungsprozesse festzustellen sind.

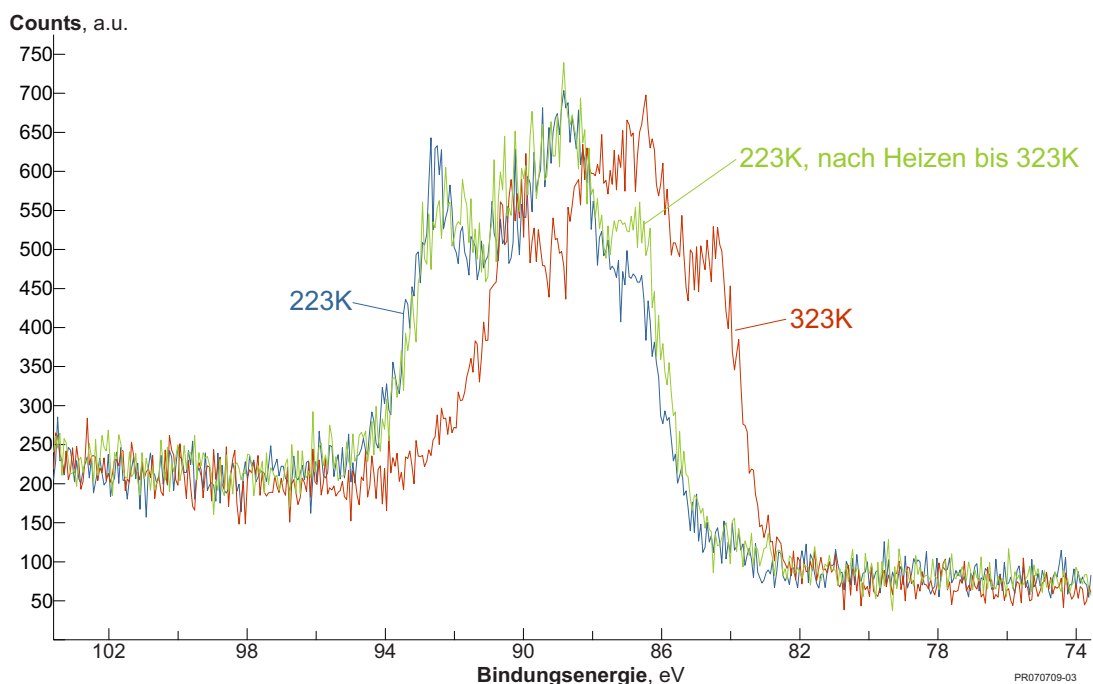
### Temperaturbereich 323 – 423 K

Abbildung 6.11 zeigt die Au 4f-Spektren des Bereiches von 323 K bis 423 K im Detailvergleich. Zunächst ist festzustellen, dass sich die Spektren in diesem Temperaturbereich im Vergleich zu den Spektren bei niedrigeren Temperaturen vor allem bezüglich der Gesamtintensität des Au 4f-Signals mit steigender Temperatur deutlich ändern. Die Gesamtintensität des Au 4f-Signals nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu (vgl. Abb. 6.11).





**Abbildung 6.9.:** XP-Au 4f-Detailspektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche bei 268-323 K Oberflächentemperatur. (XPS-Aufnahmeparameter - XPS-Schrittweite: 0,061 eV; XPS-Scans: 5; XPS-Dwell: 0,1 s; XPS-Passenergie: 50 eV; Messung bei jeweils angegebener Oberflächentemperatur)



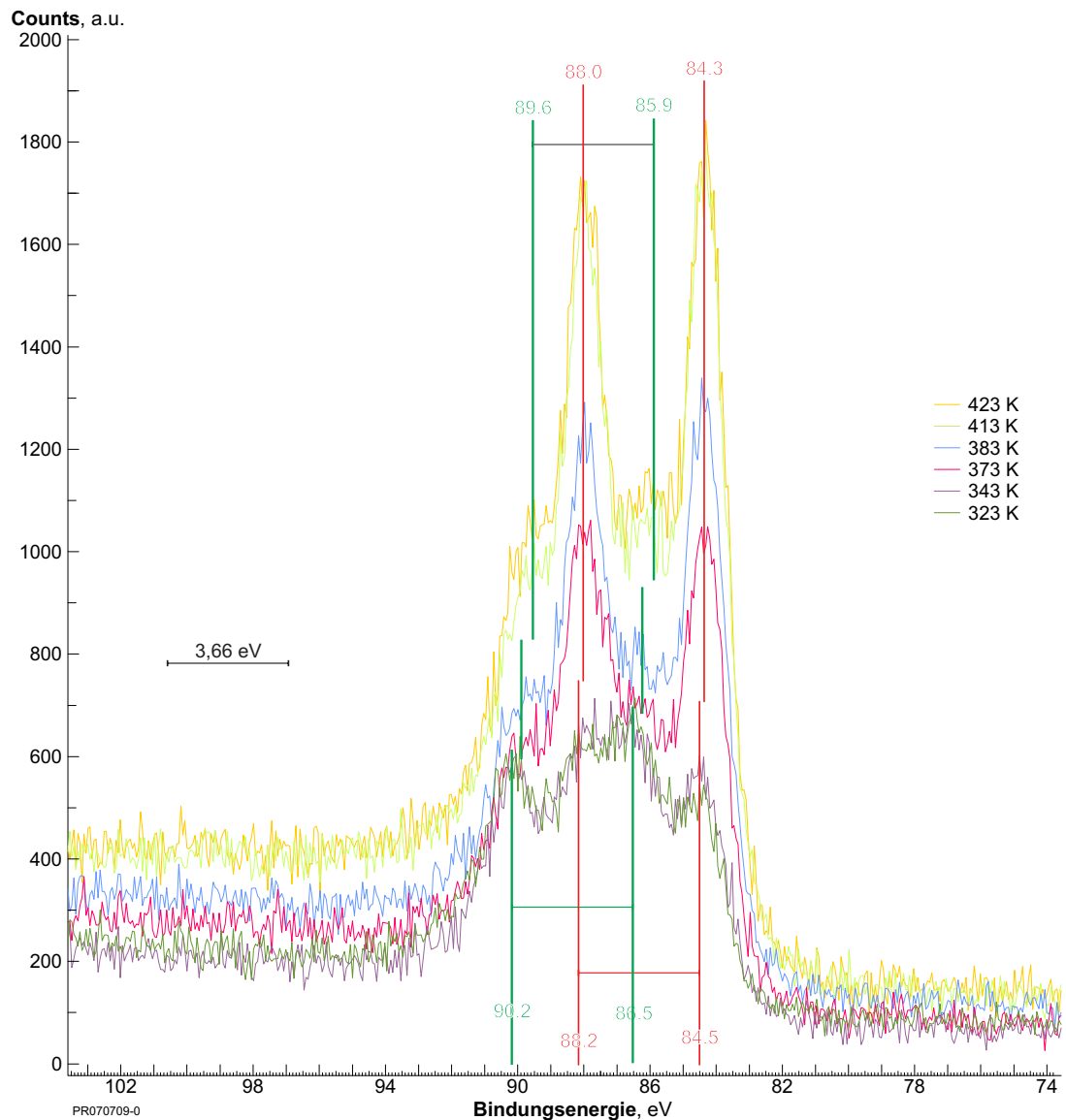
**Abbildung 6.10.:** XP-Au 4f-Detailspektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche bei 223 K (blau), 323 K (rot) und 223 K nach dem Heizen bis 323 K (grün) Oberflächentemperatur. (XPS-Aufnahmeparameter - XPS-Schrittweite: 0,061 eV; XPS-Scans: 5; XPS-Dwell: 0,1 s; XPS-Passenergie: 50 eV; Messung bei jeweils angegebener Oberflächentemperatur)

Die Spektren bei den niedrigeren Temperaturen 323 K und 343 K unterscheiden sich nur geringfügig. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der (unter Berücksichtigung der Aufladungseffekte)  $\text{Au}^0$  zugeordneten Spezies (hier:  $\text{Au}^0 4f_{7/2} \approx 84,5$  eV;  $\text{Au}^0 4f_{5/2} \approx 88,2$  eV; vgl. Abb. 6.11) bis 343 K kaum zu. Die dem  $\text{Au}^{3+}$  des Precursors zuzuordnenden Au 4f-Signalanteile liegen bei etwa  $\text{Au}^{3+} 4f_{7/2} \approx 86,5$  eV und  $\text{Au}^{3+} 4f_{5/2} \approx 90,2$  eV.

Beim Spektrum bei 373 K ist dagegen im Unterschied zum Spektrum bei 343 K eine starke Änderung der Intensitäten des Au 4f-Spektrums zu beobachten. Dabei nimmt vor allem die Intensität der  $\text{Au}^0$  zugeordneten Spezies zu. Die dem  $\text{Au}^{3+}$  des Precursors zuzuordnenden Au 4f-Signalanteile ( $\text{Au}^{3+} 4f_{7/2} \approx 86,5$  eV;  $\text{Au}^{3+} 4f_{5/2} \approx 90,2$  eV) ändern sich dagegen im Rahmen der hier erzielten Messgenauigkeit nicht signifikant.

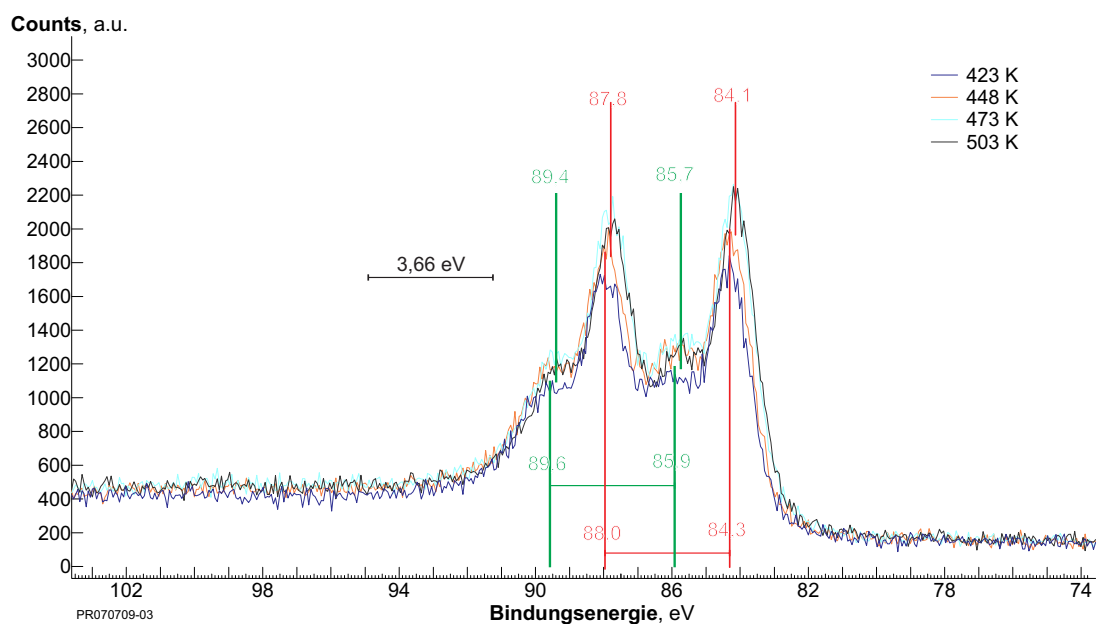
Die Spektren bei 373 K und 383 K zeigen wiederum nur geringfügige Unterschiede. Vor allem kommt es zu einer leichten Verschiebung der Signale um etwa 0,2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien (vgl. Abb. 6.11). Diese Verschiebungen sind wahrscheinlich auf die temperaturabhängigen Aufladungsphänomene zurückzuführen.

Die nachfolgenden Spektren bei 413 K und 423 K unterscheiden sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht signifikant. Im Vergleich zum Spektrum bei 383 K weisen sie jedoch deutliche Unterschiede auf. Die Intensität der  $\text{Au}^0$  zuzuordnenden Spezies (hier:  $\text{Au}^0 4f_{7/2} \approx 84,3$  eV;  $\text{Au}^0 4f_{5/2} \approx 88,0$  eV) gewinnt deutlich an Intensität. Des Weiteren verschiebt sich die Lage



**Abbildung 6.11.:** XP-Au 4f-Detailspektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche bei 323-423 K Oberflächentemperatur. (XPS-Aufnahmeparameter - XPS-Schrittweite: 0,061 eV; XPS-Scans: 5; XPS-Dwell: 0,1 s; XPS-Passenergie: 50 eV;; Messung bei jeweils angegebener Oberflächentemperatur)

der zweiten, zuvor dem  $\text{Au}^{3+}$  des Precursors zugeordneten Spezies, um etwa 0,5 eV zu niedrigerer Bindungsenergie ( $\text{Au } 4f_{7/2} \approx 85,9 \text{ eV}$ ;  $\text{Au } 4f_{5/2} \approx 89,6 \text{ eV}$ ) und nimmt scheinbar an Intensität zu. Letzteres ist jedoch aufgrund der Aufladungsproblematik schwer zu beurteilen und möglicherweise auch einem Anteil verschobener Intensität der  $\text{Au}^0$ -Spezies zuzuschreiben. Die Lage der  $\text{Au}^0$  zuzuordnenden Spezies ändert sich dagegen nicht signifikant (vgl. Abb. 6.11). Daher ist anzunehmen, dass die Änderung der Bindungsenergie der zweiten Spezies um etwa 0,5 eV zu niedrigeren Werten in diesem Fall nicht dem Aufladungsphänomen zuzuschreiben ist,

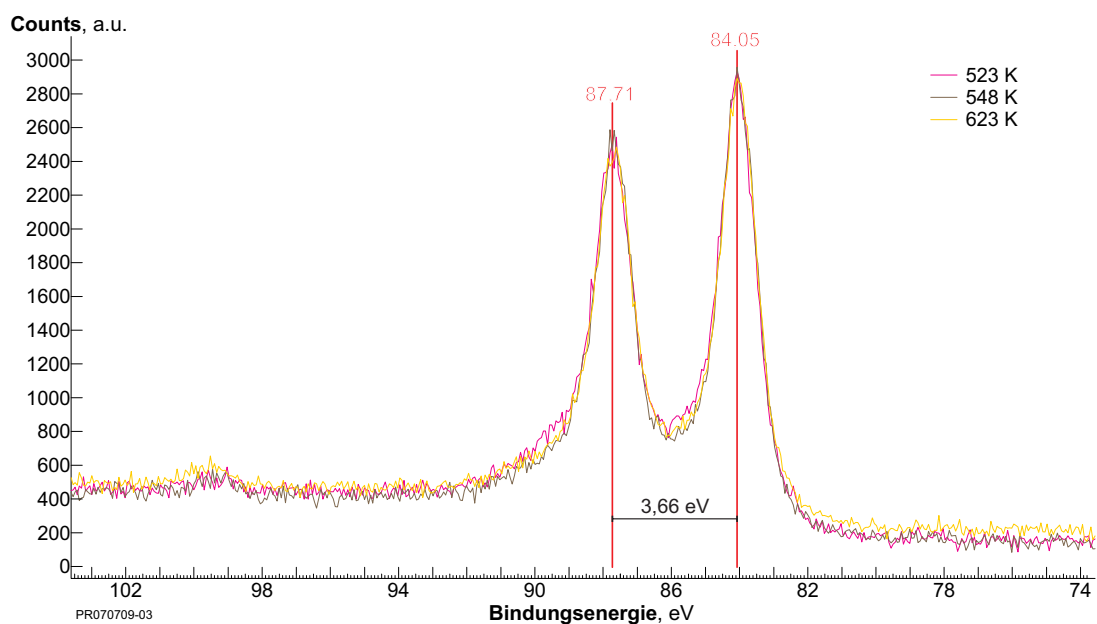


**Abbildung 6.12.:** XP-Au 4f-Detailspektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche bei 423-503 K Oberflächentemperatur. (XPS-Aufnahmeparameter - XPS-Schrittweite: 0,061 eV; XPS-Scans: 5; XPS-Dwell: 0,1 s; XPS-Passenergie: 50 eV; Messung bei jeweils angegebener Oberflächentemperatur)

sondern auf einer chemischen Veränderung des Precursors beruht. Dabei liegt die Spezies mit einer Bindungsenergie des Au  $4f_{7/2}$ -Signals von etwa 85,9 eV und einer relativen chemischen Verschiebung bzgl. dem  $\text{Au}^0$ -Signal von etwa +1,6 eV im für Goldoxid typischen Bereich. Nach Literatur [172, 206–209] werden Goldoxid( $\text{Au}_2\text{O}_3$ )-Spezies üblicherweise bei einer Bindungsenergie des Au  $4f_{7/2}$ -Signals im Bereich 85-86 eV beobachtet bzw. mit einer chemischen Verschiebung bzgl. der  $\text{Au}^0$ -Spezies von typischerweise 1,1-2,0 eV (vgl. obige Tabelle 6.5). Ebenfalls könnten jedoch nach Literatur [210, 211] Gold(I)-Verbindungen in Betracht kommen (chemische Verschiebung bzgl.  $\text{Au}^0$ : 0,8-1,7 eV; siehe oben: S.193 und Tabelle 6.5). Bei den TDS-Analysen wurde im Temperaturbereich 500 K bis 530 K die Zersetzung einer oxidischen Zwischenstufe beobachtet, die zu elementarem Gold führte. Wie im Folgenden noch gezeigt wird, verschwindet die hier diskutierte Spezies ebenfalls im Temperturbereich 503 K bis 523 K, so dass die Zuordnung zu einer oxidischen Gold-Spezies wahrscheinlich erscheint.

### Temperaturbereich 423 – 623 K

Abbildung 6.12 zeigt ausgewählte Au 4f-Spektren des Bereiches von 423 K bis 523 K im Detailvergleich, Abb. 6.13 des Bereiches von 523 K bis 623 K. Anhand von Abb. 6.12 ist zunächst zu erkennen, dass sich die Au 4f-Signale in Temperaturbereich von 423 K bis 503 K nur geringfügig ändern. Die Signalform der entsprechenden Spektren sind im Rahmen der Messgenauigkeit als identisch zu betrachten. Mit zunehmender Temperatur ist lediglich eine



**Abbildung 6.13.:** XP-Au 4f-Detailspektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche bei 523-623 K Oberflächentemperatur. (XPS-Aufnahmeparameter - XPS-Schrittweite: 0,061 eV; XPS-Scans: 5; XPS-Dwell: 0,1 s; XPS-Passenergie: 50 eV; Messung bei jeweils angegebener Oberflächentemperatur)

leichte Verschiebung der Signallage um 0,1 eV zu niedriger Bindungsenergie zwischen den Spektren bei 423 K und 448 K sowie 448 K und 473 K zu erkennen, welche wahrscheinlich auf die temperaturabhängige Aufladungsproblematik zurückgeführt werden kann. Des Weiteren zeigt das Spektrum bei 423 K eine leicht geringere Gesamtintensität der Signale im Vergleich zum Spektrum bei 448 K. Ebenfalls steigt die Gesamtintensität der Au 4f-Linien zwischen 448 K und 473 K geringfügig an. Diese leichten Anstiege der Gesamtintensität sind dabei möglicherweise auf einen mit steigender Temperatur langsam fortschreitenden Zersetzungsprozess zurückzuführen, könnten jedoch ebenfalls mit der gegebenen Aufladungsproblematik zusammenhängen. Auch könnten wiederum durch Röntgen-Bestrahlung während der Messung induzierte photochemische Prozesse eine Rolle spielen.

Bei Betrachtung des folgenden Temperaturbereiches von 523 K bis 623 K (Abb. 6.13) ist im Vergleich zu den gerade beschriebenen Spektren im Bereich 423 K bis 503 K (Abb. 6.12) ein deutlicher Unterschied festzustellen. Beim Heizen von 503 K auf 523 K verschwindet die vermutlich Goldoxid zuzuordnende Spezies ( $\text{Au } 4f_{7/2} \approx 85,7 \text{ eV}$ ;  $\text{Au } 4f_{5/2} \approx 86,4 \text{ eV}$ ) vollständig. Das Spektrum bei 523 K entspricht elementarem Gold. Oberhalb von 523 K bis 623 K sind keine weiteren signifikanten Änderungen der Au 4f-Spektren festzustellen. Das Spektrum nach der thermischen Zersetzung wurde bereits zuvor elementarem Gold zugeordnet. Die leichten Unterschiede in den dortigen Lagen der Bindungsenergien ( $\sim 0,3 \text{ eV}$ ) nach der thermischen Zersetzung zu elementarem Gold sind dabei auf die unterschiedlichen Oberflächentemperaturen

bei der Spektrenaufnahme (523 K, 548 K, 623 K und Raumtemperatur) und die gegebenen temperaturabhängigen Aufladungseffekte zurückzuführen (vgl. Abb. 6.13 hier und Abb. 6.7 unten).

## Fazit

Die diskutierten XP-Spektren wiesen zwar teilweise Verunreinigungen von Fluorkohlenwasserstoffen (Schliff fett) auf (vgl. Anhang A.10.1.2), doch zeigten weitere Messungen, dass diese das Zersetzungsverhalten des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nicht maßgeblich beeinflussen. Aus der temperaturabhängigen Verfolgung der Au 4f-Detailspektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors lassen sich zunächst folgende Beobachtungen zusammenfassen:

1. Bei dieser Messung kam es zu signifikanten Aufladungseffekten des Precursors auf dem  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer. Die Ausprägung der Aufladungseffekte war temperaturabhängig und wurde durch Abkühlen verstärkt. Bei hohen Temperaturen waren die Aufladungsphänomene weniger stark ausgeprägt. Im Temperaturbereich von 173 K bis 343 K konnte keine thermische Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors festgestellt werden.
2. Beim Heizen von 343 K auf 373 K ist die erste Stufe der thermischen Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors zu beobachten, welche zu einem signifikanten Intensitätsanstieg der  $\text{Au}^0$  zugeordneten Spezies führt. Von 373 K bis 383 K sind keine weiteren signifikanten Änderungen zu beobachten.
3. Beim Heizen von 383 K auf 413 K ist die zweite Stufe der thermischen Zersetzung zu beobachten. Diese führt zu einem Intensitätsanstieg der  $\text{Au}^0$  zugeordneten Spezies. Zudem kommt es zu einer Intensitätsverlagerung von der zuvor dem  $\text{Au}^{3+}$  des Precursors zugeordneten Spezies zu einer um 0,5 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschobenen Spezies, die Goldoxid zugeordnet werden kann. Nachfolgend kommt es bis 473 K zu einem weiteren leichten Anstieg der Gesamtintensität des Au 4f-Spektrums, wobei sich die relativen Verhältnisse der Spezies nicht signifikant ändern und somit keine weitere Zersetzungsstufe eindeutig zuzuordnen ist.
4. Beim Heizen von 503 K auf 523 K ist die letzte Stufe der thermischen Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors zu beobachten, welche zu elementarem Gold  $\text{Au}^0$  führt. Dabei wird die Goldoxid zugeordnete Spezies zersetzt. Oberhalb von 523 K bis 623 K sind keine weiteren signifikanten Änderungen der Au 4f-Signale zu verzeichnen.

Somit lassen sich drei deutliche Zersetzungsschritte aus der temperaturabhängigen Verfolgung der Au 4f-Detailspektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors zuweisen (siehe oben, Listenpunkte 2-4; vgl. Kennzeichnungen durch Pfeile und rot markierte Spektren in der 3D-Übersicht, Abb. 6.8). Diese thermischen Zersetzungsschritte korrelieren dabei gut mit den bei der TDS-Analyse dieses Precursors beobachteten Zersetzungsbereichen (vgl. Tabelle 6.3).

### 6.3. Zusammenfassung und Diskussion des thermischen Zersetzungsverhaltens des $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

**Vorbemerkung** Die hier betrachteten unterschiedlichen Messprinzipien liefern komplementäre sich ergänzende Informationen (DTA/DSC: Wärmeströme; TG/DTG: Masse; TDS: Ionenströme), deren Vergleich mitunter komplex ist. Bspw. lässt die Analyse der Ionenströme der TDS lediglich halbquantitative relative Vergleiche zu, jedoch aufgrund der unterschiedlichen (ggf. matrixabhängigen) Ionisierungswahrscheinlichkeiten keine absolut quantitativen Aussagen. Im Gegensatz dazu liefert bspw. die TG/DTG quantitative Aussagen über den Masseverlust. Die DTA- und DSC-Messungen geben Informationen über Wärmeströme, wobei diese Informationen mit Wärmeverlusten infolge vom Masseverlusten gekoppelt sind. Die XPS-Analysen liefern dazu chemische Informationen über Zusammensetzung und Bindungszustände, die jedoch im Gegensatz zu den anderen Methoden auf den oberflächennahen Bereich der Proben begrenzt sind. Des Weiteren unterscheiden sich die Messbedingungen (Heizrate, Druckunterschied, Probenmenge, Gasstrom und Wärmeabfuhr) teilweise deutlich. Die bspw. höhere Heizrate bei den TDS-Analysen (15 K/min) im Vergleich zu den TG/DTG-, DTA- und DSC-Analysen (5 K/min) führt zu einer Verschiebung der Signalmaxima zu höheren Temperaturen bei der höheren Heizrate. Ebenfalls führen unterschiedliche, bspw. höhere Probenmengen zu einer Verschiebung der Signalmaxima zu höheren Temperaturen. Dies betrifft dabei sowohl den Vergleich unterschiedlicher als auch gleicher Messmethoden (vgl. bspw. Anhang A.10.2). Daher können neben den messmethodischen Abweichungen auch Unterschiede infolge der Probenpräparation – bspw. beim Vergleich der Analysen der Kristalle im Vergleich zu den aus der Lösung durch *Spincoating* oder *DropCast* aufgetragenen Beschichtungen – eine Rolle spielen.

Bei den TG/DTA- und DSC-Analysen (siehe Kapitel 6.1) konnten für den kristallinen  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor unter Atmosphärendruck mindestens vier Zersetzungsschritte zugewiesen werden: Zwei nahe beieinander liegende und intensive Signale mit Maxima bei etwa 430 K bzw. 440 K, ein deutlich schwächeres Signal bei etwa 465 K, sowie ein sich andeutendes schwaches letztes Signal bei etwa 485 K (vgl. Tabelle 6.1).

Aus den gezeigten und weiteren TDS- und XPS-Messergebnissen zur thermischen Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  lässt sich zusammenfassen, dass diese - wie im Folgenden diskutiert wird - grob in drei unterschiedliche Bereiche unterteilt werden kann: Im ersten Bereich kommt es zu einer Verflüchtigung überschüssigen Lösemittels und labiler Bestandteil, im zweiten Bereich führt ein komplexes Verhalten zu der Zersetzung des Precursors zu einer oxidischen Zwischenstufe, im dritten Bereich schließlich wird die oxidische Zwischenstufe zu elementarem Gold zersetzt (vgl. bspw. auch Anhang A.10.2).



### **Erster Bereich: Ausgasungen vom Lösemittel und labiler Bestandteile**

Beim kristallinen  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  beginnt die Zersetzung nach den TG/DTG-, DTA- und DSC-Ergebnissen ab etwa 415 K bis 420 K. Nach den TG/DTG-Analysen von Gerlach [140] ist unterhalb von etwa 400 K nur ein geringer kontinuierlicher Masseverlust zu beobachten, wobei leichte Ausgasungen als mögliche Ursache aufgeführt wurden. TG/DTG-, DTA- und DSC-Analysen von Precursurlösungen (siehe Anhang A.8) und weiterer deutlich ausgasender Kristalle (siehe bspw. später noch folgende Abb. 7.2) zeigen Signale bis etwa 380 K, die auf das Verflüchtigen des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  zurückgeführt wurden.

Der anhand der temperaturabhängigen XPS-Analyse zugeordnete erste thermische Zersetzungs-bereich zwischen 343 K und 373 K liegt in der Region der Zersetzungsmaxima von 340 – 360 K des ersten Bereiches der TDS-Analyse, wobei nach TDS-Analyse Stickoxide (vor allem NO) und Wasser freigesetzt werden. Die TDS-Analysen zeigten bei dieser Stufe zudem – im Unterschied zu späteren Stufen – eine deutliche Desorption von  $\text{NO}_3$ . Die Au 4f-XP-Spektren deuten darauf hin, dass der Precursor bei diesem Zersetzungsschritt teilweise in elementares Gold  $\text{Au}^0$  umgewandelt wird. Der nicht der  $\text{Au}^0$ -Spezies zuzuordnende Teil verbleibt dabei in einem – bzgl. der Bindungsenergie des Au 4f-Signals – vergleichbaren Zustand zum Ausgangsmaterial. Möglicherweise kommt es bei diesem Schritt zu einer direkten Zersetzung strukturell labilerer Anteile des Precursors zu elementarem Gold. Dabei könnte die beim TDS ebenfalls zu beobachtende Desorption von Wasser in diesem Temperaturbereich eine Rolle spielen. Es wäre bspw. eine teilweise Schädigung des Precursors durch Wasser denkbar, oder das Wasser könnte eine Art katalytischen Einfluss haben.

### **Zweiter und dritter Zersetzungs-bereich: Zersetzung des Precursors zu elementarem Gold über eine oxidische Zwischenstufe**

Die eigentliche Zersetzung des Precursors findet nach den TG/DTG-, DTA- und DSC-Ergebnissen des kristallinen  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  im Temperaturbereich von etwa 420-500 K statt. Nach den TG/DTA- und DSC-Analysen weist der Precursor dabei den hauptsächlichen Masse- und Wärmeverlust im Bereich 420-450 K auf. Nach den DSC-Analysen können dabei zwei deutliche Signale mit Maxima bei 430 K und 440 K beobachtet werden. Nachfolgend werden ein schwächeres Signal bei etwa 465 K bis 475 K und ein sehr schwaches Signal bei etwa 485 K aufgelöst.

Nach den TDS- und XPS-Analysen findet die eigentliche thermische Zersetzung stabiler Precursorbestandteile im Temperaturbereich 380 K bis 550 K statt. Der nach der TDS-Analyse zweite Bereich von 380 K bis 475 K zeigt dabei ein komplexes Zersetzungsmuster, wobei intensive Stickoxiden zuzuordnende Signale bei etwa 410 K und 450 K zu beobachten sind, während  $\text{O}_2$ -Signale zuzuordnende Signale bei 435 K und 458 K beobachtet werden. Im dritten



Bereich wird schließlich nach TDS-Analyse hauptsächlich die Freisetzung von  $\text{O}_2$  beobachtet (vgl. Tabelle 6.3).

Die nach Analyse der Au 4f-XP-Spektren zweite thermische Zersetzungsstufe zwischen 383 K und 413 K korreliert gut mit den Signalmaxima bei etwa 410 K der TDS-Analyse. Dabei wird nach TDS-Analyse hauptsächlich  $\text{NO}$  und  $\text{CO}_2$  freigesetzt. Die Signallage der Au 4f-XP-Spektren deutet dabei auf die Bildung einer Goldoxid-Zwischenstufe hin.

Mit weiter steigender Temperatur von 413 K bis 473 K nehmen nach XPS die Intensitäten der Goldoxid zuzuordnenden Spezies als auch der des elementaren Goldes leicht zu. Die TDS-Analyse zeigte in diesem Bereich ein komplexes Desorptionsverhalten: Bei etwa 450 K kommt es zu Stickoxid- und Kohlendioxid-Desorptionsmaxima, bei etwa 435 K und etwa 460 K zu  $\text{O}_2$ -Desorptionsmaxima. Möglicherweise findet in diesem Bereich bereits eine teilweise Zersetzung der gebildeten Zwischenstufe zu elementarem Gold statt.

Nach Literatur [166] zersetzt sich braunes Goldoxid  $\text{Au}_2\text{O}_3$  ( $\text{Au}^{3+}$ ) oberhalb von 433 K unter Freisetzung von  $\text{O}_2$  zu weniger stabilem  $\text{Au}_2\text{O}$  ( $\text{Au}^{1+}$ ) und elementarem Gold ( $\text{Au}^0$ ). Das zersetzliche  $\text{Au}_2\text{O}$  (violett) ist laut Literatur [166] bislang nicht eindeutig charakterisiert.

Die laut XPS Goldoxid zuzuordnende Spezies verschwindet nach den Au 4f-XP-Spektren beim Heizen von 503 K auf 523 K. Das TD-Spektrum zeigt in dieser als Bereich 3 bezeichneten Region ein entsprechendes  $\text{O}_2$ -Desorptionsmaximum bei etwa 506 K. Die Goldoxid zuzuordnende Zwischenstufe wird demnach hier unter Freisetzung von Sauerstoff vollständig zu elementarem Gold zersetzt.

Zum Vergleich der TG-/DTG-/DTA-/DSC-Analysen mit den TDS- und XPS-Analysen sind die unterschiedlichen Messprinzipien (siehe oben) zu berücksichtigen. Zur Zuordnung der entsprechenden Signale der TG-/DTA-Analysen wird daher der zu erwartende Masseverlust der nach den den XPS- und TDS-Ergebnissen zugeordneten möglichen Zwischenstufen betrachtet: Der theoretische Masseverlust der Zersetzung des Precursors  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  zu einem Goldoxid  $\text{Au}_2\text{O}_3$  beträgt 53,5%<sup>\*1</sup>. Die vollständige Zersetzung zu elementarem Gold ergibt einen Masseverlust von 58,5%<sup>\*2</sup>, und die Zersetzung zu einer möglichen Zwischenstufe  $\text{Au}_2\text{O}$  einen Masseverlust von 56,8%<sup>\*3</sup>.

Daraus ist ersichtlich, dass sich die Masseverluste von oxidischen Zwischenstufen zu elementarem Gold in Relation zum Gesamtmasseverlust nur geringfügig unterscheiden.

Der nach der TG/DTG-Analyse hauptsächlich Masseverlust des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  im Bereich 420-450 K ist daher der Zersetzung des Precursors zu der nach den XPS- und TDS-Analysen beobachteten Goldoxid-Zwischenstufe zuzuordnen. Die entsprechenden Signale bei 430 K und

\*1  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (m: 474,9922 g/mol) reagiert zu  $\frac{1}{2}\text{Au}_2\text{O}_3$  (m: 220,9656 g/mol) unter Freisetzung von 5 N-Atomen und 11,5 O-Atomen (254,0266 g/mol).

\*2  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (m: 474,9922 g/mol) reagiert zu (m: 196,9665 g/mol) unter Freisetzung von 5 N-Atomen und 13 O-Atomen (278,0257 g/mol).

\*3  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (m: 474,9922 g/mol) reagiert zu  $\frac{1}{2}\text{Au}_2\text{O}$  (m: 204,9662 g/mol) unter Freisetzung von 5 N-Atomen und 12,5 O-Atomen (270,0260 g/mol).

440 K korrelieren damit mit den Stickoxiden zuzuordnenden TD-Signalen bei etwa 410 K und 450 K. Selbiges gilt analog für die ermittelten Wärmeverluste (DTA, DSC) infolge des Verflüchtigens der entsprechenden Anteile in die Gasphase. Entsprechend sind die nach den TG-/DTG-/DTA-/DSC-Analysen beobachteten schwächeren Signale ab etwa 465 K der Zersetzung der oxidischen Zwischenstufe zuzuordnen. Möglicherweise ist das Signal bei etwa 470 K dabei der Zersetzung eines  $\text{Au}_2\text{O}_3$  zuzuordnen und das Signal bei etwa 485 K einer möglichen  $\text{Au}_2\text{O}$ -Zwischenstufe.

Tabelle 6.8 fasst die ermittelten Ergebnisse zur Übersicht zusammen:

<b>Methode</b>	<b>Bereich 1: Ausgasungen labiler Bestandteile</b>	<b>Bereich 2: Zersetzung zu oxischer Zwischenstufe</b>	<b>Bereich 3: Zersetzung zu elementarem Gold</b>
XPS	343 K – 373 K	383 K – 413 K	503 K – 523 K
TDS	310 K – 380 K	380 K – 475 K	475 K – 550 K
TG/DTA/DSC	< 400 K	420 K – 450 K	450 K – 500 K

**Tabelle 6.8.:** Aus den Analysen abgeleitete Zersetzungsgebiete des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ .

## KAPITEL 7.:

# Zersetzungsverhalten des Nitrylium-Tetranitratoaurat-Precursors $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

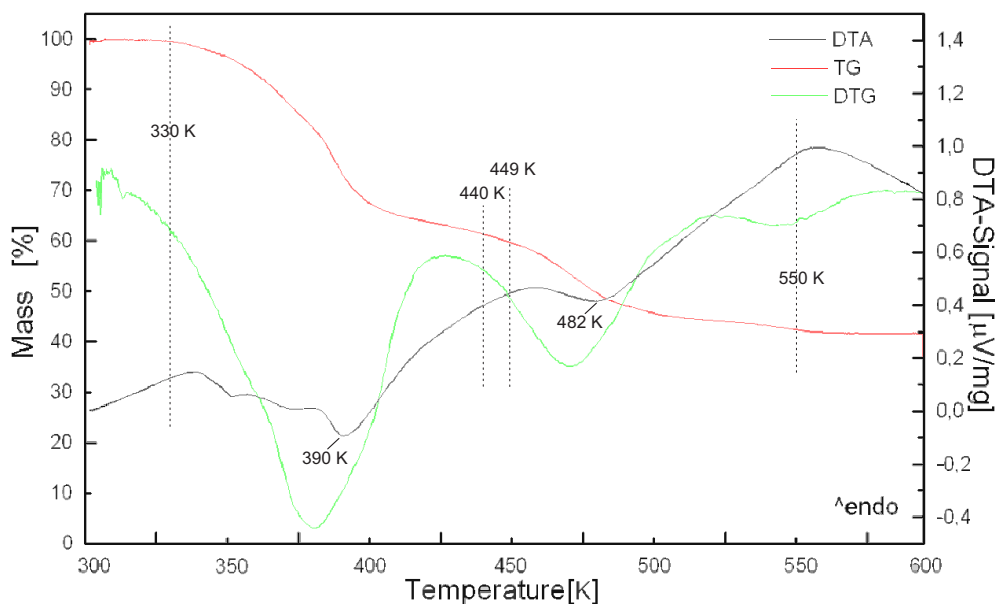
In diesem Kapitel wird das Zersetzungsverhalten des Stickoxid-Tetranitratoaurat-Precursors Nitrylium-Tetranitratoaurat  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  analysiert. Zunächst wird die thermische Zersetzung des kristallinen Precursors unter Atmosphärendruck betrachtet (TG/DTA, DSC). Anschließend erfolgt die Analyse des Zersetzungsverhaltens des – auf ein natürlich oxidiertes Si-Wafersubstrat aufgebracht – Precursors im Vakuum (XPS, TDS).

Wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben unterschied sich die Synthese der untersuchten Stickoxid-Tetranitratoaurat-Precursoren  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bzw.  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  lediglich in der Konzentration des vorgelegten Goldes im Verhältnis zum Reaktionsmittel  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Die im folgenden Abschnitt 7.1 diskutierten Daten zeigen Messungen von Kristallen aus einer Reaktionslösung mit mittlerem vorgelegtem Goldanteil, bei der es sich nach Röntgen-Strukturanalysen von Büchner und Gerlach [41, 140] um  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  handelt (vgl. Abschnitt 5.3.3.2). Die in 7.2 diskutierten Daten zeigen Messungen von mittels *DropCast* oder *Spincoating* auf eine natürlich oxidierte Silizium-Waferoberfläche  $\text{SiO}_2(\text{amorph})/\text{Si}(111)$  aufgetragenen Precursorbeschichtungen aus einer entsprechenden Precursurlösung. Die Precursurlösungen entsprechen den Reaktionslösungen.

### 7.1. Thermische Zersetzung von kristallinem $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ unter Atmosphärendruck

#### 7.1.1. TG/DTA: $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

**Messungen von O. Büchner [41]** Erste Untersuchungen der thermischen Zersetzung von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  wurden von O. Büchner [41] vorgenommen, die entsprechenden Zwischenstufen wurden jedoch nicht näher charakterisiert (siehe Abb. 7.1 / Tabelle 7.1).



**Abbildung 7.1.:** TG/DTG(rot/grün)- und DTA(schwarz)-Diagramme der thermischen Zersetzung von kristallinem  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  [41, 197]

Bezeichnung	$T_{\text{Beginn}}$ [K]	$T_{\text{max}}$ [K]	$T_{\text{Ende}}$ [K]	Masseverlust
1. Zersetzungsstufe	330	390	440	39,0%
2. Zersetzungsstufe	449	482	550	19,4%
Gesamtmasseverlust				58,4%
berechneter Gesamtmasseverlust zu elementarem Gold				59,9%

**Tabelle 7.1.:** Signaldaten der DTG-Kurve Abb. 7.1 sowie berechneter Masseverlust für die Zersetzung von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  zu elementarem Gold nach [41, 197].

Nach den TG/DTA-Messungen von Büchner [41, 197] (Abb. 7.1) erfolgt der thermische Abbau über einen mindestens zweistufigen Mechanismus. In der DTA-Kurve (schwarz) ergeben sich mehrere nicht gut aufgelöste Signale. Die TG-Kurve zeigt jedoch zwei Stufen, welche in der Ableitung der TG-Kurve (DTG, grün) durch zwei deutliche Signale aufgelöst werden können. Anhand des beobachteten Gesamtmasseverlustes ergibt sich als Endprodukt des thermischen Abbaus elementares Gold. [41, 197]

Der Beginn der Zersetzung setzt bei 330 K ein und die erste Zersetzungsstufe endet bei 440 K. Nach Büchner liegt das Maximum bei 390 K. Die TG-Kurve zeigt dabei einen Masseverlust von 39%, was bzgl. des Ausgangsproduktes  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (Masse: 491 amu) einem Verlust von etwa 192 atomaren Masseeinheiten (amu) entspricht. Das Zwischenprodukt wurde dabei nicht näher identifiziert. Der zweite Zersetzungsschritt beginnt bei 449 K und ist bei 550 K abgeschlossen, wobei das Maximum nach Büchner bei 482 K liegt. Der Masseverlust der zweiten Stufe liegt bei 19,4% (entsprechend etwa 95 amu). Der Gesamtmasseverlust von 58,4%

(entsprechend etwa 287 amu) stimmt damit gut mit dem theoretisch berechneten Masseverlust von 59,9% (entsprechend 294 amu) bei der Bildung von elementarem Gold überein. Tabelle 7.1 fasst die Daten zusammen. [41, 197]

Der Rückstand der thermischen Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  wurde zudem von Büchner [41, 197] im Rasterelektronenmikroskop und mittels EDX-Analyse untersucht. Die EDX-Analyse bestätigte, dass es sich bei dem Rückstand der thermischen Untersuchung um reines Gold handelte. [41, 197]

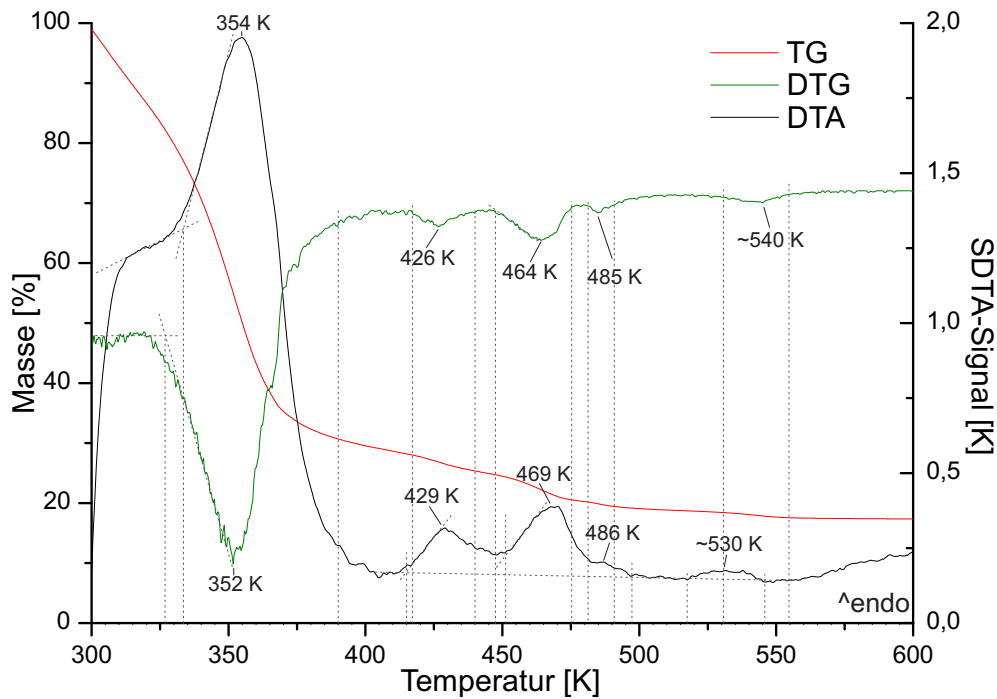
**TG/DTA** Abbildung 7.2 zeigt eine TG/DTA-Messung des von F. Gerlach synthetisierten  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Die Einwaage betrug 14,6446 mg und die Heizrate 5 K/Minute. Die Messungen wurden im Rahmen des gemeinsamen Projektes im Rahmen der Dissertation von F. Gerlach durchgeführt [140, 193].

Wie anhand von Abb. 7.2 zu erkennen, ist die Auflösung der Signale, vor allem der DTA Kurve (schwarz), bedeutend besser als die vorher bekannten Daten (Abb. 7.1). Am Massesignal (rot) lässt sich zudem erkennen, dass die untersuchte Probe bereits ab Raumtemperatur (300 K) bis etwa 326 K kontinuierlich an Masse verliert (vgl. auch DTG-Kurve, grün).

Ab 326 K ist eine erste Zersetzungsstufe zu beobachten (DTG(grün)/DTA(schwarz)), welche bei etwa 390 K abgeschlossen ist, mit einem Maximum bei 352 K (DTG) bzw. 354 K (DTA). In der DTA-Kurve (schwarz) ergibt sich ab 415 K bis etwa 448 K ein zweites Signal mit einem Maximum bei 429 K. Bei ähnlichen Temperaturen lässt sich auch in der DTG-Kurve ein schwaches Signal beobachten ( $T_{\text{Beginn}}=418$  K;  $T_{\text{Ende}}=440$  K,  $T_{\text{max}}=426$  K). Ein drittes Signal ist in der DTG-Kurve (grün) von 448 bis 475 K ( $T_{\text{max}}=464$  K) zu erkennen, sowie ein viertes bei 481 bis 491 K ( $T_{\text{max}}=485$  K). In der DTA-Kurve (schwarz) ist vor allem nur ein Signal im Bereich 448 bis 497 K zu beobachten, mit einem Maximum bei 469 K sowie einer Schulter bei 486 K. Ein letztes sehr schwaches Signal kann im Bereich 517 bis 546 K (DTA) bzw. 532 bis 554 K (DTG) wahrgenommen werden. Aufgrund der sehr breiten und schwachen Signale ist jedoch keine eindeutige Maxima-Bestimmung mehr möglich. Tabelle 7.2 fasst die Daten zusammen.

Der Masseverlust nach dem ersten Signal liegt bei 69% ( $\sim 390$  K), der Gesamtmasseverlust bei etwa 83% (600 K). Die Masseverluste nach den jeweiligen Signalen sind in Tabelle 7.3 gegeben. Betrachtet man die hier ermittelten Masseverluste, so ergibt sich nach der ersten Zersetzungsstufe bei 390 K bereits ein Masseverlust von 69%, bei welchem rein vorliegendes  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  „mehr als vollständig“ zu elementarem Gold zersetzt wäre (berechneter Masseverlust 59,9%, siehe Tabelle 7.1). Zudem kann beobachtet werden, dass die Probe bereits ab Raumtemperatur kontinuierlich Masse verliert. Es ist daher anzunehmen, dass in dieser Probe neben  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  noch ein Teil des Reaktions- und Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  vorliegt.  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist schon bei Raumtemperatur flüchtig und zersetzt sich zu nitrosen Gasen.

Vergleicht man die Signale der DTG-Kurven (grün) der Messungen von Büchner (Abb. 7.1) mit der hier gemessenen Kurve (Abb. 7.2), so kann die erste Zersetzungsstufe nach Büchner ab



**Abbildung 7.2.:** TG/DTG(rot/grün)- und DTA(schwarz)-Diagramme der thermischen Zersetzung von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (Einsatz: 14,6446 mg; Heizrate 5 K/min)

Bezeichnung	$T_{\text{Beginn}}$ [K] (DTG / DTA)	$T_{\text{max}}$ [K] (DTG / DTA)	$T_{\text{Ende}}$ [K] (DTG / DTA)
1. Signal	326 / 334	352 / 354	~390
2. Signal	~418 / 415	426 / 429	~440 / ~448
3. Signal	~448 / ~451	464 / 469	~475 / —
4. Signal	~481 / —	485 / 486	~491 / ~497
5. Signal	~532 / ~517	~540 / ~530	~554 / ~546

**Tabelle 7.2.:** Signaldaten der DTG- / DTA- Kurven der Abb. 7.2 für die Zersetzung von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ .

T [K]	Masseverlust
390	69,3%
440	74,6%
475	79,4%
481	79,8%
491	80,6%
554	82,4%
600	82,6%

**Tabelle 7.3.:** Masseverluste einiger für die Zersetzung von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  interessanter Temperaturen der TG-Kurve in Abb. 7.2.

330 K bis 440 K den Signalen 1 und 2 der hier gemessenen Kurve (siehe Tabelle 7.2) zugeordnet werden, sofern die Messungen von Büchner mit einer steileren Temperaturrampe oder deutlich größeren Menge an  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  durchgeführt wurden.<sup>\*1</sup> Die zweite Zersetzungsstufe liegt nach Büchner zwischen 449 und 550 K entsprechend der Signale 3 und 4 der hier gemessenen Kurve. Die schlechte Auflösung des DTA-Signals der Abb. 7.1 wurde bereits von Büchner angemerkt [41]. Dies lässt eine nicht optimale Heizrampe für die eingesetzte Probenmenge vermuten. Bei genauer Betrachtung kann zudem bei der Messung von Büchner (Abb. 7.1; DTA-Kurve; grün) ein weiteres, schwaches Signal bei 525 bis 570 K ( $T_{\text{max}}=540$  K) beobachtet werden, welches weitgehend mit dem hier beobachteten schwachen 5. Signal (Tabelle 7.2) übereinstimmt. Bestätigt wird diese Zuordnung der letzteren Signale anhand der relativen Masseverluste nach vollständigem Verflüchtigen des  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Bei der hier durchgeführten Messung sollte das  $\text{N}_2\text{O}_5$  nach den ersten beiden Zersetzungsstufen ab etwa 440 K vollständig entfernt sein. Der sich ergebende relative Masseverluste bezüglich der Masse ab 440 K (=100%) bis 600 K liegt bei 31,5%, bei der Messung von Büchner ergibt sich ein vergleichbarer rel. Masseverlust ab 440 K (=100%) von 31,8%.

### 7.1.2. DSC: $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

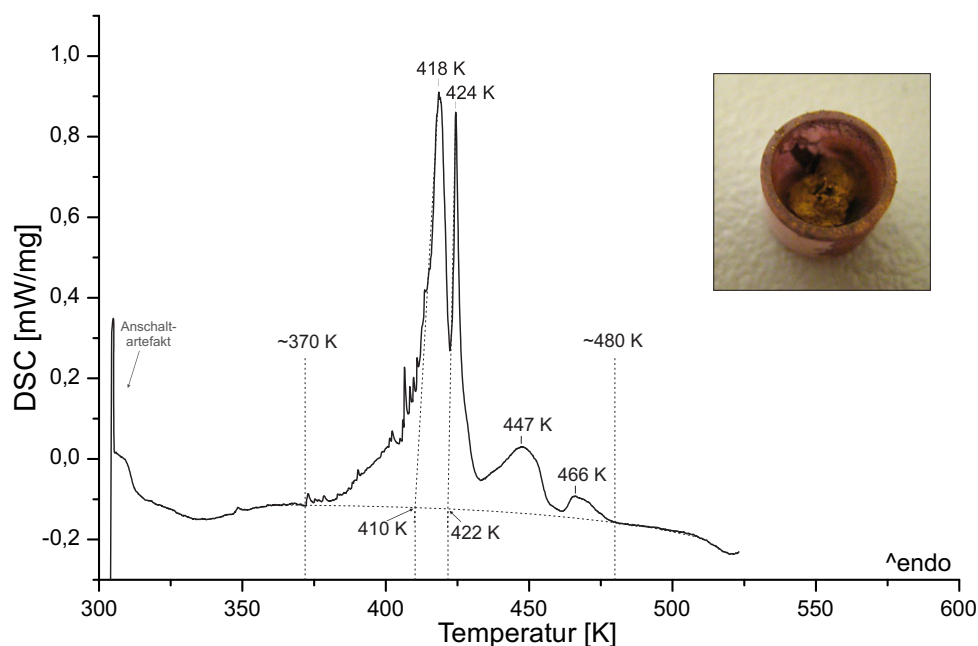
Abbildung 7.3 zeigt den dynamischen Wärmestromdifferenz-Verlauf der thermischen Zersetzung des kristallinen  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ , Tabelle 7.4 fasst die zugehörigen Signaldaten zusammen. Diese Messung wurde nicht wie üblich mit einer Temperaturrampe von 5K/min. ermittelt, sondern mit einer weniger steilen Temperaturrampe von 1K/min<sup>\*2</sup>. Bei dem hier untersuchten Kristall sollte es sich aufgrund der vorgelegten Menge an Gold im Verhältnis zum Reaktionsmittel  $\text{N}_2\text{O}_5$  um  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  handeln. Die hier analysierte Probe wurde jedoch nicht per Röntgen-Strukturanalyse untersucht.

Nach der DSC-Messung beginnt die Zersetzung ab etwa 370 K und endet bei etwa 480 K. Das erste deutliche endotherme Zersetzungssignal hat sein Maximum bei 418 K, wobei dieses Signal eine ausgeprägte Schulter im Bereich 370 bis 410 K aufweist. Die zum Maximum bei 418 K zugehörige extrapolierte Anfangstemperatur  $T_e$  beträgt etwa 410 K. Ein weiteres scharfes endothermes Maximum ist bei  $T_{\text{max}}=424$  K gegeben, die zugehörige extrapolierte Anfangstemperatur  $T_e$  beträgt etwa 422 K. Bei  $T_{\text{max}}=447$  K ist ein weiteres, relativ breites Signal gegeben. Aufgrund der relativen Signalbreite im Vergleich zu den vorherigen Signalen handelt es sich möglicherweise auch um mehrere nicht aufgelöste Signale. Ein letztes schwächeres und ebenfalls relativ breites Signal ist bei  $T_{\text{max}}=466$  K gegeben.

---

\*1 Bei DTG-/DSC-Signalen hängt die Lage des Maximums von der Heizrampe und Probenmenge ab. Zum Vergleich von Signalen wird daher üblicherweise die Signalanfangstemperatur herangezogen. (vgl. Abb. 2.42, Kapitel 2.2)

\*2 Ziel war das Erreichen einer höheren Auflösung für eine feinere Darstellung der Zersetzungsstufen. Zum Zeitpunkt der Messung war jedoch nicht eindeutig geklärt, dass je nach Synthesebedingungen unterschiedliche Produkte gebildet werden können. Daher wurde von der hier untersuchten Probe keine Untersuchung bei einer anderen Heizrate durchgeführt.



**Abbildung 7.3.:** DSC-Kurve der thermischen Zersetzung von kristallinem  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (Einwaage 7 mg, Heizrampe 1K/min.). Inlet: Zersetzungsrückstand in Korundtiegel (weiß)

Bezeichnung	$T_{\text{Beginn}}$ [K] (DSC)	$T_{\text{max}}$ [K] (DSC)	$T_{\text{Ende}}$ [K] (DSC)
Schulter 1. Signal* <sup>1</sup>	370	—	—
1. Signal	410* <sup>1</sup>	418	—
2. Signal	422* <sup>1</sup>	424	430
3. Signal	430	447	455
4. Signal	460	466	480

**Tabelle 7.4.:** Signaldaten der DSC-Kurve der Abb. 7.3 für die Zersetzung von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ .

\*<sup>1</sup> Erläuterungen siehe Text.

Bei den TG/DTA-Messung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  lag der ermittelte Zersetzungsbeginn bei etwa 330 K (Kapitel 7.1.1). Die Ergebnisse dieser DSC-Messungen zeigen dagegen einen Beginn der Zersetzung bei deutlich höheren Temperaturen (ab 370 K). Die extrapolierte Anfangstemperatur des ersten deutlichen Maximums dieser DSC-Kurve liegt sogar bei 410 K. Die in Kapitel 6.1 diskutierten Ergebnisse des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  zeigen dagegen einen Zersetzungsbeginn des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  ab etwa 420 K. Neben dem Einfluss der unterschiedlichen Temperaturrampe auf die Lage der Maxima liegt daher die Vermutung nahe, dass es sich bei dem hier per DSC untersuchten Kristall möglicherweise um ein Gemisch aus  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  handelt. Ursächlich für diesen Umstand ist bei dieser Probe gegebenenfalls ein höherer Anteil



an  $\text{N}_2\text{O}_4$  im  $\text{N}_2\text{O}_5$ , da die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Synthese bei dieser Probe noch ohne Ozon durchgeführt wurde.

### **7.1.3. Diskussion und Fazit**

Die TG/DTA-Messungen von Büchner weisen, wie von ihm selbst angemerkt, vor allem im DTA-Signal keine optimale Auflösung auf. In Ergänzung zu den dort aufgeführten Messungen zeigten die erneuten TG/DTA-Analysen besser aufgelöste Signale bei ähnlichen Temperaturen. Aufgrund von Ausgasungen sind jedoch ebenfalls keine optimalen Signale gegeben. Die ermittelten DSC-Daten zeigen teilweise deutlich abweichende Zersetzungstemperaturen. Insgesamt erschwert die von komplexen Parametern beeinflusste Reproduzierbarkeit der Synthese der  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Kristalle die Analyse.

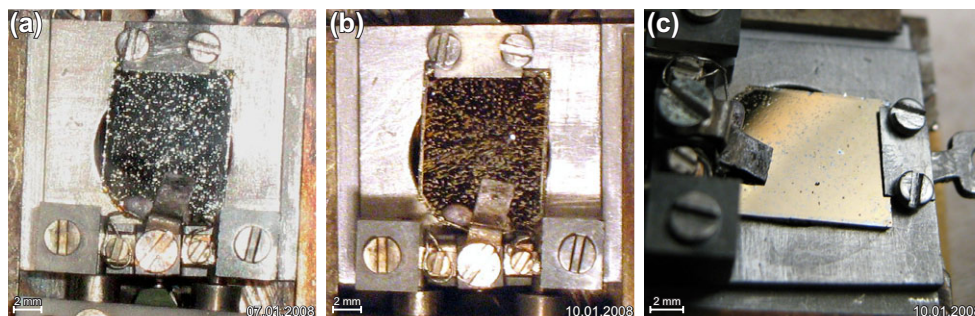
## 7.2. Thermische Zersetzung von Nitrylium-Tetranitratoaurat $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ im UHV

Mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) konnte die thermisch induzierte Zersetzung und Desorption der Precursoren in die Gasphase auf natürlich oxidierten Si(111)-Wafers massenspektroskopisch verfolgt werden. Die ermittelten Daten können mit den thermoanalytischen Ergebnissen (TG, DTA, DSC) korreliert werden. Mittels XPS wurden die chemischen Bindungseigenschaften als auch die chem. Zusammensetzung der Precursoren auf der  $\text{SiO}_2(\text{amorph})/\text{Si}(111)$ -Oberfläche in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur untersucht.

Die untersuchten Proben wurden folgendermaßen vorbereitet, wie bereits in Abschnitt 5.3.3.5 kurz erläutert: Eine entsprechend in der Glovebox mittels *DropCast* bzw. *Spincoating* auf die  $\text{SiO}_2(\text{amorph})/\text{Si}(111)$ -Waferoberfläche aufgebrauchte Precursorbeschichtung aus einer entsprechenden Precursor-Lösung wurde ohne Luft-Kontakt in die UHV-Anlage eingebracht. Spätestens beim Einschleusen der Probe in das UHV (Druck  $<10^{-9}$  hPa) wurde die Precursorbeschichtung entgast. Aufgrund des Dampfdruckes des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurde dieses dabei vollständig entfernt, so dass der reine Precursor auf der Oberfläche vorlag.

### 7.2.1. TDS-Analyse des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

#### Visuelle Betrachtung des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ vor und nach der TDS-Analyse



**Abbildung 7.4.:** *Spincoated*  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer. Links (a): vor TDS-Messung im UHV; Mitte (b): nach thermischer Behandlung bis 623 K im UHV; Rechts (c): Makroaufnahme an Luft nach der thermischen Behandlung bis 623 K.

Abbildung 7.4 zeigt den per *Spincoating* auf das  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer-Substrat aufgetragenen  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor direkt vor (a) sowie nach (b,c) der thermischen Zersetzung. Es wurden  $5 \mu\text{l}$  Precursor auf die Wafer-Oberfläche aufgetropft und mit maximaler Drehzahl des *Spincoaters* auf der Oberfläche verteilt (vgl. Abschnitt 3.2.2.2). Nach dem Auftragen bildete sich ein dünner Precursor-Film auf der Oberfläche, der einen leicht gelblichen, ölig schimmernden (Interferenzfarben) visuellen Eindruck aufwies (letzteres ist anhand von Abb. 7.4 (a) nicht zu erkennen). Nach der thermischen Zersetzung (Abb. 7.4 b,c) lag eine dünne metallisch glänzende goldfarbene Schicht vor.

**TDS-Analyse des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$** 

Die nachfolgende Abbildung 7.5 zeigt die mittels TDS aufgezeichneten temperaturabhängigen Ionenintensitäten der thermisch induzierten Zersetzung und Desorption von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Die jeweiligen Intensitäten hängen dabei von den Ionisierungs- und Rekombinationswahrscheinlichkeiten sowie den entsprechenden Partialdrücken (Matrix-Effekt) in Abhängigkeit der Ionisierungsparameter ab (vgl. Abschnitt 2.2.1.3). Es wurden die in Tabelle 7.5 angegebenen Fragmentmassen verfolgt.

Eine erste Analyse des TD-Spektrums (Abb. 7.5) zeigt, dass die Zersetzung und Desorption des Precursors in die Gasphase einem komplexen mehrstufigen Prozess unterliegt. Die Masse 44 weist über den betrachteten Verlauf insgesamt die höchste Ionenintensität auf und zeigt Maxima bei 277 K, 360 K und 423 K. Relativ intensive Signale zeigen zudem die Massen 30, 28 und 18. Die weiteren verfolgten Ionen weisen dagegen eine deutlich geringe Intensität auf. Dabei zeigen die Ionensignale mit den Massen 12, 14 und 16 noch signifikante Intensitäten, die Ionensignale mit den Massen 32 und 46 weisen dagegen nur noch sehr schwache Signale auf und sind anhand von Abb. 7.5 nicht zu verfolgen. Für eine detaillierte Analyse sind die temperaturabhängigen Verläufe der verfolgten Massen daher in Abb. 7.6 zudem einzeln dargestellt. Wie anhand von Abb. 7.6 zu erkennen, zeigen die Intensitätsverläufe der Massensignale 12, 16, 28, 44 und 46 einen sehr ähnlichen Verlauf. Ebenfalls sind sich die Intensitätsverläufe der Ionen mit den Massen 30 und 32 sehr ähnlich, sowie die der Massen 14 und 18 untereinander.

**Zuordnung der Ionenmassen**

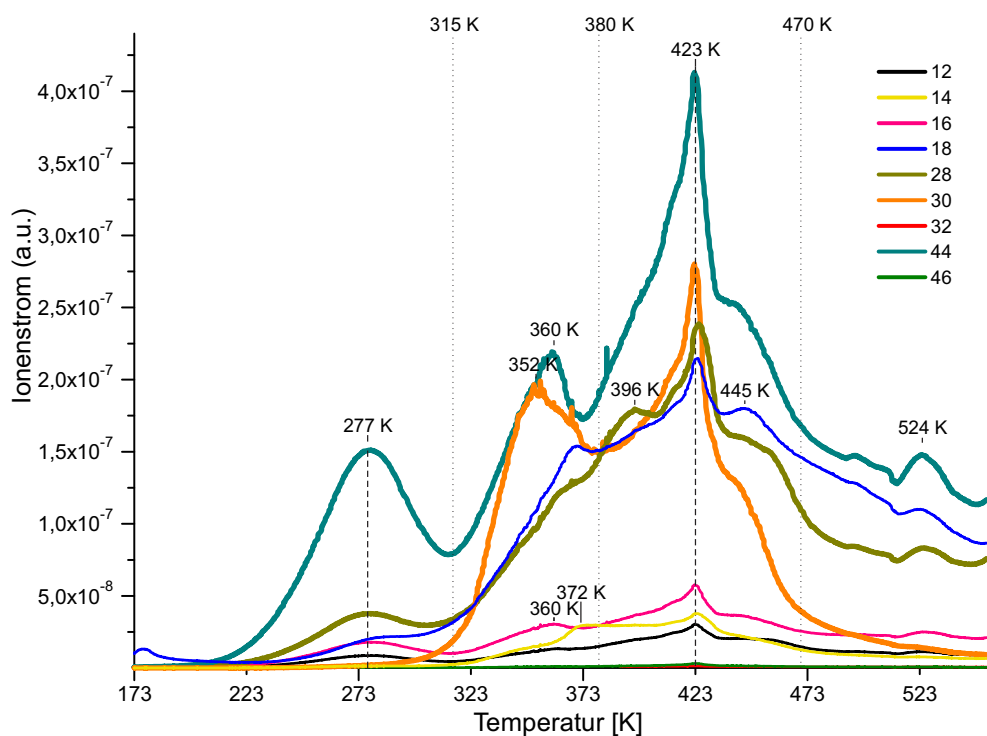
Das Ionensignal mit der Masse (m/z) 12 ist C-Ionen zuzuordnen. Das Signal bei Masse 14 sollte im gegebenen Fall N zuzuordnen sein, jedoch kann ein Anteil von  $\text{CH}_2$ -Ionen nicht ausgeschlossen werden. Das Signal bei 16 sollte im gegebenen Fall hauptsächlich O-Ionen

Fragmentmasse	erwartete Fragmente
12	$\text{C}^{*2}$
14	$\text{N}^{*1}$ , $\text{CH}_2^{*1}$
16	$\text{O}^{*1}$
18	$\text{H}_2\text{O}^{*2}$
28	$\text{N}_2^{*1}$ , $\text{CO}^{*2}$ , $\text{C}_2\text{H}_4^{*2}$
30	$\text{NO}^{*1}$
32	$\text{O}_2^{*1}$
44	$\text{CO}_2^{*2}$ , $\text{N}_2\text{O}^{*1}$
46	$\text{NO}_2^{*1}$

**Tabelle 7.5.:** Wahrscheinliche Fragmente und entsprechende per TDS verfolgte Massen.

\*1 Precursor

\*2 Verunreinigungen, Sorptionen

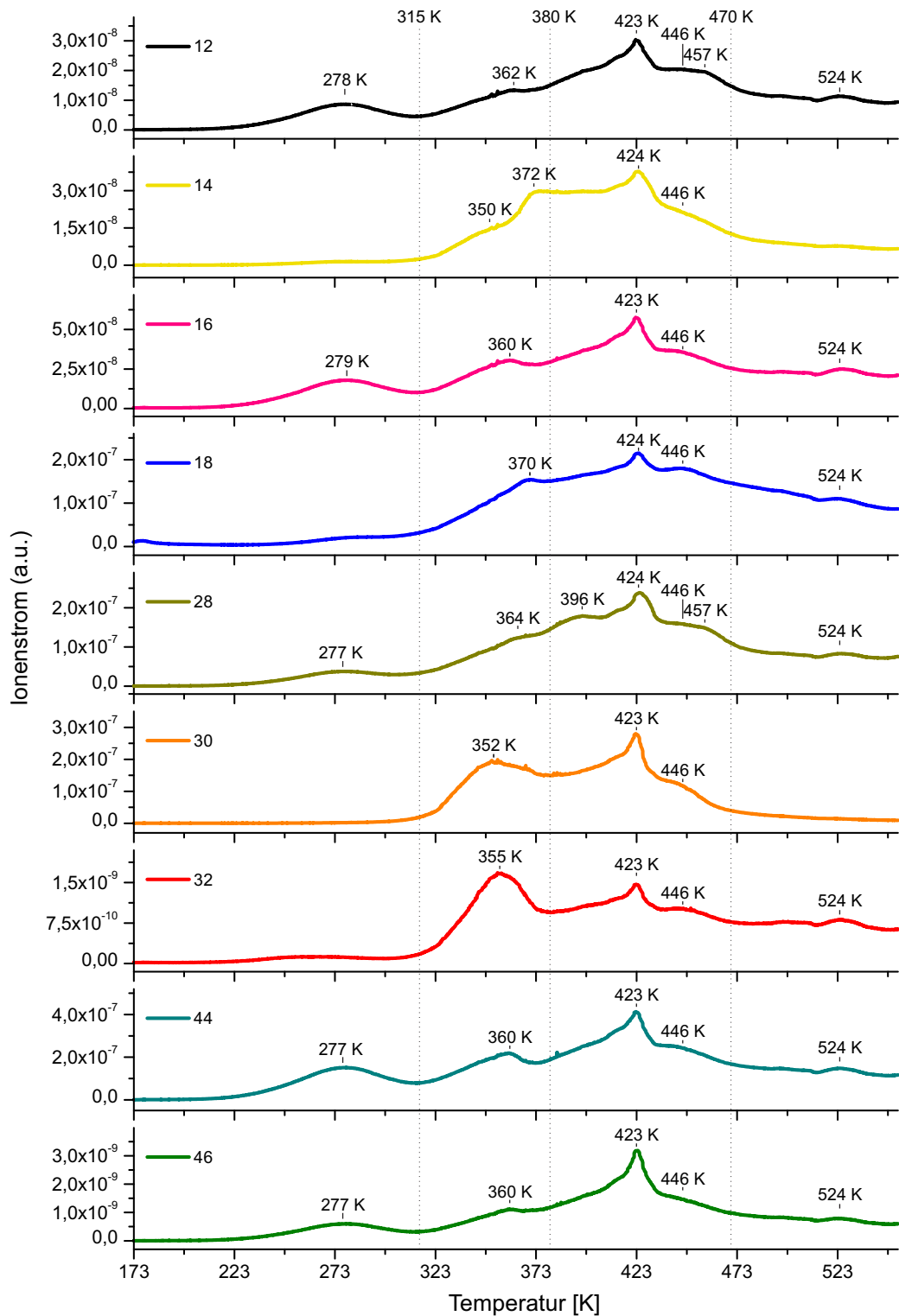


**Abbildung 7.5.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der gasförmigen Produkte der temperaturprogrammierten Zersetzung und Desorption von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ), 46 ( $\text{NO}_2$ )).

zuzuordnen sein. Eine Zuordnung zu  $\text{NH}_2$ -Ionen wäre ebenfalls möglich,  $\text{CH}_4$ -Ionen sind als unwahrscheinlich einzustufen.

Aus den Ionenmassen-Intensitätsverläufen lässt sich ableiten, dass die Signale der Masse 44 aufgrund des ähnlichen Verlaufs zu Masse 12 (C) und Masse 16 (O) wahrscheinlich  $\text{CO}_2$  (Masse 44) zuzuordnen sind. Der Verlauf der Masse 28 zeigt im niedrigen Temperaturbereich (<300 K) keine signifikante Ähnlichkeit zum Verlauf der Masse 14 (N). Somit scheint der Anteil an  $\text{N}_2$ -Ionen am Masse-28-Signal in diesem Bereich vernachlässigbar und die Intensität bei Masse 28 ist hauptsächlich CO-Ionen zuzuordnen. Bei den höheren Temperaturen im Bereich 320 K bis 470 K ist sowohl eine gewisse Ähnlichkeit zum Verlauf der Masse 14 (N) als auch der Masse 12 (C) gegeben. Bei 396 K zeigt sich zudem ein weiteres Maximum, welches im Vergleich zu den anderen Verläufen nicht beobachtet wird. Daher scheint ab 320 K eine Zuordnung des Masse-28-Signals sowohl zu  $\text{N}_2$  als auch CO-Ionen wahrscheinlich.

Der Intensitätsverlauf der Masse 46 zeigt einen vergleichbaren Verlauf zu Masse 44, jedoch keine signifikante Ähnlichkeit zum Verlauf von Masse 14 (N). Eine Zuordnung zu stickstoffhaltigen Fragmenten ( $\text{NO}_2$ ) scheint somit hier nicht gegeben. Die Intensität des Signals bei Masse 46 ist im Vergleich zu dem bei Masse 44 um etwa Faktor 130 geringer. Möglicherweise ist das schwache Signal bei Masse 46 daher hauptsächlich  $\text{C}^{18}\text{OO}$ -Isotopensignalen zuzuordnen (Isoto-



**Abbildung 7.6.:** Normalisiert dargestellte Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der temperaturprogrammierten Zersetzung und Desorption von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N,  $\text{CH}_2$ ), 16 (O), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}^{18}\text{O}$ ), 44 ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ), 46 (hier vmtl.  $\text{C}^{18}\text{OO}$ ))

penverhältnis  $\text{O}^{18}\text{O} \approx 500:1$ ;  $\text{CO}_2:\text{C}^{18}\text{OO} \approx 250:1$ ). Ein weiterer Teil des schwachen Signals bei Masse 46 könnte durch im Rahmen der Ionisierung entstandene protonierte  $^{13}\text{CO}_2$ -Moleküle zustande kommen ( $^{13}\text{COOH}^+$ -Ionen; Isotopenverhältnis  $\text{C}:^{13}\text{C} \approx 90:1$ ). Letztere Theorie lässt sich jedoch nicht näher nachweisen, da der Verlauf von  $\text{COOH}^+$ -Ionen ( $m/z=45$ ) bei den hier durchgeführten Analysen nicht betrachtet wurde.

Der Intensitätsverlauf der Ionen der Masse 18 zeigt eine höhere Ähnlichkeit zum Verlauf der Masse 14 (N) als zum Verlauf der Masse 16 (O). Dies lässt zunächst darauf schließen, dass es sich bei den detektierten Ionen mit Masse 18 hauptsächlich um stickstoffhaltige Ionen ( $\text{NH}_4$ -Ionen) handelt. Die relativ hohe Intensität des Signals der Masse 18 konträrriert diese Annahme jedoch, da keine hohen  $\text{NH}_4$ -ähnlichen Anteile im Precursor zu erwarten sind, sondern eher eine gewisse Sorption von Wasser. Zudem wäre bei einem entsprechenden  $\text{NH}_4$ -Anteil auch ein gewisser  $\text{NH}_2$ -Anteil (Masse 16) zu erwarten. Der Masse-16-Signalverlauf zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Masse-44-Signalverlauf. Unter der Annahme, dass es sich bei Masse 44 um  $\text{CO}_2$  handelt, kann das Masse-16-Signal entsprechenden O-Fragmenten zugeordnet werden. Daher scheint eine Zuordnung des Signals der Masse 18 zu  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Die Erklärung für die höhere Ähnlichkeit des Verlaufs der Masse 16 zum Signalverlauf der Masse 44 ist, dass der zu  $\text{H}_2\text{O}$  (Masse 18) korrespondierende O-Signal-Anteil (Masse 16) von O-Signal-Anteilen des intensiven  $\text{CO}_2$ -Signals (Masse 44, vgl. Abb 7.5) stark überlagert wird.

Aufgrund der Intensität und der Zusammensetzung des Precursors ist das Ionensignal der Masse 30 wahrscheinlich  $\text{NO}$  zuzuordnen. Interessanterweise weist der Gesamtverlauf des Signals der Masse 14 (N) jedoch nur eine relativ geringe Ähnlichkeit zum Verlauf des Signals der Masse 30 ( $\text{NO}$ ) auf. Ebenfalls ist nur eine geringe Ähnlichkeit zum Verlauf der Masse 16 (O) gegeben.

Bei der Masse 16 (O) kann dies möglicherweise durch eine Überlagerung aufgrund der intensiven  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale erklärt werden. Bei Masse 14 (N) ist dies jedoch zunächst nicht schlüssig zu erklären. Bei genauer Betrachtung des temperaturabhängigen Verlaufs der Masse 14 ist jedoch bei 350 K zumindest eine Schulter entsprechend des Verlaufs des Signal des  $\text{NO}$  (Masse 30) zu erkennen. Möglicherweise kommt es bei Masse 14 zu einer Überlagerung von  $\text{CH}_2$ -Ionensignalen und N-Ionensignalen. Dieses Ergebnis wäre jedoch überraschend, da im reinen Precursor keine entsprechenden C-Komponenten vorhanden sein sollten. Allerdings ist auch das intensive  $\text{CO}_2$ -Ionen zugeordnete Signal bei Masse 44 überraschend unter Berücksichtigung der Precursorzusammensetzung und vermutlich auf Verunreinigungen des Precursormaterials zurückzuführen.

Das Signal bei Masse 32 zeigt wiederum eine sehr geringe Intensität und eine hohe Ähnlichkeit zum Verlauf bei Masse 30. Es ist keine signifikante Ähnlichkeit zum Signal bei Masse 16 (O) gegeben, bis auf die schwachen Signale bei etwa 524 K. Das Signal bei etwa 350 K und der Verlauf von etwa 320 K bis 470 K weist dagegen eine hohe Ähnlichkeit mit dem Signal bei Masse 30 ( $\text{NO}$ ) auf. Die Intensität des Signals der Masse 32 ist dabei um etwa Faktor 130 geringer im Vergleich zu Masse 30. Daher ist anzunehmen, dass das Signal bei Masse 32

Fragmentmasse	zugeordnete Fragmente
12	C
14	N, $\text{CH}_2$
16	O
18	$\text{H}_2\text{O}$
28	hauptsächlich CO, teilweise eventuell $\text{N}_2$
30	NO
32	hauptsächlich $\text{N}^{18}\text{O}$ , teilweise $\text{O}_2$ ,
44	$\text{CO}_2$
46	$\text{C}^{18}\text{OO}$ , $^{13}\text{CO}_2\text{H}$

**Tabelle 7.6.:** Anhand der Auswertung der Spektren Abb. 7.5 und 7.6 zugeordneten Ionen zu den verfolgten Massen.

\*1 Precursor

\*2 Verunreinigungen, Sorptionen

teilweise (Bereich 320 K bis 470 K) zu isotopen  $\text{N}^{18}\text{O}$ -Ionen zuzuordnen ist (Isotopenverhältnis  $\text{O}:^{18}\text{O} \approx 500:1$ ), während das Signal bei 524 K vermutlich  $\text{O}_2$ -Ionen zuzuschreiben ist.

Insgesamt lässt sich somit zunächst feststellen, dass die Zuordnung der Massen zu entsprechenden Fragmenten im gegebenen Fall komplex ist. Hauptsächlich ist dies auf das intensive  $\text{CO}_2$  zurückzuführen. Letzteres weist darauf hin, dass die teilweise beobachteten Desorptionssignale nicht ausschließlich dem Precursor zuzuordnen sind. Wie später noch anhand von XPS-Analysen gezeigt wird resultiert dieses aus der thermischen Zersetzung vorhandener Kohlenstoffverunreinigungen (mglw. Schliffette, siehe auch Anhang A.11.2). Somit liegt keine einfache, zu den Hauptbestandteilen des Precursors gegebene Zuordnung der verfolgten Massen vor. Tabelle 7.6 fasst die hier diskutierten Zuordnungen zusammen. Weiterführende temperaturabhängige Desorptionsanalysen, bei denen die entsprechenden Fragmente unterschieden werden können (z.B. durch ein hochauflösendes MS, bspw. Flugzeitmassenspektrometer - TOF-MS), könnten zur näheren Aufklärung beitragen.

### Zersetzungsschritte

Zunächst ist festzustellen, dass das TD-Spektrum zu einem erheblichen Teil durch Desorptionssignale von  $\text{CO}_2$  dominiert wird (vgl. Abb. 7.5). Diese zeigen intensive Signalmaxima bei etwa 280 K, 360 K und 423 K, eine Schulter bei etwa 445 K und ein schwaches Maximum bei 524 K. Die Signale bei etwa 280 K sind dabei vermutlich auf schwach angebundene (adsorbierte) Spezies zurückzuführen. Im Bezug auf das Zersetzungsverhalten des reinen  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors sind diese Desorptionssignale unterhalb der Raumtemperatur jedoch nicht direkt relevant. Ebenfalls sollten die zu beobachtenden Desorptionssignale von  $\text{H}_2\text{O}$  (Masse 18) für den eigentlichen thermischen Zersetzungsprozess des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nicht



direkt relevant sein. Für die Analyse des Zersetzungsverhaltens des Precursors ist somit im gegebenen Fall hauptsächlich die Desorption des NO (Masse 30) von Bedeutung. Alle weiteren verfolgten Massen zeigen bzgl. der Zersetzungsprodukte des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors keine intensiven relevanten Signale bzw. werden durch die  $\text{CO}_2$ -Signale überlagert. Dies ist besonders im Hinblick auf  $\text{NO}_2$ - und O- bzw.  $\text{O}_2$ -Desorptionssignale interessant, welche hier — im Vergleich zum  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor — keine Desorptionen zeigen. Oberhalb der Raumtemperatur lassen sich die Zersetzungs- und Desorptionssignale des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors somit zunächst grob in drei relevante Bereiche einteilen (vgl. Abb. 7.5/Abb. 7.6, gepunktete Linien), welche im Folgenden näher diskutiert werden.

**Zersetzungsbereich: 315 K bis 380 K** Die thermische Behandlung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors führt zunächst zu einem NO-Desorptionsmaximum bei etwa 350 K. Diese erste Stufe beginnt bei etwa 315 K und endet bei etwa 380 K. Ein korrespondierendes Signal der fragmentierten NO-Moleküle ist bei etwa 350 K schwach im N-Signal (Masse 14) zu erkennen. Die Signalmaxima der weiteren verfolgten Massen bei etwa 360 K korrespondieren mit dem  $\text{CO}_2$ -Signal (Masse 44) und sind daher nicht dem Precursor zuzuordnen. Die bei etwa 370 K zu beobachtenden Signalmaxima bei den Massen 18 und 14 sind, wie bereits diskutiert, vermutlich ebenfalls nicht auf den Precursor zurückzuführen. Das N-Signal (Masse 14) zeigt ab dieser Temperatur ein ausgeprägtes Plateau.

**Zersetzungsbereich: 380 K bis 470 K** Bei 423 K/424 K ist bei allen verfolgten Massen ein scharfes Maximum zu verzeichnen. Eine Zuordnung der Quelle dieser Signale ist jedoch aus den gegebenen Daten nicht exakt zu erörtern. Möglicherweise kommt es infolge einer Reaktion mit starker Wärmetönung oder Strukturänderung zu der deutlichen Desorption über alle verfolgten Massen. Vergleichbares gilt für die ebenfalls bei der über alle verfolgten Massen zu beobachtende Schulter bei etwa 445 K/446 K. Bei 396 K zeigt der Verlauf der Masse 28 zudem ein schwaches Signal, bei dem es sich weniger um eine CO-Desorption handelt, sondern möglicherweise um eine dem Precursor zuzuordnende  $\text{N}_2$ -Desorption. Das N-Signal (Masse 14) zeigt ab dieser Temperatur ein ausgeprägtes Plateau bis zum scharfen Maximum bei 424 K. Insgesamt kann somit möglicherweise eine zweite Zersetzungsstufe im Bereich 360 K bis 470 K beobachtet werden, mit einem scharfen Maximum bei 423 K/424 K sowie einer Schulter bei ca. 446 K.

**Ab 470 K** Oberhalb von 470 K ist bei allen verfolgten Massen bis auf die Massen 14 und 30 ein Maximum bei 524 K zu beobachten. Den intensivsten Anteil zeigt das  $\text{CO}_2$ -Signal (Masse 44). Die entsprechenden Maxima bei den anderen verfolgten Massen sind, wie bereits diskutiert, Fragmenten des  $\text{CO}_2$  zuzuordnen.

Es können keine signifikanten Signale oberhalb von 470 K detektiert werden, welche stickoxidhaltigen Zersetzungsprodukten des Precursors zugeordnet werden können.



## 7.2.2. Heizstufenabhängige Zersetzung des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ : massenspektroskopische Verfolgung und visuelle Betrachtungen

Zur weiteren Analyse der Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors infolge der thermischen Behandlung wurden die Änderungen in den Zuständen vor der thermischen Behandlung sowie nach temperaturprogrammierter Behandlung bis etwa 338 K, 358 K, 373 K, 398 K, 423 K, 448 K, 473 K, 548 K, 623 K und 773 K visuell und massenspektroskopisch verfolgt sowie mittels XPS untersucht<sup>\*1</sup>. Die visuelle und im Folgenden noch diskutierte XP-spektroskopische Analyse erfolgte jeweils nach den entsprechenden abschnittswisen temperaturprogrammierten Behandlungen.

### Massenspektroskopische Verfolgung der heizstufenabhängigen Zersetzung

Bei der Analyse der abschnittsweise aufgenommenen TD-Spektren (siehe Anhang A.11.2, Abb. A.82) konnte festgestellt werden, dass die Ergebnisse nahezu ideal mit den zuvor in Abschnitt 7.2.1 diskutierten Ergebnissen der durchgehenden verlaufenden TDS-Analyse übereinstimmen. Die Ergebnisse sind vergleichbar. Insbesondere wurden keine auf signifikante Readsorptionen zurückzuführende Signale durch die zwischenzeitlichen Abkühlphasen auf  $T=298$  K beobachtet.

Damit untermauern diese Daten die Messergebnisse der in Abschnitt 7.2.1 diskutierten durchgehenden TDS-Analyse. Des Weiteren bestätigen sie, dass keine signifikanten Unterschiede durch das abschnittsweise Heizen und Kühlen auftreten, wobei letzteres für die noch folgende Diskussion der nach den jeweiligen Heizstufen aufgezeichneten XP-Spektren von Bedeutung ist (siehe Abschnitt 7.2.3.2).

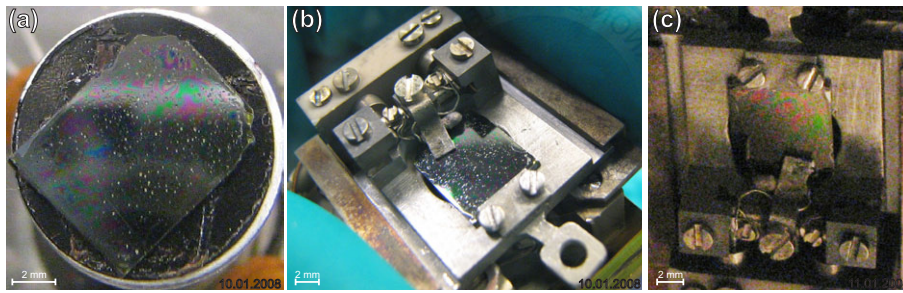
Auf eine weitere Diskussion der zu der durchgehenden verlaufenden TDS-Analyse vergleichbaren Ergebnisse der abschnittsweise aufgenommenen TD-Spektren wird daher verzichtet.

### Visuelle Betrachtung der heizstufenabhängigen Zersetzung

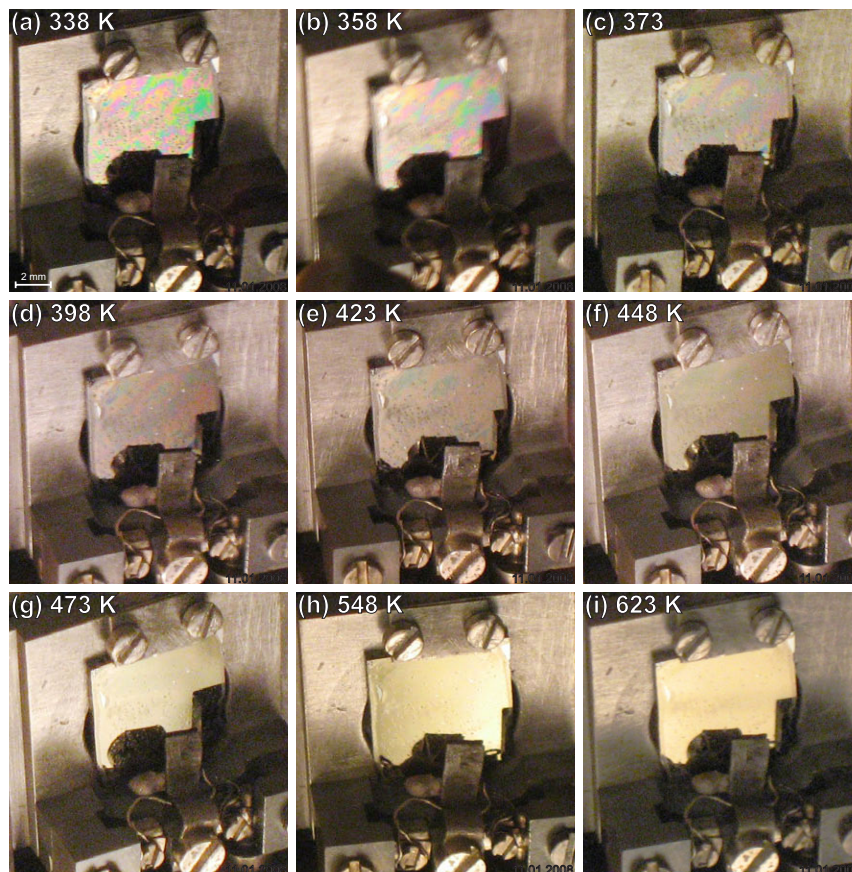
Die Abbildungen 7.7 a-c zeigen die Probe vor der thermischen Behandlung, Abb. 7.8 a-i nach Heizen bis zu den angegebenen Temperaturen und Abb. 7.9 a-c nach Heizen auf 773 K und Ausbau aus der UHV-Anlage. Es wurden  $4 \mu\text{l}$   $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-Lösung unter Inertgasatmosphäre (Glovebox) im *Spincoating*-Verfahren auf die  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer-Oberfläche aufgetragen. Nach dem Auftragen bildet der aus der Lösung abgeschiedene Precursor einen dünnen Film auf der Oberfläche, mit einer leicht gelblichen Farbe. Zudem zeigte die Oberfläche bei leicht seitlicher Betrachtung einen ölig schillernden Charakter (Interferenzfarben) (vgl. Abb. 7.7). Nach der thermischen Zersetzung (Abb. 7.9) lag eine dünne, metallisch goldglänzende Schicht vor.

---

<sup>\*1</sup> Aufgrund der Trägheit des PID-Regelsystems kommt es zum Teil zu leichten Überschwingern um 1 bis 5 K über die eingestellte Zieltemperatur hinaus (vgl. temperaturabhängige Desorptionsspektren Abb. A.82).

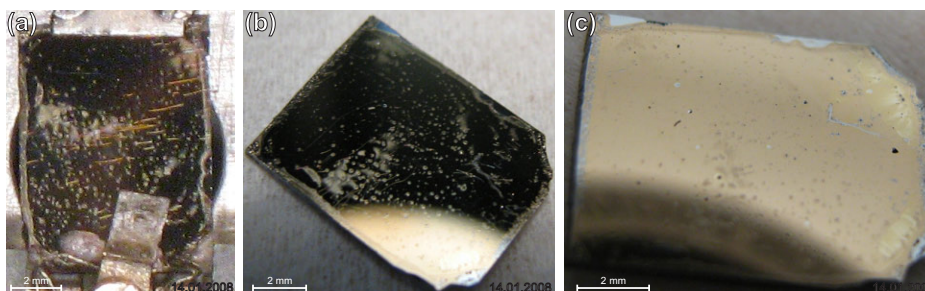


**Abbildung 7.7.:** Spincoated  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer. Links (a): in Glovebox direkt nach Spincoating; Mitte (b): in Glovebox aufgebaut auf Probenhalter (c): in der UHV-Anlage direkt vor erster Heizstufe.



**Abbildung 7.8.:** Fotos<sup>\*1</sup> des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf dem  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer im UHV nach Heizen auf die angegebenen Temperaturen.

\*1 Leicht unterschiedliche Farbgebung der Fotos (zu sehen an den Farbabweichungen des Probenhalters) aufgrund unterschiedlicher Reflektionen und einem damit einhergehenden leicht abweichenden Weißabgleich der Kamera.



**Abbildung 7.9.:** Fotos des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf dem  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer nach Erhitzen auf 773 K und Demontage des Probenaufbaus.

Betrachtet man die temperaturabhängigen Änderungen, so ist festzustellen, dass sich der visuelle Eindruck von ölig schillernd zu metallisch goldglänzend wandelt (vgl. Abb. 7.8). Bis zum Erhitzen auf 358 K (Abb. 7.8b) sind keine Änderungen im Vergleich zum Ausgangszustand (Abb. 7.7c) zu erkennen. Nach dem Erhitzen auf 373 K und 398 K sind marginale Unterschiede zu erkennen: der schillernde Eindruck ist leicht vermindert (Abb. 7.7 c,d). Nach dem Erhitzen auf 423 K (Abb. 7.7e) weist die Probenoberfläche einen leichten gold-metallischen Glanz auf, während sich der schillernde Eindruck weiter verringert hat. Nach dem Erhitzen auf 448 K (Abb. 7.7f) weist die Probenoberfläche einen deutlichen gold-metallischen Glanz auf, der schillernde Eindruck ist fast nicht mehr vorhanden. Nach dem Erhitzen auf 473 K (Abb. 7.7g) ist die Oberfläche gold-metallisch-glänzend. Der visuelle Eindruck der Oberfläche (gold-metallisch glänzend) ändert sich mit weiter steigender Temperatur nicht mehr. Die thermische Zersetzung des Precursors zu elementarem Gold scheint somit visuell nach Erhitzen bis 473 K beendet.

### 7.2.3. XPS-Analyse des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

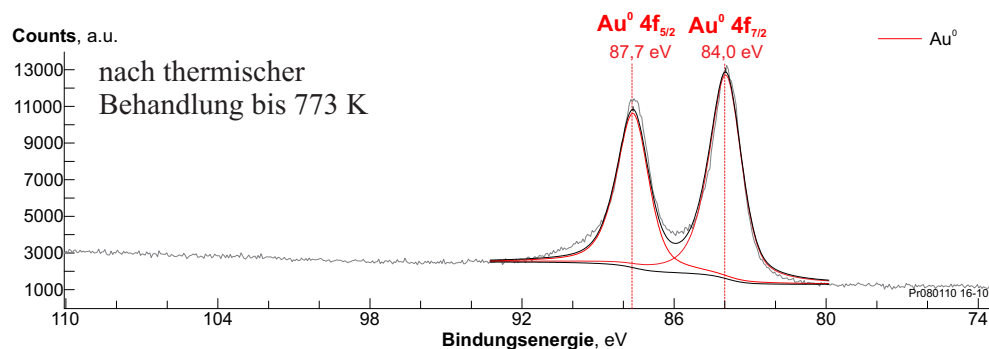
Zur weiteren Aufklärung des thermischen Zeretzungsverhaltens werden im Folgenden die temperaturabhängigen XPS-Analysen des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  diskutiert. Dabei sind – wie noch im folgenden Kapitel 7.3 diskutiert wird – photochemische Effekte zu berücksichtigen. Ebenfalls sind z.T. Probenauf Ladungsphänomene zu berücksichtigen, als auch synthesebedingte Verunreinigungen des Precursors.

Zunächst erfolgt hier eine kurze Übersicht zum Endzustand nach der thermischen Zersetzung sowie zum Ausgangszustand. Anschließend erfolgt die Diskussion anhand der heizstufenabhängigen XP-Spektren nach den im vorherigen Abschnitt 7.2.2 vorgestellten Heizschritten.

#### 7.2.3.1. XPS-Charakterisierung des Ausgangs- und des Endzustandes der heizstufenabhängigen Analyse

##### XPS-Analyse des Endzustandes der thermischen Zersetzung

Abb. 7.10 zeigt ein Au 4f-XP-Detailspektrum des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche nach der thermischen Behandlung bis 773 K. Die Anpassung des Au 4f-Signals



**Abbildung 7.10.:** XP-Au 4f-Detailspektrum des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche nach thermischer Behandlung bis 773 K (Schrittweite: 0,061 eV, Scans: 50, Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur). Die entsprechenden Signalparameter gibt Tabelle 7.7.

Signal	BE [eV]	FWHM [eV]	Signalfläche [CPS]
<b>nach TDS bis 773 K</b>			
Au $4f_{7/2}$ Au <sup>0</sup>	84,0	1,5	4362

**Tabelle 7.7.:** Daten der angepassten Spezies zu Abb. 7.10. Die entsprechend zu den jeweiligen Au  $4f_{7/2}$ -Banden zugehörigen Au  $4f_{5/2}$ -Banden liegen jeweils bei 3,66 eV höherer Bindungsenergie, das Signal-Flächen-Verhältnis entspricht Au  $4f_{7/2}$ :Au  $4f_{5/2}$ =1:0,75 und das Halbwertsbreiten-Verhältnis Au  $4f_{7/2}$ :Au  $4f_{5/2}$ =1:0,99. Detailliertere Anpassungsdaten gibt Anhang Tabelle A.34.

erfolgte mit den bei den Referenzuntersuchungen (siehe Kapitel 4) ermittelten Signalparametern<sup>\*1</sup> mit einer Au<sup>0</sup>-Spezies mit Bindungsenergien der Au 4f-Banden bei 83,96 eV (Au  $4f_{7/2}$ ) und 87,62 eV (Au  $4f_{5/2}$ ). Tabelle 7.7 gibt die zugehörigen Daten. Das Spektrum entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit den Spektren von elementarem Gold auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer-Oberfläche (vgl. Referenzanalysen von Gold auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer-Oberfläche, Kapitel 4.4).

Die thermische Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors führt somit – wie erwartet – zu elementarem Gold. Ferner ist festzustellen, dass kein Si 2p-Signal (vgl. Abb 7.10, Bindungsenergie ca. 100 eV) zu beobachten ist. Dies deutet darauf hin, dass die hier betrachtete Goldschicht auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer-Oberfläche geschlossen und dicker als die Informationstiefe der XPS-Analyse (Größenordnung 10 nm) ist.

Weitere Analysen zur chemischen Zusammensetzung (siehe Anhang A.11.3.2) zeigen, dass die Oberfläche nach der thermischen Zersetzung – im Gegensatz zu den Messungen des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor nach der thermischen Zersetzung (siehe Kapitel A.10.1.2) – noch einen hohen Kohlenstoffanteil von etwa 60 at.% aufweist. Tabelle 7.8 gibt die ermittelte atomare chemische Zusammensetzung. Die zu beobachtenden Sauerstoff-Anteile nach der

<sup>\*1</sup> Gauß:Lorentz=50%:50%; Asymmetrie-Parameter 5%; Spin-Bahn-Aufspaltung 3,66 eV; Signal-Flächen-Verhältnis Au  $4f_{7/2}$ :Au  $4f_{5/2}$ =1:0,75; Halbwertsbreiten-Verhältnis Au  $4f_{7/2}$ :Au  $4f_{5/2}$ =1:0,99.



Zustand	C 1s	O 1s	N 1s	Au 4f	Ta 4d <sub>5/2</sub>
Raumtemp., nach T=773 K	57-63%	18-19%	—* <sup>1</sup>	15-20%	3-5%

**Tabelle 7.8.:** Anhand von XP-Spektren ermittelte relative atomare Zusammensetzung der  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-Oberfläche nach der thermischen Zersetzung bis 773 K in at.%. (Details siehe Anhang A.11.3.2)

\*<sup>1</sup> Signalüberlagerung mit Ta 4p<sub>3/2</sub>-Linie, siehe Anhang A.11.3.2.

thermischen Behandlung sind dabei hauptsächlich auf Tantal-Oxid, sowie zum Teil auf die Kohlenwasserstoffe zurückzuführen (näheres siehe Anhang A.11.3.2).

### XPS-Analysen des Ausgangszustands vor der thermischen Zersetzung

Bei den XPS-Messungen des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche vor der heizstufenabhängigen Analyse ist eine Verschiebung der Bindungsenergien als auch eine Intensitätsänderung der Au 4f-XP-Signale infolge des Röntgen-Lichteinflusses festzustellen. Letzteres wird im Detail im folgenden Kapitel 7.3 diskutiert.

Weitere XPS-Analysen zur chemischen Zusammensetzung des Precursors zeigen, dass die Precursoroberfläche vor der heizstufenabhängigen Analyse einen hohen Kohlenstoff- und Sauerstoff-Anteil aufweist (näheres siehe Anhang A.11.3.1). Ein Teil des beobachteten Sauerstoffs (etwa 10-15 at.%) konnte dabei der natürlichen Oxidschicht beobachteten Tantals (ca. 4-7 at.%) zugeordnet werden. Nach Analyse der Detailspektren des C 1s-Signals ist ebenfalls ein erheblicher Anteil der O-Signale (Größenordnung 20 at.%) beobachteten (O-C=O)-Spezies zuzuordnen. Weitere C-Anteilen zuzuordnende O-Anteile sind ebenfalls nicht auszuschließen. Zudem sind bei den XP-Spektren vor der heizstufenabhängigen Analyse signifikante Aufladungseffekte gegeben (weiteres siehe Anhang A.11.3.1). Tabelle 7.9 fasst die ermittelten atomaren chemischen Zusammensetzungen vor der thermischen Behandlung zusammen.

Anhand der Auswertung der XP-Spektren vor der heizstufenabhängigen Analyse ist somit festzustellen, dass Oberfläche des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substrat einen hohen Anteil an Kohlenstoff-basierenden Verunreinigungen aufweist. Da kein Si-Signal zu beobachten ist, ist des Weiteren festzustellen, dass die Precursorschichtdicke größer als die Informationstiefe der XPS-Analyse (Größenordnung 10 nm) ist.

Im Rahmen der Messgenauigkeit ist ebenfalls kein N-Anteil nachweisbar. Dabei ist jedoch nicht auszuschließen, dass zunächst durch die Ta 4p<sub>3/2</sub>-Signale überlagerte N-Anteile vorhanden waren, die infolge der Zersetzung des Precursors durch längere Röntgen-Lichtbestrahlung entfernt wurden (weiteres siehe Anhang A.11.3.1). Insgesamt weicht die hier beobachtete chemische Zusammensetzung der Oberfläche erheblich von der nach der chemischen Struktur des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  erwarteten Zusammensetzung (O: 70 at.%; N: 25 at.%; Au: 5 at.%) ab.

Zustand	C 1s	O 1s	[at.%] / [kCPS]		
			N 1s	Au 4f	Ta 4p <sub>3/2</sub>
Raumtemp., ~75 min Röntgen-Bestrahlung	47%±15 1,2 kCPS ±0,2	45%±10 <sup>*3</sup> 2,7 kCPS ±0,2	— <sup>*2</sup>	4-6% <sup>*4</sup> 1,8 kCPS ±0,3	5±2% <sup>*1</sup> 0,5 kCPS ±0,2
T=194 K, ~13,5 h Röntgen-Bestrahlung	58%±15 1,4 kCPS ±0,2	33%±10 2,1 kCPS ±0,2	—	6-10% <sup>*4</sup> 4,0 kCPS ±0,2	— <sup>*1</sup>

**Tabelle 7.9.:** Anhand der XP-Spektren vor der thermischen Zersetzung ermittelte relative atomare Zusammensetzung der  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursoroberfläche in at.% sowie absolute Flächen der entsprechen Signale in kCPS (Details siehe Anhang A.11.3.1).

\*1 Ta-Anteil abhängig von Signalposition, siehe Anhang A.11.3.1.

\*2 Signalüberlagerung mit Ta 4p<sub>3/2</sub>-Linie, siehe Anhang A.11.3.1.

\*3 10-15 at.% Ta-Oxid zuzordnen, siehe Anhang A.11.3.1.

\*4 Anstieg infolge der Röntgen-Bestrahlungsdauer, siehe Kapitel 7.3.

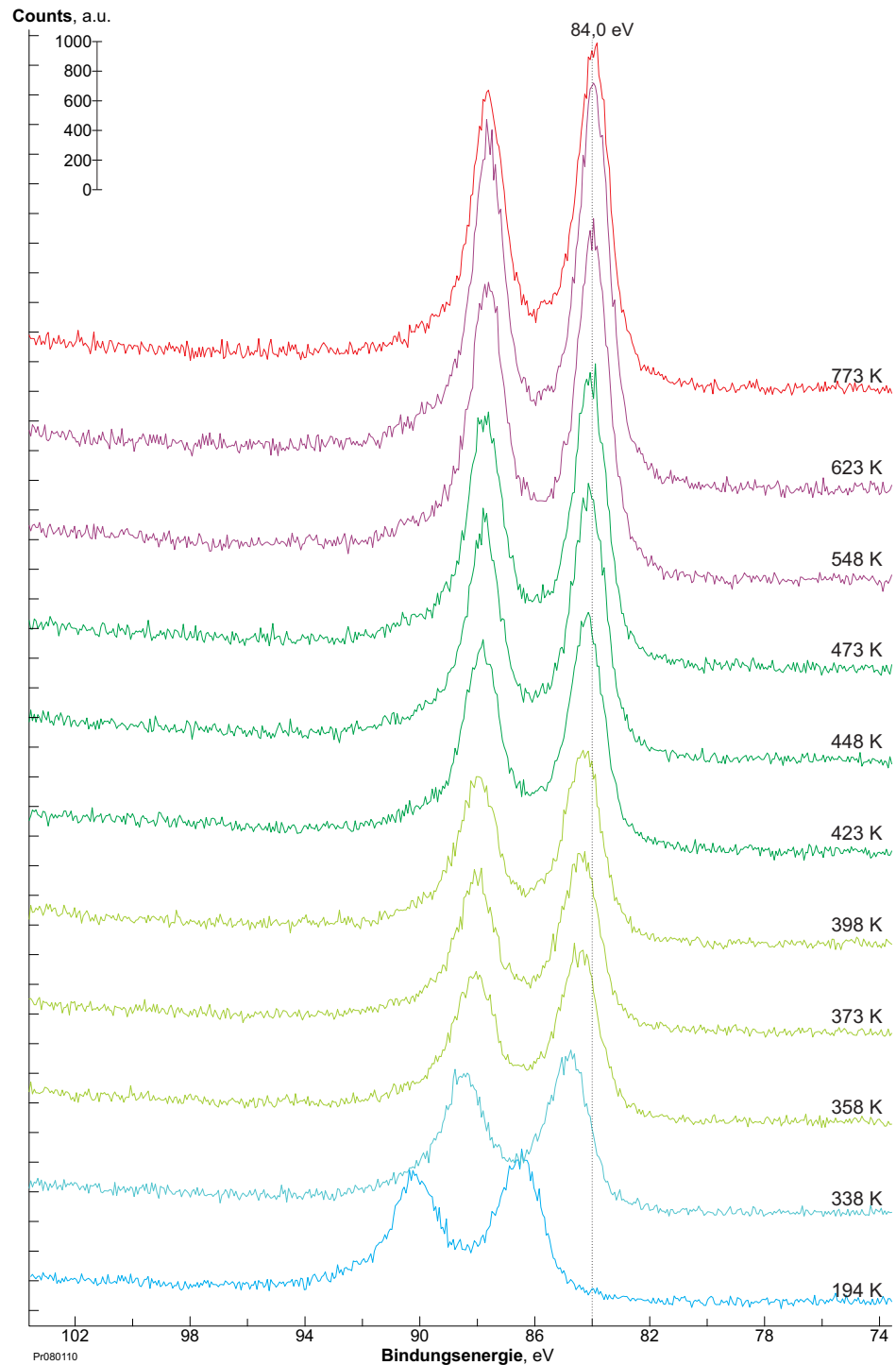
Des Weiteren bleibt festzuhalten, dass sich der Gold-Anteil infolge der Röntgen-Bestrahlung erhöht hat. Dies wird im folgenden Kapitel 7.3 noch näher diskutiert. Der hier vor der heizstufenabhängigen Zersetzung betrachtete Zustand ist somit bereits durch die Röntgen-Bestrahlung infolge der hier diskutierten XPS-Messungen teilweise geschädigt.

Abschließend ist noch anzumerken, dass signifikante Aufladungseffekte festgestellt wurden (siehe Abschnitt A.11.3.1), die zu einer Verschiebung der Bindungsenergien aller Signale um etwa 1,5-2,0 eV zu höheren Werten führen. Dies ist bei der weiteren Betrachtung zu berücksichtigen.

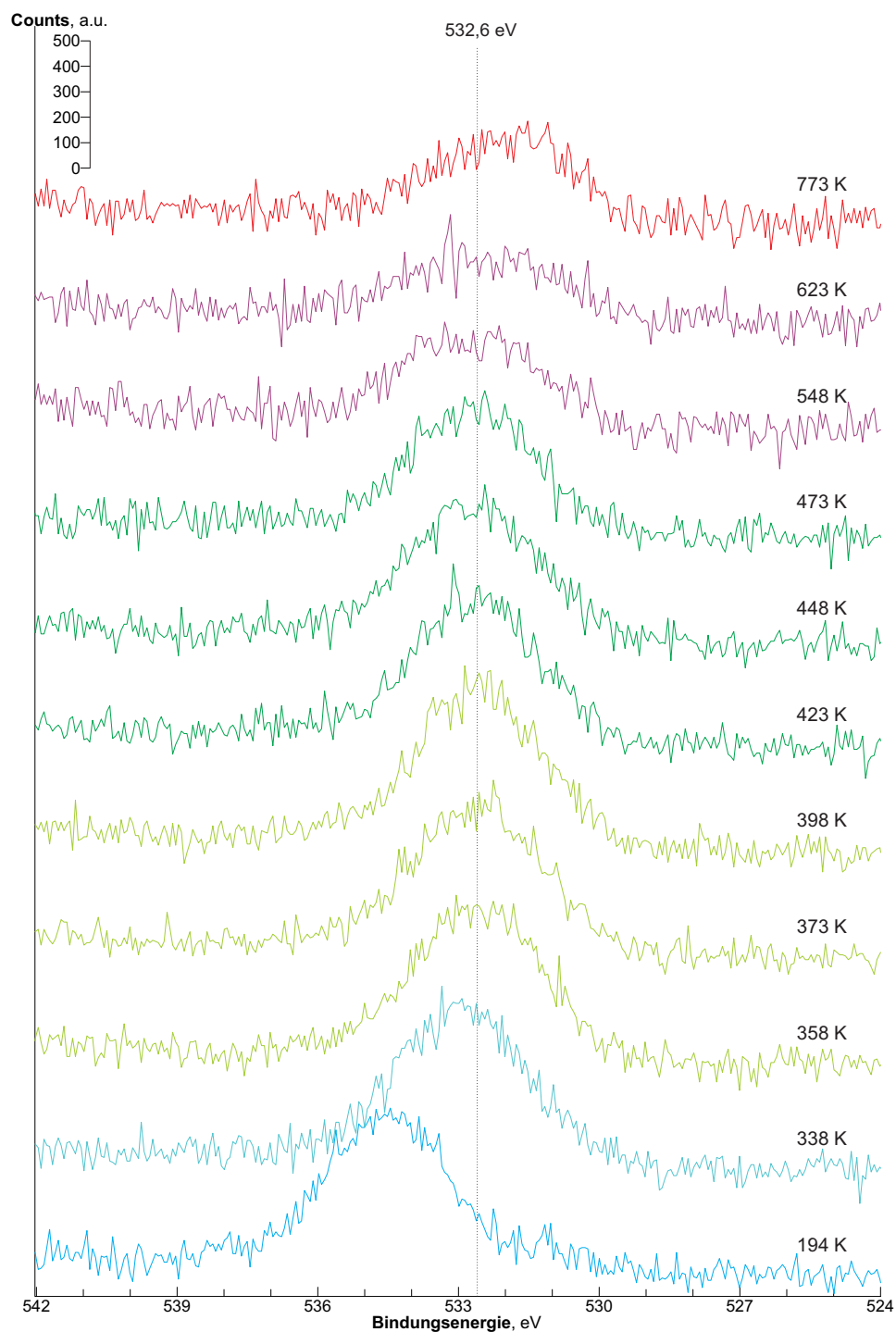
### 7.2.3.2. Heizstufenabhängige XPS-Analysen

Die Abbildungen 7.11 und 7.12 zeigen die Au 4f- bzw. O 1s-Spektren direkt vor der thermischen Zersetzung (T=194 K) und nach den schrittweisen Thermodesorptionsspektren (vgl. Abb. A.82) bis zu den jeweils angegebenen Temperaturen. Tabelle 7.10 gibt die aus den Spektren ermittelten Daten. Abbildung 7.13 illustriert den Verlauf der Bindungsenergien graphisch, Abb. 7.14 den der Signalintensitäten und Atomverhältnisse.

Die XP-Spektren direkt vor den TDS-Heizstufen wurden bei der angegebenen Temperatur T=194 K aufgezeichnet (O 1s-Spektrum 12,5h-12,6h Röntgen-Bestrahlung; Au 4f-Spektrum 12,9-13,4h Röntgen-Bestrahlung; vgl. auch Anhang Tabelle A.22), die Spektren direkt nach den Heizschritten bis 623 K jeweils bei flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger beheizt auf T=298 K. Die XP-Spektren nach dem Heizen auf 773 K wurden direkt nach Auftauen des Kühlfingers bei Raumtemperatur (ohne Filamentheizung, vgl. auch Abb. 7.10 und Anhang A.11.3.2) gemessen. Aufgrund der Neujustierung wegen der sich ändernden Länge des Kühlfingers infolge des Auftauens weicht die Messposition bei der Messung nach dem Heizen auf 773 K geringfügig von den anderen in Abb. 7.11 und 7.12 dargestellten Messungen ab (weiteres siehe Anhang A.11.3).



**Abbildung 7.11.:** Au 4f-Spektren des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor ( $T=194$  K) und nach thermischer Zersetzung bis zu den angegebenen Temperaturen (vgl. TDS Abb. A.82) (Messparameter: bis auf  $T=194$  K XPS-Messung jeweils bei  $T=298$  K; Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).



**Abbildung 7.12.:** O 1s-Spektren des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor ( $T=194$  K) und nach thermischer Zersetzung bis zu den angegebenen Temperaturen (vgl. TDS Abb. A.82) (Messparameter: bis auf  $T=194$  K XPS-Messung jeweils bei Raumtemperatur; Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).



Zustand	Temperatur	Au 4f / Au 4f <sub>7/2</sub>		O 1s		O/Au
		[kCPS]	[eV]	[kCPS]	[eV]	
vor TDS	194 K	4,05	86,6	2,20	534,4	4,4
nach T=338 K	298 K	4,14	84,9	2,00	532,9	4,0
nach T=358 K	298 K	4,28	84,5	2,01	532,6	3,9
nach T=373 K	298 K	4,25	84,4	2,19	532,5	4,2
nach T=398 K	298 K	4,49	84,3	2,28	532,5	4,2
nach T=423 K	298 K	5,31	84,2	2,20	532,7	3,4
nach T=448 K	298 K	5,96	84,2	2,11	532,6	2,9
nach T=473 K	298 K	6,13	84,1	1,42	532,6	1,9
nach T=548 K	298 K	7,31	84,0	1,21	532,7	1,4
nach T=623 K	298 K	8,49	84,0	0,93	532,4	0,9
nach T=773 K	Raumtemp. <sup>*1</sup>	7,28	84,0	1,01	531,9	1,2

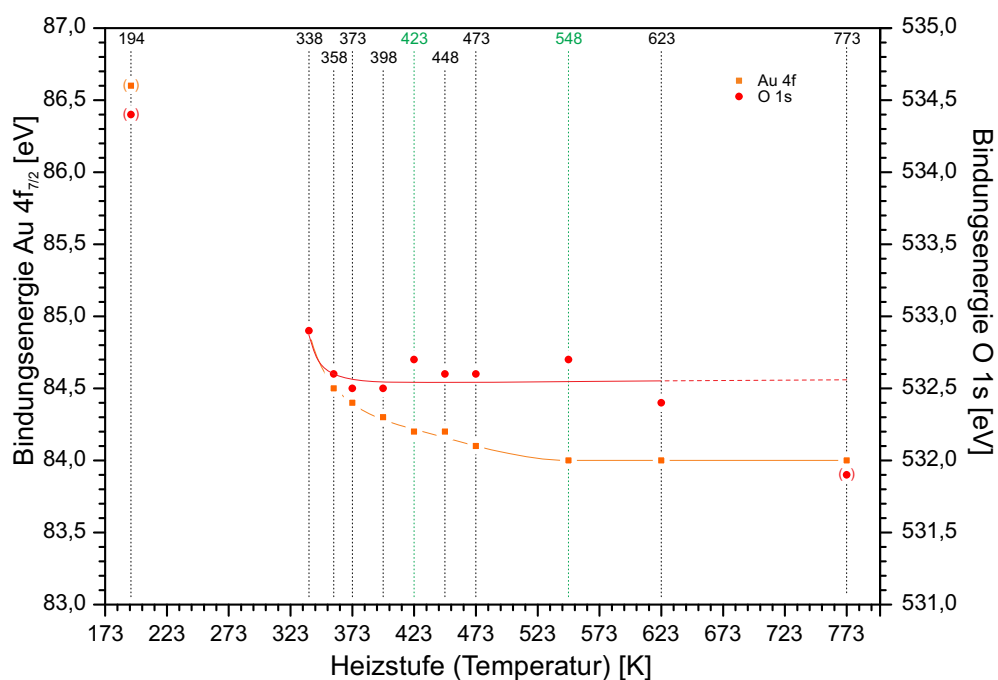
Tabelle 7.10.: Daten zu den Spektren Abb. 7.11 und 7.12.

\*1 im Vgl. zu den anderen Spektren leicht unterschiedliche Messposition, Tantal-Anteil zu beobachten, siehe Text bzw. Anhang A.11.3.

**Vorbemerkung: Probenaufladungsphänomene / Messung bei T=194 K** Zunächst ist festzustellen, dass die Signallage bei der Messung vor der thermischen Behandlung bei 194 K im Vergleich zu der Messung nach Heizen auf 338 K (XPS-Messung bei 298 K) bzgl. des Au 4f<sub>7/2</sub>-Signals um 1,7 eV und bzgl. des O 1s-Signals um 1,5 eV zu höherer Bindungsenergie abweicht. Nach TDS-Analysen (vgl. Abschnitt 7.2.1) ist durch die thermische Behandlung auf 338 K jedoch keine so deutliche Änderung zu erwarten. Dies ist – wie bereits angemerkt – auf Probenaufladungsphänomene bei den Messungen vor der thermischen Behandlung zurückzuführen und wurde analog auch bei allen anderen Signalen beobachtet, sowohl bei den Messungen bei T=194 K als auch bei den Messungen bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung (weiteres siehe Anhang A.11.3.1). Die Filamentheizung zur Messung bei 298 K unter Stickstoffkühlung des Kühlfingers führt somit offenbar zu einer Kompensation von Aufladungseffekten, vmtl. durch emittierte Elektronen. Nach der thermischen Behandlung auf 773 K sind auch bei den Messungen bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung keine Signalverschiebungen infolge von Probenaufladungsphänomenen zu beobachten. Der Ausgangszustand des Precursors hat somit offenbar ebenfalls einen Einfluss, da bei den Messungen des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung stets Probenaufladungsprobleme zu beobachten waren.

### O 1s Spektren

Die O 1s-Spektren (Abb. 7.12) im Bereich 358 K bis 623 K zeigen ähnliche Signallagen (Maxima bei etwa 532,6 eV, vgl. auch Tabelle 7.10 und Abb.7.13). Die O 1s-Signallagen der XPS-Messungen nach thermischer Behandlung auf 338 K bzw. auf 773 K weichen dagegen in der Lage des O 1s-Signals von den anderen Spektren ab (vgl. Tabelle 7.10 und Abb. 7.12). Das Spektrum nach thermischer Behandlung auf 338 K zeigt ein bei geringfügig höherer

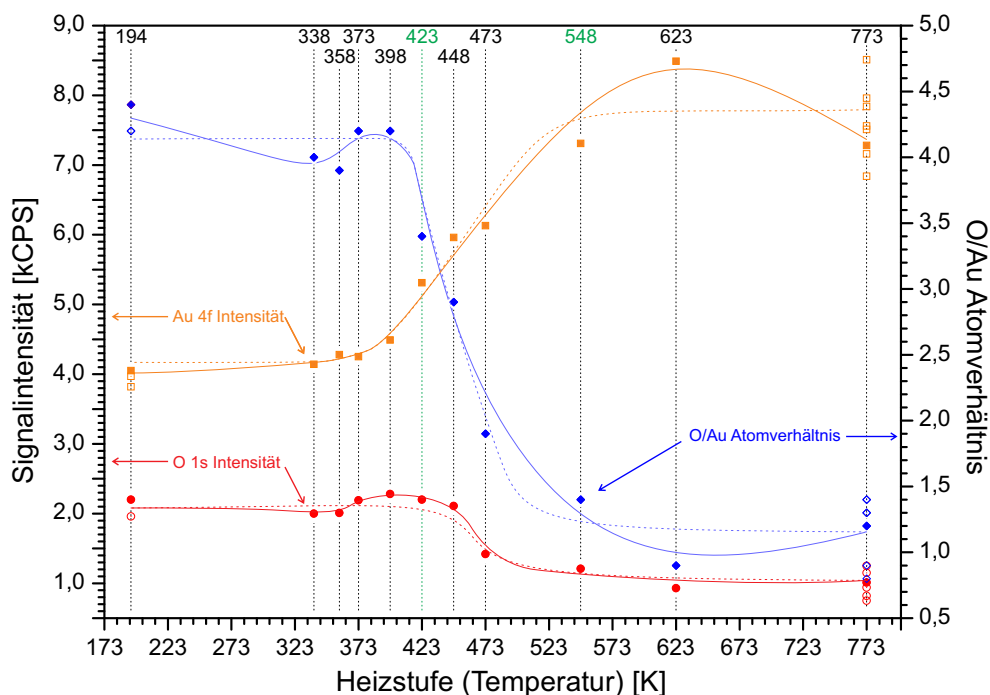


**Abbildung 7.13.:** Graphischer Verlauf der anhand der XP-Spektren des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors ermittelten Bindungsenergiemaxima der O 1s- und Au 4f-Signale in Abhängigkeit der thermischen Behandlung (Daten nach Spektren Abb. 7.11/7.12/Tabelle 7.10, Details siehe Abbildungen und begleitender Text.).

Bindungsenergie liegendes O 1s-Signalmaximum (532,9 eV), das Spektrum nach thermischer Behandlung auf 773 K ein bei niedrigerer Bindungsenergie liegendes O 1s-Signalmaximum (531,0 eV). Die Signalfäche (vgl. Intensitäten in [kCPS], Tabelle 7.10) liegt bis zur thermischen Behandlung auf 448 K im Bereich 2,0-2,3 kCPS. Durch die thermische Behandlung auf 473 K fällt diese zunächst deutlich auf etwa 1,4 kCPS ab. Die weitere thermische Behandlung auf 548 K bzw. 623 K führt zu einem weiteren Absinken der Signalintensität auf 1,2 kCPS bzw. 0,9 kCPS. Das O 1s-Signal der XPS-Messung nach thermischer Behandlung auf 773 K zeigt einen leichten Anstieg der O 1s-Intensität auf 1,0 kCPS.

Vergleicht man die Spektren nach thermischer Behandlung auf 623 K und auf 773 K (Abb. 7.12), so ist festzustellen, dass sich das Spektrum bei 623 K nur noch geringfügig vom Rauschen abhebt. Das Spektrum bei 773 K zeigt im Vergleich dazu scheinbar ein intensiveres Signal einer Spezies bei niedrigerer Bindungsenergie (ca. 531,0 eV). Dieses Signal ist – wie bereits in Abschnitt A.11.3 diskutiert – Ta-Oxid zuzuordnen, welches infolge der leicht unterschiedlichen Messpositionen der bei aufgetautem Kühlfinger durchgeführten Messung bei 773 K beobachtet wird (weiteres siehe Anhang A.11.3). Daraus lässt sich folgern, dass die Abweichungen der Spektren zwischen den Heizstufen 623 K und 773 K auf die leicht unterschiedlichen Messpositionen infolge des Auftauens des Kühlfingers zurückzuführen sind. Für die thermische Zersetzung des Precursors sind diese Unterschiede zu vernachlässigen.

Die O 1s-Spektren nach thermischer Behandlung auf 338 K bzw. auf 623 K wurden bei



**Abbildung 7.14.:** Graphischer Verlauf der normierten Intensität der anhand der XP-Spektren des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors ermittelten Signalintensitäten bzw. relativen Atomverhältnisse der Elemente O und Au in Abhängigkeit der thermischen Behandlung. Gefüllte Punkte – Daten nach Spektren Abb. 7.11/7.12/Tabelle 7.10. Ungefüllte Punkte – Daten nach Tabelle A.23/ A.25. (Intensität normiert auf Zählrate pro Sekunde (CPS, *Counts per second*) | Messbedingungen: Messung jeweils bei Raumtemperatur nach dem Heizen auf die angegebene Temperatur, mit Ausnahme der Messung bei  $T=194$  K).

vergleichbaren Messbedingungen (Kühlfinger flüssigstickstoffgekühlt, durch Filament beheizt auf  $T=298$  K) aufgezeichnet. Die signifikanten Unterschiede der Signallagen des Spektrums nach thermischer Behandlung auf 338 K im Vergleich zum Spektrum nach thermischer Behandlung bis 358 K bei nahezu gleicher Intensität (vgl. Tabelle 7.10) sind somit auf den Einfluss des Heizens auf 358 K zurückzuführen. Aufgrund der vergleichbaren Messbedingungen bei der XP-Spektrenaufzeichnung (siehe oben) sind ausschließlich temperaturabhängige (reversible) Aufladungseffekte auszuschließen. Dabei wird sowohl bei den O 1s- als auch bei den Au 4f-Signalen – nach thermischer Behandlung auf 358 K ausgehend vom Zustand nach thermischer Behandlung auf 338 K – eine Verschiebung der Lagen um 0,4-0,5 eV zu niedrigerer Bindungsenergie beobachtet. Diese Verschiebungen sind daher wahrscheinlich eine Folge der thermischen Behandlung auf 358 K, bspw. aufgrund einer erfolgten Veränderung der Leitfähigkeit des Materials, wodurch die Aufladungseffekte besser kompensiert werden. Eine Ursache könnte möglicherweise eine Änderung – der hier nicht temperaturabhängig mittels XPS untersuchten – Kohlenwasserstoff-Anteile sein, wie es die  $\text{CO}_2$  zuzuordnenden Signale der entsprechenden TDS-Messungen andeuten.

### Au 4f-Spektren

Die Au 4f-Spektren (Abb. 7.11) zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit nur eine Spezies. Durch die thermische Behandlung verändert sich die Signallage als auch Intensität der Au 4f-Signale. Die entsprechenden Daten gibt Tabelle 7.10, der Intensitätsverlauf ist in Abb. 7.14 illustriert.

Zunächst steigt die Intensität durch die thermische Behandlung nur geringfügig an (338 K - 398 K: 4,1 kCPS - 4,5 kCPS; vgl. Abb. 7.14 und Tabelle 7.10). Die thermische Behandlung bis 423 K führt dagegen zu einem deutlich steileren Anstieg, welcher sich bei den folgenden thermischen Behandlungen bis 623 K fortsetzt (vgl. Abb. 7.14). Nach der thermischen Behandlung bis 773 K zeigt sich dagegen ein leichter Abfall, etwa auf das Niveau nach der thermischer Behandlung bis 548 K.

Betrachtet man die Lage der Au  $4f_{7/2}$ -Signale (Abb. 7.11, Tabelle 7.10, Abb. 7.13), so ist eine Annäherung an die Bindungsenergie elementaren Goldes (Au  $4f_{7/2} \sim 84,0$  eV) mit steigender Temperatur bis 548 K zu beobachten (vgl. Tabelle 7.10 und Abb. 7.11). Ab 548 K entspricht die Bindungsenergie der elementaren Goldes.

Bei Betrachtung des anhand der XP-Spektren ermittelten Atomverhältnisses O:Au in Abhängigkeit der thermischen Behandlung (Tabelle 7.10, Abb. 7.14) ist festzustellen, dass dieses im Bereich 338 K bis 398 K näherungsweise konstant bei etwa 3,9-4,2 liegt. Nach Heizen auf 423 K fällt der O-Anteil stark ab (Abb. 7.14). Ab 548 K pendelt sich das O/Au-Verhältnis wieder auf einen näherungsweise konstanten Wert im Bereich 0,8-1,4 ein. Die Ursache dafür ist zunächst der Anstieg der Au-Signalintensität nach thermischer Behandlung bis 423 K sowie der Abfall der O-Signalintensität nach thermischer Behandlung bis 473 K.

Insgesamt lässt sich somit feststellen, dass die thermische Behandlung bis 423 K zu einer deutlichen Änderung der Au 4f-Signalintensitäten führt. Die thermischen Behandlungen auf Temperaturen <423 K führen bereits zu signifikanten Änderungen in den Signallagen des Au 4f-Signals. Nach thermischer Behandlung bis 548 K sind keine für die thermische Zersetzung signifikanten Änderungen der Signallagen und -Intensitäten mehr zu erfassen.

### Fazit der temperaturabhängigen XPS-Analysen

Aus den XPS-Analysen lässt sich ableiten, dass die thermische Zersetzung des Precursors bis 548 K zu elementarem Gold führt. Infolge der thermischen Behandlung nimmt der Sauerstoffanteil im oberflächennahen Bereich signifikant ab, der Gold-Anteil nimmt zu. Vor der thermischen Zersetzung werden hauptsächlich Kohlenstoff und Sauerstoff detektiert, nach der thermischen Behandlung bis 773 K ist der Sauerstoff-Anteil geringer und der Gold-Anteil höher, es wird jedoch noch immer hauptsächlich Kohlenstoff beobachtet (vgl. Tabelle A.23/A.24). Für den nach chemischer Struktur kohlenstofffreien Precursor erscheinen die detektieren Kohlenstoffanteile vor (C:Au-Atomverhältnis = 7,3-11,4; vgl. Tabelle A.22) als auch nach der thermischen Zersetzung (C:Au-Atomverhältnis = 3-4; vgl. Tabelle A.25) sehr hoch. Vermutlich handelt es sich

dabei um Verunreinigungen infolge der Synthese (möglicherweise Schliffette), die durch die thermische Behandlung teilweise zersetzt werden. Die C 1s-Spektren deuten dabei darauf hin, dass die Kohlenstoff-Verunreinigungen infolge der thermischen Behandlung Sauerstoffgruppen verlieren (weiteres siehe Anhang A.11.3.2).

Ausgehend von der etwa 13h ( $T=194$  K) mit Mg  $K_\alpha$ -Röntgen-Licht bestrahlten Probe führen die thermischen Behandlungen bis 398 K zunächst zu keinen weiteren deutlichen Änderungen des O/Au-Atomverhältnisses von etwa 4 (vgl. Abb. 7.14). Nach thermischer Behandlung bis 423 K sowie bis 448 K wird ein starker Anstieg der Au-Signalintensität und ein damit einhergehender Abfall des O/Au-Verhältnisses auf 3,4 bzw. 2,9 beobachtet. Die weitere thermische Behandlung bis 473 K führt zu keinem weiteren deutlichen Anstieg der Au-Signalintensität, jedoch zu einem signifikanten Abfall der O-Intensität (O/Au-Verhältnis 1,9). Die thermische Behandlung bis 548 K führt wiederum zu einem Anstieg der Au-Signalintensität (O/Au-Verhältnis 1,4). Die Bindungsenergie des Au 4f-Signals nähert sich mit steigender Temperatur der elementaren Goldes. Daraus lässt sich ableiten, dass es bereits bei den niedrigen Heizstufen zu einer Veränderung des Precursormaterials kommt. Diese Beobachtungen könnten jedoch auch auf eine bessere Leitfähigkeit und dadurch besser kompensierte Aufladungsphänomene zurückzuführen sein, z.B. infolge der thermischen Veränderung von Kohlstoffverunreinigungen. Ab 548 K entspricht die Bindungsenergie des Au 4f-Signals der elementaren Goldes ( $\text{Au } 4f_{7/2} = 84,0$  eV) und ändert sich mit weiterer thermischer Behandlung nicht mehr. Ab 548 K bis 773 K liegt das Au/O-Verhältnis im Bereich 0,8-1,4 in einem (im Rahmen der Messgenauigkeit) näherungsweise konstanten Verhältnis.

Es kann somit festgehalten werden, dass die thermische Zersetzung des Precursors im Temperaturbereich ab 398 K bis 548 K zu deutlichen Änderungen der Signale und Signalverhältnisse führt. Nach den XPS-Analysen ist die Bildung elementaren Goldes nach thermischer Behandlung bis 548 K abgeschlossen.

### 7.3. Photochemische Effekte durch den Röntgen-Lichteinfluss

Wie bereits erwähnt, konnten bei den XPS-Analysen des Ausgangszustandes des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors Änderungen infolge der Röntgen-Bestrahlung festgestellt werden. Im Folgenden wird dies anhand der aufgezeichneten Au 4f-XP-Spektren vor der heizstufenabhängigen Analyse (siehe Kapitel 7.2.3) näher betrachtet.

#### XPS-Analysen vor der heizstufenabhängigen Analyse (Photochemische Effekte)

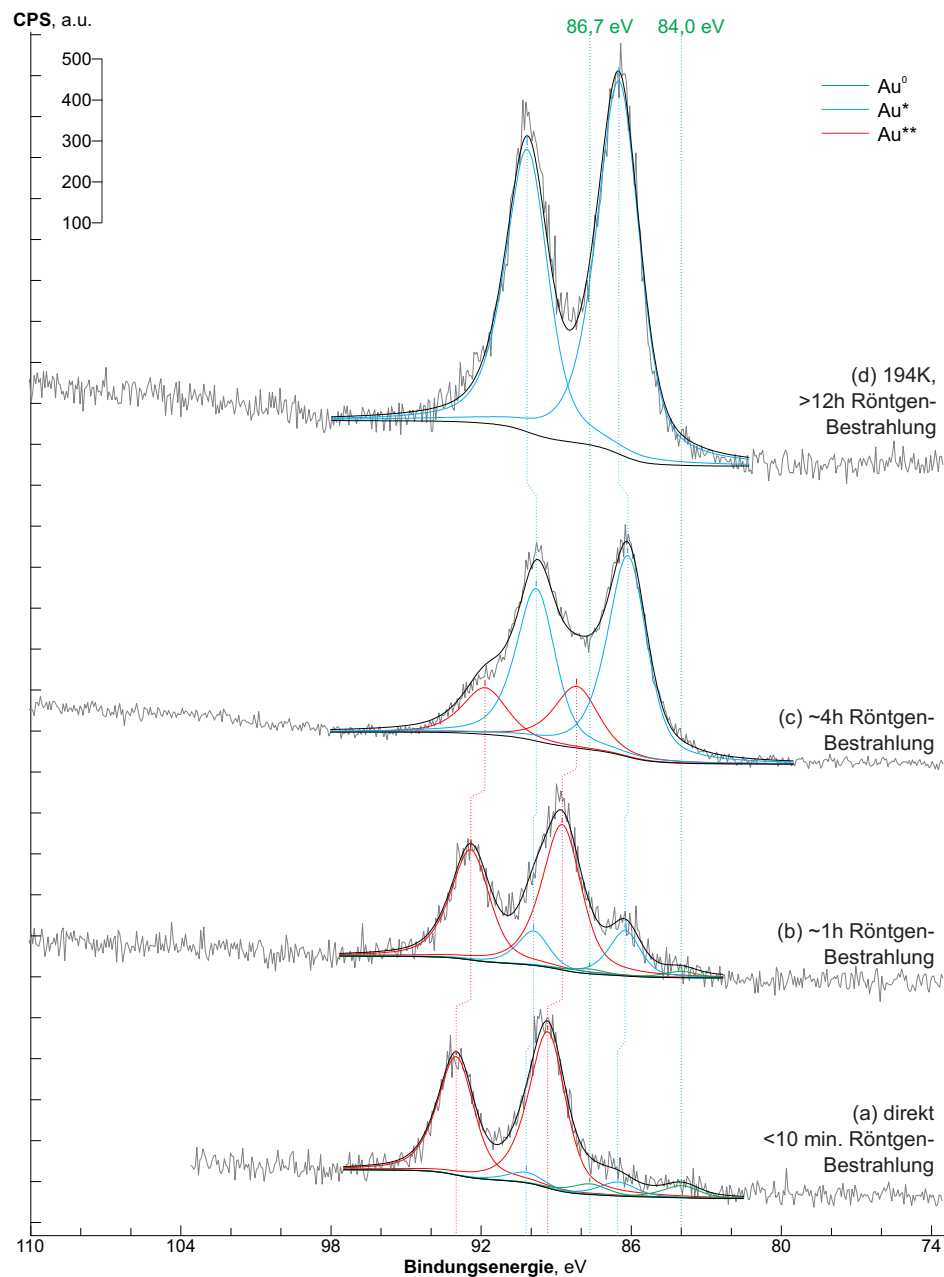
Abbildung 7.15 zeigt die vor Beginn der thermischen Behandlung aufgenommenen angepassten Au 4f-Spektren des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors. Tabelle 7.11 fasst die Daten der angepassten Signale zusammen. Die Spektren Abb. 7.15 (a-c) wurden bei Raumtemperatur aufgenommen, (d) nach Einkühlen der Probe direkt vor Beginn der im vorherigen Abschnitt 7.2.3 diskutierten heizstufenabhängigen Betrachtungen. Aufgrund der unterschiedlichen Messparameter der einzelnen Spektren ist die Zählrate (Counts) normiert als CPS (*Counts per second*: Zählrate pro Sekunde) angegeben. Der Messbereich der Spektren (b-d) umfasst zudem den Bereich der Si 2p-Photoelektronenlinien.

Zunächst ist festzustellen, dass keine Silizium-Signale in den XP-Spektren zu detektieren sind, so dass sich – wie bereits in Kapitel 7.2.3.1 erläutert – ableiten lässt, dass die Precursorschicht geschlossen ist und dass dessen Dicke größer ist als die Informationstiefe der XPS-Analyse (Größenordnung 10 nm).

Des Weiteren ist eine zeitliche Änderung der Signallage als auch der Intensität der Au 4f-Signale zu beobachten. Diese Effekte sind hauptsächlich auf den zeitlichen Einfluss der Bestrahlung mit dem Mg  $K_{\alpha}$ -Röntgen-Licht infolge der XPS-Messungen zurückzuführen. Die folgenden Analysen werden dies näher diskutieren.

Abb. 7.15 (a) zeigt das Spektrum der Probe direkt nach dem Einschleusen und Positionieren. Die Dauer der Röntgen-Bestrahlung infolge des Positionierens vor Messbeginn des Spektrums liegt bei <10 Minuten, die eigentliche Messdauer des Spektrums liegt bei ca. 8 Minuten. Das Spektrum zeigt hauptsächlich Au 4f-Banden einer Spezies ( $\text{Au}^{**}$ ) mit Linien bei 89,3 eV ( $\text{Au } 4f_{7/2}$ ) und 93,0 eV ( $\text{Au } 4f_{5/2}$ ).

Abb. 7.15 (b) zeigt den Au 4f-Bereich nach weiteren XPS-Messungen. Die Dauer der Röntgen-Bestrahlung infolge der vorherigen Messungen liegt bei etwa 45 Minuten, die eigentliche Messdauer des Spektrums bei ca. 30 Minuten. Im Spektrum können nun zwei deutliche Au 4f-Spezies ( $\text{Au}^{**}$ ,  $\text{Au}^*$ ) beobachtet werden. Die bei höherer Bindungsenergie zu beobachtende Spezies ( $\text{Au}^{**}$ ) bildet den Hauptanteil mit Linien bei 88,8 eV ( $\text{Au } 4f_{7/2}$ ) und 92,4 eV ( $\text{Au } 4f_{5/2}$ ). Die infolge der Röntgen-Bestrahlung nun intensivere Spezies  $\text{Au}^*$  zeigt um 1,6 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschobene Signale ( $\text{Au } 4f_{7/2}$ : 86,2 eV;  $\text{Au } 4f_{5/2}$ : 89,9 eV). Die Lage der bei höherer Bindungsenergie zu beobachtenden Au 4f-Spezies ( $\text{Au}^{**}$ ) ist im Vergleich



**Abbildung 7.15.:** Au 4f-Spektren des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor der thermischen Zersetzung in Abhängigkeit der zeitlichen Bestrahlung mit Mg  $\text{K}_\alpha$ -Röntgen-Licht (X-Ray): (a) direkt nach Einschleusen und Positionieren, Röntgen-Bestrahlung vor Messbeginn <10 Minuten, Messdauer des Spektrums ca. 8 Minuten; (b) nach ca. 45 Minuten Röntgen-Bestrahlung vor Messbeginn, Messdauer ca. 30 Minuten; (c) nach ca. 4 Stunden Röntgen-Bestrahlung vor Messbeginn des Spektrums, Messdauer ca. 2,5 Stunden; (d) nach Einkühlen für TDS-Messung, Röntgen-Bestrahlung vor Messbeginn >12h Stunden, Messdauer ca. 30 Minuten. (Intensität (Zählrate) normiert auf Zählrate pro Sekunde (CPS, Counts per second) | Messbedingungen – Temperatur a,b,c jeweils bei Raumtemperatur, c bei 194 K; Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10 bei a, b und d, 50 bei c; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; | Anpassungsparameter – Signal-Abstand Au  $4f_{5/2}$ -Au  $4f_{7/2}$ =3,66 eV; Signal-Flächen-Verhältnis Au  $4f_{7/2}$ :Au  $4f_{5/2}$ =1:0,75; Halbwertsbreiten-Verhältnis Au  $4f_{7/2}$ :Au  $4f_{5/2}$ =1:0,99; Au 4f Gauß:Lorentz=50%:50%; Au 4f Asymmetrie=5%).



	<b>Au** (rot)</b> <sup>*1</sup>	<b>Au* (blau)</b> <sup>*2</sup>	<b>Au<sup>0</sup> (grün)</b>	<b>Gesamtfläche</b>
	Anteil [at.%] / $E_B(\text{Au } 4f_{7/2})$ [eV]			[CPS]
(a) direkt	85,7% / 89,3 eV	7,7% / 86,5 eV	6,6% / 84,0 eV <sup>*3</sup>	1703
(b) nach 1h	77,7% / 88,8 eV	19,4% / 86,2 eV	2,9% / 84,0 eV <sup>*3</sup>	1840
(c) nach 4h	25,7% / 88,2 eV	74,3% / 86,1 eV	—	2712
(d) nach >12h	—	100% / 86,6 eV	—	4049

**Tabelle 7.11.:** Daten der angepassten Au 4f-Signale zu Abb. 7.15 (vgl auch Anhang Tabelle A.22).

\*1 Au\*\*: Spezies mit größerer Verschiebung bzgl. Signal elem. Goldes Au<sup>0</sup>.

\*2 Au\*: Spezies mit geringerer Verschiebung bzgl. Signal elem. Goldes Au<sup>0</sup>.

\*3 Au 4f<sub>7/2</sub>-Signal elementaren Goldes bei Anpassung auf 84,0 eV fixiert.

zum vorherigen Au 4f-Spektrum (a) zudem leicht zu niedrigerer Bindungsenergie (0,4 eV) verschoben.

Abb. 7.15 (c) zeigt den Au 4f-Bereich eines mit deutlich längerer Messzeit (Faktor 5) aufgenommenen Spektrums. Das entsprechende Signal-/Rausch-Verhältnis ist signifikant höher. Die Dauer der Röntgen-Bestrahlung infolge der bisherigen XPS-Messungen liegt bei etwa 4 Stunden, die eigentliche Messdauer des Spektrums bei ca. 2,5 Stunden. Im Spektrum (c) können wie beim vorherigen Spektrum (b) zwei deutliche Au 4f-Spezies (Au\*\*, Au\*) beobachtet werden. Die Spezies Au\* zeigt nun allerdings, im Gegensatz zu den vorherigen Spektren, den höheren Anteil. Die Bindungsenergien der Au 4f-Linien der Spezies Au\*\* des Spektrums (c) liegen bei 88,2 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>) und 91,9 eV (Au 4f<sub>5/2</sub>) und sind damit im Vergleich zum vorherigen Spektrum (b) wiederum zu leicht niedriger Bindungsenergie verschoben. Die Spezies Au\*, welche nun den Hauptanteil des Au 4f-Signals bildet, zeigt Linien bei 86,1 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>) und 89,8 (Au 4f<sub>5/2</sub>). Somit hat sich die Lage der Spezies Au\* im Spektrum (c) im Vergleich zum vorherigen Spektrum (b) im Rahmen der Messgenauigkeit nicht signifikant verändert.

Abb. 7.15 (d) zeigt den Au 4f-Bereich nach Einkühlen der Probe mit Flüssigstickstoff (T=194 K) direkt vor den heizstufenabhängigen Analysen (Kapitel 7.2.3.2). Die Dauer der Röntgen-Bestrahlung infolge der bisherigen XPS-Messungen liegt bei etwa 13 Stunden. Im Spektrum (d) wird nur noch eine Spezies beobachtet, welche in etwa an der Position der Spezies Au\* liegt. Die leichte Abweichung der Lage der Bindungsenergie der Au\*-Spezies (0,4 eV bis 0,5 eV zu höherer Bindungsenergie) im Vergleich zu den zuvor beobachteten Positionen ist möglicherweise auf die niedrige Temperatur und eine damit einhergehenden Verschiebung aufgrund von Probenaufladungsproblemen zurückzuführen. Durch niedrigere Temperaturen verstärkte Aufladungseffekte wurden häufiger beobachtet und bereits an anderen Stellen diskutiert (Abschnitt 6.2.2.2, Abschnitt 4.4.3).



## Diskussion

Aus den Au 4f-Detailspektren (siehe Abb. 7.15) lässt sich ableiten, dass es infolge der Röntgen-Bestrahlung zu einer Veränderung des Precursors kommt. Ein Vergleich der aufgezzeichneten O 1s- (nach 20 Minuten, nach 2,5 Stunden und nach 12,5 Stunden Mg  $K_{\alpha}$ -Röntgen-Bestrahlung) und N 1s-Bereiche (nach 30 min, nach 3 Stunden und nach 12,7 Stunden Mg  $K_{\alpha}$ -Röntgen-Bestrahlung) zeigt keine signifikanten Unterschiede, die auf die Röntgen-Bestrahlung zurückzuführen wären (Details siehe Anhang A.11.3.1). Auch die Analyse weiterer Übersichtsmessungen vor und nach dem Einkühlen zeigt – wie auch bereits in Kapitel 7.2.3.1 erwähnt –, dass im Rahmen der erzielten Messgenauigkeit lediglich ein höherer Gold-Anteil infolge der längeren Röntgen-Bestrahlung festzustellen ist (weiteres siehe Anhang A.11.3.1). Dies lässt sich ebenfalls anhand der hier dargestellten Au 4f-Detailspektren feststellen (vgl. Abb. 7.15, Tabelle A.22).

Bei den Messungen bei Raumtemperatur vor dem Einkühlen ist zu beobachten, dass die Gesamtintensität des Au 4f-Signals mit der Messdauer ansteigt (vgl. Tabelle 7.11: a-c). Direkt nach Einschleusen wird ein schwaches Au 4f-Signal beobachtet (Intensität etwa 1,7 kCPS), mit zeitlichem Einfluss der XPS-Messungen nimmt die Intensität des Au 4f-Signals deutlich zu, bis zu einem Wert von etwa 2,7 kCPS. Das bedeutet, dass sich die Probenoberfläche mit zeitlichem Einfluss unter der Röntgen-Strahlungsbelastung verändert und sich der Gold-Anteil im oberflächennahen Bereich erhöht. Ebenfalls kommt es dabei zu einer Veränderung der Bindungsenergien bzw. der beobachteten Spezies. Diese verschieben sich zu niedrigeren Werten. Nach weiteren XPS-Messungen (Röntgen-Bestrahlung >12h) und dem Kühlen auf  $T=194$  K liegt die Gesamtintensität bei etwa 4 kCPS und es wird nur noch eine Spezies beobachtet (vgl. Tabelle 7.11: d).

Dies deutet zunächst auf einen Zersetzungsprozess hin. Aus den Messdaten lässt sich jedoch keine eindeutige Ursache der Änderung der Gold-Signalintensität ableiten. Der Sauerstoff-Anteil sinkt nach den Übersichtsspektren zwar ab, aufgrund der Überlagerung mit den Tantal-Oxid-Anteilen und den unterschiedlichen Messpositionen lässt sich allerdings kein eindeutiger Einfluss auf den Sauerstoff-Anteil bestätigen (weiteres siehe Anhang A.11.3.1). Ebenfalls wird im Rahmen der Messgenauigkeit kein Stickstoff beobachtet (Details siehe Anhang A.11.3.1). Dabei ist jedoch nicht auszuschließen, dass zunächst durch die Ta  $4p_{3/2}$ -Signale überlagerte N-Anteile vorhanden waren, die infolge der Zersetzung des Precursors durch längere Röntgen-Lichtbestrahlung entfernt wurden. Möglicherweise führt die Röntgen-Bestrahlung somit zu einer Zersetzung des Precursors unter Freisetzung von Sauerstoff und/oder Stickstoff.

Bei den hier beobachteten Bindungsenergien der Au 4f-Signale ist zudem zu beachten, dass die Analysen der weiteren Signale sowie der thermischen Behandlung zeigten (siehe Kapitel 7.2.3.2 und A.11.3.1), dass signifikante Aufladungseffekte bei den Messungen gegeben waren, die zu Signalverschiebungen im Bereich 1,5 eV bis 2,0 eV zu höheren Bindungsenergien führten. Ebenfalls sind – wie bereits angemerkt – Verschiebungen infolge des Kühlens auf  $T=194$  K

Bezeichnung	Referenz	$\text{Au}^0$	$\text{Au}^{1+}$ BE [eV]	$\text{Au}^{3+}$
$\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor unter Röntgen-Lichteinfluss* <sup>1</sup>	Abb. 7.15		$\text{Au}^*$ 84,2-85,1	$\text{Au}^{**}$ 86,2-87,8
$\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ nach thermischer Zersetzung	Abb. 7.10	84,0	–	–
Au(111)-Einkristall	Abb. 4.8	83,95	–	–
20 nm Au-Film auf $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$	Abb. 4.34	84,0	–	–
metall. Gold	[164]	83,95	–	–
$\text{Au}_2\text{O}_3$ , braunes Pulver, Pressling	[172]	–	–	85,05* <sup>2</sup> /86,97* <sup>3</sup>
Elektrochemisch erzeugte Oxid-Filme auf Gold-Elektroden	[206]	84,0	–	85,9* <sup>2</sup>
$\text{Au}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$ , Sauerstoff-plasmaoxidiertes Au(111)	[207, 208]	84,0	–	85,8
Sauerstoff-plasmaoxidierte Au-Nanopartikel	[208]	84,0	–	85,6-85,9
Sauerstoff-plasmaoxidierte ligandenstabilisierte Au-Nanocluster	[209]	84,0	–	86,0
aktive nanostr. Au-Partikel in Ce-Oxid-Kat.	[210]	83,8	84,6* <sup>4</sup>	86,5* <sup>5</sup>
0,5% Au- $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren	[211]	83,8-84,0	85,0-85,7* <sup>4</sup>	87,9* <sup>5</sup>

**Tabelle 7.12.:** Daten der Au  $4f_{7/2}$ -Banden sowie Referenzdaten der Au  $4f_{7/2}$ -Banden (siehe auch Anhang Tabelle A.5) im Vergleich.

\*<sup>1</sup> Bei den XPS-Messungen beobachtete um 1,5 eV - 2,0 eV aufladungskorrigierte Bindungsenergien, Details siehe Text.

\*<sup>2</sup>  $\text{Au}_2\text{O}_3$  ( $\text{Au}^{3+}$ ) zugeordnet, siehe entsprechende Referenz.

\*<sup>3</sup>  $\text{Au}(\text{OH})_3$  ( $\text{Au}^{3+}$ ) zugeordnet, siehe entsprechende Referenz.

\*<sup>4</sup>  $\text{Au}^{1+}$  zugeordnet.

\*<sup>5</sup>  $\text{Au}^{3+}$  zugeordnet.

festzustellen. Zudem scheinen diese beobachteten Aufladungseffekte – wie in Kapitel 7.2.3.2 angemerkt – mit dem Zersetzungszustand des Precursors zusammenzuhängen: der durch Heizen auf 773 K zu elementarem Gold zersetzte Precursor zeigt diese Aufladungsproblematik nicht mehr.

Insofern ist eine Zuordnung der beobachteten Au-Signale komplex. Das Au  $4f_{7/2}$ -Signal der als  $\text{Au}^*$  bezeichneten Spezies mit einer Bindungsenergie im Bereich 86,2 eV bis 86,6 eV liegt unter Berücksichtigung der den Probenaufladungseffekte zuzuordnenden Verschiebungen bei etwa 84,2 eV bis 85,1 eV und das der als  $\text{Au}^{**}$  bezeichnete Spezies (BE(Au  $4f_{7/2}$ ): 88,2 eV bis 89,3 eV) unter Berücksichtigung der den Probenaufladungseffekte zuzuordnenden Verschiebungen bei etwa 86,2 eV bis 87,8 eV. Tabelle 7.12 fasst die korrigierten Bindungsenergien der Spezies  $\text{Au}^{**}$  und  $\text{Au}^*$  im Vergleich zu Referenzdaten zusammen.

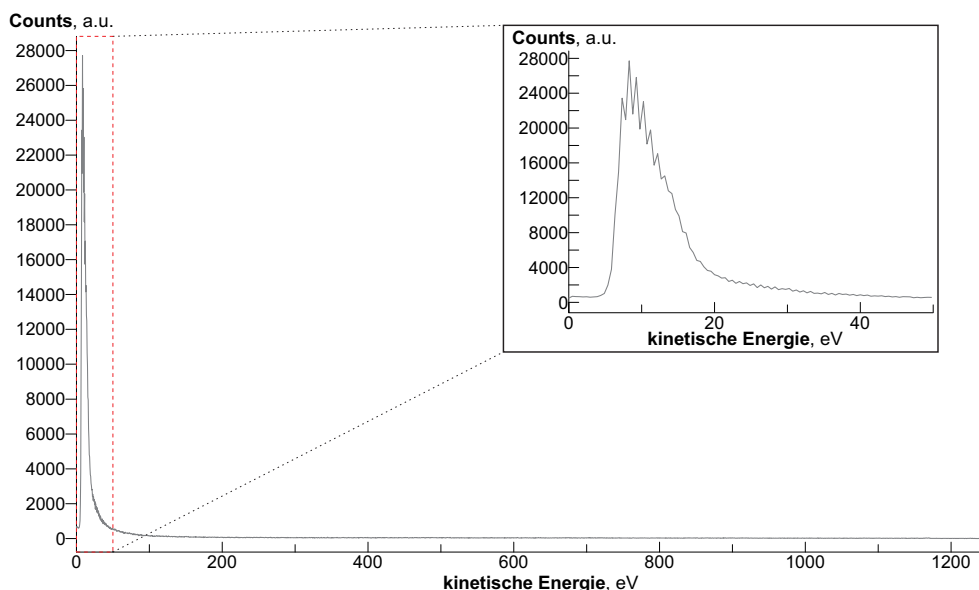
Wie anhand der in Tabelle 7.12 dargestellten Referenzdaten ersichtlich, werden Au  $4f_{7/2}$ -Signale bei Bindungsenergien ab etwa 85,1 eV üblicherweise dem Oxidationszustand  $\text{Au}^{3+}$  zugeordnet. Das als  $\text{Au}^{**}$  bezeichneten Signal ist somit wahrscheinlich dem Oxidationszustand  $\text{Au}^{3+}$  des Precursors zuzuordnen.

$\text{Au}^{1+}$ -Signale werden ab 84,6 eV zugeordnet (siehe Tabelle 7.12). Die Spezies  $\text{Au}^*$  mit einer aufladungskorrigierten Au  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von etwa 84,2 eV bis 85,1 eV ist somit möglicherweise einer  $\text{Au}^{1+}$  zuzuordnen. Bei den heizstufenabhängigen Analysen (Kapitel 7.2.3.2) zeigt diese Spezies jedoch eine kontinuierliche Verschiebung der Bindungsenergie mit steigender Heizstufe, wobei keine weitere Spezies beobachtet wird (vgl. Abb. 7.11 und 7.13). Ebenfalls wurde festgestellt, dass die Probenaufladungseffekte offenbar mit der Zersetzung des Precursors zusammenhängen. Möglicherweise ist die  $\text{Au}^*$ -Spezies daher bereits elementarem Gold zuzuordnen, womit die auf Probenaufladungseffekte zurückzuführende Signalverschiebung hier im Bereich 2,2 eV bis 2,6 eV lägen. Dabei könnte die Zersetzung zu elementarem Gold infolge des Röntgen-Beschusses oberflächennah erfolgt sein, während in tieferen Schichten noch der Precursor bzw. die Kohlenstoffverunreinigungen im Ausgangszustand vorliegen, was zu den bei diesem Precursor stets beobachteten Aufladungseffekten führen könnte (siehe bspw. auch Anhang A.11.5).

Wie weitere Messungen des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors zeigten, führt auch ein nachfolgender Beschuss mit niederenergetischen Elektronen der LEED-Elektronenkanone (siehe Anhang A.11.5) kaum zu weiteren signifikanten Änderungen. Die TDS-Ergebnisse der länger mit Röntgen-Licht als auch mit Elektronen beschossenen Probe zeigen dabei keine signifikanten Unterschiede zu den zuvor in Abschnitt 7.2.1 gezeigten TDS-Daten. Somit scheint der Einfluss der niederenergetischen Elektronen der LEED-Kanone als auch der des Röntgen-Lichtes auf die Zersetzung des Precursors auf oberflächennahe Schichten begrenzt zu sein.

Die Zersetzung durch Röntgen-Licht scheint wegen der Anwendbarkeit des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors bei der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung (EBiD) (siehe folgendes Kapitel 8) unter Berücksichtigung des angenommenen Mechanismus der EBiD nicht unwahrscheinlich: Bei der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung wird angenommen, dass die niederenergetischen Sekundärelektronen (<50 eV) hauptsächlich für die Abscheidung ursächlich sind (vgl. Abschnitt 2.3.3). Entsprechende niederenergetische Elektronen treten auch infolge des Röntgen-Beschusses bei den XPS-Analysen auf (vgl. Diagramm emittierte Elektronen bei der XPS Abb. 7.16 und auch Theorie XPS Kapitel 2.1). Insofern scheint eine Zersetzung durch die entsprechend emittierten Elektronen plausibel, weshalb auch infolge eines nachfolgenden Beschusses mit der Elektronenkanone keine weiteren signifikanten Änderungen mehr erkennbar sind. Insoweit ist anzunehmen, dass eine durch niederenergetische Elektronen induzierte Zersetzung ebenfalls durch die XPS-Analysen induziert werden kann.

Abschließend ist festzuhalten, dass die XPS-Messungen des für die EBiD relevanten hier betrachteten  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors aufgrund der Eigenschaften zu komplexen Ergebnisse führen.



**Abbildung 7.16.:** Energie/Intensität-Spektrum über den gesamten Energiebereich der emittierten (Photo-)Elektronen bei Anregung mit Mg  $K_{\alpha}$ -Röntgen-Strahlung. Inlet: Vergrößerung des Bereiches 0-50 eV. (XPS-Messung von 5nm Au Spot auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafersubstrat; bei Raumtemperatur; Schrittweite: 0,5 eV; Scans: 3; Dwell: 0,01 s; Passenergie: 50 eV)

Die bzgl. dem als  $\text{Au}^*$  bezeichneten Signal um 2,1 eV bis 2,8 eV zu höherer Bindungsenergie verschobene als  $\text{Au}^{**}$  bezeichnete Spezies, welche mit längerer Röntgen-Bestrahlung abnimmt, ist wahrscheinlich dem eigentlichen Precursor zuzuordnen. Dabei zeigen die Spektren, dass der Signalabstand der Spezies  $\text{Au}^*$  zur Spezies  $\text{Au}^{**}$  mit steigender Röntgen-Bestrahlung ebenfalls abnimmt (vgl. Tabelle 7.11 a-c: direkt – 2,8 eV; nach 1h – 2,6 eV; nach 4 h – 2,2 eV). Wie bereits zuvor erwähnt, kann die  $\text{Au}^{**}$ -Spezies dem Oxidationszustand  $\text{Au}^{3+}$  – wie er auch im Precursor vorliegt – zugeordnet werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten jedoch keine O- oder N-Spezies eindeutig dem Precursor zugeordnet werden, so dass eine nähere Zuordnung der  $\text{Au}^{**}$ -Spezies schwierig ist. Weitergehende Analysen sollten dies näher betrachten, wobei der vorhandene Analyseaufbau und -durchführung als auch die Synthese im Hinblick auf die komplexen Problematiken (Aufladungsproblematik, starke Kohlenstoff-Verunreinigungen, Zersetzung durch die Messung) ggf. anzupassen sind.

## 7.4. Diskussion und Fazit zum Zersetzungsverhalten des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

**Vorbemerkungen** Zunächst ist festzustellen, dass die Proben des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors entsprechend der XPS-Analysen vor der thermischen Zersetzung einen erheblichen Kohlenstoffanteil aufweisen. Vermutlich handelt es sich dabei um synthesebedingte Verunreinigungen des Precursormaterials, möglicherweise durch Schliiffette. Die verwendete XPS-Analytik ist nicht auf die Messung von Nichtleitern ausgelegt (es ist keine Aufladungskompensation gegeben). Entsprechende hohe Anteile von nichtleitenden Schliiffetten im Precursormaterial können somit zu Aufladungseffekten führen, welche zunächst die Bestimmung der Bindungsenergien erheblich stört und bei entsprechender Stärke ebenfalls deutlich störende Einflüsse auf die quantitative Auswertung der Signale haben kann. Bei den in diesem Abschnitt betrachteten Messungen scheinen die Einflüsse ausreichend gering für eine adäquate XPS-Auswertung.

Zudem weist die TDS-Analyse des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors einen hohen Anteil an  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignalen auf. Dabei konnten anhaftende Reste des beim *Spincoating* verwendeten Kohlenstoffklebepads als Ursache dieser Signale ausgeschlossen werden, da Blindmessungen (vgl. bspw. Abschnitt 4.3.2.2) keine entsprechend intensiven  $\text{CO}_2$ -Signale zeigen. Diese intensiven  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale sind daher der thermischen Zersetzung der bei den XPS-Analysen beobachteten sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen zuzuordnen (vgl. Anhang A.11.2). Die Auswirkungen dieser Verunreinigungen auf das Zersetzungsverhalten des Precursors sind schwer abzuschätzen. Weitere Analysen mit optimierten Syntheseparametern sollten dies näher betrachten.

Des Weiteren wiesen die TG/DTA-Analysen des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  von Büchner als auch von Gerlach untereinander deutliche Unterschiede auf. Bei den TG/DTA/DSC-Analysen wurde zudem festgestellt, dass es Abweichungen der Messergebnisse zwischen den zu verschiedenen Zeitpunkten präparierten  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursoren gibt. Insofern ist eine Korrelation dieser Messdaten schwierig. Die hier mittels DSC, TDS und XPS charakterisierte – und auch bei den EBiD-Experimente erfolgreich eingesetzte (siehe folgendes Kapitel 8.3) –  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Probe wurde von Gerlach synthetisiert. Zu den hier betrachteten XPS- und TDS-Analysen zeigen die beiden TG/DTA-Analysen — von Gerlach und Büchner — keine besonders hohen Ähnlichkeiten. Insoweit scheint eine hohe Präparationsabhängigkeit des Precursormaterials gegeben.

### Diskussion und Fazit

#### Photochemische Effekte

Die detaillierte Diskussion zur photochemischen Zersetzung erfolgte im vorherigen Kapitel 7.3. Es konnten Veränderungen infolge des zeitlichen Einflusses der XPS-Messungen vor der

thermischen Behandlung beobachtet werden. Infolge der Röntgen-Bestrahlung scheint nach XPS-Analyse eine Zersetzung des Precursors zu elementarem Gold im oberflächennahen Bereich erfolgt zu sein, während der Precursor in tieferen Schichten offenbar noch im Ausgangszustand vorliegt, da das thermische Zersetzungsverhalten nach TDS-Analysen nicht maßgeblich beeinflusst worden ist.

### **Thermisches Zersetzungsverhalten**

Bei den TG/DTA-Analysen des von Gerlach synthetisierten  $\text{NO}_2$ -Precursors (vgl. Abschnitt 7.1.1, Abb. 7.2) wurden prinzipiell 5 Signale beobachtet. Ein erstes intensives Signal bei etwa 350 K, sowie nachfolgend zwei deutlich schwächere Signale bei circa 430 K und 470 K, zudem zwei sehr schwache Signale bei etwa 485 K und etwa 530 K. Des Weiteren wurde festgestellt, dass der beobachtete Masseverlust höher war als der erwartete Masseverlust zu elementarem Gold, was darauf schließen ließ, dass der kristalline Precursor nicht rein vorlag.

TG/DTA-Messungen von Büchner (Abschnitt 7.1.1, Abb. 7.1) einer früher synthetisierten Probe des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors zeigen einen eher zweistufigen Prozess mit einer ersten Stufe bei 390 K und einer zweiten Stufe bei etwa 480 K. Der Masseverlust entspricht etwa der Zersetzung zu elementarem Gold.

Die DSC-Analysen des von Gerlach synthetisierten Precursors (Kapitel 7.1, Abb. 7.3) zeigten hauptsächlich zwei scharfe dicht liegende Signale bei 418 K und 424 K, ein deutlich weniger scharfes Signal bei 447 K, ein weiteres schwaches Signal bei 466 K sowie eine ausgedehnte Schulter im Bereich von 370 K bis 410 K.

Vergleicht man die Ergebnisse der TG/DTA-Analysen mit den TDS-Daten, so ergeben sich Übereinstimmungen. Die TG/DTA-Daten des von Gerlach synthetisierten Precursors (Abschnitt 7.1.1, Abb. 7.2) zeigen ein intensives Masseverlustsignal bei etwa 350 K. Die TDS-Daten zeigen ein intensives  $\text{NO}$ -Desorptionssignal bei etwa 350 K. Der beobachtete deutliche Masseverlust bei 350 K ist höher als der zu erwartende Masseverlust zu elementarem Gold und somit möglicherweise auf noch im Kristallgitter gelöste Teile des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  zurückzuführen. Entsprechende – auf das Verflüchtigen des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  zurückzuführende – Signale bis etwa 380 K wurden auch bei weiteren Untersuchungen des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  bzw. der Precursor-Lösungen beobachtet (siehe Anhang A.8) und ebenfalls bereits beim  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor bis etwa 400 K diskutiert (siehe Kapitel 6.3). Die entsprechenden  $\text{NO}$ -Desorptionssignale im TDS bei etwa 350 K sind somit wahrscheinlich auf Ausgasungen des Lösemittels zurückzuführen.

Vergleicht man die Ergebnisse der TDS-Analyse mit der DSC-Analyse des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ , so ergeben sich hohe Ähnlichkeiten. Nach der DSC-Analyse beginnt die thermische Zersetzung ab etwa 370 K und endet bei etwa 480 K. Die DSC-Analyse zeigt scharfe und intensive endotherme Maxima bei 418 K und 424 K sowie weitere schwächere Signale bei 447 K und 466 K. Die TDS-Analyse zeigt ein scharfes Maximum bei etwa 423 K. Aufgrund der

Signalauflösung der Signale bei der TDS-Analyse könnten die Signale bei 418 K und 424 K bei den TDS-Analysen möglicherweise nicht getrennt werden. Zudem zeigen die TD-Spektren ein Signal bei etwa 446 K in Form einer Schulter. Ein Signal bei 466 K wird bei der TDS-Analyse nicht beobachtet, wobei dies, wiederum infolge der Signalauflösung der TDS-Analyse, möglicherweise nicht nachweisbar wäre. Insoweit stimmen die TDS- und DSC-Analysen im Rahmen der Signalauflösung bzgl. der Temperaturen nahezu ideal überein, trotz der deutlich unterschiedlichen Messparameter (Heizraten, Druck, etc.). Lediglich die nach TDS-Analysen bei etwa 350 K beobachteten Stickoxid-Signale zeigen kein korrespondierendes Signal bei den DSC-Analysen, vmtl. weil der Kristall bei den DSC-Analysen kaum Ausgasungen des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  aufwies.

Die temperaturabhängig betrachteten XP-Spektren des Au 4f-Signals zeigen nur eine Spezies, dessen Bindungsenergie sich mit steigender Temperatur der elementaren Goldes annähert. Oberflächennah (im Rahmen der XPS-Informationstiefe von etwa 10 nm) erscheint der Precursor durch die Röntgen-Bestrahlung vor der thermischen Behandlung bereits zu elementarem Gold zersetzt, allerdings könnten die wahrscheinlich Aufladungseffekten zuzuordnenden Signalverschiebungen auf noch in tieferen Schichten nicht umgesetzten Precursor zurückzuführen sein. Nach XPS-Analyse findet eine auf eine Zersetzung in tieferen Schichten zurückzuführende Änderung der Aufladungseffekte im Bereich ab 398 K bis 473 K statt. Zudem können nach Heizen auf 423 K deutliche Änderungen bzgl. der Au- und O- Signalverhältnisse/Intensitäten beobachtet werden. Ab 473 K-548 K sind nur noch geringere Änderungen der Au- und O-Signale zu beobachten. Anhand der XPS-Analysen kann somit festgestellt werden, dass eine thermische Zersetzung im Temperaturbereich ab 398 K bis 548 K stattfindet. Ab 548 K entspricht der beobachtete Au-Anteil elementarem Gold.

Der visuelle Eindruck der Probe in Abhängigkeit der thermischen Behandlung deutet auf eine deutliche Veränderung nach thermischer Behandlung bis 423 K hin, welche bis etwa 473 K abgeschlossen ist. Ab 473 K sind keine signifikanten visuellen Änderungen mehr festzustellen.

Tabelle 7.13 fasst die ermittelten Ergebnisse zur Übersicht zusammen. Insgesamt lässt sich festhalten, dass die thermische Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  nach den TDS-/DSC-Analysen in einem relativ kleinen Temperaturbereich ab etwa 400 K bis etwa 470 K nahezu direkt zu elementarem Gold erfolgt.

Methode	Ausgasungen $\text{N}_2\text{O}_5$		Zersetzung des Precursors	
	Bereich	(Signale)	Bereich	(Signale)
TDS	315-380 K	(~350 K)	380-470 K	(423 K, 446 K)
DSC	370-410 K		410-480 K	(418 K, 424 K, 447 K, 466 K)
XPS	–		398-548 K	
visuell	–		423-473 K	
TG/DTA nach Gerlach	325-390 K	(~350 K)	390-550 K	(430 K, 470 K, (485 K), (530 K))
TG/DTA nach Büchner	–		330-440 K 450-550 K	(390 K) (480 K)

**Tabelle 7.13.:** Übersicht zur thermischen Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Erläuterungen siehe Text.



## 7.5. Thermisches Zersetzungsverhalten des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ im Vergleich zum $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Im Vergleich zum  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor zeigt der hier betrachtete  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor ein deutlich unterschiedliches Zersetzungsverhalten in den TDS-/XPS-Analysen.

Zunächst zeigen beide Precursoren ein deutliches NO-Desorptionssignal bei etwa 350 K. Beim  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor konnte durch zusätzliche Verfolgung der Masse 62 zudem ein Desorptionssignal von  $\text{NO}_3$  bei 350 K nachgewiesen werden. Dabei führte die Zersetzungsstufe im Bereich 343 K bis 373 K (nach XPS, TDS-Maxima 340 K bis 360 K) beim  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor zur teilweisen Bildung einer elementarem Gold zuzuordnenden Spezies, wobei nach TDS hauptsächlich Wasser und Stickoxide freigesetzt wurden. Ebenfalls blieb dabei eine  $\text{Au}^{3+}$  zuzuordnende Spezies bestehen, welche sich in ihrer Lage nur geringfügig änderte. Diese Stufe wurde beim  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor Ausgasungen des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  und der Zersetzung labiler Bestandteile des Precursors zugeordnet. Beim  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor konnte dieser Bereich ebenfalls Ausgasungen des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  als auch Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffe, Wasser) zugeordnet werden.

Die eigentliche Zersetzung der Precursoren findet bei höheren Temperaturen oberhalb von 370 K statt. Beim  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor konnte dabei anhand der XP-Spektren zwischen 383 K und 413 K eine Verschiebung der  $\text{Au}^{3+}$  zuzuordnende Spezies um 0,5 eV zu niedriger Bindungsenergie beobachtet werden, welche durch die Bildung einer Goldoxid-Zwischenstufe erklärt wurde. Die TDS-Analyse zeigte Desorptionen bei etwa 410 K, welche Stickoxiden und Kohlenwassertoffen zugeordnet wurden. Die Goldoxid-Zwischenstufe wurde nach den XPS-Analysen im Bereich 503 K bis 523 K vollständig zu elementarem Gold zersetzt, die TD-Spektren zeigten eine korrespondierende  $\text{O}_2$ -Desorption bei 506 K.

Der  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor zeigt ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Die thermische Zersetzung erfolgt nach TDS/DSC-Analysen in einem relativ kleinen Temperaturbereich ab etwa 400 K bis etwa 470 K – mit TD-Signalen bei 423 K und ca. 446 K – nahezu direkt zu elementarem Gold.

Aus den Analysen kann somit festgestellt werden, dass sich die untersuchten  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ - und  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursoren in ihrem Zersetzungsverhalten vor allem bzgl. des  $\text{O}_2$ -Signals deutlich unterscheiden. Es lässt sich ableiten, dass die Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors – im Unterschied zum  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor – nicht über eine stabile oxidische Gold-Zwischenstufe verläuft.



## KAPITEL 8.:

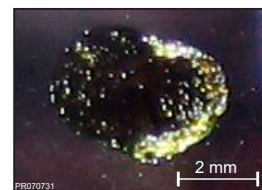
# Elektronenstrahlinduzierte Abscheidung von Goldstrukturen aus den Tetranitratoaurat-Precursoren

### 8.1. Erzeugung erster Strukturen aus Nitrylium-Tetranitratoaurat $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ im Raster-Elektronen-Mikroskop

Zur Einschätzung des Einsatzpotentials des Nitrylium-Tetranitratoaurats  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  für die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung wurde dieser neuartige Precursor zunächst im Raster-Elektronen-Mikroskop getestet. Die Experimente wurden im AK Fatikow in Zusammenarbeit mit Wich und Luttermann durchgeführt, es wurde eine von Gerlach nach Vorschrift von Büchner präparierte Lösung des Nitrylium-Tetranitratoaurat  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (siehe Abschnitt 5.3.3.1) verwendet.

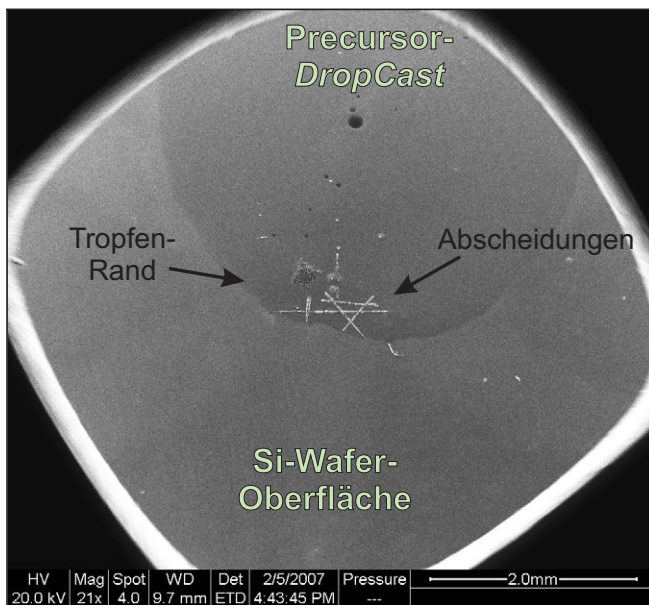
#### 8.1.1. Erzeugung der Abscheidungen im REM

Ein Tropfen der Precursorlösung wurde in einer Glovebox unter Stickstoff-Atmosphäre auf eine natürlich oxidierte, im Ultraschallbad mit Aceton und Iso-Propanol gereinigte, Silizium-Waferoberfläche aufgebracht (*DropCast*). Abb. 8.1 zeigt als Beispiel ein Foto eines derartig erzeugten *DropCasts* nach dem Abdampfen des Lösemittels. Anschließend wurde die auf einem REM-Aluminium-Stempel durch ein Kohlenstoffklebepad leitend fixierte Probe unter Stickstoff-Atmosphäre in das Raster-Elektronen-Mikroskop transferiert (Dauer ca. 30s).



**Abbildung 8.1.:** Foto eines  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-*DropCasts* (im UHV).

Nach dem Evakuieren des REM ( $\sim 10^{-5}$  hPa) wurden im Randbereich des *DropCasts* erste Abscheideexperimente durchgeführt (Abb. 8.2). Der Randbereich des *DropCasts* wurde gewählt, da die Dicke des Tropfens dort am geringsten war und dort daher am ehesten ein direkter Kontakt der  $\text{SiO}_2$  (natürlich oxidiert)/Si-Waferoberfläche mit erzeugten Goldstrukturen im Precursorfilm



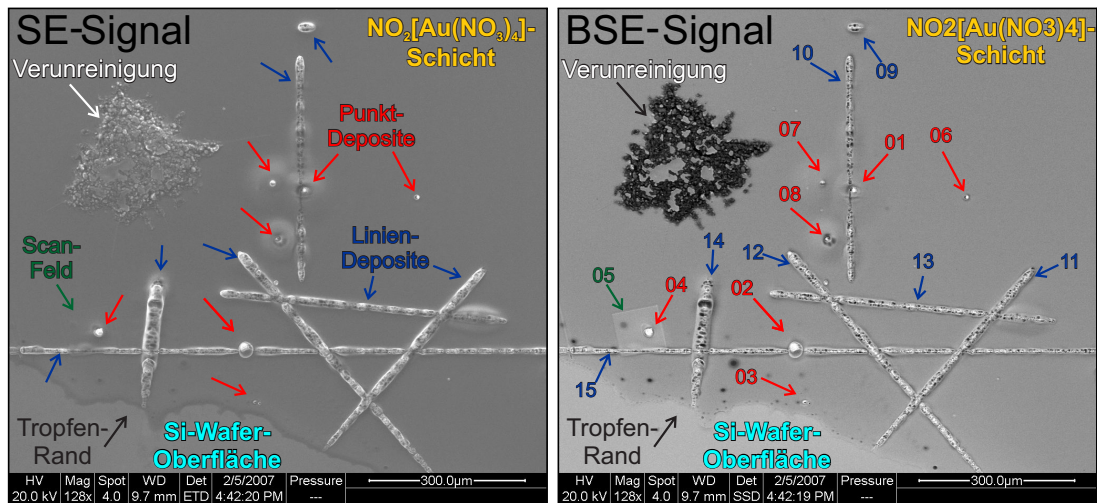
**Abbildung 8.2.:** Übersichts-REM-Aufnahme (SE-Signal) des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-DropCasts nach dem Schreiben der Strukturen.

zu erwarten ist. Abb. 8.2 zeigt ein Übersichtsbild des Tropfens auf der natürlich oxidierten Si-Waferoberfläche im REM.

Abb. 8.3 zeigt detaillierte Abbildungen der SE- und BSE-Signale der durch den Elektronenstrahl im REM erzeugten Strukturen. Dabei zeigt das SE-Signal die Topographie der Oberfläche (Kanten erscheinen heller, Flächen dunkler), während das BSE-Signal Materialunterschiede wiedergibt (Bereiche mit schwereren Atomen erscheinen heller, vgl. Abschnitt 2.3.2).

Die Struktur im linken oberen Quadranten der REM-Bilder (Abb. 8.3) wurde von Beginn an im REM beobachtet und zeigt im BSE-Signal aufgrund der dunkleren Erscheinung einen Materialunterschied im Vergleich zu den anderen Strukturen. Die dunklere Darstellung resultiert dabei aus einer deutlich geringeren Reflektivität des Materials, was auf eine im Mittel geringere Atommasse in diesem Bereich hindeutet. Ein solches Verhalten würde bspw. bei organischen Strukturen resultieren. Eine nähere Charakterisierung (z.B. durch EDX) der Strukturen war zu dem Zeitpunkt der Aufnahmen nicht möglich. Da die Strukturen im folgenden Abwaschschritt zudem weitgehend entfernt werden konnten (vgl. Abb. 8.4, V.), werden sie einer nicht näher charakterisierten (vmtl. organischen) Verunreinigung zugeordnet.

Die durch den Elektronenstrahl erzeugten Strukturen sind durch Pfeile markiert (Abb. 8.3; rot: Punktabscheidungen; blau: Linienabscheidungen; grün: Flächenabscheidung). In der BSE-Abbildung (Abb. 8.3 rechts) sind die Elektronenstrahlabscheidungen zudem in Reihenfolge der Erzeugung nummeriert. Zuerst wurden einige Punktabscheidungen (rot, 01 bis 04, 06 bis 08) durch Verharren des Elektronenstrahls auf einer Stelle erzeugt. Dabei resultieren sowohl deutliche, strukturelle Änderungen im SE-Signal als auch Materialänderungen im BSE-Signal. Zudem zeigten sich nicht nur am Punkt der Abscheidung Veränderungen, sondern auch in der Umgebung des geschriebenen Punktes (01, 07, 08).



**Abbildung 8.3.:** REM-Bilder der Sekundär-Elektronen- (SE, links: Topographiekontrast) und Rückstreu-Elektronen- (BSE, rechts: Materialkontrast) -Signale der durch den Elektronenstrahl erzeugten Abscheidungen im  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-DropCast. Die Elektronenstrahlabscheidungen sind durch Pfeile markiert (rot: Punktabscheidungen; blau: Linienabscheidungen; grün: Flächenabscheidung durch Scan-Feld). In der BSE-Abbildung (rechts) sind die Abscheidungen zudem in Reihenfolge der Erzeugung nummeriert.

Bei den Punktabscheidungen wurden Dauer und Energie (5 keV bis 20 keV) des Elektronenstrahls variiert. Höhere Energie führte dabei in erster Näherung zu deutlicheren Abscheidungen, wobei mit der Energie auch die Elektronenstrahlintensität sowie der Strahldurchmesser variierte (geringere Energie  $\leftrightarrow$  geringere Intensität, größerer Strahldurchmesser). Die weiteren Untersuchungen deuteten darauf hin, dass die Vollständigkeit der Abscheidungsreaktion hauptsächlich von der Gesamtelektronenstrahldosis abhängt.

Durch Rasterung einer kleinen Fläche (bei 20 kV Strahlenergie) konnte zudem eine Flächenabscheidung (grün, 05) erzeugt werden. Diese Abscheidung wurde dabei durch die schnellere Rasterung mit dem Elektronenstrahl bei Betrachtung einer vergrößerten Abbildung gebildet<sup>\*1</sup>. Strukturell weist diese Fläche im SE-Signal kaum Unterschiede zur Umgebung auf, im BSE-Signal ergibt sich dagegen eine hellere Erscheinung dieses Bereiches. Dies lässt darauf schließen, dass in diesem Bereich die durchschnittliche Masse der Oberflächenatome aufgrund der (teilweisen) Zersetzung des Precursors höher ist.

Anschließend wurden einige Linienabscheidungen geschrieben. Die Linie 10 kreuzte dabei die Umgebung des Punktes 01. In der Umgebung dieses Punktes 01 ergab sich dabei eine schmalere Linienabscheidung im Vergleich zum Rest der Linie 10. Bei der Linie 11 wurde der Elektronenstrahl über den Tropfenrand hinaus bewegt. Dabei wurden nur Strukturen innerhalb des Precursortropfens erzeugt. Zum Tropfenrand hin nimmt die Breite der erzeugten Strukturen zudem leicht ab. Anschließend wurde die Linie 12 erzeugt, welche die Linie 11 kreuzt. Im

<sup>\*1</sup> Aus der vergrößerten Abbildung resultiert insgesamt eine schnellere Rasterung des kleineren Bereichs durch den Elektronenstrahl, während die relative Rasterung des betrachteten Bildbereiches konstant ist.

Kreuzungsbereich der beiden Linien veränderte sich dabei die bestehende, zuerst erzeugte Struktur durch den nochmaligen Einfluss des Elektronenstrahls nicht mehr. Dies bestätigen auch die Linien 13 und 15, welche ebenfalls über schon bestehende Strukturen hinweg erzeugt wurden. Bei Linie 15 wurde der Elektronenstrahl schneller als bei den vorherigen Linienabscheidungen bewegt. Die resultierende Linienbreite der Abscheidung ist geringfügig schmaler. Zudem kreuzte der Scan verschiedene vorherige Abscheidungen. Im Bereich der Flächenabscheidung (05, grün) wurde eine nochmal wesentlich geringere Linienbreite der Linie 15 abgeschieden. Dies resultiert wahrscheinlich aus einem geringen Precursoranteil an dieser Stelle, da dieser zum Teil schon durch die Flächenabscheidung verbraucht war. Bei der Linie 14 wurde der Elektronenstrahl dagegen langsamer bewegt, wodurch eine höhere Elektronenstrahlintensität resultiert. Der Elektronenstrahldurchmesser war jedoch gleich zu den vorherigen Abscheidungen. Der Elektronenstrahl wurde wiederum über den Tropfenrand hinaus bewegt. Es ergeben sich breitere Strukturen im Vergleich zu den zuvor erzeugten Linien, zum Rand hin nimmt die Linienbreite dabei deutlich ab.

Die Linienbreite hängt damit offensichtlich von der Precursorschichtdicke ab, bei genügend dicken Precursorschichten hat die Elektronenstrahlintensität Einfluss auf die Linienbreite. Die Überschreibexperimente zeigen zudem, dass der Precursor in einer ersten Abscheidung verbraucht wird. Bei den Punktabscheidungen wird zudem Precursor in der näheren Umgebung verbraucht. Bei der Flächenabscheidung wurde – durch die schnellere Rasterung bei Betrachten einer kleineren Fläche im REM – ein Teil des Precursor verbraucht.

### **8.1.2. Untersuchung der abgeschiedenen Strukturen**

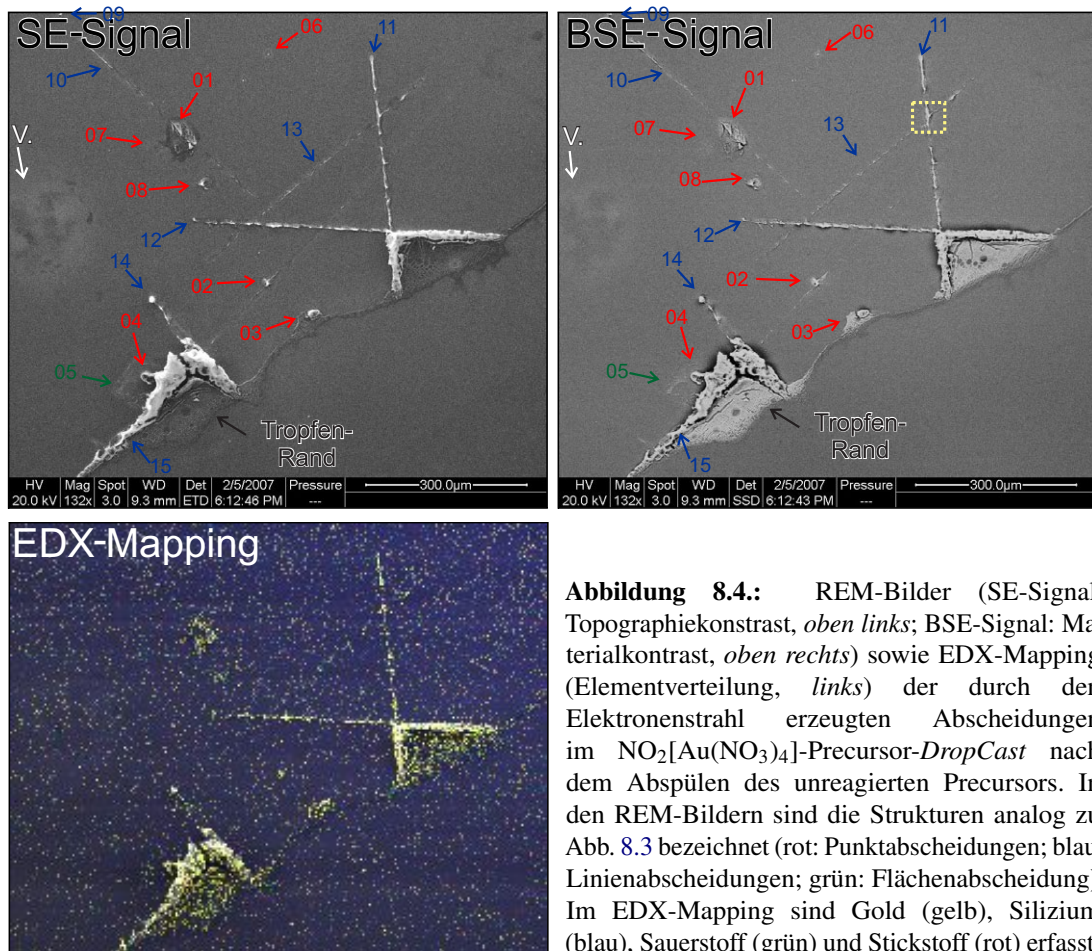
Nach dem Entfernen der Probe aus dem REM-Vakuum konnte unreaktierter Precursor durch Spülen mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) als bräunliche, zähflüssige Substanz entfernt werden. Anschließend ließen sich auf der Si-Oberfläche unter dem Lichtmikroskop schimmernde (goldene) Strukturen erkennen. Abb. 8.4 zeigt die nachfolgenden Untersuchungen im REM sowie ein EDX-Mapping der Strukturen. Die Bilder sind im Vergleich zu den vorherigen REM-Aufnahmen (Abb. 8.3) um etwa 45° gedreht.

Wie anhand von Abb. 8.4 zu erkennen, sind die abgeschiedenen Strukturen zum Teil erhalten geblieben. Vor allem Strukturen, welche in der Nähe des Randes des Precursor-DropCasts erzeugt wurden, sind nach dem Abspülen des Precursor-DropCasts als festes, auf der Si-Oberfläche haftendes Material zurückgeblieben. Das EDX-Mapping (Abb. 8.4 links) dieser Strukturen belegt zudem, dass Gold-Strukturen (gelb) abgeschieden wurden. Die weitere Oberfläche besteht im Rahmen der Informationstiefe der EDX-Analyse aus Silizium (blau), wie zu erwarten<sup>\*1</sup>.

---

\*1 Ein signifikanter Anteil von Sauerstoff-Signalen der Oxid-Schicht des Siliziums ist im EDX-Mapping aufgrund der, relativ zur dünnen Oxid-Schicht, großen Informationstiefe nicht zu erwarten (vgl. bspw. Abb. 2.45 in Abschnitt 2.3.2).



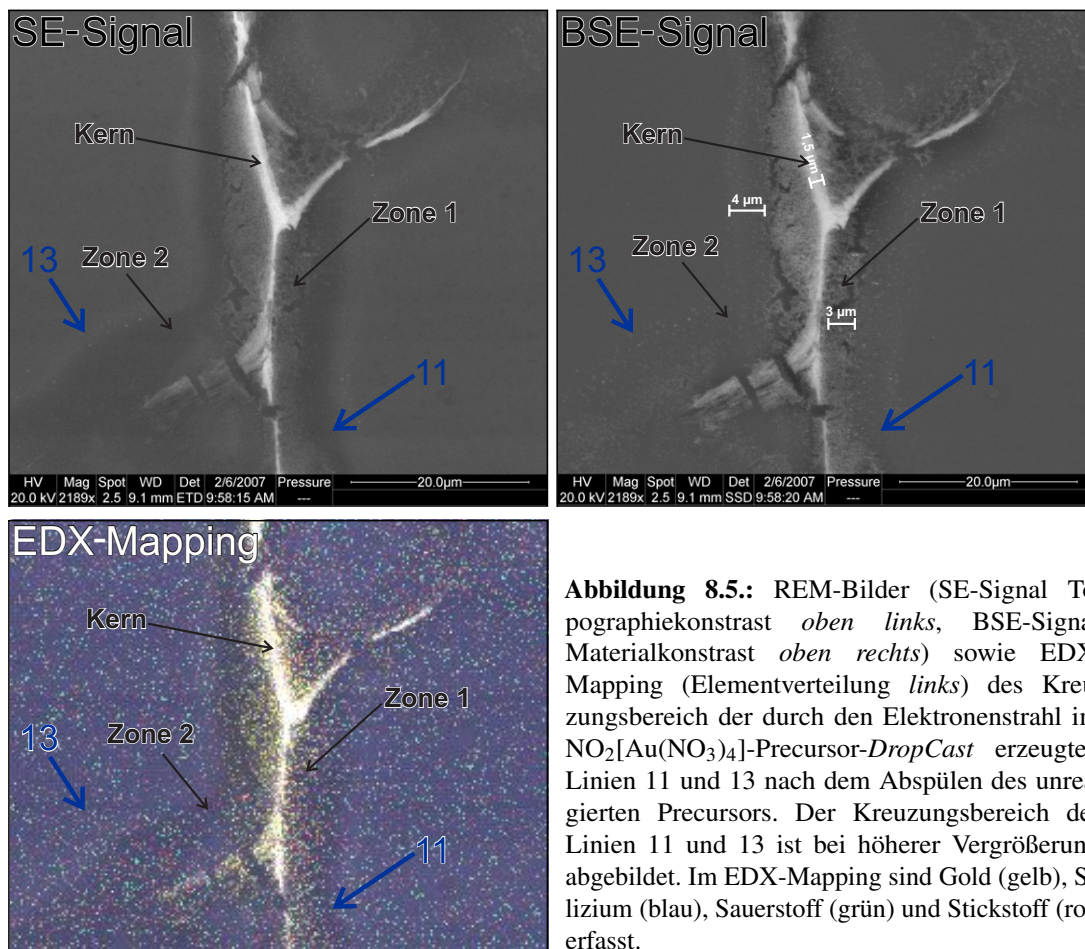


**Abbildung 8.4.:** REM-Bilder (SE-Signal: Topographiekontrast, *oben links*; BSE-Signal: Materialkontrast, *oben rechts*) sowie EDX-Mapping (Elementverteilung, *links*) der durch den Elektronenstrahl erzeugten Abscheidungen im  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-DropCast nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors. In den REM-Bildern sind die Strukturen analog zu Abb. 8.3 bezeichnet (rot: Punktabscheidungen; blau: Linienabscheidungen; grün: Flächenabscheidung). Im EDX-Mapping sind Gold (gelb), Silizium (blau), Sauerstoff (grün) und Stickstoff (rot) erfasst.

Die bessere Haftung der abgeschiedenen Strukturen im Randbereich resultiert vermutlich aus der geringeren Precursorschichtdicke: Die im Precursor erzeugten Abscheidungen treten in diesem Bereich in direkten Kontakt mit der natürlich oxidierten Si-Waferoberfläche. In Bereichen mit einer dickeren Precursorschicht lagen die erzeugten Strukturen dagegen vermutlich auf noch unreaktiertem Precursor auf und wurden durch das Spülen abgewaschen. Ähnliche oberflächennahe Zersetzungsreaktionen wurden auch bei der durch den Röntgen-Lichteinfluss induzierten Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vermutet (siehe Kapitel 7.3).

Zwischen den Linien 11 und 12 bzw. 14 und 15 und dem Rand des abgewaschenen Precursor-DropCasts sind zudem nach EDX-Analyse Flächen mit erhöhtem Gold-Anteil zu beobachten. Es ist anzunehmen, dass diese aus nicht vollständig abgewaschenem (durch Wasser zersetztem) Precursor resultieren. Das Abspülen mit VE-Wasser erfolgte hauptsächlich aus einer Richtung, entsprechend der Abb. 8.4 von oben links ausgehend. Durch die abgeschiedenen Strukturen wurden diese Bereiche zwischen den Linien vor dem vollständigen Abspülen bewahrt.

Die EDX-Analyse belegt des Weiteren, dass der Precursor ansonsten nahezu vollständig von der Waferoberfläche abgewaschen wurde. Im EDX-Mapping sind keine signifikanten Unterschiede des ehemaligen Precursor-DropCast-Bereichs und der (blanken)  $\text{SiO}_2$  (natürlich



**Abbildung 8.5.:** REM-Bilder (SE-Signal Topographiekontrast *oben links*, BSE-Signal Materialkontrast *oben rechts*) sowie EDX-Mapping (Elementverteilung *links*) des Kreuzungsbereichs der durch den Elektronenstrahl im  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-DropCast erzeugten Linien 11 und 13 nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors. Der Kreuzungsbereich der Linien 11 und 13 ist bei höherer Vergrößerung abgebildet. Im EDX-Mapping sind Gold (gelb), Silizium (blau), Sauerstoff (grün) und Stickstoff (rot) erfasst.

oxidiert)/Si-Waferoberfläche zu erkennen.

Abb. 8.5 zeigt eine Vergrößerung des Kreuzungsbereichs der abgeschiedenen Linien 11 und 13 (vgl. gelbe Markierung in Abb. 8.4 *oben rechts*). Die Linie 13 (quer von unten links nach oben rechts) ist dabei nur im Ansatz zu erkennen.

Zunächst ist zu beobachten, dass die Linien nicht durchgängig sind. Die Linien weisen Risse und Unterbrechungen auf. Zudem sind die abgeschiedenen Strukturen nicht exakt gerade, sondern verlaufen eher etwas *wellig*. Im EDX-Mapping ist zu erkennen, dass der Kern der Linie (innerhalb der Informationstiefe) aus reinem Gold besteht (reines Gelb). In einem Radius um die Kern-Linie kann zudem ein erhöhter Goldanteil beobachtet werden (Zone 1). Diese Beobachtung bestätigt auch das BSE-Signal. In einem Radius um den Kern der Linie (nahezu weiß) ist ein hellgrauer Bereich (mit dunklen Rissen, Zone 1) zu erkennen. Im SE-Signal ist zudem eine Zone 2 zu erkennen, welche im Vergleich zur Umgebung etwas dunkler erscheint. Die Zone 2 kann bei genauer Betrachtung auch sehr schwach im EDX-Mapping als leicht dunklerer, blauer Bereich (höherer Si-Anteil) wahrgenommen werden. Die Unterschiede zwischen der  $\text{SiO}_2$ (natürlich oxidiert)/Si-Waferoberfläche und der Zone 2 sind jedoch nur sehr gering.



Eine Erklärung für die Rissbildungen wäre eine Volumenkontraktion der abgeschiedenen Strukturen. Ähnliche „Risse“ können bspw. bei Trocknungsprozessen zähflüssiger Substanzen beobachtet werden (z.B. Schlamm). Die Risse resultieren aus der Volumenverringering der festwerdenden, immobilen Substanz. Eine Volumenverringering der abgeschiedenen Gold-Strukturen im Vergleich zum Precursorvolumen ist zudem naheliegend. Der Abstand der Gold-Atome ist im Precursor durch die  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{NO}_2^-$ -Anteile (vgl. Abb. 5.22) größer als beim reinem Gold (*fcc*-Kugelpackung; Au-Au-Abstand(reiner Gold-Kristall): 0,2884 nm [4, 166]).

### 8.1.3. Ergebnis der ersten Experimente / Konzept zur EBiD-Abscheidung von Goldstrukturen aus den Tetranitratoaurat-Precursoren

$\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  kann aus der Reaktionslösung direkt auf (oxidationsstabile) Oberflächen aufgebracht werden. Nach dem Abdampfen des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind die aufgebrachten, kristallinen Strukturen im Hoch-Vakuum stabil (kein weiteres Abdampfen, keine merkliche Zersetzung). An Luft ist der Precursor nicht stabil.

Die Oberfläche des Precursors ist durch den Elektronenstrahl strukturierbar. Bereits durch die Betrachtung des Precursors im REM kommt es durch den Einfluss des Elektronenstrahls zu einer Reaktion des Precursors. Die Menge an reagiertem Precursor – bis zum vollständigen Umsatz – hängt dabei hauptsächlich von der Elektronenstrahldosis ab. Ein direkter Einfluss der Energie der Elektronen konnte in erster Näherung nicht beobachtet werden.

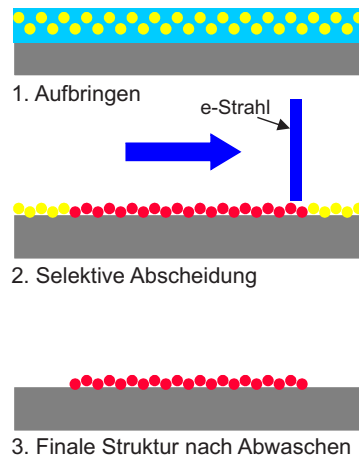
Die Abscheidungen bestehen nachweislich aus Gold. Precursorreste lassen sich durch destilliertes / VE-Wasser als zähflüssige, bräunliche Substanz abspülen. Bessere Spülergebnisse konnten in weiteren Experimenten mit  $\text{HNO}_3$  erzielt werden.

Die Reaktion erfolgt in der Precursorschicht hauptsächlich oberflächennah. Zudem setzt sich die Reaktion in einem Radius um den Elektronenstrahl fort. Es ergeben sich Risse in den abgeschiedenen Linien, welche vermutlich aus der Volumenverminderung der Abscheidungen resultieren. Eine gute Haftung der abgeschiedenen Strukturen auf dem Si-Wafer-Substrat erfolgt nur bei dünnen Precursorschichten. Zudem hängt die Breite der abgeschiedenen Strukturen von der Precursorschichtdicke ab.

Dieses neuartige, in einer Precursorschicht direkt-schreibende Verfahren zur Abscheidung von Strukturen auf Oberflächen mit einem Elektronenstrahl wurde als Patent geschützt [213]. Abb. 8.6 beschreibt dieses neuartige Lithografieverfahren zur Abscheidung von Gold bei niedrigen Prozesstemperaturen noch einmal grafisch. Dabei ermöglichen direkt-schreibende EBiD-Verfahren prinzipiell die Erzeugung sehr kleiner Strukturen (vgl. Abschnitt 2.3.3), durch Maskenbelichtungsverfahren können zudem gleiche Strukturen rasch hergestellt werden (vgl. Abschnitt 2.3.3). Weitere Vorteile dieses neuartigen Precursor-Verfahrens bestehen in der geringen Anzahl an Prozessschritten sowie der Vermeidung organischer Lösemittel beim Spülschritt. Im Vergleich dazu werden bislang bei den Verfahren (siehe auch Kapitel 1 und [213]) meistens metallorganische Verbindungen als Precursoren eingesetzt. Zum Aufbringen des Precursors

**Abbildung 8.6.:** Schematische Darstellung des neuartigen Verfahrens zur Abscheidung von Strukturen mit einem Elektronenstrahl. [214]

1. Aufbringen des gelösten Precursors in einer dünnen Schicht.
2. Selektive Abscheidung aus dem kristallinen Precursor (nach Abdampfen des Lösemittels) durch einen lokalisierten Elektronenstrahl.
3. Finale Struktur nach Abwaschen unreagierten Precursors.



auf dem Substrat wird dieser üblicherweise in einem Lösungsmittel gelöst, mit welchem das Substrat benetzt wird. Anschließend wird das Lösemittel in einem sog. *Prebake*-Schritt entfernt, wobei das Substrat zum Austreiben des Lösungsmittels erwärmt wird. Danach erfolgt die Fixierung des Precursors mit Hilfe von Strahlung oder Teilchenstrahlen (Direkt-schreibend oder auch durch Maskenbelichtungen). In einem nächsten Schritt wird schließlich das nicht-bestrahlte Precursor-Material mit Hilfe eines Lösungsmittels abgewaschen. Es folgt ein weiterer Zwischenschritt, der auch als *Postbake*-Schritt bezeichnet wird. In diesem Schritt wird wiederum durch entsprechende Erwärmung des Substrats in die Strukturen eingedrungene Lösungsmittel ausgetrieben. Abschließend erfolgt häufig in einem sog. *Fire*-Schritt die eigentliche pyrolytische Zersetzung des Precursors zum Metall. Die entsprechenden Metallabscheidungen sind dabei aufgrund der Verwendung metallorganischer Precursoren häufig durch organische Verbindungen oder deren Abbauprodukte verunreinigt, was wiederum zu einer Reduzierung des Leitwerts des abgeschiedenen Metalls bzw. zu veränderten Eigenschaften der Abscheidung gegenüber einer Abscheidung eines reinen Metalls führen kann (siehe auch Kapitel 1). [213]

#### 8.1.4. Problematiken bei der Anwendung der $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursoren

Bei weiteren Experimenten mit dem  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor konnte festgestellt werden, dass sich – zum Teil infolge der Lagerung – starke Kohlenstoff-Verunreinigungen ergaben, die möglicherweise auf von der Precursorlösung / dem  $\text{N}_2\text{O}_5$  angegriffene Schliiffette zurückzuführen sind (weiteres siehe Anhang A.12.1). Eine definierte EBiD-Abscheidung von Goldstrukturen war aus entsprechend stark verunreinigten Precursoren nicht möglich. In späteren Synthesen wurden daher fluorierte, chemisch stabilere Schliiffette (Teflon-Schliiffett) sowie schliiffettfreie Synthesen mit den schon in Abb. 5.21 gezeigten Glasampullen bei Einsatz des  $\text{N}_2\text{O}_5$  verwendet. Die ausreichende Reinheit entsprechender Precursorverbindungen ist für die Abscheide-Fähigkeit der Precursoren somit von elementarer Bedeutung. Vor allem im Hinblick auf die Aggressivität des  $\text{N}_2\text{O}_5$  müssen geeignete Materialien eingesetzt werden (wie auch bereits an anderer Stelle diskutiert).

Des Weiteren zeigte sich, dass die Luftempfindlichkeit des Precursors problematisch sein kann, wobei offenbar bereits ein kurzer Lufteinfluss erhebliche Auswirkungen auf die EBiD-Abscheidungen hat (weitere siehe Anhang A.12.2). Zudem wurde eine Art Versprödung der Oberfläche beobachtet, die offenbar mit der Trocknung des Precursors und der Schichtdicke zusammenhängt (siehe Anhang A.12.2).

## 8.2. Vergleich der Abscheidung unterschiedlich konzentrierter Precursorlösungen bzw. unterschiedlicher Stickoxid-Tetranitrataurat-Precursoren

Bei den Experimenten deutete sich an, dass hinreichend dünne Precursorschichten einen wichtigen Faktor für die erfolgreiche Elektronenstrahlabscheidung im REM darstellen. In Zusammenarbeit mit Wich, Luttermann und Gerlach [193] wurden daher verschiedene Verfahren zur großflächigen und dünnen Verteilung des Precursors auf der Si-Waferoberfläche getestet (abziehende Verfahren nach *DropCast* des Precursors, stempelnde Verfahren, *Spincoating*, Versuche zur Verringerung der Precursorkonzentration / Änderung der Viskosität). Letztendlich konnten nur mit dem *Spincoating*-Verfahren annähernd definiert dünne Precursorschichten auf der SiO<sub>2</sub>/Si-Substratoberfläche erzeugt werden.

In diesem Abschnitt wird kurz auf die *Spincoating*-Experimente zu den unterschiedlich konzentrierten Precursorlösungen eingegangen. Eine direkte Verringerung der Konzentration der Lösungen durch Zugabe von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> war nicht möglich, da sich N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Raumtemperatur in die Gasphase verflüchtigt. Der N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Anteil wurde daher bereits im Ansatz verändert. Wie bereits diskutiert, führte dies jedoch zu unterschiedlichen Produkten (hohe Au-Konzentration – NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor, mittlere Au-Konzentration – NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor, geringe Au-Konzentration – keine Umsetzung, weiteres siehe Kapitel 5.3.3.2). Tabelle 8.1 fasst einige Ergebnisse der *Spincoating*-Beschichtungen dieser Lösungen und der nachfolgenden Elektronenstrahl-Abscheidung im REM zusammen.

Bei der NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursorlösung ergab sich bei vollständiger Benetzung der Oberfläche stets ein körniger, kristalliner Film auf der Oberfläche. Die Lösung zeigte eine höhere Viskosität im Vergleich zur NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursorlösung. Selbst das Auftropfen nur geringer Mengen NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursorlösung (6,5 µl) bei Verwendung der maximalen Drehzahl des *Spincoaters* führte zur Ausbildung eines relativ körnigen Filmes. Im REM konnten durch den Elektronenstrahlbeschuss keine definierten Strukturen an dieser Precursorschicht erzeugt werden. Auch bei weitergehenden Versuchen mit, unter geringfügiger Variation des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Anteils, neu synthetisiertem NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor (bestätigt durch XRD-Analysen der Kristalle) konnten trotz geringfügig unterschiedlicher Viskositäten der Precursorlösungen und *Spincoating*-Ergebnisse keine definierten Goldstrukturen im REM erzeugt werden.

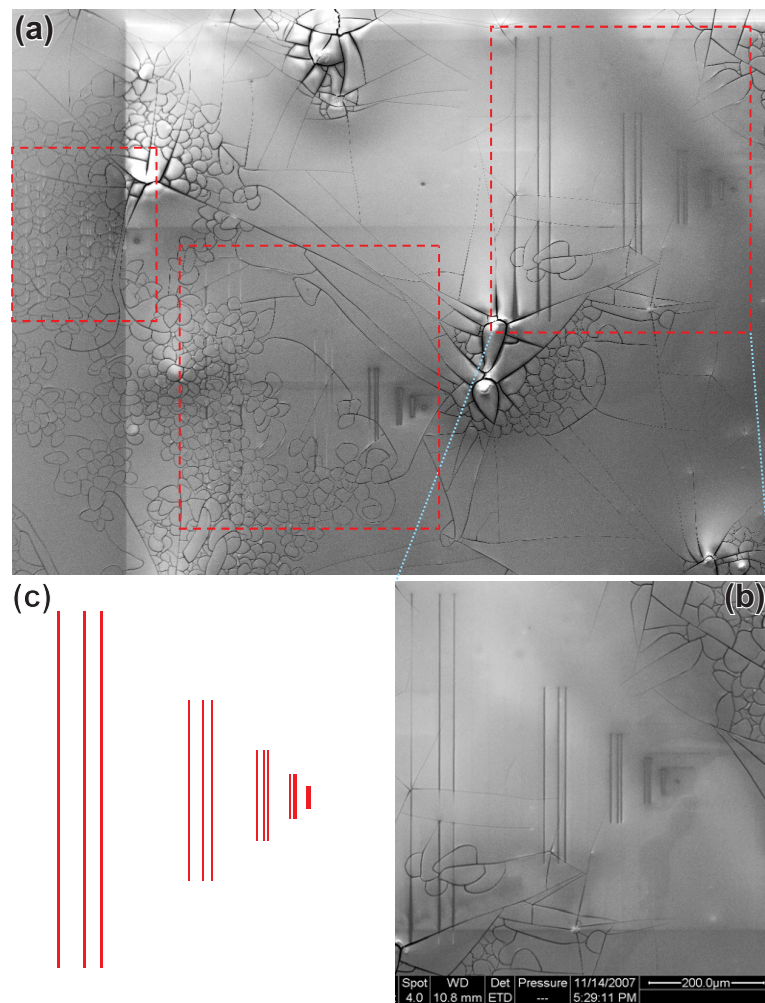
Precursor	Menge [µl]	Spincoating	Aussehen nach Spincoating (Farbe / Struktur)	Selektive e <sup>-</sup> -Strahl-Abscheidung
NO[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	6,5	hochlaufen auf Max.	gelb-braun kristallin, körnig	nein
NO <sub>2</sub> [Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	5	langsamer Hochlauf	gelb-braun kristallin, nicht geschlossen	nein
NO <sub>2</sub> [Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	20	Rampe mit Halten	schillernd wie Ölfilm, am Rand bräunlich	ja
NO <sub>2</sub> [Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	20	Rampe mit Halten	schillernd wie Ölfilm, am Rand bräunlich	ja
NO <sub>2</sub> [Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	20	Rampe mit Halten	golden	nein
NO <sub>2</sub> [Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	20	Rampe mit Halten	golden, fleckig	nein
NO <sub>2</sub> [Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	20	Rampe mit Halten	innen violett, außen braun	nein
NO <sub>2</sub> [Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	10	Rampe mit Halten	innen klumpig, dann gold, außen braun	ja
NO <sub>2</sub> [Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	20	Rampe mit Halten	gleichmäßig golden	nein

**Tabelle 8.1.:** Resultate der REM-Abscheideexperimente der unterschiedlichen Precursoransätze: hohe Gold-Konzentration – NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor; mittlere Gold-Konzentration – NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor.

Bei der NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursorlösung konnten durch Optimierung der *Spincoating*-Parameter (aufgetropfte Menge, Drehzahl, Beschleunigungsrampe, vgl. Tabelle 8.1) bunt-schillernde Beschichtungen erzeugt werden (Interferenzfarben, vgl. bspw. Abb. 5.18 und Abb. 7.7). Letzteres deutete auf eine dünne und gleichmäßige Beschichtung hin. Es konnten jedoch keine Schichtdickenmessungen vorgenommen werden, da Messungen mit dem Ellipsometer aufgrund der Empfindlichkeit des Precursors nicht durchgeführt werden konnten. Letztlich konnten nur an einigen Precursorschichten des NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursors definierte Gold-Strukturen infolge des Elektronenstrahlbeschusses im REM generiert werden (vgl. Tabelle 8.1). Als besonders geeignet erwiesen sich dabei die bunt-schillernde Beschichtungen, welche auf eine dünne Precursorschicht hinweisen und nur beim NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor erzeugt werden konnten. Abb. 8.7 zeigt ein Beispiel mit Linienabscheidungen an einer solchen bunt-schillernden Precursorschicht. Zudem zeigten die NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursorbeschichtungen nach dem Einschleusen ins Vakuum des REM stellenweise *Trockenrisse* auf (vgl. Abb. 8.7).

## Fazit

Zunächst bleibt festzuhalten, dass bei den durchgeführten Experimenten lediglich der NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor für eine erfolgreiche elektronenstrahlinduzierte Abscheidung von definierten Au-Strukturen im REM geeignet war. Zudem zeigte sich, dass die Precursorschichtdicke für eine erfolgreiche elektronenstrahlinduzierte Abscheidung offensichtlich ebenfalls eine Rolle spielt. Die erzeugten Strukturen konnten nach Spülen mit VE-Wasser im gegebenen Fall nicht erhalten bleiben. Infolge der VE-Wasserbehandlung



**Abbildung 8.7.:** (a) REM-Übersichts-Abbildung der Linienabscheidungen und *Trockenrisse* an einer bunt schillernden  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursorschicht vor dem Spülen. (b) Vergrößerte Darstellung des in (a) ganz rechts markierten Bereichs (Linienabscheidungsmuster). (c) Schematische Darstellung des Linienabscheidungsmusters, welches erzeugt wurde.

bildete sich eine bräunliche schwerlösliche Substanz auf der Oberfläche, welche auch durch Nachbehandlung mit  $\text{HNO}_3$  nicht abgespült werden konnte. In den weitergehenden Experimenten (siehe nachfolgender Abschnitt 8.3) wurden mit direkter  $\text{HNO}_3$ -Behandlung gute Spülergebnisse erzielt.

Die Tatsache, dass an dem  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor keine definierten Goldstrukturen durch die Elektronenstrahlbehandlung erzeugt werden können, kann verschiedene Ursachen haben:

- (1) Die Schichtdicke der  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursorschicht ist nicht hinreichend dünn, um Au-Strukturen durch die Elektronenstrahlithographie zu erzeugen.
- (2) Die unterschiedliche chemische Struktur hat einen veränderten Zersetzungsprozess zur Folge, so dass bspw. durch stabile Zwischenstufen eine Abscheidung zu elementarem Gold im REM nicht möglich ist. Die Analysen zeigten bereits, dass die thermische Zersetzung des

$\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  – im Unterschied zum  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  – über eine oxidische Zwischenstufe verläuft (siehe Kapitel 6). Die Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors wiesen darüber hinaus bereits eine durch Röntgen-Licht induzierte Zersetzung auf (siehe Kapitel 7).

### **8.3. Definierte elektronenstrahl(-induzierte) Schreibexperimente am $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor im REM**

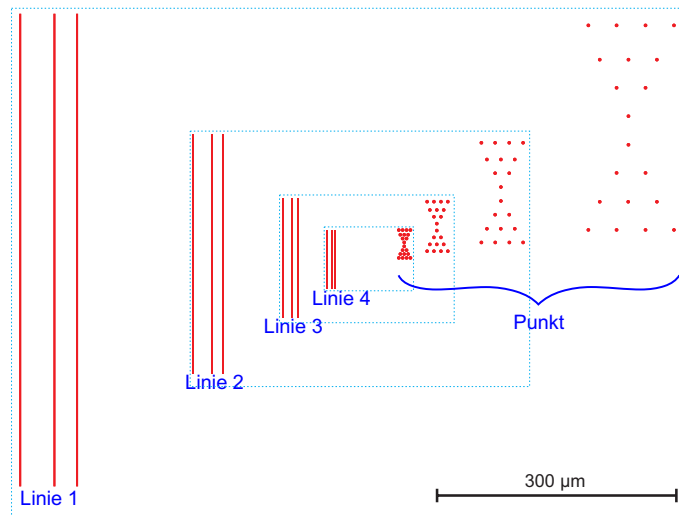
In diesem Abschnitt wird die Abscheidung von Goldstrukturen infolge des Elektronenstrahleinflusses auf den  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor näher betrachtet. Der  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor hatte sich bei den konzeptionellen Versuchen im REM bzgl. der Abscheidefähigkeit im Vergleich zum  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor als geeigneter herausgestellt. Der grundlegende Ablauf der Abscheidung im REM wurde bereits in Abschnitt 8.1.3 skizziert: 1. Aufbringen des gelösten Precursors auf das Substrat; 2. Selektive Abscheidung von Goldstrukturen durch den Elektronenstrahl; 3. Finale Gold-Struktur nach Abwaschen des unreaktierten Precursors.

Die vorherigen Experimente zeigten, dass hinreichend dünne Precursorschichten für die Möglichkeit der definierten elektronenstrahlinduzierten Abscheidung des Precursors im REM von Bedeutung sind. Die hier betrachteten Experimente erfolgten an einem visuell schillernd erscheinenden, per *Spincoating* aufgetragenen  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursorfilm (*Spincoating*-Parameter: 10  $\mu\text{l}$  Tropfen auf Wafermitte, sofort max. Drehzahl eingestellt; vgl. auch Anhang A.12.3: Abb. A.135). Es wurde der von Gerlach präparierte, in Kapitel 7.2 und 7.3 analysierte,  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor verwendet.

Die Parameter und Anordnung der mit dem Elektronenstrahl im REM erzeugten definierten Linien- und Punktabscheidungen sind in Abb. 8.8 dargestellt. Es wurden sowohl Linienabscheidungen als auch Punktabscheidungen getestet. Die definierten Linien- und Punktmuster (siehe Abb. 8.8) wurden bei konstanten Elektronenstrahlparametern (Strahlstrom, Spannung) erzeugt, wobei die Gesamtmustergröße zwischen den verschiedenen großen Mustern jeweils halbiert wurde, während die Dauer zur Erzeugung der Linien konstant war. Dadurch ergibt sich zwischen den Linienmustern („Linie 1“ und „Linie 2“, „Linie 2“ und „Linie 3“ etc.) jeweils eine Verdopplung der Elektronenstrahldosis pro Flächeneinheit [ $\frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ] (vgl. Abb. 8.8). Die Experimente wurden in Kooperation im Rahmen der Arbeiten von Wich und Lutterman [215] durchgeführt.

Die Abb. 8.9 und 8.10 zeigen Übersichts-REM-Aufnahmen des Ergebnisses der Abscheidungsexperimente direkt nach dem Schreiben der Strukturen im REM (Abb. 8.9) bzw. nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$  (Abb. 8.10). Abb. 8.11 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des visuellen Ergebnisses der Abscheidungsexperimente nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$ .



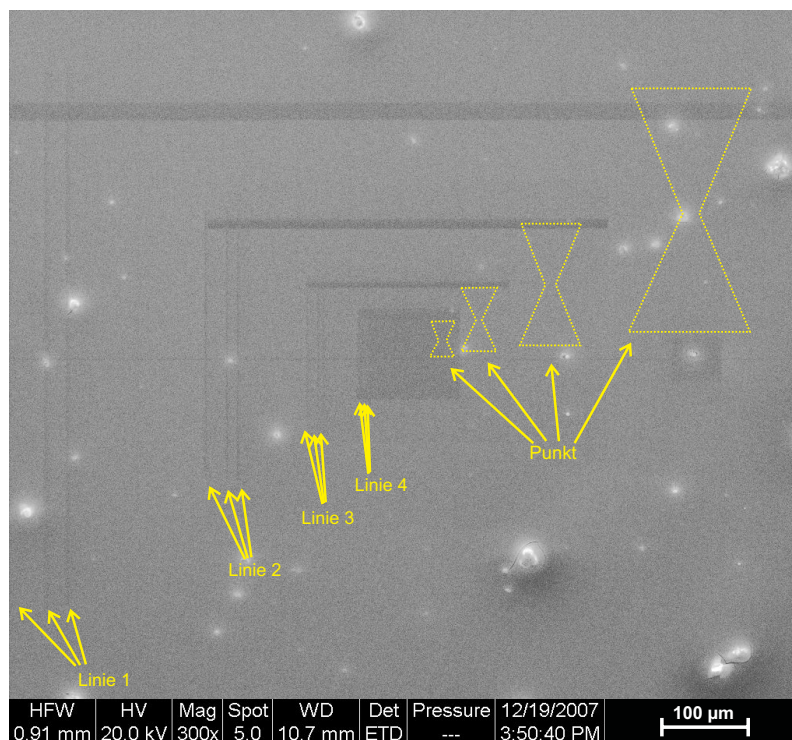


Muster	Dauer [s]	Länge [ $\mu\text{m}$ ]	Spannung [kV]	Strahlstrom [A]	Bestrahlungsdauer [ $\frac{\text{s}}{\mu\text{m}}$ ]	Dosis [ $\frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ]
Linie 1	38,9	600	20	1,2E-09	6,49E-02	7,79E-11
Linie 2	38,9	300	20	1,2E-09	1,30E-01	1,56E-10
Linie 3	38,9	150	20	1,2E-09	2,60E-01	3,11E-10
Linie 4	38,9	75	20	1,2E-09	5,19E-01	6,23E-10
Punkt	6E-02	-	20	1,2E-09	6E-02	7,2E-11

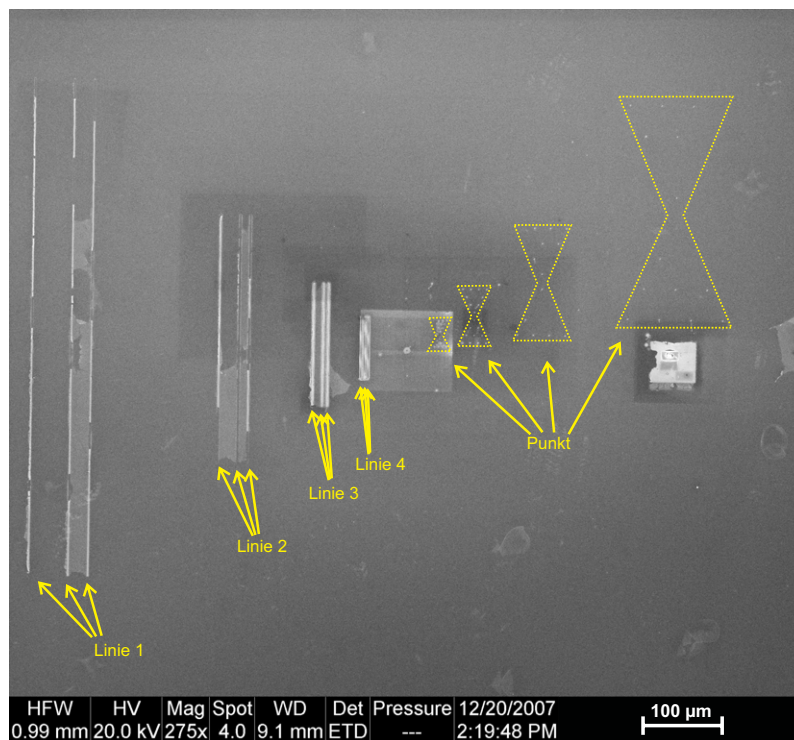
**Abbildung 8.8.:** Abscheideparameter der definierten Linien- und Punktabscheidungen, sowie Verteilungsmuster der Punktabscheidungen (nach [215]).

Direkt nach dem Elektronenstrahlschreiben der Strukturen im REM (Abb. 8.9) sind die erzeugten Linienabscheidungen als geringfügig dunklere vertikale Linien schwach sichtbar (siehe Markierungen). Der schwache Kontrast resultiert aus der dünnen Precursorschichtdicke, dickere Precursorfilme zeigen einen stärkeren Kontrast (weiteres siehe Anhang A.12.3). Die erzeugten Punktmuster (siehe gelb markierte Bereiche) sind nicht zu erkennen. Zudem sind teilweise rechteckige dunklere Strukturen erkennbar. Letztere resultieren aus der Betrachtung der Oberfläche im REM (Rasterung mit dem Elektronenstrahl), wobei die Strahldosis von der Vergrößerung und Betrachtungsdauer abhängt. Bereiche, die länger und/oder mehrfach gerastert wurden, erscheinen dunkler.

Nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$  sind die erzeugten Strukturen bereits optisch als gold-schimmernder Bereich wahrnehmbar. In der lichtmikroskopischen Vergrößerung (Abb. 8.11) sind sowohl die Linienabscheidungen als auch die Punktmuster als gold-glänzende Strukturen erkennbar. Ebenfalls ist eine rechteckige flächige Abscheidung unterhalb des größten Punktmusters – erzeugt durch die längere Rasterung im REM an dieser Stelle – zu erkennen. Die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung (Abb. 8.10) bestätigt diese bereits visuell wahrnehmbaren Strukturen. Die abgeschiedenen Au-Strukturen erscheinen nach dem Spülen als hellere Bereiche in der SE-Signal-REM-Abbildung. Zudem sind ebenfalls die bereits vor dem Spülen im REM erkennbaren rechteckigen flächigen Strukturen (als Folge der Betrachtung



**Abbildung 8.9.:** REM-Abbildung (SE-Signal) des Ergebnisses der Abscheideexperimente direkt nach dem Schreiben der Strukturen im REM. Die Positionen bzw. Bereiche der abgeschiedenen Linien und Punkte nach Abb. 8.8 sind gelb markiert. (Experimentelle Daten [215])



**Abbildung 8.10.:** REM-Abbildung (SE-Signal) des Ergebnisses der Abscheideexperimente nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit HNO<sub>3</sub>. Die Positionen bzw. Bereiche der abgeschiedenen Linien und Punkte nach Abb. 8.8 sind gelb markiert. (Experimentelle Daten [215])



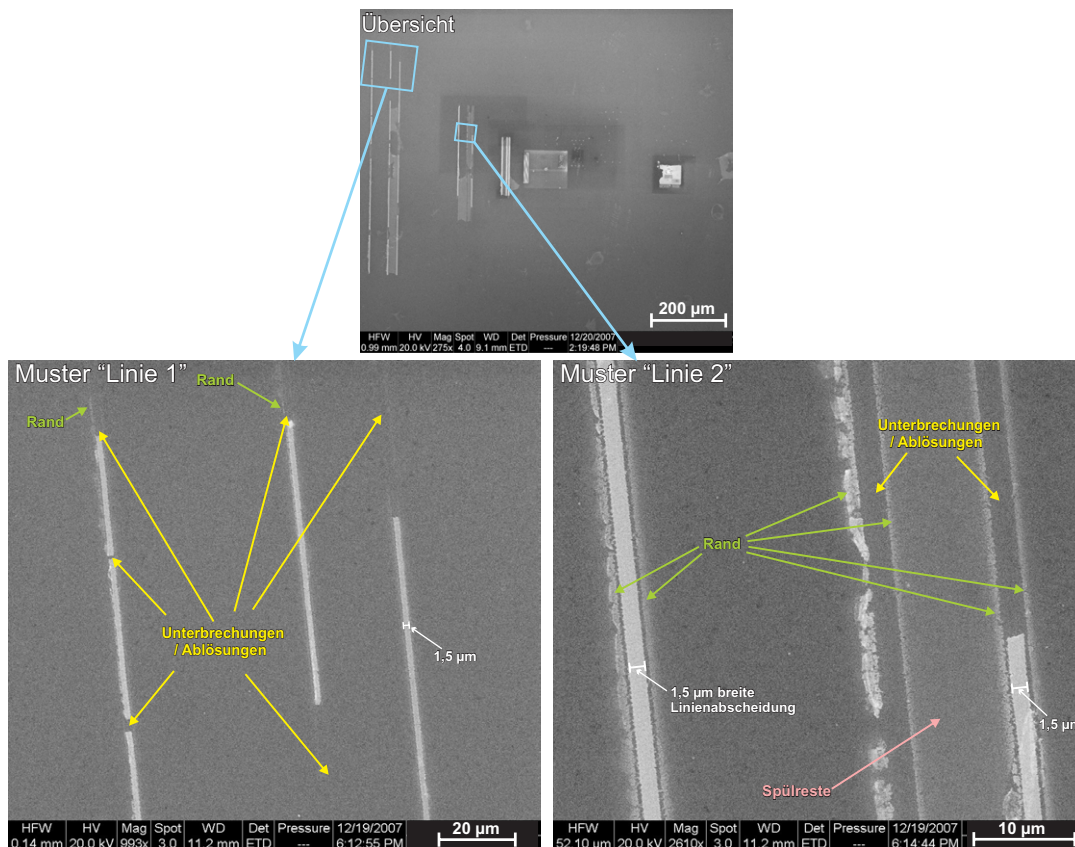


**Abbildung 8.11.:** Lichtmikroskopische Abbildung des Ergebnisses der Abscheideexperimente nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$ . Die Positionen bzw. Bereiche der abgeschiedenen Linien und Punkte nach Abb. 8.8 sind gelb markiert. (Bild [215])

im REM) auch nach dem Spülen noch weitgehend zu beobachten. Des Weiteren ist anhand der Übersichts-REM-Abbildung zu erkennen, dass vor allem die längeren Linienabscheidungen teilweise Unterbrechungen und Ablösungen nach dem Spülen aufweisen. Ferner sind zwischen den enger liegenden Linienabscheidungen flächige Strukturen zu erkennen, die möglicherweise darauf hindeuten, dass der Precursor oder andere Precursorrückstände zwischen diesen engeren Linienstrukturen durch das Spülen nicht vollständig entfernt wurden. Nachfolgende Kratztests zeigten zudem, dass die Strukturen zum Teil leicht von der Oberfläche abzulösen waren.

Abb. 8.12 zeigt vergrößerte REM-Abbildungen von den Mustern „Linie 1“ (Elektronenstrahldosis  $7,79 \cdot 10^{-11} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) und „Linie 2“ (Elektronenstrahldosis  $1,58 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ). Anhand der Abb. 8.12 ist zu erkennen, dass die Breite der abgeschiedenen Linien etwa  $1,5 \mu\text{m}$  beträgt. Zudem weisen die Linien sowohl kleinere Unterbrechungen auf, als auch größere Bereiche, in denen Teile der abgeschiedenen Linien abgelöst sind (gelbe Markierungen). Die mittlere abgeschiedene Linie des Musters „Linie 2“ ist beispielsweise nahezu vollständig abgelöst (vgl. Abb. 8.12 rechts, gelbe Markierungen). Zudem ist an der Vergrößerung des Musters „Linie 2“ um die abgeschiedenen Linienstrukturen eine Art Rand zu erkennen, der auch in Bereichen der Unterbrechungen/Ablösungen erhalten geblieben ist (Abb. 8.12 rechts, grüne Markierungen). Bei genauer Betrachtung deutet sich dieser Rand auch bei dem Muster „Linie 1“ an (Abb. 8.12 links, grüne Markierungen: aufgrund der geringeren Vergrößerung schwer zu erkennen).

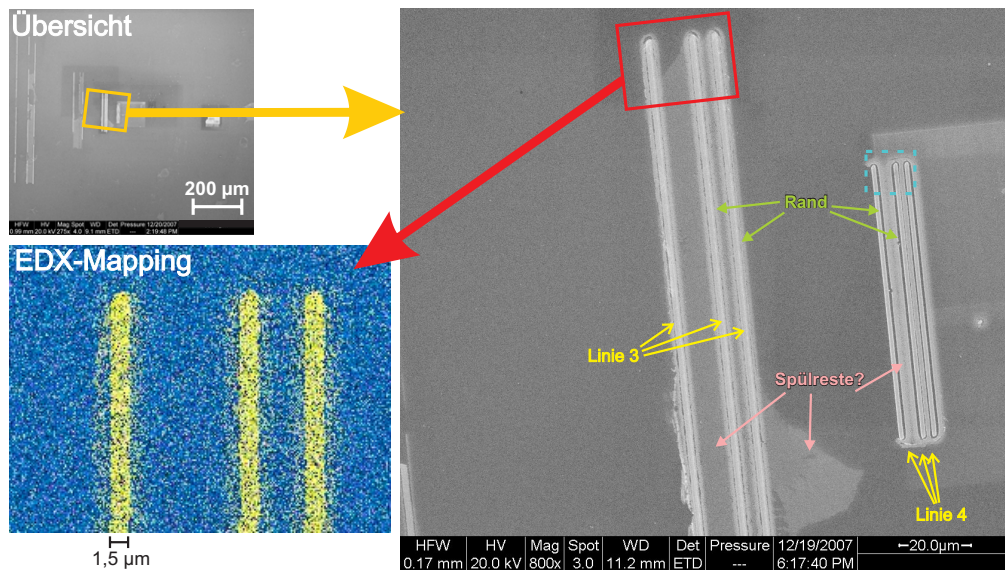
Abb. 8.13 zeigt REM-Vergrößerungen der Elektronenstrahlabscheidemuster „Linie 3“ (Elektronenstrahldosis  $3,11 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) und „Linie 4“ (Elektronenstrahldosis  $6,23 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) sowie



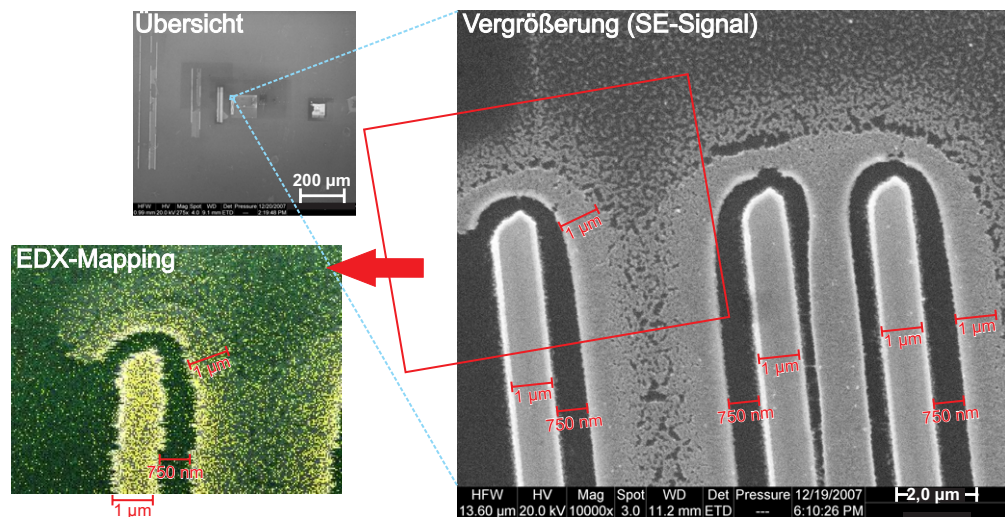
**Abbildung 8.12.:** Vergrößerte REM-Abbildungen (SE-Signal) der Abscheidemuster „Linie 1“ (Elektronenstrahldosis  $0,78 \cdot 10^{-10} \text{ C}/\mu\text{m}$ ) und „Linie 2“ (Elektronenstrahldosis  $1,58 \cdot 10^{-10} \text{ C}/\mu\text{m}$ ) nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$ . (Experimentelle Daten [215])

ein EDX-Mapping (gelb: Au, blau: Si, grün: O, rot: N) des oberen Bereiches der Struktur „Linie 3“ nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors. Die EDX-Analyse zeigt, dass es sich bei den abgeschiedenen Strukturen um Gold handelt. Um die Gold-Strukturen herum wird hauptsächlich Silizium des Si-Wafers detektiert (vgl. Abb. 8.13, links unten). Die Breite der abgeschiedenen Au-Linien beträgt  $1,5 \mu\text{m}$ , wie bei den Linienmustern 1 und 2, trotz der um den Faktor 4 (Linienmuster 3 im Vgl. zu Linienmuster 1) bzw. Faktor 2 (Linienmuster 3 im Vgl. zu Linienmuster 2) höheren Elektronenstrahldosis pro Flächeneinheit. Im Vergleich zum Linienmuster 3 erscheint die Breite der Au-Linien beim Muster „Linie 4“ (doppelte Elektronenstrahldosis pro Flächeneinheit im Vgl. zu Linienmuster 3) etwas geringer (Abb. 8.13 rechts). Zudem ist der Rand (grüne Markierungen) um die abgeschiedenen Linien beim Linienmuster 4 deutlicher zu erkennen, im Vergleich zum Linienmuster 3.

Eine Vergrößerung des oberen Bereiches des Musters „Linie 4“ (gestrichelte, hellblaue Markierung in Abb. 8.13 rechts) ist in Abb. 8.14 gegeben (kleinste abgeschiedene Linienstruktur). Des Weiteren ist ein EDX-Mapping (lediglich Au: gelb und O: grün betrachtet) der Struktur in der Abbildung gezeigt (der entsprechende Analysebereich ist in der Abbildung markiert). Anhand der Abb. 8.14 des Linienmusters 4 (Elektronenstrahldosis  $6,23 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) ist ersichtlich,



**Abbildung 8.13.:** Vergrößerte REM-Abbildung (SE-Signal, 800x) der Struktur des Abscheidemusters „Linie 3“ (Elektronenstrahldosis  $3,11 \cdot 10^{-10} \text{ C}/\mu\text{m}$ ) und „Linie 4“ (Elektronenstrahldosis  $6,23 \cdot 10^{-10} \text{ C}/\mu\text{m}$ ) sowie EDX-Mapping des Musters „Linie 3“ nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$  (EDX-Mapping: gelb – Au; blau – Si; grün – O, rot – N). (Experimentelle Daten [215])



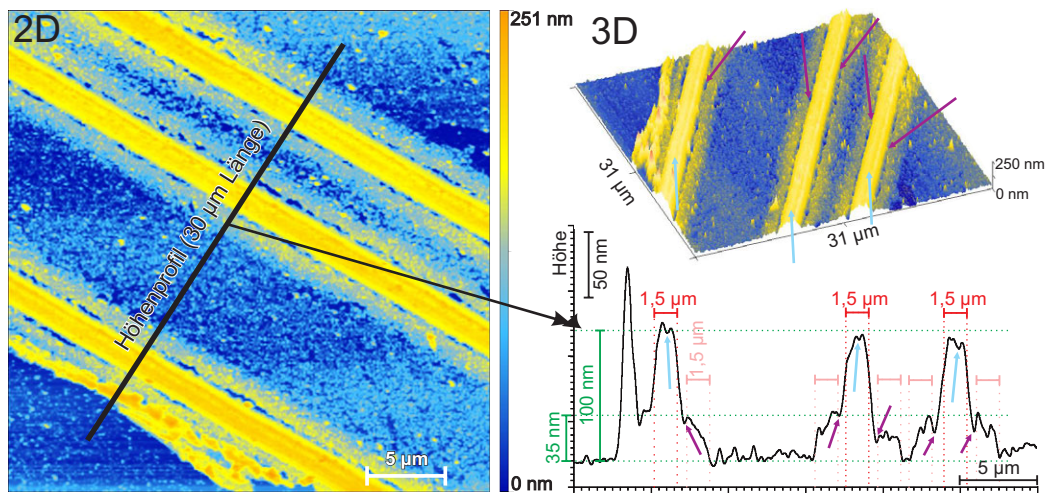
**Abbildung 8.14.:** Vergrößerte REM-Abbildung (SE-Signal, 10000x) sowie EDX-Mapping der Struktur des Abscheidemusters „Linie 4“ (Elektronenstrahldosis  $6,23 \cdot 10^{-10} \text{ C}/\mu\text{m}$ ) nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$  (EDX-Mapping: gelb – Au; grün – O). (Experimentelle Daten [215])



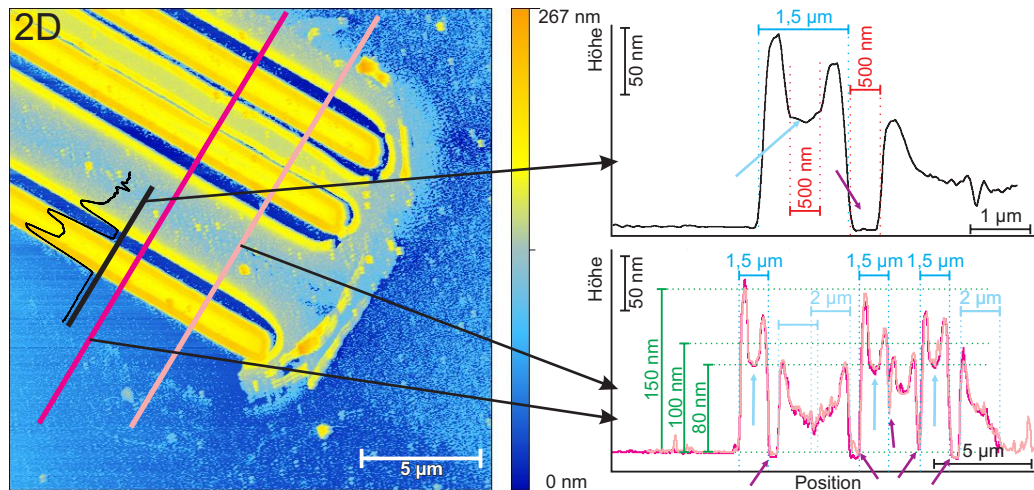
dass die Breite der erzeugten Goldlinien beim Muster „Linie 4“ etwa  $1\ \mu\text{m}$  beträgt. Bei den größeren Strukturen (Linien 1-3) wurden dagegen etwa  $1,5\ \mu\text{m}$  breite Au-Linien durch den Elektronenstrahl erzeugt (Elektronenstrahldosis  $7,79 \cdot 10^{-11} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$  bis  $3,11 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ). Zudem ist um die abgeschiedenen Au-Linien herum eine Art Korona zu erkennen (siehe Abbildung 8.14), welche zunächst aus einem etwa  $750\ \text{nm}$  breiten dunkleren Bereich (REM-Abbildung SE-Signal) mit geringem Au-Anteil (EDX-Mapping) besteht, auf dass wiederum eine Zone mit höherem Au-Anteil folgt (nach REM etwa  $1,0\ \mu\text{m}$  Breite). Anschließend nimmt der Goldanteil wieder ab. Zur weiteren Aufklärung der abgeschiedenen Strukturen wurden AFM-Aufnahmen über die Linienmuster 3 (Abb. 8.15) und 4 (Abb. 8.16 und 8.17) aufgezeichnet. Anhand dieser ist das Profil der abgeschiedenen Strukturen gut zu erkennen. Die abgeschiedenen Au-Streifen der Struktur „Linie 3“ (Elektronenstrahldosis  $3,11 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) haben eine Höhe von etwa  $100\ \text{nm}$  und eine Breite von etwa  $1,5\ \mu\text{m}$  (vgl. Abb. 8.15 rechts) und besitzen in der Mitte eine kleine Senke ( $<10\ \text{nm}$  tief, markiert durch hellblaue Pfeile). Des Weiteren ist neben den abgeschiedenen Streifen eine Randstruktur gegeben, die auf der Seite zu den abgeschiedenen Au-Streifen eine Höhe von etwa  $35\ \text{nm}$  aufweist und dessen Höhe über die Breite der Randstruktur (etwa  $1,5\ \mu\text{m}$ ) bis auf Basishöhe der Oberfläche abfällt ( $0\ \text{nm}$ , normiert). Die Randstruktur ist durch eine schmale Senke (Breite  $<250\ \text{nm}$ , wenige nm tiefer im Vgl. zur Randstruktur, markiert durch violette Pfeile) von den abgeschiedenen Au-Streifen abgetrennt.

Vergleicht man die Au-Streifen der Struktur „Linie 4“ (Abb. 8.16 Höhenprofile rechts) mit den gerade diskutierten der „Linie 3“, so ist ersichtlich, dass sich die Breite der abgeschiedenen Au-Streifen des Musters „Linie 4“ (Elektronenstrahldosis  $6,23 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) kaum von der des Musters „Linie 3“ (Elektronenstrahldosis  $3,11 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) unterscheidet (Breite ebenfalls etwa  $1,5\ \mu\text{m}$ , vgl. Abb. 8.16). Die Au-Streifen der Struktur „Linie 4“ (doppelte Elektronenstrahldosis:  $6,23 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) weisen jedoch wesentlich steilere Flanken auf, zeigen eine höhere Gipfelhöhe (ca.  $150\ \text{nm}$ ) und besitzen eine ausgeprägtere Senke in der Mitte der Streifen (ca.  $50\ \text{nm}$  tief, in Höhenprofilen Abb. 8.16 rechts markiert durch hellblaue Pfeile). Diese Unterschiede führen vermutlich ebenfalls zu dem unterschiedlichen Eindruck der Linienbreite nach den REM-Analysen (Linienbreite etwa  $1\ \mu\text{m}$ , Abb. 8.14; hier etwa  $1,5\ \mu\text{m}$ ), da sich im SE-Signal im REM an den scharfen Kanten ein erhöhter Kontrast ergibt (vgl. auch Kapitel 2.3.2).

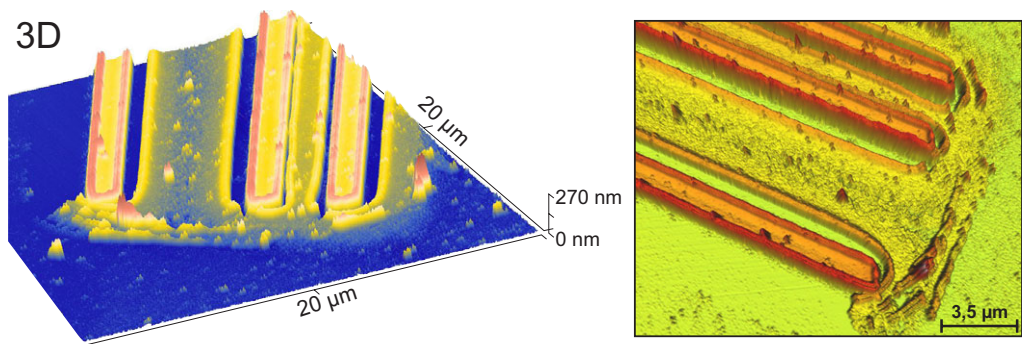
Des Weiteren sind nach den AFM-Messungen ebenfalls deutliche Unterschiede in der umgebenden Randstruktur der „Linie 3“ und „Linie 4“ zu erkennen (vgl. Abb. 8.15 mit Abb. 8.16 und 8.17). Es ist ein deutlicher Graben (Breite ca.  $500\ \text{nm}$ , in Höhenprofil Abb. 8.16 rechts oben markiert durch violette Pfeile) bis auf die Basishöhe des Substrates zwischen der Randstruktur und den Au-Streifen zu erkennen. Zudem zeigt die Randstruktur eine wesentlich höhere Gipfelhöhe (etwa  $80\ \mu\text{m}$ ). Die Breite der Randstruktur ist mit etwa  $2\ \mu\text{m}$  geringfügig größer im Vergleich zur Struktur der „Linie 3“ (etwa  $1,5\ \mu\text{m}$ ). Aufgrund der insgesamt enger geschriebenen Au-Streifen des Musters „Linie 4“ fällt die Randstruktur zwischen den Au-Streifen ebenfalls nicht auf die Basishöhe des Substrates ab (vgl. Höhenprofile Abb. 8.16 rechts unten, markiert durch violette Pfeile).



**Abbildung 8.15.:** AFM-Daten über das Linienmuster 3 (Elektronenstrahldosis  $3,11 \cdot 10^{-10} \text{ C}/\mu\text{m}$ ) nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$ . (nach experimentellen Daten von [215])



**Abbildung 8.16.:** AFM-Daten über das Linienmuster 4 (Elektronenstrahldosis  $6,23 \cdot 10^{-10} \text{ C}/\mu\text{m}$ ) nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$  sowie Höhenprofile an ausgewählten Stellen. (nach experimentellen Daten von [215])

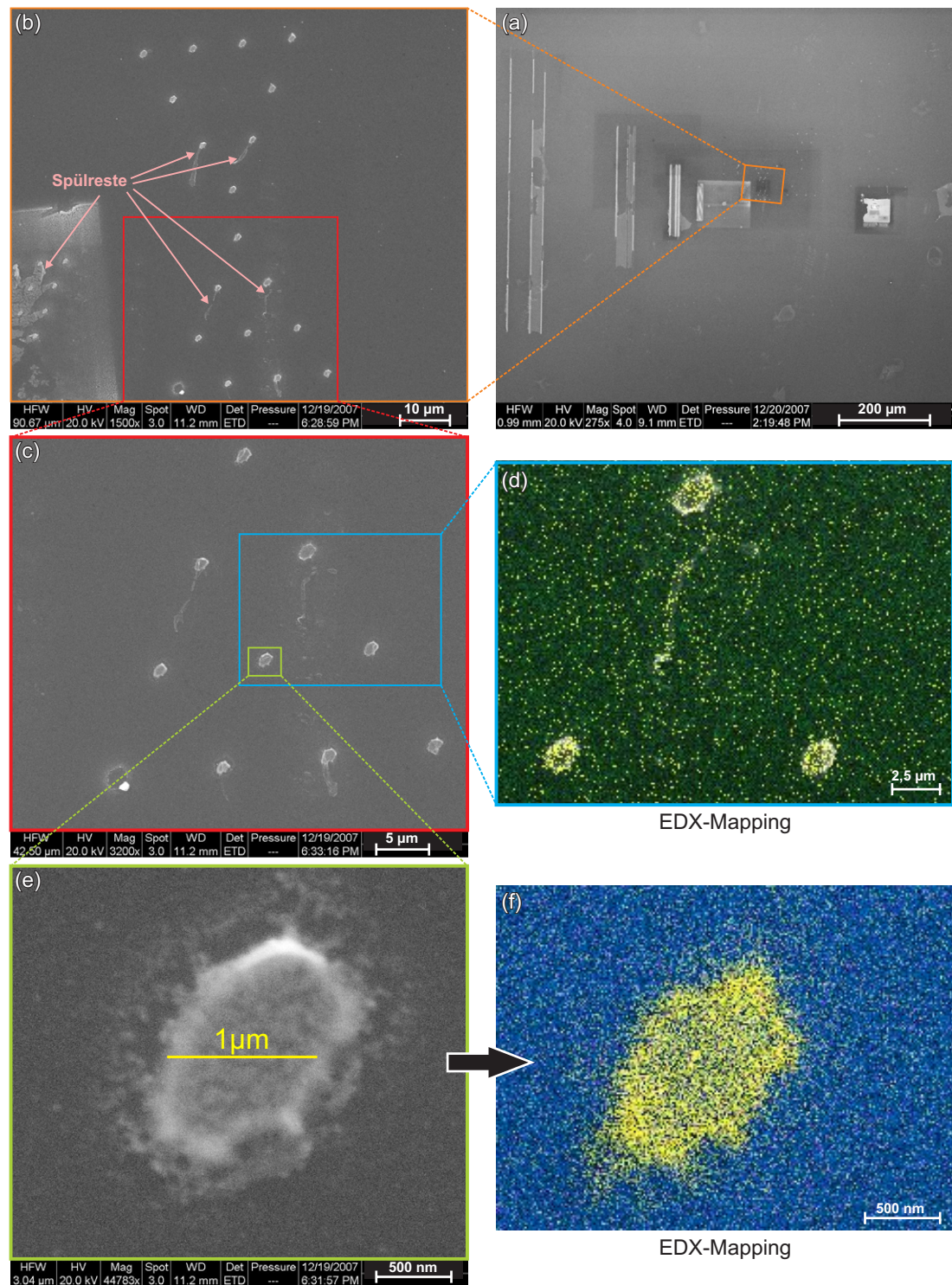


**Abbildung 8.17.:** AFM-Daten über das Linienmuster 4 (Elektronenstrahldosis  $6,23 \cdot 10^{-10} \text{ C}/\mu\text{m}$ ) nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$  in 3D-Ansicht aus 2 Perspektiven. (Abbildung links: nach experimentellen Daten von [215]), Abbildung rechts von [215])

Bemerkenswert ist zudem, dass der erste Au-Streifen des Musters „Linie 4“ (Elektronenstrahldosis  $6,23 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) einseitig keine Randstruktur aufweist (vgl. bspw. Abb. 8.17 links). Der erste Au-Streifen des Musters „Linie 3“ (Elektronenstrahldosis  $3,11 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) zeigt dagegen an dieser Stelle eine erhöhte Struktur, die jedoch ungleichmäßiger ist und zum Teil auch die Höhe der abgeschiedenen Au-Streifen überragt. Es ist nicht auszuschließen, dass diese Randstrukturen auf ungleichmäßiges Abspülen des unreaktierten Precursors und Abschattungseffekte durch die abgeschiedenen Strukturen zurückzuführen sind. Zumindest lässt sich ein solcher Effekt anhand einiger REM-Bilder annehmen, besonders deutlich wird dies an den nachfolgenden Abbildungen der Punktabscheidungen (Abb. 8.18). Dies erklärt jedoch nicht die Entstehung des Spaltes zwischen den Randstrukturen und den abgeschiedenen Au-Streifen, welcher vor allem bei dem Muster „Linie 4“ (Elektronenstrahldosis  $6,23 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) deutlich zu Tage tritt. Eine mögliche Erklärung dafür wäre bspw. ein Volumenverlust während der Abscheidungsreaktion, wodurch die Goldstrukturen im Vergleich zum Precursor schrumpfen. Weitere Analysen diesbezüglich stehen noch aus und folgen in der Arbeit von Luttermann [215]. Zudem ist die Ursache der Kantenüberhöhung (Senke im Zentrum der abgeschiedenen Au-Streifen) ebenfalls noch nicht abschließend geklärt.

Zum Abschluss dieses Kapitels der Schreibexperimente im REM ist noch kurz ein Beispiel der Struktur der Punktabscheidungen (Elektronenstrahldosis konstant  $7,2 \cdot 10^{-11} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ , vgl. Abb. 8.8) dargestellt (siehe Abb. 8.18). In den REM-Abbildungen 8.18 (b) und (c) sind kometenschweifähnliche Strukturen unter den abgeschiedenen Punktmustern zu erkennen (rosa Markierungen). Nach dem EDX-Mapping (d) weist dieser Schweif einen leicht erhöhten Au-Anteil auf. Aufgrund dieser Daten ist zu vermuten, dass es sich bei diesem „Schweif“ um nicht vollständig abgespülte Precursorreste handelt. Die entsprechenden Stellen wurden möglicherweise beim Spülen (erfolgte hauptsächlich aus einer Richtung) durch die abgeschiedenen Strukturen abgeschattet. Anhand der EDX-Mappings (d) und (f) ist zudem ersichtlich, dass es sich bei den abgeschiedenen Strukturen um Gold handelt, während in der Umgebung hauptsächlich Silizium und Sauerstoff (vom Substrat) zu beobachten sind. Die Vergrößerung des einzelnen Punktes (e) zeigt, dass dieser eine ovale Struktur aufweist, mit einer Ausdehnung in der längsten Achse von etwa  $1,5 \mu\text{m}$  und einer Breite von etwa  $1,0 \mu\text{m}$  (mglw. infolge der Elektronenstrahlgeometrie). Zudem erscheint der Rand des abgeschiedenen Gold-Punktes etwas heller im Vergleich zum Zentrum (Abbildungen 8.18e). Letzteres deutet darauf hin, dass der Rand des Punktes eine erhöhte Struktur im Vergleich zum Zentrum besitzt. Eine ähnliche Randüberhöhung wurde, wie zuvor diskutiert, ebenfalls bei den abgeschiedenen Au-Streifen beobachtet. Ebenfalls deutet sich (schwach sichtbar) eine leichte Randstruktur neben den abgeschiedenen Punkten — wie bei den Streifen-Abscheidungen — an: Direkt um die abgeschiedenen Gold-Punkte ist zunächst ein geringfügig dunklerer Bereich zu erkennen, darauf folgt ein leicht hellerer Bereich, der in die dunklere Struktur des Substrates übergeht. Somit lässt sich folgern, dass die Randstrukturen nicht ausschließlich auf Spülreste zurückzuführen sind, sondern zumindest teilweise im Abscheidungsprozess begründet sind.





**Abbildung 8.18.:** REM-Abbildungen (SE-Signale) sowie EDX-Mappings der abgeschiedenen Goldpunkte (Elektronenstrahldosis  $7,2 \cdot 10^{-11} \text{ C}/\mu\text{m}$ ) nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$  in mit steigender Vergrößerungen (a bis f). REM-Abbildungen (a) 275x, (b) 1500x, (c) 3200x und (e): 44783x. EDX-Mappings (d) gelb – Au; grün – O, (f) gelb – Au; blau – Si; grün – O, rot – N. (Experimentelle Daten [215])



## 8.4. Zusammenfassung und Fazit

Zunächst ist festzuhalten, dass das Auftragen des Precursors auf das Substrat von entscheidender Bedeutung für die nachfolgenden Abscheidungen ist. Die bei höchster Beschleunigung und Drehzahl mit dem verwendeten *Spincoater* erzeugten Schichten zeigten dabei die besten Ergebnisse. Der bunt (ölig) schillernde visuelle Eindruck (Interferenzfarben) deutet dabei auf eine dünne Schicht hin. Die bei langsamerer Beschleunigung und Drehzahl erzeugten Precursor-schichten wiesen hingegen einen eher goldbraun kristallinen Eindruck auf, mit zum Teil körnigen und rissigen Strukturen (dickere Schicht, vgl. Abschnitt 8.2 und Anhang A.12.3). Im REM war bei letzteren Schichten zudem eine Art Trockenrissbildung zu beobachten (ähnlich ausgetrocknetem Lehm).

Nach der Elektronenstrahlabscheidung konnten die unbelichteten Precursorreste mit konz. Salpetersäure gut von der Oberfläche abgespült werden. Die erzeugten größeren Strukturen waren bereits mit einem optischen Mikroskop gut sichtbar und wiesen ein goldglänzendes Erscheinen auf. Bei den dünnen Precursor-schichten blieben die erzeugten Goldstrukturen auf der Si-Waferoberfläche weitgehend erhalten. Bei den dickeren Precursor-schichten kam es dagegen zu starken Ablösungen der Strukturen vom Substrat. Möglicherweise ist die Anbindung der erzeugten Goldabscheidungen an die Substratoberfläche bei den dickeren Precursor-schichten verringert, da die erzeugten Abscheidungen aufgrund der dickeren Precursor-schicht möglicherweise nicht vollständig bis zur Substratoberfläche reichen. Ggf. sind für die weitere Anwendung Optimierungen der Anbindung der erzeugten Goldstrukturen an die Substratoberfläche nötig.

Bei den dünnen Schichten konnten bei der Elektronenstrahlabscheidung nur schwache Veränderungen im REM-Bild (SE-Signal) beobachtet werden. Dies untermauert die Annahme dünner Precursor-schichten, da im SE-Modus hauptsächlich topographische Effekte im REM detektiert werden. Bei den dickeren Schichten waren hingegen deutliche Abdunklungen in den Bereichen der Elektronenstrahlabscheidungen zu beobachten. Letzteres deutet möglicherweise auf ein „Schrumpfen“ im Bereich der Abscheidung im Vergleich zur Umgebung hin. Prinzipiell kann somit der Reaktionsverlauf anhand der leichten Abdunklung in den bereits „belichteten“ Bereichen geprüft werden.

Zudem konnte anhand der rechteckigen Abscheidungen beobachtet werden, dass die vollständige Reaktion offenbar von der Gesamtdauer des Elektronenstrahleinflusses (Dosis) abhängt: Durch eine kurze Betrachtung im REM mit geringer Vergrößerung sind noch keine signifikanten Abscheidungen gegeben, längere Betrachtungen führen zu flächigen Abscheidungen im betrachteten Bereich.

Die Breite der abgeschiedenen Streifen (siehe Abschnitt 8.3) ist jedoch offenbar nicht von der Dosis abhängig: die Breite der abgeschiedenen Au-Streifen ist mit etwa  $1,5 \mu\text{m}$  bei allen Linienmustern (mit unterschiedlichen Dosen:  $7,79 \cdot 10^{-11} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$  bis  $6,23 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) ähnlich. Um die abgeschiedenen Formen herum ergibt sich zudem eine Art Au-Randstruktur (Aufwerfung), welche durch einen Graben von der eigentlich geschriebenen Form getrennt ist. Möglicherweise

kann dies ebenfalls durch ein Schrumpfen der Strukturen infolge der Zersetzung des Precursors zu Gold erklärt werden: Im Zentrum wird die Struktur schneller gebildet, da die Elektronendosis dort am höchsten ist. Zum Rand hin erfolgt die Reaktion durch gestreute Sekundär-Ionen aufgrund der geringen Dosis langsamer. Da die Reaktion im Zentrum schneller erfolgt, schrumpft dieses auch eher zusammen, wodurch ein Riss zur Randstruktur gebildet wird. Dies würde auch die unterschiedlichen Erscheinungen der Randstruktur beim Linienmuster 4 im Vergleich zum Linienmuster 3 erklären (siehe Abb. 8.13, 8.14, 8.15, 8.16 bzw. 8.17). Durch die höhere Elektronendosis würde dieser Prozess beim engeren Linienmuster 4 (Elektronenstrahldosis  $6,23 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) im Vergleich zum Linienmuster 3 (Elektronenstrahldosis  $3,11 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\mu\text{m}}$ ) schneller erfolgen. Die Schrumpfung infolge der Reaktion ist ebenfalls leicht nachvollziehbar: Durch den Verlust an N- und O-Atomen infolge der Zersetzung des Precursors ergibt sich eine geringere Packungsdichte der zurückbleibenden Au-Atome.



## KAPITEL 9.:

### Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Dissertation wurde das Zersetzungsverhalten der neuartigen thermolabilen Tetranitratourat-Precursoren  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ ,  $NO[Au(NO_3)_4]$  und  $NO_2[Au(NO_3)_4]$  auf Siliziumoberflächen untersucht. Da es sich bei diesen neuartigen Verbindungen um nichtideale und luftempfindliche Materialien handelt, sind für die entsprechenden Analysen spezifische methodische Charakteristika als auch spezielle experimentelle Vorgehensweisen zu beachten. Ein grundlegender Teil dieser Arbeit bestand daher in der Klärung der Machbarkeit, Eignung, Anpassung und Korrelation der Methoden TG/DTA, DSC, TDS, XPS für die Untersuchung der empfindlichen Realproben v.a. im Hinblick der bisher für die Analytik sogenannter idealer Oberflächen verwendeten UHV-Techniken/-Apparaturen.

Zur Klärung der Eignung der betrachteten grundsätzlich kohlenstofffreien Tetranitratourat-Precursoren für den Einsatz in elektronenstrahl-schreibenden Verfahren im REM zur Erzeugung nanoskopischer Goldstrukturen wurde zunächst eine umfassende Analyse der Struktur, Zusammensetzung sowie zum Verhalten dieser Precursoren durchgeführt. Dabei wurde v.a. das thermische, photochemische und elektronenstrahlinduzierte Zersetzungsverhalten dieser neuartigen Precursorverbindungen betrachtet.

Im Folgenden werden nach einem kurzen Abriss der methodischen Betrachtungen zunächst die Ergebnisse zum Zersetzungsverhalten der  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ -,  $NO[Au(NO_3)_4]$ - und  $NO_2[Au(NO_3)_4]$ -Precursoren resümiert und abschließend die erfolgreichen Experimente mit dem  $NO_2[Au(NO_3)_4]$ -Precursor zur elektronenstrahlinduzierten Gold-Abscheidung im REM zusammengefasst.

#### Methodische Betrachtungen

An dieser Stelle sei kurz auf die Klärung der Machbarkeit, Eignung und Korrelation der Methoden TG/DTA, DSC, TDS, XPS für die Untersuchung der empfindlichen Realproben mit UHV-Techniken/-Apparaturen eingegangen. Dabei sind Randbedingungen sowie ebenfalls das Zusammenwirken verschiedener Effekte wie bspw. Schädigungen der Precursoren und/oder Precursorverunreinigungen infolge der Röntgen-Bestrahlung, Verunreinigungen der

grundsätzlich kohlenstofffreien Precursoren infolge der Synthese (Schliffette), Reaktionen der aggressiven Precursoren bzw. der Lösemittel, Lösemittelreste, Aufladungseffekte infolge des oxidationsstabilen, nicht optimal leitfähigen Substratmaterials, Luftempfindlichkeit sowie Transporteinflüsse bei der Auswertung zu beachten. Besonders mit dem im Hinblick für die Analyse von Ideal-Oberflächen optimierten XPS-Gerätes ergaben sich verschiedene Fragestellungen bei der Analyse der komplexen und empfindlichen Realproben. So konnten im Rahmen der Messgenauigkeit keine Stickstoffsignale bei den prinzipiell stickoxidhaltigen Precursoren detektiert werden. Zudem wurden generell signifikante Kohlenstoffanteile detektiert, die sowohl auf Kohlenwasserstoffsorptionen als auch auf Verunreinigungen der Precursoren zurückzuführen waren. Des Weiteren behinderten teilweise signifikante Aufladungseffekte die direkte Auswertung der Messergebnisse. Außerdem ist die Größe des XPS-Messfleckes im gegebenen XPS-Analyseaufbau und die damit einhergehende nur integrale Analyse relativ großer Oberflächenbereiche – als auch die Detektion von Anteilen des Probenhalteraufbaus neben der Probe – zu beachten. Aufbauende Untersuchungen mit entsprechend dieser Problematik optimierten Methoden und Proben sollten dies im Weiteren näher betrachten.

Zudem erschwerte die Aggressivität der Precursoren und Lösemittel die Handhabung als auch die nachfolgende Analyse. Bspw. sind die üblicherweise als weitgehend inert geltenden fluorierten Kohlenwasserstoffe im Zusammenhang mit dem starken Oxidationsmittel  $N_2O_5$  zum Teil offenbar nicht ausreichend resistent. Bei den Analysen konnte nachgewiesen werden, dass diese angegriffen wurden. Lediglich ein Kontakt mit oxidationsstabilen Komponenten scheint für den Umgang mit diesen Verbindungen im Hinblick auf die empfindliche Analyse von Verunreinigungen sinnvoll. Des Weiteren bleibt festzuhalten, dass die zugrunde liegende Synthese der Stickoxid-Tetranitratoaurat-Precursoren schwierig war: Geringe Änderungen der Syntheseparameter führen zu teilweise erheblichen Unterschieden der Produkte. Dies stellt vor allem im Zusammenhang mit der Optimierung der bei der Synthese eingesetzten Materialien (Behälter, Aufbau, Skalierung) auch für zukünftige Experimente eine wesentliche Herausforderung dar.

## Zersetzungverhalten

### $NH_4[Au(NO_3)_4]$

Eine Oberflächenbeschichtung mit dem  $NH_4[Au(NO_3)_4]$ -Precursor unter UHV-Bedingungen über den für diesen Zweck im Rahmen der Arbeit aufgebauten Flüssiginjektionsdosierer (LIDO) war nicht möglich. Bei der Herstellung einer für den Einsatz im LIDO nötigen Precursorlösung mit ausreichend polaren Lösemitteln zeigte sich, dass das unter UHV-Bedingungen verdampfbbare Lösungsmittel Isopropanol ebenso wie auch länger-kettige Alkohole den Precursor bereits zersetzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur elektronenstrahlinduzierten Abscheidung war das Zersetzungverhalten dieses Materials mit den verfügbaren Methoden im UHV nicht

untersuchbar. Auch bei den in Kooperation mit dem AMiR verfolgten REM-Anwendungen mit diesem Precursor über ein Mikroroboter-Verdampfungssystem konnten keine brauchbaren Resultate erzielt werden. Die REM-Bilder des thermisch zu elementarem Gold zersetzten Precursors zeigten jedoch die Ausbildung eines porösen Goldschwamms. Möglicherweise ist dieser für Anwendungen z.B. in der Katalyse zur Erzeugung dünnster poröser Schichten auf entsprechenden Trägern interessant und kann damit eine Alternative für die bisherige Herstellung dicker, materialkonsumierender massiver Schäume darstellen.

### **NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]**

**Thermische Zersetzung kristallinen Materials unter Normaldruck (TG/DTA, DSC)** Kristallines NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] zersetzt sich bei Normaldruck bereits bei niedrigen Temperaturen ab etwa 420 K. Das Zersetzungsprodukt ist elementares Gold. Die Zersetzung beginnt ab etwa 420 bis 450 K in zwei relativ nahe beieinander liegenden Zersetzungsschritten, wobei der Precursor in diesen beiden Stufen seinen hauptsächlichen Masseverlust aufweist. Anschließend folgt eine weitere Zersetzung ab etwa 450 bis 480 K, welche jedoch einen deutlich geringeren, fast linearen Masseverlust zeigt. Möglicherweise handelt es sich bei letzterem auch um mehrere, nicht weiter aufgelöste Zersetzungsschritte, wobei eine unterschiedliche Zersetzungskinetik gebildeter Zwischenprodukte ebenfalls eine Rolle spielen kann. Ab etwa 480 K ist möglicherweise noch ein weiterer Zersetzungsschritt gegeben, welcher jedoch einen nur noch sehr schwachen, kaum auflösbaren Masseverlust aufweist.

**Thermische Zersetzung des Precursor-Materials im Ultrahochvakuum (TDS, XPS)** Für die thermische Zersetzung des NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursors lässt sich festhalten, dass ein dreistufiger Prozess vorliegt. Die anhand der temperaturabhängigen XPS-Analyse zugeordnete erste thermische Zersetzungsstufe zwischen 343 K und 373 K liegt in der Region der Zersetzungsmaxima von 340-360 K des ersten Bereiches der TDS-Analyse, wobei nach TDS-Analyse Stickoxide (vor allem NO) und Wasser freigesetzt werden. Die TDS-Analysen zeigten bei dieser Stufe zudem – im Unterschied zu späteren Stufen – eine deutliche Desorption von NO<sub>3</sub>. Die Au 4f-XP-Spektren deuten darauf hin, dass der Precursor bei diesem Zersetzungsschritt teilweise in elementares Gold Au<sup>0</sup> umgewandelt wird. Der nicht der Au<sup>0</sup>-Spezies zuzuordnende Teil verbleibt dabei in einem – bzgl. der Bindungsenergie des Au 4f-Signals – vergleichbaren Zustand zum Ausgangsmaterial. Möglicherweise kommt es bei diesem Schritt zu Ausgasungen von Lösemittel und zu einer direkten Zersetzung strukturell labilerer Anteile des Precursors zu elementarem Gold. Dabei könnte die beim TDS ebenfalls zu beobachtende Desorption von Wasser in diesem Temperaturbereich eine Rolle spielen. Es wäre bspw. eine teilweise Schädigung des Precursors durch Wasser denkbar, oder das Wasser könnte eine Art katalytischen Einfluss haben.

Die nach Analyse der Au 4f-XP-Spektren zweite thermische Zersetzungsstufe zwischen 383 K und 413 K korreliert gut mit den Signalmaxima bei etwa 410 K im zweiten Bereich der TDS-Analyse. Dabei wird nach TDS-Analyse hauptsächlich NO und CO<sub>2</sub> freigesetzt. Die Signallage der Au 4f-XP-Spektren deutete dabei auf die Bildung einer Goldoxid-Zwischenstufe hin.

Mit weiter steigender Temperatur von 413 K bis 473 K nehmen die Intensitäten der Goldoxid zuzuordnenden Spezies als auch der des elementaren Goldes leicht zu. Die TDS-Analyse zeigte in diesem Bereich ein komplexes Desorptionsverhalten: Bei etwa 450 K kommt es zu Stickoxid- und Kohlendioxid-Desorptionsmaxima, bei etwa 435 K und etwa 460 K zu O<sub>2</sub>-Desorptionsmaxima. Die Goldoxid zuzuordnende Spezies verschwindet nach den Au 4f-XP-Spektren beim Heizen von 503 K auf 523 K. Das TD-Spektrum zeigt in dieser Region ein entsprechendes O<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei etwa 506 K.

Aus diesen Messergebnissen konnte somit abgeleitet werden, dass die thermische Zersetzung über eine oxidische Gold-Zwischenstufe abläuft. Die Goldoxid-Zwischenstufe wird durch thermische Behandlung im Bereich 500 K bis 520 K zu elementarem Gold zersetzt, dabei desorbiert O<sub>2</sub>. Die initiale Bildung der oxidischen Gold-Zwischenstufe erfolgt bei Temperaturen von etwa 410 K. Dabei kommt es zu einer Freisetzung von Stickoxiden. Im weiteren Verlauf bis zur vollständigen Zersetzung der oxidischen Zwischenstufe kommt es zu einem komplexen Zersetzungsverhalten, wobei nach XPS-Analyse die Intensitäten der oxidischen als auch der elementaren Goldspezies zunehmen. Möglicherweise kommt es dabei zu verschiedenen Umwandlungsreaktionen des Goldoxides oder zu Reaktionen zwischen dem Goldoxid und Stickoxidverbindungen.

## **NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]**

**Thermische Zersetzung (TG/DTA, DSC, TDS/XPS)** Auch bei dem NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor war grundsätzlich ein komplexes Zersetzungsverhalten zu beobachten. Die TG/DTA/DSC-Analysen des NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursors an verschiedenen von Gerlach und Büchner synthetisierten Proben wiesen dabei untereinander deutliche Unterschiede auf. Zwischen den TG-/DTA-Analysen und den betrachteten DSC-, XPS- und TDS-Analysen waren keine besonders hohen Ähnlichkeiten gegeben. Insgesamt deutete sich an, dass die Synthese des NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] nur schwer definiert reproduzierbar ist.

Beim Vergleich der Ergebnisse der XPS- und TDS-Analysen (Ultrahochvakuum) mit denen der DSC-Analyse (Normaldruck) des NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] ergaben sich hingegen hohe Ähnlichkeiten. Nach der DSC-Analyse beginnt die thermische Zersetzung ab etwa 370 K und endet bei etwa 480 K. Dieser Temperaturbereich entspricht (im Rahmen der Temperaturstufen und Messgenauigkeit) den Ergebnissen der XPS-Analysen. Die DSC-Analyse zeigt scharfe und intensive endotherme Maxima bei 418 K und 424 K sowie weitere schwächere Signale bei 447 K und 466 K. Die TDS-Analyse zeigt ein scharfes Maximum bei 423 K mit u.a. Stickoxiden



zuzuordnenden Signalen. Aufgrund der Signalauflösung bei der TDS-Analyse sind die Signale bei 418 K und 424 K nicht vollständig separiert. Zudem zeigten die TD-Spektren ein Signal bei 446 K in Form einer Schulter. Insgesamt stimmen die TDS- und DSC-Analysen im Rahmen der Signalauflösung bzgl. der Temperaturen nahezu ideal überein, trotz der deutlich unterschiedlichen Messparameter (Heizrate, Druck, etc.). Lediglich die nach TDS-Analysen bei etwa 350 K beobachteten Stickoxid-Signale zeigten kein korrespondierendes Signal bei den DSC-Analysen. Diese sind möglichen Ausgasungen von sorbierten Lösemittelresten zugeordnet worden. Es waren keine einzelnen O<sub>2</sub>-Desorptionssignale zu beobachten, somit war keine oxidische Gold-Zwischenstufe beim NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor zuzuordnen.

Anhand der Analysen ließ sich ableiten, dass die thermische Zersetzung des NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursors in einem relativ kleinen Temperaturbereich ab etwa 400 K bis etwa 470 K – mit TD-Signalen bei 423 K und 466 K – direkt zu elementarem Gold erfolgt.

**Röntgen-Licht-/Elektronenstrahleinfluss im UHV** Die XPS-Analysen des NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] zeigten zeitliche Änderungen der Signallagen und Intensität infolge der Röntgen-Bestrahlung bei den XPS-Messungen. Dabei erfolgt offenbar eine Zersetzung des Precursors im oberflächennahen Bereich zu elementarem Gold, während in tieferen Schichten der Precursor noch im Ausgangszustand vorzuliegen scheint. Durch den nachfolgenden Beschuss mit der LEED-Elektronenkanone konnten dagegen kaum weitere Änderungen beobachtet werden. Unter Berücksichtigung des angenommenen Mechanismus bei der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung (vgl. Abschnitt 2.3.3) erscheint dies auch nicht unwahrscheinlich. Bei der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung wird angenommen, dass die niederenergetischen Sekundärelektronen (<50 eV) hauptsächlich für die Abscheidung ursächlich sind (vgl. Abschnitt 2.3.3). Entsprechende Elektronen niedriger Energie treten jedoch auch infolge des Röntgen-Beschusses bei den XPS-Analysen auf. Insofern scheint eine Zersetzung durch die entsprechend emittierten Elektronen plausibel, weshalb infolge des nachfolgenden Beschusses mit der Elektronenkanone keine weiteren signifikanten Änderungen mehr nachweisbar sind. Insoweit ist anzunehmen, dass eine durch niederenergetische Elektronen induzierte Zersetzung ebenfalls durch die XPS-Analysen induziert werden kann.

Interessanterweise führte dieser Röntgen-Strahlungsbeschuss als auch der Beschuss mit dem niederenergetischen Elektronenstrahl der LEED-Elektronenkanone nicht zu einer vollständigen Zersetzung der relativ dünnen Precursorschichten zu elementarem Gold, im Gegensatz zum Elektronenstrahlbeschuss im REM. Der Elektronenstrahl bei den REM-Abscheidungen wies im Vergleich eine wesentlich höhere Strahlenergie auf (5-20 kV).

### **Elektronenstrahlinduzierte Abscheidung im REM (Hochvakuum)**

Zunächst bleibt festzuhalten, dass bei den durchgeführten Experimenten im REM lediglich der NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor für eine erfolgreiche elektronenstrahlinduzierte Abschei-

derung von definierten Au-Strukturen im REM geeignet war. Bei den Experimenten mit dem  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor stellte sich zudem heraus, dass die Precursorschichtdicke für eine erfolgreiche elektronenstrahlinduzierte Abscheidung eine wichtige Rolle spielt. Die mit Hilfe eines verwendeten *Spincoaters* bei höchster Beschleunigung und Drehzahl erzeugten Schichten zeigten dabei die besten Ergebnisse: Der resultierenden bunt (ölig) schillernde visuelle Eindruck (Interferenzfarben) der beschichteten Si-Wafersubstrate deutete dabei auf eine dünne Precursor-schicht hin. Die bei langsamerer Beschleunigung und Drehzahl erzeugten Precursorschichten wiesen hingegen einen eher goldbraun kristallinen Eindruck auf, mit zum Teil körnigen und rissigen Strukturen (dickere Schicht). Im REM wurde bei letzteren Schichten zudem eine Art Trockenrissbildung beobachtet.

Nach der Elektronenstrahlabscheidung konnten die unbelichteten Precursorreste mit konz. Salpetersäure gut von der Oberfläche abgespült werden. Die erzeugten größeren Strukturen waren bereits mit einem optischen Mikroskop gut sichtbar und wiesen einen goldglänzenden Erscheinen auf. Bei den dünnen Precursorschichten blieben die erzeugten Goldstrukturen auf der Si-Waferoberfläche weitgehend erhalten. Bei den dickeren Precursorschichten kam es dagegen zu starken Ablösungen der Strukturen vom Substrat. Möglicherweise ist die Anbindung der erzeugten Goldabscheidungen an die Substratoberfläche bei den dickeren Precursorschichten verringert, da die erzeugten Abscheidungen aufgrund der dickeren Precursorschicht möglicherweise nicht vollständig bis zur Substratoberfläche reichen. Ähnliche lediglich oberflächennahe Zersetzungsreaktionen wurden auch bei der durch den Röntgen-Lichteinfluss induzierten Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vermutet.

Beim Schreiben der Strukturen waren insgesamt deutliche Abdunklungen in den Bereichen der Elektronenstrahlabscheidungen zu beobachten. Letzteres deutete möglicherweise auf ein „Schrumpfen“ im Bereich der Abscheidung im Vergleich zur Umgebung hin. Somit kann der Reaktionsverlauf prinzipiell anhand der leichten Abdunklung in den bereits „belichteten“ Bereichen geprüft werden. Zudem hängt die Vollständigkeit der Reaktion offenbar von der Elektronendosis ab, wobei durch eine kurze Betrachtung im REM mit geringer Vergrößerung noch keine signifikanten Abscheidungen gegeben sind und längere Betrachtungen zu flächigen Abscheidungen im betrachteten Bereich führen. Die Breite der abgeschiedenen Streifen ist jedoch nicht von der Dosis abhängig, wie anhand von verschiedenen Linien- und Punktabscheidungen der dünnen Beschichtungen deutlich wurde. Die Breite der abgeschiedenen Au-Streifen ist mit etwa  $1,5 \mu\text{m}$  bei allen Linienmustern (mit unterschiedlichen Dosen) ähnlich. Um die abgeschiedenen Formen herum ergibt sich eine Art Au-Randstruktur (Aufwerfung), welche durch einen Graben von der eigentlich geschriebenen Form getrennt ist. Möglicherweise kann dies ebenfalls durch ein Schrumpfen der Strukturen infolge der Zersetzung des Precursors zu Gold erklärt werden: Im Zentrum wird die Struktur schneller gebildet, da die Elektronendosis dort am höchsten ist. Zum Rand hin erfolgt die Reaktion durch gestreute Sekundärionen aufgrund der geringen Dosis langsamer. Da die Reaktion im Zentrum schneller erfolgt, schrumpft dieses auch eher zusammen, wodurch ein Riss zur Randstruktur gebildet wird. Die Schrumpfung

infolge der Reaktion ist ebenfalls leicht nachvollziehbar: Durch den Verlust an N- und O-Atomen infolge der Zersetzung des Precursor ergibt sich eine geringere Packungsdichte der zurückbleiben Au-Atome.

Die Tatsache, dass an dem zum  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bzgl. der Synthese (geringfügig unterschiedliches Au/N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verhältnis beim Ansatz) und Zusammensetzung sehr ähnlichen  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor keine definierten Goldstrukturen durch die Elektronenstrahlbehandlung gebildet werden konnten, kann auf den veränderten Zersetzungsprozess zurückzuführen sein, wobei möglicherweise die bei der thermischen Analyse – im Unterschied zum  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  – beobachtete oxidische Zwischenstufe eine elektronenstrahlinduzierte Abscheidung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors zu elementarem Gold verhindert.

## Abschließende Bemerkungen

Das detaillierte Zersetzungsverhalten der beiden Stickoxid-Tetranitratoaurat-Precursoren  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  erwies sich als sehr komplex und unterschiedlich. Die weitere Aufklärung der Abbaumechanismen dieser beiden Tetranitratoaurat-Precursoren und die exakte Analyse der möglichen Zwischenprodukte mit geeigneter Methodik kann im Hinblick auf generelle Synthesekonzeptionen ähnlicher thermo-, elektro- oder photolabiler Verbindungen wichtige grundlegende Erkenntnisse für die Chemie des Goldes und unterschiedlichen Redox-Eigenschaften von  $\text{NO}^+$  und  $\text{NO}_2^+$  bringen. Hierbei könnten weiterführende und im Hinblick auf die hier beobachteten Probleme (Aufladungsproblematik, Röntgen-Bestrahlungsdauer, inhomogene Oberflächen – bisher nur integrale Messung über große Oberfläche) optimierte XPS- sowie weitere Analysen (bspw. hochauflösende Tiefenprofilierungen im oberflächennahen Bereich durch TOF-SIMS-Sputterprofile, lateral hochaufgelöste AES-Messungen, etc.) zusätzliche Erkenntnisse bringen. Des Weiteren sollte geprüft werden, ob auch andere Edelmetalle in diese Art von komplexen Nitraten überführt werden können und ob sich diese Verbindungen ebenso zur Abscheidung der entsprechenden Edelmetalle nutzen lassen. Hier ist beispielsweise Platin als Komponente eines nanoskaligen Thermoelements in der Nanosensorik eine interessante Zielrichtung.

Wie sich zudem anhand der Schreibexperimente im REM zeigte, sollte der Strukturierungsprozess weiterentwickelt werden, um Strukturgrößen und Schichtdicken weiter zu reduzieren. An dieser Stelle sei ebenfalls auf die ersten durchgeführten *in-situ*-Experimente hingewiesen, wobei die prinzipielle Machbarkeit der Umsetzung eines Gold-Filmes auf der Si-Waferoberfläche mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gezeigt werden konnte (siehe Anhang A.9). Die auf diesem Weg realisierte Herstellung dünner Precursorfilme hat bzgl. der präparativen Vorgehensweise noch großes Potential, wobei v.a. die hohe Flüchtigkeit als auch Aggressivität des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu berücksichtigen sind. Entsprechende Aufbauten müssen mit oxidationsstabilen Komponenten konstruiert werden, wobei die Experimente zeigten, dass selbst chemisch weitgehend inerte Fluorkohlenwasserstoffe - wie

Viton - vom  $N_2O_5$  angegriffen werden können. Neben passenden einzusetzenden Geräten im Hinblick auf die Aggressivität der Edukte und Produkte ist zudem die Reinheit entsprechender Precursorverbindungen für die definierte Analyse von elementarer Bedeutung. Auch konnte gezeigt werden, dass eine  $H_2$ -Niederdruckplasmabehandlung der Precusoren zu einer Zersetzung zu elementarem Gold im oberflächennahen Bereich führt (siehe Anhang A.13). Dies ist unter anderem im Hinblick auf die im des AK Fatikow in der Entwicklung stehende miniaturisierte Plasmakanone zur Mikro- und Nanstrukturierung [215] von Bedeutung.

Die grundsätzliche Machbarkeit der Nutzung komplexer kohlenstofffreier Au-Verbindungen zur rückstandsfreien Zersetzung zu dünnen Au-Strukturen eröffnet damit generell ein breites Nutzungs- und Anwendungsfeld – bspw. in der Erzeugung von Nanosensoren, der schnellen und weniger aufwendigen Kontaktierung von Mikro- und Nano-Strukturen im Rahmen von Testaufbauten – unter gleichzeitiger Verbesserung der Reinheit und Leistung (bspw. der Leitfähigkeit) der erzeugten Au-Strukturen. Im Vergleich zu bisherigen Verfahren ermöglichen dabei direkt-schreibende EBiD-Verfahren prinzipiell die Erzeugung sehr kleiner Strukturen. Zudem könnten durch Maskenbelichtungsverfahren gleiche Strukturen rasch hergestellt werden. Weitere Vorteile dieses neuartigen Precursor-Verfahrens bestehen in der geringen Anzahl an Prozessschritten, der Vermeidung organischer Lösemittel sowie den geringen Prozesstemperaturen.

## Literaturverzeichnis

- [1] RUBAHN, H.G.: *Nanophysik und Nanotechnologie*. Teubner Stuttgart, 2002. – ISBN 3-519-00331-7
- [2] BIENER, J. ; BIENER, M.M. ; NOWITZKI, T. ; HAMZA, A.V. ; FRIEND, C.M. ; ZIELASEK, V. ; BAUMER, M.: On the role of oxygen in stabilizing low-coordinated Au atoms. In: *ChemPhysChem* 7 (2006), S. 1906–1908. – DOI 10.1002/cphc.200600326
- [3] YIM, Wai-Leung ; NOWITZKI, Tobias ; NECKE, Mandus ; SCHNARS, Hanno ; NICKUT, Patricia ; BIENER, Jürgen ; BIENER, Monika M. ; ZIELASEK, Volkmar ; AL-SHAMERY, Katharina ; KLÜNER, Thorsten ; BÄUMER, Marcus: Universal Phenomena of CO Adsorption on Gold Surfaces with Low-coordinated Sites. In: *J. Phys. Chem. C* 111(1) (2007), Januar, Nr. 1, S. 445–451
- [4] MEYER, R. ; LEMIRE, C. ; SHAIKHUTDINOV, S.K. ; FREUND, H.J.: Surface Chemistry of Catalysis by Gold. In: *Gold Bulletin* 37 (2004), Nr. 1-2, S. 72–124
- [5] HARUTA, M. ; DATE, M.: Advances in the catalysis of Au nanoparticles. In: *Appl. Catal., A* 222 (2001), Nr. 1, 427-437. – DOI 10.1016/S0926-860X(01)00847-X. – ISSN 0926-860X
- [6] FERRY, D. K.: Quo Vadis Nanoelectronics? In: *physica status solidi (c)* 5 (2008), 17-22. – DOI 10.1002/pssc.200776580
- [7] STILLER, Andreas ; WINDECK, Christof: Verschiedene Artikel der c't zur Prozessor-entwicklung: [216–221]. In: *c't - magazin für computer technik* (2008-2010)
- [8] CHEN, Wei ; AHMED, Haroon: Fabrication of 5-7 nm wide etched lines in silicon using 100 keV electron-beam lithography and polymethylmethacrylate resist. In: *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993), 1499-1501. – DOI 10.1063/1.109609
- [9] VIEU, C. ; CARCENAC, F. ; PÉPIN, A. ; CHEN, Y. ; MEJIAS, M. ; LEBIB, A. ; MANIN-FERLAZZO, L. ; COURAUD, L. ; LAUNOIS, H.: Electron beam lithography: resolution limits and applications. In: *Applied Surface Science* 164 (2000), 111-117. – DOI 10.1016/S0169-4332(00)00352-4

- [10] MOLHAVE, Kristian: *Tools for In-situ Manipulation and Characterization of Nanostructures*, Technical University of Denmark - MIC Department of Micro and Nanotechnology, Dissertation, Aug. 2004. – ISBN: 87-89935-84-5
- [11] HAMPDEN-SMITH, M. J. ; KODAS, T. T.: Chemical Vapor Deposition of Metals: Part 1. An Overview of CVD Processes. In: *Chem. Vap. Deposition* 7 (1995), Nr. 7, 8-23. – DOI 10.1002/cvde.19950010103
- [12] HAMPDEN-SMITH, M. J. ; KODAS, T. T.: Chemical Vapor Deposition of Metals: Part 2. Overview of selective CVD of metals. In: *Chem. Vap. Deposition* 7 (1995), Nr. 9, 39-48. – DOI 10.1002/cvde.19950010202
- [13] KODAS, T. T. ; BAUM, T. H. ; COMITA, P. B.: Kinetics of laser-induced chemical vapor deposition of gold. In: *Journal of Applied Physics* 62 (1987), Nr. 1, 281-286. – DOI 10.1063/1.339141
- [14] SILVIS-CIVIDJIAN, N. ; HAGEN, C. W. ; KRUIT, P. ; STAM, A J v. M ; GROEN, H. B.: Direct fabrication of nanowires in an electron microscope. In: *APPLIED PHYSICS LETTERS* 82 (2003), Nr. 20, 3514-3516. – DOI 10.1063/1.1575506
- [15] VAN DORP, Willem F. ; VAN SOMEREN, Bob ; HAGEN, Cornelis W. ; KRUI, Pieter ; CROZIER, Peter A.: Approaching the Resolution Limit of Nanometer-Scale Electron Beam-Induced Deposition. In: *Nano Letters* 5 (2005), Nr. 7, S. 1303–1307
- [16] KOOPS, H. W. P. ; SCHÖSSLER, C. ; KAYA, A. ; WEBER, M.: Conductive dots, wires, and supertips for field electron emitters produced by electron-beam induced deposition on samples having increased temperature. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 14 (1996), Nr. 6, 4105-4109. – DOI 10.1116/1.588600
- [17] RANGELOW, IW ; GOTSZALK, T. ; ABEDINOV, N. ; GRABIEC, P. ; EDINGER, K.: Thermal nano-probe. In: *Microelectronic Engineering* 57 (2001), 737-748. – DOI 10.1016/S0167-9317(01)00466-X
- [18] CHOI, Y. ; JOY, D.C.: Electron-beam deposition of metals for mask repair. In: *Micros. Microanal.* 9 (2003), Nr. 2, S. 984–985. – DOI 10.1017/S1431927603444929
- [19] MOLHAVE, K. ; HANSEN, T.M. ; MADSEN, D.N. ; BOGGILD, P.: Towards pick-and-place assembly of nanostructures. In: *J. Nanosci. Nanotechnol* 4 (2004), Nr. 3, S. 279–282
- [20] WICH, Thomas: *Werkzeuge und Methoden zur Automatisierung der seriellen Nanomontage im Rasterelektronenmikroskop*, Universität Oldenburg, Dissertation, 2008

- 
- [21] MOLHAVE, Kristian ; MADSEN, Dorte Nogaard ; RASMUSSEN, Anne Marie ; CARLSON, Anna ; APPEL, Chalotte C. ; BRORSON, Michael ; JACOBSEN, Claus J. H. ; BOGGILD, Peter: Solid Gold Nanostructures Fabricated by Electron Beam Deposition. In: *Nano Letters* 3 (2003), Nr. 11, S. 1499–1502
- [22] HIROSHIMA, Hiroshi ; KOMURO, Masanori: Fabrication of conductive wires by electron-beam-induced deposition. In: *Nanotechnology* 9 (1998), Nr. 2, 108-112. – DOI 10.1088/0957-4484/9/2/012
- [23] HOFFMANN, P. ; UTKE, I. ; CICOIRA, F.: Limits of 3 D nanostructures fabricated by focused electron beam(FEB) induced deposition. In: *Proceedings of SPIE* Bd. 5023. 2002, S. 4–10
- [24] MOLHAVE, Kristian ; MADSEN, Dorte Nogaard ; DOHN, Soren ; BOGGILD, Peter: Constructing, connecting and soldering nanostructures by environmental electron beam deposition. In: *Nanotechnology* 15 (2004), June, 1047-1053. – DOI 10.1088/0957-4484/15/8/033
- [25] WICH, Th.: Automated Nanohandling by Microrobots. In: FATIKOW, S. (Hrsg.): *Robot-based Automated Nanohandling*. Springer, 2008. – DOI 10.1007/978-1-84628-978-1, Kapitel 10, 295-340
- [26] UTKE, I. ; LUISIER, A. ; HOFFMANN, P. ; LAUB, D. ; BUFFAT, P. A.: Focused-electron-beam-induced deposition of freestanding three-dimensional nanostructures of pure coalesced copper crystals. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 17, 3245-3247. – DOI 10.1063/1.1517180
- [27] BOTMAN, A. ; MULDER, J. J. ; WEEMAES, R. ; MENTINK, S.: Purification of platinum and gold structures after electron-beam-induced deposition. In: *Nanotechnology* 17 (2006), 3779-3785. – DOI 10.1088/0957-4484/17/15/028
- [28] UTKE, I. ; HOFFMANN, P. ; DWIR, B. ; LEIFER, K. ; KAPON, E. ; DOPPELT, P.: Focused electron beam induced deposition of gold. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 18 (2000), Nr. 6, 3168-3171. – DOI 10.1116/1.1319690
- [29] UTKE, I. ; DWIR, B. ; LEIFER, K. ; CICOIRA, F. ; DOPPELT, P. ; HOFFMANN, P. ; KAPON, E.: Electron beam induced deposition of metallic tips and wires for microelectronics applications. In: *Microelectronic Engineering* 53 (2000), Nr. 1-4, 261-264. – DOI 10.1016/S0167-9317(00)00311-7
- [30] MULDER, H: From Imaging and Analysis to Creation of Micro and Nano Structures. In: *Imaging & Microscopy* 1 (2004), S. 34–35
-



- [31] BAUM, Thomas H. ; JONES, Carol R.: Laser chemical vapor deposition of gold. In: *Applied Physics Letters* 47 (1985), Nr. 5, 538-540. – DOI 10.1063/1.96119
- [32] BAUM, T.H. ; MARINERO, E.E. ; JONES, C.R.: Projection printing of gold micropatterns by photochemical decomposition. In: *Applied Physics Letters* 49 (1986), Nov., Nr. 18, 1213-1215. – DOI 10.1063/1.97418
- [33] FOLCH, A. ; TEJADA, J. ; PETERS, C.H. ; WRIGHTON, M.S.: Electron beam deposition of gold nanostructures in a reactive environment. In: *Applied Physics Letters* 66 (1995), Nr. 16, 2080-2082. – DOI 10.1063/1.113909
- [34] HOFFMANN, P. ; UTKE, I. ; CICOIRA, F. ; DWIR, B. ; LEIFER, K. ; KAPON, E. ; DOPPELT, P.: Focused Electron Beam Induced Deposition of Gold and Rhodium. In: *MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS* Bd. 624 Warrendale, Pa.; Materials Research Society; 1999, 2000, S. 171–180
- [35] GARETTO, A. ; GARCIA, R. ; BATCHELOR, A. ; PROGL, C. ; GRIFFIS, D. ; RUSSELL, P.: Transferable Internal Reservoir Device for Electron and Ion Beam Induced Chemistry. In: *Microscopy and Analysis* 21 (2007), Sep., Nr. 5, 15-16
- [36] ENNOS, A. E.: The sources of electron-induced contamination in kinetic vacuum systems. In: *British Journal of Applied Physics* 5 (1954), Nr. 1, 27-31. – DOI 10.1088/0508–3443/5/1/307
- [37] HAIGHT, J. ; AYLETT, M. R.: Laser Deposition: Experimental Approaches. In: EHRlich, D. S. (Hrsg.) ; TSAO, J. Y. (Hrsg.): *Laser Microfabrication - Thin Film Processes and Lithography*. Academic Press, 1989, S. 453–501
- [38] GRAELLS, S. ; ALCUBILLA, R. ; BADENES, G. ; QUIDANT, R.: Growth of plasmonic gold nanostructures by electron beam induced deposition. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 12, 121112. – DOI 10.1063/1.2786600
- [39] MESSELHÄUSER, J. ; FLINT, EB ; SUHR, H.: Direct writing of gold lines by laser-induced chemical vapor deposition. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 55 (1992), Nr. 2, 196-202
- [40] HEATHCOTE, R. ; HOWELL, J.A.S. ; JENNINGS, N. ; CARTLIDGE, D. ; COBDEN, L. ; COLES, S. ; HURSTHOUSE, M.: Gold (i)–isocyanide and gold (i)–carbene complexes as substrates for the laser decoration of gold onto ceramic surfaces. In: *Dalton Transactions* 2007 (2007), Nr. 13, 1309–1315. – DOI 10.1039/b617347k
- [41] BÜCHNER, Oliver: *Münzmetalle mit und in komplexen Anionen: Synthese, Struktur und Eigenschaften*, Universität Oldenburg, Dissertation, 12 2005. – DOI urn:nbn:de:gbv:715–oops–930

- [42] HERTZ, Heinrich R.: Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. In: *Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie* 31 (1887), S. 983–1000. – DOI 10.1002/andp.18882690202
- [43] HALLWACHS, Wilhelm: Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. In: *Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie* 33 (1888), S. 301–312. – DOI 10.1002/andp.18882690206
- [44] EINSTEIN, Albert: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Annalen der Physik und Chemie* 322 (1905), Nr. 6, 132–148. – DOI 10.1002/andp.19053220607
- [45] *Kapitel 3.4-9 Photoelektronenspektroskopie*. In: WEDLER, Gerd: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 5. Wiley-VCH, 2004, S. 639–642
- [46] GÖPEL, Wolfgang ; ZIEGLER, Christiane: *Struktur der Materie : Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. Teubner Verlag, 1994. – 370–383 S.
- [47] HÜFNER, Stefan ; REINERT, Friedrich: Photoemission spectroscopy - from early days to recent applications. In: *New Journal of Physics* 7 (2005), Nr. 97, 1–34. – DOI 10.1088/1367-2630/7/1/097
- [48] UNIVERSITÄT OLDENBURG, Physikalischen Chemie 1 AK Al-Shamery (Hrsg.): *Skript des Fortgeschrittenenpraktikums Physikalische Chemie*. 2006
- [49] WINKLER, Adolf: *Skript Oberflächenanalytik Prof. Adolf Winkler TU Graz (LV 513.064)*. <http://www.staff.tugraz.at/a.winkler/Vorlesungsunterlagen-Winkler.html>,
- [50] BENNETT, Seton (Hrsg.) ; SENÉ, Martyn (Hrsg.) ; JONES, Owen C. (Hrsg.) ; PHILLIPS, Geoffrey F. (Hrsg.): *Kaye & Laby - Tables of Physical & Chemical Constants*. Version: WebEdition (based on 16th printed edition, 1995), 1995–2008. [http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic\\_and\\_nuclear\\_physics/4\\_5/4\\_5\\_2.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_5/4_5_2.html), Abruf: 21.07.2008
- [51] ZANGWILL, Andrew: *Physics at Surfaces*. Cambridge : Cambridge University Press, 1988. – ISBN 0521347521. – Abbildung 2.1, S. 21,
- [52] TANUMA, S. ; POWELL, C. J. ; PENN, D. R.: Material dependence of electron inelastic mean free paths at low energies. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 8 (1990), Nr. 3, S. 2213–2216. – DOI 10.1116/1.577039
- [53] TANUMA, S. ; POWELL, C. J. ; PENN, D. R.: Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids at Low Energies. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 52 (1990), S. 285

- [54] TANUMA, S. ; POWELL, D. R. C. J. AND. Penn P. C. J. AND. Penn: Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths: II. Data for 27 Elements over the 50-2000 eV Range. In: *Surface and Interface Analysis* 17 (1991), Nr. 13, 911-926. – DOI 10.1002/sia.740171304
- [55] SEAH, M. P. ; DENCH, W. A.: Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. In: *Surface and Interface Analysis* 1 (1979), February, Nr. 1, 2-11. – DOI 10.1002/sia.740010103
- [56] BRIGGS, D. ; SEAH, M. P. ; RIVIERE, J. C. ; HOFFMAN, S. ; HARRIS, D. W. ; NOWICKI, R. S. ; BARR, T.L. ; MCINTYRE, N. S. ; CHAN, T. C. ; SMITH, G. C. ; SWIFT, P. ; SHUTTLEWORTH, D. ; SHERWOOD, P. M. A. ; WADDINGTON, S. D. ; WAGNER, C. D. ; BRIGGS, David (Hrsg.) ; SEAH, M. P. (Hrsg.): *Practical Surface Analysis - Vol.1 Auger and X-ray Photoelectron spectroscopy –2. ed- –. 2nd.* John Wiley & Sons AND Salle AND Sauerländer, 1990. – ISBN 3-7935-5549-6 (Salle), 3-7941-3317-X (Sauerländer), 0-471-92081-0 (Wiley)
- [57] WAGNER, C. D. ; DAVIS, L. E. ; RIGGS, W. M.: The energy dependence of the electron mean free path. In: *Surface and Interface Analysis* 2 (1980), Nr. 2, 53-55. – DOI 10.1002/sia.740020204
- [58] CRIST, B. V. ; XPS INTERNATIONAL: *Spectral Data Processor*. Programm, 2004. – XPS-Analyse-Programm
- [59] ROSENCWAIG, A. ; WERTHEIM, G. K.: X-ray photoemission satellites; surfaces or bulk effect? In: *J.Electron Spectrosc.Rel.Phenom.* 1 (1973), Nr. 5, S. 493-496
- [60] ROSENCWAIG, A. ; WERTHEIM, G. K. ; GUGGENHEIM, H. J.: Origins of satellites on inner-shell photoelectron spectra. In: *Physical Review Letters* 27 (1971), 08, Nr. 8, 479-481. – DOI 10.1103/PhysRevLett.27.479
- [61] WINKLER, Alexander: *Untersuchung der Deposit-Substrat Wechselwirkungen und des Oxidationsverhaltens von Nanopartikeln auf einem oxidischen Träger am Beispiel der Systeme Ni/Al<sub>10</sub>O<sub>13</sub>/NiAl(110) und Ge/Al<sub>10</sub>O<sub>13</sub>/NiAl(110)*, Universität Oldenburg, Dissertation, Dezember 2005
- [62] BUBERT, Henning ; JENETT, Holger ; RIVIERE, J. C. ; SCHNEIDER, R. ; HELD, G. ; ARLINGHAUS, H.F. ; HUTTER, H. ; OFER, L. ; BAUER, P. ; BENKA, O. ; FABRY, L. ; PAHLKE, S. ; GIBSON, P.N. ; QUENTMEIER, A. ; BOLSHOV, M. ; RUPERTUS, V. ; HINRICHS, K. ; HILL, W. ; GRISKA, B. ; RÖSELER, A. ; FRIEDBACHER, G. ; BUBERT, Henning (Hrsg.) ; JENETT, Holger (Hrsg.): *Surface and Thin Film Analysis Principles, Instrumentation, Applications*. Wiley-VCH, 2002. – ISBN 3-527-30485-4 (Hardback); 3-527-60016-7 (Electronic)

- [63] HENZLER, Martin ; GÖPEL, Wolfgang: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 2. Teubner Verlag, 1994
- [64] HIMPSEL, F. J. ; MCFEELY, F. R. ; TALEB-IBRAHIMI, A. ; YARMOFF, J. A. ; HOLLINGER, G.: Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), Sep, Nr. 9, 6084–6096. – DOI 10.1103/PhysRevB.38.6084
- [65] CRIST, B. V.: *Handbook of Monochromatic XPS-Spectra - Vol. 3 - Semiconductors*. Wiley-VCH AND XPS International, 2000. – ISBN 0–471–49266–3
- [66] CRIST, B. V.: *Handbook of Monochromatic XPS-Spectra - Vol. 1 - The Elements and native oxides*. Wiley-VCH AND XPS International, 2000. – ISBN 0–471–49265–5
- [67] WAGNER, Charles D. ; NAUMKIN, Alexander V. ; KRAUT-VASS, Anna ; ALLISON, Juanita W. ; POWELL, Cedric J. ; RUMBLE, John R. J. ; NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY: *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5)*. <http://srdata.nist.gov/xps/>, August 2007. – Last updated: August 27, 2007
- [68] *Kapitel Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie*. In: EBEL, Maria F. ; GRASSERBAUER, Manfred ; DUDEK, Hans J.: *Angewandte Oberflächenanalyse mit Sekundär-Ionen-Masenspektrometrie, Auger-Elektronen-Spektroskopie und Röntgenphotoelektronen-Spektrometrie*. Springer, 1985, S. 221–295
- [69] BORCHERT, Holger: *Untersuchung von Halbleiter-Nanokristallen mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie*, Universität Hamburg, Dissertation, Juli 2003
- [70] WAGNER, C. D. ; DAVIS, L. E. ; ZELLER, M. V. ; TAYLOR, J. A. ; RAYMOND, R. H. ; GALE, L. H.: Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. In: *Surf. Interface Anal.* 3 (1981), Nr. 5, 221-225. – DOI 10.1002/sia.740030506
- [71] SCOFIELD, J. H.: Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections. In: *J. Elect. Spect. and Related Phenom.* 8 (1976), S. 129–137. – Lawrence Livermore Lab work with tabulated values
- [72] SHIRLEY, D. A.: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. In: *Phys. Rev. B* 5 (1972), Jun, Nr. 12, 4709-4714. – DOI 10.1103/PhysRevB.5.4709
- [73] TOUGAARD, Sven ; SIGMUND, Peter: Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids. In: *Phys. Rev. B* 25 (1982), Apr, Nr. 7, 4452–4466. – DOI 10.1103/PhysRevB.25.4452

- [74] TOUGAARD, Sven: Deconvolution of loss features from electron spectra. In: *Surf. Sci.* 1 (1984), April, Nr. 1, 208-218. – DOI doi:10.1016/0039-6028(84)90017-7
- [75] TOUGAARD, S.: Practical algorithm for background subtraction. In: *Surf. Sci.* 216 (1989), Nr. 3, 343-360. – DOI 10.1016/0039-6028(89)90380-4
- [76] TOUGAARD, Sven: Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy. In: *Surface Interface Analysis* 11 (1988), Nr. 9, 453-472. – DOI 10.1002/sia.740110902
- [77] TOUGAARD, Sven: Inelastic background correction and quantitative surface analysis. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 52 (1990), 243-271. – DOI 10.1016/0368-2048(90)85022-2
- [78] TOUGAARD, S. ; HANSEN, H. S. ; NEUMANN, M.: Test on validity of recent formalism for quantitative XPS/AES. In: *Surf. Sci.* 224 (1991), Nr. 1-2, 125-134. – DOI 10.1016/0039-6028(91)90176-S
- [79] SCHATTKE, Wolfgang (Hrsg.) ; VAN HOVE, Michael A. (Hrsg.): *Solid-State Photoemission and Related Methods - Theory and Experiment*. Wiley-VCH, 2003. – ISBN 3-527-40334-5
- [80] VOIGT, W.: Über Emission und Absorption schichtenweise stetig inhomogener Körper. In: *Annalen der Physik* 344 (1912), Nr. 16, 1381-1407. – DOI 10.1002/andp.19123441616
- [81] OLIVERO, J. ; LONGBOTHUM, R.L.: Empirical fits to the Voigt line width: A brief review. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 17 (1977), Feb., 233-236. – DOI 10.1016/0022-4073(77)90161-3
- [82] THOMPSON, P. ; COX, D. E. ; HASTINGS, J. B.: Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Journal of Applied Crystallography* 20 (1987), Apr, Nr. 2, 79-83. – DOI 10.1107/S0021889887087090
- [83] POWELL, C. J. ; SEAH, M. P.: Precision, accuracy, and uncertainty in quantitative surface analyses by Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. In: *J. Vac. Sci. A* 8 (1990), Mar., Nr. 2, 735-763. – DOI 10.1116/1.576956
- [84] DONIACH, S. ; SUNJIC, M.: Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 3 (1970), February, Nr. 2, 285-291. – DOI 10.1088/0022-3719/3/2/010
- [85] HÜFNER, S. ; WERTHEIM, G. K.: Core-line asymmetries in the x-ray-photoemission spectra of metals. In: *Phys. Rev. B* 11 (1975), Jan, Nr. 2, 678-683. – DOI 10.1103/PhysRevB.11.678

- 
- [86] CITRIN, P. H. ; WERTHEIM, G. K. ; BAER, Y.: Many-Electron Effects in Core-Level X-Ray and Electron Spectroscopies from Na, Mg, and Al. In: *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975), Sep, Nr. 13, 885–888. – DOI 10.1103/PhysRevLett.35.885
- [87] Specs GmbH - Surface Analysis and Computer Technologie: *Specs XR50 X-ray Source Manual v1.5*. 1.5. Januar 2006. – SPECS order number for this manual: 78000132
- [88] Specs GmbH: *Specs Technical Note -Transmission of X-rays through windows*. [www.specs.de](http://www.specs.de). Version: 2007
- [89] RUGULLIES, Andreas: *Polarisations-FTIR-Spektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und SPA-LEED Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasser mit der NaCl(100)-Oberfläche*, Universität Hannover, Dissertation, 1998
- [90] ROY, D. ; TREMBLAY, D.: Design of electron spectrometers. In: *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990), 1621-1674. – DOI 10.1088/0034-4885/53/12/003
- [91] CROSS, Y. M. ; CASTLE, J. E.: The relationship between transmission efficiencies in the FRR and fat modes of an electron spectrometer. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 22 (1981), Nr. 1, 53-60. – DOI 10.1016/0368-2048(81)85004-9
- [92] NÖLLER, H. G. ; POLASCHEGG, H. D. ; SCHILLALIES, H.: A step towards quantitative electron spectroscopy measurements by improved electron optics. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 5 (1974), Nr. 1, 705-723. – DOI 10.1016/0368-2048(74)85047-4
- [93] POLASCHEGG, Hans D.: Spherical analyzer with Pre-Retardation. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 4 (1974), Nr. 1, 63-68. – DOI 10.1007/BF00884154
- [94] RUFFIEUX, P. ; SCHWALLER, P. ; GRÖNING, O. ; SCHLAPBACH, L. ; GRÖNING, P. ; HERD, Q. C. ; FUNNEMANN, D. ; WESTERMANN, J.: Experimental determination of the transmission factor for the Omicron EA125 electron analyzer. In: *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000), Nr. 10, 3634-3639. – DOI 10.1063/1.131379
- [95] Burle Industries Inc.: *Burle Industries Channeltron Electron Multiplier Handbook for Mass Spectrometry Applications*. [www.burle.com](http://www.burle.com). [www.burle.com/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/ChannelBook.pdf](http://www.burle.com/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/ChannelBook.pdf), Abruf: 2007-07-17
- [96] HEMMINGER, Wolfgang F. ; CAMMENGA, Heiko K.: *Methoden der thermischen Analyse*. Springer-Verlag, 1989. – ISBN 3-540-15049-8. – Bib.: CHE 215.2 BM 5175
- [97] LANGMUIR, Irving: The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption. In: *Phys. Rev.* 8 (1916), Aug, Nr. 2, 149-176. – DOI 10.1103/PhysRev.8.149
-

- [98] KING, D.A.: Thermal desorption from metal surfaces: A review. In: *Surface Science* 47 (1975), Nr. 1, 384-402. – DOI 10.1016/0039–6028(75)90302–7
- [99] ERTL, Gerhard: Elementarprozesse an Gas/Metall-Grenzflächen. In: *Angewandte Chemie* 88 (1976), Nr. 13, 423-456. – DOI 10.1002/ange.19760881302
- [100] CHORKENDORFF, I ; NIEMANTSVERDRIET, J. W.: *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH, 2003. – ISBN 3–527–30547–2
- [101] KOLASINSKI, Kurt W.: *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. Wiley, 2002. – ISBN 0–471–49245 0
- [102] DE JONG, A. M. ; NIEMANTSVERDRIET, J. W.: Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures. In: *Surface Science* 233 (1990), Nr. 3, 355-365. – DOI 10.1016/0039–6028(90)90649–S
- [103] REDHEAD, P. A.: Thermal desorption of gases. In: *Vacuum* 12 (1962), Nr. 4, 203-211. – DOI 10.1016/0042–207X(62)90978–8
- [104] LEIST, Ulrich: *Untersuchung zur Adsorption und Photochemie von Wasser an geordneten Eisenoxid-Filmen als Modellsystem von Elementarprozessen der Atmosphärenchemie an Staubpartikeln*, Universität Oldenburg, Dissertation, 2002
- [105] BREITSCHAFTER, Max J.: *Charakterisierung von schwach gebundenen Absorbaten am Beispiel von Stickstoff und Edelgasen auf Ni(111)*, Technische Universität München, Dissertation, 1985
- [106] LÜTH, H.: *Surfaces and Interfaces of Solids*. Springer-Verlag, 1993 (Springer Series in Surface Science 15)
- [107] SCHLICHTING, H. ; MENZEL, D.: High resolution, wide range, thermal desorption spectrometry of rare gas layers: sticking, desorption kinetics, layer growth, phase transitions, and exchange processes. In: *Surface Science* 272 (1992), Nr. 1-3, 27–33. – DOI 10.1016/0039–6028(92)91418–B
- [108] SCHMIDT, Pia K.: *Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Pd(210) -und Ni(210)-Oberfläche.*, FU Berlin, Dissertation, 2002
- [109] PAUL, W. ; STEINWEDEL, H.: *Verfahren zur Trennung bzw. zum getrennten Nachweis von Ionen verschiedener spezifischer Ladung*. Schutzrecht DE944900, 1953
- [110] PAUL, W. ; STEINWEDEL, H.: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. In: *Zeitschrift Naturforschung Teil A* 8 (1953), S. 448–450
- [111] PAUL, W. ; RAETHER, M.: Das elektrische Massenfilter. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 140 (1955), Nr. 3, 262-273. – DOI 10.1007/BF01328923



- [112] PAUL, W. ; REINHARD, H.P. ; ZAHN, U. von: Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 152 (1958), Nr. 2, 143-182. – DOI 10.1007/BF01327353
- [113] PAUL, Wolfgang: Elektromagnetische Kafige für geladene und neutrale Teilchen (Nobel-Vortrag)\*. In: *Angew. Chem* 102 (1990), Nr. 7, 780-789. – DOI 10.1002/ange.19901020709
- [114] Pfeiffer Vacuum GmbH: *Massenspektrometer Katalog PK 0085 PD*. 2005
- [115] DAWSON, P. H.: Energetics of ions in quadrupole fields. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 20 (1976), Sept., Nr. 2-3, 237-245. – DOI 10.1016/0020-7381(76)80152-0
- [116] HESSE, Manfred ; MEIER, Herbert ; ZEEH, Bernd: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 6. überarbeitete Auflage. Thieme, 2002. – ISBN 3-13-576106-1
- [117] PD DR. NÄTHER, Christian: *Internetvorlesung Christian-Albrechts-Universität zu Kiel - Praktische Anwendungen thermischer Analysemethoden*. <http://www.uni-kiel.de/AnorgChemie/therm/therm1.htm>. <http://www.uni-kiel.de/AnorgChemie/therm/therm1.htm>. Version: 1999
- [118] Netzsch-Gerätebau GmbH: *Broschüre - Netzsch DSC 204 F1 Phoenix*. [www.netzsch.com](http://www.netzsch.com)
- [119] KRESSLER, J ; VOGEL, J: *Praktikumsskript "Differentialthermoanalyse" zur Lehrveranstaltung "Physikalische Methoden der Werkstoffcharakterisierung" (Prof. Kreßler)*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Webseite. [matsci.iw.uni-halle.de/Kressler/Lehre/PraktPhysMeth/DSC-3.doc](http://matsci.iw.uni-halle.de/Kressler/Lehre/PraktPhysMeth/DSC-3.doc)
- [120] WELKER, Joachim: *Abbildung - EBiD-Abscheidung von Spikes bei p=konst, Precursor W(CO)<sub>6</sub>*. Universität Oldenburg, Studienarbeit, 2005
- [121] STEWART, R. L.: Insulating Films Formed Under Electron and Ion Bombardment. In: *Phys. Rev.* 45 (1934), Apr, Nr. 7, 488-490. – DOI 10.1103/PhysRev.45.488
- [122] REIMER, Ludwig: *Scanning Electron Microscopy*. 2nd Edition. Springer, 1998. – ISBN 3-540-63976-4
- [123] SCHIFFMANN, K. I.: Investigation of fabrication parameters for the electron-beam-induced deposition of contamination tips used in atomic force microscopy. In: *Nanotechnology* 4 (1993), Nr. 3, 163-169. – DOI 10.1088/0957-4484/4/3/006
- [124] UTKE, I. ; CICOIRA, F. ; JAENCHEN, G. ; HOFFMANN, P. ; SCANDELLA, L. ; DWIR, B. ; KAPON, E. ; LAUB, D. ; BUFFAT, P. ; XANTHOPOULOS, N. u. a.: Focused

- Electron Beam Induced Deposition of High Resolution Magnetic Scanning Probe Tips. In: *MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS* Bd. 706 Warrendale, Pa.; Materials Research Society; 1999, Materials Research Society, 2002
- [125] SILVIS-CIVIDJIAN, N. ; HAGEN, C. W. ; KRUIT, P.: Spatial resolution limits in electron-beam-induced deposition. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 084905, S. 1–12
- [126] SILVIS-CIVIDJIAN, N. ; HAGEN, C. W. ; LEUNISSEN, L. H. A. ; KRUIT, P.: The role of secondary electrons in electron-beam-induced-deposition spatial resolution. In: *Microelectronic Engineering* 61-62 (2002), S. 693–699
- [127] SEILER, H.: Secondary electron emission in the scanning electron microscope. In: *Journal of Applied Physics* 54 (1983), Nr. 11, R1-R18. – DOI 10.1063/1.332840
- [128] WUTZ, Max ; ADAM, Herman ; WALCHER, Wilhelm: *Handbuch der Vakuumtechnik: Theorie und Praxis*. 6., durchgesehene und verbesserte Auflage. Vieweg-Verlag, 1997. – ISBN 3–528–44884–9
- [129] NEUENDORF, Stephanie: *Röntgenphotoelektronenspektroskopische und infrarotspektroskopische Untersuchungen an Platin-Cobalt-Oberflächenlegierungen*, Universität Oldenburg, Dissertation, 2007
- [130] GRESHNYKH, Denis: *Oberflächenspektroskopische Untersuchungen an Platin-Cobalt-Oberflächenlegierungen*, Universität Oldenburg, Diplomarbeit, 2005
- [131] RANDALL, W. F. ; SOWTER, G. A. V.: Mu-metal magnetic shields. In: *J. Sci. Instrum* 15 (1938), 342-344. – DOI 10.1088/0950–7671/15/10/408
- [132] MAGER, A.: Magnetic shields. In: *IEEE Transactions on Magnetism* 6 (1970), Mar, Nr. 1, 67-75. – ISSN 0018–9464
- [133] LEIST, Ulrich ; WINKLER, Alexander: *Carrier device and sample holder system for use under ultra high vacuum*. Schutzrecht EP1411527, Anmelder: Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2004
- [134] LEIST, Ulrich ; WINKLER, Alexander ; BÜSSOW, Jens ; AL-SHAMERY, Katharina: Mobile sample holder applying multiple heating systems with a variable heating and cooling rate. In: *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003), Nov., Nr. 11, 4772-4778. – DOI 10.1063/1.1614413
- [135] NUSTEDT, Ralf: *CAD-Bauteile-Zeichnungen der technischen Werkstätten der Universität Oldenburg*. 2004-2008

- 
- [136] BUCHWALD, Robert: *In Vorbereitung*, Universität Oldenburg, Dissertation, 2011 (vorrassichtlich)
- [137] RIDGWAY, J. W. T. ; HANEMAN, D.: The Diffusion of Iron and Nickel to Silicon Surfaces. In: *physica status solidi (b)* 38 (1970), Nr. 1, K31-K33. – DOI 10.1002/pssb.19700380162
- [138] DOLBAK, AE ; OLSHANETSKY, BZ ; STENIN, SI ; TEYS, SA ; GAVRILOVA, TA: Effect of nickel on clean silicon surfaces: Transport and structure. In: *Surface Science* 218 (1989), Nr. 1, 37–54. – DOI 10.1016/0039–6028(89)90619–5
- [139] MAYER, JT ; LIN, RF ; GARFUNKEL, E.: Surface and bulk diffusion of adsorbed nickel on ultrathin thermally grown silicon dioxide. In: *Surface Science* 265 (1992), Nr. 1-3, 102–110. – DOI 10.1016/0039–6028(92)90491–N
- [140] GERLACH, Frauke: *Anorganische Precursor zur Abscheidung und Strukturierung von Gold*, Universität Oldenburg, Dissertation, 07 2009. – DOI urn:nbn:de:gbv:715–oops–9103
- [141] NEUMEIER, Stefan: *Elektronische Wechselwirkung zwischen Goldcluster-Monolagen durch dünne Siliziumoxid-Schichten*, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2005
- [142] BORNSIDE, DE ; MACOSKO, CW ; SCRIVEN, L.E.: On the modeling of spin coating. In: *Journal of imaging technology* 13 (1987), Nr. 4, S. 122–130
- [143] BERNARD, Romain: *Nanocristaux et nanobâtonnets de CdSe déposés sous ultra-vide sur de surfaces de silicium hydrogénée, diamant hydrogénée et graphite résolues à l'échelle atomique*, Université De Paris-Sud 11 U.F.R Scientifique D'Orsay, Dissertation, 2005
- [144] Parker Hannifin Corporation: *Catalog PND-GV-001/US: Pulse Valves*. <http://www.parker.com/literature/Literature%20Files/pneutronics/Catalogs/PulseValve.pdf>. Version: 2008
- [145] UNWIN, R. ; SCIENTIFIC INSTRUMENT CONSULTANTS: *SPECTRA Windows Version 8.0-A-1*. Software, 1997
- [146] Specs GmbH - Surface Analysis and Computer Technologie: *Specs/Leybold HV-XR 20 (Kat.-Nr. 865925)*. 1990. 1985 - 1990
- [147] CRIST, Vincet B.: Review of XPS Data-Banks. In: *Journal of AES and XPS Reports* 1 (2007), 1-52
- [148] FEULNER, P. ; MENZEL, D.: Simple ways to improve "flash desorption" measurements from single crystal surfaces. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 17 (1980), 662. – DOI 10.1116/1.570537
-

- [149] GERLACH, Frauke: *Anorganische Precursor zur Abscheidung von Goldpartikeln und Aufbereitung des Themas "Heterogene Katalyse" für den Unterricht*, Universität Oldenburg, Staatsexamensarbeit, 2006
- [150] GAGELMANN, Steffen: *Versuche zur Synthes komplexer Nitrate mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*, Universität Oldenburg, Diplomarbeit, 2008
- [151] WICH, Thomas ; NECKE, Mandus ; LUTTERMANN, Tim ; GERLACH, Frauke ; SCHNARS, Hanno ; AL-SHAMERY, Katharina ; FATIKOW, Sergej ; WICKLEDER, Matthias S.: *Robot-based nanostructuring of gold-deposits*. Poster, Center of Interface Science 2006, Oldenburg, 2006
- [152] *Bindungsenergie- und Sensitivitätsfaktor-Datensatz XPS Mg Scofield der Software Spectral Data Processor 4.1 [58]*. Programm, 2004. – XPS-Analyse-Programm
- [153] BEAMSON, G. ; BRIGGS, D.: *High Resolution XPS-Spectra of Organic Polymers, The Scienta ESCA3000 Database*. John Wiley & Sons, 1992. – ISBN 0 471 93592 1
- [154] BÖTTGER, Ingolf: *Kupfer als Katalysator für die Partialoxidation von Methanol*, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2000
- [155] *Bindungsenergie- und Sensitivitätsfaktor-Datensatz XPS Mg Wagner der Software Spectral Data Processor 4.1 [58]*. Programm, 2004. – XPS-Analyse-Programm
- [156] CONNY, J.M. ; POWELL, C.J.: Standard test data for estimating peak parameter errors in x-ray photoelectron spectroscopy: II. Peak intensitie. In: *Surface and Interface Analysis* 29 (2000), Nr. 7, S. 444–459. – DOI 10.1002/1096–9918(200007)29:7<444::AID–SIA888>3.0.CO;2–M
- [157] GUNTER, P.L.J. ; NIEMANTSVERDRIET, J.W.: Thickness determination of uniform overlayers on rough substrates by angle-dependent XPS. In: *Applied Surface Science* 89 (1995), Nr. 1, S. 69–76. – DOI doi:10.1016/0169–4332(95)00014–3
- [158] ZALM, PC: Overlayer corrections in XPS. In: *Surface and Interface Analysis* 26 (1998), Nr. 5, S. 352–358. – DOI 10.1002/(SICI)1096–9918(19980501)26:5<352::AID–SIA378>3.0.CO;2–L
- [159] EVANS, S.: Correction for the effects of adventitious carbon overlayers in quantitative XPS analysis. In: *Surface and Interface Analysis* 25 (1997), Nr. 12, S. 924–930. – DOI 10.1002/(SICI)1096–9918(199711)25:12<924::AID–SIA317>3.0.CO;2–2
- [160] BRIZZOLARA, R.A. ; BEARD, B.C.: Substrate photoelectron enhancement of carbonaceous overlayer Auger emission: effect of the substrate on carbon overlayer thickness determination in XPS. In: *Surface and Interface Analysis* 27 (1999), Nr. 8, 716–727

- [161] GUNTER, P.L.J. ; GIJZEMAN, O.L.J. ; NIEMANTSVERDRIET, J.W.: Surface roughness effects in quantitative XPS: magic angle for determining overlayer thickness. In: *Applied Surface Science* 115 (1997), Nr. 4, S. 342–346. – DOI 10.1016/S0169–4332(97)00007–X
- [162] BIENER, Monika M. ; BIENER, Juergen ; FRIEND, Cynthia M.: Enhanced transient reactivity of an O-sputtered Au(111) surface. In: *Surface Science* 590 (2005), Nr. 2-3, L259 - L265. – DOI 10.1016/j.susc.2005.06.003. – ISSN 0039–6028. – To be submitted.
- [163] SANDY, A. R. ; MOCHRIE, S. G. J. ; ZEHNER, D. M. ; HUANG, K. G. ; GIBBS, Doon: Structure and phases of the Au(111) surface: X-ray-scattering measurements. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), Feb, Nr. 6, S. 4667–4687. – DOI 10.1103/PhysRevB.43.4667
- [164] CRIST, B. V.: *Demo Version PDF Handbook of Monochromatic XPS-Spectra - Vol. 1 - The Elements and Native Oxides*. XPS International Inc., 1999
- [165] SCHNARS, Hanno: *Abscheidung und Zersetzung von Selten-Erd-Oxid-Precursoren auf der H-terminierten Si(111) und der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche*, Universität Oldenburg, Dissertation, 2009
- [166] HOLLEMAN, Anton F. (Hrsg.) ; WIBERG, Egon (Hrsg.) ; WIBERG, Nils (Hrsg.): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Holleman - Wiberg*. 34. (101 Auflage). Walter de Gruyter, 1995. – ISBN 3–11–012641–9
- [167] HIMPSEL, F. J. ; HOLLINGER, G. ; POLLAK, R. A.: Determination of the Fermi-level pinning position at Si(111) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), Nr. 12, 7014-7018. – DOI 10.1103/PhysRevB.28.7014
- [168] PAPAARAZZO, E.: X-ray photo-emission and Auger spectra of damage induced by Ar<sup>+</sup>-ion etching at SiO<sub>2</sub> surfaces. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 20 (1987), 1091-1094. – DOI 10.1088/0022–3727/20/8/022
- [169] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 12. Auflage. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 1999
- [170] SCHULZE, M. ; REISSNER, R. ; BOLWIN, K. ; KUCH, W.: Interaction of water with clean and oxygen precovered nickel surfaces. In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 353 (1995), Nr. 5, 661-665. – DOI 10.1007/BF00321345
- [171] GIMZEWSKI, J. K. ; AFFROSSMAN, S. ; GIBSON, M. T. ; WATSON, L. M. ; FABIAN, D. J.: Oxidation of scandium by oxygen and water studied by XPS. In: *Surface Science* 80 (1979), 298 - 305. – DOI 10.1016/0039–6028(79)90690–3. – ISSN 0039–6028
- [172] *Kapitel Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. In: CRIST, B. V.: *PDF Handbook of Monochromatic XPS-Spectra - Vol. Two - Commercially Pure Binary Oxides*. XPS International, 2005, 75-83

- [173] PARK, Y.O. ; MASEL, R.I. ; STOLT, Kaj: An XPS study of carbon monoxide and nitric oxide adsorption on platinum (410): Unusual dissociation activity. In: *Surface Science* 131 (1983), Nr. 1, L385 - L389. – DOI 10.1016/0039–6028(83)90113–9. – ISSN 0039–6028
- [174] KAUFMANN, R. ; KLEWE-NEBENIUS, H. ; MOERS, H. ; PFENNIG, G. ; JENETT, H. ; ACHE, HJ: XPS studies of the thermal behavior of passivated Zircaloy-4 surfaces. In: *Surface and Interface Analysis* 11 (1988), Nr. 10, 502–509. – DOI 10.1002/sia.740111003
- [175] MOLODTSOV, S. L. ; LAUBSCHAT, C. ; KAINDL, G. ; SHIKIN, A. M. ; ADAMCHUK, V. K.: Formation and chemical structure of the Au/Si(111) interface. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), Oct, Nr. 16, 8850-8857. – DOI 10.1103/PhysRevB.44.8850
- [176] PIREAUX, JJ ; CHTAÏB, M. ; DELRUE, JP ; THIRY, PA ; LIEHR, M. ; CAUDANO, R.: Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces I. Substrate impurity effects on molecular oxygen adsorption in ultra high vacuum. In: *Surface Science* 141 (1984), Nr. 1, 211–220. – DOI 10.1016/0039–6028(84)90206–1
- [177] SUNDARAVEL, B. ; SEKAR, K. ; KURI, G. ; SATYAM, PV ; DEV, BN ; BERA, S. ; NARASIMHAN, SV ; CHAKRABORTY, P. ; CACCAVALE, F.: XPS and SIMS analysis of gold silicide grown on a bromine passivated Si(111) substrate. In: *Applied Surface Science* 137 (1999), Nr. 1-4, 103–112. – DOI 10.1016/S0169–4332(98)00378–X. – ISSN 0169–4332
- [178] SEKAR, K. ; KURI, G. ; SATYAM, P. V. ; SUNDARAVEL, B. ; MAHAPATRA, D. P. ; DEV, B. N.: Shape transition in the epitaxial growth of gold silicide in Au thin films on Si(111). In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), May, Nr. 20, S. 14330–14336. – DOI 10.1103/PhysRevB.51.14330
- [179] SEKAR, K ; SATYAM, P. V. ; KURI, G. ; MAHAPATRA, D. P. ; DEV, B. N.: An RBS study of interdiffusion across a brominated Si(111)/Cu interface with and without a barrier layer. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 73 (1993), Nr. 1, 63 - 70. – DOI 10.1016/0168–583X(93)96054–G. – ISSN 0168–583X
- [180] NAKAHARA, T. ; OHKURA, S. ; SHOJI, F. ; HANAWA, T. ; OURA, K.: RBS/Channeling Study on the Annealing Behavior of Cu Thin Films on Si (100) and(111) Substrates. In: *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 45 (1990), Nr. 1-4, 467-470. – DOI 10.1016/0168–583X(90)90877–W
- [181] RITCHIE, R. H.: Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. In: *Phys. Rev.* 106 (1957), Jun, Nr. 5, S. 874–881. – DOI 10.1103/PhysRev.106.874

- 
- [182] LEIRO, J. ; MINNI, E. ; SUONINEN, E.: Study of plasmon structure in XPS spectra of silver and gold. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 13 (1983), Nr. 1, 215. – DOI 10.1088/0305-4608/13/1/024
- [183] BALTZ, R.V.: Plasmons and surface plasmons in bulk metals, metallic clusters, and metallic heterostructures. In: *Nato ASI Series B Physics* 356 (1997), S. 303–338
- [184] ECONOMOU, E. N.: Surface Plasmons in Thin Films. In: *Phys. Rev.* 182 (1969), Jun, Nr. 2, S. 539–554. – DOI 10.1103/PhysRev.182.539
- [185] TANEJA, Praveen ; AYYUB, Pushan ; CHANDRA, Ramesh: Size dependence of the optical spectrum in nanocrystalline silver. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), May, Nr. 24, S. 245412. – DOI 10.1103/PhysRevB.65.245412
- [186] VASA, Parinda: *Persönliche Kommunikation mit Dr. Parinda Vasa, AG Ultraschnelle Nano-Optik, Institut für Physik, Universität Oldenburg.* 2010
- [187] POLITANO, A. ; FORMOSO, V. ; CHIARELLO, G.: Dispersion and damping of gold surface plasmon. In: *Plasmonics* 3 (2008), Nr. 4, S. 165–170
- [188] POLITANO, A. ; CHIARELLO, G.: Electronic properties of gold thin films studied by electron energy loss spectroscopy. In: *Gold Bulletin* 42 (2009), Sept., Nr. 3, S. 195–200
- [189] POLITANO, A. ; FORMOSO, V. ; CHIARELLO, G.: Annealing effects on the plasmonic excitations of metal/metal interfaces. In: *Applied Surface Science* 255 (2009), Nr. 11, S. 6038–6042. – DOI 10.1016/j.apsusc.2009.01.062
- [190] CROS, A. ; SAOUDI, R. ; HOLLINGER, G. ; HEWETT, C. A. ; LAU, S. S.: An x-ray photoemission spectroscopy investigation of oxides grown on Au[sub x]Si[sub 1 - x] layers. In: *Journal of Applied Physics* 67 (1990), Nr. 4, 1826-1830. – DOI 10.1063/1.345610
- [191] SARKAR, D. K. ; BERA, Santanu ; DHARA, S. ; NAIR, K. G. M. ; NARASIMHAN, S. V. ; CHOWDHURY, S.: XPS studies on silicide formation in ion beam irradiated Au/Si system. In: *Applied Surface Science* 120 (1997), Nr. 1-2, 159 - 164. – DOI 10.1016/S0169-4332(97)00235-3. – ISSN 0169-4332
- [192] MAUCH, Irene: *Ballistischen Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM) an Au/Si und Au/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si-Strukturen*, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2007
- [193] AL-SHAMERY, K. ; WICKLEDER, Matthias S. ; WICH, Th. ; NECKE, M. ; GERLACH, F. ; LUTTERMANN, T. ; GAGELMANN, S.: *Persönliche Mitteilungen im Rahmen des DFG-Projektes "FA 347-2-1"*
-



- [194] DANIELS, Farrington ; BRIGHT, Arthur C.: Pressure Measurements of Corrosive Gases. the Vapor Pressure of Nitrogen Pentoxide. In: *Journal of the American Chemical Society* 42 (1920), Nr. 6, 1131-1141. – DOI 10.1021/ja01451a008
- [195] BÜCHNER, Oliver ; WICKLEDER, Matthias S.: (NO<sub>2</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: Synthese, Struktur und thermischer Abbau (Poster). In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004), 1714. – DOI 10.1002/zaac.200470046
- [196] BÜCHNER, Oliver ; WICKLEDER, Matthias S.: Tetranitratogoldsäure, (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O: Synthese, Kristallstruktur und thermisches Verhalten des ersten sauren Nitrates des Goldes. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004), 1079 - 1083. – DOI 10.1002/zaac.200400092
- [197] WICKLEDER, Matthias. S. ; BÜCHNER, Oliver ; GERLACH, Frauke ; NECKE, Mandus ; AL-SHAMERY, Katharina ; WICH, Thomas ; LUTTERMANN, Tim: Synthesis, characterization and electron beam assisted decomposition of (NO<sub>2</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. In: *Chem. Mater.* 20 (2008), Nr. 16, 5181-5185. – DOI 10.1021/cm800066r
- [198] JOHNSTON, H.S. ; GRAHAM, R.: Photochemistry of NO<sub>x</sub> and HNO<sub>x</sub> compounds. In: *Canadian Journal of Chemistry* 52 (1974), Nr. 8, 1415–1423
- [199] O'CONNOR, C.S.S. ; JONES, N.C. ; O'NEALE, K. ; PRICE, S.D.: Electron-impact ionization of dinitrogen pentoxide. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 154 (1996), Nr. 3, S. 203–211
- [200] WANGBERG, I. ; ETZKORN, T. ; BARNES, I. ; PLATT, U. ; BECKER, K. H.: Absolute Determination of the Temperature Behavior of the NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub> <-> N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Equilibrium. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997), Nr. 50, 9694-9698. – DOI 10.1021/jp972203o
- [201] CANTRELL, Christopher A. ; SHETTER, Richard E. ; CALVERT, Jack G. ; TYNDALL, Geoffrey S. ; ORLANDO, John J.: Measurement of rate coefficients for the unimolecular decomposition of dinitrogen pentoxide. In: *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993), Nr. 36, 9141-9148. – DOI 10.1021/j100138a013
- [202] ADDISON, C.C.: Dinitrogen tetroxide, nitric acid, and their mixtures as media for inorganic reactions. In: *Chem. Rev* 80 (1980), Nr. 1, 21-39. – DOI 10.1021/cr60323a002
- [203] CICMAN, P. ; BUCHANAN, GA ; MARSTON, G. ; GULEJOVÁ, B. ; SKALNÝ, JD ; MASON, NJ ; SCHEIER, P. ; MÄRK, TD: Dissociative electron attachment to dinitrogen pentoxide, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In: *The Journal of Chemical Physics* 121 (2004), Nr. 20, 9891-9897. – DOI 10.1063/1.1806822

- [204] O'CONNOR, C.S.S. ; JONES, N.C. ; PRICE, S.D.: The formation and dissociation of the dinitrogen pentoxide dication. In: *Chemical Physics* 214 (1997), Nr. 1, 131–141. – DOI 10.1016/S0301-0104(96)00294-7. – ISSN 0301-0104
- [205] ABEDI, A. ; CICMAN, P. ; COUPIER, B. ; GULEJOVÁ, B. ; BUCHANAN, G. A. ; MARSTON, G. ; MASON, N. J. ; SCHEIER, P. ; MÄRK, T. D.: Dissociative electron impact ionization of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 232 (2004), Nr. 2, 147 - 150. – DOI 10.1016/j.ijms.2003.12.006. – ISSN 1387-3806
- [206] DICKINSON, T. ; POVEY, A.F. ; SHERWOOD, P.M.A.: X-ray photoelectron spectroscopic studies of oxide films on platinum and gold electrodes. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 71 (1975), S. 298–311
- [207] KOSLOWSKI, B. ; BOYEN, H.-G. ; WILDEROTTER, C. ; KÄSTLE, G. ; ZIEMANN, P. ; WAHRENBERG, R. ; OELHAFEN, P.: Oxidation of preferentially (111)-oriented Au films in an oxygen plasma investigated by scanning tunneling microscopy and photoelectron spectroscopy. In: *Surface Science* 475 (2001), Nr. 1-3, 1-10. – DOI 10.1016/S0039-6028(00)00986-9
- [208] BOYEN, H.G. ; KÄSTLE, G. ; WEIGL, F. ; KOSLOWSKI, B. ; DIETRICH, C. ; ZIEMANN, P. ; SPATZ, J. P. ; RIETHMÜLLER, S. ; HARTMANN, C. ; MÖLLER, M. ; SCHMID, G. ; GARNIER, M. G. ; OELHAFEN, P.: Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters. In: *Science* 297 (2002), Nr. 5586, 1533-1536. – DOI 10.1126/science.1076248
- [209] MATSUMOTO, T. ; NICKUT, P. ; TSUNOYAMA, H. ; WATANABE, K. ; TSUKUDA, T. ; AL-SHAMERY, K. ; MATSUMOTO, Y.: Thermal and photochemical reactivity of oxygen atoms on gold nanocluster surfaces. In: *Surface Science* 601 (2007), Nr. 22, 5226-5231. – DOI 10.1016/j.susc.2007.04.206
- [210] FU, Qi ; SALTSBURG, Howard ; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, Maria: Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts. In: *Science* 301 (2003), Nr. 5635, 935-938. – DOI 10.1126/science.1085721
- [211] LI, X.Z. ; LI, F.B.: Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts towards Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment. In: *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), S. 2381–2387. – DOI 10.1021/es001752w
- [212] DICKINSON, T. ; POVEY, A. F. ; SHERWOOD, P. M. A.: Differential sample charging in ESCA. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2 (1973), Nr. 4, 441-447. – DOI 10.1016/0368-2048(73)80034-9. – ISSN 0368-2048
- [213] WICH, Thomas ; AL-SHAMERY, Katharina ; LUTTERMANN, Tim ; WICKLEDER, Matthias S. ; GERLACH, Frauke ; NECKE, Mandus ; SCHNARS, Hanno ; BÜCHNER,

- Oliver: *Elektronengestütztes additives Strukturierungsverfahren zur direkten Abscheidung von Metallen*. Schutzrecht DE102007018845, Internat. Patent PCT/EP2008/053809, Anmelder: Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2007
- [214] WICH, T. ; LUTTERMANN, T. ; NECKE, M. ; AL-SHAMERY, K. ; GERLACH, F. ; WICKLEDER, M.: *Development of a Liquid Precursor an a Deposition Process for Carbon and Chlorine Free Direct Writing of Gold*. Poster, 2008
- [215] WICH, Th. ; LUTTERMANN, T.: *Persönliche Kommunikation*
- [216] STILLER, Andreas: Prozessorgeflüster. In: *c't - magazin für computer technik* 7 (2008), S. 18
- [217] STILLER, Andreas: Prozessorgeflüster. In: *c't - magazin für computer technik* 21 (2008), Sep., S. 18
- [218] STILLER, Andreas: Prozessorgeflüster. In: *c't - magazin für computer technik* 23 (2008), Okt., S. 20
- [219] STILLER, Andreas: Quadriegen zum Quadrat - AMDs verbesserter Opteron der dritten generation (Shanghai). In: *c't - magazin für computer technik* 25 (2008), Nov, S. 24–26
- [220] WINDECK, Christof: Prozessorgeflüster. In: *c't - magazin für computer technik* 25 (2008), Nov., S. 18–19
- [221] WINDECK, Christof: Turbo-Ablösung, Kombinierer. In: *c't - magazin für computer technik* 2 (2010), S. 90–93
- [222] *Konstruktionszeichnungen im AK Al-Shamery der Universität Oldenburg*
- [223] Varian Vacuum Technologies: *SH-110 Dry Scroll Vacuum Pump Instruction Manual (Manual No. 699904311)*. Revision A. 2005
- [224] Pfeiffer Vacuum GmbH: *Betriebsanleitung QMS 200 Quadrupol-Massenspektrometer Prisma<sup>TM</sup> (BG 805 201 BD)*
- [225] Pfeiffer Vacuum GmbH: *Betriebsanleitung Analysatoren QMA 4x0 (BG 805 983 BD)*
- [226] OCI Vacuum Microengineering: *Instruction Manual - Back Display LEED-AUGER Optics and Power Supply*. 1999
- [227] Varian Vacuum Technologies: *TriScroll 300 Series Dry Scroll Betriebshandbuch (Manual No. 699904265)*. Revision N. 2005
- [228] STÖVER, Jörg: *Plasmaätzverfahren zur Präparation neuartiger Modellkatalysatoren*, Universität Oldenburg, Diplomarbeit, 2008

- [229] NICKUT, Patricia: *Herstellung und Plasmabehandlung von mesoskopisch geordneten, monodispersen, alkanthiolstabilisierten Goldkolloiden als neuartiger Ansatz für die Modellkatalyse*, Universität Oldenburg, Dissertation, 04 2007
- [230] GEHL, B. ; LEIST, U. ; ALEKSANDROVIC, V. ; NICKUT, P. ; ZIELASEK, V. ; WELLER, H. ; AL-SHAMERY, K. ; BÄUMER, M.: Design of a UHV-compatible rf plasma source and its application to self-assembled layers of CoPt<sub>3</sub> nanoparticles. In: *Review of Scientific Instruments* 77 (2006), Nr. 8, 083902. – DOI 10.1063/1.2336192
- [231] STÖVER, J. ; FENSKE, D. ; BORCHERT, H. ; KEHRES, J. ; KOLNY-OLESIK, J. ; PARISI, J. ; BÄUMER, M. ; AL-SHAMERY, K.: Synthesis and Plasma Treatment of Colloidal Pt Nanoparticles for Catalytic Applications. In: *International Meeting on New Materials in Interface Science II, NanoSYD/MCI Sonderborg (Denmark)*, 2008
- [232] POWELL, C.J.: Energy Calibration of X-ray Photoelectron Spectrometers: Results of an Inter-laboratory Comparison to Evaluate a Proposed Calibration Procedure. In: *Surface and Interface Analysis* 23 (1995), Nr. 3, S. 121–132. – DOI 10.1002/sia.740230302
- [233] SEAH, M. P. ; SMITH, G. C. ; ANTHONY, M. T.: AES: Energy calibration of electron spectrometers. I - an absolute, traceable energy calibration and the provision of atomic reference line energies. In: *Surface and Interface Analysis* 15 (1990), Nr. 5, 293-308. – DOI 10.1002/sia.740150503
- [234] SEAH, M. P. ; GILMORE, I. S. ; SPENCER, S. J.: XPS: binding energy calibration of electron spectrometers 4 - assessment of effects for different x-ray sources, analyser resolutions, angles of emission and overall uncertainties. In: *Surface and Interface Analysis* 26 (1998), Nr. 9, 617-641. – DOI 10.1002/(SICI)1096-9918(199808)26:9<617::AID-SIA407>3.0.CO;2-V
- [235] SEAH, M. P. ; GILMORE, I. S. ; BEAMSON, G.: XPS: binding energy calibration of electron spectrometers 5 - re-evaluation of the reference energies. In: *Surface and Interface Analysis* 26 (1998), Nr. 9, 642-649. – DOI 10.1002/(SICI)1096-9918(199808)26:9<642::AID-SIA408>3.0.CO;2-3
- [236] MOULDER, John F. ; STICKLE, William F. ; SOBOL, Peter E. ; BOMBEN, Kenneth D. ; CHASTAIN, Jill (Hrsg.): *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [237] CRIST, B. V.: *PDF Handbook of Monochromatic XPS-Spectra - Vol. 1 - The Elements and Native Oxides - Demo Version for Ag<sup>0</sup>, Ar<sup>0</sup>, As<sup>0</sup>, Au<sup>0</sup> and B<sup>0</sup>*. XPS International Inc., 1997

- [238] KUHN, M. ; SAMMYNAIKEN, R. ; SHAM, T. K.: Electronic structure of Au–Ta alloys: An X-ray spectroscopy study. In: *Physica B: Condensed Matter* 252 (1998), Nr. 1-2, 114-126. – DOI 10.1016/S0921–4526(97)00773–4
- [239] Netzsch GmbH: *Netzsch Herstellerzertifikat Kalibrierset kaltverschweißte Aluminium-Tiegel für DSC 200/204*. 1999
- [240] HILL, J. O.: *For better Thermal Analysis and Calorimetry*,. ICTA Edition III, 1991
- [241] Norm DIN 51007 1994. *Thermische Analyse; Differenzthermoanalyse*
- [242] National Bureau of Standards Publication: *NBS-ICTA Standard Reference Material 758 - DTA Temperature Standards (125-435°C)*. <http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/archived%5Fcertificates/758.pdf>. Version: 1972
- [243] National Bureau of Standards Publication: *NBS-ICTA Standard Reference Material 759 - DTA Temperature Standards (295-672°C)*. <http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/archived%5Fcertificates/759.pdf>. Version: 1972
- [244] SARMA, D. D. ; RAO, C. N. R.: XPES studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 20 (1980), Nr. 1, 25-45. – DOI 10.1016/0368–2048(80)85003–1. – ISSN 0368–2048

# KAPITEL A.:

## Anhang

### A.1. UHV-Anlage - Komponenten

#### A.1.1. Sektion-Hauptrezipient

Abb. A.1 zeigt eine Konstruktionszeichnung des in V4A-Stahl gefertigten Hauptrezipienten der in Abschnitt 3.1 beschriebenen UHV-Anlage in verschiedenen Ansichten. Die entsprechend an den Öffnungen montierten Komponenten sind in der Abbildung notiert. Die Öffnungen münden jeweils auf einen CF(*Conflat*)-Vakuum-Flanschanschluss: 150 mm durchmessende Öffnungen auf CF-150-Anschlüsse, 100 mm auf CF-100-Anschlüsse, 66 mm auf CF-63-Anschlüsse und die 38 mm durchmessenden Öffnungen auf CF-40<sup>\*1</sup>-Anschlüsse. Im Folgenden sind die Komponenten des Hauptrezipienten kurz erläutert.

##### A.1.1.1. Druckmessung

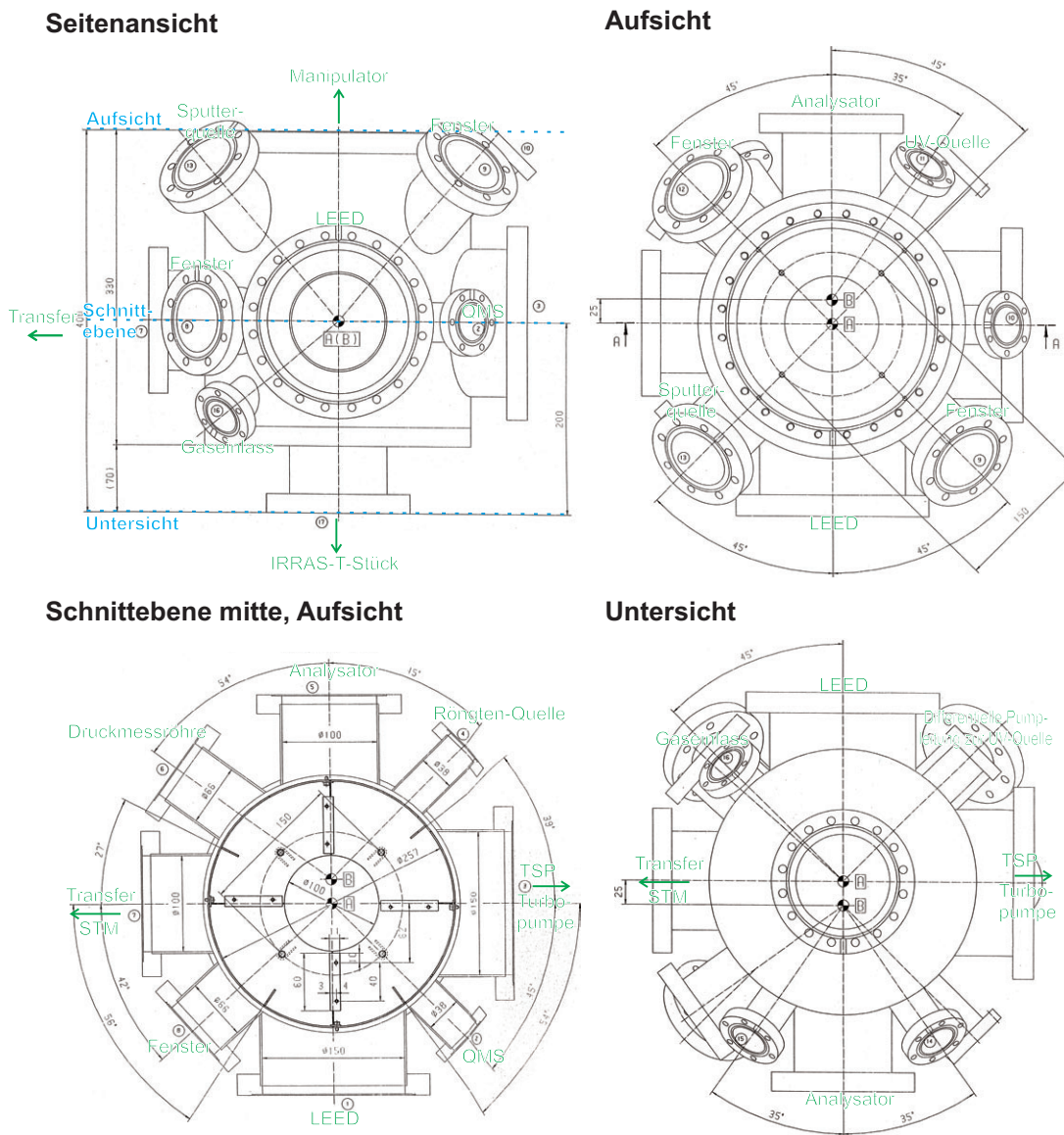
Die Druckmessung erfolgt über eine Kaltkathoden-Druckmessröhre der Fa. Pfeiffer Vacuum (IKR-270). Die Druckmessröhre sitzt im Winkel zwischen dem Energie-Analysator und der Transferlinie (siehe Abb. 3.2 bzw. A.2) in der Analyseebene.

##### Druckmessung

Hersteller:	Pfeiffer Vacuum
Typ:	Kaltkathoden-Druckmessröhre
Bezeichnung:	Compact Cold Cathode Gauge
Modell:	IKR270
Messbereich:	bis $5 \cdot 10^{-11}$
Anzeigeelektronik:	MaxiGauge TPG 256 A

---

\*1 Flanschanschluss dieser Größe werden je nach Hersteller als CF-35, CF-38 oder CF-40 bezeichnet



**Abbildung A.1.:** Konstruktionszeichnung des Rezipienten aus verschiedenen Ansichten, *links oben:* Seitenansicht; *rechts oben:* Aufsicht; *links unten:* Aufsicht Schnittebene; *rechts unten:* Untersicht. Die entsprechend an den Zugängen zum Rezipienten montierten Komponenten sind notiert. Die Bemaßungsangaben sind in mm. (nach [222])

### A.1.1.2. Vakuumherzeugung

Die Vakuumherzeugung im Hauptrezipienten erfolgt hauptsächlich über eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU 521) mit einer Scroll-Vorpumpe (Varian SH-110). Die Scroll-Vorpumpe dient zudem zur differentiellen Pumpung der Drehdurchführung des Manipulators (VG-Scienta Omniax). Zur Unterstützung im niedrigen Druckbereich dient bei Bedarf eine Titan-Sublimationspumpe (Physical Electronics TSP). Letztere kann zusätzlich mit flüssigem Stickstoff gekühlt



werden (Kryopumpe). Des Weiteren können ionisierbare Gase im niedrigen Druckbereich bei geöffnetem Plattenventil (VAT) zur Sektion-Rastertunnelmikroskop durch die dort befindliche Ionen-Getter-Pumpe (Physical Electronics IGP) entfernt werden. Für Wartungsarbeiten bzw. zum schwingungslosen Betrieb bei STM-Messungen mit atomarer Auflösung ist zwischen der TSP und der Turbomolekularpumpe des Hauptrezipienten ein weiteres Plattenventil (VAT) angeordnet (vgl. Abb. 3.2). Die Analysesektion (Hauptrezipient + Sektion-Rastertunnelmikroskop) kann ausschließlich durch die Getterpumpen (TSP, IGP) gepumpt werden.

### Vorpumpe

Hersteller:	Varian
Typ:	trockenlaufende Scroll-Vakuum-Pumpe
Modell:	SH-110
Enddruck:	$6,6 \cdot 10^{-2}$ hPa [223]
Saugvermögen:	90 l/min. [223]
Besonderes:	eingebautes Stromausfallventil

### Titansublimationspumpe

Hersteller:	Physical Electronics
Elektronik:	Digitel MPS (Multiple-Pump-Control), TSP/NEC-Control-Unit
Betrieb:	bei Bedarf, Dauer 90 s, Intervall 480 min
Strom:	~45 A

### Turbomolekularpumpe

Hersteller:	Pfeiffer Vacuum
Typ:	TMU 521 P
Elektronik:	TC 600
Steuerung:	DCU 300
Zubehör:	Belüftungsventil TVF 005 Heizmanschette
Kühlung:	Prozesswasser

#### A.1.1.3. Photoelektronenspektroskopie

Abb. A.2 zeigt den Aufbau der Komponenten der Photoelektronenspektroskopie an der UHV-Anlage. Der Analysator, die Röntgen-Röhre und die He-UV-Quelle sind starr mit dem Rezipienten verbunden. Röntgen-Quelle und Analysator befinden sich dabei in Analyseebene parallel zur Bodenebene im  $45^\circ$  Winkel zueinander (vgl. Abb. A.1 und A.2) und sind auf einen gemeinsamen Messpunkt B im Analyserraum im Fokuspunkt des Analysators ausgerichtet (Abb. A.1, Punkt B). Die He-UV-Quelle (Leybold) ist an einem Flansch oberhalb der Analyseebene montiert, orthogonal zur Analyseebene im  $35^\circ$  Winkel zum Analysator. Sie zeigt auf denselben Messpunkt B (Abb. A.1 und A.2).

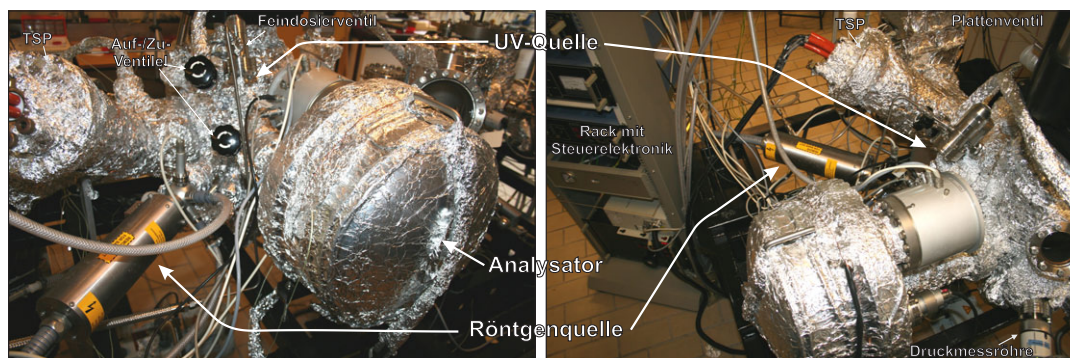


Abbildung A.2.: Photoelektronenspektroskopie-Komponenten an der UHV-Anlage.

Die Röntgen-Röhre (Specs XR-50) ist frischwassergekühlt und verfügt neben der hochspannungsführenden Anodenkühlung zudem über eine separate Kopfkühlung. Die Überwachung des Wasserflusses erfolgt über einen Druck- und Flusswächter (Specs CCX-50), der minimale Wasserfluss im Betrieb liegt bei 2,8 Litern pro Minute. Die He-UV-Quelle verfügt über eine Heliumzufuhr (Helium 5.0), welche über ein Feindosierventil (Varian 9515106) eingestellt wird. Im Betrieb wird der Raum des He-UV-Plasmas zweistufig differentiell (siehe Abb. A.2: Auf-Zu-Ventile) gepumpt. Eine Übersicht der üblicherweise gewählten Parameter bei XPS-Analysen gibt Abschnitt 3.3.2.

### Röntgen-Quelle

Röntgen-Quelle:	<b>Specs XR50</b> [146]
Typ:	wassergekühlte Mg/Al-Doppelanoden-Röntgen-Quelle
Ansterelektronik:	Leybold-Heraeus Emission Regulation X-Ray PS-XR 20 (Nr. 865 920) mit Leybold-Heraeus High Voltage Supply HV-XR 20 (Nr. 865 925) und Specs CCX 50 Cooling Control Unit
Anodenmaterial:	Mg/Al-Oberflächen auf versilberter Kupfer-Anode [146]
Kathode:	Wolfram-Spiralen, Leistung max. 30W [146]
Beschleunigungsspannung:	max. 15kV (bei 0 bis 40 mA) [146]
Dauerleistung Anode:	Al 400W, Mg 300W [146]
Kühlung:	Wasser, 15-22°C, 3,5 bis 5 bar, >2,5 l/min Anodenkühlung, ~1 l/min Kopfkühlung [146]
Aluminiumfensterdicke:	2 $\mu\text{m}$ [146]
normaler Probenabstand:	15 mm [146]

### UV-Quelle

UV-Quelle:	Leybold-Heraeus He-UV-Quelle
Ansterelektronik:	Leybold-Heraeus UV-Source 865940
Gasdosierung:	zweistufig, differentiell gepumpt über die Schleuse
Dosierventile:	2× Varian 9515106 Feindosierventil

**Analysator**

Analysator:	<b>Leybold-Heraeus EA-10P</b> (OmniVac)
Typ:	Halbkugelanalysator mit SEV
Ansteuerelektronik:	Leybold-Heraeus PS- SEV 10 (Nr. 865 976) Sekundärelektronenvervielfacher, Leybold-Heraeus Electron Energy Analyser Power Supply (Nr.865 905), Leybold-Heraeus Multiplier Supply (Nr. 865 976)
Spektrenaufzeichnung:	PC-gestützt, Software Spectra 8.0-A-1 von R. Unwin [145]

**A.1.1.4. Temperaturmessung/-regelung**

Die Temperaturregelung erfolgt über das Filament des beschriebenen Probenhalter-Systems (siehe Abschnitt 3.1.2) mit zuschaltbarer Elektronenstoßheizung über eine Steuerelektronik (Bestec). Die Temperaturmessung findet mit dem Typ-K-Thermoelement auf dem Probenhalter über das Eurotherm-2408-Modul der Bestec-Steuerelektronik statt. Die Kontaktierung des Filaments und der Temperaturmessung bzw. Probenmassen wird über Durchführungen am Manipulator sowie mit Kapton isolierten Kabeln im UHV entlang des mit flüssigem Stickstoff kühlbaren sog. Kühlfingers realisiert. Die Kontaktierung der Probe ist Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Rechnergesteuert konnte die Temperatur über die Software Eurotherm I-Tools ausgelesen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Temperaturmessung mit einem Pyrometer erweitert. Die Temperaturmessung mit dem Pyrometer erfolgte durch das Borsilikat-Glas-Fenster (CF63) zwischen Transferlinie und LEED in der Analyseebene des Hauptrezipienten (siehe Abb. A.1). Für eine ausreichend genaue Temperaturmessung auf der (10×8 mm) großen Probenoberfläche wurde eine Halteeinrichtung in Zusammenarbeit mit den Werkstätten der Universität gefertigt. Der mit dem Pyrometer gelieferte Kugelgelenk-Montagefuß wurde dazu auf eine Schraub-Klemmvorrichtung (Aluminium) passend zum Rahmen der UHV-Anlagen des AK montiert.

**Filamentsteuerung/-regelung**

Hersteller:	<b>BesTec</b>
Seriennummer:	ESH02116002
Temperaturregelungseinheit:	Eurotherm 2408
Steuerungssoftware:	Eurotherm iTools Version 5.64 (Build 5.64.0861)
Thermoelement:	Typ K

## Pyrometer

Hersteller:	<b>Sensortherm</b>
Modell:	Metis II MS09
Typ:	MS09 0550 1400 112 130
Messbereich:	550 - 1400°C
Optische Ausrichtung:	Laser-Messfeldmarkierung
Ausgangssignal:	RS232
Software:	SensorWin
Zubehör:	fokussierbares Objektiv, Kugelgelenk-Montagefuß

### A.1.1.5. Probenpositionierung

Die Probenpositionierung erfolgt über einen Omniax Manipulator. In diesem ist der Kühlfinger montiert. Die xy-Ebene liegt waagrecht zur Bodenebene, die z-Richtung senkrecht zur Bodenebene. Die mögliche Rotation  $\theta$  erfolgt um die z-Richtung. Die Positionseinstellung erfolgt manuell, die Höheneinstellung kann zudem elektrisch unterstützt erfolgen (siehe folgender Abschnitt).

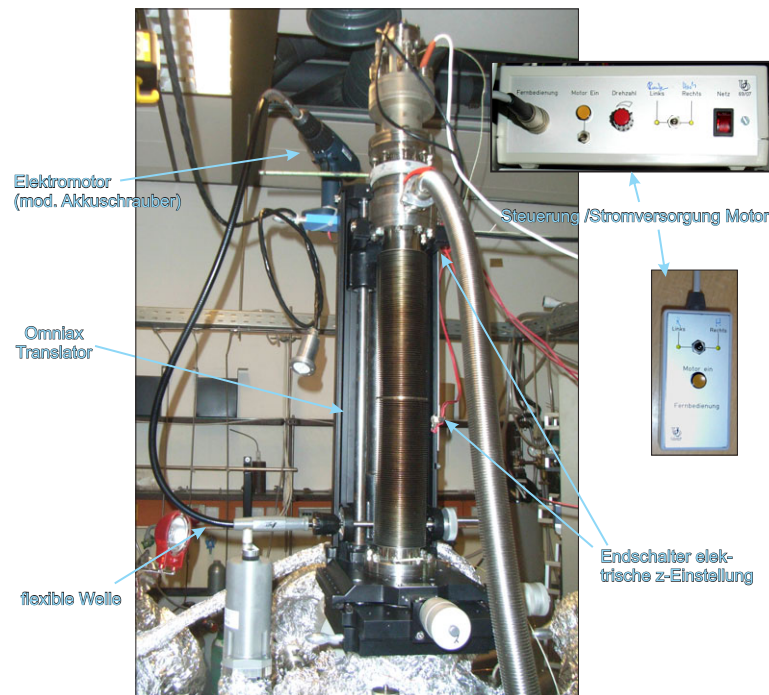
## Manipulator

Hersteller:	VG Scienta
Typ:	<b>Omniax Translator XYZR</b>
XY-Module:	Translation $\pm 25$ mm
XY-Einstellung:	manuell, Mikrometerschrauben,
XY-Einstellgenauigkeit:	10 $\mu$ m
Z-Module:	Höhenvariation: 0 ... 400 mm
Z-Einstellung:	manuell bzw. Eigenkonstruktion (s.u.)
Z-Einstellgenauigkeit:	100 $\mu$ m
R-Modul:	360° Rotation zur Bodensenkrechten ( $\theta$ ), differentiell gepumpt
R-Einstellung:	manuell
R-Einstellgenauigkeit;	0,1°

### Manipulator-Höhenverstellung

Der Manipulator des Hauptrezipienten der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen UHV-Anlage kann in z-Richtung über einen Zahnrad-Schneckenantrieb manuell in der Höhe justiert werden (Höhenjustiergenauigkeit: 0,1 mm). Die Analyseposition der FT-IRRAS-Messungen unterscheidet sich dabei in z-Richtung um mehrere Dezimeter von den Sputter-, LEED-, XPS- und TDS-Positionen. Die manuelle Höheneinstellung war aufgrund der geringen Untersetzung des Schneckenantriebes als auch der Position der entsprechenden Einstellschraube stets sehr aufwendig. Parallel zur manuellen Einstellschraube wurde daher eine kostengünstige elektrische Höheneinstellung,

basierend auf einem handelsüblichen Akkuschauber, im Rahmen dieser Arbeit hinzugefügt. Ein modifizierter Akkuschauber wurde über eine flexible Welle an die Höhenverstellung des Manipulators angeschlossen. Die Ansteuerung des Akkuschaubers erfolgte über eine – in Zusammenarbeit mit den Werkstätten der Universität Oldenburg konstruierte (UO 69/07) – Elektronik und kabelgebundene Fernbedienung (siehe Abb. A.3).



**Abbildung A.3.:** Elektrische Höheneinstellung (Basis: Elektromotor eines Akkuschaubers).

#### A.1.1.6. Quadrupol-Massenspektrometer (QMS)

Der Aufbau des Massenspektrometers, welcher z.B für Restgasanalysen als auch Thermo-desorptionsuntersuchungen verwendet wurde, ist in Kapitel 3.4.1 erläutert. Das QMS ist über einen ausziehbaren Wellbalg (z-Shift) mit einer differentiell gepumpten *Feulner-Cup* an den Hauptrezipienten geflanscht (vgl. Kapitel 3.4.1 Abb. 3.19). Die Steuerung des QMS erfolgt PC-gestützt.

Hersteller:	Pfeiffer Vacuum
Modell:	<b>Prisma™ QMS 200 M2</b>
Software:	Quadstar 422 Version 6.03
Ionenquelle:	offene Ausführung mit Wolfram-Heizfadenkathode (BN846139-T)
Massefilter:	Quadrupol-Stabsystem, Durchmesser 6 mm, Länge 100 mm [114]
Detektor:	Faraday oder C-SEM(Channeltron) [114, 224]
Massebereich:	1-200 amu
Beitrag Nachbarmasse 40/41:	< 20 ppm [114, 224]
Betriebsdruck:	Faraday-Detektor max. $p=1 \cdot 10^{-4}$ , C-SEM-Detektor max. $p=1 \cdot 10^{-5}$

### Parameter des Massenspektrometers

Für eine gute Empfindlichkeit müssen die Parameter der Ionen-Optik aufgrund von Toleranzen für das jeweilige Filament der Ionenquelle des QMS 200 spezifisch optimiert werden. Die Empfindlichkeit der Ionenquelle wurde dabei nach den Standardparametern der Anleitung [224] mit N<sub>2</sub> als Testgas optimiert, der Vorgang ist in [224, 6.2.4] erläutert. Tabelle A.1 gibt die resultierenden Parameter des zuletzt verwendeten Ionenquellen-Filaments. Eine detaillierte Erläuterung der Parameter ist in [225] gegeben.

Bezeichnung	Wert	Funktion
<i>Cathode</i>	90 V	Beschleunigungsspannung der Elektronen (Standard)
<i>Emiss</i>	1 mA	Emissionsstrom der Elektronen (Standard)
<i>IonRef</i>	150 V	Bezugspotential (Standard)
<i>Focus</i>	8.0 V	Fokussierungspotential (optimiert)
<i>Field Axis</i>	7.5 V	Geschwindigkeit der Ionen im QMS (optimiert)
<i>Extract</i>	18 V	Extraktionspotential der Ionen aus dem Ionisierungsraum (optimiert)

**Tabelle A.1.:** Parameter des QMA200, Bezeichnung nach Software *Quadstar 422*

#### A.1.1.7. FT-IRRAS

FT-IRRAS-Untersuchungen erfolgten über ein sog. IRRAS-T-Stück unterhalb der Kammer. Das T-Stück verfügt waagrecht zum Boden über drei T-förmig angeordnete Vakuum-Flansche (ISO-CF-40) und nach oben über einen CF-100-Flansch. Letzterer ist unten am Hauptrezipienten befestigt. Durch den CF-100-Übergang kann die Probe am Kühlfinger mit dem Manipulator in das T-Stück für die IRRAS-Messungen abgesenkt werden. Die zwei gegenüberliegenden

Flansche der T-förmigen Anordnung sind mit MIR-durchlässigen UHV-Fenstern ( $\text{CaF}_2$ ) versehen. Der dritte Port des T-Stücks verfügt über ein normales Borsilikatglas-Fenster, durch welches die erste Positionierung der Probe über eine Laser-Markierung im Strahlengang des IR-Spektrometers erfolgen kann. Die Messung selbst erfolgt in streifender Reflektion durch die beiden IR-durchlässigen Fenster, wobei die IR-Absorption der Oberfläche ermittelt wird. Das FT-IRRAS-Spektrometer selbst steht auf einem beweglichen Hubtisch und kann je nach Messaufgaben an zwei unterschiedlichen UHV-Anlagen eingesetzt werden. Das IR-Spektrometer wird durch eine Drehschieber-Vakuumpumpe evakuiert (zur Minimierung von IR-Absorptionen durch Feuchtigkeit). Der Übergang zwischen UHV-Anlage und IR-Spektrometer kann nicht komplett gasdicht abgeschlossen werden. Dieser wird daher mit trockenem Stickstoff gespült.

#### **FTIRRA-Spektrometer**

Hersteller:	Bruker
Modell:	<b>IFS 66v/S</b>
Software:	OPUS 3.1 Build 3.0.16(20001109)

#### **A.1.1.8. Gassystem**

Das im Rahmen dieser Arbeit für weitere Messungen (siehe [3]) installierte Gassystem besteht aus 6 mm Swagelok-Rohren: über verschiedene Ventile kann die Gasart ausgewählt werden (Sauerstoff, Argon, Kohlenmonoxid, Stickstoff). Beim Wechsel der Gasart werden die Leitungen über eine Drehschiebervakuumpumpe evakuiert und mit dem jeweiligen Gas gespült. Die Dosierung in den Hauptrezipienten erfolgt wahlweise über ein direkt an den Hauptrezipienten angeflanshtes Feindosierventil (Varian 9515106) oder über die Sputterquelle.

#### **A.1.1.9. Ionenbeschuss**

Die Sputterquelle dient zum Beschuss der Probe mit Ionen zur Oberflächenvorbehandlung. Über das Gassystem können verschiedene Gase über den Ionisierungsraum der Sputter-Quelle in die Kammer eingelassen werden. Das ionisierte Gas wird durch eine angelegte Beschleunigungsspannung auf die Probenoberfläche beschleunigt und kann dort zum Abtrag von Oberflächenatomen (Sputtern) sowie zur Implementierung der Gasmoleküle in die Oberfläche führen. Die Gaswahl erfolgt über das Gassystem. Die Dosierung der Gasmenge erfolgt über ein Feindosierventil (Varian 9515106) an der Sputterquelle.

#### **Sputter-Quelle**

Ionen-Quelle:	OmniVac IQE ( $\approx$ Specs IQE-11/35)
Elektronik:	OmniVac PS IQ-12
Beschleunigungsspannung:	bis 1 kV



#### **A.1.1.10. LEED**

Das LEED (Hersteller: OCI) befindet sich in der Analyseebene des Hauptrezipienten gegenüber dem Analysator. Der Abstand zur Probe kann über eine Einstellschraube am LEED eingeregelt werden. Nähere Informationen zur Bedienung gibt [226].

Hersteller:	<b>OCI Vacuum Microengineering</b> [226]
Modell:	<b>BDL800IR-LMX-ISH</b> (mit G10 Miniatur-Elektronenkanone)
Ansteuerung:	Power Supply Model LPS 075/300 (LEED/AES)
Elektronenkanone:	LEED G10 Miniatur-Elektronenkanone; Energie 5 bis 700 eV; bei 100 eV: Strahlstrom 2 $\mu$ A, Strahldurchmesser 0,5 mm

### **A.1.2. Sektion Rastertunnelmikroskop**

#### **A.1.2.1. Vakuumerzeugung**

Die Vakuumerzeugung erfolgt bei geschlossenen Plattenventilen zu den angrenzenden Sektionen durch eine Ionengetterpumpe. In der Regel erfolgt der Betrieb bei geöffnetem Plattenventil zum Hauptrezipienten.

#### **Ionengetterpumpe**

Hersteller:	Physical Electronics
Elektronik:	Digitel MPS (Multiple-Pump-Control)

#### **A.1.2.2. Druckmessung**

Die Druckmessung erfolgt über eine Pfeiffer Kaltkathoden-Druckmessröhre. Zudem kann der Druck anhand der Ionengetterpumpe (siehe oben) bestimmt werden.

Hersteller:	Pfeiffer Vacuum
Typ:	Kaltkathoden-Druckmessröhre
Bezeichnung:	Compact Cold Cathode Gauge
Modell:	IKR270
Messbereich:	bis $5 \cdot 10^{-11}$
Anzeigeelektronik:	MaxiGauge TPG 256 A

#### **A.1.3. Rastertunnelmikroskop**

Der Omicron-STM-Rezipient befindet sich seitlich zur Transferlinie der Sektion Rastertunnelmikroskop. Über einen Wobblestick kann der Probenschlitten vom Probenhaltersystem in das Probenkarussell des Omicron-STM-Rezipienten übergeben werden. Über einen weiteren Wobblestick erfolgt der Transfer vom Probenkarussell auf die Messposition.

Hersteller:	Omicron
Typ:	VT SPM XA

#### A.1.4. Schleuse

Die Schleuse besteht aus einem kleinen Rezipienten. Gepumpt wird die Sektion durch eine Turbomolekularpumpe. Die Druckmessung erfolgt über eine Weitbereichs-Druckmessröhre (Pfeiffer FullRange PKR 251). Die Probenübergabe erfolgt über einen sog. Transportkoffer (siehe Abb. 3.4). Der Schleusen-Flansch ist O-Ring-gedichtet und kann mit weiteren Optionen bestückt werden (bspw. dem LIDO, Plasmaquelle). Neben den Plattenventilen zur Transferstange und zum Rastertunnelmikroskop verfügt die Schleuse über ein weiteres Plattenventil zur Turbomolekularpumpe, so dass beim Schleusen kein Abschalten der Turbomolekularpumpe nötig ist. Beim Schleusen kann der Rezipient zunächst über einen Bypass mittels der Vorpumpe evakuiert werden. Zudem ist eine Bypassleitung zur differentiellen Pumpung der He-UV-Quelle vorhanden.

##### A.1.4.1. Druckmessung

Typ:	Weitbereichs-Druckmessröhre (Pirani/Kalt-Kathode)
Hersteller:	Pfeiffer Vacuum
Modell:	Compact FullRange Gauge PKR 251
Messbereich:	$5 \cdot 10^{-9} \dots 1000$ mbar
Anzeigeelektronik:	MaxiGauge TPG 256 A

##### Turbomolekularpumpe

Hersteller:	Pfeiffer Vacuum
Typ:	TMU 071 P
Elektronik:	TC 600
Steuerung:	DCU 100
Kühlung:	Prozesswasser
Zubehör:	Heizmanschette
Vorpumpe:	Varian TriScroll 300

#### A.1.5. Park- & Transfer-Sektion

Die Park- & Transfer-Sektion wird über eine Turbomolekularpumpe evakuiert. Die Druckmessung erfolgt über eine Kaltkathoden-Druckmessröhre. Die zahnstangengetriebene Transferstange ist über eine Wellbalgausgleichselement mit der Kammer verbunden. Zudem ist eine Parkstation verbunden, welche ebenfalls über ein Wellbalgausgleichselement angeflanscht ist. Der Greifmechanismus der Transferstange funktioniert über einen Kugelschreiber-Feder-Mechanismus.

### **Druckmessung**

Hersteller:	Pfeiffer Vacuum
Typ:	Kaltkathoden-Druckmessröhre
Bezeichnung:	Compact Cold Cathode Gauge
Modell:	IKR270
Messbereich:	bis $5 \cdot 10^{-11}$
Anzeigeelektronik:	MaxiGauge TPG 256 A

### **Turbomolekularpumpe**

Hersteller:	Pfeiffer Vacuum
Typ:	TMU 071 P
Elektronik:	TC 600
Steuerung:	DCU 100
Kühlung:	Prozesswasser
Zubehör:	Heizmanschette
Vorpumpe:	Varian TriScroll 300

### **Transferstange**

Hersteller:	Den-Tech (Omnivac)
Typ:	zahnstangengetriebene Transferstange

### **Parkstation**

Hersteller:	Universität Oldenburg[129]
-------------	----------------------------

## **A.1.6. Allgemeines**

### **A.1.6.1. Druckmessung Anzeige**

Die Steuerung der Druckmessröhren erfolgt über eine gemeinsame Elektronik mit sechs Eingangskanälen.

Hersteller:	Pfeiffer Vacuum
Typ:	MaxiGauge TPG 256 A
AnzeigeKanäle:	6
Messwertaufzeichnung:	PC-gestützt, RS-232
Steuersoftware:	PC-gestützt, RS-232

### **A.1.6.2. Vorpumpe Schleuse/Transfer**

Die Turbomolekularpumpen der Schleuse und des Transfer-/Park-Bereiches verfügen über eine gemeinsame Vorpumpe. Über Ventile vor den Turbomolekularpumpen können diese abgetrennt werden. Zudem ist die Vorpumpe über eine Bypassleitung mit Ventil mit dem Schleusen-Rezipienten verbunden.

Hersteller:	Varian
Typ:	trockenlaufende Scroll-Vakuum-Pumpe
Modell:	TriScroll 300
Enddruck:	$1,3 \cdot 10^{-2}$ hPa [227]
Saugvermögen:	210 l/min [227]

#### A.1.6.3. Ausheizsteuerung

Zum Erreichen des UHV-Druckbereiches ist üblicherweise die Entfernung von adsorbiertem Teilchen an den Wänden (hauptsächlich Wasser) durch sogenanntes Ausheizen nötig. Die UHV-Anlage ist daher mit Heizbändern versehen. Zur gleichmäßigen Temperaturverteilung beim Ausheizen wird die UHV-Anlage mit Aluminiumfolie verkleidet. Die Regelung der Temperatur erfolgt über eine an der Uni Oldenburg konstruierte Heizsteuerung.

Hersteller:	<b>Uni Oldenburg</b>
Bezeichnung :	UO 322/02
Temp.Messung/Steuerung:	Manuell am Gerät, ggf. PC-gestützt
Software:	Dr. R. Neuendorf TempCtrl
autom. Ein-/Abschaltung:	PC-gestützt
Typ:	GWR-Elektronics 8-Kanal-Relaissteuerung
Ansteuerung:	PC-gestützt, Parallel-Port
Softwareansteuerung:	GWR TimeSwitch

#### A.1.6.4. Rahmen/Schwingungsdämpfung

Die UHV-Anlage steht auf einem in den Werkstätten der Universität Oldenburg gefertigten Rahmen aus Vierkantstahlrohr. Bei rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen kann der Rahmen der UHV-Anlage zum Vermindern störender Schwingungen bei atomarer Auflösung über Newport-Luftpolster-Schwingungsdämpfer entkoppelt werden. Dazu ist der Rahmen auf vier Newport-Schwingungsdämpfer aufgestellt, welche separat mit Druckluft gefüllt werden können. Die Leitungen zu den Vorpumpen sind über flexible Stahlleitungen mit massiven Schwingungsdämpferelementen verbunden.

## A.2. Weitere UHV-Anlage (RF-Plasmaquelle)

### Radiofrequenz-Niederdruck-Plasmaquelle

Die Radiofrequenz-Niederdruck-Plasmaquelle wurde an der Schleuse einer weiteren UHV-Anlage verwendet und kann wahlweise mit Wasserstoff oder Sauerstoff betrieben werden (siehe [228, 229]). Abb. A.4 zeigt das schematische Diagramm der von U.Leist konstruierten

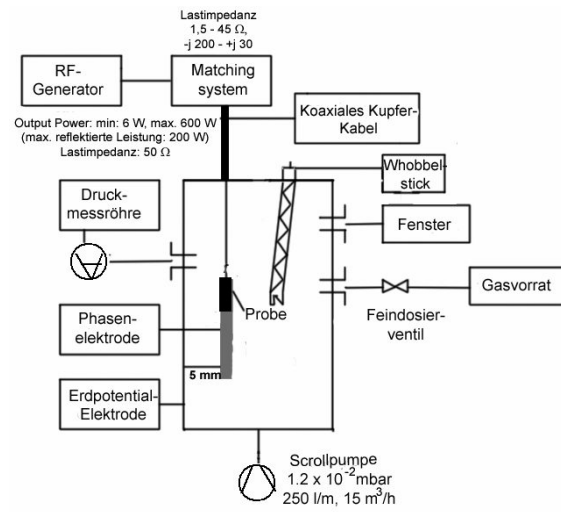


Abbildung A.4.: Schematische Darstellung der Plasmaquelle (Quelle: [229, 230])

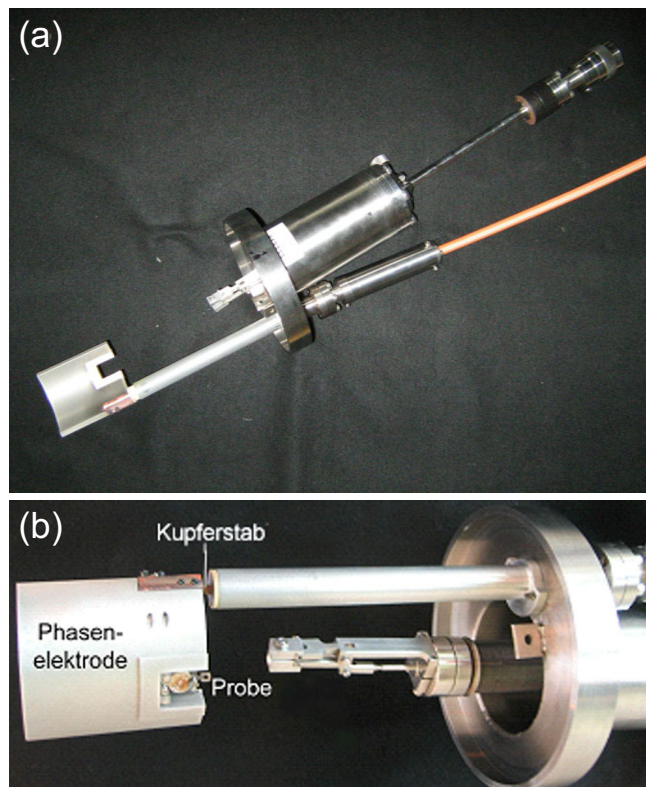


Abbildung A.5.: (a) Foto der Plasmaquelle im ausgebauten Zustand (Quelle: [231]). (b) Foto der RF-Phaselektrode (Quelle: [229]).

UHV-tauglichen RF-Plasmaquelle. Abb. A.5 zeigt die Plasmaquelle im ausgebauten Zustand. Das Plasma wird zwischen dem Plasmaschild und der UHV-Anlagen-Kammerwand erzeugt. Die Kammerwand (V4A-Edelstahl) dient dabei als Gegenelektrode auf Erdpotential, der Plasmaschild als Phasenelektrode. Der Abstand zwischen Phasenelektrode und Kammerwand beträgt 5 mm. In dem Plasmaschild aus Aluminium (70 mm · 30,2 mm · 5 mm) befindet sich eine Aussparung, in die der Probenschlitten mit der montierten Probe mit einem *Wobblestick* eingesetzt werden kann. Die Phasenelektrode selbst ist über eine Kupferstabelleitung (Durchmesser 6 mm) mit einer Stromdurchführung verbunden. Atmosphärenseitig ist die Plasmaquelle über eine Koaxialleitung mit einem *Matchingsystem* und einem RF-Generator verbunden. Die RF-Leistung wird bei 13,56 MHz  $\pm 0,005\%$  durch einen *Dressler Caesar 133-RF-Generator* kapazitiv über die Elektrode auf das Prozessgas (O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>) der Kammer eingekoppelt. Die Lastimpedanz wird durch eine *Dressler Variomatch VM 600 A-Matchbox* angepasst. Während der Plasmabehandlung wird der Schleusenraum der UHV-Anlage über eine Scroll-Pumpe (Varian TriScroll 300 [227]) gepumpt. Der Gasfluss wird über ein Feindosierventil (Varian Modell 651-5106) reguliert. Die mögliche eingestrahlte Leistung  $W_f$  liegt zwischen 6 W und 600 W, mit einer maximalen reflektierten Leistung  $W_r$  von 200 W. [229]

### A.3. Zur Röntgen-Photoelektronenspektroskopie – XPS

#### A.3.1. Referenz-Bindungsenergien zur XPS-Energieskala-Kalibrierung

Zur Energie-Skala-Kalibrierung von XPS-Geräten (Spektrometerraustrittsarbeit) werden Referenzsignale verwendet. Die hier aufgeführten Tabellen geben üblicherweise verwendete Referenzsignale. [232]

Signal	BE [eV]
NPL STANDARD MAI 1986 BIS JAN. 1993. [66]	
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932,47
Cu 3s	122,39
Au 4f <sub>7/2</sub>	83,96
NPL STANDARD AB FEB. 1993 [66]	
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932,67 < ± 0,05
Cu 3s	122,45 < ± 0,05
Au 4f <sub>7/2</sub>	83,98 < ± 0,05

**Tabelle A.2.:** Referenz-Energien des *UK National Physical Laboratory* zur Energieskala-Kalibrierung

Signal	BE [eV]
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932,66 ± 0,02
Cu 3p	75,13 ± 0,02
Au 4f <sub>7/2</sub>	84,00 ± 0,01
Ag 3d <sub>5/2</sub>	368,27 ± 0,01

**Tabelle A.3.:** Referenz-Bindungsenergien bei nichtmonochromer Mg K<sub>α</sub>-Röntgen-Strahlung nach Seah *et al.*, 1990 [233].

Signal	BE [eV]
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932,62 ± 0,02
Au 4f <sub>7/2</sub>	83,96 ± 0,01
Ag 3d <sub>5/2</sub>	368,21 ± 0,01

**Tabelle A.4.:** Re-evaluierte Referenz-Bindungsenergien nach Seah *et al.*, 1998 [234, 235] für nichtmonochrome Mg K<sub>α</sub>-Röntgen-Strahlung bei 0,2-0,4 eV Spektrometerrauflösung und 45° Emissionswinkel.



### C 1s Referenz-Bindungsenergie von Kohlenwasserstoff-Ablagerungen

Zudem wird das C 1s-Signal von Kohlenwasserstoff-Ablagerungen auf der Oberfläche ebenfalls häufig als Referenzenergie, z.B. zur Feststellung von Probenaufladungseffekten, verwendet. Zwischen Mai 1968 und Jan. 1993 wurde, nach Ergebnissen und Empfehlungen von Wagner, eine Bindungsenergie von 284,6 eV angenommen. Untersuchungen ergaben jedoch, dass die Bindungsenergie von Kohlenwasserstoff-Ablagerungen auf der Oberfläche nicht konstant ist und im Bereich zwischen 284,4 und 287,0 eV liegt. [66]

Nach Crist [66] findet man bei Kohlenwasserstoff-Ablagerungen auf reinen, metallischen Oberflächen üblicherweise eine C 1s Bindungsenergie des Hauptsignals von 285,0 eV. Auf natürlich oxidierten Oberflächen resultiert häufig eine leicht erhöhte Bindungsenergie von etwa 285,2 eV. Oxidische Materialien am linken Rand des Periodensystems (Spalten 1-4) tendieren zu höheren Werten (285,2-287,0 eV), während die die meisten Übergangsmetall-Oxide um 285,0 eV liegen. Am rechten Rand des Periodensystems (Spalten 12-14) tendieren die Bindungsenergien des C 1s Signals der Kohlenwasserstoff-Ablagerungen wieder zu höheren Werten (285,2-286,5 eV). Reiner Kohlenstoff resultiert bei einem C 1s-Signal von etwa 284,4 eV. [66]

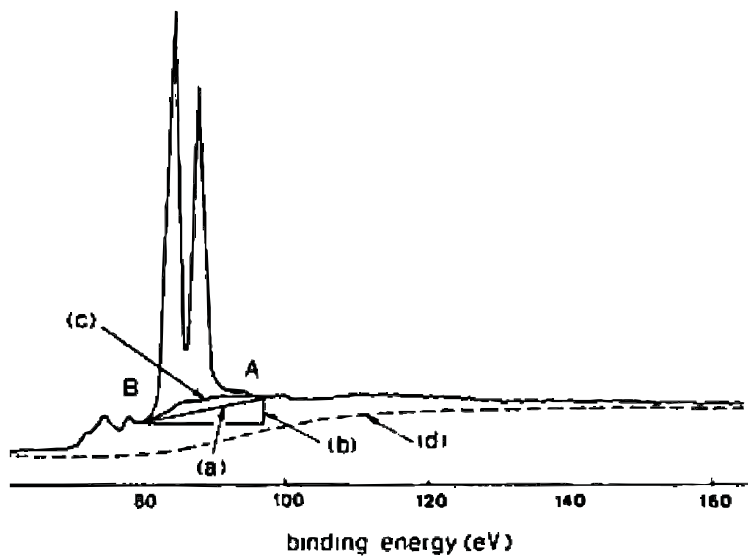
### A.3.2. Methoden zur Untergrundanpassung

XP-Spektren weisen einen breiten Untergrund auf, der sich aufgrund des sog. *Inelastic loss tail* (siehe 2.1.4.2) zu geringerer kinetischer Energie erhöht. Zur quantitativen Auswertung (siehe 2.1.4.7) der Spektren ist daher eine Untergrundkorrektur nötig. Die drei üblichen Methoden zur Untergrundanpassung bei der XP-Spektroskopie sind: Lineare Korrektur, Shirley-Methode [72] oder Tougaard's Methode [73–78].

Bei der linearen Korrektur wird der Untergrund durch eine gerade Linie zwischen zwei geeignet erscheinenden Punkten vor und hinter dem Signal abgeschätzt. Diese sehr einfache Art der Untergrundkorrektur ist zum Teil gut brauchbar für nichtleitende Proben, da der Anteil inelastisch gestreuter Elektronen oft gering ist. Dies liegt im hauptsächlichen Energieverlust-Mechanismus der Elektronen begründet, den Stößen mit Valenz-Band-Elektronen (siehe 2.1.3.1). Die Methode nach Shirley [72] berücksichtigt den Einfluss erhöhter Untergrundintensität durch inelastisch gestreute Elektronen. Dabei wird der Untergrund proportional zur integrierten Signalintensität angesetzt. Die Lösung erfolgt iterativ mit entsprechender Software [58].

Bei der Tougaard-Methode wird versucht, die tatsächlichen Streuprozesse der Elektronen zu berücksichtigen. Dabei wird eine Untergrundfunktion für den gesamten Energiebereich des Spektrums modelliert.

Als Beispiel zeigt Abb. A.6 die Ergebnisse der Untergrundanpassungen eines Au 4f-Spektrums [49].



**Abbildung A.6.:** Verschiedene Untergrundanpassung eines Au 4f Dublett-Signals unter Verwendung derselben Start- und Endpunkte (A und B). (aus [49])  
 (a) lineare Anpassung, (b) horizontale Anpassung, (c) Anpassung nach Shirley, (d) Anpassung nach Tougaard

### A.3.3. Transmission des Analysesystems

Die Empfindlichkeit des analytischen Aufbaus wird über die Transmission  $K$  charakterisiert. Sie beschreibt die Detektionswahrscheinlichkeit und ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen  $K(E_{Kin})$  und dem geometrischen Aufbau. Nach Cross und Castle [91] kann  $K(E_{Kin})$  dabei als Produkt der Transmission des Linsensystems  $L(E_{Kin})$  und Hemisphäre  $H(E_{Kin})$  formuliert werden:

$$K(E_{Kin}) = L(E_{Kin}) \cdot H(E_{Kin}) \quad (\text{A.1})$$

Die Transmission der Hemisphäre  $H$  ist dabei direkt proportional zur Analysatordurchtrittsenergie  $E_P$  [91]:

$$H(E_{Kin}) = k \cdot E_P \quad (\text{A.2})$$

mit  $k$  : geometrieabhängige, analysatorspezifische Proportionalitäts-Konstante

Wobei für  $E_P$  gilt:

$$E_P = \frac{E_{Kin}}{B} \quad (\text{A.3})$$

mit  $B$  : Verzögerungsfaktor durch das Linsensystem

Und für die Transmission des Linsensystems  $L$  ergibt sich nach [91]:

$$L = \frac{1}{B} \quad (\text{A.4a})$$

$$= \frac{E_P}{E_{Kin}} \quad (\text{A.4b})$$

Damit ergibt sich für die Transmissionsfunktion  $K$  des Analysesystems: Gl. (2.29), S. 39.

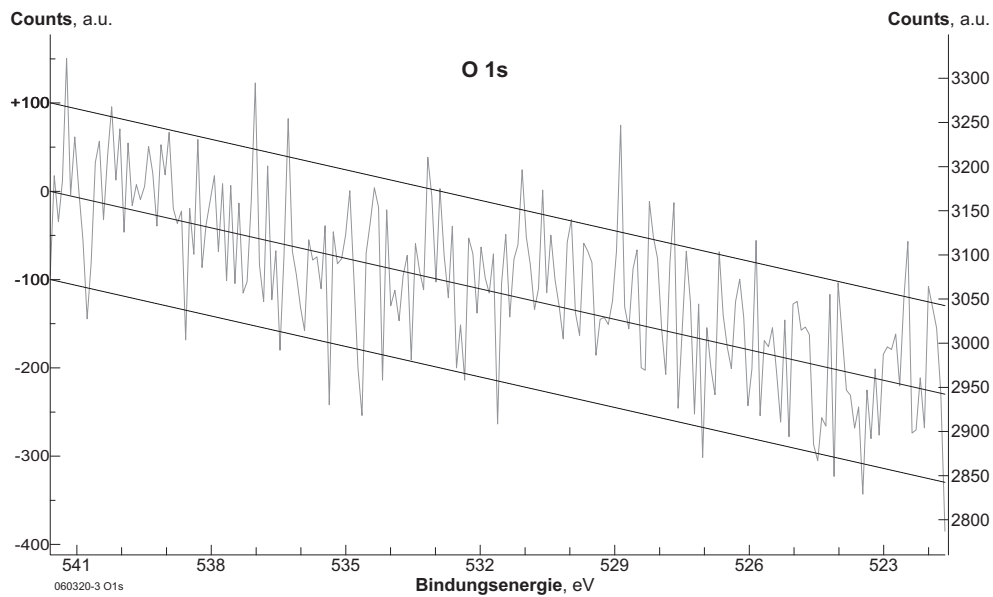
#### A.3.4. Bestimmung der XPS-Nachweisempfindlichkeit am Beispiel von Kohlenstoff und Sauerstoff des Au(111)-Kristalls

Die Nachweisempfindlichkeit eines XP-Signals ist an das Signal-Rausch-Verhältnis  $S/N$  gekoppelt. Das  $S/N$  ergibt sich aus der Intensität des Nutzsignals im Vergleich zur mittleren Rauschintensität (Standardabweichung des Rauschens). Ein Signal, welches sich um mehr als das Rauschen abhebt, ist nachweisbar ( $S/N > 1$ ).

Die Standardabweichung des Null-Signals liegt bei einer Messzeit von 1 s pro Messpunkt (Scans: 10; Dwell: 0,1 s) bei einem geschätzten Wert von  $\pm 100$  Counts (vgl. z.B. Abb. A.7). Damit hat das Rauschen  $N$  einen Wert von  $N \approx 100$  Counts.

Die Signalnachweisgrenze entspricht damit bei einer Messzeit von 1 s pro Messpunkt einem Signal ab etwa 100 Counts Signalthöhe. Dieses liegt beispielsweise bei dem schwachen O 1s-Signal Abb. A.17b ( $\sim 100$  Counts Signalthöhe) vor.

Bei der XP-Spektroskopie erfolgt die quantitative Auswertung durch relative Atomverhältnisse. Als Referenz beim Au(111)-Einkristall dient das Au  $4f_{7/2}$ -Signal. Bzgl. des Au  $4f_{7/2}$ -Signals mit einer ungefähren Signalthöhe von  $S=14000$  Counts (siehe Kapitel 4.2) beträgt das  $S/N = 140$ . Das Rauschen bzgl. des Au  $4f_{7/2}$ -Signals liegt damit bei  $N/S = 0,7\%$ . Anhand dieses relativen Rauschens ergibt sich, unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren und Signalparameter, die Nachweisgrenze  $NWG$  weiterer Atome.



**Abbildung A.7.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches der durch Ar-Sputter-Ätzen grundgereinigten Au(111)-Einkristall-Oberfläche zur Bestimmung des Rauschens (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).

### Sauerstoff-Nachweisgrenze

Der Sauerstoff-Atomanteil bezogen auf den Gold-Atomanteil kann anhand des O 1s-Signals im Vergleich zum Au 4f<sub>7/2</sub>-Signal bestimmt werden. Damit gilt unter Berücksichtigung der XPS-Sensitivitätsfaktoren der Orbitale in erster Näherung:

$$NWG(O/Au) = \frac{N}{S(Au\ 4f_{7/2})} \cdot \frac{SF(Au\ 4f_{7/2})}{SF(O\ 1s)} \quad (A.5)$$

Unter Verwendung der Sensitivitätsfaktoren nach Scofield [152] von SF(Au 4f<sub>7/2</sub>)=9,58 und SF(O 1s)=2,93 resultiert eine Nachweisgrenze des O-Atomanteils im Vergleich zum Au-Atomanteil von:

$$NWG(O/Au) = 0,7\% \cdot \frac{9,58}{2,93} \approx 2,3\%. \quad (A.6)$$

Für eine genauere Betrachtung ist zudem noch Einfluss der Transmission des Analysators zu beachten (vgl. Gl. (2.22)). Damit ergeben sich unter Verwendung des in Abschnitt 4.1 ermittelten SF-Exponenten  $n=0,7$  korrigierte Sensitivitätsfaktoren von SF(O 1s)=2,39 und SF(Au 4f<sub>7/2</sub>)=10,93, womit eine O-Nachweisgrenze  $\sim 3,2\%$  resultiert.

Als weiterer Faktor ist noch zu bedenken, dass die Sensitivitätsfaktoren auf die Signalfläche bezogen sind, in diesem Fall jedoch die Signalhöhen verglichen werden. Diese Nachweisgrenzen gelten daher nur unter der Annahme gleicher Signalform und Signalbreite der unterschiedlichen Signale. Für breite Signale ergibt sich daher aufgrund des Verlustes an Signalthöhe im Vergleich

zur Signalfläche eine weitere Verschlechterung der Nachweisempfindlichkeit.

Bei Verwendung von monochromer Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung liegen die Signalbreiten von Sauerstoffsignalen etwa bei  $1,5 \pm 0,3$  eV, während das Au  $4f_{7/2}$ -Signal eine Breite von 0,66 eV [66] aufweist. Dies entspricht im Mittel etwa einem Faktor  $2,3 \pm 0,5$  bzgl. der Signalbreite. Bei idealen Gauss-Verläufen resultiert aus dieser Verbreiterung auch ein Höhenverlust um diesen Faktor  $2,3 \pm 0,5$ . Unter Einbeziehung dieses relativen Höhenverlustes ergibt sich in zweiter Näherung eine um diesen Faktor  $2,3 \pm 0,5$  geringere Nachweisempfindlichkeit an Sauerstoff bzgl. des Au  $4f_{7/2}$ -Signals:

$$NWG(O/Au) = 3,2\% \cdot 2,3 \pm 0,5 \quad (\text{A.7})$$

$$\approx 7,4\% \pm 1,6\% \quad (\text{A.8})$$

Die Nachweisgrenze liegt also in der Größenordnung 7,5% Sauerstoff-Atomanteil bzgl. des Gold-Atomanteils.

Anhand dieser Überlegungen ergibt sich zudem, dass ein in Relation zum Gold bestimmter Sauerstoff-Atomanteil bei den gegebenen Signalverhältnissen eine Genauigkeit von etwa  $\pm 7,5\%$  aufweist.

### Kohlenstoff-Nachweisgrenze

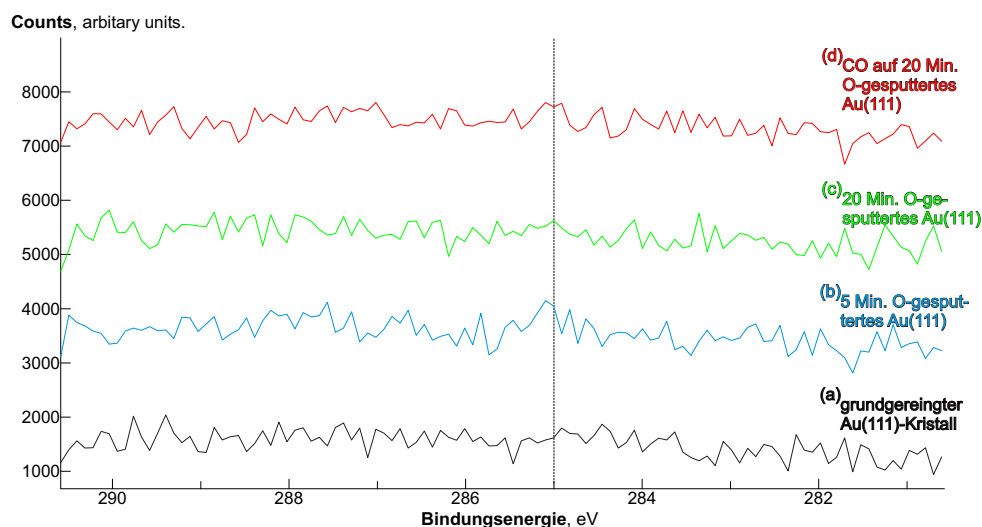
Der Sensitivitätsfaktoren nach Scofield sind auf das C 1s-Signal normiert. Die Sensitivität des C 1s-Signals ist daher stets 1,0. Die übliche Signalbreite des C 1s-Signals liegt nach [66] im Bereich 1,1-1,5 eV, was einer Verbreiterung im Vergleich zum Au  $4f_{7/2}$ =0,66 [66] um den Faktor  $\sim 2 \pm 0,3$  entspricht.

Bzgl. des Kohlenstoff-Atomanteils im Vergleich zum Gold Au  $4f_{7/2}$  ergibt sich damit bei gleicher Messzeit eine Nachweisgrenze von:

$$NWG(C/Au) = \frac{N}{S(Au\ 4f_{7/2})} \cdot \frac{SF(Au\ 4f_{7/2})}{SF(C\ 1s)} \quad (\text{A.9})$$

$$= 0,7\% \cdot \frac{10,93}{1,0} \cdot 2 \pm 0,3 \approx 15,3\% \pm 2,3\% \quad (\text{A.10})$$

Aufgrund der geringeren Sensitivität des C 1s-Signals ist die Nachweisgrenze mit etwa 15% um den Faktor 3 schlechter im Vergleich zum Sauerstoff (O 1s). Daher wurde der C 1s-Bereich zur Verbesserung des  $S/N$  mit der 10fachen Messdauer (Scans: 100; Dwell: 0,1 s; 10 s pro Messpunkt) aufgenommen. Die  $n$ -fache Messdauer führt zu einer  $n$ -fachen Steigerung der Signalintensität  $S$ , während die Rauschintensität  $N$  nur um den Faktor  $\sqrt{n}$  ansteigt. Daraus resultiert eine Verbesserung der  $S/N$  um den Faktor  $\sqrt{n}$ , in diesem Fall als  $\sqrt{10} \approx 3,16$  (vgl. Abb. A.8). Es resultiert damit eine Nachweisempfindlichkeit des C-Atomanteils im Vergleich



**Abbildung A.8.:** Überlagerung der XP-Spektren des C 1s-Bereiches des Au(111)-Einkristalls nach Grundreinigung (a), nach 5 min (b) und 20 min (c) Sauerstoffionen-Ätzen der glatten (111)-Oberfläche und nach anschließender Sättigungsbelegung mit CO (d) der 20 min Sauerstoffionen-geätzten Oberfläche (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 100; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).

zum Gold von:

$$NWG(C/Au) = \frac{N}{S(Au\ 4f_{7/2})} \cdot \frac{\sqrt{n}}{n} \cdot \frac{SF(Au\ 4f_{7/2})}{SF(C\ 1s)} \quad (A.11)$$

$$= 0,7\% \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \frac{10,93}{1,0} \cdot 2 \pm 0,3 \quad (A.12)$$

$$\approx 4,8\% \pm 0,7\% \quad (A.13)$$

Die Nachweisgrenze des Kohlenstoff-Atomanteils bzgl. des Gold-Atomanteils liegt bei diesen Messparametern und Signalen somit in der Größenordnung 5%.

### Stickstoff-Nachweisgrenze

Der Sensitivitätsfaktor nach Scofield [152] für das N 1s-Signals beträgt 1,80. Unter Berücksichtigung des Einflusses der Transmission des Analysators nach Gl. (2.22) unter Verwendung des in Abschnitt 4.1 ermittelten SF-Exponenten  $n=0,7$  ergibt sich bzgl. des N 1s-Signals mit einer Bindungsenergie von etwa 400 eV ein korrigierter Sensitivitätsfaktor von  $SF(N\ 1s)=1,65$ . Die Signalbreiten des N 1s liegen bei etwa 1,2-1,5 eV [236], womit sich im Vergleich zum  $Au\ 4f_{7/2}=0,66$  ein Faktor von etwa  $\sim 2,1 \pm 0,3$  ergibt. Bzgl. des Stickstoff-Atomanteils im Vergleich zum Gold  $Au\ 4f_{7/2}$  ergibt sich damit bei einem  $S/N = 0,7\%$  eine Nachweisgrenze

von:

$$NWG(N/Au) = \frac{N}{S(Au\ 4f_{7/2})} \cdot \frac{SF(Au\ 4f_{7/2})}{SF(N\ 1s)} \quad (A.14)$$

$$= 0,7\% \cdot \frac{10,93}{1,65} \cdot 2,1 \pm 0,3 \quad (A.15)$$

$$\approx 9,7\% \pm 1,4\% \quad (A.16)$$

Die Nachweisgrenze des Stickstoff-Atomanteils bzgl. des Gold-Atomanteils liegt bei einem  $S/N = 0,7\%$  in der Größenordnung 10%. Durch längere Messzeiten (und bessere  $S/N$ ) kann diese verbessert werden (siehe oben). Überlagerungen mit anderen Signalen (bspw. des deutlich empfindlicheren Ta  $4p_{3/2}$ -Signals,  $SF=5,02$  [152]) können dagegen zu einer deutlichen Verschlechterung der  $S/N$  führen.

### A.3.5. Reproduzierbarkeit der XPS-Energieskalierung des Messaufbaus

Im gegebenen Aufbau erfolgte die Energieselektion des Leybold-Heraeus EA-10P Analysators rechnergestützt mit der Steuersoftware Spectra 8.0-A1 (siehe Kapitel 3.3.2). Dazu wird am Steuergerät am Eingang ein Steuersignal angelegt, welches durch die im Rechner verbaute Wandlerkarte erzeugt wird. Die rechnergesteuerte Aufnahme der detektierten Signalintensität erfolgte ebenfalls über die obige Wandlerkarte am entsprechenden Ausgang der Analysatorsteuereinheit (Analog[0-10 V]→Digital[Zählrate]-Wandlung).

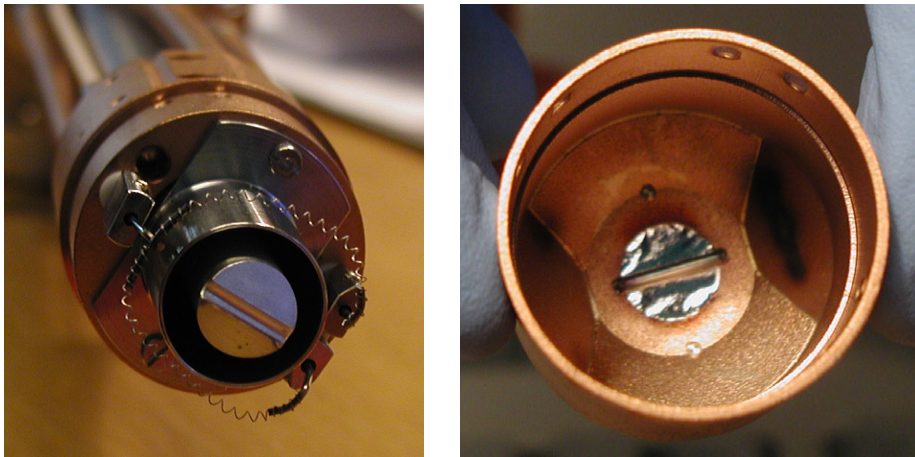
In einigen, aufeinanderfolgend gemessenen Detailspektren konnten dabei Schwankungen der Signalposition im Bereich  $\pm 0,2$  eV beobachtet werden.

### A.3.6. XPS-Mg/Al-Doppelanregung

In früheren Arbeiten [129] sowie den ersten Messungen dieser Arbeit (vgl. Abb. 4.1) wiesen die XP-Spektren stets einen erheblichen *Crosstalk* auf. Nach ausführlicher Fehlersuche konnte eine Beschädigung der Anodenoberflächen durch z.B. thermische Überlastung ausgeschlossen werden (vgl. Abb. A.9). Als Fehlerursache wurde schließlich eine falsche Beschaltung der Röntgen-Quelle gefunden.

Eine Nachverfolgung der Kontakte der Quelle ergab, dass die im Handbuch [146] in Abb. 11 angegebene Beschaltung der Röntgen-Quelle spiegelverkehrt abgedruckt war. Dadurch war die Kontaktierung bei Beschaltung nach [146] mit der Leybold-Heraeus-Ansteuerelektronik fehlerhaft durchgeführt. Durch die interne Verbindung der beiden Filamente in der Quelle kam





**Abbildung A.9.:** Fotos der Röntgen-Quelle bei Ursachensuche des *Crosstalk*. Links: Filamente und Anregungsflächen, Rechts: zugehörige Kappe.

es deshalb im Betrieb zu einer Anregung beider Filamente. Durch eine Umkontaktierung des Steckers der Leybold-Heraeus-Ansterelektronik konnte die Doppelanregung behoben werden.

## A.4. Referenzdaten einiger interessanter Signale in XP-Spektren

In diesem Abschnitt sind Daten einiger für diese Arbeit interessanter Signale aufgelistet, welche in XP-Spektren beobachtet werden können. In Tabelle A.5 steht **BE** für Bindungsenergie und  $SF_{C\ 1s}$  für den Sensitivitätsfaktor normiert auf die Intensität des *C 1s*-Niveaus. Als Sensitivitätsfaktor sind dabei in den meisten Fällen Photoionisierungswirkungsquerschnitte nach [71] angegeben, z.B. im Datensatz *XPS Mg Scofield*. Bekannte Energieverlustsignale (vgl. Abschnitt 2.1.4.3) sind als *loss* bezeichnet. Die Auger-Elektronenenergien sind mit ihrer kinetische Energie (KE) in der Signalbeschreibung verzeichnet. Für die XPS-Analyse ist zudem ihre Position bei der üblichen Auftragung der XP-Spektren gegen die Bindungsenergie bei der in dieser Arbeit genutzten Anregungsenergie Mg  $K_{\alpha}$  (mit  $BE = 1253,6 - KE$ ) verzeichnet. Tatsächlich ist die kinetische Energie (KE) der Auger-Elektronen ausschlaggebend, die „BE“-Lage ist abhängig von der jeweils genutzten Anregungsenergie (siehe Abschnitt 2.1.4.4).

**Tabelle A.5.:** Referenzdaten von in XP-Spektren auftretenden Signalen.

Signal, Quelle	BE [eV]	$SF_{C\ 1s}$
KOHLENSTOFF, $^{6}C$		
C 1s [66, 152, 155]	285,0 <sup>*2</sup>	1,00 <sup>*1</sup>
C 1s loss [155]	313,0	—
C 1s, elementar [66]	284,4	1,00
KOHLENWASSERSTOFF-ABLAGERUNGEN <sup>*2</sup>		
C 1s, KW abl., <sup>*2</sup>	284,4-287,0	1,00
C 1s, reine Metalle <sup>*2</sup>	~285,0	1,00
C 1s, natürliches Tantaloxid, $TaO_x$ , [66]	285,7	1,00
STICKSTOFF, $^{7}N$		
N 1s, [152]	398,5	1,80
N 1s, [155]	402,0	1,68 <sup>*1</sup>
N 1s, versch. Verb. [65, 66]	~399	1,6-1,8
N Auger KVV, $Gd(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ , $E_{kin} = 396,6$ eV [67, Data 32528]	857,0	—
N Auger KVV, GaN, $E_{kin} = 385,0$ eV [67, Data 32528]	868,6	—
N Auger, $E_{kin} = 379,6$ eV [152]	874,0	—
N Auger KVV, $NH_3$ , $E_{kin} = 376,6$ eV [67, Data 32562]	877,0	—
N 1s, $SiN_x/Si$ [67, Data 3090]	397,2	—
N 1s, $SiN_x$ [67, Data 36043]	397,35	—

**Tabelle A.5.:** Referenzdaten von in XP-Spektren auftretenden Signalen (...fortgesetzt).

Signal, Quelle	BE [eV]	SF <sub>C 1s</sub>
N 1s, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si [67, Data 40925]	397,86	—
N 1s, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [67, Data 36043]	397,4	—
N 1s, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [67, Data 5371]	397,5	—
N 1s, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [67, Data 21883]	397,6	—
N 1s, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [56]	397,7	—
N 1s, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [67, Data 36029]	397,9	—
N 1s, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si [67, Data 40935]	397,9	—
N 1s, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [67, Data 5626]	398,56	—
N 1s, Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O [67, Data 40923]	397,4	—
N 1s, SiO <sub>0.35</sub> N <sub>1.1</sub> /Si [67, Data 40933]	397,7	—
N 1s, KCN [67, Data 20492]	398,1	—
N 1s, NH <sub>3</sub> [67, Data 21268]	398,6	—
N 1s, NH <sub>3</sub> [67, Data 21304]	399,6	—
N 1s, NH <sub>3</sub> [56]	398,8	—
N 1s, [NH <sub>4</sub> ] <sub>10</sub> [W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ] [67, Data 23094]	398,2	—
N 1s, [NH <sub>4</sub> ] <sub>10</sub> [W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ] [67, Data 23096]	400,0	—
N 1s, [NH <sub>4</sub> ] <sub>10</sub> [W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ] [67, Data 23098]	400,2	—
N 1s, [NH <sub>4</sub> ] <sub>10</sub> [W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ] [67, Data 23100]	400,4	—
N 1s, (NH <sub>4</sub> )Cl [67, Data 21379]	401,7	—
N 1s, [AuNO <sub>3</sub> (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )] [67, Data 20858]	400,0	—
N 1s, N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Ag, thin film, <1 ML [67, Data 43996]	401,9	—
N 1s, N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Ag, Multilayer [67, Data 43400]	405,1	—
N 1s, AgNO <sub>3</sub> [67, Data 23101]	406,6	—
N 1s, NaNO <sub>2</sub> [56]	403,8	—
N 1s, NaNO <sub>3</sub> [56]	407,3	—
SAUERSTOFF, <sup>8</sup> O		
O 2s [152]	23,1	0,14
O 1s [152]	531,8	2,93
O loss [152]	553,2	—
O Auger, E <sub>kin</sub> = 506,9 eV [152]	746,7	—
O Auger, E <sub>kin</sub> = 487,6 eV [152]	766,0	—
O Auger, E <sub>kin</sub> = 473,6 eV [152]	780,0	—
O 2s [155]	23,0	0,08* <sup>1</sup>

Tabelle A.5.: Referenzdaten von in XP-Spektren auftretenden Signalen (...fortgesetzt).

Signal, Quelle	BE [eV]	SF <sub>C 1s</sub>
O 1s [155]	531,0	2,64* <sup>1</sup>
O 1s, versch. Oxide [65, 66]	~532 ±3	2-3
O 1s, natürliches Tantaloxid, TaO <sub>x</sub> , [66]	531,6	2,22
O loss, natürliches Tantaloxid, TaO <sub>x</sub> , [66]	547,6	—
O 2s, natürliches SiO <sub>x</sub> [66]	24,8	0,14
O 1s, natürliches SiO <sub>x</sub> [66]	532,8	2,93
O loss, natürliches SiO <sub>x</sub> [66]	554,7	—
O 1s, SiO <sub>2</sub> /Si, $\frac{n_0}{n_{Si}}=2.08$ [168]	533,1	—
O Auger KVV, SiO <sub>2</sub> /Si, $\frac{n_0}{n_{Si}}=2.08$ [168]	746,7	—
GOLD(III)OXID, Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , pressed pellet of brown powder [172] SF nach Scofield		
O 2s, Übersicht	22,6	0,14
O 1s, Übersicht	531,8	2,93
O 1s, Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,2	—
O 1s, Au(OH) <sub>3</sub>	531,2	—
O 1s, H <sub>2</sub> O, adsorbiertes Wasser	532,6	—
GOLD(III)OXID Sauerstoff-Plasma-oxidiertes Au(111): Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au(111) [207]		
O 1s, Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,1	—
O 1s, ads. OH <sub>3</sub>	529,1	—
O 1s, ads. H <sub>2</sub> O,	532,0	—
ADS. WASSER AUF NI(111) UND NICKELOXID [170]		
O 1s, ads. molek. H <sub>2</sub> O/Ni(111)	533,1	—
O 1s, ads. molek. H <sub>2</sub> O/Ni-Oxid	532,7	—
O 1s, ads. OH (dissoziiertes H <sub>2</sub> O) /Ni-Oxid	531	—
O 1s, chemisorbiertes O/Ni-Oxid	529,3	—
O 1s, Ni-Oxid	529,3	—
DISSOZIATION VON ADSORBIERTEM CO UND NO AUF PT [173]		
O 1s, molek. CO/Pt(410),293 K	~530	—
O 1s, molek. CO/Pt(poly.)	530,2	—
O 1s, molek. NO/Pt(poly.)	530,2	—
O 1s, dissoziiertes CO/Pt(410), 500 K	528,8	—
O 1s, dissoziiertes NO/Pt(410)	528,8	—
O 1s, dissoziiertes O <sub>2</sub> /Pt(410)	528,8	—
O 1s, dissoziiertes NO/Pt(poly.), 450 K	528,9	—

**Tabelle A.5.:** Referenzdaten von in XP-Spektren auftretenden Signalen (...fortgesetzt).

Signal, Quelle	BE [eV]	SF <sub>C 1s</sub>
OXIDATION VON SCANDIUM [171]		
O 1s, Sc-oxid	530,8	—
O 1s, OH/Sc	532,7	—
O 1s, chemisorbed H <sub>2</sub> O/Sc	534,4	—
O 1s, Eis(T=80 K) H <sub>2</sub> O/Sc	535,0	—
SILIZIUM, <sup>14</sup> Si		
Si 3s [152]	9,0	0,08
Si 2p, nicht aufgelöst [152]	100,1	0,82
Si 2p <sub>3/2</sub> [152]	99,79	0,54
Si 2p <sub>1/2</sub> [152]	100,39	0,27
Si loss [152]	116,2	—
Si loss [152]	133,6	—
Si 2s [152]	150,5	0,95
Si loss [152]	167,6	—
Si loss [152]	183,7	—
Si 2p, nicht aufgelöst [155]	102,5	1,08* <sup>1</sup>
Si 2s [155]	153,0	0,92* <sup>1</sup>
Si 2p, elementares Si <sup>0</sup> [65, 66]	99,1	0,84
Si 2p <sub>3/2</sub> , elementares Si <sup>0</sup> [65]	99,79	—
Si 2p <sub>1/2</sub> , elementares Si <sup>0</sup> [65]	100,39	—
Si 2s, elementares Si <sup>0</sup> [65, 66]	150,5	0,98
Si 2p, elementares Si <sup>0</sup> 3% HF <i>etch</i> [65]	99,4	0,97
Si 2s, elementares Si <sup>0</sup> 3% HF <i>etch</i> [65]	150,7	0,98
Si 2p, SiO <sub>2</sub> /Si, $\frac{n_0}{n_{Si}}=2.08$ [168]	103,8	—
Si 2s, SiO <sub>2</sub> /Si, $\frac{n_0}{n_{Si}}=2.08$ [168]	154,8	—
Si <sup>0</sup> 2p <sub>3/2</sub> , <i>bulk</i> Si, SiO <sub>x</sub> /Si, ΔE bzgl. Si <sup>0</sup> 2p <sub>3/2</sub> (Tabelle 4.9)	0	—
Si <sup>1+</sup> 2p <sub>3/2</sub> , SiO <sub>x</sub> /Si, ΔE bzgl. Si <sup>0</sup> 2p <sub>3/2</sub> (Tabelle 4.9)	+0,95	—
Si <sup>2+</sup> 2p <sub>3/2</sub> , SiO <sub>x</sub> /Si, ΔE bzgl. Si <sup>0</sup> 2p <sub>3/2</sub> (Tabelle 4.9)	+1,75	—
Si <sup>3+</sup> 2p <sub>3/2</sub> , SiO <sub>x</sub> /Si, ΔE bzgl. Si <sup>0</sup> 2p <sub>3/2</sub> (Tabelle 4.9)	+2,48	—
Si <sup>4+</sup> 2p <sub>3/2</sub> , SiO <sub>2</sub> /Si, ΔE bzgl. Si <sup>0</sup> 2p <sub>3/2</sub> (Tabelle 4.9)	+3,9	—
Si 2p <sub>1/2</sub> , ΔE bzgl. Si 2p <sub>3/2</sub> [64]	0,59-0,61	—
Si 2p <sub>1/2</sub> , ΔE bzgl. Si 2p <sub>3/2</sub> [167]	+0,61	—

Tabelle A.5.: Referenzdaten von in XP-Spektren auftretenden Signalen (...fortgesetzt).

Signal, Quelle	BE [eV]	SF <sub>C 1s</sub>
TANTAL, <sup>73</sup> Ta		
Ta 5d [152]	6,0	0,28
Ta 4f, nicht aufgelöst [152]	22,7	8,62
Ta 4f <sub>7/2</sub> [152]	21,64	4,82
Ta 4f <sub>5/2</sub> [152]	23,95	3,80
Ta 5p <sub>3/2</sub> [152]	32,60	0,75
Ta loss [152]	42,7	—
Ta 5p <sub>1/2</sub> [152]	45,0	0,35
Ta 5s [152]	67,8	0,36
Ta Auger, E <sub>kin</sub> = 1085 eV [152]	168,6	—
Ta 4d <sub>5/2</sub> [152]	226,1	9,24
Ta 4d <sub>3/2</sub> [152]	237,6	6,40
Ta 4p <sub>3/2</sub> [152]	400,6	5,02
Ta loss [152]	420,4	—
Ta 4p <sub>1/2</sub> [152]	462,5	2,08
Ta 4s [152]	562,8	1,79
Ta 4f [155]	26,0	9,6* <sup>1</sup>
Ta 4d, nicht aufgelöst [155]	235,0	9,0* <sup>1</sup>
Ta 4d <sub>5/2</sub> [155]	229,0	5,4* <sup>1</sup>
Ta 4d <sub>3/2</sub> [155]	241,0	3,6* <sup>1</sup>
Ta 4f, nicht aufgelöst [66]	21,7	8,97
Ta 4f <sub>7/2</sub> [66]	21,64	—
Ta 4f <sub>5/2</sub> [66]	23,95	—
Ta 5p <sub>3/2</sub> [66]	32,60	0,78
Ta loss [66]	42,7	—
Ta 5s [66]	67,8	0,38
Ta 4d <sub>5/2</sub> [66]	226,1	9,33
Ta 4d <sub>3/2</sub> [66]	237,6	6,45
Ta 4p <sub>3/2</sub> [66]	400,6	4,92
Ta loss [66]	420,4	—
Ta 4p <sub>1/2</sub> [66]	462,5	2,01
Ta 4s [66]	562,8	1,70
NATÜRLICHES TANTALOXID, TaO <sub>x</sub> , [66]		
Ta 4f, nicht aufgelöst [66]	27,2	10,88
Ta 4f <sub>7/2</sub>	27,17	—

**Tabelle A.5.:** Referenzdaten von in XP-Spektren auftretenden Signalen (...fortgesetzt).

Signal, Quelle	BE [eV]	SF <sub>C 1s</sub>
Ta 4f <sub>5/2</sub>	29,04	—
Ta loss	45,4	—
Ta 5s	67,8	0,38
Ta 4d <sub>5/2</sub>	231,1	9,74
Ta 4d <sub>3/2</sub>	242,5	6,67
Ta loss	258,6	—
Ta 4p <sub>3/2</sub>	405,7	4,42
Ta 4p <sub>1/2</sub>	467,8	1,71
GOLD, <sup>79</sup> Au		
Au 5d, nicht aufgelöst [152]	5,8	1,81
Au 5p <sub>3/2</sub> [152]	56,8	1,10
Au 5p <sub>1/2</sub> [152]	74,0	0,46
Au 4f, nicht aufgelöst [152]	85,0	17,12
Au 4f <sub>7/2</sub> [152]	84,0	9,58
Au 4f <sub>5/2</sub> [152]	87,7	7,54
Au 5s [152]	108,0	0,48
Au 4d <sub>5/2</sub> [152]	335,0	11,74
Au 4d <sub>3/2</sub> [152]	353,0	8,06
Au 4p <sub>3/2</sub> [152]	546,3	5,89
Au 4p <sub>1/2</sub> [152]	642,4	2,14
Au 4s [152]	761,2	1,92
Au 4f, nicht aufgelöst [155]	87,0	19,80* <sup>1</sup>
Au 4f <sub>7/2</sub> [155]	85,0	11,20* <sup>1</sup>
Au 4f <sub>7/2</sub> [155]	89,0	8,60* <sup>1</sup>
Au 4d <sub>5/2</sub> [155]	336,0	7,38* <sup>1</sup>
GOLD, METALL, NACH [66, 164, 237]		
Au 5d, nicht aufgelöst, elementar [66, 237]	5,8	1,89
Au 5d <sub>5/2</sub> , elementar [164]	3,8	—
Au 5d <sub>3/2</sub> , elementar [164]	6,2	—
Au 5p <sub>3/2</sub> , elementar [66, 164, 237]	56,8	1,14
Au 5p <sub>1/2</sub> , elementar [66, 164, 237]	74,0	0,48
Au 4f, nicht aufgelöst, elementar [66, 164, 237]	83,6	17,66
Au 4f <sub>7/2</sub> , elementar [66, 164, 237]	83,95	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , elementar [66, 164, 237]	87,63	—
Au 4d <sub>5/2</sub> , elementar [66, 164, 237]	335,0	11,64



**Tabelle A.5.:** Referenzdaten von in XP-Spektren auftretenden Signalen (...fortgesetzt).

Signal, Quelle	BE [eV]	SF <sub>C 1s</sub>
Au 4d <sub>3/2</sub> , elementar [66, 164, 237]	353,0	7,97
Au 4p <sub>3/2</sub> , elementar [66, 164, 237]	546,3	5,61
Au 4p <sub>1/2</sub> , elementar [66, 164, 237]	642,4	1,99
Au 4s, elementar [66, 164, 237]	761,2	1,74
GOLD(III)OXID, Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <i>pressed pellet of brown powder</i> [172] SF nach Scofield		
Au 5p <sub>3/2</sub>	59,7	1,10
Au 4f, nicht aufgelöst	87,0	17,12
Au 4f <sub>7/2</sub> , Au <sup>3+</sup> , Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,05	—
Au 4f <sub>7/2</sub> , Au <sup>3+</sup> , Au(OH) <sub>3</sub>	86,97	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , Au <sup>3+</sup> , Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88,70	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , Au <sup>3+</sup> , Au(OH) <sub>3</sub>	90,65	—
Au loss	113,5	—
Au 4d <sub>5/2</sub>	338,3	11,74
Au 4d <sub>3/2</sub>	355,9	8,06
Au 4p <sub>3/2</sub>	549,4	5,89
Au 4p <sub>1/2</sub>	645,2	2,14
Au 4s	765,5	1,92
GOLD(III)OXID: Sauerstoff-Plasma-oxidiertes Au(111) Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au(111) [207]		
Au 4f <sub>7/2</sub> , Au	84,0	—
Au 4f <sub>7/2</sub> , Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au	85,8	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , Au	87,7	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au	89,5	—
SAUERSTOFF-PLASMA-OXIDIERTE GOLD-NANOCLUSTER [209]		
Au 4f <sub>7/2</sub> , Au(0)	84,0	—
Au 4f <sub>7/2</sub> , Au(III) (Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	86,0	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , Au(0)	87,7	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , Au(III) (Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	89,5	—
SAUERSTOFF-PLASMA-OX. GOLD (Nano-Partikel sowie Au(111)) [208]		
Au 4f <sub>7/2</sub> , Au <sup>0</sup> , Au(111), Au-Nanopart. (<1-7,9 nm)	84,0	—
Au 4f <sub>7/2</sub> , ox. Au(111)	85,8	—
Au 4f <sub>7/2</sub> , ox. Au-Nanopart. (<1-7,9 nm)	85,6-85,9	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , Au <sup>0</sup>	87,7	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , ox. Au(111)	89,5	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , ox. Au-Nanopart. (<1-7,9 nm)	89,3-89,6	—

**Tabelle A.5.:** Referenzdaten von in XP-Spektren auftretenden Signalen (...fortgesetzt).

Signal, Quelle	BE [eV]	SF <sub>C 1s</sub>
Au <sup>0</sup> , Au <sup>1+</sup> , Au <sup>3+</sup> : 0,4 bis 4,7at.% nanostrukt. Au-Partikel in Ce-Oxid [210]		
Au 4f <sub>7/2</sub> , Au <sup>0</sup>	~83,8	—
Au 4f <sub>7/2</sub> , Au(I)	~84,6	—
Au 4f <sub>7/2</sub> , Au(III)	~86,5	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , Au <sup>0</sup>	~87,4	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , Au(I)	~88,2	—
Au 4f <sub>5/2</sub> , Au(III)	~90,2	—
AU-TA-LEGIERUNG [238]		
Au 4f <sub>7/2</sub> -Shift, Ta	84,0	—
Au 4f <sub>7/2</sub> -Shift, TaAu	84,8	—
Au 4f <sub>7/2</sub> -Shift, Ta <sub>2</sub> Au	84,9	—
Au 4f <sub>7/2</sub> -Shift, Ta <sub>3</sub> Au	85,0	—

\*1 SF nach [155] sind auf das Signal F 1s normiert und wurden zur Umrechnung auf auf C 1s normierte SF-Daten mit dem Faktor 4 multipliziert, da bei dem Datensatz nach [155] SF<sub>F 1s</sub>(C 1s) = 0,25 ist.

\*2 Nach Crist[66] findet man bei Kohlenwasserstoff-Ablagerungen auf reinen, metallischen Oberflächen üblicherweise eine C 1s Bindungsenergie des Hauptsignals von 285,0 eV. Auf natürlich oxidierten Oberflächen resultiert häufig eine leicht erhöhte Bindungsenergie von etwa 285,2 eV. Oxidische Materialien am linken Rand des Periodensystems (Spalten 1-4) tendieren zu höheren Werten (285,2-287,0 eV), während die meisten Übergangsmetall-Oxide um 285,0 eV liegen. Am rechten Rand des Periodensystems (Spalten 12-14) tendieren die Bindungsenergien des C 1s Signals der Kohlenwasserstoff-Ablagerungen wieder zu höheren Werten (285,2-286,5 eV). Das C 1s-Signal reinen Kohlenstoffs wird bei einer Bindungsenergie von etwa 284,4 eV beobachtet [66] (siehe auch Abschnitt A.3.1). Ein kurze Übersicht der chemischen Verschiebung des C 1s-Signals durch unterschiedliche Bindungsverhältnisse gibt Abb. 2.18 (S. 22).

## A.5. Zur thermischen Analyse

### A.5.1. Grundlage der DSC (und DTA)

Beim Wärmeübergang in der DSC vom Ofen auf die Referenz bzw. Probe gilt für die Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Referenz  $\Delta T_{OR}$  bzw. Ofen und Probe  $\Delta T_{OP}$  [117]:

$$\Delta T_{OR} = C_{p,R} \cdot \beta \cdot (1/R) \cdot A \quad (\text{A.17})$$

$$\Delta T_{OP} = C_{p,P} \cdot \beta \cdot (1/R) \cdot A \quad (\text{A.18})$$

mit  $C_{p,R}/C_{p,P}$  : Wärmekapazität der Referenz bzw. Probe  $\beta$  : Heizrate  
 $R$  : Wärmeübergangswiderstand  $A$  : Wärmeaustauschfläche

Wärmeübergangswiderstand  $R$  und Wärmeaustauschfläche  $A$  sollten im DSC-Messaufbau zwischen Ofen und Probe sowie Ofen und Referenz gleich und konstant sein ( $(1/R) \cdot A = const.$ ). Ebenso wird die Wärmekapazität ohne Umwandlung oder Reaktion vereinfacht als konstant angenommen. Für die Referenz gilt damit:

$$\Delta T_{OR} = T_O - T_R = \underbrace{C_{p,R}}_{const.} \cdot \beta \cdot \underbrace{(1/R) \cdot A}_{const.} \quad (\text{A.19})$$

Die Temperatur der Referenz  $T_R$  hängt (nach einer Anlaufphase) wie folgt mit der Heizrate  $\beta$  des Ofens zusammen (vgl. Abb. 2.40a):

$$T_R = T_0 - \underbrace{C_{p,R}}_{const.} \cdot \beta \cdot \underbrace{(1/R) \cdot A}_{const.} \quad (\text{A.20})$$

$$= T_0 - \beta \cdot const. \quad (\text{A.21})$$

Bei einer linearen Temperaturrampe ( $\beta = const.$ ) hängt die Referenztemperatur  $T_R$  der Ofentemperatur um eine konstante, von der Heizrate  $\beta$  abhängige Temperatur hinterher (vgl. Abb. 2.40a).

Selbiges gilt prinzipiell auch für die Proben­temperatur  $T_P$ , solange keine Reaktion oder Umwandlung stattfindet. Im Falle einer Reaktion oder Umwandlung führt die freigesetzte oder verbrauchte Wärme dagegen zu einer Änderung der Proben­temperatur  $T_P$  (Abb. 2.40a).

Im Idealfall entspricht die Wärmekapazität der Referenz  $C_{p,R}$  vor und nach der Reaktion der Wärmekapazität der Probe  $C_{p,P}$  ( $C_{p,R} - C_{p,P} = 0$ ), dadurch ist die Temperaturdifferenz zwischen

Probe und Referenz  $\Delta T_{PR}$  vor und nach der Reaktion null:

$$\Delta T_{PR} = T_P - T_R \quad (\text{A.22})$$

$$= \Delta T_{OR} - \Delta T_{OP} \quad (\text{A.23})$$

$$= \underbrace{(C_{p,R} - C_{p,P})}_0 \cdot \underbrace{\beta}_{const.} \cdot \underbrace{(1/R)}_{const.} \cdot A \quad (\text{A.24})$$

$$= 0 \quad (\text{A.25})$$

Für die Wärmekapazität der Probe gilt ( $C_{p,P} = \delta H / \delta T$ ) (in einem geschlossenem System bei konstantem Druck). Damit ergibt sich für die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz  $\Delta T_{PR}$  während einer Reaktion:

$$\Delta T_{PR} = \left( -\frac{\delta H}{\delta T} \right) \cdot \underbrace{\beta}_{const.} \cdot \underbrace{(1/R)}_{const.} \cdot A \quad (\text{A.26})$$

### A.5.2. Kalibrierung

Die Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung erfolgte mit den in Tabelle A.6 angegebenen Substanzen bekannter Umwandlungstemperatur und Umwandlungsenthalpie in Korund-Tiegeln. Alle Referenzsubstanzen wurden mindestens dreimal vermessen. Anhand des Mittelwerts der Schmelz-/Umwandlungstemperaturen bzw. -enthalpien wurden mit der Geräte-Software die angegebenen Kalibrierkurven erstellt.

Substanz	Quelle
KNO <sub>3</sub>	Laborbedarfslager
In	Kalibrierset AK Wickleder, ME-119 422, WE-4069
KClO <sub>4</sub>	Laborbedarfslager
Zn	Kalibrierset AK Wickleder, ME-119 422, WE-4069
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Laborbedarfslager
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Laborbedarfslager <i>sowie</i> Referenzprobe von Netzsch

**Tabelle A.6.:** Verwendete Referenzsubstanzen für die DSC-Kalibrierung

Bei den Kalibriermessungen wurde mit einem Gesamtgasstrom von 100 ml/min Stickstoff 5.0 und einer Temperaturrampe von 5 K/min gearbeitet. Als praktisch erwiesen sich (im Gegensatz zur Einwaage bei der TG/DTA) relativ kleine Probeneinwaagen von etwa 4-8 mg Substanz. Die tatsächlichen Einwaagen können aus den entsprechenden Messkurvendatensätzen entnommen werden.

## Temperaturkalibrierung

Die Bestimmung der Kalibrierkurve erfolgte mit den in Tabelle A.7 angegebenen Daten und der DSC-Software *Netzsch „TA Analyse“ Temperaturkalibrierung 3.4*.

$T_{nom.}$ :	nominale Umwandlungstemperatur nach Literatur
$T_{exp.}$ :	experimentell ermittelte „Onset“-Temperatur
Wichtung:	mathematische Wichtung - Faktor für die statistische Bedeutung der jeweiligen Umwandlungstemperatur im Vergleich zu den anderen Daten zur Bestimmung der Temperaturkalibrierungskurve
$T_{korr.}$ :	korrigierte (=kalibrierte) Umwandlungstemperatur nach Gl. (A.27)

Bei der Bestimmung der Umwandlungstemperatur wird die extrapolierte Anfangstemperatur (vgl. Abb. 2.42a) der Umwandlung (sog. „OnSet-Temperatur“) verwendet. Die Peaktemperatur dagegen ist von der Heizrampe und jeweiligen Umwandlungsgeschwindigkeit abhängig (vgl. Abb. 2.42b).

Die Software *Netzsch „TA Analyse“ Temperaturkalibrierung 3.4* bestimmt aus den angegebenen Daten  $T_{nom.}$ ,  $T_{exp.}$  und der math. Wichtung eine Kalibrierkurve über den gesamten Messbereich des Gerätes nach der folgenden Gleichung:

$$T_{korr.} = T_{exp} + (10^3 \cdot B_0 + 10^{-5} \cdot B_1 \cdot T_{exp} + 10^{-8} \cdot B_2 \cdot T_{exp}^2) \quad (\text{A.27})$$

Die resultierende Kalibrierkurve ist in Abb. A.10 graphisch dargestellt. Zum Erlangen dieser sinnvollen Kalibrierkurve mit der Netzsch Software war zudem die Definition eines *Hilfswertes* zur Orientierung der Kalibrierkurve im niedrigen Temperaturbereich nötig. (siehe Tabelle A.7, Abb. A.10). Die Koeffizienten der Temperaturkalibrierung gibt Tabelle A.8.

Die Temperaturabweichung dieser Kalibrierkurve liegt im Temperaturbereich von 100 bis 500°C bei etwa  $\pm 3$  °C.

## Enthalpiekalibrierung

Die Enthalpie-oder Empfindlichkeitskalibrierung erfolgte nach der Temperaturkalibrierung anhand der ermittelten Signalfäche (Peakfläche) und der entsprechenden Literatur-Enthalpie der Substanz mit der DSC-Software *Netzsch „TA Analyse“ DSC-Empfindlichkeit Version 3.4*. Die Daten sind in Tabelle A.9 gegeben.

Die resultierende Kalibrierkurve ist in Abb. A.11 graphisch dargestellt. Die Koeffizienten der Kalibrierung gibt Tabelle A.10. Die von der Software bestimmte Empfindlichkeitskalibrierkurve

Substanz	$T_{nom.} [^{\circ}C]$	$T_{exp.} [^{\circ}C]$	Wichtung	$T_{korr.} [^{\circ}C]$
Hilfswert	-130	125	10	130,558
KNO <sub>3</sub>	128,0 <sup>[239, 240]</sup>	131,3	10	127,565
In	156,6 <sup>[239, 241]</sup>	160,4	100	156,769
KClO <sub>4</sub>	299 <sup>[242]</sup>	304,4	10	300,976
Zn	419,6 <sup>[239, 241]</sup>	422,7	100	419,061
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	424 <sup>[242]</sup>	429,46	10	425,799
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	665 <sup>[243]</sup>	679,4	1	674,103

Tabelle A.7.: Parameter der Temperaturkalibrierung der DSC

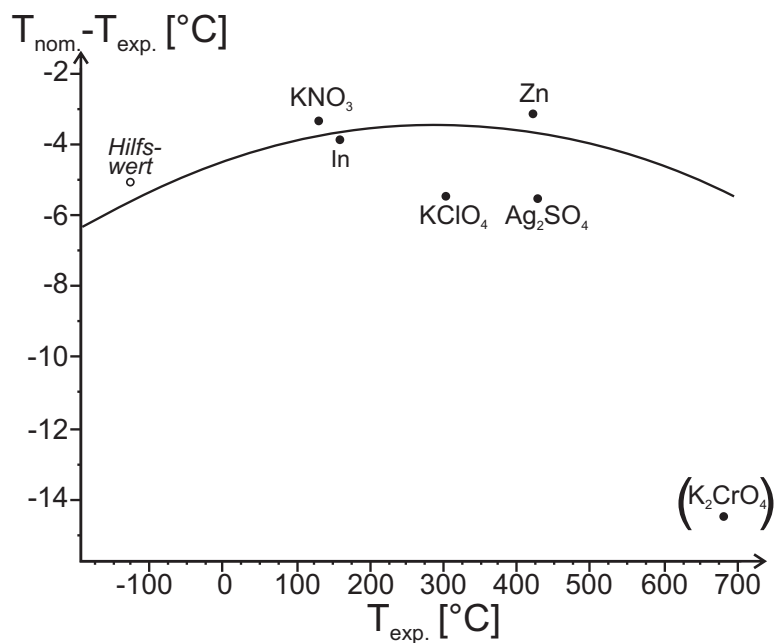


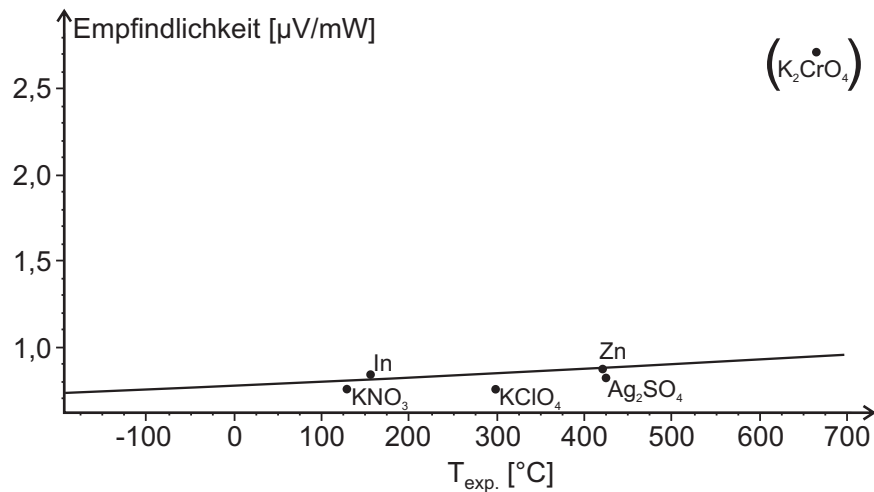
Abbildung A.10.: Grafische Darstellung der in Tabelle A.7 angegebenen Daten, sowie die von der Software bestimmte Korrekturkurve nach Gl. (A.27) und Tabelle A.8.

Variable	Wert
$B_0$	-4465,4
$B_1$	719,1
$B_2$	-1238,6

Tabelle A.8.: Ermittelte Koeffizienten der Temperaturkalibrierkurve nach Gl. (A.27).

Substanz	Temp. $T$ [°C]	Enthalpie $\Delta H$ [J/g]	Peakfläche [uV·s/mg]	exp. Empf. [uV/mW]	Mathem. Wichtung	ber. Empf. [uV/mW]
KNO <sub>3</sub>	128,0	-50,44	38,610	0,765	20	0,811
In	156,6	-28,6	-24,190	0,846	100	0,818
KClO <sub>4</sub>	299	-104,656	-80,010	0,765	20	0,853
Zn	419,6	-107,5	-95,180	0,885	20	0,884
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	424	-50,033	-41,750	0,834	20	0,885
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	665	-35,017	-95,180	2,718	0,5	0,950

**Tabelle A.9.:** Parameter der Enthalpiekalibrierung der DSC (Literaturdaten nach [239–243])



**Abbildung A.11.:** Grafische Darstellung der in Tabelle A.9 angegebenen Daten, sowie die von der Software bestimmte Korrekturkurve der Empfindlichkeitskalibrierung.

Variable	Wert
$x$	T-156,6
$a_0$	113,84708
$b_1$	0,00030
$b_2$	4,92848
$c_1$	0,00300
$c_2$	10,89901

**Tabelle A.10.:** Ermittelte Koeffizienten der Empfindlichkeitskurve nach Gl. (A.28).



ist über folgende Gleichung gegeben:

$$y = a_0 / (1 + \exp(b_2 - b_1 * x) + \exp(-c_2 + c_1 * x)) \quad (\text{A.28})$$

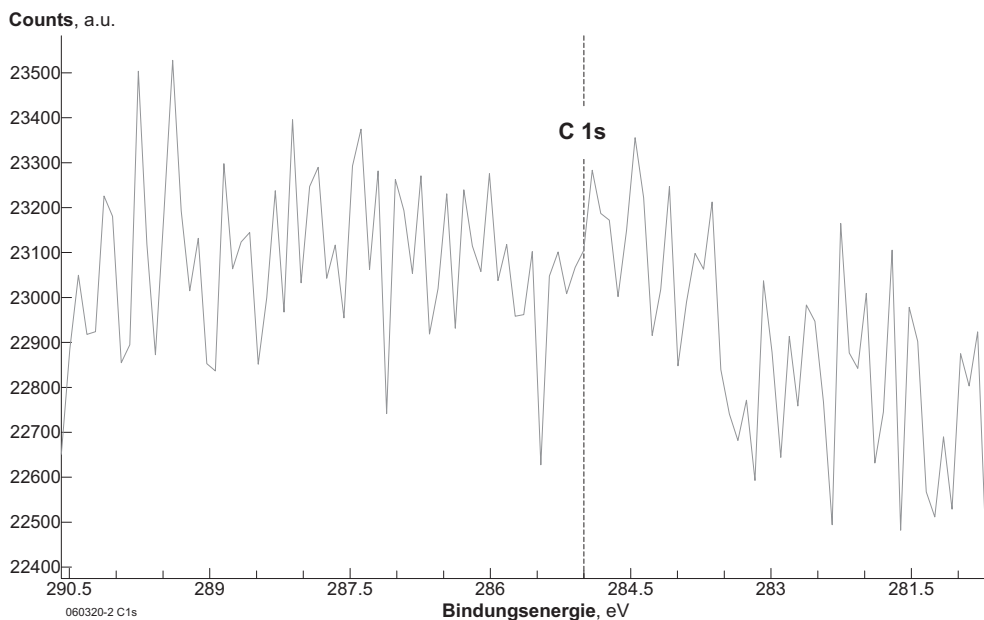
### A.5.3. Parameter der DSC-Apparatur

DSC-Ofen:	Netzsch DSC-204 Phoenix™
Temperaturregler:	Netzsch TASC 413/4 A
Gerätesoftware:	<i>Netzsch Instrumental Software Version 3.5</i>
Sensor:	Netzsch T-Sensor (Scheibenmesssensor mit Typ T Thermoelementen)
Gasstrom:	ca. 100 ml/min Schutzgas im Ofen ( <i>Protective</i> : 80 ml/min, <i>Purge 1</i> : 20 ml/min)
Gasstrom-Eingang:	1,5 bar, (entsprechend 66 ml/min)
Gasart:	Stickstoff 5.0 (Messer 0682 0.356.182)
Heizrate:	5 K/min
Tiegel:	Korund, mit gelochtem Deckel
Referenz:	Leertiegel
Probeneinwaage:	ca. 4mg

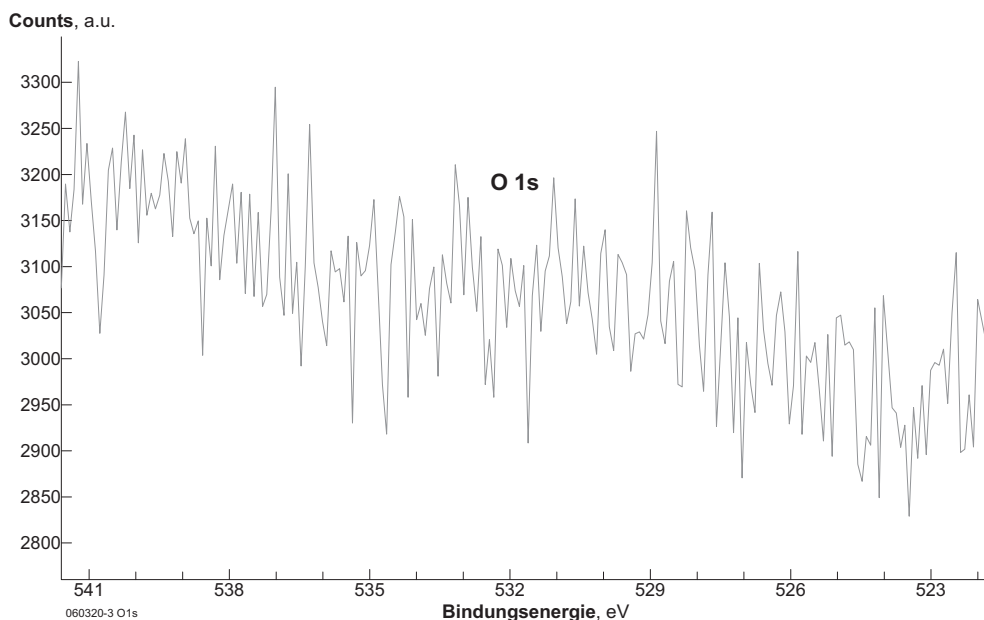
## A.6. Zu Voruntersuchungen und Referenzmessungen

### A.6.1. Au(111)

#### A.6.1.1. Au(111)-Einkristall nach Grundreinigung



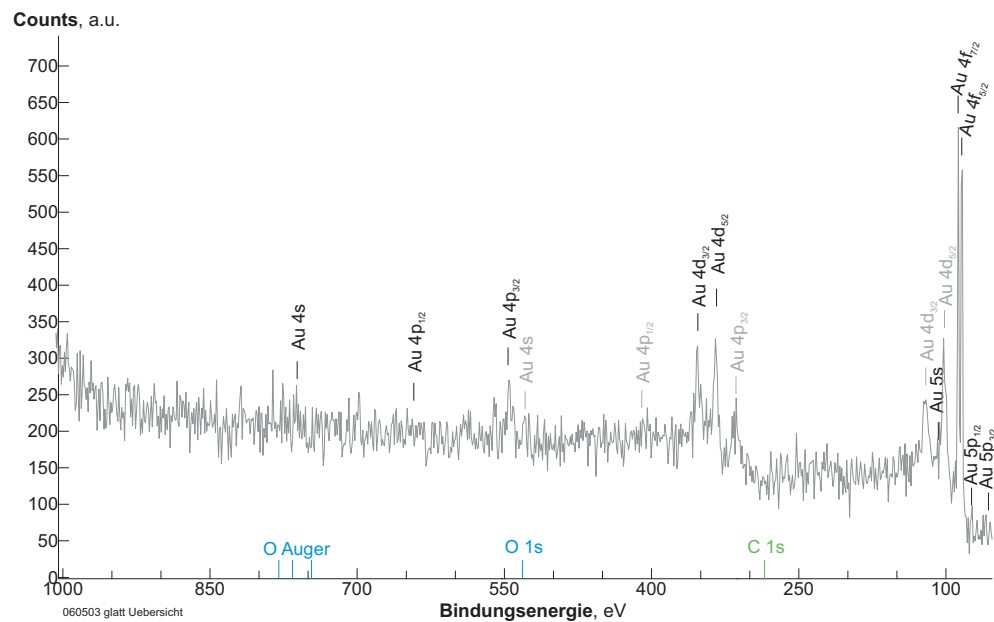
**Abbildung A.12.:** XP-Spektrum des C 1s-Bereiches des Au(111)-Einkristalls nach Grundreinigung (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 100; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; T=145 K)



**Abbildung A.13.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches des Au(111)-Einkristalls nach Grundreinigung (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; T=145 K)

**A.6.1.2. Au(111)-Einkristall nach (111)-Oberflächenrekonstruktion nach LEED**

Abb. A.14 zeigt das XP-Übersichtsspektrum des Au(111)-Einkristalls nach Erzeugung einer glatten (111)-Oberfläche.



**Abbildung A.14.:** XP-Übersichtsspektrum des Au(111)-Einkristalls nach Erzeugung einer glatten (111)-Oberfläche (Schrittweite: 1,01 eV; Scans: 1; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; T=145 K)

### A.6.1.3. Sauerstoff-ionengeätzte Au-Oberflächen

Für die IRRAS-Untersuchung der CO-Adsorption an niederkoordinierten Gold-Oberflächenplätzen (siehe Anhang A.15 und [3]) wurde die Au(111)-Oberfläche mittels Sauerstoff-Ionenätzen angeraut (Sauerstoff-Sputterätzen: 500 eV / 200 nA / 298 K /  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  hPa O<sub>2</sub>).

#### XPS-Analyse des Au 4f-Signals der Sauerstoff-ionengeätzten Au-Oberfläche

Abbildung A.15 zeigt XP-Detailspektren des Au 4f-Bereichs nach 5 min (a) und nach 20 min (b) Sauerstoff-Ionenätzen sowie nach 20 min Sauerstoff-Ionenätzen und anschließender Belegung mit CO (c) (Begasung: 10 s bei  $1,3 \cdot 10^{-6}$  hPa  $\hat{=}$  10 L Dosis).

Es sind im Rahmen der Messgenauigkeit dabei keine Unterschiede zwischen der 5 min Sauerstoff-ionengeätzten Probe und nur sehr geringe bei der 20 min Sauerstoff-ionengeätzten Probe im Vergleich zu den vorherigen Messungen der reinen Au(111)-Oberfläche (siehe Abschnitt 4.2.2) zu beobachten.

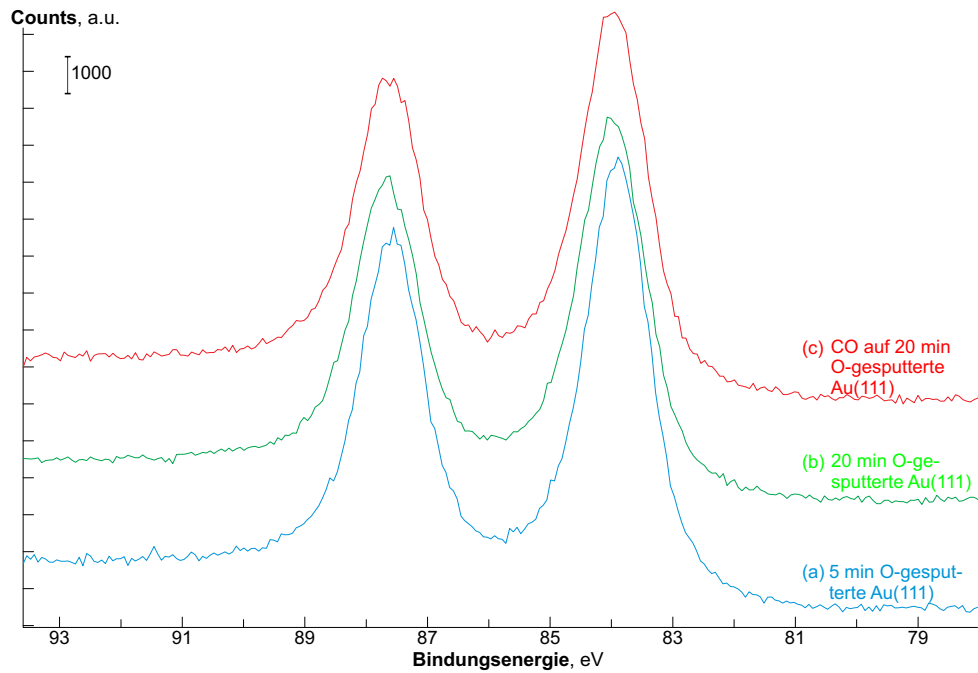
Eine Signalanpassung erfolgte bei einem Gauss-Lorentz-Verhältnis von 50:50 mit einer leichten Asymmetrie (5%). Die Ergebnisse der Signalanpassungen sind in Tabelle A.11 zusammengefasst.

Die Halbwertsbreiten der 5 und 20 Minuten der Sauerstoff-ionengeätzten Au(111)-Oberflächen betragen etwa 1,2 eV, wobei die Signale der 20 min O-ionengeätzten Probe eine leichte Verbreiterung zeigen. Die ermittelte Spin-Bahn-Aufspaltung liegt bei 3,66 eV (5 min) bzw. 3,67 eV (20 min O-ionengeätzt) und das Signalflächenverhältnis Au 4f<sub>5/2</sub>:4f<sub>7/2</sub> bei 0,757 (5 min O-ionengeätzt) bzw. 0,758 (20 min O-ionengeätzt), was im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich betrachtet werden kann.

#### CO-begaste Sauerstoff-ionengeätzte Oberfläche

Die Signalanpassung Au 4f-Bereichs nach 20 min Sauerstoff-Ionenätzen und anschließender Belegung mit 10L CO führt zu Halbwertsbreiten von etwa 1,2 eV, einer Spin-Bahn-Aufspaltung 3,66 eV einem das Signalflächenverhältnis Au 4f<sub>5/2</sub>:4f<sub>7/2</sub> von 0,754. Die ermittelten Daten für die Signalanpassung entsprechen damit im Rahmen der Messgenauigkeit den zuvor gemessenen Daten des gereinigten Au(111)-Kristalls sowie den nichtbegasten Sauerstoff-gesputterten Oberflächen.

Die Begasung mit 10 L CO sollte der Sättigungsbelegung der 20 min Sauerstoff-gesputterten Au(111)-Oberfläche entsprechen. Nach IRRAS-Untersuchungen mit dieser Probe ist bei einer 20 min bei 200 nA Argon-gesputterten Oberfläche die Sättigungsbelegung ab etwa 1,5 L CO-Begasung erreicht, wobei bei 146 K und Sättigungsbelegung nach TDS bereits ein Teil des CO desorbiert war (siehe Anhang Abb. A.148 und [3]). Die Ergebnisse legen nahe, dass das



**Abbildung A.15.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des Au(111)-Einkristalls nach 5 min Sauerstoff-Ionenätzen der glatten Au(111)-Oberfläche (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 15; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; (a) T=140 K, (b) T=148 K, (c) T=146 K).

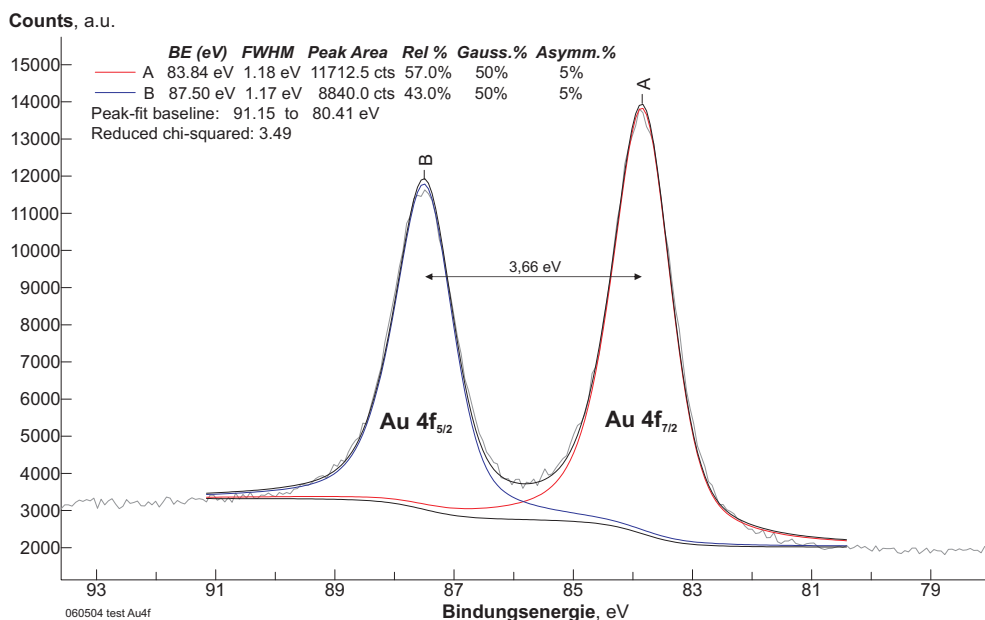
Spektrum	Signal	BE [eV]	FWHM [eV]	Fläche [cts.]	rel. Fläche Gauss	Asymm.
(a)	Au 4f <sub>7/2</sub>	83,89	1,20	12175	56,9%	50% 5%
	Au 4f <sub>5/2</sub>	87,55	1,18	9216	43,1%	50% 5%
(b)	Au 4f <sub>7/2</sub>	83,98	1,25	10786	56,9%	50% 5%
	Au 4f <sub>5/2</sub>	87,65	1,22	8178	43,1%	50% 5%
(c)	Au 4f <sub>7/2</sub>	83,95	1,22	10799	57,0%	50% 5%
	Au 4f <sub>5/2</sub>	87,61	1,21	8139	43,0%	50% 5%

**Tabelle A.11.:** Anpassungsergebnisse zu den Spektren Abb. A.15 (BE: Bindungsenergie; FWHM: Halbwertsbreite; Fläche: Signalfäche; Gauss: Gauss-Anteil Gauss-Lorentz-Signalförm; Asymm.: Doniach-Sunjic-Asymmetrie-Parameter).

CO möglicherweise bereits durch die Röntgen-Lichtbestrahlung desorbiert. Durch Strahlung angeregte Desorptionen sind für viele Systeme bekannt.

#### A.6.1.4. XP-Detailspektrum des Au 4f-Bereiches nach Sauerstoff-Ionenätzen und Ausheilen der Oberfläche

Abb. A.16 zeigt das XP-Detailspektrum des Au 4f-Bereiches des Au(111)-Einkristalls nach 20 min Sauerstoff-Ionenätzen einer glatten Au(111)-Oberfläche und anschließendem kurzen Ausheilen bei 800 K.



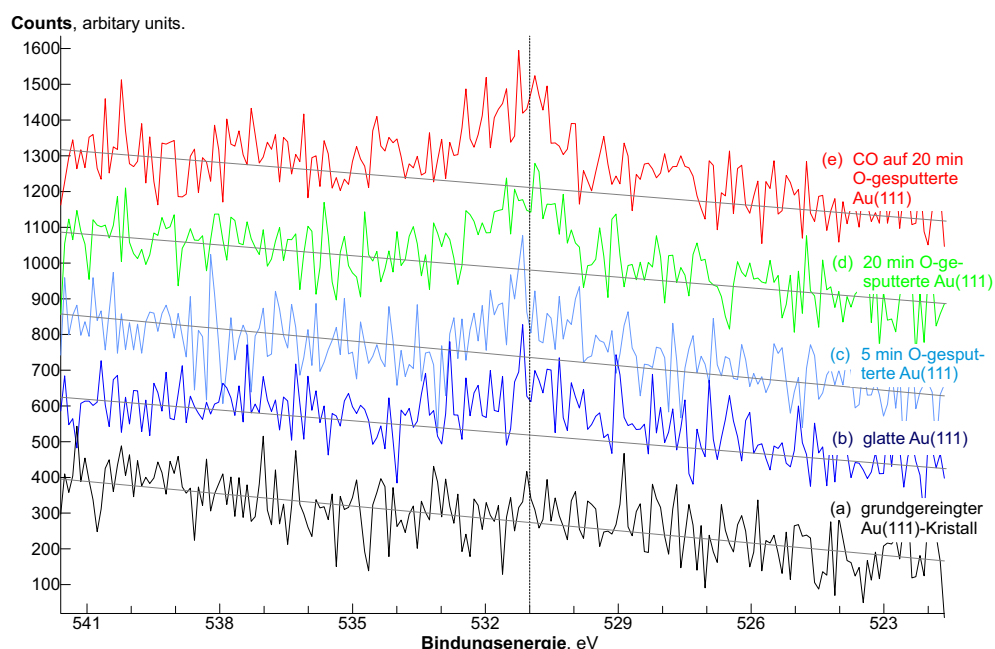
**Abbildung A.16.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des Au(111)-Einkristalls nach 20 min Sauerstoff-Ionenätzen der glatten (111)-Oberfläche und anschließendem kurzen ausheilen bei 800 K (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 15; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; T=270 K, Flächenverhältnis Au 4f<sub>5/2</sub>:4f<sub>7/2</sub>=0,755)

### A.6.1.5. XP-Sauerstoff-Signale der Sauerstoff-ionengeätzten Oberflächen - Nachweisempfindlichkeit

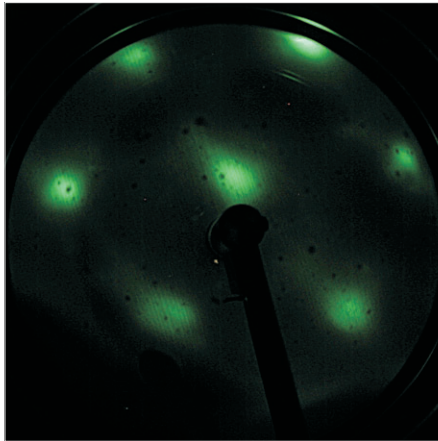
Abb. A.17 zeigt die Spektren des O 1s-Bereiches zu den Au 4f-Spektren des Au(111)-Kristall vor und nach dem Sputtern im Vergleich zueinander. Der grundgereinigte Kristall (siehe Abschnitt 4.2.1) zeigt im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit (etwa 7,5% O-Atomanteil bzgl. des Au-Atomanteils auf Basis des S/N, siehe Anhang A.3.4) keine Sauerstoff-Signale (Abb. A.17a). Im Vergleich dazu ergeben sich bei den Sauerstoff-gesputterten Oberflächen (Abb. A.17c: 5 min, hellblau; d: 20 min, grün) erkennbare Signale bei etwa 531 eV.

Ebenfalls zeigt die nach den Parametern (siehe Abschnitt 4.2.2 – Sputtern: 60 min / 800 V /  $1 \cdot 10^{-5}$  hPa Ar / 298 K; Ausheilen: 45 min / 900 K) für eine glatte Au(111)-Rekonstruktion präparierte Probe im Sauerstoff-Bereich ein schwaches Signal bei  $\sim 531$  eV (Abb. A.17b). Die XPS-Messung dieser Probe erfolgte nach Durchführung der IRRAS-Untersuchungen ionengeätzter Gold-Oberflächen. Das Auftreten eines schwachen Signals deutet darauf hin, dass nach der Sputter-/Ausheil-Reinigung bei den gegebenen Parametern noch ein Rest Sauerstoff in die Gold-Oberfläche eingelagert war. Dies bestätigt auch ein aufgenommenes LEED-Bild (Abb. A.18), bei dem die typischen Überstrukturen der Au(111)-Oberfläche durch Reflexe an den nächsttieferen Schichten (vgl. Abb. 4.10) nicht mehr wahrzunehmen sind.

Zwischen der mit 10 L CO begasten (Abb. A.17e: rot) und nicht begasten (d: grün), 20 min Sauerstoff-gesputterten Oberfläche ergeben sich im O 1s-Bereich im Rahmen der Messgenauig-



**Abbildung A.17.:** Überlagerung der XP-Spektren des O 1s-Bereiches des Au(111)-Einkristalls nach Grundreinigung (a), nach Erzeugung einer glatten Oberfläche (b), nach 5 min (c) und 20 min (d) Sauerstoff-Ionenätzen der glatten Au(111)-Oberfläche und nach anschließender Sättigungsbelegung mit CO (e) der 20 min Sauerstoff-ionengeätzten Oberfläche (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).



**Abbildung A.18.:** LEED bei  $E_{\text{Beam}} \approx 70$  eV nach IRRAS-Untersuchungen und sowie mehrfachen Sputter- / Ausheil-Zyklen (Sputtern: 60 min / 800 V /  $1 \cdot 10^{-5}$  hPa Ar / 298 K; Ausheilen: 45 min / 900 K )

keit keine Unterschiede. Auch im C 1s-Bereich, welcher aufgrund der niedrigeren Empfindlichkeit des C 1s-Signals mit der 10fachen Messdauer aufgenommen wurde, zeigen sich keinerlei Signale. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei etwa 5% C-Atomanteil bzgl. des Au-Atomanteils (vgl. Anhang A.3.4 und Abb. A.8). Signale aufgrund von adsorbiertem CO können insoweit ausgeschlossen werden.

Anhand der Signalfächen der O 1s- und Au 4f-Signale der 20 min Sauerstoff-gesputterten Gold-Oberfläche ergibt sich ein Sauerstoffatom-Anteil von  $\sim 17\%$  in der Goldoberfläche. Dieser Wert ist jedoch aufgrund des Signal-Rauschverhältnisses von etwa 2,1 relativ ungenau und mit einer auf Basis des Rauschens geschätzten Standardabweichung von etwa  $\pm 7,5\%$  bzgl. des Gold-Atomanteils behaftet (siehe Anhang A.3.4). Die auf Basis des Rauschens bestimmte Sauerstoff-Nachweisgrenze bzgl. des Gold-Atomanteils beträgt ebenfalls 7,5%.



## A.6.2. Si-Wafer-Referenz

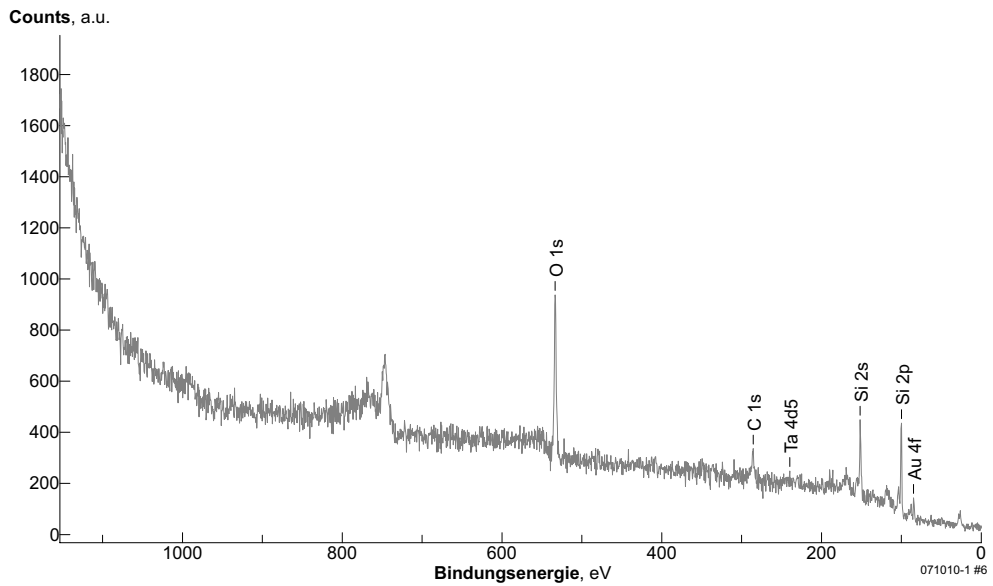
### A.6.2.1. Si(111)-Wafer-Oberfläche

#### Signalauswahl für die quantitativen Auswertung

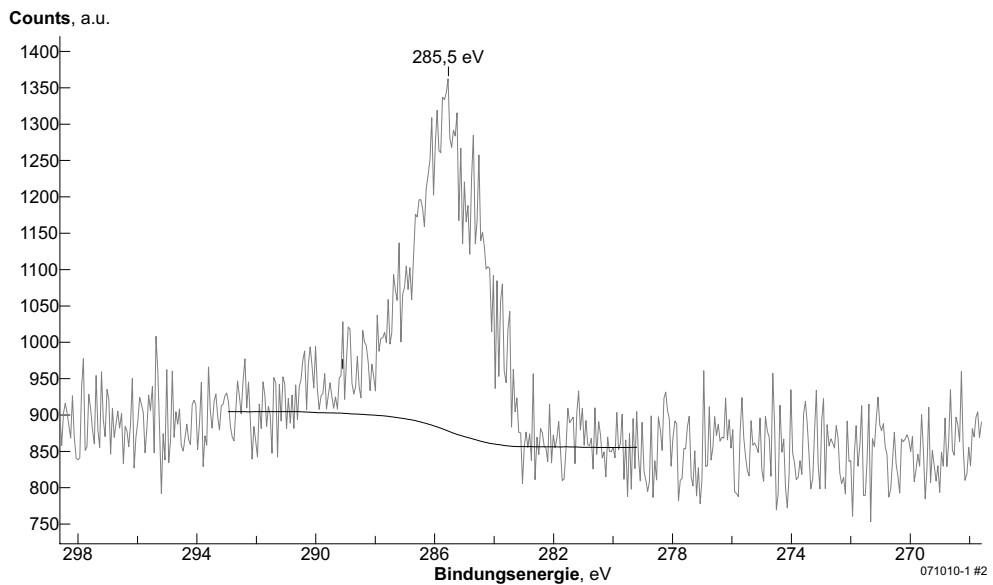
Abb. 4.12 zeigt ein Übersichtsspektrum einer Si(111)-Wafer-Probe nach Reinigung durch kurzzeitiges Heizen auf 1550 K. Tabelle 4.8 gab die mit einem Shirley-Untergrund (siehe Abb. 4.12) bestimmten Signalflächen, die ermittelten Signalpositionen und die relativen Niveauverhältnisse. Für die quantitative Auswertung des Übersichtsspektrums wurden die Signale des jeweiligen Elements  $s$  mit dem geringsten Fehler ausgewählt:

Beim Tantal ist die ermittelte Signalfläche des  $4d_{5/2}$ -Signals (Ta 4d5, Abb. 4.12) mit dem kleinsten Fehler behaftet. Aufgrund der nahe beieinander liegenden und im Übersichtsspektrum nicht klar getrennten Signale Ta 4f, Ta  $5p_{3/2}$ , Ta  $5p_{1/2}$  und Ta-Energieverlustsignalen (Abb. 4.12: Ta4f, Ta5p3, Ta5p1, Ta loss) im Bereich 20-50 eV sind diese mit einem größeren Fehler behaftet. Das  $4p_{1/2}$ -Signal (Ta 4p1) kann in einem breiteren Bereich nicht klar quantifiziert werden und ist daher mit einem großen Fehler behaftet. Ebenfalls ist das schwache Ta 4s-Signal durch relativ starkes Rauschen nicht genau quantifizierbar. Das Tantal  $4p_{3/2}$ -Signal (Ta 4p3) erscheint relativ breit, so dass dort vermutlich weitere Effekte (Energieverlustsignale) eine Rolle spielen. Zudem erscheint beim Tantal  $4d_{3/2}$ -Signal (Ta 4d3) der bestimmte Untergrund nicht optimal (vgl. Abb. 4.12). Daher wurde das  $4d_{5/2}$ -Signal gewählt. Dieses Signal weist zudem die höchste Sensitivität der Ta-Signale auf. Bei Silizium wurde das Si 2p-Signal gewählt, da im Bereich des Si 2s-Signals Energieverlust- und Auger-Signale zunehmend eine größere Rolle spielen.

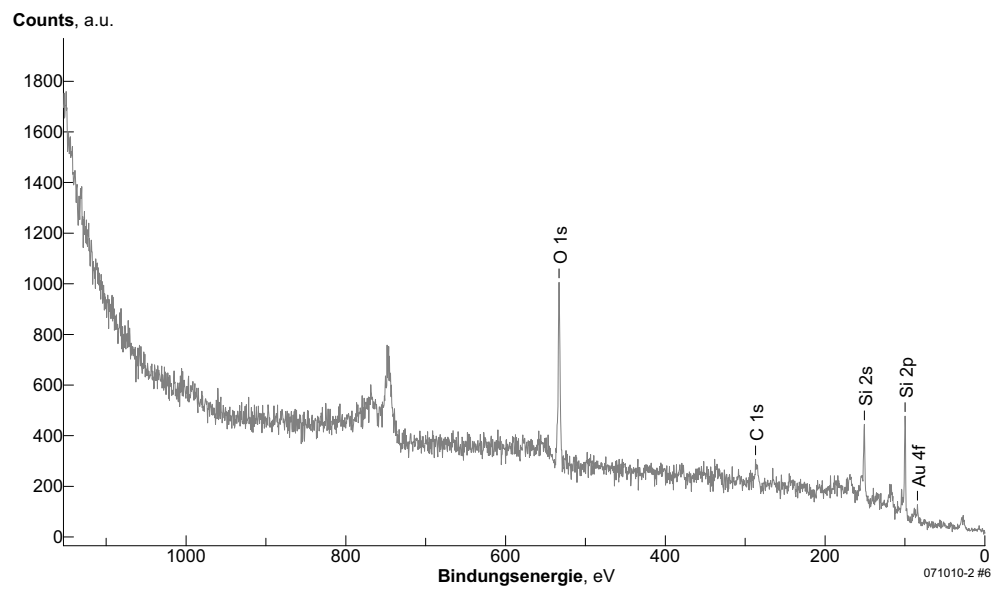
## A.6.2.2. Natürlich oxidierte Si-Wafer-Oberfläche



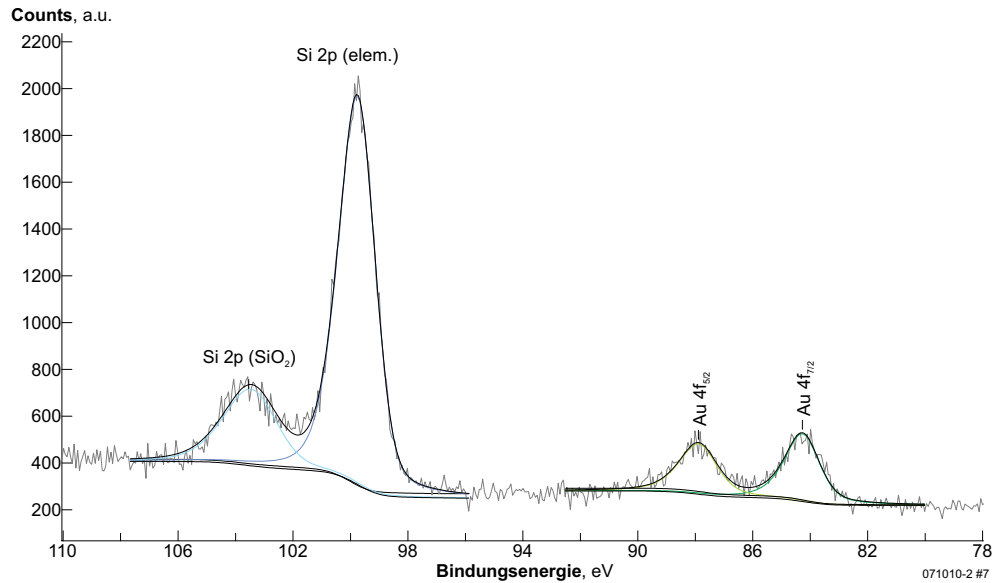
**Abbildung A.19.:** XP-Übersichtsspektrum des mit Iso-Propanol gereinigten natürlich oxidierten Si-Wafers direkt nach Einschleusen in die UHV-Anlage. (Schrittweite: 0,5 eV; Scans: 5; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



**Abbildung A.20.:** XP-Detaillspektrum des Bereiches der C 1s-Linien des mit Iso-Propanol gereinigten natürlich oxidierten Si-Wafers direkt nach Einschleusen in die UHV-Anlage. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



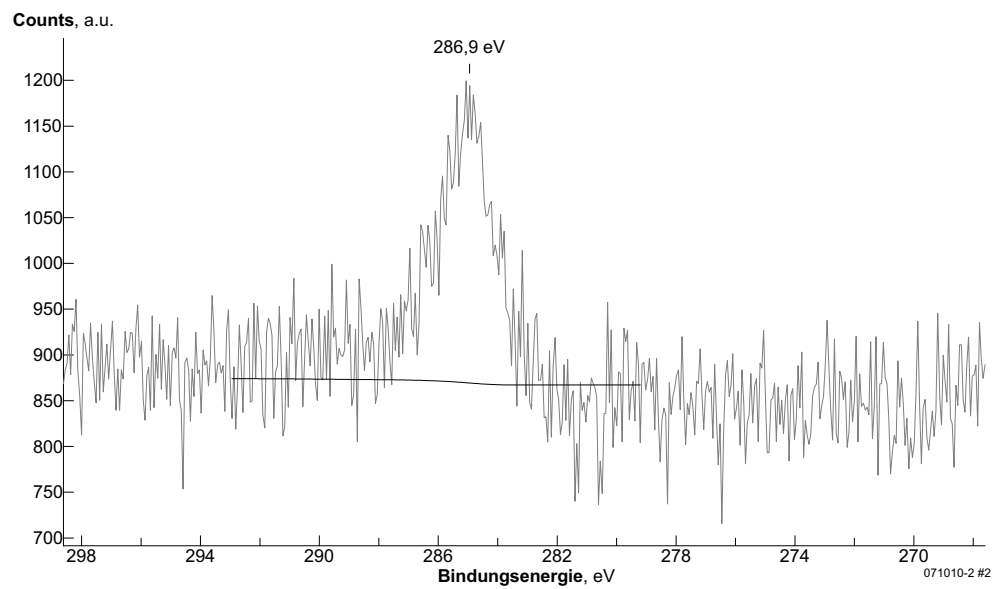
**Abbildung A.21.:** XP-Übersichtsspektrum des mit Iso-Propanol gereinigten natürlich oxidierten Si-Wafers nach thermischer Behandlung bis 623 K. (Schrittweite: 0,5 eV; Scans: 5; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



**Abbildung A.22.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der Au 4f- und Si 2p-Linien des mit Iso-Propanol gereinigten natürlich oxidierten Si-Wafers nach thermischer Behandlung bis 623 K. Die Signalparameter des Si 2s-Signals gibt Tabelle A.12. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

Bezeichnung	Bindungsenergie [eV]	Halbwertsbreite [eV]	Rel. Signalanteil [%]
Si 2p (elem.)	99,8	1,5	78%
Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,5	2,2	22%

**Tabelle A.12.:** Signalparameter der angepassten Si-Spezies des XP-Spektrums Abbildung 4.12 (Anpassungsparameter: Gauß:Lorentz-Signalformparameter=70%:30%; Asymmetrie-Parameter=5%)



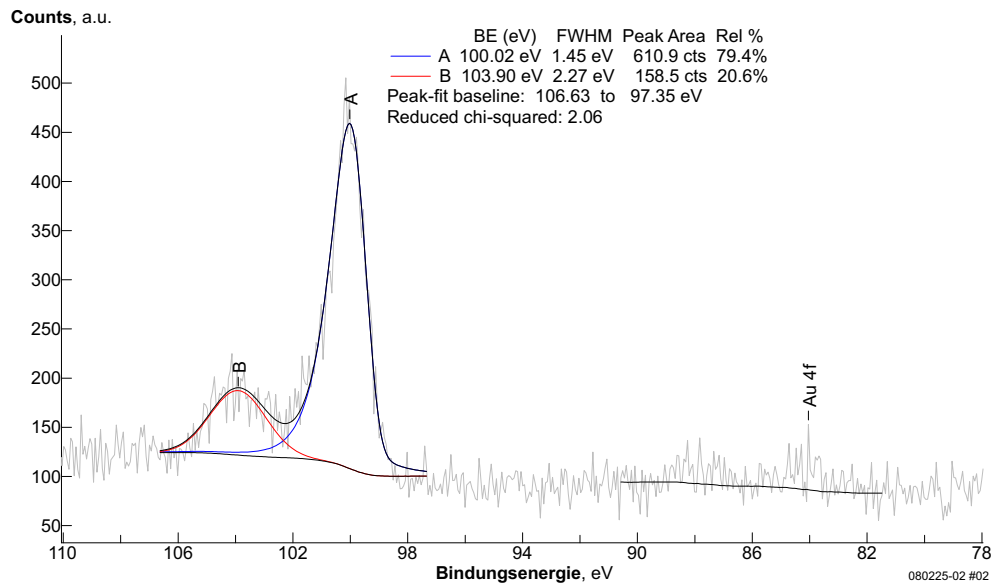
**Abbildung A.23.:** XP-Detalspektrum des Bereiches der C 1s-Linien des mit Iso-Propanol gereinigten natürlich oxidierten Si-Wafers nach thermischer Behandlung bis 623 K. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

### A.6.2.3. Blindmessung eines natürlich oxidierten Siliziumwafer bzgl. der *Spincoating*-Präparation - XPS-Ergebnisse

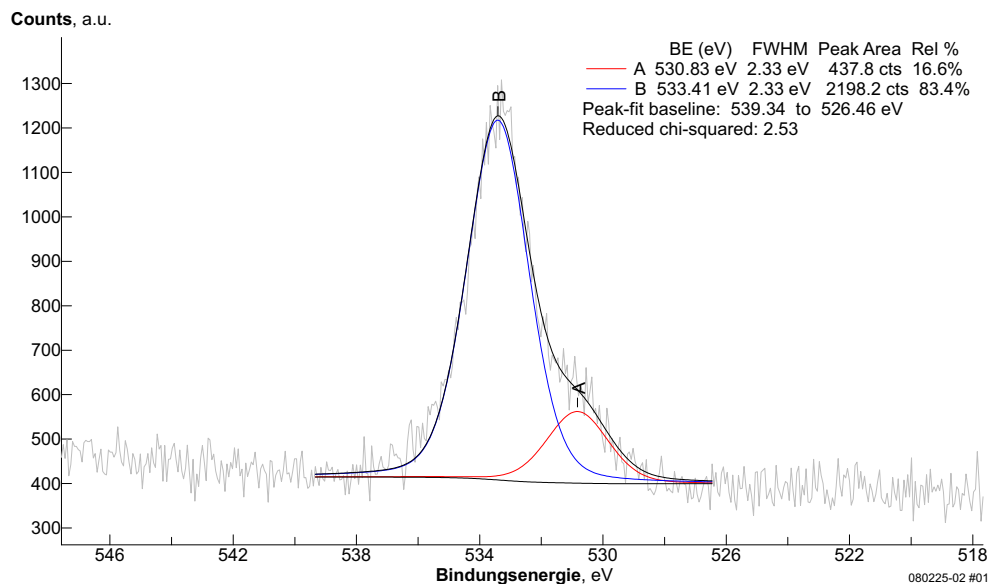
Referenzuntersuchungen zum Einfluss des Kohlenstoffklebepads beim *Spincoating* auf die XP- und TD-Spektren. Die TDS-Ergebnisse sind in Abschnitt 4.3.2.2 dargestellt. Probenpräparation: Ein im Ultraschallbad mit Iso-Propanol gereinigter natürlich oxidierten Si-Wafer wurde nach dem Aufkleben auf einen REM-Stab mit einem Kohlenstoffklebepad, *Spincoating* ohne Precursordosierung und Einschleusen in das UHV als Blindprobe vermessen. Die Behandlung der Proben erfolgte analog zu den Precursor-*Spincoating*-Experimenten, jedoch ohne tatsächlichen Precursorauftrag. Die folgenden Abbildungen und Tabellen geben die ermittelten XP-Messdaten.

Zustand	C 1s	O 1s	Si 2p	Au 4f
	rel. Anteil [at. %] / Signalfläche [kCPS]			
vor therm. Beh. bei Raumtemperatur	32% / 0,9 ±0,1	39% / 2,6 ±0,1	29% / 0,7 ±0,1	0,1% / 0,1
vor therm. Beh. bei N <sub>2,flüssig</sub> -Kühlung	19% / 0,6 ±0,1	39% / 2,9 ±0,1	42% / 1,2 ±0,1	–
nach therm. Beh. bis 623 K bei N <sub>2,flüssig</sub> -Kühlung	12% / 0,4 ±0,1	37% / 2,5 ±0,1	51% / 1,3 ±0,1	–
nach therm. Beh. bis 623 K bei Raumtemperatur	15% / 0,4 ±0,1	42% / 2,6 ±0,1	43% / 1,0 ±0,1	0,2% / 0,1

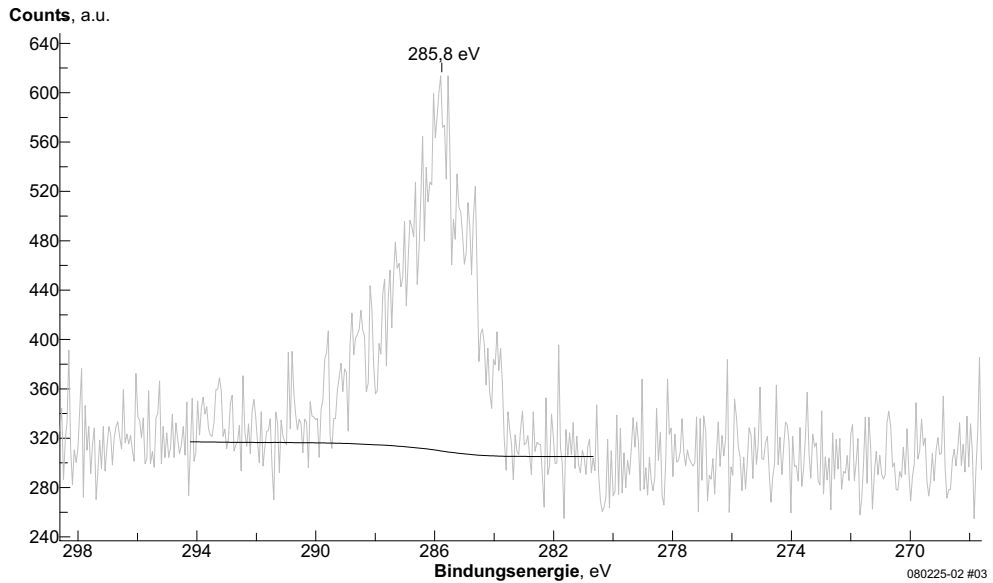
**Tabelle A.13.:** Anhand der XP-Spektren Abb. A.24, A.25 und A.26 und weiteren XP-Spektren bzgl. C, O, Si und Au ermittelte relative atomare Zusammensetzung der Oberflächen in at.% (mit Ausnahme von H und He).



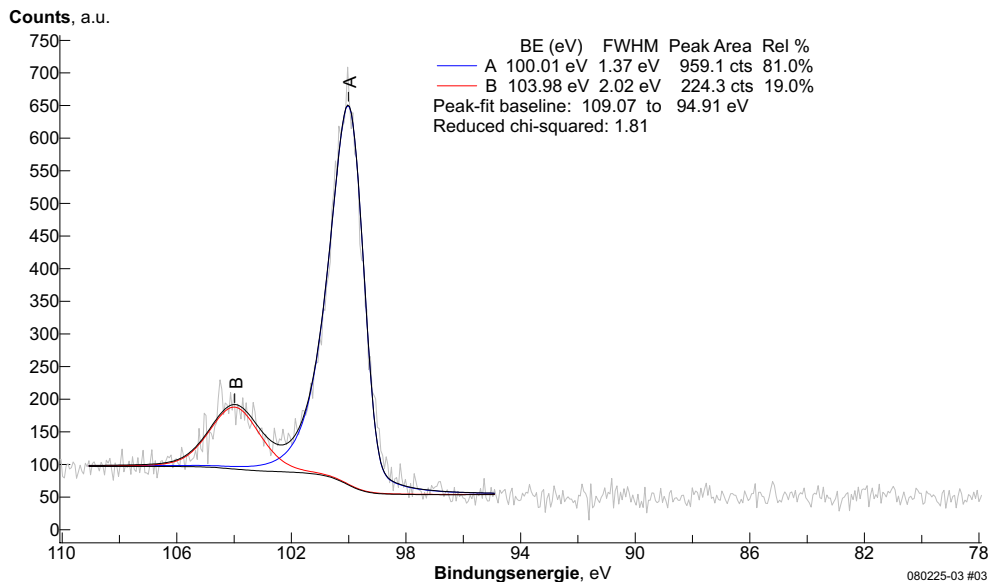
**Abbildung A.24.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der Si 2p- und Au 4f-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers vor der thermischen Behandlung bei Raumtemperatur. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



**Abbildung A.25.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der O 1s-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers vor der thermischen Behandlung bei Raumtemperatur. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

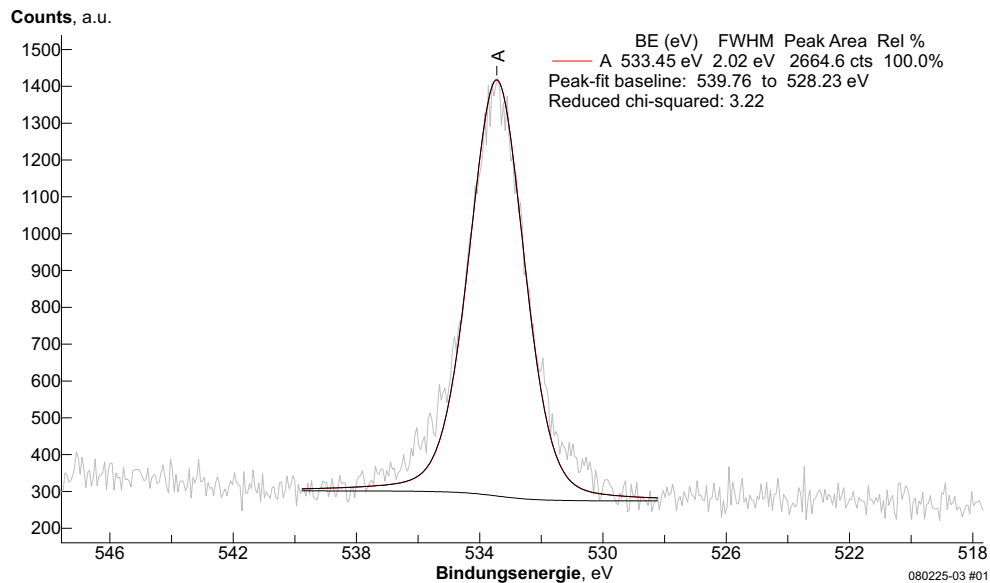


**Abbildung A.26.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der C 1s-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers vor der thermischen Behandlung bei Raumtemperatur. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

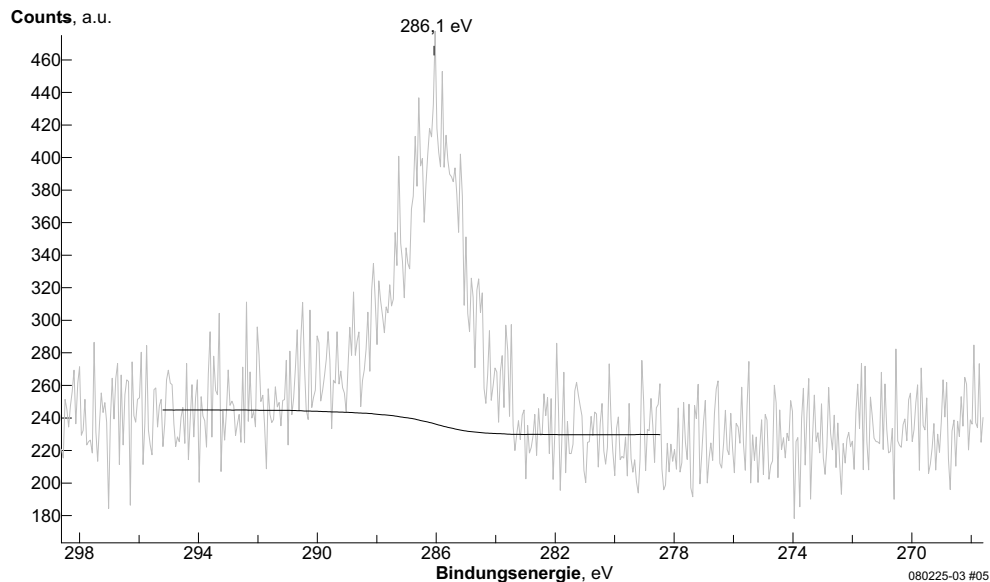


**Abbildung A.27.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der Si 2p und Au 4f-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers nach vor der thermischen Behandlung bei  $N_{2,flüssig}$ -Kühlung. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

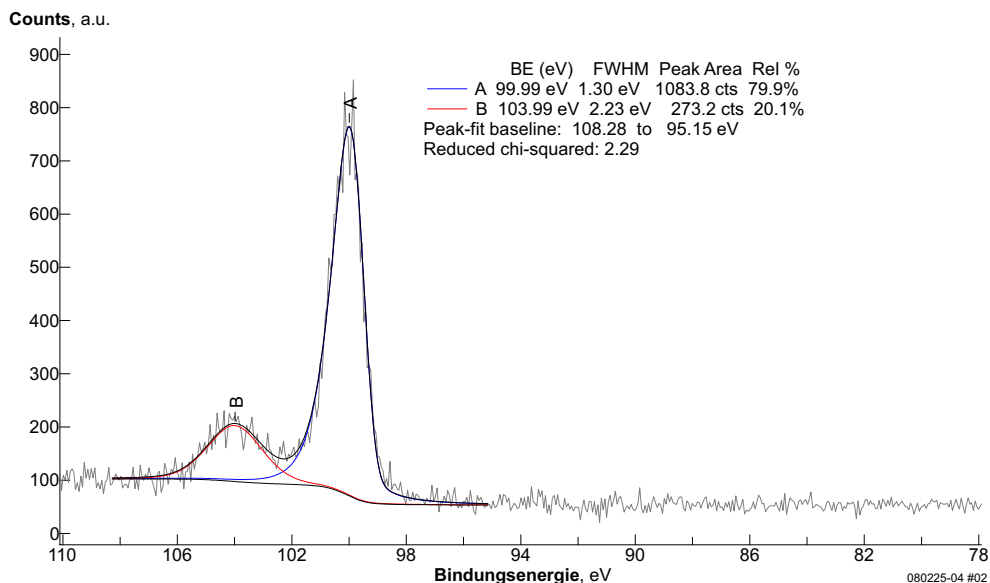




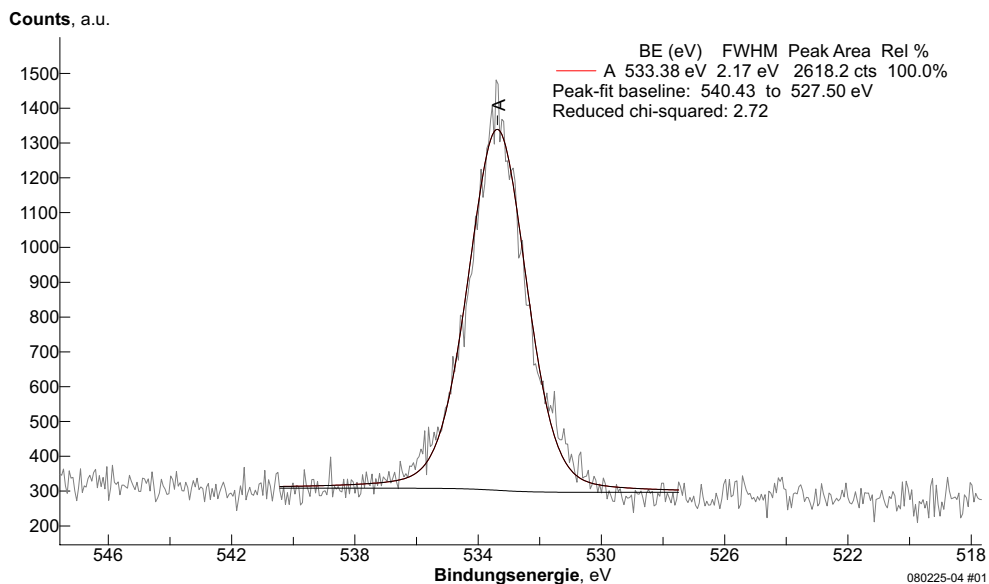
**Abbildung A.28.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der O 1s-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers nach vor der thermischen Behandlung bei  $N_{2,flüssig}$ -Kühlung. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



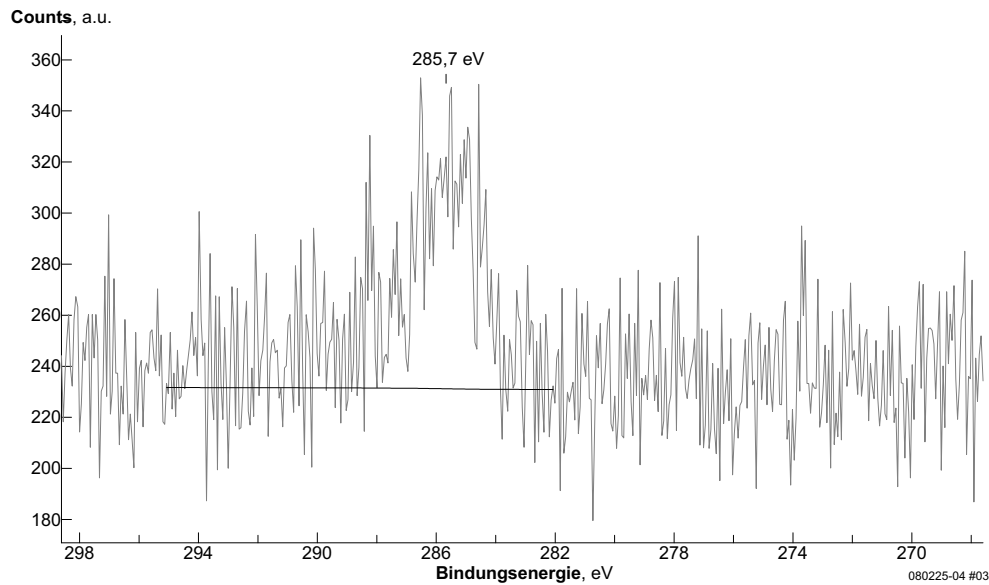
**Abbildung A.29.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der C 1s-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers nach vor der thermischen Behandlung bei  $N_{2,flüssig}$ -Kühlung. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



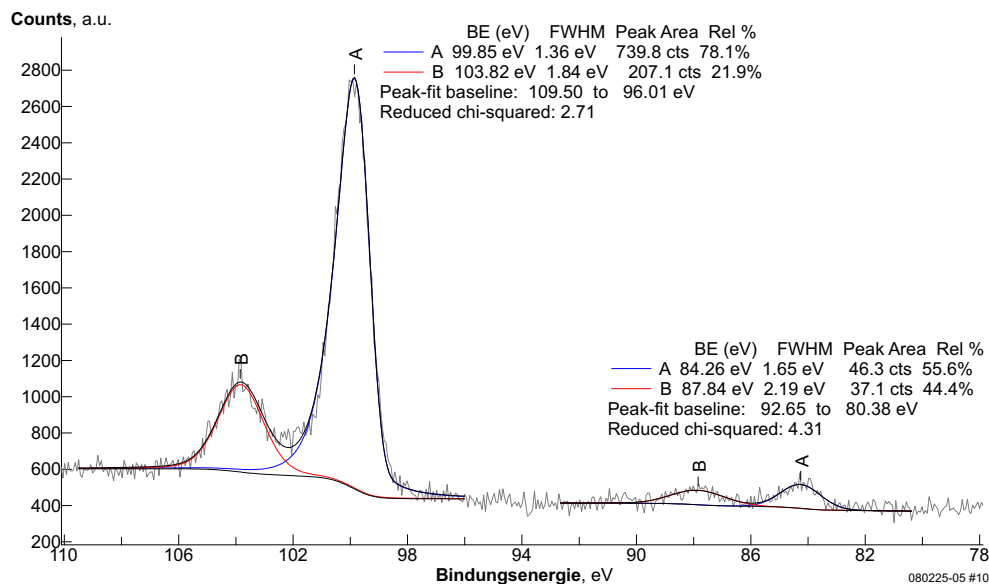
**Abbildung A.30.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der Si 2p und Au 4f-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers nach der thermischen Behandlung (TDS) bei  $N_{2,flüssig}$ -Kühlung. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



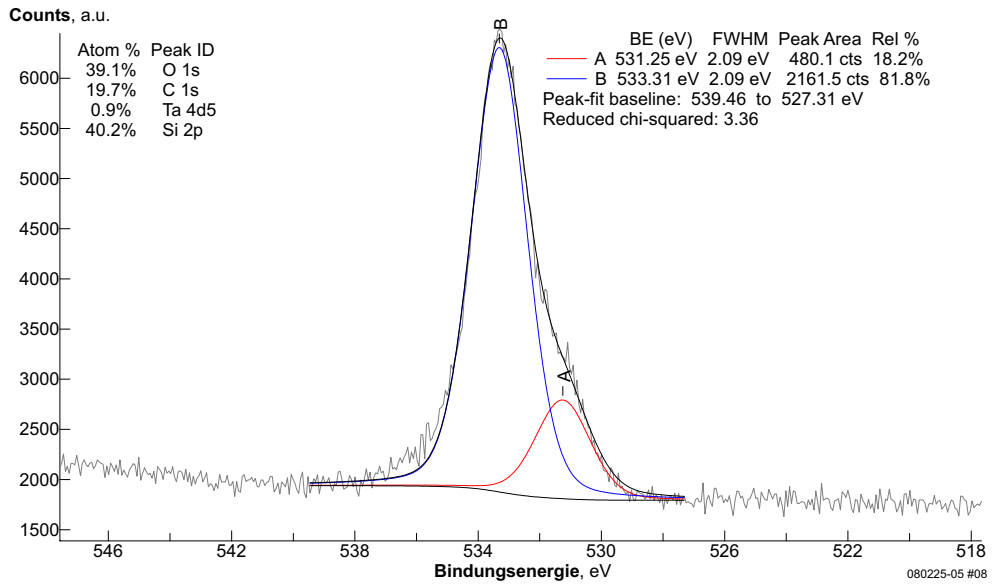
**Abbildung A.31.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der O 1s-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers nach der thermischen Behandlung (TDS) bei  $N_{2,flüssig}$ -Kühlung. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



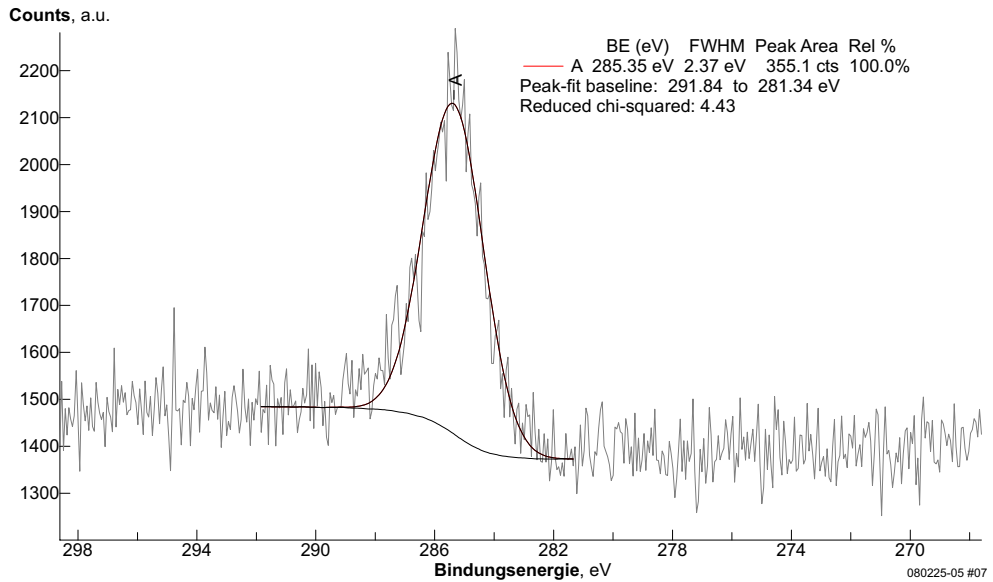
**Abbildung A.32.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der C 1s-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers nach der thermischen Behandlung (TDS) bei  $N_2$ ,flüssig-Kühlung. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



**Abbildung A.33.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der Si 2p und Au 4f-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers nach der thermischen Behandlung (TDS) bei Raumtemperatur. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



**Abbildung A.34.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der O 1s-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers nach der thermischen Behandlung (TDS) bei Raumtemperatur. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



**Abbildung A.35.:** XP-Detailspektrum des Bereiches der C 1s-Linien eines auf einen REM-Stab aufgeklebten, in die Glovebox eingeschleusten und anschließend vermessenen natürlich oxidierten Si-Wafers nach der thermischen Behandlung (TDS) bei Raumtemperatur. (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

#### A.6.2.4. Zum Einfluss des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf einen natürlich oxidierten Siliziumwafer

Im Folgenden sind ausgewählte XP-Spektren eines natürlich oxidierten Siliziumwafers nach mehrwöchiger Lagerung in N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei unterschiedlichen Bedingungen und Messparametern (siehe jeweilige Abbildungsbeschreibung) als Zusatzinformation zur Diskussion in Kapitel 4.3.3 vor und nach der thermischen Behandlung bis 623 K dargestellt. Die Tabellen A.14 und A.15 fassen die bei der Auswertung (siehe Kapitel 4.3.3) betrachteten Signaldaten der nachfolgend dargestellten Spektren dieses Abschnittes zusammen.

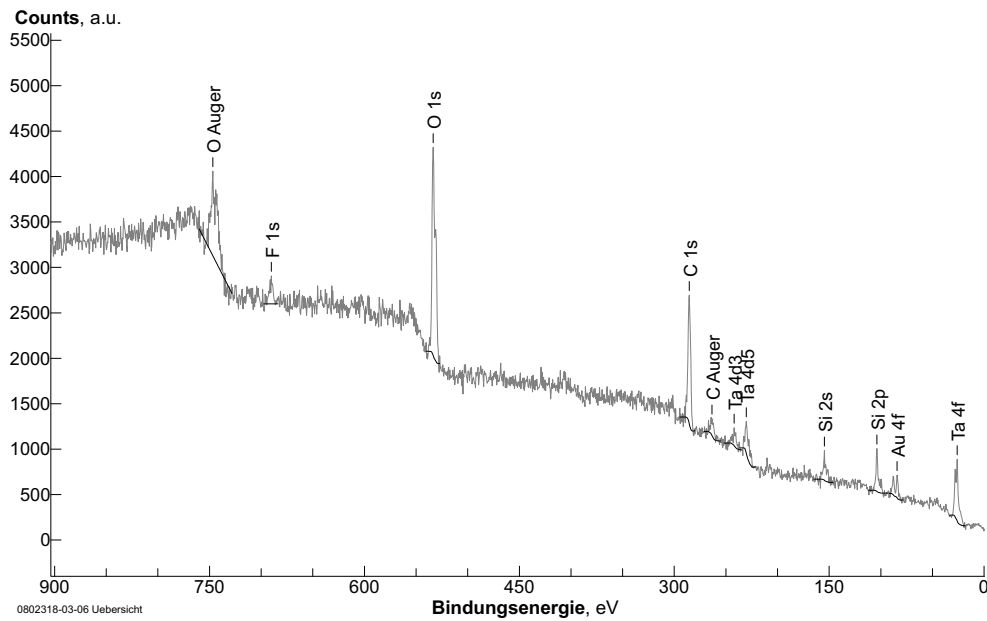
#### Spektren vor der thermischen Behandlung

**Tabelle A.14.:** Daten zu den nachfolgend dargestellten Spektren eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vor der thermischen Behandlung. (ID: Signal-ID; Methode: Flächenbestimmungsmethode - Signalanpassung (Fit) oder Integral des Signals (Int.); Fläche: Signalfläche; BE: Bindungsenergie).

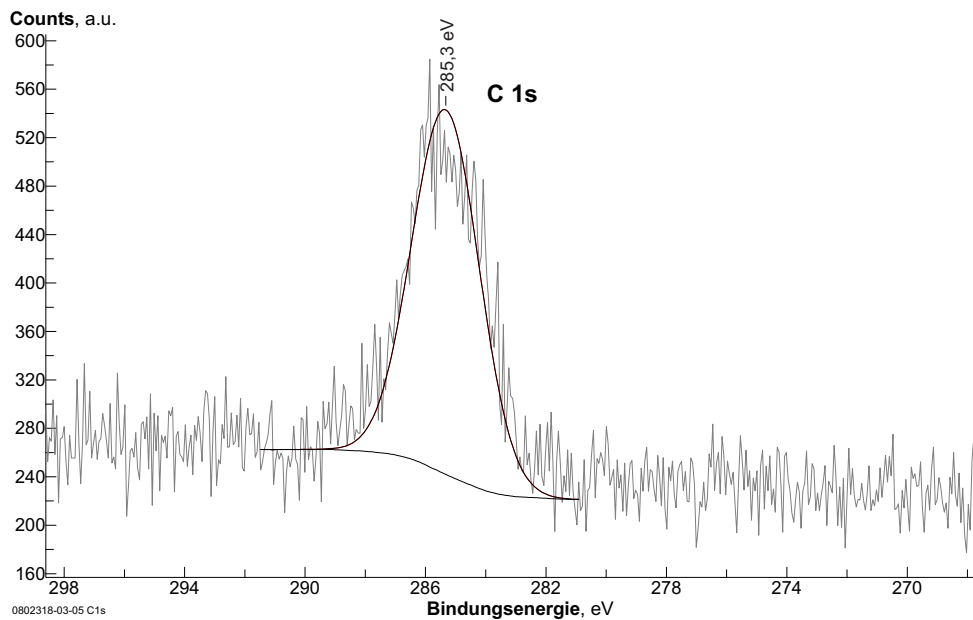
Signal	Spektrum	ID	Methode	Fläche [kCPS]	BE [eV]
C 1s	Übersicht, Abb. A.36	C 1s	Int.	0,88	285,4
	Detail, Abb. A.37	C 1s	Int.	0,96	285,35
	Detail, Abb. A.37	C 1s	Fit	0,84	285,33
	Detail, 50 Scans, Abb. A.38	C 1s	Int.	0,89	285,67
	Detail, 50 Scans, Abb. A.38	C 1s	Fit	0,87	285,46
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.39	C 1s	Int.	1,05	286,53
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.39	C 1s	Fit	1,04	286,20
	O 1s	Übersicht, Abb. A.36	O 1s	Int.	1,83
Detail, Abb. A.40		O 1s	Int.	1,82	533,35
Detail, Abb. A.40		A	Fit	0,61	530,90
Detail, Abb. A.40		B	Fit	1,29	533,47
Detail, 50 Scans, Abb. A.41		O 1s	Int.	1,82	533,48
Detail, 50 Scans, Abb. A.41		A	Fit	0,65	530,83
Detail, 50 Scans, Abb. A.41		B	Fit	1,15	533,56
Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.42		O 1s	Int.	1,86	534,33
Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.42		A	Fit	0,29	530,98
Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.42		B	Fit	1,46	534,07
Si 2p	Übersicht, Abb. A.36	Si 2p	Int.	0,26	103,8
	Detail, Abb. A.45	Si 2p	Int.	0,27	103,39

**Tabelle A.14.:** Daten zu den nachfolgend dargestellten Spektren eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vor der thermischen Behandlung (...fortgesetzt).

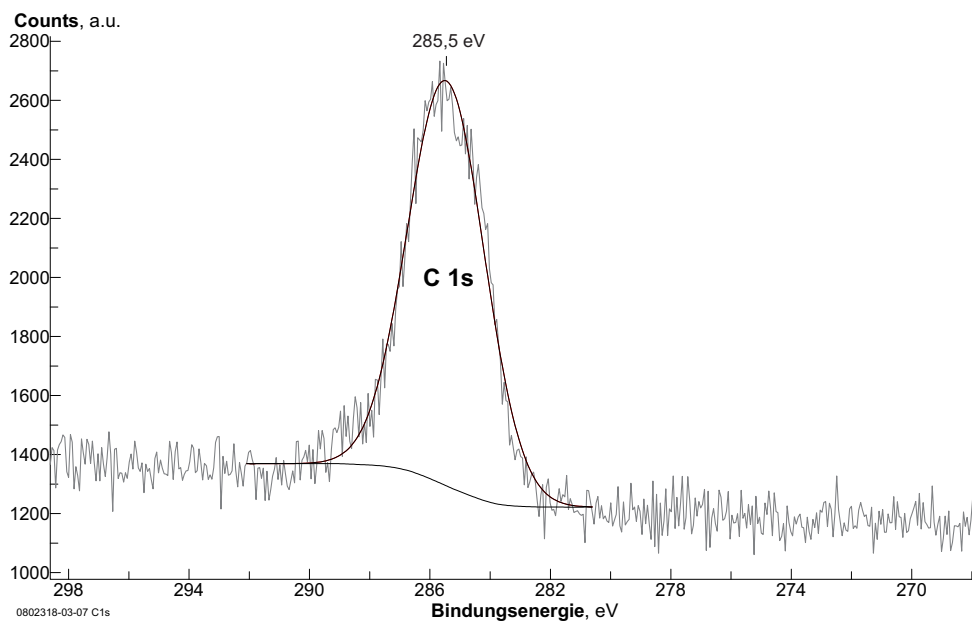
Signal	Spektrum	ID	Methode	Fläche [kCPS]	BE [eV]
	Detail, 50 Scans, Abb. A.46	Si 2p	Int.	0,26	104,00
	Detail, 50 Scans, Abb. A.46	Si <sup>4+</sup>	Fit	0,22	103,67
	Detail, 50 Scans, Abb. A.46	Si <sup>0</sup>	Fit	0,05	99,79
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.47	Si 2p	Int.	0,33	104,00
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.47	Si <sup>4+</sup>	Fit	0,30	104,29
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.47	Si <sup>0</sup>	Fit	0,04	100,39
F 1s	Übersicht, Abb. A.36	F 1s	Int.	0,23	690,2
Ta 4d <sub>5/2</sub>	Übersicht, Abb. A.36	Ta 4d <sub>5</sub>	Int.	0,28	230,3
Au 4f	Übersicht, Abb. A.36	Au 4f	Int.	0,19	84,3
	Detail, Abb. A.44	Au 4f	Int.	0,16	83,95
	Detail, Abb. A.45	Au 4f	Int.	0,14	84,29
	Detail, 50 Scans, Abb. A.46	Au 4f	Int.	0,18	84,17
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.47	Au 4f	Int.	0,12	84,11
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.47	Au 4f <sub>7/2</sub>	Fit	0,06	84,46
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.47	Au 4f <sub>5/2</sub>	Fit	0,05	88,12



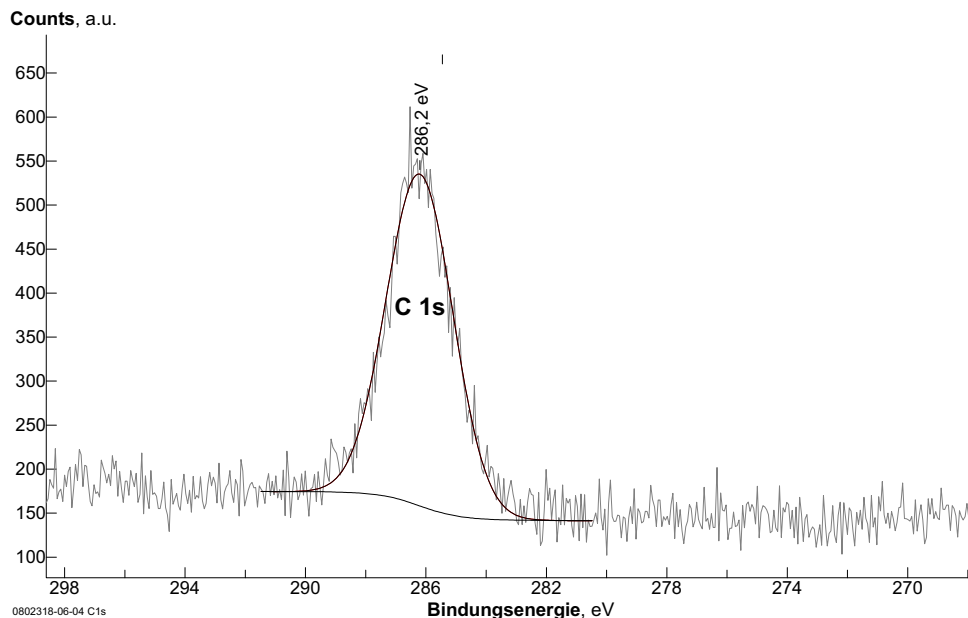
**Abbildung A.36.:** XP-Übersichtsspektrum eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Tabelle A.14 gibt die zugehörigen Daten der bei der Auswertung betrachteten Signale.



**Abbildung A.37.:** XP-Spektrum des C 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Tabelle A.14 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.

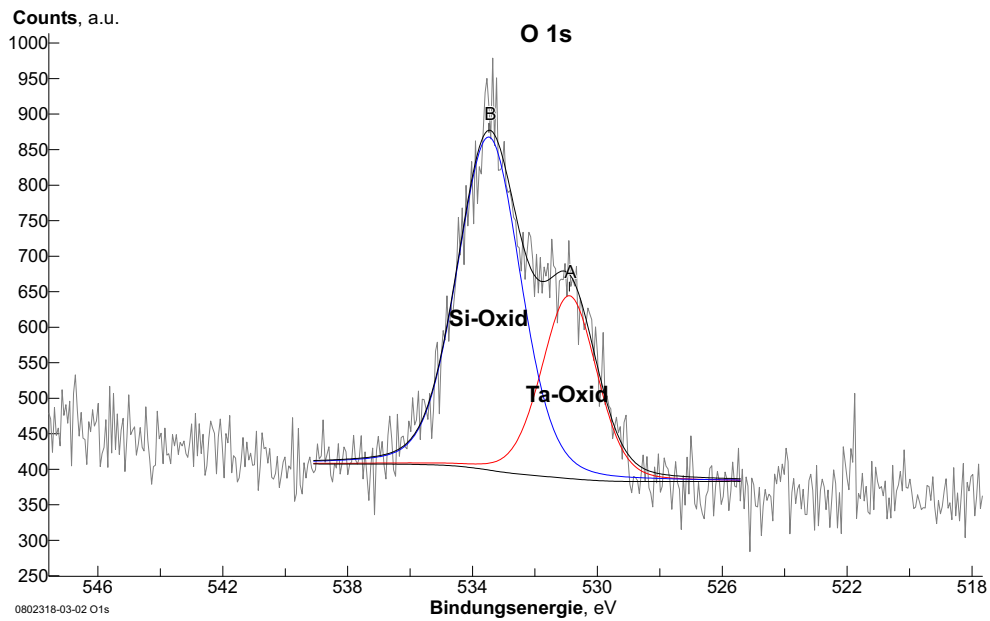


**Abbildung A.38.:** XP-Spektrum des C 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Tabelle A.14 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.

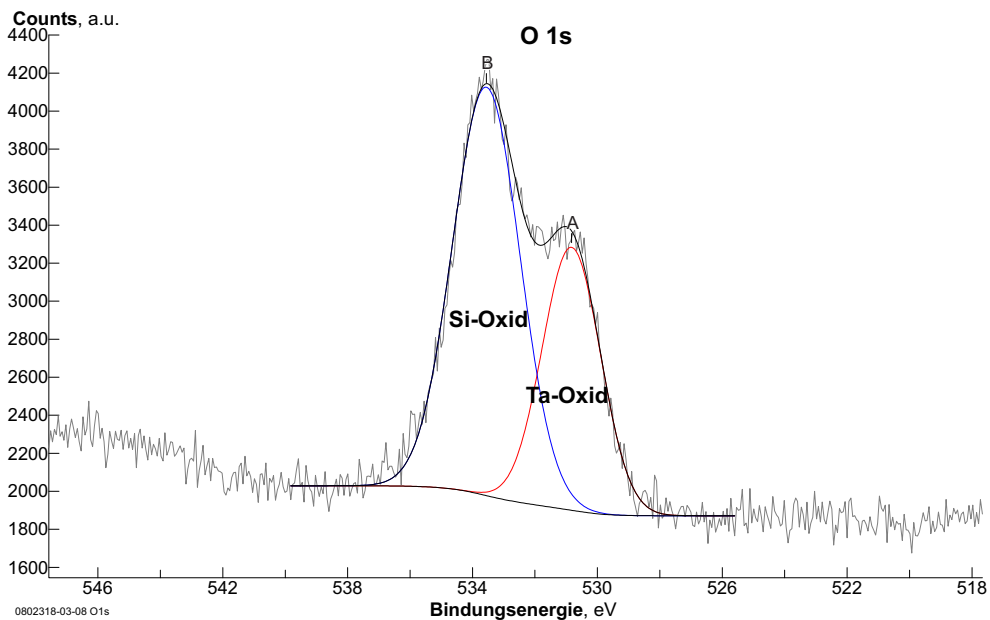


**Abbildung A.39.:** XP-Spektrum des C 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  direkt vor dem TDS (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Flüssigstickstoffkühlung  $T \approx 131$  K). Tabelle A.14 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.

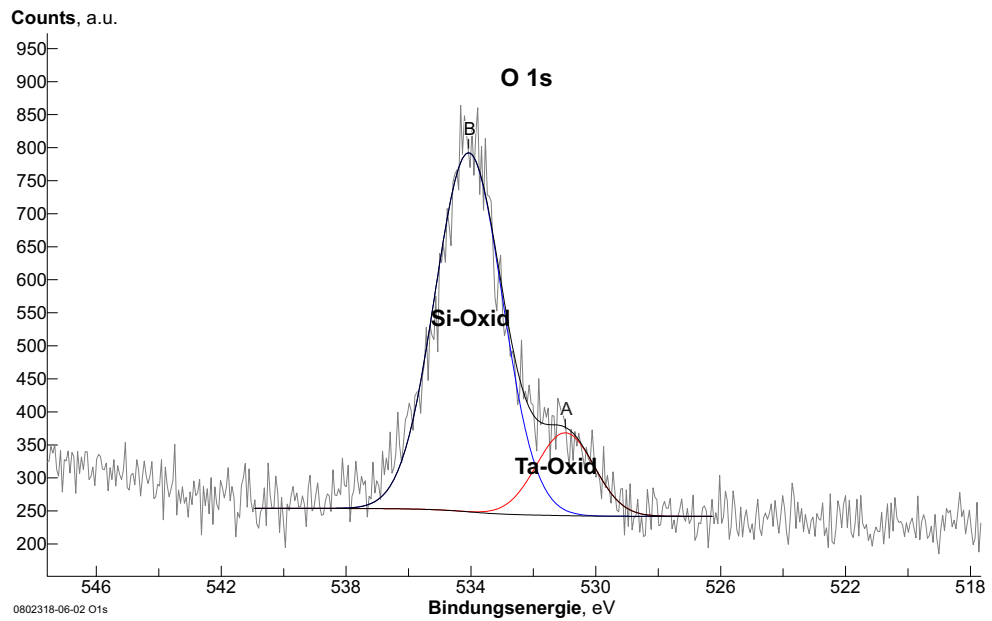




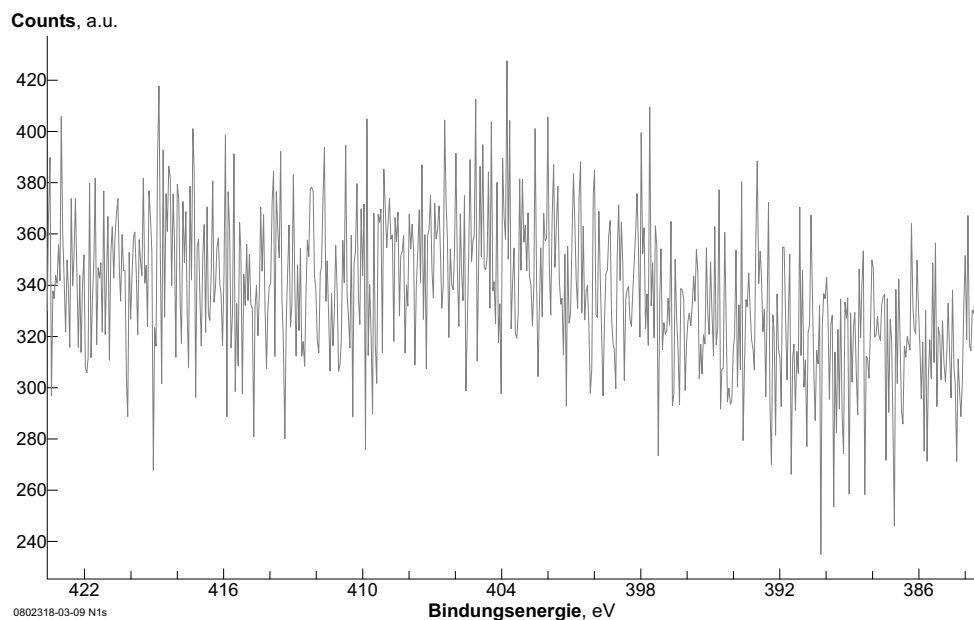
**Abbildung A.40.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Tabelle A.14 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen. Das Signal bei etwa



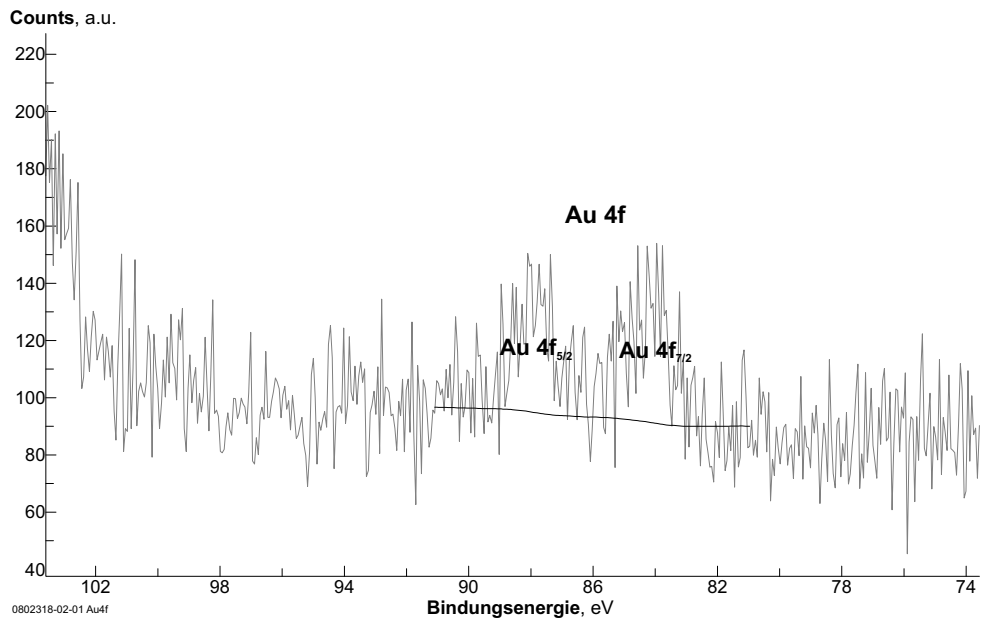
**Abbildung A.41.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Tabelle A.14 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.



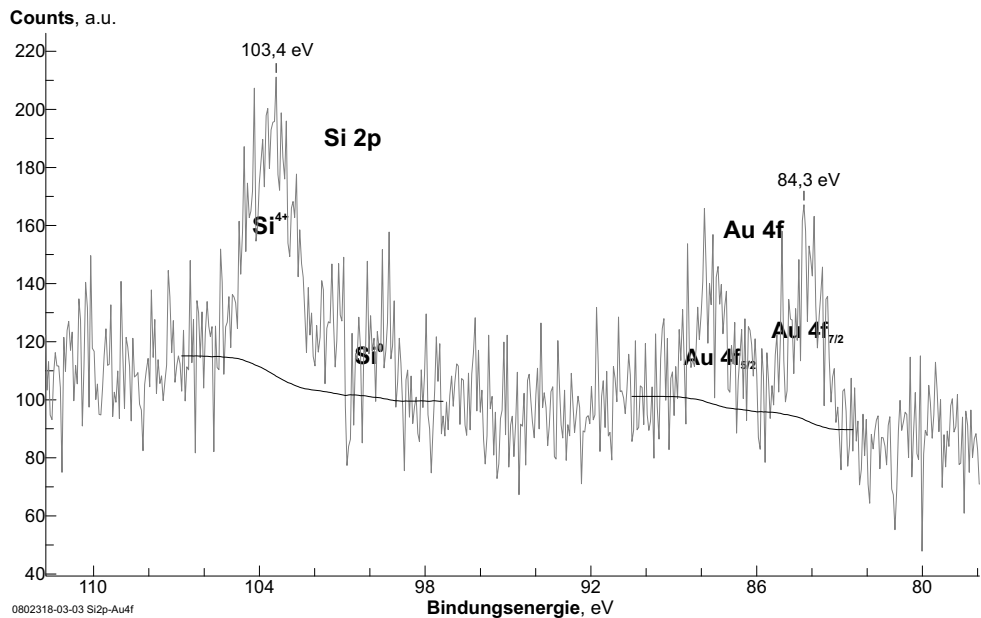
**Abbildung A.42.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  direkt vor dem TDS (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Flüssigstickstoffkühlung  $T \approx 131$  K). Tabelle A.14 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.



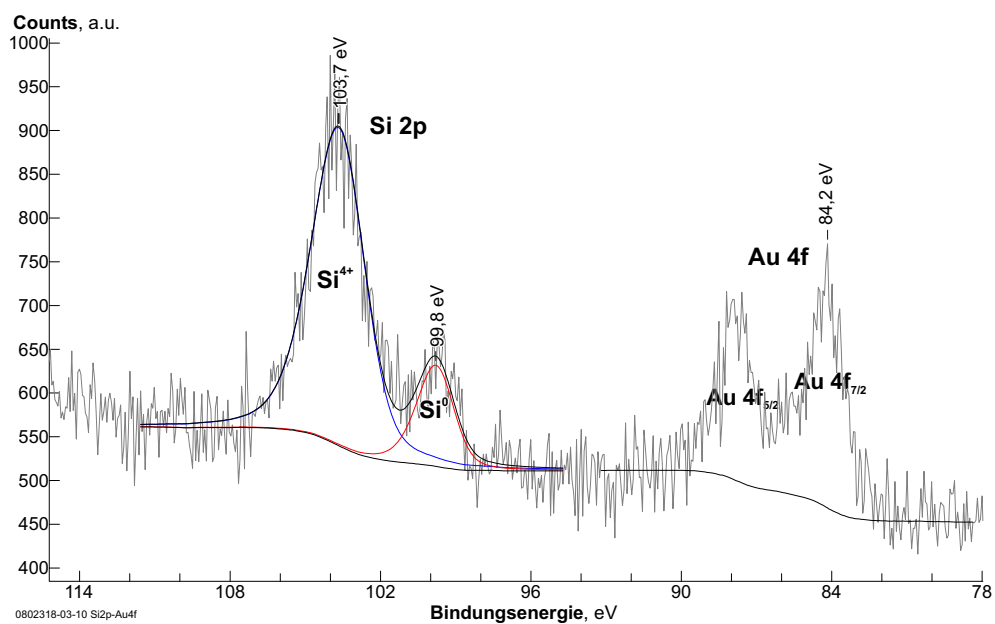
**Abbildung A.43.:** XP-Spektrum des N 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K).



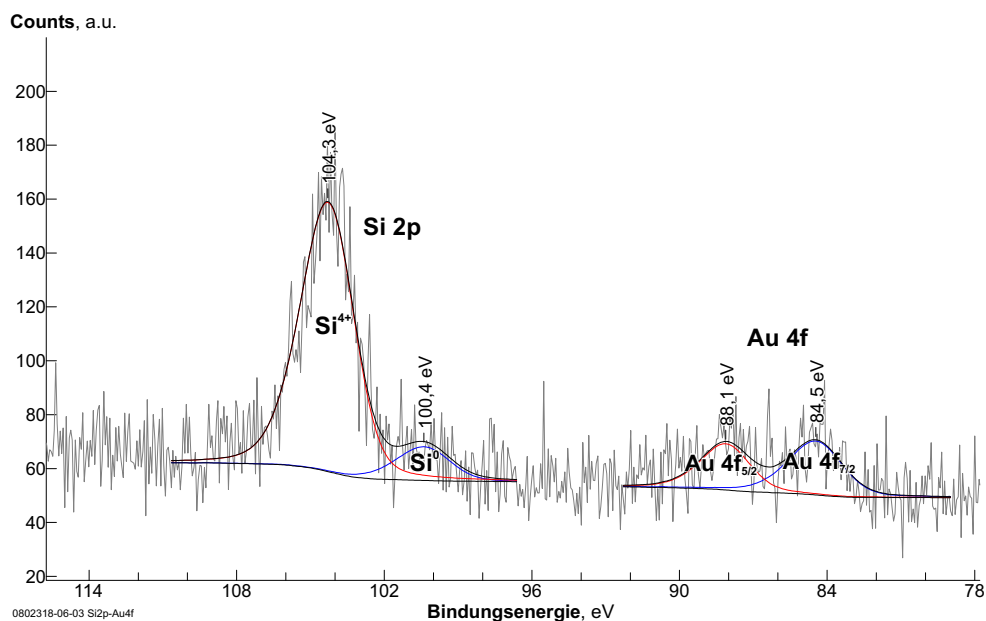
**Abbildung A.44.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K): Signalfäche Au 4f: 0,16 kCPS; Bindungsenergie Au 4f<sub>7/2</sub>  $\sim$  84,0 eV (siehe Tabelle A.14).



**Abbildung A.45.:** XP-Spektrum des Si 2p- und Au 4f-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Tabelle A.14 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.



**Abbildung A.46.:** XP-Spektrum des Si 2p- und Au 4f-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Tabelle A.14 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.



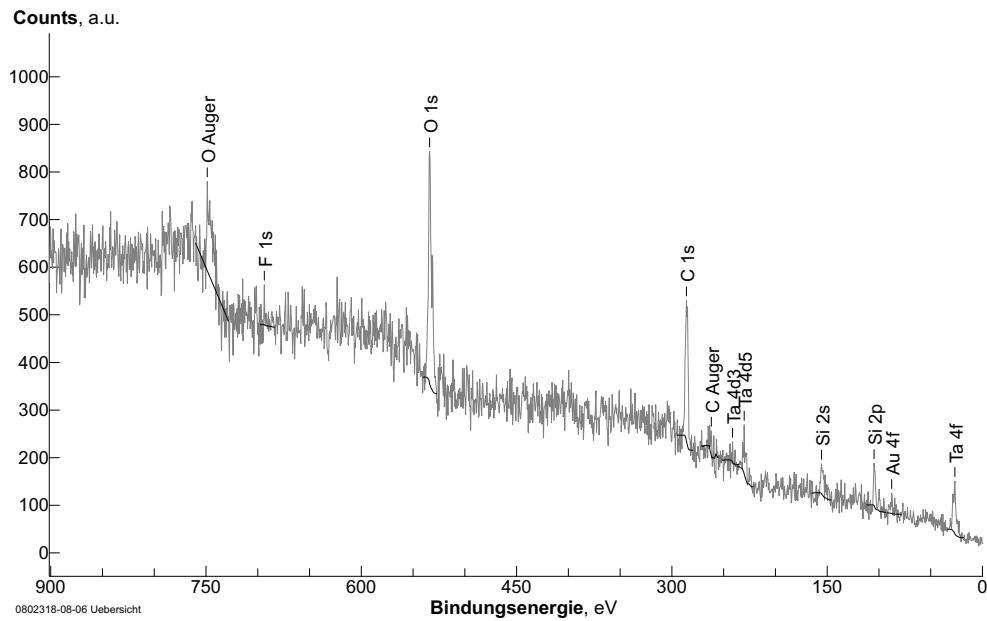
**Abbildung A.47.:** XP-Spektrum des Si 2p- und Au 4f-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $\text{N}_2\text{O}_5$  direkt vor dem TDS (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Flüssigstickstoffkühlung  $T \approx 131$  K). Tabelle A.14 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.

## Spektren nach thermischer Behandlung bis 623 K

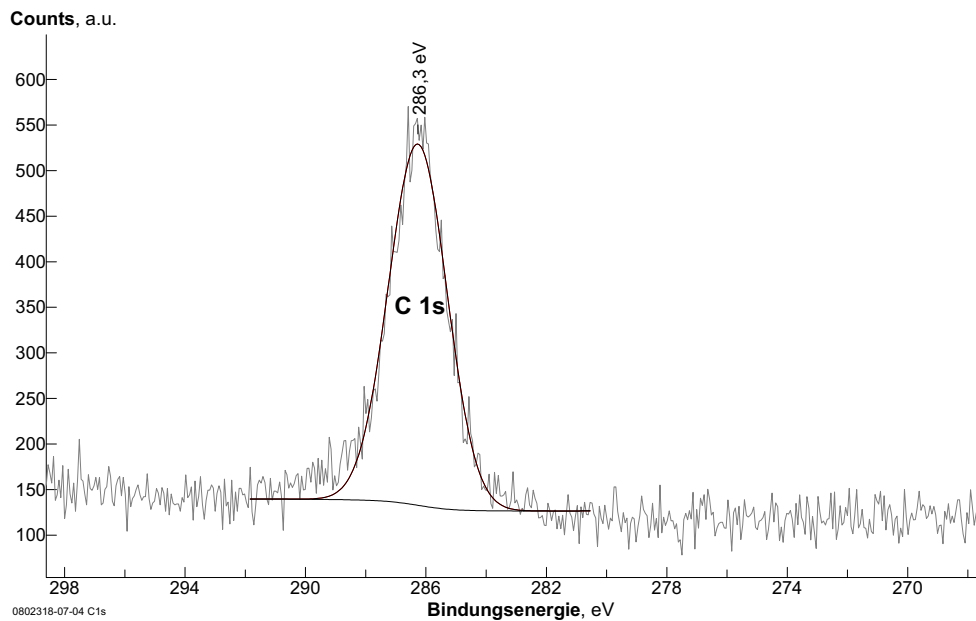
**Tabelle A.15.:** Daten zu den nachfolgend dargestellten Spektren eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  vor der thermischen Behandlung. (ID: Signal-ID; Methode: Flächenbestimmungsmethode - Signalanpassung (Fit) oder Integral des Signals (Int.); Fläche: Signalfläche; BE: Bindungsenergie).

Signal	Spektrum	ID	Methode	Fläche [kCPS]	BE [eV]
C 1s	Übersicht, Abb. A.48	C 1s	Int.	0,91	285,9
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.49	C 1s	Int.	1,03	286,59
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.49	C 1s	Fit	0,96	286,27
	Detail, 50 Scans, Abb. A.50	C 1s	Int.	0,91	286,28
	Detail, 50 Scans, Abb. A.50	C 1s	Fit	0,84	285,84
O 1s	Übersicht, Abb. A.48	O 1s	Int.	1,92	534,0
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.51	O 1s	Int.	1,92	534,21
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.51	A	Fit	0,20	531,36
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.51	B	Fit	1,69	534,19
	Detail, 50 Scans, Abb. A.52	O 1s	Int.	1,92	533,96
	Detail, 50 Scans, Abb. A.52	A	Fit	0,56	531,16
	Detail, 50 Scans, Abb. A.52	B	Fit	1,23	533,98
Si 2p	Übersicht, Abb. A.48	Si 2p	Int.	0,24	104,8
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.54	Si 2p	Int.	0,453	104,61
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.54	Si <sup>4+</sup>	Fit	0,31	104,39
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.54	Si <sup>0</sup>	Fit	0,06	100,16
	Detail, 50 Scans, Abb. A.55	Si 2p	Int.	0,29	104,3
	Detail, 50 Scans, Abb. A.55	Si <sup>4+</sup>	Fit	0,24	104,20
	Detail, 50 Scans, Abb. A.55	Si <sup>0</sup>	Fit	0,05	99,82
Ta 4d <sub>5/2</sub>	Übersicht, Abb. A.48	Ta 4d5	Int.	0,31	230,3
Au 4f	Übersicht, Abb. A.48	Au 4f	Int.	0,10	84,2
	Detail, N(fl.)-gekühlt, Abb. A.54	Au 4f	Int.	0,04	85,12 <sup>*1</sup>
	Detail, 50 Scans, Abb. A.55	Au 4f	Int.	0,15	84,23
	Detail, 50 Scans, Abb. A.55	Au 4f <sub>7/2</sub>	Fit	0,08	84,32
	Detail, 50 Scans, Abb. A.55	Au 4f <sub>5/2</sub>	Fit.	0,07	87,89

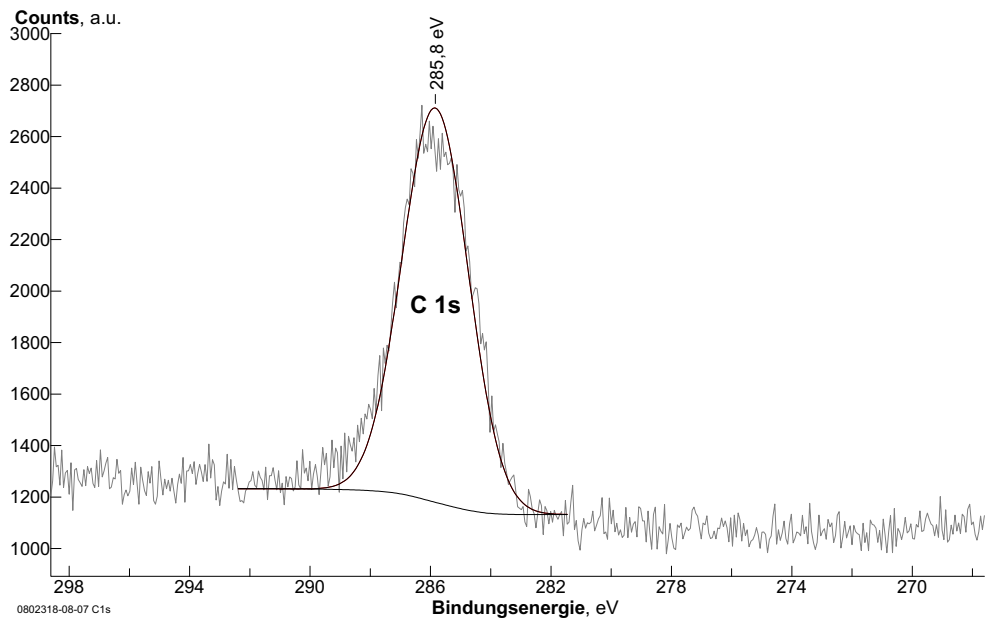
\*1 ungenau, Signal sehr schwach, siehe Spektrum



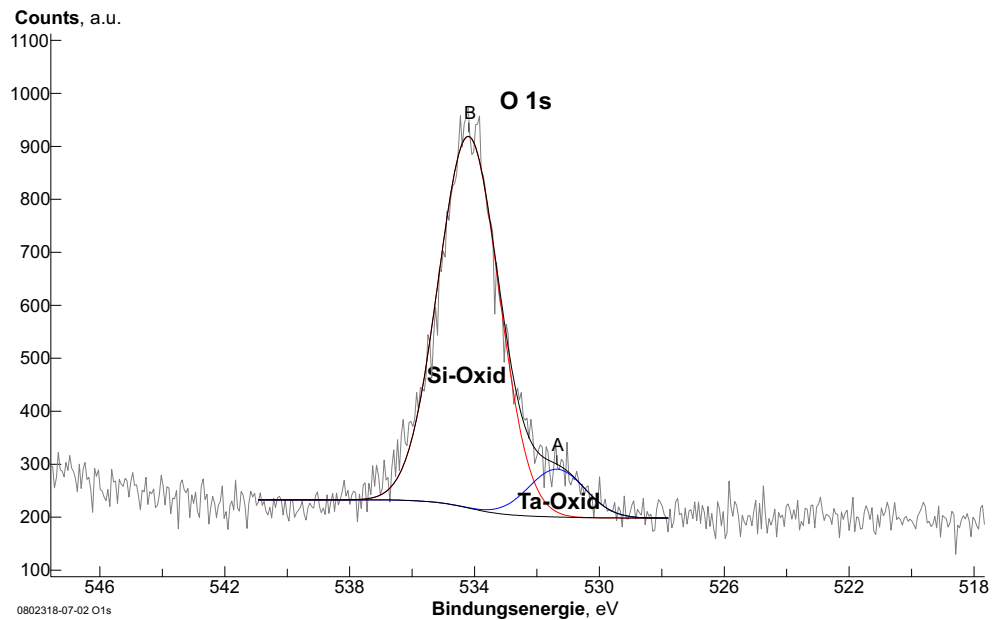
**Abbildung A.48.:** XP-Übersichtsspektrum eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  und thermischer Behandlung (TDS) bis 623 K (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Tabelle A.15 gibt die zugehörigen Daten der bei der Auswertung betrachteten Signale.



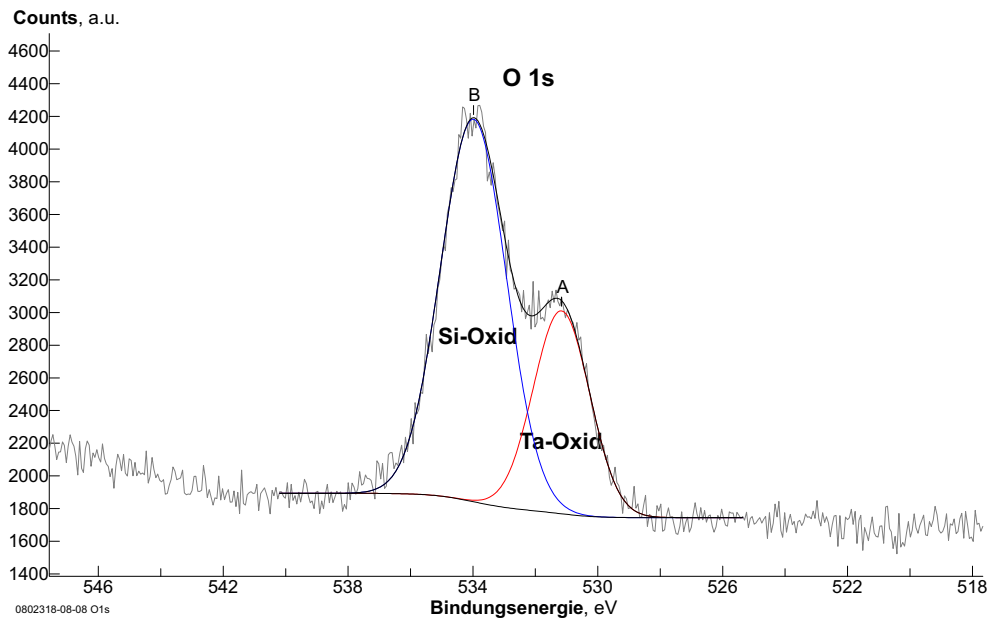
**Abbildung A.49.:** XP-Spektrum des C 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  und thermischer Behandlung (TDS) bis 623 K direkt nach dem TDS (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Flüssigstickstoffkühlung  $T \approx 134$  K). Tabelle A.15 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.



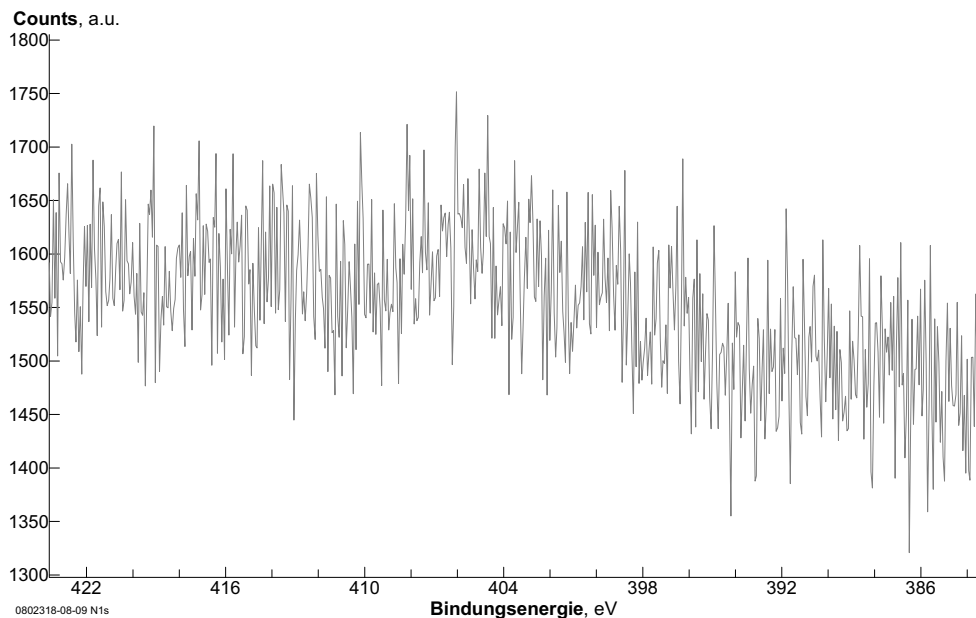
**Abbildung A.50.:** XP-Spektrum des C 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  und thermischer Behandlung (TDS) bis 623 K (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Tabelle A.15 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.



**Abbildung A.51.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  und thermischer Behandlung (TDS) bis 623 K direkt nach dem TDS (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Flüssigstickstoffkühlung  $T \approx 134$  K). Tabelle A.15 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.

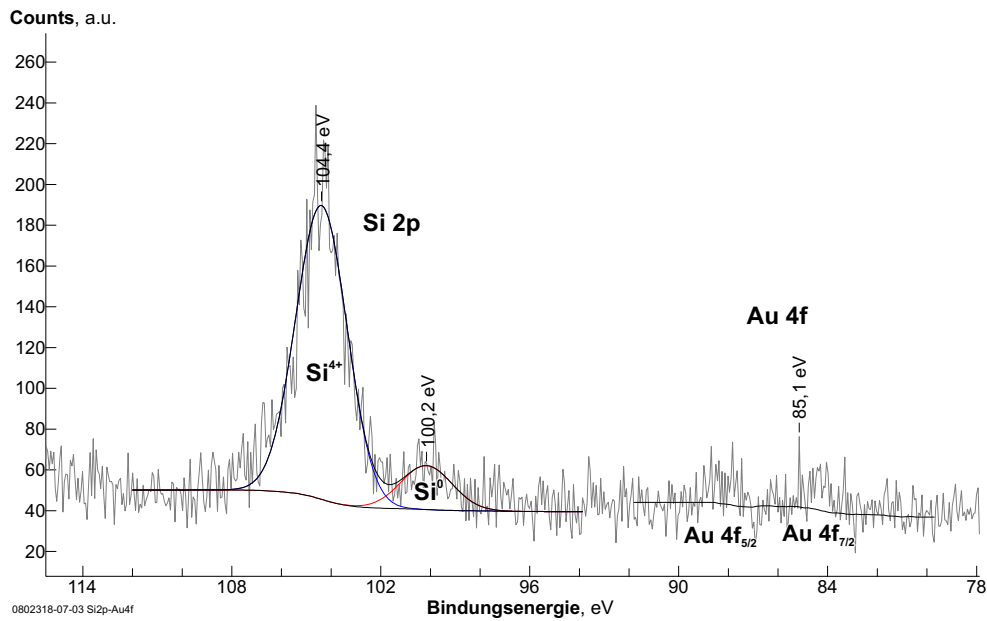


**Abbildung A.52.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  und thermischer Behandlung (TDS) bis 623 K (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K). Tabelle A.15 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.

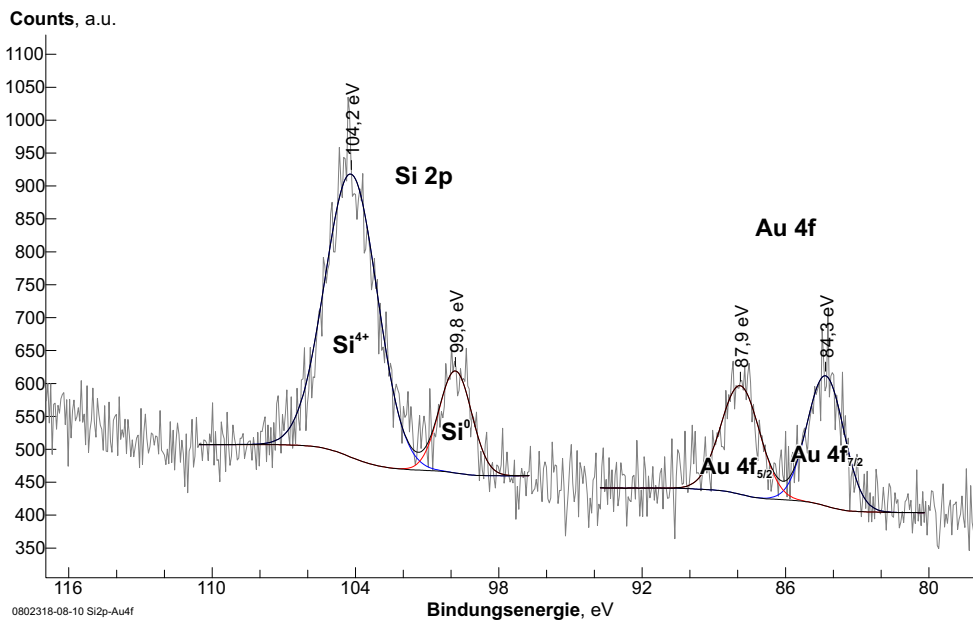


**Abbildung A.53.:** XP-Spektrum des N 1s-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in  $N_2O_5$  und thermischer Behandlung (TDS) bis 623 K (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K).





**Abbildung A.54.:** XP-Spektrum des Si 2p- und Au 4f-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und thermischer Behandlung (TDS) bis 623 K direkt nach dem TDS (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Flüssigstickstoffkühlung T $\approx$ 134 K). Tabelle A.15 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.

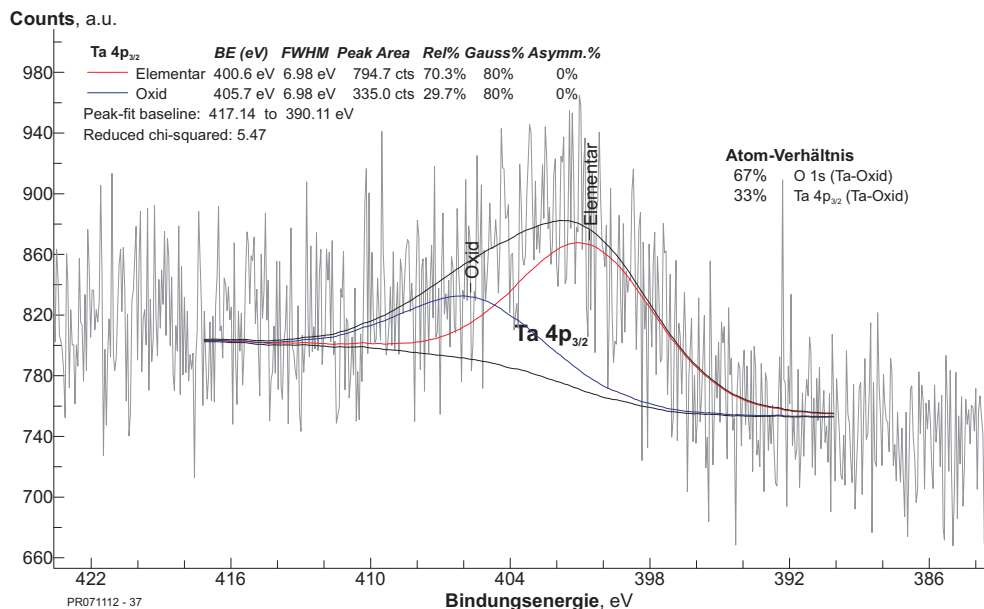


**Abbildung A.55.:** XP-Spektrum des Si 2p- und Au 4f-Bereiches eines natürlich oxidierten Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und thermischer Behandlung (TDS) bis 623 K (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur T $\approx$ 300 K). Tabelle A.15 fasst die bei der Auswertung betrachteten Signaldaten zusammen.

### A.6.3. Zu Goldbedampfte, natürlich oxidierte Silizium-Wafer-Oberflächen

#### Gold-Silizium-Reaktion

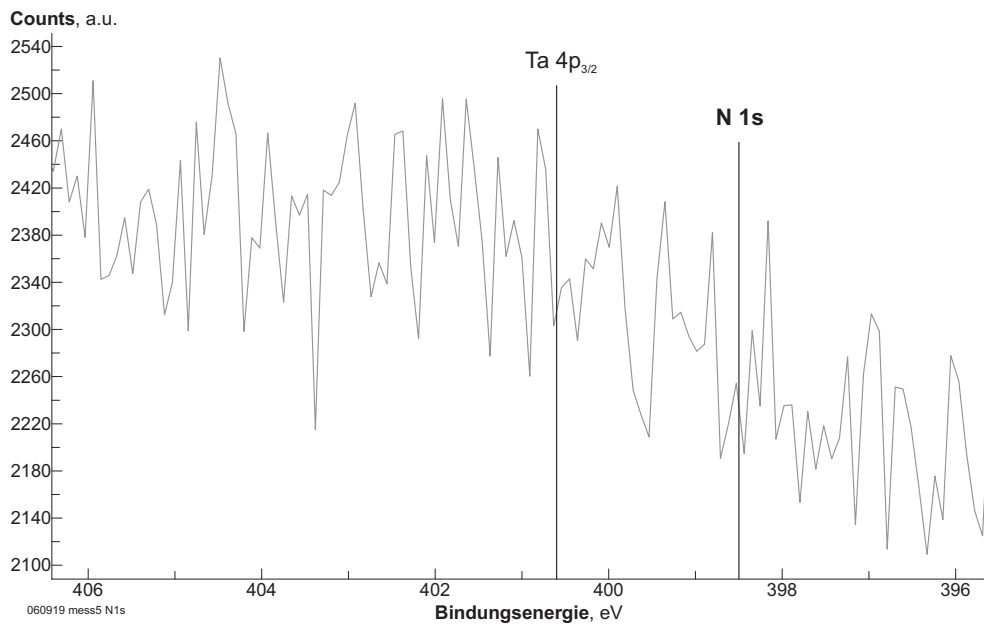
Abb. A.56 zeigt das XP-Detailspektrum des Ta  $4p_{3/2}$ -Bereiches einer mit einem 5 nm dicken Gold-Punkt bedampften  $\text{SiO}_2$ (natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche nach thermischer Behandlung bis 900 K zur Zuordnung der entsprechender Tantaloxid-Sauerstoff-Signale.



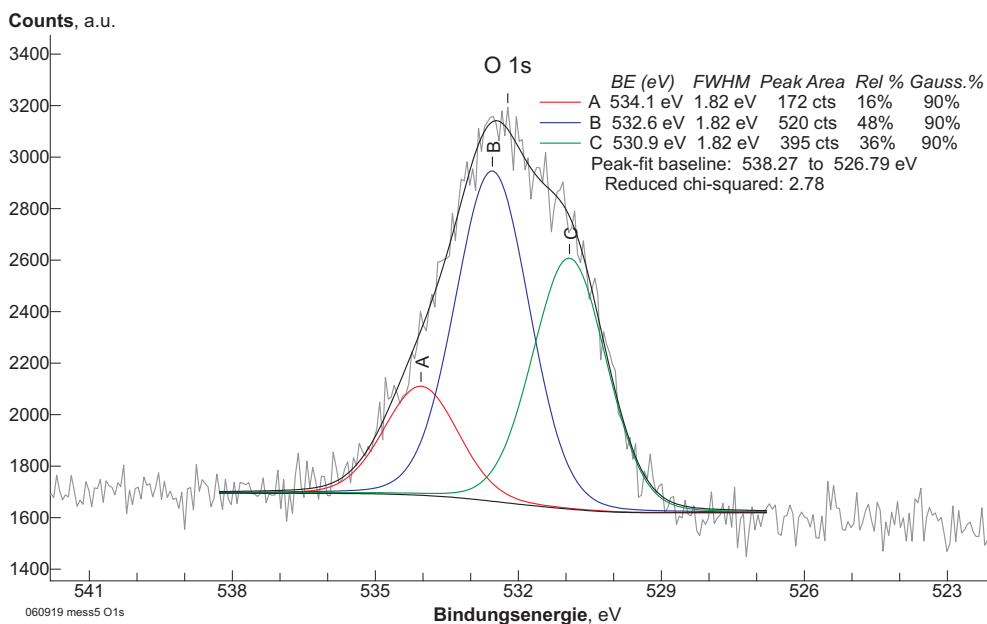
**Abbildung A.56.:** XP-Spektrum des Ta  $4p_{3/2}$ -Bereiches einer mit einem 5 nm dicken Gold-Punkt bedampften  $\text{SiO}_2$ (natürlich oxidiert, amorph)/Si(111)-Wafer-Oberfläche nach thermischer Behandlung bis 900 K (Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV) zur Zuordnung der entsprechender Tantaloxid-Sauerstoff-Signale.

## A.7. Zum Ammonium-Tetranitratoaurat-Precursor $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

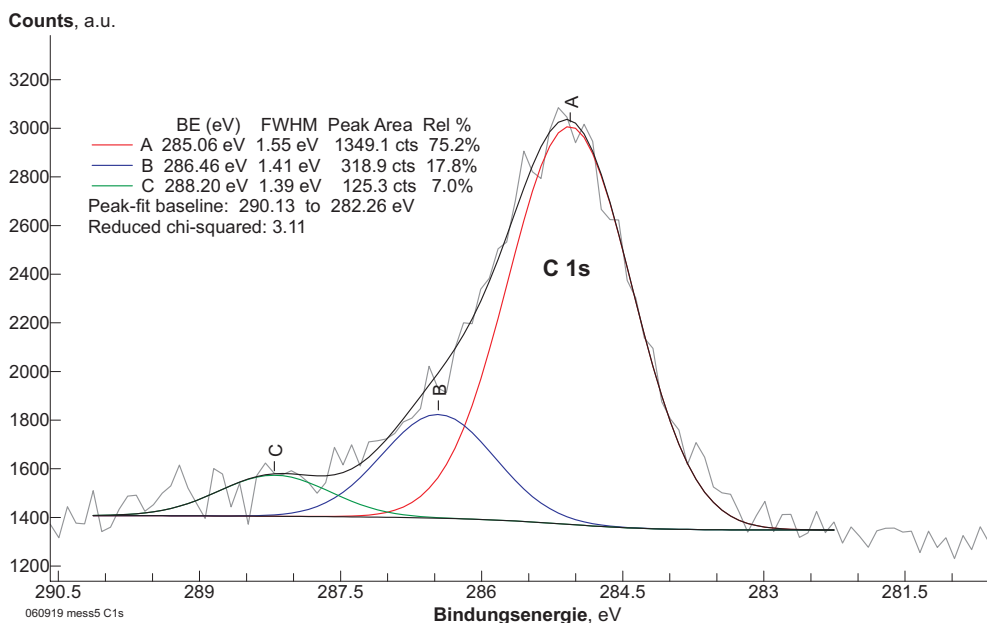
Abb. A.57 zeigt das N 1s-XP-Detailspektrum von  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  nach *DropCast*-Dosierung aus Isopropanol auf einem  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer. Die Abb. A.58 und A.59 zeigen die entsprechenden O 1s- und C 1s-XP-Detailspektren.



**Abbildung A.57.:** N 1s-XP-Detailspektrum mit der Anregungsenergie Mg  $K_{\alpha}$  nach *DropCast* von  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gelöst in Isopropanol. (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 30; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)



**Abbildung A.58.:** O 1s-XP-Detailspektrum mit der Anregungsenergie Mg  $K_{\alpha}$  nach DropCast von  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gelöst in Isopropanol. (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s)



**Abbildung A.59.:** C 1s-XP-Detailspektrum mit der Anregungsenergie Mg  $K_{\alpha}$  nach DropCast von  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gelöst in Isopropanol. (Schrittweite: 0,09 eV; Scans: 20; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV)

## A.8. Thermische Zersetzung der Nitrosylium- und Nitrylium-Tetranitratoaurate in „N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung“ unter Atmosphärendruck

Neben den Analysen der kristallinen Precursoren wurden ebenfalls Untersuchungen zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens der entsprechend verwendeten Precursorlösungen, sowie des Lösemittels durchgeführt. Im Folgenden wird zunächst das Verhalten des Lösemittels N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und nachfolgend das Verhalten der Precursorlösungen nach thermischer Analyse mittels DSC kurz erläutert.

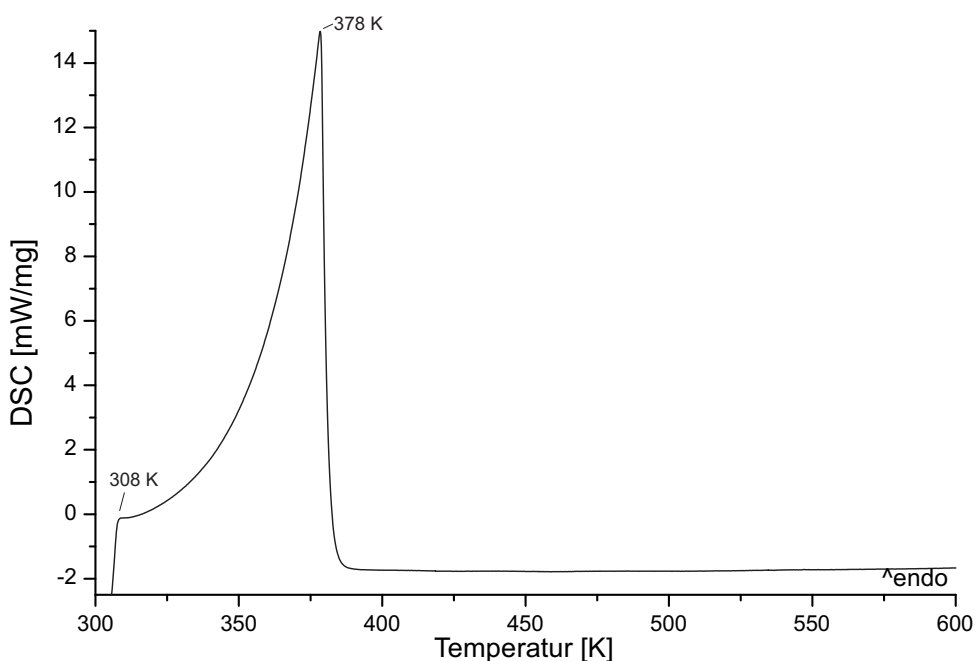
### A.8.1. DSC: Thermische Zersetzung von bei Raumtemperatur flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**Vorbemerkung** Das hier untersuchte flüssige N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stammt aus einem Reaktionsansatz, bei dem es augenscheinlich zu keinerlei Reaktion mit dem vorgelagten Gold kam (siehe Abschnitt 5.3.3.2, geringer vorgelegter Goldanteil) und wurde aus dem Überstand der Flüssigkeit über dem nicht umgesetzten Gold entnommen. Bei diesem Reaktionsansatz wurde eine, relativ zu den weiteren Ansätzen (vgl. Synthese Abschnitt 5.3.3.2), hohe Menge an N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vergleich zum vorgelegten Gold aufsublimiert.

Wie bereits in Abschnitt 5.3.2.3 erläutert, sublimiert kristallines N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach Literatur bei 305,55 K, der Sublimationspunkt liegt unterhalb des Schmelzpunktes [166, 194]. Der Schmelzpunkt unter Druck liegt nach [166] bei 314 K (Druck in [166] nicht näher spezifiziert, möglicherweise Dampfdruck im geschlossenen Gefäß).

Bei der Handhabung der rötlichen Flüssigkeit konnte festgestellt werden, dass sich das „flüssige N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“ bei einem offenen Gefäß bereits bei Raumtemperatur (295-300 K) in Form rötlicher Gase schnell verflüchtigt. In einem fest verschlossenen Gefäß unter Stickstoffatmosphäre bildete sich über einer rötlichen Flüssigkeit eine dunkelrote Gasphase aus (vgl. bspw. Abb. 5.17 oder Abb. A.69b).

Die deutlich rötliche Verfärbung der Flüssigkeit als auch der Umstand, dass der Siedepunkt von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach Literatur (vgl. Kapitel 5.3.2) oberhalb des Sublimationspunktes von etwa 305 K liegt, deuten daraufhin, dass es sich bei der Flüssigkeit nicht um reines N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> handelt (vgl. auch Abschnitt 5.3.3.4). Als Ursache der rötlichen Verfärbung liegen in diesem Falle Anteile an NO<sub>2</sub> (rot) nahe, welches aus der teilweisen Zersetzung des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gebildet werden kann (vgl. Abschnitt 5.3.2, Gleichung (5.2) und (5.3)). Bei dem bei Raumtemperatur flüssigen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> handelt es sich daher vermutlich um ein komplexes Gemisch aus N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und dessen Zersetzungsprodukten. Dadurch bedingte kolligative Effekte können – wie bereits in Kapitel 5.3.3.3 bzw. 5.3.3.4 diskutiert – zur Schmelzpunktsabsenkungen und Siedepunktserhöhungen der resultierenden Lösung führen.



**Abbildung A.60.:** DSC-Kurve der thermischen Behandlung von „flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“ als Referenz.

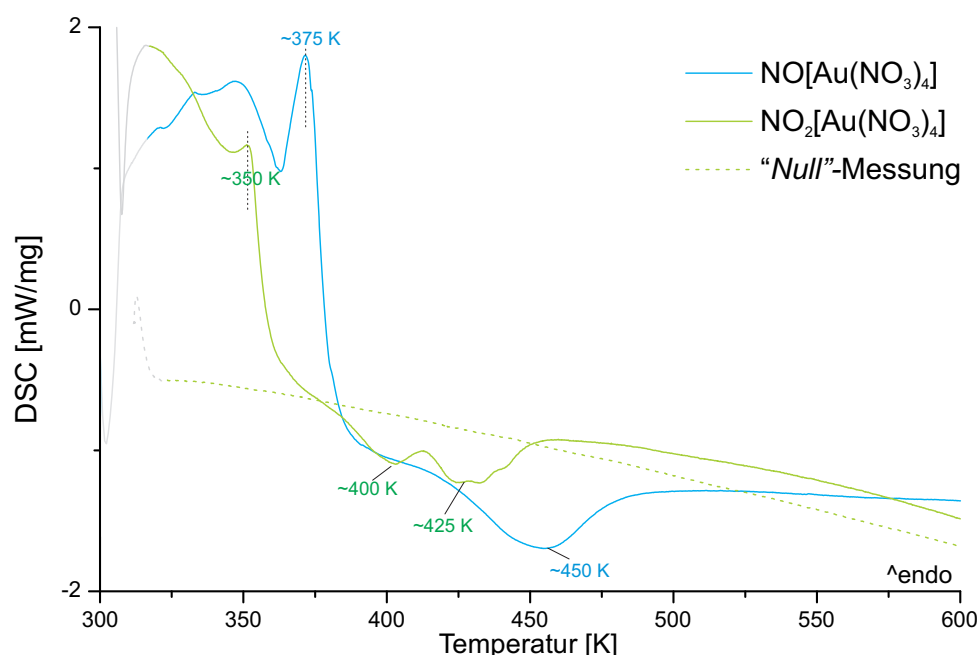
**DSC-Analyse** Abbildung A.60 zeigt die DSC-Kurve von „flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“. Der DSC-Kurvenverlauf zeigt nach dem Anschaltsignal ab 308 K einen exponentiell ansteigenden Wärmeverlust der Probe, welcher ab 378 K abrupt endet. Nach der thermischen Behandlung ist die Flüssigkeit vollständig verflüchtigt, es bleibt kein Rückstand im Probeniegel zurück. Das endotherme DSC-Signal ist daher auf das Verdampfen der Flüssigkeit zurückzuführen, wodurch dem Probenraum Wärme entzogen wird. Aus dem Verlauf der DSC-Kurve (Abb. A.60) lässt sich ableiten, dass die Verflüchtigungsgeschwindigkeit der untersuchten Flüssigkeit mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt. Ab 378 K ist die vorgelegte Flüssigkeitsmenge vollständig verbraucht, wodurch sich das abrupte Ende der Verflüchtigung ergibt. Die Ursache des exponentiellen Verlaufes gründet vermutlich in der mit steigender Temperatur steigenden Geschwindigkeit der Bildung der flüchtigen Produkte. Eine hohe Flüchtigkeit des flüssigen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> war bereits bei Raumtemperatur gegeben.

### A.8.2. DSC: Precursoren in „N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“-Lösung

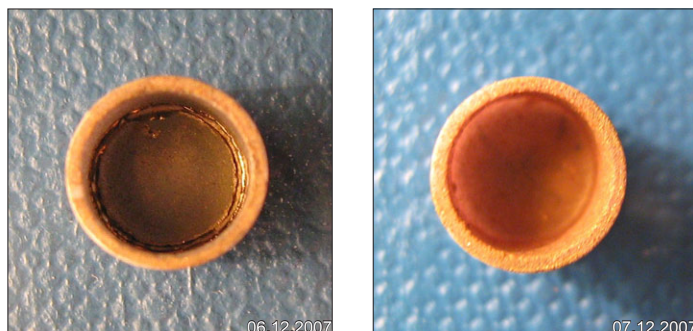
Abbildung A.61 zeigt die DSC-Kurven der Nitrosylium- bzw. Nitrosylium-Tetranitratoaurat-Precursoren in „N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“-Lösung (blau bzw. grün). Des Weiteren ist eine Messung des Zersetzungsrückstandes der Nitrosylium-Tetranitratoaurat-Lösung als Referenz dargestellt (grün, gestrichelt). Beide Kurven der Precursorlösungen zeigen einen komplexen zueinander ähnlichen Verlauf, der von Beginn an ein scheinbar endothermes Signal zeigt. Bei beiden Kurven endet das endotherme Signal relativ abrupt, beim NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](grün) bei etwa 350 K und beim

$\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bei etwa 375 K. Anschließend zeigt das  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (grün), relativ zur Referenzmessung, zwei exotherme Signale bei etwa 400 und 425 K. Das  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (blau) zeigt dagegen augenscheinlich nur ein exothermes Signal bei etwa 450 K.

Die zu Beginn ähnlichen Verläufe der endothermen Signale sind dabei vermutlich auf das Verflüchtigen des „ $\text{N}_2\text{O}_5$ “-Lösemittels zurückzuführen, wobei sich im Vergleich zum zuvor diskutierten „flüssigen  $\text{N}_2\text{O}_5$ “ ein deutlich unterschiedlicher Verlauf darstellt. Dies mag darin begründet sein, dass dieses endotherme Signal mit Kristallisations- (exotherm) und Zersetzungs- (endotherm) -Signalen des jeweiligen Precursors überlagert ist. Der abrupte Abfall bei 350 K (grün) bzw. 375 K (blau) stellt vermutlich den vollständigen Verflüchtigungspunkt des Lösemittels dar. Die unterschiedlichen Temperaturen könnten dabei aus den unterschiedlichen Einwaagen der jeweiligen Precursor-Lösungen (blau: 8 mg, grün: 4 mg) resultieren. Ebenfalls können, wie bereits in Abschnitt 5.3.3.4 erwähnt, kolligative Effekte (Schmelzpunkts-Absenkung, Siedepunkts-Erhöhung) der gelösten Nitrataurate eine Rolle spielen. Die nachfolgenden exothermen Signale sind möglicherweise auf frei werdende Kristallisationswärme bei der Bildung des Feststoffes zurückzuführen.



**Abbildung A.61.:** DSC-Kurven der thermischen Zersetzung von blau:  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in „ $\text{N}_2\text{O}_5$ “-Lösung (Precursorlösung mit hohem vorgelegten Goldanteil, Einwaage 8 mg) und grün:  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in „ $\text{N}_2\text{O}_5$ “-Lösung (Precursorlösung mit mittleren vorgelegten Goldanteil, Einwaage 4 mg). Gestrichelt: DSC-Kurve des Zersetzungsrückstandes der  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Lösung als Referenz. Grau: Anschaltsignale der Messung ohne gültige Messwerte (jeweils zu Beginn).



**Abbildung A.62.:** DSC-Rückstände der thermischen Zersetzung der Precursor-Lösungen in den Korund-Tiegeln (weiß). Links:  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Lösung (Precursorlösung mit mittleren vorgelegten Goldanteil, Einwaage 4 mg). Rechts:  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Lösung (Precursorlösung mit hohem vorgelegten Goldanteil, Einwaage 8 mg)

### A.8.3. Zusammenfassung und Diskussion

Aufgrund der schon bei Atmosphärendruck gegebenen hohen Flüchtigkeit des Lösemittels „N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“ gestaltete sich eine eindeutige Charakterisierung des thermischen Verhaltens der Precursor-Lösungen mit den vorhandenen Analyseverfahren schwierig. Bereits die Einwaage der entsprechenden Lösungen war aufgrund der hohen Flüchtigkeit anspruchsvoll. Eine Untersuchung der entsprechenden Lösungen mittels XPS und TDS ist wegen der nötigen Vakuumbedingungen nicht möglich.

Wie diese und weitere Analysen (siehe u.a. TDS-Analysen: Kapitel 6.2.1 und 7.2.1, als auch TG/DTA-Analysen des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ : Abb. 7.2) zeigten, verflüchtigt sich das Lösemittel dabei offenbar bis etwa 380 K. Ob und inwieweit es sich bei dem vorliegenden flüssigen Lösemittel um reines N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, oder um ein komplexes Gemisch aus N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und dessen Zersetzungsprodukten handelt, bleibt ebenfalls offen. Die aus der Literatur (vgl. Abschnitt 5.3.2) bekannten Informationen lassen vermuten, dass kein reines *flüssiges* N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vorliegt. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass das Lösemittel eine sehr hohe Flüchtigkeit aufweist.

Aufgrund der komplexen Verläufe sind anhand dieser Messungen keine zweifelsfreien Aussagen des Zersetzungsverhaltens der Precursor-Lösungen möglich. Von entsprechenden TG/DTA-Messungen wurde wegen nicht zu erwartender weiterer Erkenntnisse abgesehen.



## A.9. *In-situ*-Darstellung von Precursoren an dünnen Gold-Beschichtungen

### A.9.1. Einleitung

Einen weiteren Ansatz zur Präparation von dünnen Goldstickoxid-Precursor-Filmen stellt die direkte *in-situ*-Darstellung des Precursors auf der Substratoberfläche dar. Dazu wurde versucht, auf natürlich oxidierten Silizium-Wafer-Oberflächen abgeschiedene dünne Gold-Filme mit  $N_2O_5$  direkt zu Precursor-Filmen umzusetzen. Die Gold-Filme wurden mit der in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen Gold-Bedampfungskammer hergestellt. Voruntersuchungen an derartig abgeschiedenen Gold-Beschichtungen sind in Abschnitt 4.4 dargestellt. Referenzdaten zum Einfluss des  $N_2O_5$  auf das Silizium-Wafer-Substrat wurden Abschnitt 4.3.3 gezeigt. Dabei wurde festgestellt, dass keine störenden Einflüsse des Substratmaterials für die *in-situ*-Umsetzung auf dem Substrat zu erwarten sind. Das Si-Wafer-Substratmaterial ist weitgehend stabil gegenüber dem flüssigen  $N_2O_5$ . Im Bereich der Precursordesorptionssignale (ca. 300 - 500 K) sind keine signifikanten Desorptionssignale vom Trägermaterial (vor allem unter Berücksichtigung der Signalintensitäten) zu erwarten.

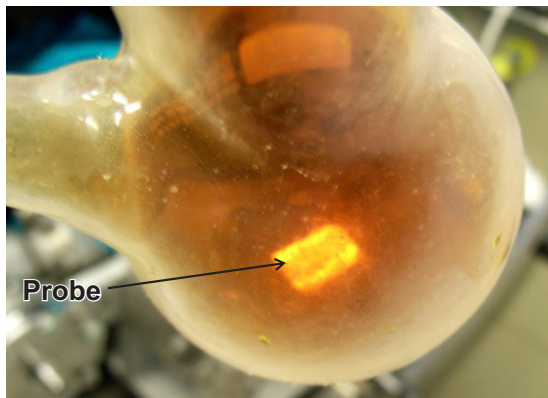
### A.9.2. 5 nm dicke Gold-Beschichtung

#### Probenpräparation

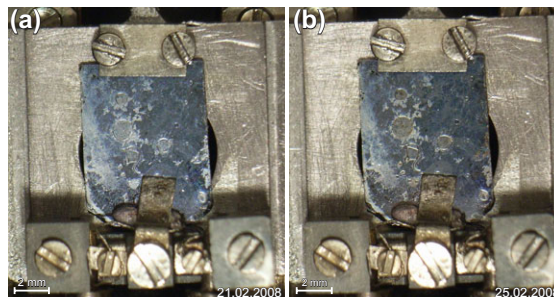


**Abbildung A.63.:** 5 nm dicker Gold-Punkt auf natürlich oxidiertem Si-Wafer-Substrat vor Reaktion mit dem flüssigen  $N_2O_5$ .

Zunächst wurde eine 5 nm dicke, kreisförmige Gold-Beschichtung für die Umsetzung mit  $N_2O_5$  getestet (siehe Abb. A.63). Auf die Gold-bedampfte Si-Wafer-Probe wurde anschließend in einem Schlenkkolben unter Luftausschluss  $N_2O_5$  kondensiert (siehe Abb. A.64), analog zu der in Abschnitt 5.3.3.1 beschriebenen Precursor-Synthese. Nach etwa einer Woche Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde die Probe in die Glovebox transferiert. Beim Evakuieren der Glovebox-Schleuse wurde das flüchtige  $N_2O_5$  abgesaugt. Die Probe wurde unter Stickstoffatmosphäre auf den Probenhalter montiert und ohne Luftkontakt in die UHV-Anlage transferiert.



**Abbildung A.64.:** Reaktion von  $N_2O_5$  mit dem mit einem 5 nm dicken Gold-Punkt bedampften natürlich oxidierten Si-Wafer im Schlenkkolben nach einer Woche.



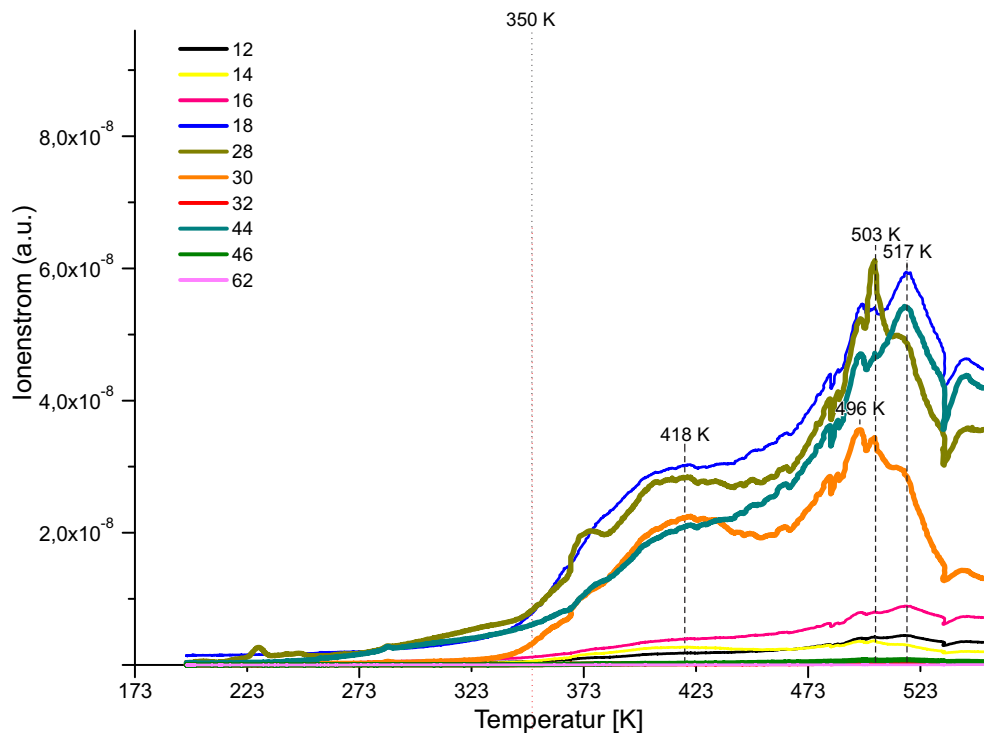
**Abbildung A.65.:** Fotos des 5 nm dicken Gold-Punktes auf dem  $SiO_2/Si$ -Wafersubstrat nach einer Woche Reaktionszeit in flüssigem  $N_2O_5$ : (a) vor thermischer Behandlung im UHV, (b) nach thermischer Behandlung bis 623 K.

### Untersuchungen im UHV

Abb. A.65 zeigt die Probenoberfläche: (a) nach Montage auf den Probenhalter; (b) nach der thermischen Behandlung im UHV bis 623 K. Der Vergleich der Probe vor (Abb. A.63) und nach der einwöchigen Behandlung mit  $N_2O_5$  (Abb. A.65a) zeigt, dass der Gold-Punkt umgesetzt wurde. Anhand von Abb. A.65b ist zudem festzustellen, dass auch nach der thermischen Behandlung bis 623 K visuell keine Rückstände des Gold-Punktes zu beobachten sind.

Abbildung A.66 zeigt die mittels QMS während der thermischen Behandlung verfolgten Ionenströme. Zunächst ist festzustellen, dass die Signalintensität im Vergleich zu den TD-Spektren der Precursorschichten um 1-2 Größenordnungen niedriger ist. Ab etwa 350 K ist hauptsächlich die Desorption von Wasser ( $m:18$ ) zu beobachten. Zudem werden relativ intensive  $NO$ - ( $m:30$ ),  $N_2/CO$ - ( $m:28$ ) sowie  $CO_2$ -Signale ( $m:44$ ) beobachtet. Insgesamt sind im Rahmen der geringen Intensität nur relativ schwache Desorptionen der verfolgten Ionensignale gegeben. Die Wasser-Signale sind vermutlich auf eine geringfügige Sorptionsschicht aus der Umgebung zurückzuführen. Ähnliche Signale wurden üblicherweise bei den TD-Spektren beobachtet.

Tabelle A.16 gibt die anhand der XP-Analysen vor und nach der thermischen Behandlung ermittelten atomare chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches der Probe. Vor der thermischen Behandlung können schwache Signale elementaren Goldes detektiert werden,

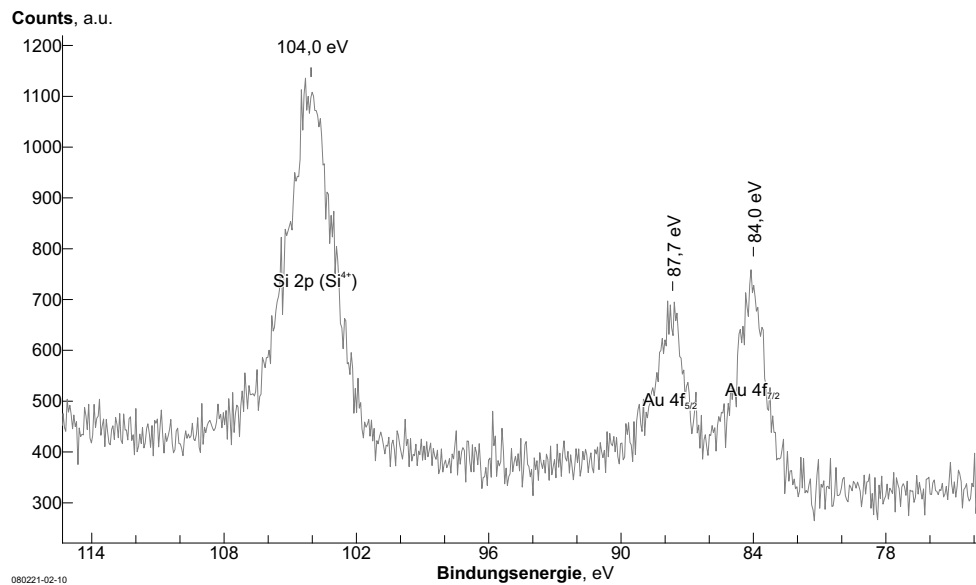


**Abbildung A.66.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der temperaturprogrammierten Desorption des 5 nm dicken Gold-Punktes auf dem SiO<sub>2</sub>/Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 (H<sub>2</sub>O), 28 (N<sub>2</sub>, CO), 30 (NO), 32 (O<sub>2</sub>), 44 (N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), 46 (NO<sub>2</sub>), 62 (NO<sub>3</sub>))

Zustand	C 1s	O 1s	Si 2p	F 1s	Ta 4d <sub>5/2</sub>	Au 4f
	rel. Anteil [at. %] / Signalfäche [kCPS]					
vorher	28% / 0,9 ± 0,15	32% / 1,9 ± 0,3	15% / 0,4 ± 0,1	24% / 2,0 ± 0,1	1% / 0,2 ± 0,1	0,4% / 0,2 ± 0,15
nachher	26% / 0,4 ± 0,15	40% / 1,4 ± 0,1	12% / 0,2 ± 0,1	17% / 0,8 ± 0,1	4% / 0,6 ± 0,1	1% / 0,3 ± 0,1

**Tabelle A.16.:** Anhand der XPS-Analyse ermittelte relative atomare Zusammensetzung der Oberflächen des 5 nm dicken Gold-Punktes auf dem SiO<sub>2</sub>/Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in at.% sowie die Intensitäten der betrachteten Signale im Vergleich vor der thermischen Behandlung und nach der thermischen Behandlung bis 623 K.

nach der thermischen Behandlung sind diese nur geringfügig intensiver. Ebenfalls werden vor und nach der thermischen Behandlung schwache Tantal-Signale detektiert, wobei die Intensität nach der thermischen Behandlung höher liegt. Unter Berücksichtigung vorheriger Messungen ist anzunehmen, dass die beobachteten geringen Goldanteile auf Tantalhalteblech-Verunreinigungen infolge der vorherigen Versuche zurückzuführen sind. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist somit kein Gold auf der Si-Wafer-Oberfläche nachweisbar. Bei den Referenzmessungen der goldbedampften SiO<sub>2</sub>/Si-Wafer-Oberflächen (Kapitel 4.4) wurden bei den Untersuchungen des



**Abbildung A.67.:** XP-Detailspektrum des des 5 nm dicken Gold-Punktes auf dem SiO<sub>2</sub>/Si-Wafers nach mehrwöchiger Lagerung in flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> direkt nach Einschleusen in die UHV-Anlage. (Messung bei Raumtemperatur; Schrittweite: 0,061 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s).

Gold-Punktes (Abschnitt 4.4.3) je nach Messposition Gold-Anteile von 6-25 at.% beobachtet, bei Si:Au-Verhältnissen von etwa 4:1 bis zu 1:1 (vgl. bspw. Abb. 4.41). Ebenfalls lagen die Signalintensitäten der Au 4f- und Si 2p-Signale bei den Referenzmessungen der Proben mit dem Gold-Punkt signifikant höher (bspw. bei der Position zu Abb. 4.41: Au 4f<sub>7/2</sub> ≈ 7,2 kCPS; Si 2p ≈ 1,5 kCPS; C 1s ≈ 0,5 kCPS; O 1s ≈ 3,3 kCPS).

Betrachtet man die Si 2p-Linien in den Detailspektren, so ist festzustellen, dass nur ein Signal bei einer Bindungsenergie von etwa 104 eV zu beobachten ist. Vor und nach der thermischen Behandlung sind diesbzgl. keine Unterschiede gegeben. Abb. A.67 zeigt als Beispiel das XP-Detailspektrum des Si 2p und Au 4f-Bereiches direkt nach dem Einschleusen in die UHV-Anlage. Die Si 2p-Signallage entspricht oxidischem Silizium. Bei vorherigen Experimenten wurde dagegen bei der natürlichen Oxidschicht des Wafers stets ein höherer Anteil an elementarem Silizium (ca. 60-80%, Bindungsenergie etwa 100 eV, siehe bspw. Abb. 4.41) beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass die Oxidschicht durch den Einfluss des flüssigen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Oxidationsmittel) an Stärke zugenommen hat. Im Rahmen der Informationstiefe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (Größenordnung 10 nm) wird bei dieser Probe kein elementares Silizium beobachtet. Eine Zunahme der Oxidschicht des natürlich oxidierten Si-Wafers infolge des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einflusses wurde ebenfalls bei den Referenzuntersuchungen beobachtet (siehe Kapitel 4.3.3).

Zudem wird vor der thermischen Behandlung des *in-situ* gebildeten Precursorfilms ein relativ intensives F 1s-Signal beobachtet (2,0 kCPS). Infolge der thermischen Behandlung bis 623 K geht dessen Intensität signifikant zurück (auf ca. 0,8 kCPS). Bei den Referenzmessungen der goldbedampften Oberflächen wurden keine F-Anteile beobachtet (vgl. Abschnitt 4.4). Dies

deutet darauf hin, dass die Behandlung mit dem  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu einer Abscheidung fluorhaltiger Verbindungen auf der Oberfläche geführt hat. Diese sind möglicherweise auf Dichtungen/Schliffette zurückzuführen, welche durch das  $\text{N}_2\text{O}_5$  angegriffen wurden. Durch die thermische Behandlung bis 623 K werden diese offenbar teilweise wieder entfernt und könnten bei den TD-Verläufen ebenfalls eine Rolle spielen. Entsprechende Fluor-Ionen-Signale (F, CF) wurden im gegebenen Fall bei den TD-Spektren jedoch an dieser Stelle nicht verfolgt.

### Zusammenfassung

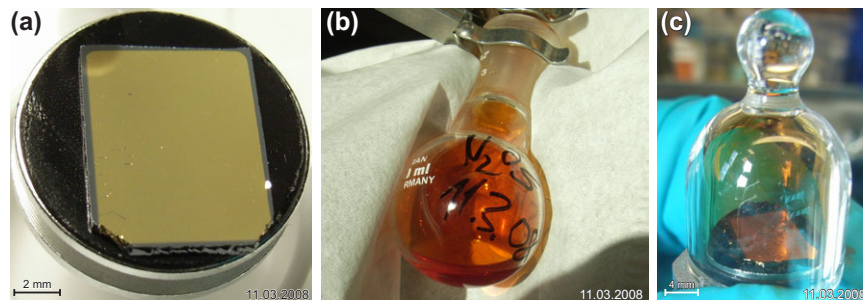
Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Gold-Schicht durch das  $\text{N}_2\text{O}_5$  vollständig umgesetzt und in dem  $\text{N}_2\text{O}_5$  gelöst wurde. Nach dem Abpumpen des flüchtigen  $\text{N}_2\text{O}_5$  hat sich das umgesetzte Gold fein auf der zuvor von der Flüssigkeit benetzten Oberfläche im Reaktionsgefäß (Glaskolben) verteilt. Die daraus — auf dem Si-Wafer-Substrat — resultierende Schichtdicke ist vermutlich zu gering, als dass diese im Rahmen der gegebenen XPS-Messgenauigkeit eindeutig nachgewiesen werden kann. Zudem kann beobachtet werden, dass es infolge des Einwirkens des  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu einer Veränderung der Oxidstruktur des Si-Wafer-Substrates kommt. Die Oxidschichtdicke nimmt signifikant zu und nach visuellem Eindruck scheint sich die Oberflächentopographie zu verändern. Zudem sind nach Einwirken des  $\text{N}_2\text{O}_5$  Fluor-Verbindungen auf der Oberfläche nachweisbar, welche vermutlich auf die Zersetzung von fluorhaltigen Schliffetten/Dichtungen durch Einfluss des  $\text{N}_2\text{O}_5$  zurückzuführen sind.

### A.9.3. 130 nm dicke Gold-Beschichtung

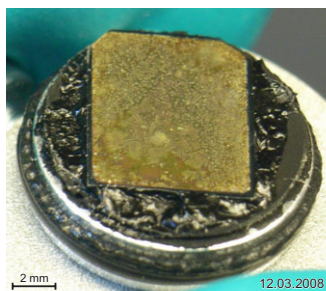
#### Präparation

Da die vorherigen Versuche mit dem 5 nm dicken Gold-Punkt nur teilweise erfolgreich waren (siehe vorheriger Abschnitt [A.9.2](#), Goldschicht reagierte mit dem  $\text{N}_2\text{O}_5$ , wurde jedoch vollständig aufgelöst und stark verdünnt und verteilt), wurde der Ansatz variiert, um eine entsprechende Verdünnung/Verteilung des umgesetzten Goldes zu vermeiden. Es wurde eine dickere Goldbeschichtung (130 nm) verwendet (Abb. [A.68a](#)). Zudem wurde die Goldschicht nicht in das flüssige  $\text{N}_2\text{O}_5$  gegeben, sondern dass flüssige  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Abb. [A.68b](#)) unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox auf die Goldschicht aufgetropft. Das verwendete  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurde, wie in Abschnitt [5.3.3.1](#) bei der Precursor-Synthese beschrieben, direkt vor der Verwendung unter Luftausschluss in einen leeren Schlenkkolben kondensiert. Um das Verflüchtigen des  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu vermeiden, wurde nach Dosierung des  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf die Goldoberfläche ein kleines Volumen über der Probe mit einer Glaskuppel gasdicht verschlossen (Abb. [A.68c](#)). Dabei wurde ein Viton-O-Ring als Dichtung verwendet. Die Probe selbst war — wie bei den *Spincoating*-Experimenten zuvor — auf einem Kohlenstoffklebepad fixiert.





**Abbildung A.68.:** (a) 130 nm dicke Goldschicht auf Si-Wafer-Substrat vor Reaktion mit dem flüssigen  $N_2O_5$ ; (b) flüssiges  $N_2O_5$ ; (c) 130 nm dicke Goldschicht betroffen mit flüssigem  $N_2O_5$  auf einem REM-Stempel unter einer Glaskuppel in der Glovebox.



**Abbildung A.69.:** 130 nm dicke Goldschicht auf Si-Wafer-Substrat, ein Tag nach erstem Auftropfen von flüssigem  $N_2O_5$ .



**Abbildung A.70.:** (a) Probe unter Glaskuppel nach insgesamt 3 Tagen  $N_2O_5$ -Einfluss; (b) REM-Stempel und Glaskuppel nach Demontage der Probe; (c) Makroaufnahme der 130 nm dicke Goldschicht in der Glovebox nach Reaktion mit dem flüssigen  $N_2O_5$ .

Nach einem Tag war die Glaskuppel infolge des Gasdruckes – mglw. aufgrund der Reaktion des  $N_2O_5$  mit dem Gold und/oder der Zersetzung des  $N_2O_5$  zu nitrosen Gasen – abgesprungen und das  $N_2O_5$  über der Probe hatte sich verflüchtigt. Abb. A.69 zeigt die Probe. Es ist bereits visuell eine deutliche Änderung der Probenoberfläche im Vergleich zum Ausgangszustand (Abb. A.68a) zu erkennen. Zudem ist die Viton-Dichtung als auch die Oberfläche des Kohlenstoffklebepads angegriffen. Es wurde  $N_2O_5$  nachdosiert und die Kuppel wieder aufgesetzt. Im folgenden Verlauf sprang die Glaskuppel nicht wieder ab, jedoch hat sich die rötliche Verfärbung der Gasatmosphäre unter der Kuppel bis zum nächsten Tag deutlich reduziert. Am übernächsten Tag war keine rötliche Verfärbung der Gasatmosphäre über der Probe mehr gegeben (siehe Abb. A.70a). Dies deutet auf Gas-Undichtigkeiten des Aufbaus hin, vermutlich infolge des  $N_2O_5$ -Einflusses auf die Viton-Dichtung. In Abb. A.70(a) ist die Probe unter der Glaskuppel gezeigt, in (b) der REM-Stempel sowie die Glaskuppel nach Demontage der Probe und (c)

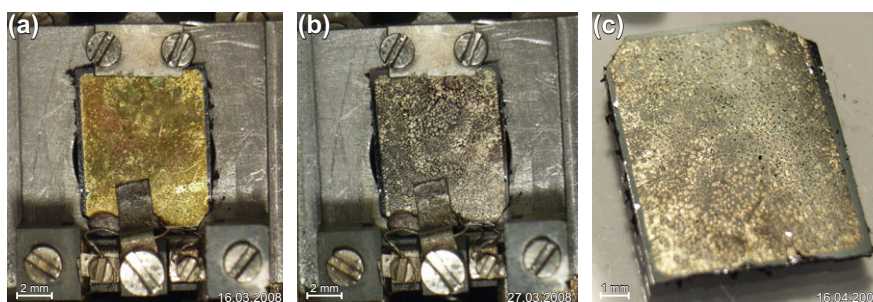
zeigt die Probe nach Montage auf dem Probenschlitten. Sowohl das Kohlenstoffklebepad als auch die Viton-Dichtung sind stark angegriffen, die Vitondichtung ist komplett versprödet (vgl. Abb. A.70b). Die Goldoberfläche (Abb. A.70c) ist, wie bereits zuvor erwähnt, ebenfalls deutlich verändert.

### Untersuchungen im UHV

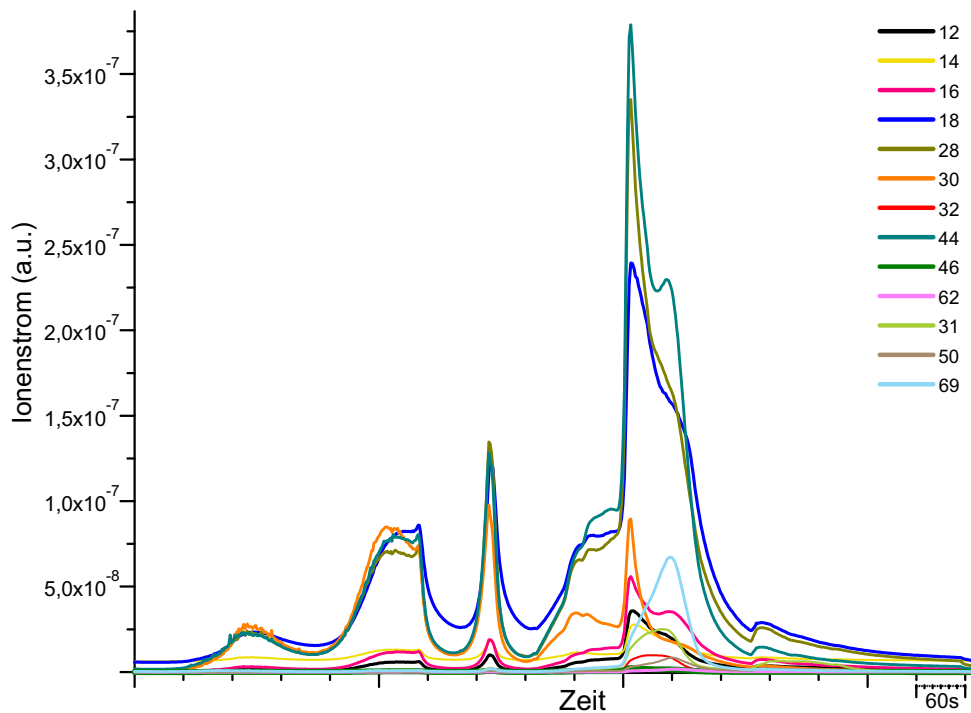
Abbildung A.71 zeigt die Probe vor (a) und nach (b,c) der thermischen Behandlung im UHV. Abbildung A.72 gibt die mittels QMS aufgezeichneten Signalintensitäten der angegebenen Ionenmassen während der thermischen Behandlung und Tabelle A.17 die anhand der XPS-Analysen vor und nach der thermischen Behandlung ermittelten atomaren chemischen Zusammensetzungen des oberflächennahen Bereiches der Probe. Vor der thermischen Behandlung wird nach XPS-Analyse hauptsächlich Fluor detektiert. Die Signale zeigten teilweise deutliche Aufladungseffekte, woraus eine höhere Messunsicherheit resultiert.

Die QMS-Daten (siehe Abb. A.72) zeigen zunächst hauptsächlich die Desorption von NO- (m:30), H<sub>2</sub>O- (m:18), CO<sub>2</sub>- (m:44) und N<sub>2</sub>/CO- (m:28) -Ionen. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der NO-Signale (m:30) im Vergleich zu den H<sub>2</sub>O- (m:18), CO<sub>2</sub>- (m:44) und N<sub>2</sub>/CO-Anteilen (m:28) ab. Mit weiter steigender Temperatur nimmt der Anteil der NO-Signale (m:30) im Vergleich zu den H<sub>2</sub>O- (m:18), CO<sub>2</sub>- (m:44) und N<sub>2</sub>/CO-Anteilen (m:28) ab. Zudem ist bei den höheren Zeiten/Temperaturen ein CF<sub>3</sub>-Ionen (m:69) zuzuordnendes relativ intensives Signal zu beobachten. Zum selben Zeitpunkt treten ebenfalls CF (m:31) und (schwach) CF<sub>2</sub> (m:50) zuzuordnende Signale auf. Aus den QMS-Messungen lässt sich somit ableiten, dass durch die thermische Behandlung sowohl Wasser, NO, Kohlenwasserstoffe (CO<sub>2</sub>, CO) als auch Fluorkohlenwasserstoffe freigesetzt werden.

Nach der thermischen Behandlung ist die Oberfläche visuell deutlich verändert (vgl. Abb. A.71). Nach XPS-Analyse ist die Zusammensetzung ebenfalls deutlich unterschiedlich (siehe Tabelle A.17). An der Oberfläche wird hauptsächlich Kohlenstoff detektiert sowie in geringem Umfang Sauerstoff, Silizium und Gold und in Spuren Tantal (von den Halbleichen). Im Rahmen der Messgenauigkeit ist kein Fluor mehr nachweisbar.



**Abbildung A.71.:** (a) Probe im UHV vor thermischer Behandlung; (b) Probe im UHV nach thermischer Behandlung; (c) Makroaufnahmen der Probe im demontierten Zustand.



**Abbildung A.72.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der thermischen Zersetzung des mit einem 130 nm dicken Gold-Film beschichteten SiO<sub>2</sub>/Si-Wafers nach Behandlung mit flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 (H<sub>2</sub>O), 28 (N<sub>2</sub>, CO), 30 (NO), 32 (O<sub>2</sub>), 44 (N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), 46 (NO<sub>2</sub>), 62 (NO<sub>3</sub>), 31 (CF), 50 (CF<sub>2</sub>), 69 (CF<sub>3</sub>)). Die Temperaturerhöhung erfolgte manuell durch langsames Hochregeln der Filamentleistung. Teilweise sind Fehlsignale durch die manuelle ungleichmäßigere Temperaturänderung gegeben.

Zustand	C 1s	O 1s	F 1s	Au 4f	Si 2p	Ta 4d <sub>5/2</sub>
	rel. Anteil [at. %] / Signalfäche [kCPS]					
vorher	21-36% / 1,1 ±0,3	13-15% / 1,3 ±0,2	50-65% / 6,5 ±0,9	1-2% / 1,1 ±0,7	—	—
nachher	82% / 2,0 ±0,1	8% / 0,7 ±0,2	—	5% / 0,8 ±0,1	<5% / 0,12 ±0,1	<1% / 0,2 ±0,1

**Tabelle A.17.:** Anhand der XP-Spektren ermittelte relative atomare Zusammensetzung der Oberflächen des mit einem 130 nm dicken Gold-Film beschichteten SiO<sub>2</sub>/Si-Wafers nach Behandlung mit flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in at.% sowie die Intensitäten der betrachteten Signale im Vergleich vor der thermischen Behandlung und nach der thermischen Behandlung.

### Zusammenfassung und Diskussion

Aus den obigen QMS-Messungen lässt sich ableiten, dass bei dieser mit einem 130 nm dicken Gold-Film beschichteten SiO<sub>2</sub>/Si-Waferoberfläche nach Behandlung mit dem flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die nachfolgende thermische Behandlung bei höheren Temperaturen zu einer Freisetzung von Fluorkohlenwasserstoffe führt. Vor der thermischen Zersetzung wird hauptsächlich Fluor auf der Oberfläche beobachtet, nach der thermischen Behandlung wird kein Fluor mehr nachgewiesen (vgl. XPS-Analyse Tabelle A.17). Durch die thermische Behandlung kommt es daher offenbar



zu einer Desorption (mglw. infolge einer thermischen Zersetzung) der fluorhaltigen Bestandteile auf der Oberfläche. Die Fluoranteile selbst stammen wahrscheinlich aus der Zersetzung des Viton-O-Ringes (Fluorelastomer) durch die Einwirkung des  $N_2O_5$ . Offensichtlich sind somit selbst fluorierte Fluorelastomere nicht beständig gegenüber dem starken Oxidationsmittel  $N_2O_5$ . Zudem zeigen die QMS-Spektren neben der Desorption von Wasser und Kohlenwasserstoffen die Desorption von NO. Im Rahmen der Messgenauigkeit und Informationstiefe der XPS-Analyse kann auf der Oberfläche kein N-Anteil nachgewiesen werden (Nachweisgrenze im gegebenen Fall ca. 5 at.%). Möglicherweise liegen die Stickstoffanteile in tieferen Schichten oder unterhalb der Nachweisgrenze.

#### **A.9.4. Fazit**

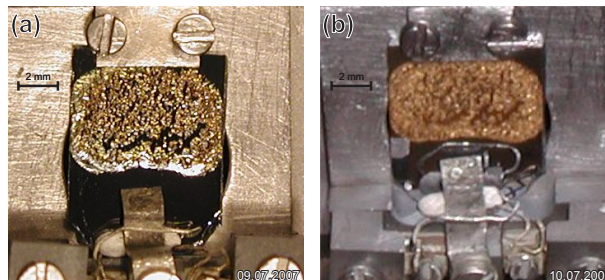
Insgesamt lässt sich aus den *in-situ*-Experimenten ableiten, dass die Umsetzung eines Gold-Filmes auf der Si-Wafer-Oberfläche mit  $N_2O_5$  prinzipiell möglich ist. Die auf diesem Weg realisierte Herstellung dünner Precursor-Filme zeigt jedoch verschiedene Probleme auf: (a) Durch die Behandlung mit dem  $N_2O_5$  wird die Goldschicht gelöst und kann abgewaschen werden. Entsprechend führt das Eintauchen in  $N_2O_5$  zu einem Entfernen des Goldes von der Oberfläche. (b) Durch die Auftragung eines dünnen  $N_2O_5$ -Films auf die Oberfläche kann ein Abwaschen des Goldes vermieden werden. Allerdings führt die hohe Flüchtigkeit als auch Aggressivität des  $N_2O_5$  zu Problemen. Entsprechende Aufbauten müssen mit oxidationsstabilen Komponenten konstruiert werden, wobei die Experimente zeigen, dass selbst chemisch weitgehend inerte Fluorkohlenwasserstoffe — wie Viton — vom  $N_2O_5$  angegriffen werden können.

## A.10. Zur thermischen Zersetzung des Nitrosylium-Tetranitratoaurat-Precursor $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

### A.10.1. Zur temperaturabhängigen Verfolgung der XP-Signale des $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors

In diesem Abschnitt sind zusätzliche Informationen zur temperaturabhängigen Verfolgung der XP-Signale (siehe Kapitel 6.2.2.2) dargestellt.

#### A.10.1.1. Probenpräparation und visuelle Betrachtungen vor und nach der thermischen Behandlung

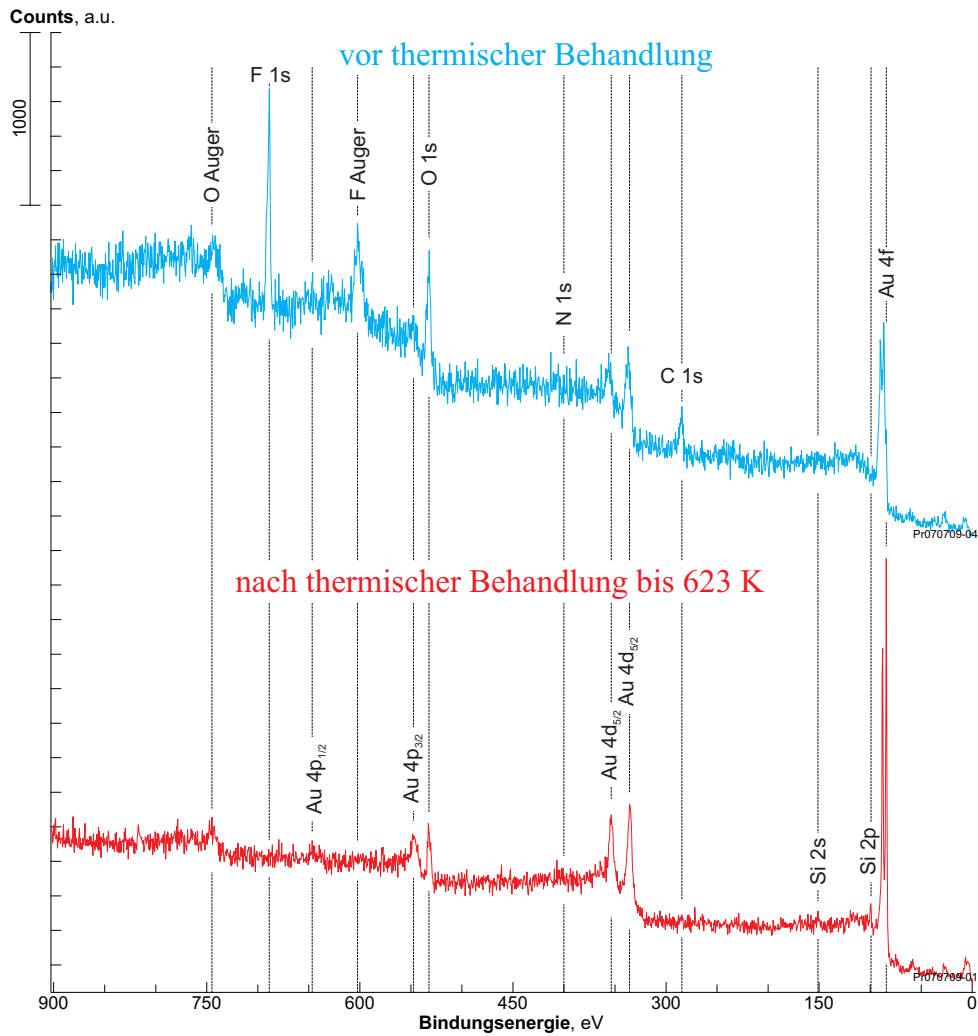


**Abbildung A.73.:**  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer. Links (a): direkt nach Einschleusen in das UHV; Rechts (b): nach thermischer Behandlung bis 623 K im UHV.

Abbildung A.73 zeigt den per *DropCast* auf einen Si-Wafer-Substrat aufgetragenen  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor in der UHV-Anlage vor (a) und nach (b) der thermischen Zersetzung. Mit einer Eppendorf-Pipette wurden  $2,0 \mu\text{l}$  Precursurlösung dosiert. Der Precursor lag in relativ zähflüssiger Lösung vor und verteilte sich nach dem Auftropfen schlecht auf der Waferoberfläche. Daher wurde der Tropfen vor dem Abdampfen des Lösemittels mit der Pipettenspitze auf der Waferoberfläche verteilt.

#### A.10.1.2. Chemische Zusammensetzung von Edukt und Produkt der temperaturabhängigen Verfolgung der XP-Signale (Fluorkohlenwasserstoffverunreinigungen)

Abbildung A.74 zeigt Übersichtsspektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors der temperaturabhängigen Verfolgung der XP-Signale (siehe Kapitel 6.2.2.2) auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche vor und nach der thermischen Behandlung. Tabelle A.18 gibt die relative elementare Zusammensetzung der Oberfläche im Rahmen der XPS-Informationstiefe vor und nach der thermischen Behandlung



**Abbildung A.74.:** XP-Übersichtsspektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche vor der thermischen Behandlung (oben, blau) im Vergleich zum Spektrum nach der thermischen Behandlung bis 623 K (unten). (Spektrenaufnahmen jeweils bei Raumtemperatur, XPS-Schrittweite: 0,488 eV; XPS-Scans: 5; XPS-Dwell: 0,1 s; XPS-Passenergie: 50 eV)

Therm. Beh.	F 1s	O 1s	C 1s	Au 4f	Si 2p
vorher	39%	32%	21%	8%	—
nachher	—	46%	—	38%	16%

**Tabelle A.18.:** Anhand der XP-Übersichtsspektren ermittelte relative atomare Zusammensetzung der Oberflächen (at.%, mit Ausnahme von H und He) im Rahmen der XPS-Informationstiefe (Spektren Abb. A.74).

Therm. Beh.	Bindungsenergie [eV]					
	F 1s	O 1s	Au 4d <sub>3/2</sub>	C 1s	Au 4f	Si 2p
vorher	688,8	532,0	337,2	284,5	86,7	—
nachher	—	533,0	335,2	—	84,3	99,4

**Tabelle A.19.:** Lage der Signale in den Übersichtsspektren Abb. A.74 (Genauigkeit aufgrund der Schrittweite:  $\sim \pm 0,3$  eV).

in at.%. Tabelle A.19 zeigt die Lage der Signale in den hier betrachteten Übersichtsspektren. Die Genauigkeit der Bestimmung der elementaren Zusammensetzung ist abhängig vom Signal-/Rausch-Verhältnis der jeweils ausgewerteten Signale und liegt je nach betrachtetem Signal und dessen Sensitivitätsfaktor im Bereich von etwa 3 at.% bis 15 at.%.

### Endzustand nach der thermischen Zersetzung

Aufgrund der Bindungsenergien der Au-Signale nach der thermischen Zersetzung sind diese elementarem Gold zuzuordnen (vgl. Tabelle A.19, Detailspektren und Diskussion der Au 4f-Signale siehe Kapitel 6.2.2.2). Nach der thermischen Behandlung werden somit nach XPS nur noch Signale elementaren Goldes sowie der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Oberfläche zuzuordnende Signale beobachtet (näheres siehe Abschnitt A.10.1.3). Die thermische Behandlung des Precursors bis 623 K führt daher – wie bereits in Kapitel 6.2.2.2 ausführlich diskutiert – zu elementarem Gold.

### Ausgangszustand vor der thermischen Zersetzung

Aufgrund der Struktur des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors ( $1 \times \text{Au} : 5 \times \text{N} : 13 \times \text{O}$ ) wird folgende relative elementare Zusammensetzung erwartet: 5,3 at.% Gold, 26,3 at.% Stickstoff, 68,4 at.% Sauerstoff. Die anhand der XPS-Analyse bestimmte elementare Zusammensetzung vor der thermischen Behandlung zeigt jedoch eine deutlich unterschiedliche relative Zusammensetzung (vgl. Tab A.18).

Zunächst ist festzustellen, dass im Rahmen des Signal-/Rausch-Verhältnisses kein N 1s-Signal zugeordnet werden kann. Im gegebenen Fall (S/N-Verhältnis) liegt die Nachweisgrenze des N 1s bei etwa 15 at.%. Der beobachtete Gold-Anteil ist dagegen mit etwa 8 at.% deutlich höher als erwartet, vor allem unter der Berücksichtigung der beobachteten, nicht unerheblichen Fluor- und Kohlenstoff-Anteile (21 at.% bzw. 39 at.%). Anhand der Bindungsenergie des

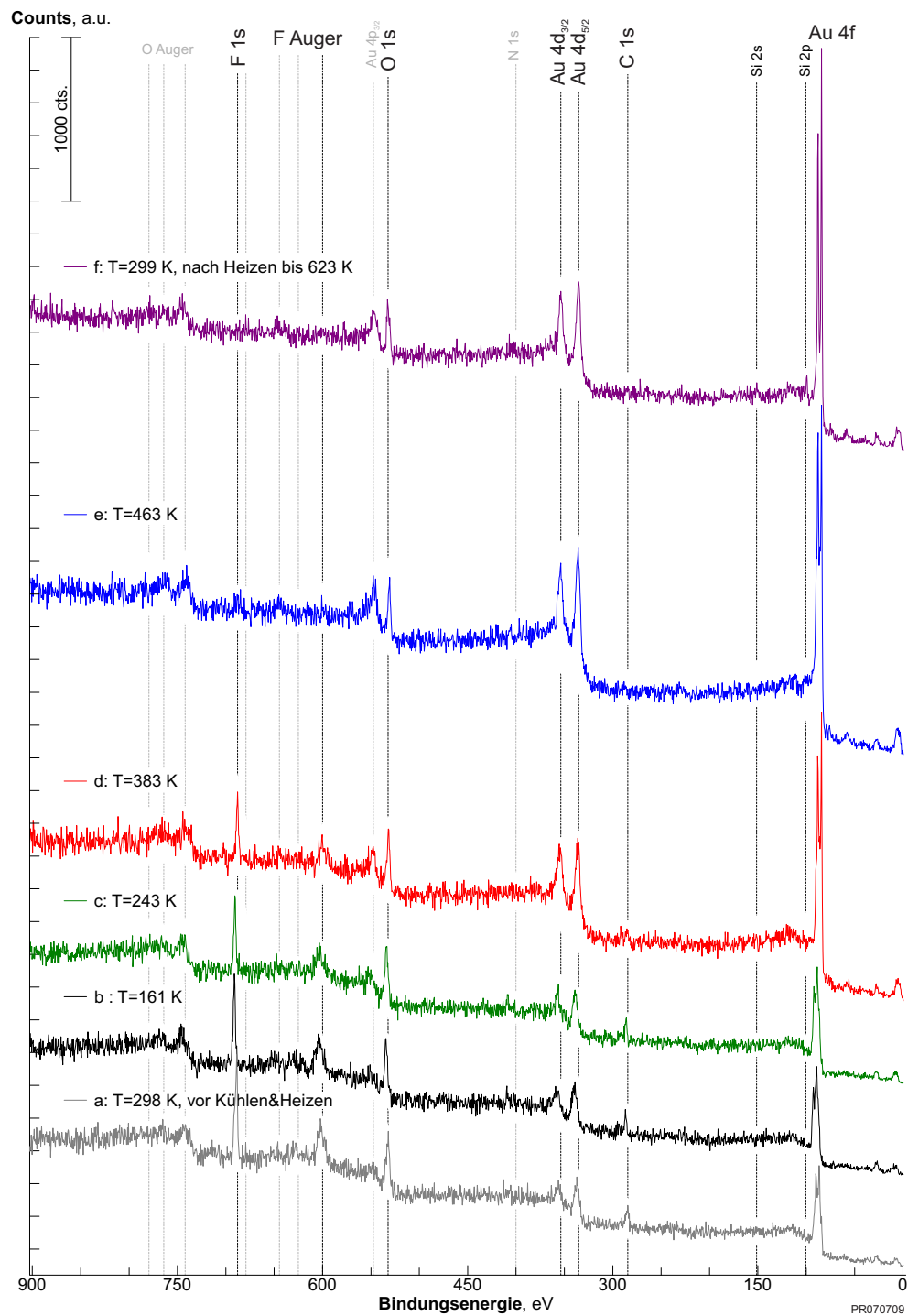
F 1s-Signals ( $\sim 699$  eV) lässt sich ableiten, dass das Fluor in einem vollständig fluorierten Kohlenwasserstoff  $(-\text{CF}_2-)_n$  vorliegt [153, 236]. Vermutlich handelt es sich dabei um Teile des verwendeten Teflonschliffettes oder der Teflon-/Viton-Dichtungen, welche vom Precursor oder dem Lösemittel  $\text{N}_2\text{O}_5$  angegriffen oder angelöst wurden (siehe auch Abschnitt A.9). Der beobachtete Anteil an Kohlenstoff (21 at.%) liegt im Verhältnis  $C : F \approx 1 : 2$  vor, entsprechend  $(-\text{CF}_2-)_n$ . Es ist daher anzunehmen, dass der beobachtete Kohlenstoffanteil ebenfalls den Fluorkohlenwasserstoffverunreinigungen zuzuordnen ist.

Die Zuordnung des Sauerstoffanteils gestaltet sich komplexer. Ein Teil ist wahrscheinlich dem Precursor zuzuordnen. Die zugehörigen Au 4f-Spektren wurden in Abschnitt 6.2.2.2 ausführlich diskutiert. Aufgrund der Hygroskopie des Precursors und der oberflächenempfindlichen Analysemethode ist anzunehmen, dass jedoch auch ein nicht unerheblicher Teil des detektierten Sauerstoffes sorbiertem Wasser zuzuordnen ist. Dies bestätigen ebenfalls TDS-Analysen, bei der deutliche Desorptionen von Wasser beobachtet wurden (Abschnitt 6.2.1).

Insgesamt ist festzuhalten, dass der hier untersuchte  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor vor der thermischen Zersetzung mit Fluorkohlenwasserstoffen verunreinigt ist und diese bei der thermischen Behandlung auf 623 K ebenfalls entfernt werden. Des Weiteren ist festzuhalten, dass auch unter Vernachlässigung der Fluorkohlenwasserstoffverunreinigungen die detektierte elementare Zusammensetzung nicht der erwarteten elementaren Zusammensetzung des Precursors ( $1 \times \text{Au} : 5 \times \text{N} : 13 \times \text{O}$ ) entspricht. Bemerkenswert ist dabei vor allem, dass im Rahmen der Messgenauigkeit kein Stickstoffsignal detektiert wird (N-Nachweisgrenze  $\sim 15$  at.%), wobei nach der chemischen Struktur des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors die 5fache Menge an Stickstoff im Verhältnis zum Gold vorliegen sollte.

#### A.10.1.3. Temperaturabhängige Betrachtung der XP-Übersichtsspektren

Abbildung A.75 zeigt die Verfolgung der thermischen Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors anhand der XP-Übersichtsspektren. Tabelle A.20 gibt die anhand der Übersichtsspektren ermittelte relative elementare Zusammensetzung der Oberfläche im Rahmen der XPS-Informationstiefe in at.%. Die Genauigkeit der Bestimmung der elementaren Zusammensetzung ist abhängig vom Signal-/Rausch-Verhältnis der jeweils ausgewerteten Signale und liegt im gegebenen Fall je nach betrachtetem Signal und dessen Sensitivitätsfaktor im Bereich von etwa 3 at.% bis 15 at.%. Tabelle A.21 gibt die anhand der Übersichtsspektren ermittelten normierten Signalintensitäten (*Counts Per Second, CPS*). Die Genauigkeit der Bestimmung hängt vom Signal-/Rausch-Verhältnis sowie von den Parametern der Untergrundfunktion ab und liegt in der Größenordnung 100 bis 500 CPS.



**Abbildung A.75.:** XP-Übersichtsspektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche. a(grau): bei Raumtemperatur direkt nach dem Einschleusen ins UHV; b(schwarz): bei  $T=161$  K im thermischen Zersetzungsexperiment; c(grün): bei 243 K Oberflächentemperatur im thermischen Zersetzungsexperiment; d(rot): bei 383 K Oberflächentemperatur im thermischen Zersetzungsexperiment; e(blau): bei 463 K Oberflächentemperatur im thermischen Zersetzungsexperiment; f(violett): nach dem Heizen bis 623 K im thermischen Zersetzungsexperiment, Messung bei Raumtemperatur (299 K). (XPS-Schrittweite: 0,488 eV; XPS-Scans: 5; XPS-Dwell: 0,1 s; XPS-Passenergie: 50 eV)

Therm. Beh.	F 1s	O 1s	C 1s	Au 4f	Si 2p
a: vorher	39%	32%	21%	8%	—
b: 161 K	35%	37%	17%	11%	—
c: 243 K	32%	39%	17%	12%	—
d: 383 K	26%	37%	13%	24%	—
e: 463 K	—	46%	—	54%	—
f: nach 623 K	—	46%	—	38%	16%

**Tabelle A.20.:** Anhand der XP-Übersichtsspektren ermittelte relative atomare Zusammensetzung der Oberflächen (at.%) im Rahmen der XPS-Informationstiefe (Spektren Abb. A.75).

Therm. Beh.	F 1s	O 1s	C 1s	Au 4f	Si 2p
a: vorher	~3900	~2500	~700	~5300	—
b: 161 K	~3200	~2300	~400	~5800	—
c: 243 K	~2700	~2600	~500	~6400	—
d: 383 K	~2100	~2300	~400	~12500	—
e: 463 K	—	~1800	—	~17400	—
f: nach 623 K	—	~2000	—	~13700	~400

**Tabelle A.21.:** Aus den XP-Spektren ermittelte normierte Signalintensität (CPS) im Rahmen der XPS-Informationstiefe (Spektren Abb. A.75, Genauigkeit Größenordnung 100-500 CPS).

### Zustand vor der thermischen Zersetzung – Temperaturabhängige Signalverschiebungen zu höheren Bindungsenergien (Aufladungseffekte)

Bei der Auswertung der temperaturabhängigen Au 4f-XP-Spektren (siehe Abschnitt 6.2.2.2) konnte festgestellt werden, dass bis 343 K keine thermische Zersetzung des Precursors stattfindet. Dennoch zu beobachtende Änderungen der Bindungsenergien aller Signale um etwa +2 eV zu höheren Werten (vgl. Tabelle 6.7) bei der Messung bei Flüssigstickstoffkühlung (T=161 K, Abb. A.75b) im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur (Abb. A.75a) sind — wie bereits in Abschnitt 6.2.2.2 ausführlich diskutiert – dem temperaturabhängigen Aufladungsphänomen bei dieser Messung zuzuordnen.

Im Rahmen dieser Messgenauigkeit ist das bei 243 K (c) aufgenommene Übersichtsspektrum als ebenfalls vergleichbar zu den Spektren (a) und (b) einzustufen. Eine photochemische Zersetzung infolge der längeren Röntgen-Bestrahlung ist im Rahmen der hier erzielten Messergebnisse und -genauigkeiten nicht zu beobachten.

Wie bereits in Abschnitt A.10.1.2 diskutiert, liegen die beobachteten Fluor-Anteile nach der Bindungsenergielage der F 1s-Linie in vollständig fluorierten Kohlenwasserstoffen ( $-(CF_2)_n$ ) vor. Außerdem ist aufgrund des entsprechenden Elementverhältnisses C:F $\approx$ 1:2 anzunehmen – wie ebenfalls bereits in Abschnitt A.10.1.2 diskutiert –, dass der C-Anteil hauptsächlich Fluorkohlenwasserstoffen zuzuordnen ist.

Nach der Strukturformel des Precursors  $NO[Au(NO_3)_4]$  liegt das Elementverhältnis von Au:N:O

bei  $1 : 5 : 13 \approx 5,3\% : 26,3\% : 68,4\%$ . Der aus den Übersichtsspektren ermittelte O-Anteil von etwa 30–40 at.% vor der Zersetzung erscheint dagegen unter Berücksichtigung des relativen Goldanteils von ca. 10 at.% sehr gering. Selbst unter der Annahme, dass 50% des Precursors bereits zu elementarem Gold zersetzt wären, wäre der nach den XP-Übersichtsspektren beobachtete Sauerstoffanteil noch deutlich zu gering. Außerdem lässt die Auswertung der Au 4f Detailspektren vor der thermischen Zersetzung (siehe Abschnitt 6.2.2 bzw. 6.2.2.2) vermuten, dass der Precursor ( $\text{Au}^{*+}$ -Signal) noch zum Großteil vorliegt. Zudem wurde bei den TDS-Analysen die Desorption von Wasser nachgewiesen, wonach ein Teil des O 1s-Signal wahrscheinlich sorbiertem Wasser zuzuordnen ist. Ebenfalls bleibt zu bemerken, dass im Rahmen der Nachweisgrenze vor der Zersetzung keine Stickstoffsignale zu detektieren sind (N 1s-Nachweisgrenze hier:  $\sim 15$  at.%), wobei das Au:N-Verhältnis nach der Precursorstrukturformel bei etwa 1:5 liegen sollte.

#### Zustand nach der ersten Zersetzungsstufe (T=383 K)

Bei 383 K ist nach Auswertung der temperaturabhängigen Au 4f-XP-Spektren (siehe Kapitel 6.2.2.2) die erste Zersetzungsstufe durchlaufen. Das entsprechende Übersichtsspektrum (Abb. A.75 d) zeigt im Vergleich zu den Spektren a, b, c deutlich intensivere Au-Linien. Zudem scheint die C 1s-Linie eine vergleichsweise geringe Intensität aufzuweisen, ebenso die F 1s-Linie. Die Intensität der O 1s-Linie erscheint dagegen vergleichbar zu den vorherigen Spektren a, b, c. Diese Beobachtungen bestätigen die bestimmten relativen atomaren Anteile (vgl. Tabelle A.20). Der innerhalb der Informationstiefe beobachtete Goldanteil liegt bei 383 K etwa um den Faktor 2 höher im Vergleich zu den Spektren a, b, c vor der ersten thermischen Zersetzungsstufe, während die relativen atomaren Anteile von Kohlenstoff und Fluor um etwa 1/3 abnehmen. Das Verhältnis  $\text{C:F} \approx 1:2$  ändert sich dabei im Rahmen der Messgenauigkeit nicht, ebenso bleibt die relative Lage der C- und F-Linien unter Berücksichtigung der Aufladungsproblematik konstant. Die TDS-Analysen zeigten bei dieser ersten Zersetzungsstufe die Desorption von Wasser sowie von Stickoxiden. Die Analyse der temperaturabhängigen Au 4f-XP-Spektren (Kapitel 6.2.2.2) deutete darauf hin, dass teilweise elementares Gold gebildet wird, wobei sich die dem  $\text{Au}^{3+}$  des Precursors im Ausgangszustand zugeordneten Linien bei diesem Zersetzungsschritt nicht signifikant ändern.

Eine mögliche Ursache für die im Rahmen der Informationstiefe veränderte elementare Zusammensetzung könnte die Desorption sorbierten Wassers sein (siehe TDS-Analyse Abschnitt 6.2.1). Nach den TDS-Daten können zudem desorbierende Reste des Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  eine Rolle spielen. Der Informationsgehalt der XPS-Analyse nimmt im Rahmen der Informationstiefe (Größenordnung 10 nm) exponentiell ab (vgl. Theorie Abschnitt 2.1.3). Daher hat auf der Oberfläche aufliegendes Material einen überproportionalen Anteil am Informationsgehalt. Die Desorption von auf der Oberfläche sorbiertem Wasser führt dabei möglicherweise zu einer



Freilegung des Precursors, wodurch dieser in der Folge einen höheren Anteil innerhalb der Informationstiefe erhält.

### Zustand bei 463 K Oberflächentemperatur

Bei 463 K ist nach Auswertung der temperaturabhängigen Au 4f-XP-Spektren (siehe Kapitel 6.2.2.2) die zweite Zersetzungstufe durchlaufen und das Gold liegt teilweise in einer oxidischen Zwischenstufe vor. Im XP-Übersichtsspektrum (Abb. A.75 e) können im Unterschied zu den vorherigen Spektren keine C- und F-Linien mehr beobachtet werden. Der innerhalb der Informationstiefe beobachtete Gold-Anteil liegt im Vergleich zum vorherigen Spektrum bei 383 K um etwa den Faktor 2 höher, der relative Sauerstoffanteil ist leicht höher (vgl. Tab A.20). Die Betrachtung der normierten Signalintensitäten (Tabelle A.21) zeigt, dass sich die absolute Intensität der O 1s-Linie nur geringfügig (im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit nahezu vernachlässigbar) verringert hat, während die Intensität des Au 4f-Signals stark zugenommen hat.

Die TDS-Analyse (Abschnitt 6.2.1) zeigte in diesem Zersetzungsgebiet neben Stickoxiden zuzuordnenden Desorptionssignalen O<sub>2</sub> sowie Kohlenwasserstoffen zuzuordnende Signale. Es ist anzunehmen, dass die beobachteten Fluor- und Kohlenwasserstoff-Verbindungen in diesem zweiten Temperaturbereich, welcher nach den bisherigen Analysen ein komplexes Zersetzungsverhalten aufweist, desorbieren.

Bzgl. des Goldsignals deuteten die Au 4f-Spektren darauf hin (siehe Kapitel 6.2.2.2), das zum Teil elementare und oxidische Goldspezies vorliegen. Aufgrund der Aufladungsproblematik war eine exakte Zuordnung entsprechender Anteile der Spezies jedoch nicht sinnvoll möglich. Anhand der Spektren konnte jedoch abgeschätzt werden, dass der Anteil der elementaren Goldspezies im Vergleich zum oxidischen Gold höher ist. Zudem scheint nach der Bindungsenergielage das oxidische Gold als Au<sup>3+</sup> (Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vorzuliegen. Das ebenfalls ein Teil des oxidischen Goldes in niedrigeren Oxidationsstufen vorliegt, konnte jedoch anhand der vorhandenen Au 4f-Spektren nicht ausgeschlossen werden.

Unter der Annahme, dass der im Übersichtsspektrum beobachtete O-Anteil von 46% nur Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zuzuordnen ist und ansonsten nur elementares Gold vorliegt, wäre ein Verhältnis von Au<sup>3+</sup>(Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu Au<sup>0</sup>(elem. Gold) von 31:23≈1,3:1 gegeben, womit ein höherer oxidischer Goldanteil im Vergleich zu elementarem Goldanteil resultiert. Dies entspricht jedoch nicht den Beobachtungen der Au 4f-XP-Spektren, welche auf einen höheren Anteil von elementarem Gold im Vergleich zum oxidischen Gold hindeuten (Größenordnung Au<sup>3+</sup>(Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):Au<sup>0</sup> ≈ 0,3-0,7:1). Daher ist möglicherweise ein Teil des Sauerstoffsignals der Oxidschicht des SiO<sub>2</sub>/Si-Wafer-Substrats zuzuordnen. Aufgrund der geringeren Sensitivität liegt die Nachweisgrenze des Siliziumsignals der hier aufgezeichneten Spektren in der Region 10-15 at.%, während das Sauerstoffsignal eine um den Faktor 3 höhere Sensitivität aufweist. Ein entsprechend geringer Silizium-Anteil (kleiner 10-15 at.%) einer SiO<sub>2</sub>-Schicht könnte daher anhand der hier

betrachteten Spektren nicht nachweisbar sein, während das zugehörige O1 s-Signal bereits beobachtet wird. Es könnten somit bis etwa 30 at.% des O-Signals auf  $\text{SiO}_2$  zurückzuführen sein.

### Zustand nach der thermischen Zersetzung

Das Spektrum nach der thermischen Zersetzung (Abb. A.75 f) wurde in Abschnitt A.10.1.2 bereits zum Teil diskutiert. Nach XPS-Analyse des Au 4f-Bereiches liegt elementares Gold vor. Zudem ist ein kleiner Anteil Silizium des  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer-Substrats im Informationsbereich der XPS-Analyse zu beobachten. Der aus dem Übersichtsspektrum ermittelte Anteil an Silizium von 16 at.% liegt damit im Bereich der Nachweisgrenze.

Die Si 2p-Linien elementaren Siliziums liegen im Aufnahmebereich der Au 4f-Detailspektren (Bindungsenergie  $\text{Si}_{\text{elem.}} \approx 99\text{-}100$  eV,  $\text{Si}_{\text{SiO}_2} \approx 103\text{-}104$  eV, vgl. Anhang Tabelle A.5). Nach Analyse des Detailspektrums nach der thermischen Zersetzung (siehe Abschnitt 6.2.2.2, Abb. 6.7 unten) liegt das elementare Verhältnis  $\text{Au}^0:\text{Si}^0$  bei  $65\text{at.}\%:35\text{at.}\% \approx 38\text{at.}\%:20\text{at.}\%$ . Das anhand des XP-Übersichtsspektrums ermittelte Verhältnis von  $\text{Au}^0:\text{Si}_{\text{gesamt}}$  liegt bei  $38\text{at.}\%:16\text{at.}\%$  (vgl. Tabelle A.20). Das bedeutet, dass aus dem XP-Übersichtsspektrum ein geringerer gesamter Siliziumanteil ermittelt wird, im Vergleich zum elementaren Anteil aus dem Au 4f-Detailspektrum. Diese Abweichung liegt im schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis des Übersichtsspektrums begründet. Zudem deutet dies darauf hin, dass der im Übersichtsspektrum detektierte Siliziumanteil elementarem Silizium zuzuordnen ist, während ein Anteil des um etwa 4 eV zu höherer Bindungsenergie verschobenen Si 2p-Signals des Siliziumoxids unterhalb der Nachweisgenauigkeit des Übersichtsspektrums zu liegen scheint. Aus den Referenzanalysen ist bekannt, dass der Anteil  $\text{Si}_{\text{elem.}}:\text{Si}_{\text{SiO}_2}$  des hier verwendeten natürlich oxidierten Si-Wafersubstrates im Rahmen der Informationstiefe etwa 4:1 beträgt (vgl. Kapitel 4.4.3). Unter der Annahme, dass diese Verhältnisse auch hier zutreffen, läge der Anteil an oxidiertem Silizium bei etwa 4-5 at.%. Der auf Basis dieses Wertes anzunehmende Anteil an Sauerstoff am Übersichtsspektrum ( $\text{Si}:\text{O}=1:2$ ) liegt bei etwa 10 at.%. Das Übersichtsspektrum zeigt jedoch einen Anteil von 46 at.%. Da im Übersichtsspektrum im Rahmen der Messgenauigkeit keine weiteren Elemente (neben dem per XPS-Analyse nicht nachweisbaren Wasserstoff) detektiert werden können, das Gold nach den Detailspektren elementar vorliegt, sowie Wasser durch die thermische Behandlung vollständig desorbiert sein sollte, ist der Ursprung des Sauerstoffsignals unklar. Möglicherweise könnten weitere XPS-Analysen mit einer höheren Nachweisempfindlichkeit den Ursprung des nicht unerheblichen Sauerstoffanteils nach der thermischen Zersetzung zu elementarem Gold aufklären. Anzumerken sei an dieser Stelle noch, dass sich die absolute Intensität des Sauerstoffsignals innerhalb der temperaturabhängig aufgezeichneten Übersichtsspektren nur geringfügig verändert hat (vgl. Tabelle A.21).

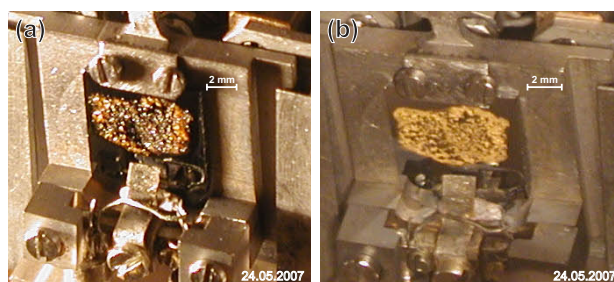
## Fazit

Anhand dieser zersetzungszustandsabhängigen Betrachtung der XP-Übersichtsspektren kann festgestellt werden, dass vorhandene fluorhaltige Bestandteile im Temperaturbereich 383 K bis 463 K vollständig desorbieren. Im selben Temperaturbereich desorbieren auch die kohlenstoffhaltigen Bestandteile. Die Kohlenstoff- und Fluoranteile sind dabei vermutlich auf Verunreinigungen durch Teflonschliffette o.ä zurückzuführen. Bezüglich des Zersetzungsverhaltens des Precursors konnten keine neuen Erkenntnisse im Rahmen der vorliegenden Messergebnisse erzielt werden.

### A.10.2. Weitere TDS-Ergebnisse zum $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor

Zur Untermauerung der in Kapitel 6.2.1 gezeigten TDS-Ergebnisse ist hier eine weitere Messung der thermischen Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors kurz vorgestellt.

#### Präparative und visuelle Betrachtungen zum Edukt und Produkt vor und nach der TDS-Analyse



**Abbildung A.76.:**  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer. Links (a): vor thermischer Zersetzung im UHV; Rechts (b): nach thermischer Zersetzung im UHV ( $T_{\text{max.}} \approx 623 \text{ K}$ ).

Abbildung A.76 zeigt den per *DropCast* auf einen  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer-Substrat aufgetragenen  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor in der UHV-Anlage vor (a) und nach (b) der thermischen Zersetzung. Der Precursor lag in relativ zähflüssiger Lösung vor und verteilte sich schlecht auf der Waferoberfläche. Der Tropfen wurde vor dem Abdampfen des Lösemittels daher mit der Pipettenspitze (Glas) leicht auf der Waferoberfläche verteilt.

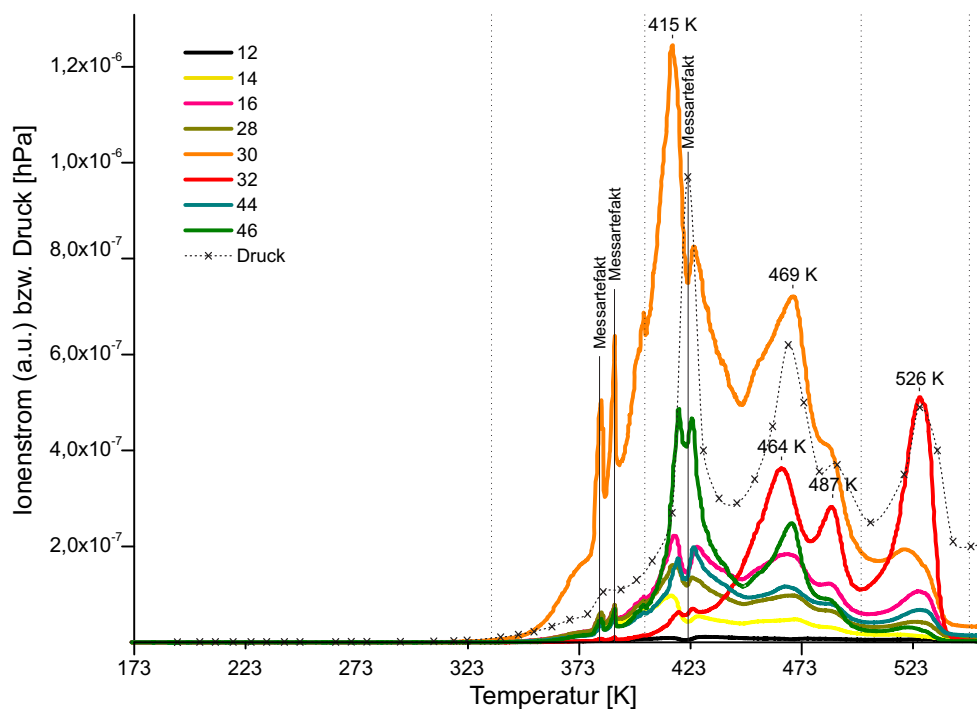
#### A.10.2.1. TDS-Analyse

Abbildung A.77 zeigt die relativen Intensitätsverläufe einer weiteren TDS-Messung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors (durchgezogene Linien). Zudem wurde der Druck während der TDS-Messung notiert. Dieser ist ebenfalls in Abbildung A.77 dargestellt (Kreuze, verbunden durch gestrichelte Linie). Abb. A.78 zeigt die TDS-Daten der verfolgten Massen zum besseren

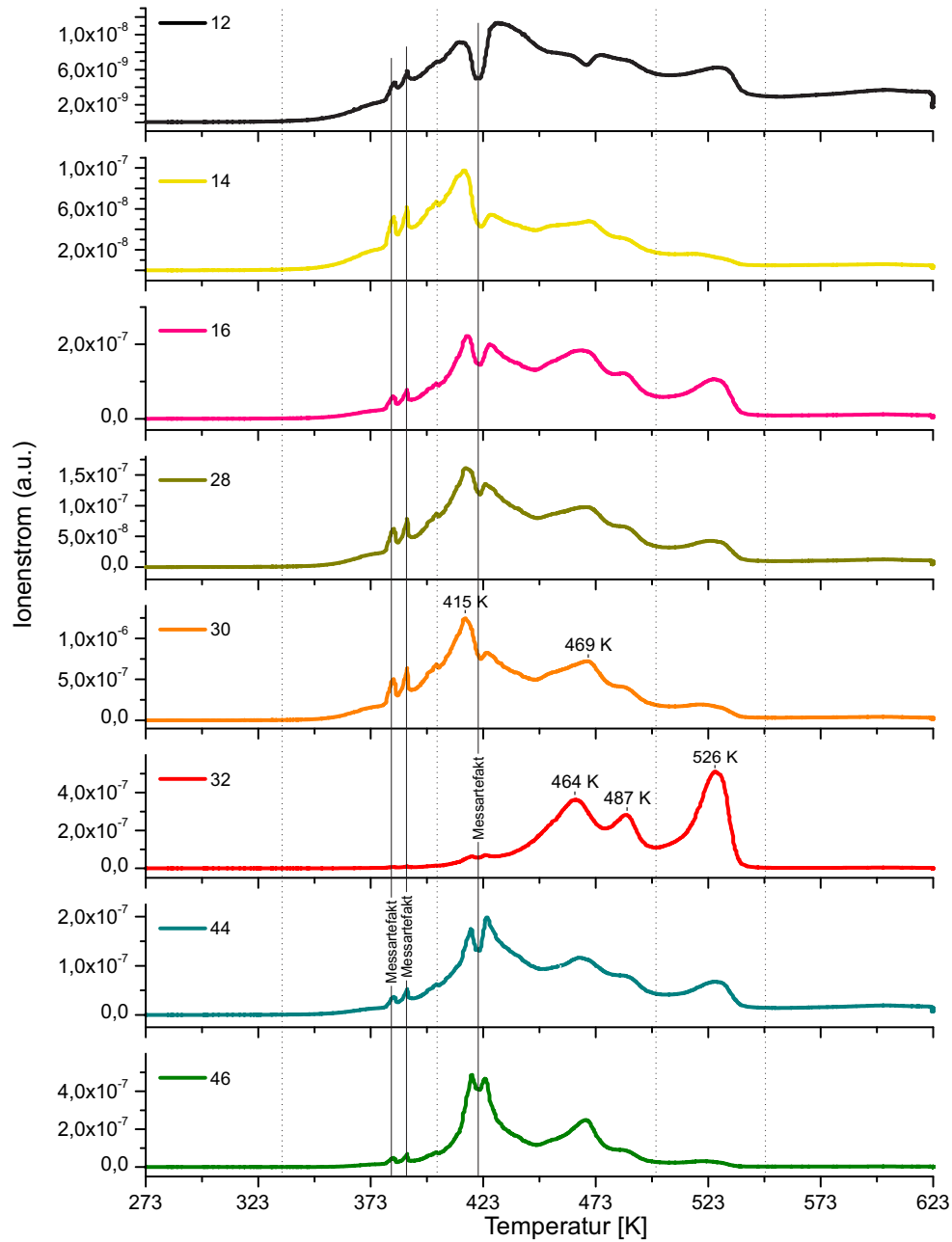
Vergleich zudem nochmals einzeln normalisiert dargestellt. Das TD-Spektrum weist einige in der Abbildung als Messartefakte identifizierte *Spikes* (vgl. Abb. A.77) über nahezu alle verfolgten Ionensignale auf, welche nach den Beobachtungen während der Messung auf Unregelmäßigkeiten bei der automatischen Regelung der Heizleistung zurückzuführen sind.

Wie bereits in Kapitel 6.2.1 ausführlich diskutiert, kann die Zersetzung und Desorption des Precursors in die Gasphase grob in drei unterschiedliche Bereiche (gestrichelte senkrechte Linien, siehe Abb. A.77) unterteilt werden: Im ersten Bereich kommt zu einer Verflüchtigung überschüssigen Lösemittels, im zweiten führt ein komplexes Verhalten zu der Zersetzung des Precursors zu einer oxidischen Zwischenstufe, im dritten Bereich schließlich wird die oxidische Zwischenstufe zu elementarem Gold zersetzt. Die Ionenintensität wird dabei je nach Temperatur hauptsächlich durch Ionensignale der Massen 30 und 32 dominiert, die NO (m: 30) und O<sub>2</sub> (m: 32) zuzuordnen sind. Dabei liegen die ermittelten absoluten Temperaturen der Bereiche als auch der beobachteten Signale hier im Vergleich zu der in Kapitel 6.2.1 diskutierten Messung um etwa 20 K höher.

Im ersten Bereich bis etwa 400 K werden hauptsächlich NO (m: 30) zuzuordnende Fragmente



**Abbildung A.77.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der gasförmigen Produkte der temperaturprogrammierten Zersetzung und Desorption von  $NO[Au(NO_3)_4]$  (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 28 (N<sub>2</sub>, CO), 30 (NO), 32 (O<sub>2</sub>), 44 (N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), 46 (NO<sub>2</sub>)), sowie Gesamtdruckverlauf im Hauptrezipienten (gestrichelte Linie; Quelle: Kaltkathoden-Druckmessröhre Pfeiffer IKR-270; Messintervall: ca. 30 s, Kreuze).



**Abbildung A.78.:** Normalisierte dargestellte Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der gasförmigen Produkte der temperaturprogrammierten Zersetzung und Desorption von  $NO[Au(NO_3)_4]$  (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 28 ( $N_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $O_2$ ), 44 ( $N_2O$ ,  $CO_2$ ), 46 ( $NO_2$ )).

beobachtet, die nach den Beobachtungen während der Messung zu sprunghaften Intensitäts- und Druckänderungen führten und einen Einfluss auf die automatische Temperaturregelung hatten. Aufgrund der aus der schwankenden Heizleistung (sprunghafte Anstiege) resultierenden Messartefakte bei etwa 380 K und 390 K ist eine exakte Zuordnung des Desorptionsmaximums in diesem Bereich ist schwierig. Aus den Messdaten lässt sich lediglich ableiten, dass das Maximum im Bereich 360 K bis 390 K liegt. Die in Kapitel 6.2.1 diskutierte Messung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors (Abb. 6.4) zeigt das korrespondierende Maximum bei – wie bereits erwähnt – etwa 20 K niedrigerer Temperatur (ca. 340 K).

Im zweiten Bereich werden bei etwa 415 K zunächst ebenfalls hauptsächlich NO (m: 30) zuzuordnende Fragmente beobachtet, die von relativ intensiven  $\text{NO}_2$  zuzuordnenden Signalen (m: 46) begleitet werden (logarithmische Skalierung). Dabei wurden ebenfalls Schwankungen in der automatischen Regelung der Heizleistung beobachtet (Messartefakt bei 422 K, kurzzeitiger Einbruch der Heizleistung), so dass das tatsächliche Signalmaximum des hier zu beobachteten Doppelsignals vermutlich zwischen 415 K und 425 K liegt. Die Messung nach Abb. 6.4 zeigte das korrespondierende Signal bei etwa 410 K.

Im nächsten Teil des zweiten Bereiches werden ab etwa 460 K neben den NO (m:30) und  $\text{NO}_2$  (m: 46) zuzuordnenden Signalen auch intensive  $\text{O}_2$ -Signale (m: 32) detektiert. Dabei kommt es zu einem komplexen Zersetzungs- und Desorptionsverhalten, welcher sich durch mehrere Maxima unterschiedlicher Massensignale zwischen 460 und 490 K äußert. Bei der Messung Abb. 6.4 werden vergleichbare korrespondierende Signale bei etwa 20-30 K niedrigeren Temperaturen beobachtet.

Der dritte Bereich ab etwa 500 K zeigt schließlich hauptsächlich die Freisetzung von  $\text{O}_2$  (m: 32). Das Signalmaximum wird bei 526 K beobachtet, bei der Messung in Abb. 6.4 lag das entsprechende Maximum der Masse 32 bei etwa 506 K.

Im Großen und Ganzen ergibt sich, wie zu erwarten, ein ähnlicher Verlauf der hier beobachteten Desorptionssignale zu der in Abschnitt 6.2.1 diskutierten Messung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (Abb. 6.4 und 6.5). Unterschiede ergeben sich vor allem im Hinblick auf die absoluten Temperaturen der Desorptionsmaxima, welche hier bei etwa 20 K höheren Temperaturen beobachtet werden. Des Weiteren sind Unterschiede im ersten Bereich zu beobachten: Bei der Messung Abb. 6.4/6.5 sind die der Verflüchtigung überschüssigen Lösemittels zuzuordnende Signale intensiver, während im hier korrespondierenden Bereich starke Schwankungen in der Heizregelung – möglicherweise aufgrund der plötzlichen Desorption eingeschlossener Lösemittelreste – beobachtet wurden. Die Massen 18 (Wasser) und 62 ( $\text{NO}_3$ ) wurde bei dieser Messung nicht verfolgt, so dass zu diesen Signalen keine vergleichenden Aussagen gemacht werden können.

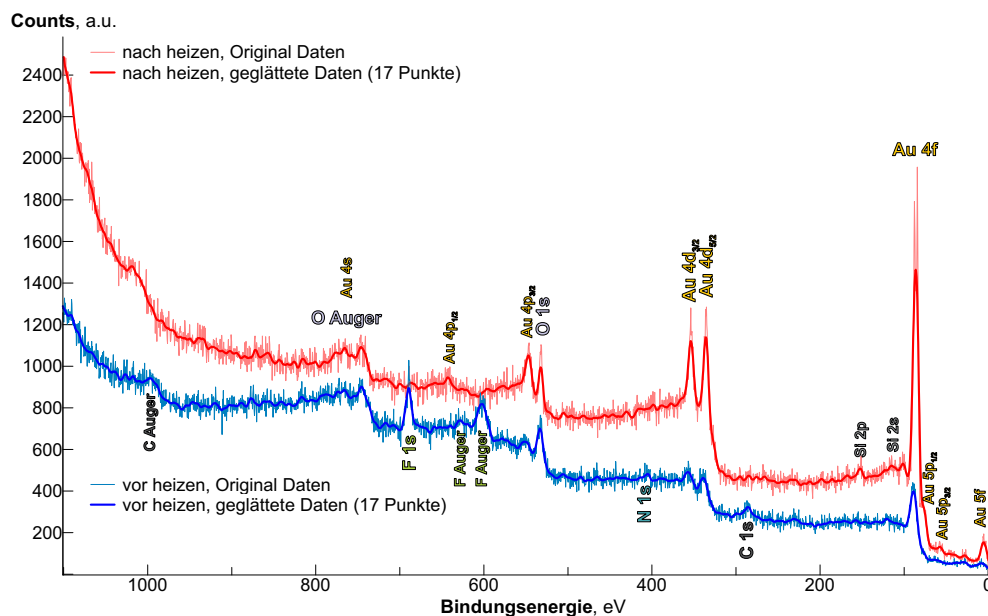
Die beobachteten Unterschiede der Temperaturen können dabei möglicherweise auf unterschiedliche Positionen, Lagen oder Eigenschaften der verwendeten Ni/CrNi-Thermoelemente zurückzuführen sein. Des Weiteren können unterschiedliche Mengen an Probensubstanz, welche

zu einer unterschiedliche Menge an frei werdender Energie bei der Zersetzung führt, ebenfalls zu Abweichungen führen. Dabei kann die unterschiedliche Probenpräparation (hier: *DropCast*, siehe Abb. A.76; Messung Abb. 6.4/6.5: *SpinCoating*, siehe Abb. 6.3) ebenfalls eine Rolle spielen. Möglicherweise war die hier vorliegende Probenmenge höher (*DropCast*) im Vergleich Vergleich zur Messung Abb. 6.4 (*SpinCoating*). Letzteres kann möglicherweise auch eine Ursache für die Unterschiede im ersten Bereich bei der Verflüchtigung der Lösemittelreste sein (siehe oben).

Des Weiteren kann die bei dieser Messung zwar relativ kurze (ca. 2h), aber im Vergleich zur Messung Abb. 6.4/6.5 (33 min) längere Belastung mit Röntgen-Strahlung durch die XPS-Analysen vor der thermischen Zersetzung ebenfalls eine Rolle spielen. Als weiterer wichtiger Faktor sind Einflüsse der beobachteten Fluor-Verunreinigungen (siehe XPS-Analyse, nachfolgender Abschnitt) bei der hier im Anhang dargestellten Messung zu bedenken, wobei weitere Messungen zeigten, dass diese Fluorkohlenwasserstoffen (Schliff fett) zuzuordnenden Verunreinigungen offenbar keinen deutlichen Einfluss auf das thermische Zersetzungsverhalten des  $\text{NO}(\text{Au}(\text{NO}_3)_4)$ -Precursors hatten.

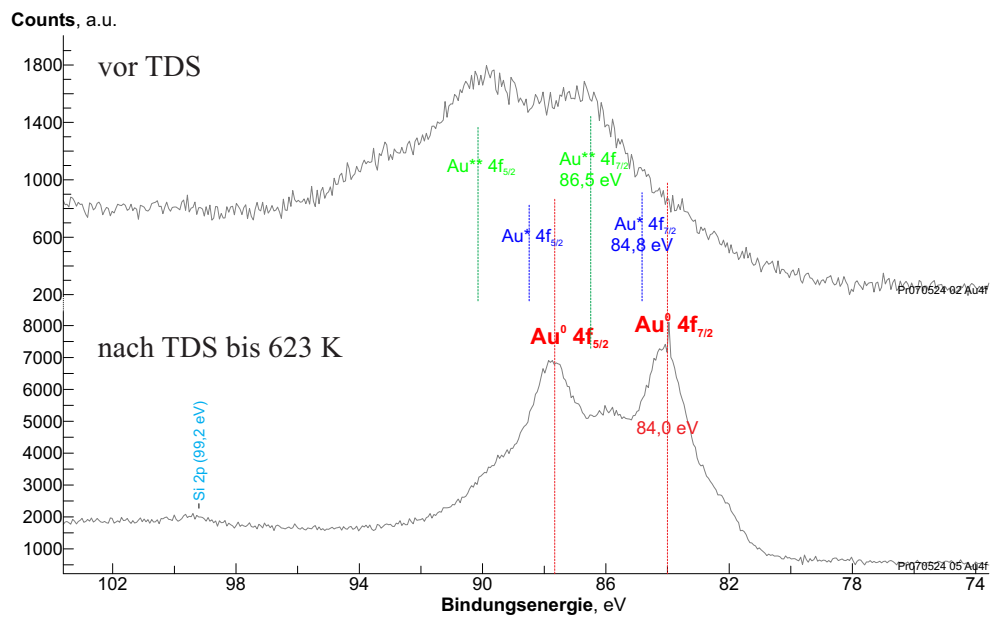
#### A.10.2.2. XPS-Analyse vor und nach der thermischen Zersetzung

Abbildung A.79 zeigt XP-Übersichtsspektren vor und nach der thermischen Zersetzung zur TDS-Messung Abb. A.77/A.78. Nach der Zersetzung werden hauptsächlich Gold-Signale beobachtet. Zudem werden Silizium- und Sauerstoff-Signale detektiert, welche wahrscheinlich auf die



**Abbildung A.79.:** XP-Übersichtsspektrum des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche vor (blau) bzw. nach dem TDS bis 623 K (rot). (Schrittweite: 0,488 eV; Scans: 5; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung jeweils bei Raumtemperatur)





**Abbildung A.80.:** XP-Au 4f-Detaillspektrum des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche vor (oben) bzw. nach dem TDS bis 623 K (unten) (Schrittweite: 0,061 eV, Scans: 20, Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV, Messung jeweils bei Raumtemperatur). Zudem sind die ermittelten Signalpositionen der Messung ohne Aufladungseffekte eingezeichnet (Abb. 6.6). eingezeichnet.

$\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche zurückzuführen sind. Vor der thermischen Zersetzung können Gold-, Sauerstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Fluor-Signale beobachtet werden. Das C 1s-Signal wird bei der erwarteten Position 285,2 eV detektiert (Messgenauigkeit  $\pm 0,25$ , C-C-Spezies), ebenfalls wird das O 1s-Signal an seiner erwarteten Position 532,5 eV beobachtet ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads.}}$ , C-O-C, C-O-H, C=O). Die Fluor- und Gold-Signale zeigen dagegen eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie von etwa 4-5 eV im Vergleich zu den üblicherweise detektierten Bindungsenergien elementarer Spezies.

Abbildung A.80 zeigt das Detailspektrum des Au 4f-XP-Signals vor (oben) und nach (unten) der thermischen Zersetzung. Sowohl vor als auch nach der thermischen Zersetzung sind deutliche Probenaufladungseffekte zu erkennen. Die thermische Zersetzung führt nach weitergehenden Analysen zu elementarem Gold. Das Spektrum nach der thermischen Zersetzung (unten) entspricht daher elementarem Gold, wobei das Au 4f-Signal des elementaren Goldes ( $\text{Au}^0$ :  $E_B(\text{Au } 4f_{7/2})=84,0$ ;  $E_B(\text{Au } 4f_{5/2})=84,7$ ) durch zu höherer Bindungsenergie verschobene Intensität aufgrund einer Oberflächenaufladung modifiziert wird. Zudem ist ein schwaches Si-Signal (etwa 99,2 eV) zu erkennen, welches sich schon im Übersichtsspektrum (Abb. A.79) andeutete. Aufgrund der Aufladungseffekte wurde von einer Signalanpassung abgesehen.

Vor der thermischen Zersetzung zeigt das Au 4f-Spektrum ebenfalls deutliche Aufladungseffekte. Es ist dennoch festzustellen, dass das Au 4f-Signal vor der thermischen Zersetzung (oben) im Vergleich zum Zustand nach der thermischen Zersetzung (unten) zu höherer Bindungsenergie verschoben ist. Dabei deuten sich die bei dem Precursor erwarteten und in Abschnitt 6.2.2.1



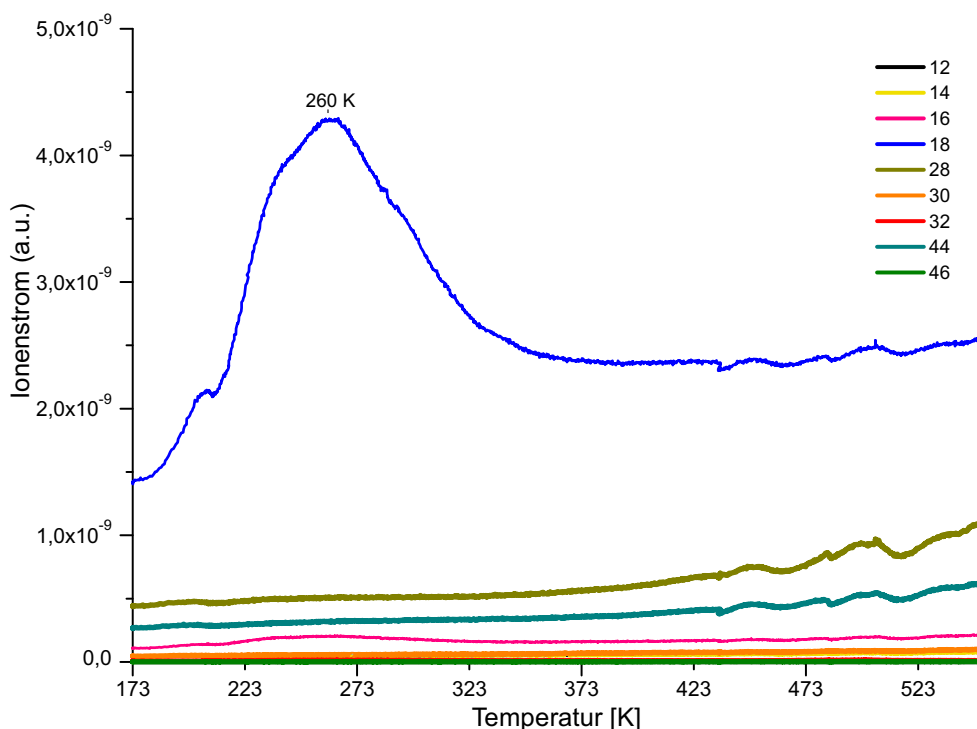
(Abb. 6.6) zugewiesenen zwei Hauptsignale des  $\text{Au}^{3+}$  des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bei etwa 86,5 und 90,2 eV (vgl. Abb. 6.6, Tabelle 6.4), unter Berücksichtigung der Aufladungseffekte im hier gezeigten Spektrum, an.

Es bleibt somit festzuhalten, dass der hier betrachtete  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor vor der Zersetzung mit Fluor verunreinigt war. Als Ursache kommen Bestandteile der fluorierten Schliiffette und Teflon-Verbindungen in Betracht, welche – wie weitere Untersuchungen zeigten – durch das Lösemittel  $\text{N}_2\text{O}_5$  angegriffen werden können. Zudem zeigen die XP-Spektren eine deutliche Oberflächenaufladung der auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Waferoberfläche aufliegenden Bestandteile. Unter Berücksichtigung der Oberflächenaufladung können dennoch vergleichbare XPS-Resultate zu der in Abb 6.6 dargestellten Messung festgestellt werden. Die hier gezeigten Daten untermauern damit die in Kapitel 6.2.2 vorgestellten Daten.

## A.11. Zum Nitrylium-Tetranitratourat-Precursor $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

### A.11.1. TDS-Blindmessung nach thermischer Zersetzung

Die Abbildung A.81 zeigt als Blindmessung ein Thermodesorptionsspektrum nach der vorherigen thermischen Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors. Wie anhand der Abbildung zu erkennen, sind hauptsächlich geringfügige Desorptionen von adsorbiertem Wasser (Masse 18) – durch Restgasadsorption infolge der Lagerung der Probe im UHV über Nacht – sowie Signale von Wasserfragmenten (O, Masse 16) bzw. durch Kombination entstandene  $\text{O}_2$ -Fragmente (Masse 32) zu detektieren. Zudem können schwache  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{O}$ -Desorptionen bei etwa 500 K beobachtet werden, welche ebenfalls auf Adsorptionen der über Nacht gelagerten Probe zurückzuführen sind.



**Abbildung A.81.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der gasförmigen Produkte der temperaturprogrammierten Desorption nach der thermischen Zersetzung von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  als Blindreferenzwert (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ), 46 ( $\text{NO}_2$ )).

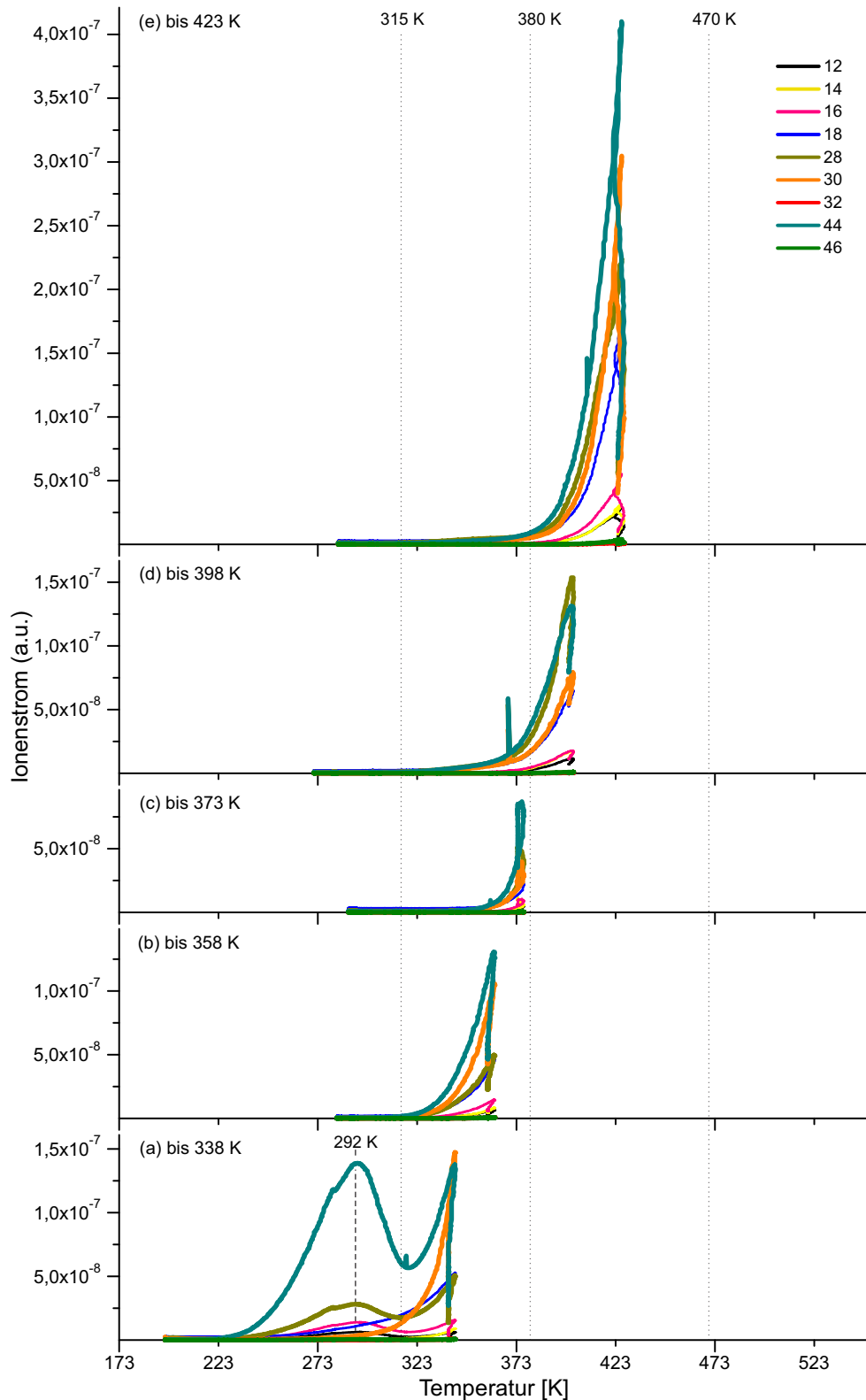
### A.11.2. Heizstufenabhängige TDS-Analyse des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

In diesem Abschnitt sind die TDS-Analysen der Heizschritte zu Kapitel 7.2.2 dargestellt. Die abschnittsweise thermische Behandlung auf die entsprechenden Temperaturen erfolgte durch diese TDS-Messungen. Die Mess- und Analysebedingungen sowie die Intensitäts-Skalierung der TD-Spektren entsprechen der zuvor in Abschnitt 7.2.1 gezeigten durchgehend verlaufenden TDS-Analyse des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors (Abb. 7.5). Die TD-Spektren in Abb. A.82 a-h zeigen die Spektren der Heizstufen bis etwa 550 K. Die Abb. A.82 i-j zeigt die aufgezeichneten TD-Spektren der Heizstufen oberhalb von 550 K.

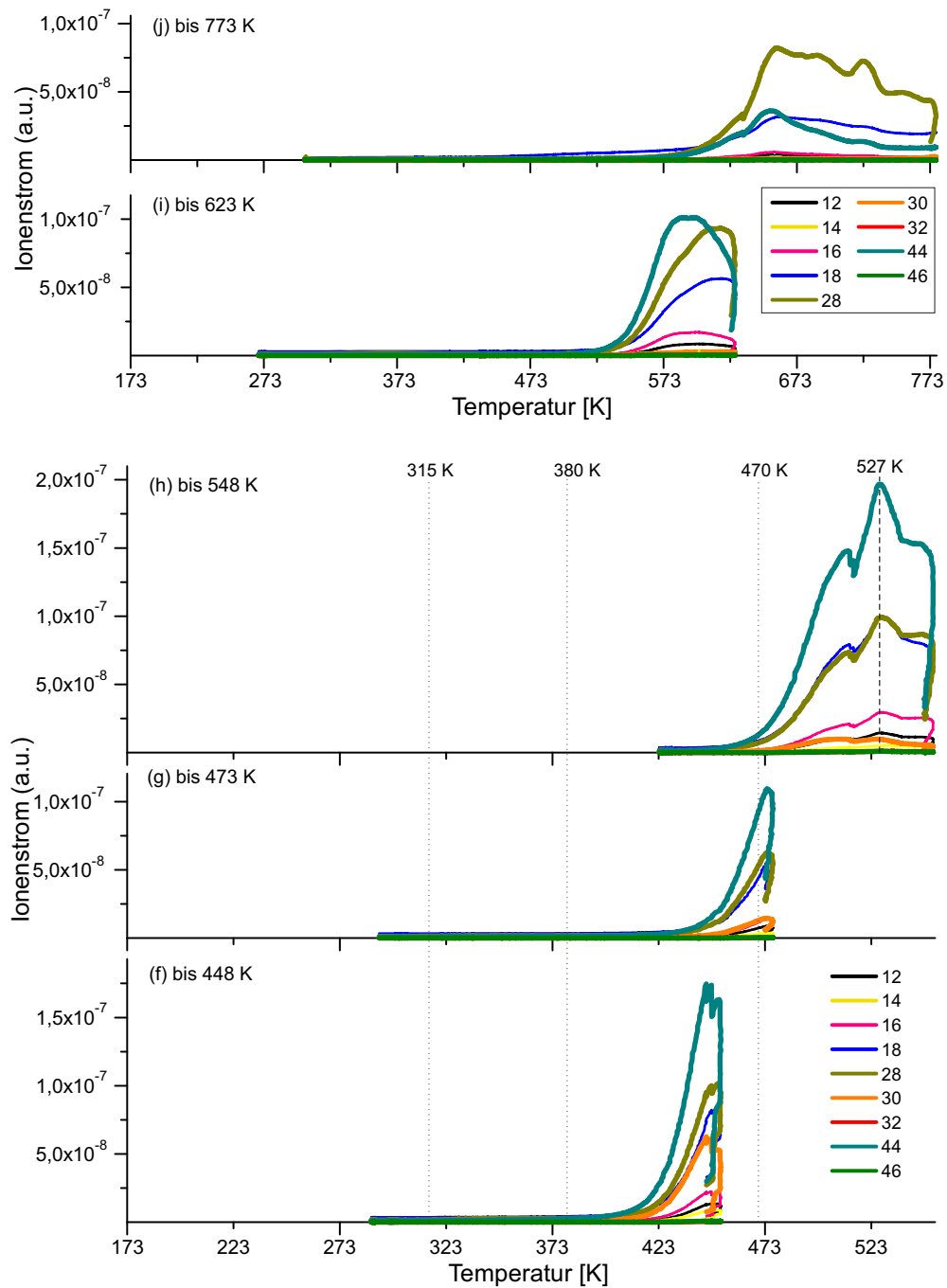
Vergleicht man die Verläufe der Ionensignale der schrittweisen TDS-Analyse im Temperaturbereich bis 550 K (Abb. A.82 a-h) mit der im Abschnitt 7.2.1 diskutierten von 173 K bis 550 K durchgehenden verlaufenden TDS-Analyse (Abb. 7.5), so sind sowohl bzgl. der Lage der Maxima als auch der relativen Intensitäten der Ionensignale hohe Ähnlichkeiten zu beobachten. Die Spektren werden vornehmlich durch Desorptionssignale von  $\text{CO}_2$  (Masse 44: Fragmente CO, O, C - Massen 28, 16, 12) und NO-Signale (Masse 30: Fragmente O, N - Masse 16, 14) dominiert. Die Maxima liegen bei vergleichbaren Temperaturen. Die Zersetzungsgebiete der thermischen Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors werden analog zu Abschnitt 7.2.1 zugeordnet (vgl. gepunktete Linien Abb. A.82).

**<315 K** Zunächst werden unterhalb von 300 K Ionensignalmaxima von  $\text{CO}_2$  (Masse 44) und entsprechenden CO-, O- und C-Fragmenten (Massen 28, 16 und 12) beobachtet (vgl. Abb. A.82a,  $T=292$  K). Bis etwa 320 K fallen die  $\text{CO}_2$  und entsprechenden Fragmenten zuzuordnenden Signale wieder ab. Vergleichbare Desorptionssignale dieser Massen traten auch bei der vorherigen TDS-Analyse auf (Abb. 7.5,  $T=277$  K) und wurden schwach adsorbierten Spezies zugeordnet. Für die Zersetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors sollen die  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale nicht von Interesse sein.

**315 K bis 380 K** Ab etwa 320 K (Abb. A.82 a) steigen die  $\text{CO}_2$  und entsprechenden Fragmenten zuzuordnenden Ionensignale wieder an (vgl. Abb. A.82 a respektive Abb. 7.5). Ebenfalls ist ein starker Anstieg des Signals der Masse 30, welches NO-Ionen zuzuordnen ist, zu beobachten. Letzteres verläuft im Vergleich zum  $\text{CO}_2$ -Signal (Masse 44) steiler. Bei 338 K, dem Ende der ersten Heizstufe (a), liegt die Intensität des NO-Signals (Masse 30) geringfügig höher im Vergleich zum  $\text{CO}_2$ -Signal (Masse 44, vgl. Abb. A.82 a). In der folgenden Heizstufe (b) bis 358 K (Abb. A.82 b) zeigen die Signale der Masse 44 und Masse 30 einen ähnlichen Verlauf, wobei der des  $\text{CO}_2$ -Signals (Masse 44) geringfügig steiler im Vergleich zum NO-Signal (Masse 30) verläuft. Die darauf folgende Heizstufe (c) zeigt im Vergleich zu den vorherigen Stufen deutlich schwächere NO- und CO-Signale (vgl. Abb. A.82), wobei der Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Signals weiterhin steiler ist im Vergleich zum NO-Signal. In der TDS-Heizstufe (b) bis 358 K (Abb. A.82b) werden keine signifikanten Signale unterhalb von 320 K beobachtet. Die



**Abbildung A.82 (wird fortgesetzt):** Gestaffelte Darstellung der massenspektroskopischen Verfolgung der gasförmigen Produkte der temperaturprogrammierten Zersetzung und Desorption von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in den Heizstufen bis etwa 338 K, 358 K, 373 K, 398 K und 423 K (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ), 46 ( $\text{NO}_2$ )).



**Abbildung A.82 (Fortsetzung):** Gestaffelte Darstellung der massenspektroskopischen Verfolgung der gasförmigen Produkte der temperaturprogrammierten Zersetzung und Desorption von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in den Heizstufen bis etwa 448 K, 473 K und 548 K (unten) sowie 623 K und 773 K (oben). (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ), 46 ( $\text{NO}_2$ )).

TDS-Heizstufe (c) bis 373 K (Abb. A.82 b) zeigt keine signifikanten Signale unterhalb von 355 K.

Daraus lässt sich zunächst ableiten, dass es zwischen den einzelnen TD-Spektren zu keinen deutlichen Readsorptionen gekommen ist. Zudem lässt sich daraus ableiten, dass das NO-Signal als auch das  $\text{CO}_2$  im Temperaturbereich von etwa 338 K bis 358 K relative Maxima aufweisen und bei etwa 365-375 K eine geringere Intensität (relatives Minimum) vorliegt. Das NO-Desorptionsmaximum bei dieser Heizrate liegt bei etwa 340 K bis 355 K und das  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaximum bei etwa 355 K bis 365 K. Diese Ergebnisse stimmen mit denen der vorherigen TDS-Analyse (vgl. Abb. 7.5) überein: Das NO-Desorptionsmaximum wurde bei 352 K und das  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaximum bei 360 K beobachtet.

**315 K bis 470 K** Im weiteren Verlauf (Heizstufe (d), Abb. A.82d) bis 398 K kommt es wiederum zu einem starken Anstieg des Masse 44-Signals, welches  $\text{CO}_2$ -Ionen zuzuordnen ist. Das Signal der Masse 28-Ionen ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) zeigt ebenfalls einen starken Anstieg, welcher ab etwa 390 K steiler als der der Masse 44 ( $\text{CO}_2$ -Ionen) verläuft. Das Signal der Masse 30-Ionen zeigt dagegen einen wesentlich flacheren Verlauf. Am Ende der Heizstufe (d), bei etwa 398 K, ist die Intensität des Signals der Masse 28-Ionen geringfügig höher im Vergleich zum  $\text{CO}_2$ -Signal (Masse 44, vgl. Abb. A.82d). Die Heizstufe (e) (Abb. A.82e) bis 423 K zeigt wiederum für das Masse-44-Signal den steilsten Anstieg und die höchste Intensität. Das Masse-30-Signal weist ebenfalls einen relativ steilen Verlauf auf, ebenso wie das Masse-28-Signal. Ebenfalls zeigen die weiteren verfolgten Massen deutliche Anstiege bis 423 K. Am Ende der Heizstufe (e) (Zieltemperatur 423 K) liegt das Signal der Masse 30-Ionen geringfügig höher im Vergleich zum Masse-28-Signal (Abb. A.82e). Die folgenden Heizstufen (f) bis 448 K und (g) bis 473 K zeigen wieder wesentlich weniger intensive Signale. Dabei zeigen die Ionen der Massen 44 und 28 die steilsten Anstiege und intensivsten Signale. Ebenfalls zeigt das Signal der Masse 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) einen relativ steilen Verlauf in den Bereichen (f) bis 448 K und (g) bis 473 K. Im Bereich (f) bis 448 K Zieltemperatur zeigen die verfolgten Ionensignale zudem ein leichtes Plateau ab etwa 445 K, welches möglicherweise auch auf leichte Schwankungen im Rahmen der PID-Regelung zurückzuführen sein kann. Das NO-Ionensignal (Masse 30) zeigt lediglich im Bereich (f) einen signifikanten Anstieg, welcher im Vergleich zu den vorherigen Bereichen wesentlich flacher verläuft. Ab 445 K sinkt die Intensität der Masse-30-Ionensignale leicht ab. Oberhalb von 450 K sind keine signifikanten Desorptionsereignisse der Ionen der Masse-30 zu beobachten.

Aus den Daten lässt sich ableiten, dass der Verlauf der Masse-28-Ionen ein lokales Maximum im Bereich 390 K bis 400 K aufweist. Ebenfalls lässt sich ableiten, dass alle verfolgten Massen ein intensives Desorptionsmaximum im Bereich 423 K bis 428 K zeigen. Die intensivsten Signale zeigen die Massen 44, 30, 28 und 18. Bei 445 K zeigen alle verfolgten Massen ein weiteres, jedoch signifikant schwächeres Desorptionsmaximum. Das Signal der Masse 30-Ionen (NO) bei 445 K ist im Vergleich zu den anderen Signalen weniger stark ausgeprägt. Diese Ergebnisse stimmen mit denen der vorherigen TDS-Analyse (vgl. Abb. 7.5) überein. Dort

wird ein Masse-28-Signal bei 396 K beobachtet, sowie Signale aller verfolgten Massen bei 423 K/424 K und 445 K/446 K.

**>470 K** Im Bereich (h) bis etwa 550 K (Abb. A.82 h) zeigen die Signale der Massen 44, 28 und 18 signifikante Intensität, dabei werden ungleichmäßige Intensitätsanstiege beobachtet sowie ein Maximum bei 527 K. Vergleichbare Ionen-Verläufe im Bereich 470 K bis 550 K wurden bei der bereits diskutierten durchgehenden verlaufenden TDS-Analyse beobachtet (vgl. Abb. 7.5, Maxima bei 524 K). Oberhalb von 450 K bis 773 K werden jedoch keine signifikanten Masse-30 (NO) und Masse-14 (N) Desorptionssignale mehr beobachtet, welche auf den Precursor zurückzuführen wären (vgl. Abb. A.82 g-j). Eine weitere Diskussion der Spektren oberhalb von 470 K führt daher zu keinerlei weiteren Erkenntnissen bzgl. des Zersetzungsprozesses des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors.

**Zusammenfassung** Die in Stufen aufgenommenen TD-Spektren stimmen nahezu ideal mit der zuvor in Abschnitt 7.2.1 diskutierten durchgehenden verlaufenden TDS-Analyse überein. Die Messungen und Ergebnisse sind vergleichbar. Letzteres ist für die Diskussion der nach den jeweiligen Heizstufen aufgezeichneten XP-Spektren von Bedeutung (siehe Abschnitt 7.2.3), auf eine weitere Diskussion kann an dieser Stelle verzichtet werden.

### A.11.3. Zur (heizstufenabhängigen) XPS-Analyse des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

#### A.11.3.1. XPS-Analysen vor der thermischen Behandlung / Photochemische Einflüsse / Probenaufladung

In diesem Abschnitt werden weitergehende Information zur chemischen Zusammensetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor der Zersetzung gegeben. Die thermische Zersetzung ist in Kapitel 7.2.3 diskutiert, die Veränderungen infolge des Röntgen-Lichteinflusses in Kapitel 7.3. Die zugehörigen Spektren sind (soweit nicht bereits in Kapitel 7.2.3 oder 7.3 gezeigt) in Anhang A.11.4.1 aufgeführt. Infolge der XPS-Messungen wurde die Probe dabei unterschiedlich lange mit Röntgen-Licht bestrahlt.

Tabelle A.23 gibt die anhand der Übersichtsspektren (Abb. A.85 und A.94) ermittelten atomaren Zusammensetzungen (mit Ausnahme von H und He) des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor dem Einkühlen (Raumtemperatur) bzw. nach Einkühlen auf  $T=194$  K. Tabelle A.22 fasst die aus den Au 4f-, C 1s-, O 1s- und Übersichtsspektren ermittelte Signalintensitäten, Bindungsenergien der Hauptsignale und relativen Atomverhältnisse zusammen.

Anhand der Übersichtsspektren (Abb. A.85 und A.94) ist ersichtlich, dass vor dem Einkühlen ein signifikanter Tantal-Anteil von etwa 4-7 at.% beobachtet wird, nach dem Einkühlen wird kein Tantal mehr beobachtet (vgl. Tabelle A.23). Der beobachtete Tantal-Anteil ist der Probenhalterung – wie bereits im Referenzkapitel diskutiert – zuzuordnen. Die beobachteten Unterschiede im Ta-Anteil sind dabei auf geringfügige Abweichungen der Probenposition<sup>\*1</sup> zurückzuführen.

Ebenfalls sind vor dem Einkühlen Signale bei Bindungsenergien im Bereich 400 eV zu beobachten, die N 1s- oder Ta  $4p_{3/2}$ -Signalen zugeordnet werden können. Da diese Signale nach der Neujustierung der Probenposition infolge des Kühlens auf 194 K, ebenso wie die

<sup>\*1</sup> Neujustierung der Probenposition aufgrund der sich ändernden Länge des Kühlfingers infolge des Kühlens mit flüssigem Stickstoff.

Zustand	C 1s	O 1s	N 1s	Au 4f	Ta 4d <sub>5/2</sub>
Raumtemp., ~75 min Röntgen-Bestrahlung	47%±15	45%±10	— <sup>*1</sup>	4-6%	4-7%
T=194 K, ~13,5 h Röntgen-Bestrahlung	58%±15	33%±10	—	6-10%	—
$\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$	—	70%	25%	5%	—

**Tabelle A.23.:** Anhand der XP-Übersichtsspektren Abb. A.85 und A.94 ermittelte relative atomare Zusammensetzung der  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-Oberflächen in at.% vor der thermischen Zersetzung im Vergleich zur, nach chemischer Zusammensetzung erwarteten, relativen Elementverteilung.

<sup>\*1</sup> Signalüberlagerung mit Ta  $4p_{3/2}$ -Linie.



Bestrahlung X-Ray	Temperatur	Spektrum	Au 4f / Au 4f <sub>7/2</sub>		O 1s		C 1s		O/Au [Atomverhältnis]	C/Au	C/O
			[kCPS]	[eV]	[kCPS]	[eV]	[kCPS]	[eV]			
~0,2h-0,3h	Raumtemp.	Au 4f	1,70	89,3	—	—	—	—	13,6	—	—
~0,3h-0,4h	Raumtemp.	O 1s	—	—	2,82	534,4	—	—	—	—	—
~0,8h-1,3h	Raumtemp.	Au 4f (+Si)	1,84	88,8	—	—	—	—	—	—	—
~1,3h-1,8h	Raumtemp.	Übersicht	2,05	—	2,70	—	1,19	—	10,9	11,4	1,0
~1,8h-2,5h	Raumtemp.	C 1s	—	—	—	—	1,12	286,1	—	—	—
~2,5h-3,2h	Raumtemp.	O 1s*	—	—	2,71	534,2	—	—	8,2	8,1	1,0
~4,1h-6,4h	Raumtemp.	Au 4f (+Si)*	2,71	86,1	—	—	—	—	—	—	—
~12,4h-12,5h	194 K	Au 4f	3,97	86,5	—	—	—	—	—	—	—
~12,5h-12,6h	194 K	O 1s	—	—	2,20	534,4	—	—	4,4	—	—
~12,9h-13,4h	194 K	Au 4f (+Si)	4,05	86,6	—	—	—	—	—	—	—
~13,4h-13,9h	194 K	Übersicht	3,82	—	1,96	—	1,42	—	4,2	7,3	1,7

**Tabelle A.22.:** Aus verschiedenen aufgezeichneten Spektren ermittelte Gesamtsignalfächen der Au 4f-, O 1s- und C 1s-Linien [kCPS], anhand der Detailspektren bestimmte Bindungsenergien der jeweiligen Hauptsignale der Au 4f<sub>7/2</sub>-, O 1s- und C 1s-Linien [eV] sowie relative atomare Verhältnisse von O/Au, C/Au und C/O in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit mit der Mg K $\alpha$ -Röntgen-Strahlung und von der Messtemperatur vor der thermischen Zersetzung. (Spektrparameter – Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Schrittweite: 0,5 eV (Übersicht) / 0,061 eV (Au 4f, O 1s, Au 4f (+Si), C 1s, O 1s\*, Au 4f (+Si)\*); Scans: 10 (Übersicht, Au 4f, O 1s, Au 4f (+Si)) / 50 (C 1s, O\*1s, Au 4f (+Si)\*)). Spektren siehe Abb. 7.15, 7.10, 7.11, 7.12 sowie Anhang A.11.4.

weiteren Ta zuzuordnenden Signale, nicht mehr beobachtet werden, liegt es nahe, dass diese Ta  $4p_{3/2}$ -Signalen zuzuordnen sind. Dies wird im Folgenden anhand der Detailspektren des N 1s-Bereiches näher diskutiert.

**Detailspektren des N 1s-Bereiches / Ta  $4p_{3/2}$ -Signale** Die Abb. A.84 und A.88 zeigen die mit unterschiedlicher Messdauer (10 *Scans* bzw. 50 *Scans*) aufgenommen Detailspektren des N 1s-Bereiches vor dem Einkühlen. Die Röntgen-Bestrahlungsdauer aufgrund der XPS-Messungen beträgt dabei 0,5h-0,7h (Abb. A.84) bzw. 3,2h-4,1h (Abb. A.88). Im Rahmen der Messgenauigkeit sind keine Unterschiede zwischen den beiden Spektren mit der unterschiedlichen Bestrahlungsdauer festzustellen (vgl. normalisierte Überlagerung der Spektren, Abb. A.90).

Abb. A.93 zeigt ein Detailspektrum des N 1s-Bereiches (Röntgen-Bestrahlungsdauer 12,6h-12,8h) nach dem Einkühlen und der damit einhergehenden Neujustierung der Probenposition. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind keine Signale mehr zu beobachten.

Die Spektren des N 1s-Bereiches vor dem Einkühlen (Raumtemperatur) zeigen trotz der unterschiedlichen Röntgen-Bestrahlungsdauer (0,5h-0,7h bzw. 3,2h-4,1h) keine signifikanten Unterschiede. Daraus lässt sich ableiten, dass die Röntgen-Bestrahlung – im Gegensatz zu den dem Precursor zuzuordnenden Au-Signalen (siehe Kapitel 7.3) – scheinbar keinen Einfluss auf die beobachteten Signale hat. Die entsprechenden Signale hier sind daher vermutlich nicht den N-Anteilen des Precursors zuzuordnen.

Des Weiteren ist festzustellen, dass die Signale – wie bereits erwähnt – ebenso wie andere Tantal zuzuordnende Signale infolge der Neujustierung der Probenposition nicht mehr zu beobachten sind. Die Signale bei den Bindungsenergien 402,7 eV und 407,6 eV sind somit wahrscheinlich Ta  $4p_{3/2}$ -Signalen zuzuordnen.

Nach Messungen von Crist [66] wird das Ta  $4p_{3/2}$ -Signal der Oxidschicht natürlich oxidierten Tantals ( $\text{TaO}_x$ ) bei einer Bindungsenergie von  $405,7 \pm 0,7$  eV beobachtet, während elementarem Tantal ( $\text{Ta}^0$ ) zuzuordnende Signale bei  $400,6 \pm 0,7$  eV beobachtet werden. Nach Analysen von Sarma *et al.* [244] wird das Ta  $4p_{3/2}$ -Signal bei Tantal(V)pentoxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) bei einer Bindungsenergie von 404,3 eV beobachtet. Eigene Messungen (vgl. bspw. Abb. A.56) zeigen Ta  $4p_{3/2}$  zuzuordnende Signale an vergleichbaren Positionen.

Die Bindungsenergiedifferenz  $\text{TaO}_x$  und  $\text{Ta}^0$  beträgt nach den Daten von Crist [66] etwa 5 eV, ebenso wie die Bindungsenergiedifferenz zwischen den hier beobachteten Signalen (402,7 eV und 407,6 eV, vgl. Abb. A.88). Das Signal bei 407,6 eV wird daher Ta-Oxid der natürlich Oxidschicht der Tantal-Bauteile zugeordnet und das Signal bei 402,7 eV dem elementaren Tantal, unter der Annahme, dass die Signale aufgrund von Probenaufladungseffekten zu höherer Bindungsenergie verschoben sind.

Entsprechende Probenaufladungseffekte zeigen auch die weiteren – im Folgenden bzw. in den Kapitel 7.2.3 und 7.3 diskutierten – Spektren vor der thermischen Behandlung. Im Vergleich zu

den nach Crist [66] gegebenen Daten sind die Ta 4p<sub>3/2</sub> Signale hier vor dem Einkühlen aufgrund der Probenaufladungseffekte um 1,9-2,1 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben.

**C-Signale** Anhand der chemischen Zusammensetzung (siehe Tabelle A.23) ist festzustellen, dass vor der thermischen Behandlung ein hoher Kohlenstoff-Anteil zu beobachten ist. Im Gegensatz zu den Messungen des NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursors (siehe Kapitel A.11.3.2) werden hier jedoch keine Fluor zuzuordnenden Signale detektiert. Fluorkohlenwasserstoffe sind somit als Quelle der Verunreinigung auszuschließen (mglw. wurden hier Fluor-freie Schliiffette verwendet).

Die Auswertung des C 1s-Detailspektrums (Abb. A.86; Röntgen-Bestrahlungsdauer etwa 1,8h-2,5h; Messung bei Raumtemperatur vor Einkühlen des Kühlfingers) zeigt den Hauptanteil des C 1s-Signals bei 286,1 eV (83%) sowie einen kleineren C 1s-Anteil bei 289,9 eV (17%). Es wird kein Anteil bei etwa 285 eV (übliche Lage von (C-C/C-H)-Spezies) beobachtet. Bei den Messungen des C 1s-Bereiches nach der thermischen Behandlung (Abb. A.108 und A.109), bei denen keine signifikanten Aufladungseffekte beobachtet werden, wird das (C-C/C-H)-Spezies zuzuordnende Signal bei 284,4 eV - 284,6 eV beobachtet.

Unter Berücksichtigung der gegebenen Aufladungsproblematik ist das Signal bei 286,1 eV daher der (C-C/C-H)-Spezies zuzuordnen. Auf Basis der Signalposition der (C-C/C-H)-Spezies nach der thermischen Behandlung (285,5±0,1 eV) ergibt sich eine Probenaufladungseffekten zuzuordnende Verschiebung der hier betrachteten Signale von etwa 1,6 eV zu höherer Bindungsenergie. Auf Basis dieser Daten könnte das bei 289,9 eV zu beobachtete Signal aufgrund der chemischen Verschiebung von 3,8 eV bzgl. der (C-C/C-H)-Spezies (O-C=O)-Spezies zuzuordnen sein [153].

**O-Signale** Die Abb. A.83 und A.87 zeigen die mit unterschiedlicher Messdauer (10 Scans bzw. 50 Scans) aufgenommen Detailspektren des O 1s-Bereiches vor dem Einkühlen. Die Röntgen-Bestrahlungsdauer aufgrund der XPS-Messungen betrug dabei 0,3h-0,4h bzw. 2,5h-3,2h. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind jedoch auch hier keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Spektren mit der unterschiedlichen Bestrahlungsdauer festzustellen (vgl. normalisierte Überlagerung der Spektren, Abb. A.90). Ein signifikanter Einfluss der Röntgen-Bestrahlung auf die O 1s-Spektren scheint somit hier nicht gegeben zu sein (vgl. auch Tabelle A.22). Anhand der Spektren sind mindestens zwei Signale (etwa 531 eV und 534 eV) zu erkennen. Wie bei den Referenzanalysen diskutiert (siehe Kapitel 4.3: S. 111, S. 117, S. 123, S. 147) werden Tantal-Oxid zuzuordnende O 1s-Spezies bei etwa 531 eV beobachtet. Unter Berücksichtigung der hier gegebenen Aufladungseffekten zuzuordnenden Verschiebung der Signale um 1,5-2 eV sollten Tantal-Oxid zuzuordnende Signale hier bei etwa 532,5 eV bis 533 eV zu beobachten sein.

Abb. A.95 zeigt das Detailspektrum des O 1s-Bereiches nach dem Einkühlen auf T=194 K (Röntgen-Bestrahlungsdauer 12,5h-12,6h; siehe auch Abb. A.92; Gesamtsignalintensität O 1s

2,2 kCPS). Im Vergleich zum Spektrum vor dem Einkühlen (Abb. A.83; Gesamtsignalintensität O 1s 2,8 kCPS) ist ersichtlich, dass sich die Gesamtintensität des O 1s-Spektrums infolge des Einkühlens auf  $T=194$  K und der damit einhergehenden Neujustierung der Probenposition signifikant verringert (vgl. auch Tabelle A.22). Dabei sind im Rahmen der Messgenauigkeit beide beobachteten Signale betroffen. Der entsprechende Rückgang des O-Anteils um etwa 12 at.% (vgl. Tabelle A.23) entspricht dabei dem Tantal-Oxid zuzuordnenden Anteil.

Die weiteren O 1s-Signalanteile sind zumindest teilweise Kohlenwasserstoffen zuzuordnen. Die C 1s-Detailpektren deuten daraufhin, dass ca. 17% der C-Atome (entsprechend etwa 10 at.% bei  $T=194$ , vgl. Tabelle A.23) in einer (O-C=O)-Koordination vorliegen. Daraus lässt sich ableiten, dass etwa 20 at.% des Sauerstoff-Anteils bei  $T=194$  K dieser (O-C=O)-Koordination zuzuordnen sind (Gesamtanteil: 33 at.% vgl. Tabelle A.23). Diese Werte geben jedoch nur eine grobe Abschätzung. Aufgrund der gegebenen Aufladungsproblematiken konnte die Signalanpassung des C 1s-Bereichs nur relativ grob erfolgen. Im Vergleich zu den C 1s-Spektren nach der thermischen Behandlung sind die beobachteten Signale vor der thermischen Behandlung verbreitert. Daher wurden möglicherweise weitere O-Verbindungen zuzuordnende C 1s-Signalanteile im entsprechenden C 1s-Spektrum nicht aufgelöst. Somit ist abzuschätzen, dass ca. 60% des O 1s-Signals bei  $T=194$  K (O-C=O)-Spezies zuzuordnen ist, der restliche Anteil kann weiteren C-O-Koordinationen als auch dem Precursor (z.B. Au-Koordinationen) zuzuordnen sein.

Die nach den C 1s-Spektren (O-C=O)-Spezies zuzuordnenden O 1s-Spezies sind nach Literatur [153] bei Bindungsenergien von 532,0 eV bis 532,4 eV (O-C=O) bzw. 533,2 eV bis 533,9 eV (O-C=O) bei auf  $\text{BE}(\text{C } 1s, \text{C-H/C-C})=285,0$  eV kalibrierten Spektren zu beobachten. Da die  $\text{BE}(\text{C } 1s, \text{C-H/C-C})$  hier bei 286,1 eV beobachtet wurde, sind die entsprechenden O 1s-Signale von O-C=O hier bei 533,1 eV bis 533,5 eV (O-C=O) bzw. 534,3 eV bis 535,0 eV (O-C=O) zu erwarten. Gold-Sauerstoff-Koordination zuzuordnende O 1s-Spezies werden nach Literatur [172] bei  $\text{BE}(\text{Au}_2\text{O}_3)=530,2$  eV,  $\text{BE}(\text{Au}(\text{OH})_3)=531,2$  eV und  $\text{BE}(\text{H}_2\text{O adsorbiert})=532,6$  eV beobachtet. Unter Berücksichtigung der gegebenen aufladungsbedingten Verschiebung um ca. 1,5 eV - 2,0 eV sind die Signale hier somit bei  $\text{BE}(\text{Au}_2\text{O}_3)=532,0\pm 0,3$  eV,  $\text{BE}(\text{Au}(\text{OH})_3)=533,0\pm 0,3$  eV und  $\text{BE}(\text{H}_2\text{O adsorbiert})=534,4\pm 0,3$  eV zu erwarten. Im Rahmen der gegebenen Messgenauigkeit können diese möglichen Signale hier jedoch nicht einzeln aufgelöst werden.

## Zusammenfassung und Fazit

Aus den hier diskutierten Daten bleibt zusammenfassend festzuhalten:

1. Bei dieser Probe kam es zu signifikanten Aufladungseffekten des Precursors auf dem  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer. Diese führten zu einer Verschiebung der Signalpositionen um 1,5 eV bis 2,0 eV zu höheren Bindungsenergien.

2. Aufgrund leichter Abweichungen der Messposition wurden bei Messungen mit aufgetautem Kühlfinger im Vergleich zu den Messungen mit flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger Tantal und Tantal-Oxid zuzuordnende Signalanteile beobachtet. Etwa 10-15 at.% des beobachteten Sauerstoff vor dem Einkühlen sind Tantal-Oxid zuzuordnen.
3. Die detektierten Zusammensetzungen (vgl. Tabelle A.23) weichen erheblich von der erwarteten Zusammensetzung des Precursors ( $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ ) ab. Vor allem wird ein hoher Anteil an Kohlenstoff beobachtet, welcher Verunreinigungen des Precursors zuzuschreiben ist. Der beobachtete Kohlenstoff weist O-C=O-Spezies auf. Entsprechend ist ein nicht unerheblicher Anteil des beobachteten Sauerstoffs diesen Spezies zuzuordnen (Größenordnung 20 at.%).
4. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist ebenfalls kein N-Anteil nachweisbar. Aufgrund der Überlagerungen mit den Ta  $4p_{3/2}$  ist ein N 1s Nachweis bei der durch etwa 75 min Röntgen-Strahlung belasteten Probe jedoch stark gestört. N 1s-Signale bis zu einer Größenordnung 25 at.% würden durch die entsprechenden Ta  $4p_{3/2}$ -Signale überlagert. Bei den späteren Messungen bei  $T=194$  K ohne störende Ta  $4p_{3/2}$ -Anteile sind keine Signale im N 1s-Bereich mehr nachweisbar. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass infolge der Zersetzung des Precursors durch die wesentlich längere Röntgen-Lichtbestrahlung entsprechende N-Anteile entfernt wurden.
5. Aus den Übersichtsmessungen vor und nach dem Einkühlen der Probe lassen sich somit im Rahmen der Messgenauigkeit nur geringfügige Unterschiede in der atomaren Zusammensetzung der Probenoberfläche durch den zeitlichen Einfluss feststellen: nach längerer Messzeit ist ein geringfügig höherer Gold-Anteil zu erkennen. Die weitere Diskussion zu photochemischen Einflüssen erfolgt in Kapitel 7.3

#### A.11.3.2. XPS-Analysen nach thermischer Behandlung auf 773 K

In diesem Abschnitt werden weitergehende Informationen zur chemischen Zusammensetzung des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach der Zersetzung gegeben. Die XPS-Analysen der thermischen Zersetzung sind in Kapitel 7.2.3 diskutiert. Die zugehörigen Spektren sind (soweit nicht bereits in Kapitel 7.2.3 gezeigt) in Anhang A.11.4.2 aufgeführt.

Tabelle A.24 gibt die nach der thermischen Behandlung auf 773 K anhand von Übersichtsspektren (siehe Anhang Abb. A.96 und A.97) ermittelte atomare chemische Zusammensetzung (mit Ausnahme von H und He). Die Spektren wurden im nicht-eingekühlten Zustand bei Raumtemperatur direkt nach dem Heizen bis 773 K und anschließendem Auftauen des Kühlfingers (Abb. A.96) bzw. nach ca. 12h Lagerung im Vakuum (Abb. A.97) aufgezeichnet.

Tabelle A.25 gibt die aus den gemessenen Au 4f-, C 1s-, O 1s- und Übersichtsspektren nach der thermischen Behandlung ermittelten Signalintensitäten, Bindungsenergien der Hauptsignale

Zustand	C 1s	O 1s	N 1s	Au 4f	Ta 4d <sub>5/2</sub>
Raumtemp., direkt, Abb. A.96	63%	19%	<15%* <sup>1</sup>	15%	3%
Raumtemp., nach 12h, Abb. A.97	57%	18%	<25%* <sup>1</sup>	20%	5%

**Tabelle A.24.:** Anhand von XP-Übersichtsspektren ermittelte relative atomare Zusammensetzung der  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-Oberfläche nach der thermischen Zersetzung bis 773 K in at.%.  
 \*<sup>1</sup> Signalüberlagerung mit Ta 4p<sub>3/2</sub>-Linie

und relativen Atomverhältnisse im Vergleich zu den Daten vor der thermischen Behandlung (vgl. Tabelle A.22).

Die aus Tabelle A.24 zu entnehmenden Unterschiede in den Zusammensetzungen sind auf Adsorptionen auf der Probenoberfläche aus dem Restgas (Kohlenwasserstoffe, Wasser) durch die Lagerung über Nacht (ca. 12h) und die Messgenauigkeit der Analysen zurückzuführen.

Im Vergleich zu den Daten vor der thermischen Zersetzung bei Raumtemperatur (siehe Tabelle A.23) ist der Sauerstoff-Anteil wesentlich geringer und der Gold-Anteil höher. Der beobachtete Ta-Anteil der Messungen bei Raumtemperatur ist ähnlich. Wie bereits im vorherigen Abschnitt A.11.3.1 diskutiert, ist dieser der Probenalterung zuzuordnen. Die entsprechenden Signale im N 1s-Bereich bei etwa 400 eV sind ebenso Ta zuzuordnen (vor allem unter Berücksichtigung, dass vor der thermischen Zersetzung bei T=194 K bereits keine N 1s-Signale im sehr lange aufgenommen Spektrum beobachtet wurden, siehe vorheriger Abschnitt A.11.3.1).

Aus der Bindungsenergie der Au 4f<sub>7/2</sub>-Linie nach der thermischen Behandlung auf 773 K von 84,0 eV (siehe Kapitel 7.2.3: Abb. 7.10, 7.11 sowie Kapitel A.11.4.2) lässt sich ableiten, dass das Gold – wie in in Kapitel 7.2.3 diskutiert – elementar vorliegt. Es werden keine weiteren Gold-Spezies beobachtet (weiteres siehe dort).

Signalanpassungen der C 1s-Spektren nach der thermischen Zersetzung auf 773 K (siehe Kapitel A.11.4.2: Abb. A.108 und A.109) ergeben Anteile von etwa 71 at.% (C-H,C-C)-Spezies (Bindungsenergie 284,5±0,1 eV), 18 at.% (C-O)-Spezies (Bindungsenergie 286,0±0,1 eV), 6 at.% (C=O)-Spezies (Bindungsenergie 287,4±0,1 eV) und etwa 5 at.% (O-C=O)-Spezies (Bindungsenergie 288,6±0,1 eV), entsprechend einem Atomverhältnis C:O≈2,4:1. Somit ist festzustellen, dass sich der (O=C-O)-Spezies zuzuordnende Anteil im Vergleich zum Zustand vor der thermischen Behandlung (vgl. Kapitel A.11.3.1 und Abb. A.86) deutlich verringert hat. Dennoch wird noch immer ein nicht unerheblicher Anteil an O-kooordinierten C-Atomen beobachtet, vor allem unter Berücksichtigung des hohen Kohlenstoff-Anteils von etwa 60 at.%.

Daraus lässt sich ableiten, dass ein nicht unerheblicher Anteil des beobachteten Sauerstoffes nach der thermischen Behandlung auf 773 K Kohlenstoff-Verbindungen zuzuordnen ist. Ein weiterer Anteil des detektierten Sauerstoffes von insgesamt etwa 20 at.% ist Ta-Oxidanteilen

Bezeichnung	Temperatur	Au 4f / Au 4f <sub>7/2</sub>		O 1s		C 1s		O/Au [Atomverhältnis]	C/Au	C/O
		[KCPSt]	[eV]	[KCPSt]	[eV]	[KCPSt]	[eV]			
Vorher, 0,2h-0,4h X-Ray <sup>*1</sup>	Raumtemp.	1,70	89,3	2,82	534,4	—	—	13,6	—	—
Vorher, 1,3h-1,8h X-Ray <sup>*3</sup>	Raumtemp.	2,05	—	2,70	—	1,19	—	10,9	11,4	1,0
vorher, 1,8-6,2h X-Ray <sup>*4</sup>	Raumtemp.	2,71	86,1	2,71	534,2	1,12	286,1	8,2	8,1	1,0
Vorher, 12,4h-12,7h X-Ray <sup>*1</sup>	194 K	3,97	86,5	2,20	534,4	—	—	4,4	—	—
Vorher, 13,4h-13,9h X-Ray <sup>*3</sup>	194 K	3,82	—	1,96	—	1,42	—	4,2	7,3	1,7
Nach TDS bis 773 K, direkt <sup>*1</sup>	Raumtemp.	7,28	84,0	1,01	531,9	—	—	1,2	—	—
Nach TDS bis 773 K, direkt <sup>*2</sup>	Raumtemp.	7,16	84,0	—	—	—	—	—	—	—
Nach TDS bis 773 K, direkt <sup>*3</sup>	Raumtemp.	7,56	—	1,25	—	1,03	—	1,3	4,3	3,3
Nach TDS bis 773 K, direkt <sup>*4</sup>	Raumtemp.	6,84	84,0	1,15	531,4	1,12	284,6	1,4	3,9	2,8
Nach TDS bis 773 K, nach 12h <sup>*1</sup>	Raumtemp.	7,69	84,0	0,82	532,8	—	—	0,9	—	—
Nach TDS bis 773 K, nach 12h <sup>*2</sup>	Raumtemp.	7,84	84,0	—	—	—	—	—	—	—
Nach TDS bis 773 K, nach 12h <sup>*3</sup>	Raumtemp.	8,51	—	0,94	—	1,28	—	0,9	2,9	3,3
Nach TDS bis 773 K, nach 12h <sup>*4</sup>	Raumtemp.	7,51	84,0	0,75	531,3/532,9	1,37	284,4	0,8	3,6	4,3

**Table A.25:** Aus verschiedenen aufgezeichneten Spektren ermittelte Gesamtsignalfächen der Au 4f-, O 1s- und C 1s-Linien [KCPSt], anhand der Detailspektren bestimmte Bindungsenergien der jeweiligen Hauptsignale der Au 4f<sub>7/2</sub>-, O 1s- und C 1s-Linien [eV] sowie relative atomare Verhältnisse von O/Au, C/Au und C/O in Abhängigkeit vor und nach der thermischen Zersetzung. (Spektreparameter – Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Schrittweite: 0,5 eV (Übersicht) / 0,061 eV (Au 4f, O 1s, Au 4f (+Si), C 1s, O 1s\*, Au 4f (+Si)\*); Scans: 10 (Übersicht, Au 4f, O 1s, Au 4f (+Si)) / 50 (C 1s, O\*1s, Au 4f (+Si)\*)). Spektren siehe Abb. 7.15, 7.10, 7.11, 7.12 sowie Anhang A.11.4.

<sup>\*1</sup> ausgewertete Spektren: Au 4f, O 1s

<sup>\*2</sup> ausgewertete Spektren: O 1s, Au 4f(+Si)

<sup>\*3</sup> ausgewertete Spektren: Übersicht

<sup>\*4</sup> ausgewertete Spektren: C 1s, O 1s\*, Au 4f (+Si)\*



zuzuordnen.

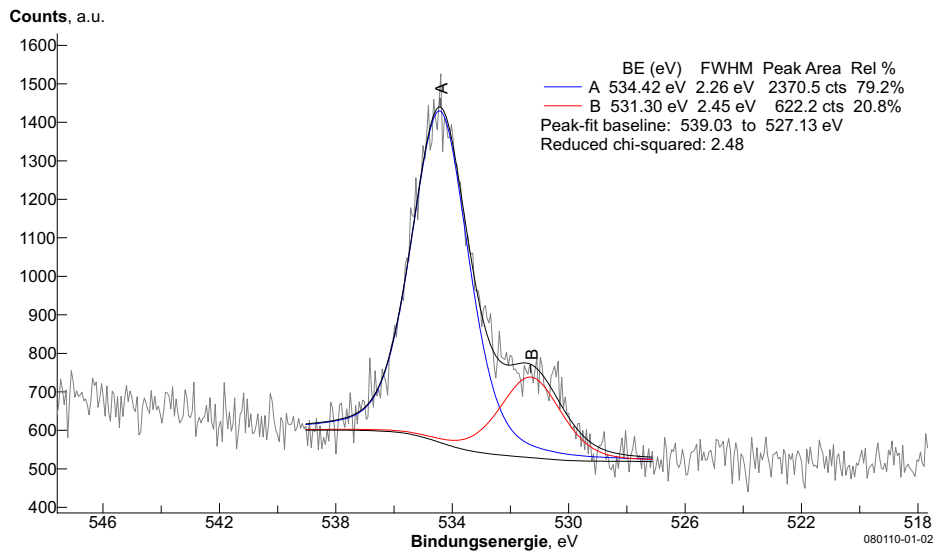
Wie u.a. im vorherigen Kapitel erläutert, werden Tantal-Oxid zuzuordnende O 1s-Spezies bei Bindungsenergien von etwa 531 eV beobachtet (siehe Referenzanalysen Kapitel 4.3: S. 111, S. 117, S. 123, S. 147). O 1s-Signale von (O-C=O)-Spezies wurden nach [153] (bei auf  $\text{BE}(\text{C } 1s, \text{C-H/C-C})=285,0$  eV kalibrierten Spektren) bei Bindungsenergien von etwa 532,0 eV bis 532,4 eV beobachtet, (C=O, aliphatisch)-Spezies bei 532,3 eV bis 532,4 eV, (O-C=O)-Spezies bei 533,2 eV bis 533,9 eV, (C-O-C)-Spezies bei 532,5 eV bis 532,8 eV, (C-O-H)-Spezies bei 532,7 eV bis 533,1 eV, (O-C-O)-Spezies bei 532,9 eV bis 533,5 eV beobachtet. Da die  $\text{BE}(\text{C } 1s, \text{C-H/C-C})$  hier bei  $284,5 \pm 0,1$  eV beobachtet wurde, sind die Signale nach [153] entsprechend hier bei etwa 0,5 eV geringerer Bindungsenergie zu erwarten (demnach im Bereich 531,5 bis 533,4).

Nach der thermischen Behandlung ist das O 1s-Signal relativ schwach und zeigt mindestens zwei deutliche Spezies. Die Abb. A.104, A.105, A.106 und A.107 zeigen die O 1s-Detailspektren (direkt, nach 12h Lagerung, je mit 10 und 50 Scans). Anhand der mit 50 Scans gemessenen Spektren (Abb. A.106 und A.107) können zwei Signale bei etwa 531,3 eV und etwa 533 eV aufgelöst werden. Im Rahmen der gegebenen Messgenauigkeit können die oben erläuterten möglichen Signale nicht einzeln aufgelöst und zugeordnet werden. Anhand des temperaturabhängigen Verlaufes der O 1s-Signale (siehe Kapitel 7.2.3) war jedoch ersichtlich, dass zumindest ein signifikanter Anteil des Signals bei etwa 531 eV Tantaloxid zuzuordnen ist. Da insgesamt ein ähnlicher Tantal-Anteil wie bei den Messungen bei Raumtemperatur vor der thermischen Behandlung beobachtet wird (siehe oben), liegt nahe, dass auch ein ähnlicher Anteil an Tantal-Oxid zuzuordnen ist (Größenordnung 10-15 at.%). Der verbleibende O-Anteil der Messungen nach thermischer Behandlung auf 773 K (etwa 5-10 at.%) ist damit wahrscheinlich den Kohlenwasserstoffen zuzordnen.

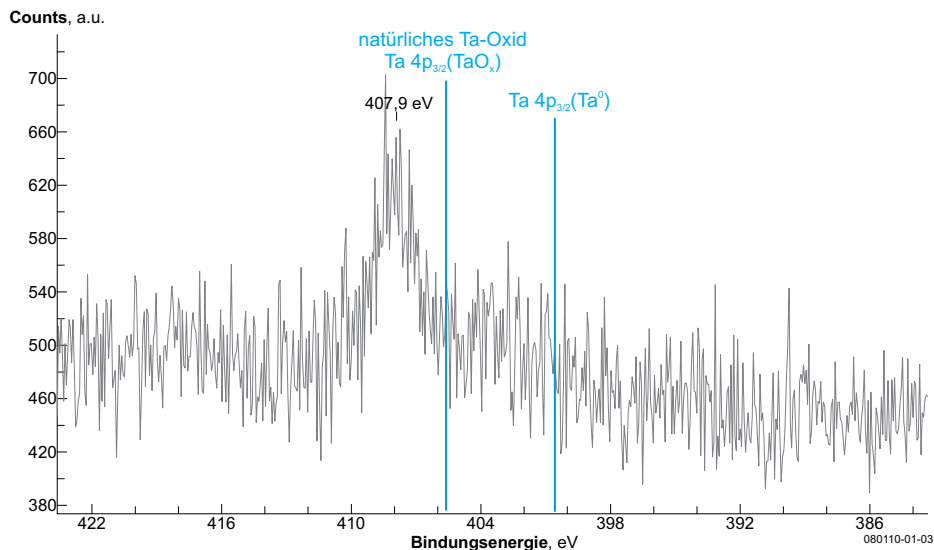


### A.11.4. Weitergehende XP-Spektren zu den heizstufenabhängigen Analysen des $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

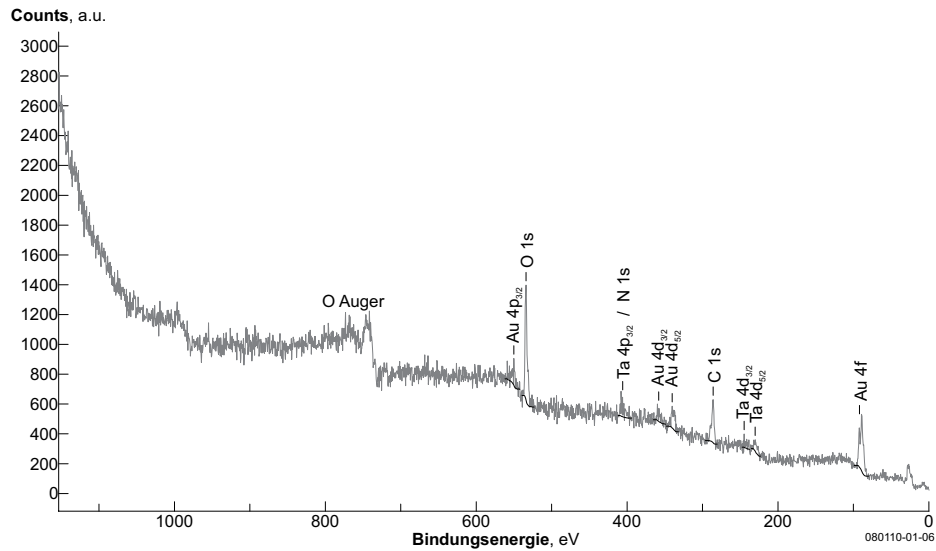
#### A.11.4.1. XP-Spektren vor der thermischen Behandlung / Photochemische Einflüsse



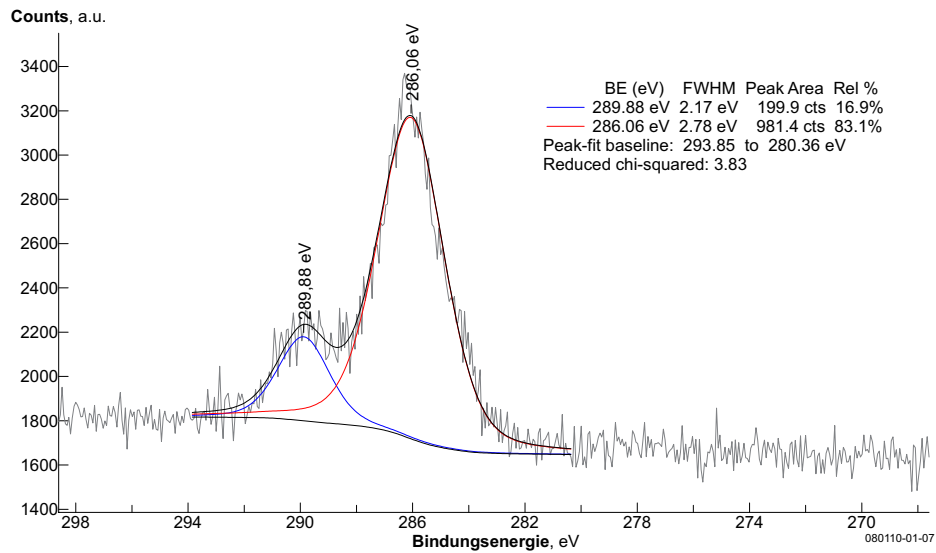
**Abbildung A.83.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung bei Raumtemperatur, Röntgen-Bestrahlung infolge der Analyse etwa 0,3h - 0,4h (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



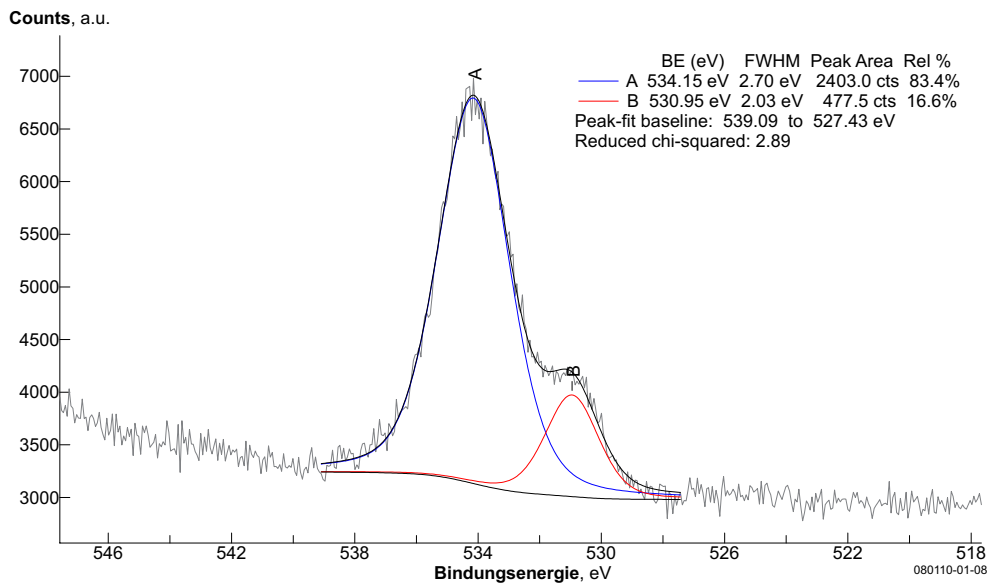
**Abbildung A.84.:** XP-Spektrum des N 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung bei Raumtemperatur, Röntgen-Bestrahlung infolge der Analyse etwa 0,5h bis 0,7h (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger). Signalpositionen von natürlichem Tantanoxid ( $\text{TaO}_x$ ,  $\text{BE}(\text{Ta } 2p_{3/2})=405,7\pm 0,7$  eV) als auch elementarem Tantal ( $\text{Ta}^0$ ,  $\text{BE}(\text{Ta } 2p_{3/2})=400,6\pm 0,7$  eV) nach Übersichtsspektren von Crist [66]. Nach [244] wird bei Tantal(V)pentoxid  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  eine  $\text{BE}(\text{Ta } 2p_{3/2})=404,3$  eV beobachtet.



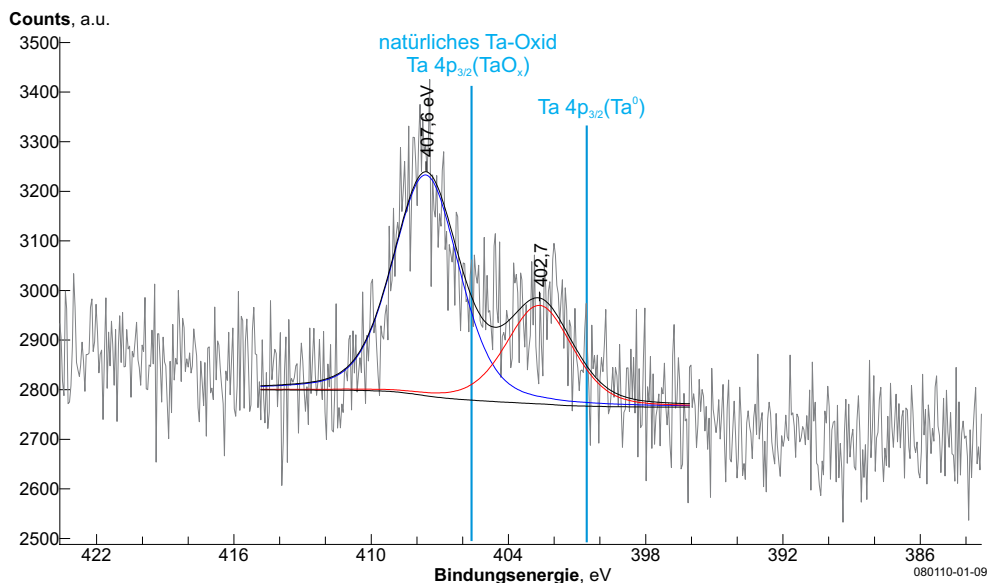
**Abbildung A.85.:** XP-Übersichtsspektrum des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung bei Raumtemperatur, Röntgen-Bestrahlung infolge der Analyse etwa 1,3h - 1,8h (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



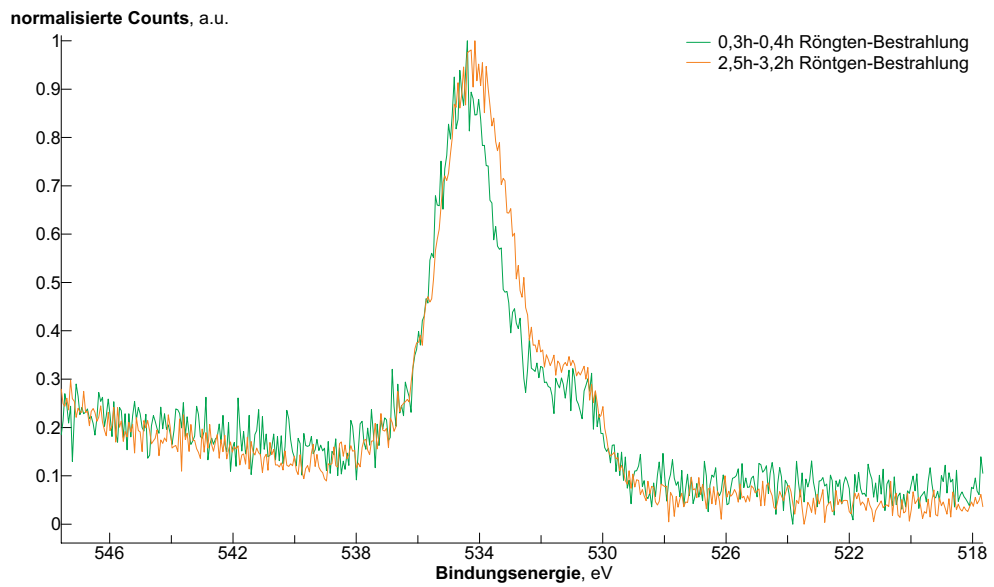
**Abbildung A.86.:** XP-Spektrum des C 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung bei Raumtemperatur, Röntgen-Bestrahlung infolge der Analyse etwa 1,8h bis 2,5h (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



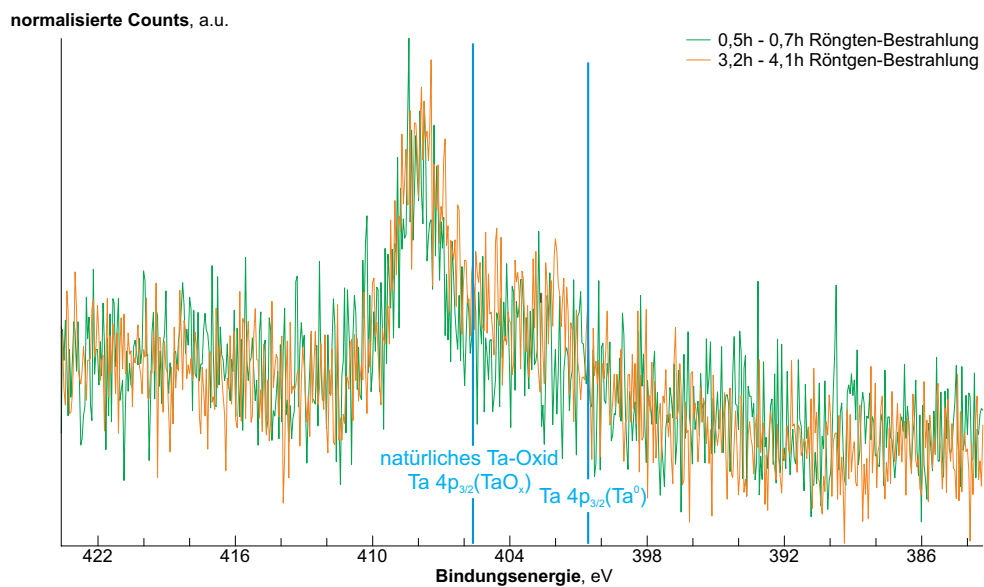
**Abbildung A.87.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung bei Raumtemperatur, Röntgen-Bestrahlung infolge der Analyse etwa 2,5h bis 3,2h (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



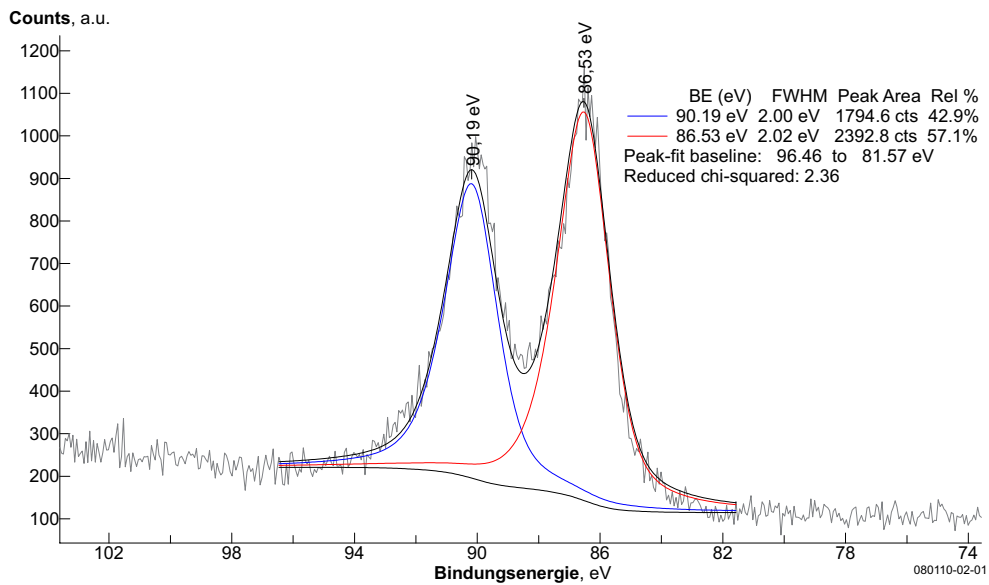
**Abbildung A.88.:** XP-Spektrum des N 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung bei Raumtemperatur, Röntgen-Bestrahlung infolge der Analyse etwa 3,2h bis 4,1h (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger). Signalpositionen von natürlichem Tantaloxid ( $\text{TaO}_x$ ,  $\text{BE}(\text{Ta } 2p_{3/2})=405,7\pm 0,7$  eV) als auch elementarem Tantal ( $\text{Ta}^0$ ,  $\text{BE}(\text{Ta } 2p_{3/2})=400,6\pm 0,7$  eV) nach Übersichtsspektren von Crist [66]. Nach [244] wird bei Tantal(V)pentoxid  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  eine  $\text{BE}(\text{Ta } 2p_{3/2})=404,3$  eV beobachtet.



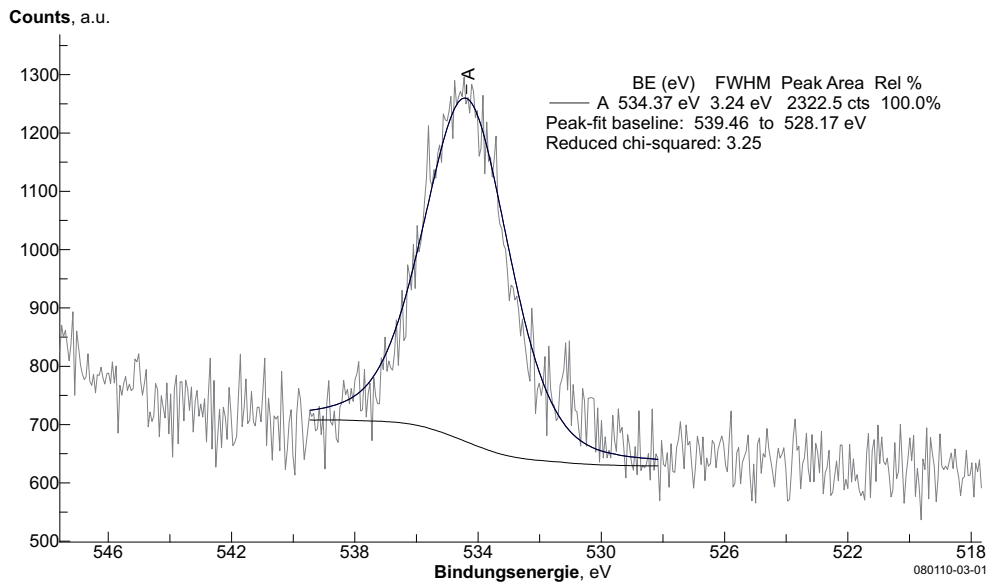
**Abbildung A.89.:** Überlagerung der normalisierten XP-Spektren des O 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung bei Raumtemperatur.



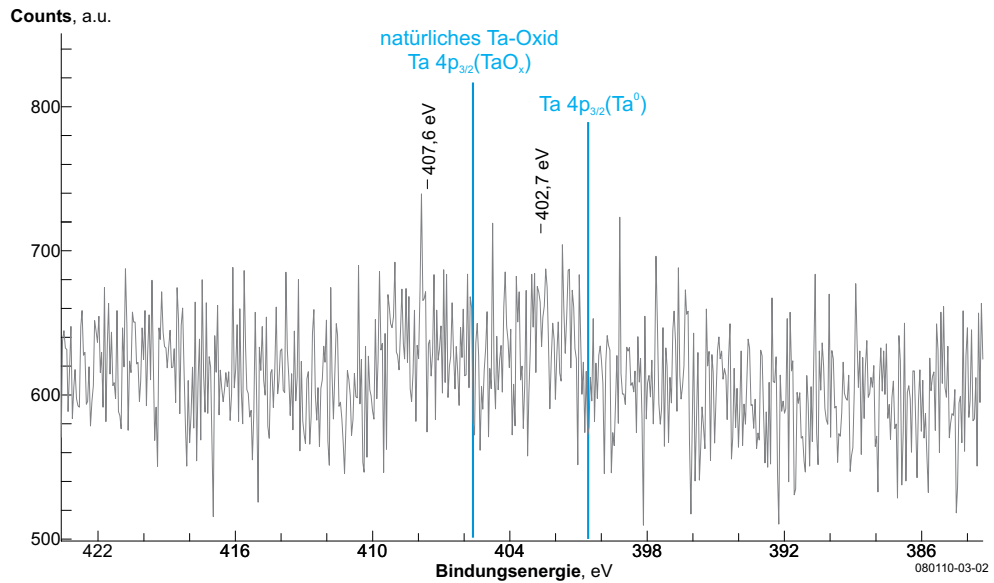
**Abbildung A.90.:** Überlagerung der normalisierten XP-Spektren des N 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung bei Raumtemperatur. Signalpositionen von natürlichem Tantanoxid ( $\text{TaO}_x$ ,  $\text{BE}(\text{Ta } 2p_{3/2})=405,7\pm 0,7 \text{ eV}$ ) als auch elementarem Tantal ( $\text{Ta}^0$ ,  $\text{BE}(\text{Ta } 2p_{3/2})=400,6\pm 0,7 \text{ eV}$ ) nach Daten von Crist [66].



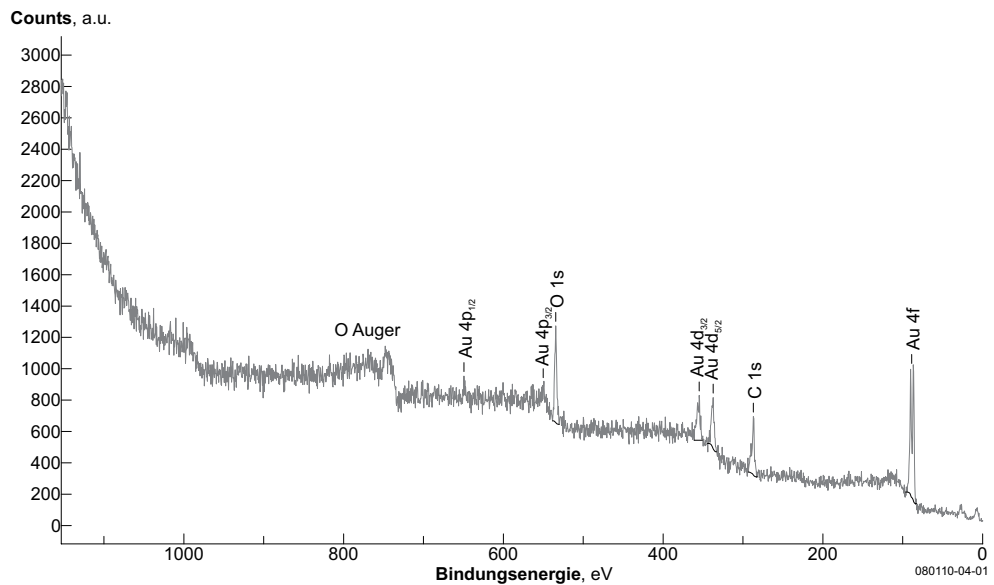
**Abbildung A.91.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung  $T=194$  K, Röntgen-Bestrahlung infolge der Analyse etwa 12,4h bis 12,5h (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).



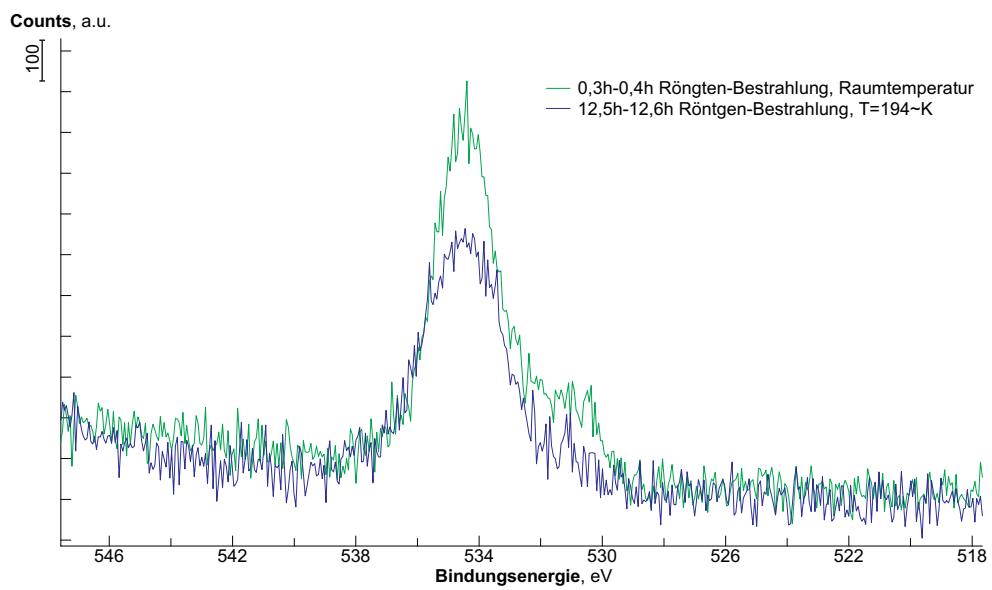
**Abbildung A.92.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung bei  $T=194$  K, Röntgen-Bestrahlung infolge der Analyse etwa 12,5h bis 12,6h (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).



**Abbildung A.93.:** XP-Spektrum des N 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung bei  $T=194\text{ K}$ , Röntgen-Bestrahlung infolge der Analyse etwa 12,6h bis 12,8h (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV). Signalpositionen von natürlichem Tantanoxid ( $\text{TaO}_x$ ,  $\text{BE}(\text{Ta } 2p_{3/2})=405,7\pm 0,7\text{ eV}$ ) als auch elementarem Tantal ( $\text{Ta}^0$ ,  $\text{BE}(\text{Ta } 2p_{3/2})=400,6\pm 0,7\text{ eV}$ ) nach Daten von Crist [66]. Positionen der zuvor bei Raumtemperatur beobachteten Signale (Abb. A.84 und A.88) bei etwa 402,7 eV und 407,6 eV in Abbildung markiert.

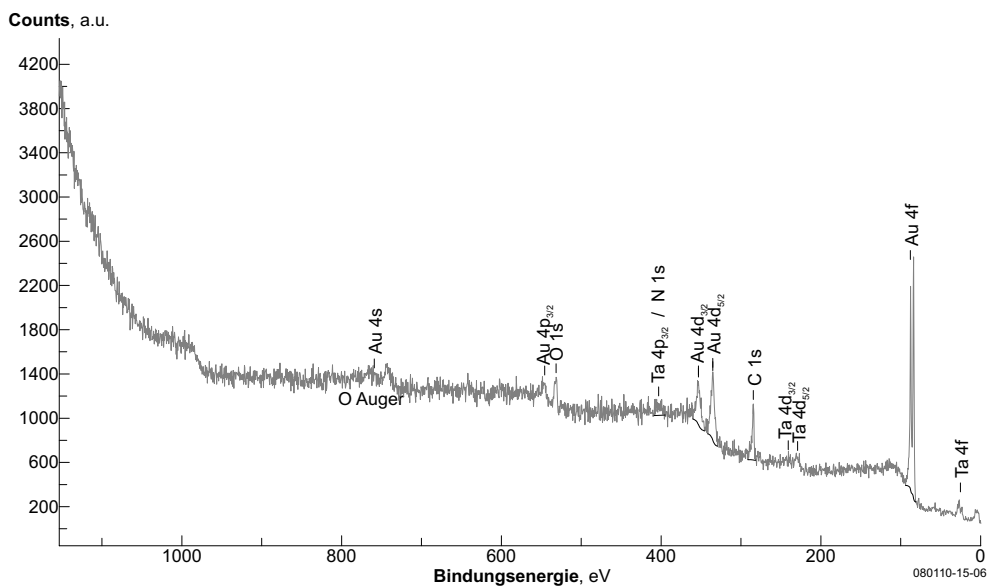


**Abbildung A.94.:** XP-Übersichtsspektrum des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor thermischer Behandlung nach Einkühlen auf  $T=194\text{ K}$ , Röntgen-Bestrahlung infolge der Analysen etwa 13,4h bis 13,9h (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).

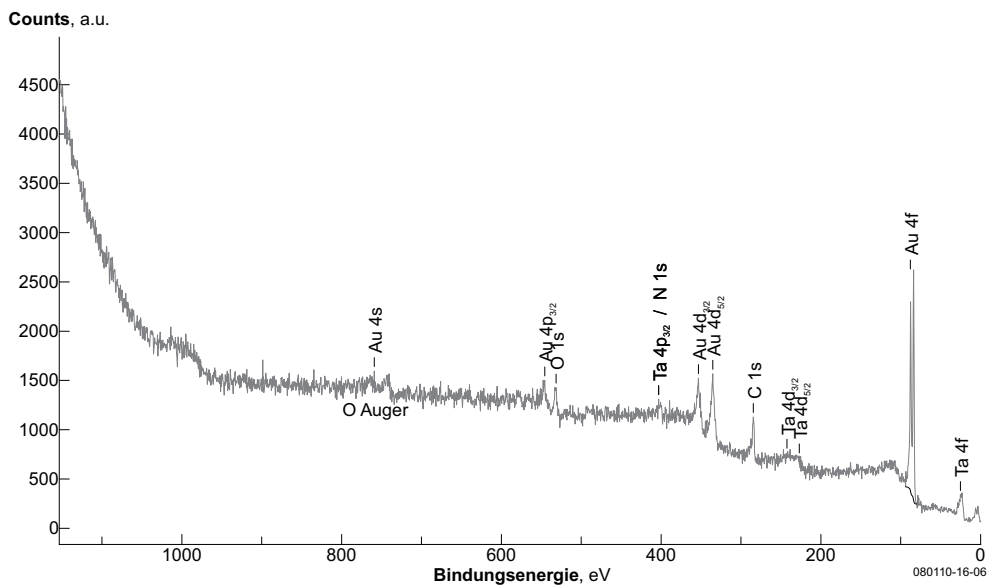


**Abbildung A.95.:** Überlagerung der XP-Spektren des O 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors vor der thermischen Behandlung bei Raumtemperatur(grün) und nach Einkühlen auf T=194 K (blau).

## A.11.4.2. XP-Spektren nach Behandlung auf 773 K

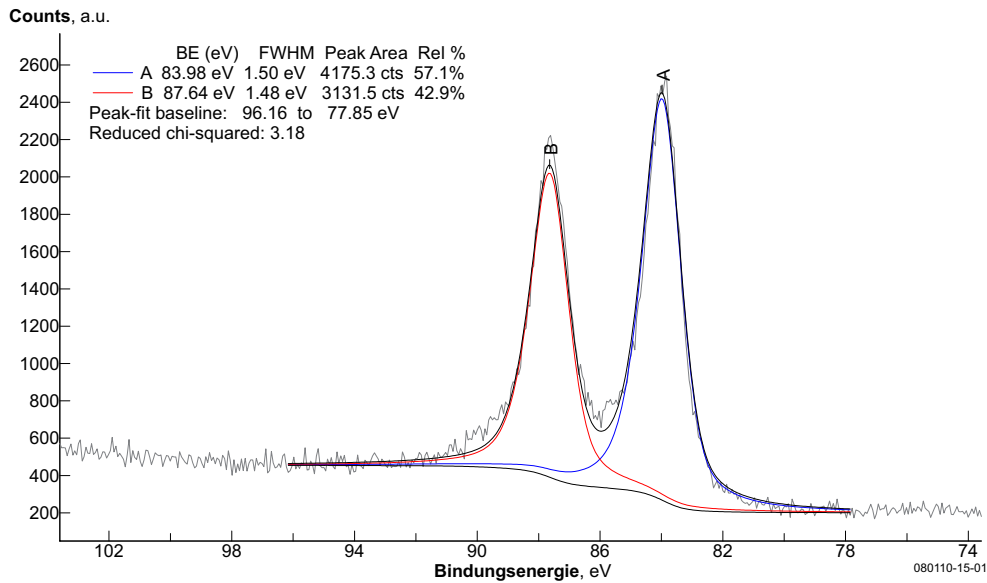


**Abbildung A.96.:** XP-Übersichtsspektrum des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors direkt nach thermischer Behandlung bis 773 K und Auftauen des Kühlfingers bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).

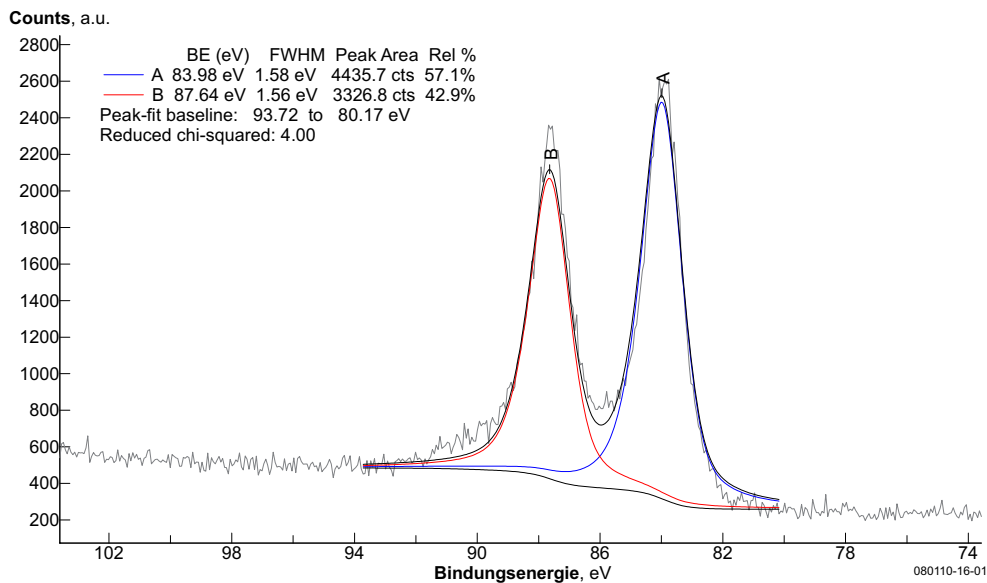


**Abbildung A.97.:** XP-Übersichtsspektrum des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach thermischer Behandlung bis 773 K bei Raumtemperatur nach ca. 12h Lagerung im Vakuum (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).

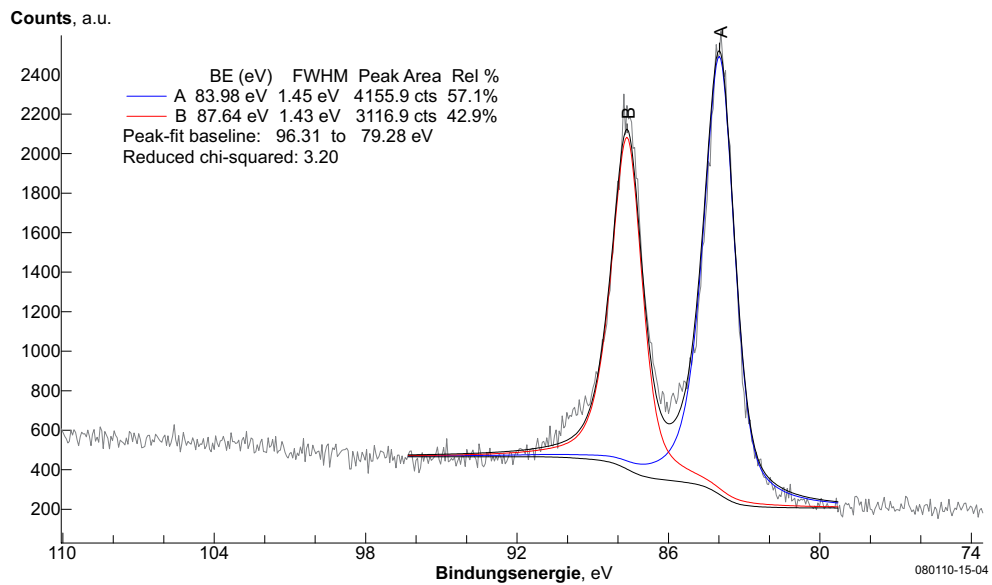




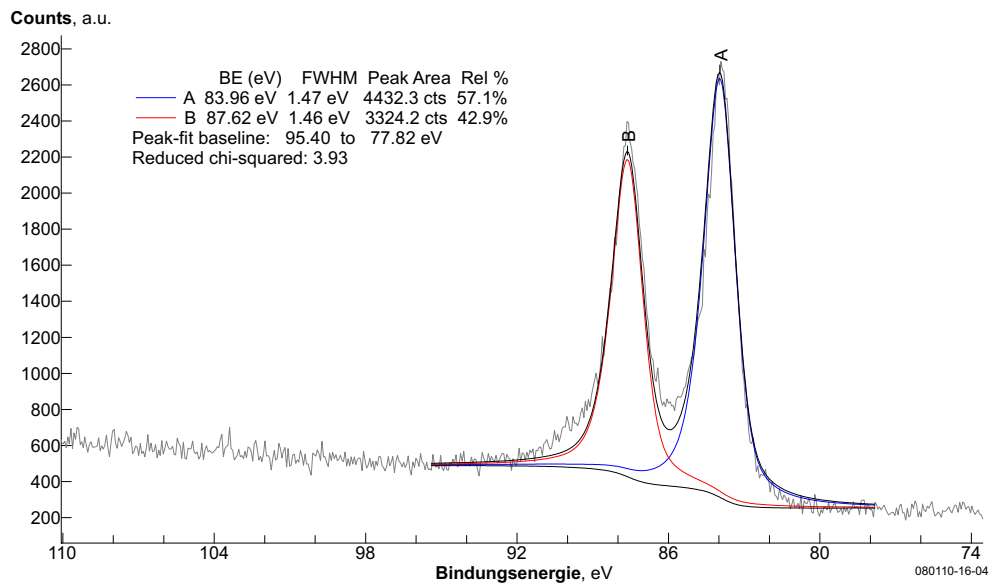
**Abbildung A.98.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors direkt nach thermischer Behandlung bis 773 K und Auftauen des Kühlfingers bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



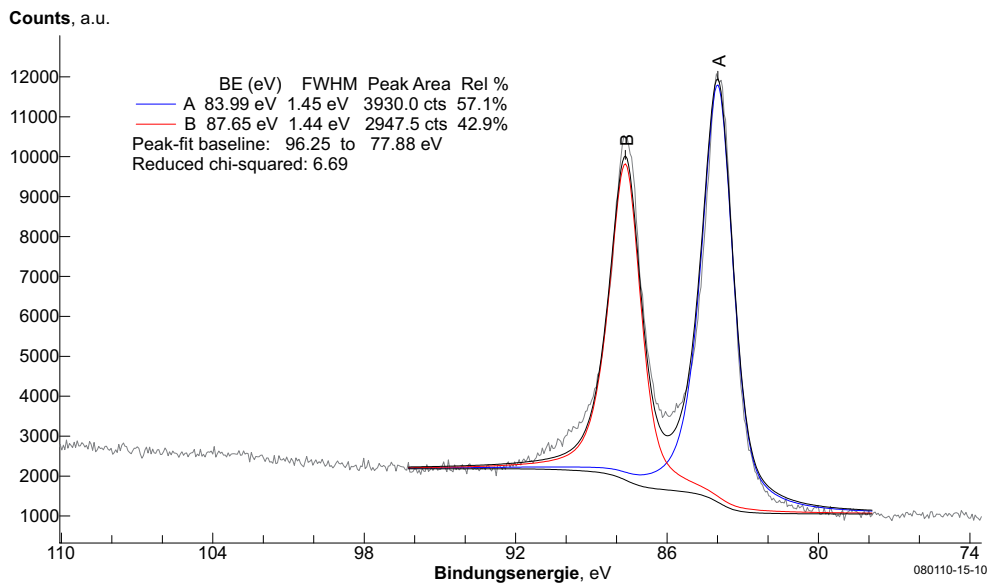
**Abbildung A.99.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach thermischer Behandlung bis 773 K bei Raumtemperatur nach ca. 12h Lagerung im Vakuum (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



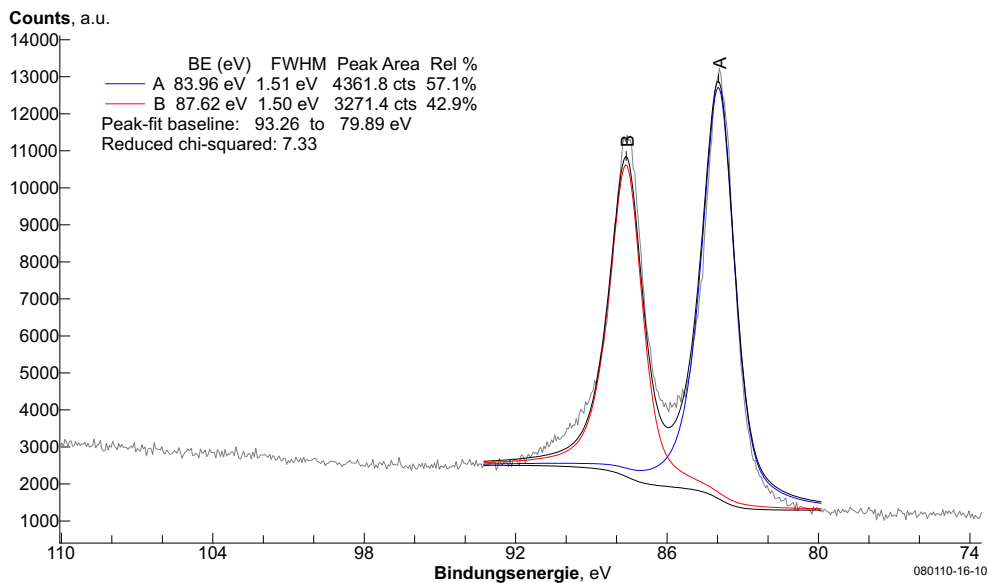
**Abbildung A.100.:** XP-Spektrum des Au 4f- und Si 2p-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors direkt nach thermischer Behandlung bis 773 K und Auftauen des Kühlfingers bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



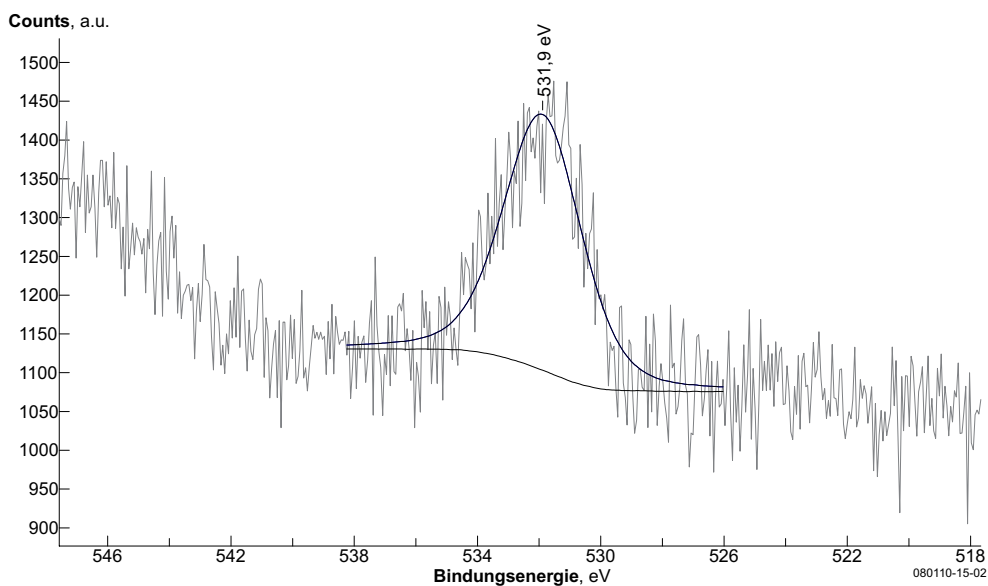
**Abbildung A.101.:** XP-Spektrum des Au 4f- und Si 2p-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach thermischer Behandlung bis 773 K bei Raumtemperatur nach ca. 12h Lagerung im Vakuum (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



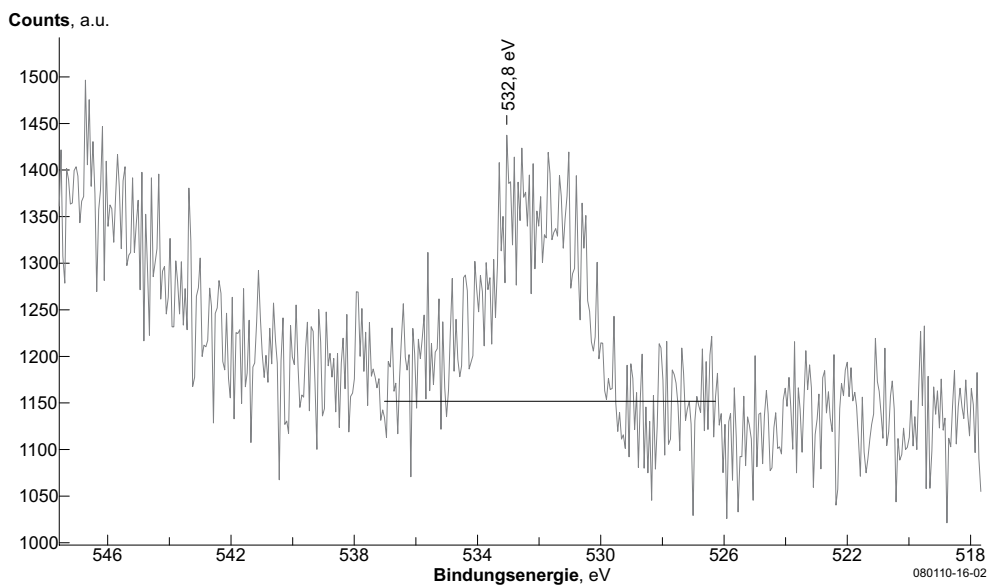
**Abbildung A.102.:** XP-Spektrum des Au 4f- und Si 2p-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors direkt nach thermischer Behandlung bis 773 K und Auftauen des Kühlfingers bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



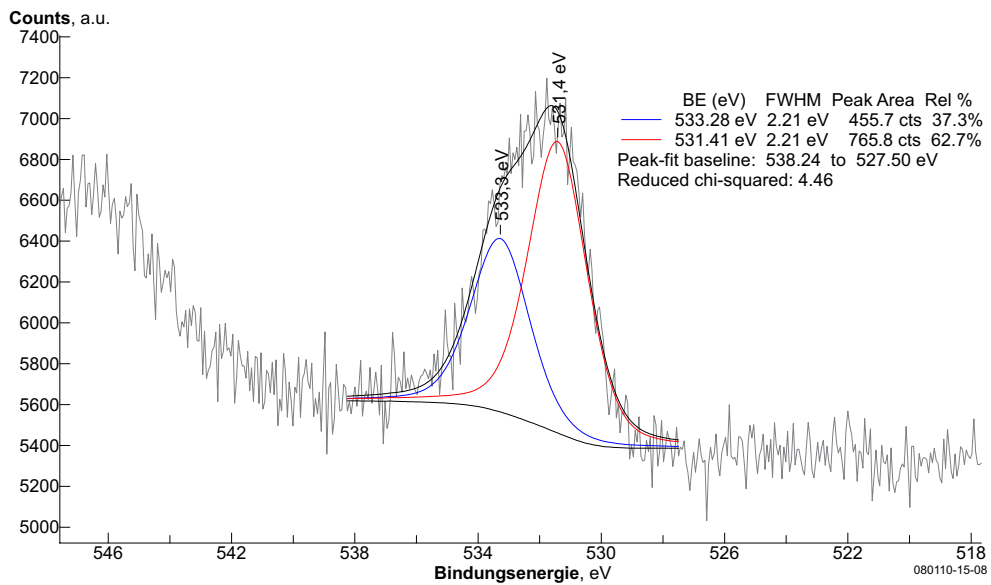
**Abbildung A.103.:** XP-Spektrum des Au 4f- und Si 2p-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach thermischer Behandlung bis 773 K bei Raumtemperatur nach ca. 12h Lagerung im Vakuum (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



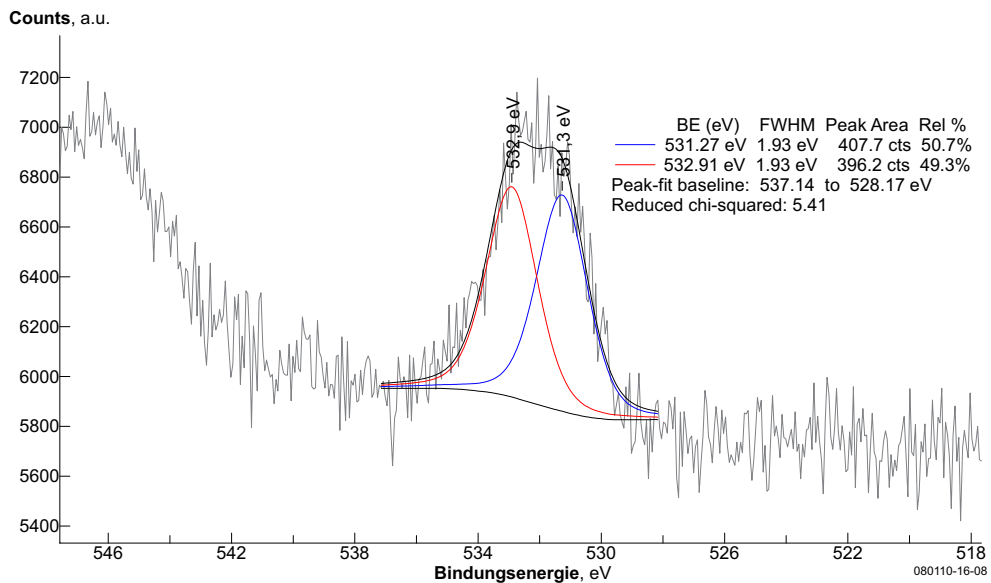
**Abbildung A.104.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors direkt nach thermischer Behandlung bis 773 K und Auftauen des Kühlfingers bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



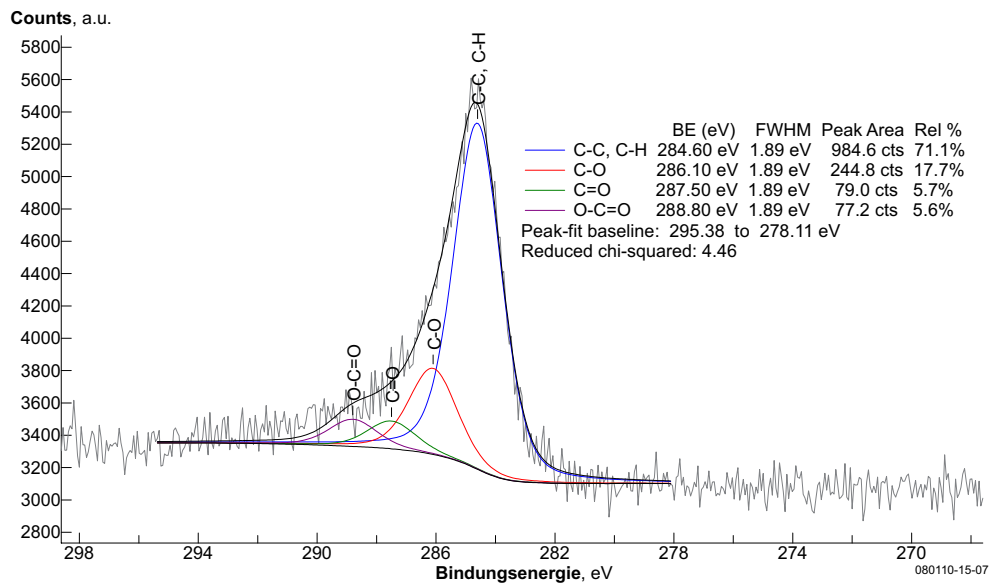
**Abbildung A.105.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach thermischer Behandlung bis 773 K bei Raumtemperatur nach ca. 12h Lagerung im Vakuum (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



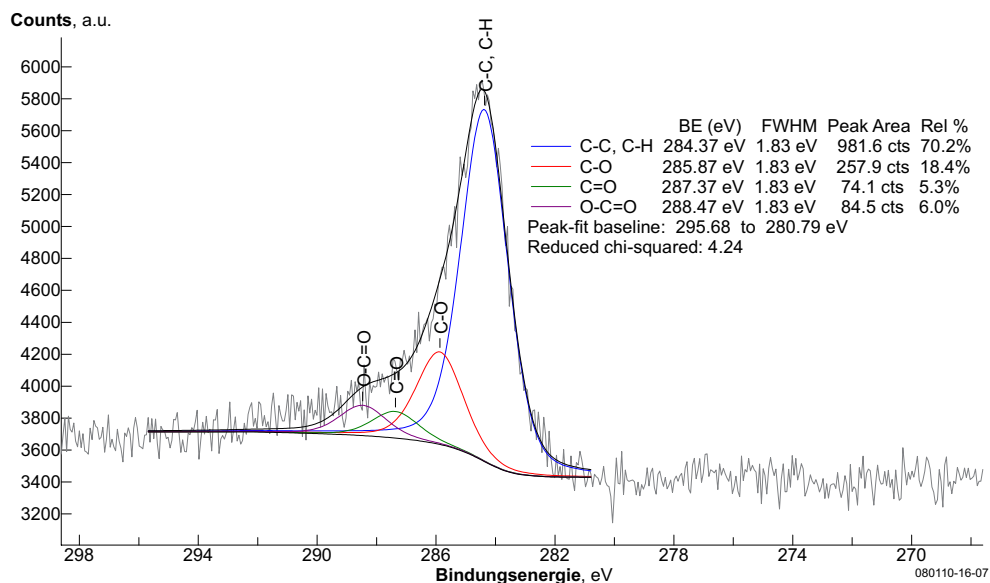
**Abbildung A.106.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors direkt nach thermischer Behandlung bis 773 K und Auftauen des Kühlfingers bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



**Abbildung A.107.:** XP-Spektrum des O 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach thermischer Behandlung bis 773 K bei Raumtemperatur nach ca. 12h Lagerung im Vakuum (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



**Abbildung A.108.:** XP-Spektrum des C 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors direkt nach thermischer Behandlung bis 773 K und Auftauen des Kühlfingers bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger). Signalzuordnung nach [153].



**Abbildung A.109.:** XP-Spektrum des C 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach thermischer Behandlung bis 773 K bei Raumtemperatur nach ca. 12h Lagerung im Vakuum (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger). Signalzuordnung nach [153].

### **A.11.5. Elektronenstrahlinduzierte Zersetzung von Nitrylium-Tetranitratoaurat $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ im UHV**

In diesem Abschnitt sind weitergehende Messergebnisse zu elektronenstrahlinduzierten Abscheideexperimenten im UHV dargestellt. Zunächst wird die massenspektroskopische Verfolgung der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung im UHV betrachtet. In der UHV-Anlage wurde der Elektronen-Beschuss mit der LEED G10 Elektronenkanone (Energie 5 bis 700 eV; bei 100 eV: Strahlstrom  $2\mu\text{A}$  und Strahldurchmesser 0,5 mm, vgl. Abschnitt A.1.1.10) bei paralleler massenspektroskopischer Verfolgung der Gaszusammensetzung durchgeführt. Aufgrund der konstruktiven Bedingungen erfolgte eine Restgasanalyse mit dem QMS, da ein gleichzeitiger Einsatz des Feulner-Cup und Elektronenbeschuss der Probe nicht möglich war (siehe Konstruktion der UHV-Anlage Abschnitt A.1.1). Vor und nach den Elektronenbeschuss-Experimenten wurde die Oberfläche mittels XPS charakterisiert. Nach den Elektronenbeschussexperimenten erfolgte zudem die thermische Behandlung der Probe bis 623 K mit Verfolgung der desorbierenden gasförmigen Produkte sowie eine weitere XPS-Analyse des Endproduktes. Wie bei den vorherigen Analysen führt spätestens die thermische Behandlung bis 623 K zu der Zersetzung zu elementarem Gold.

Zunächst wurde die Oberfläche mittels XPS charakterisiert. Anschließend wurden Experimente zur Veränderung der Probe infolge von Elektronen-Beschuss mit der LEED G10 Elektronenkanone im eingekühlten Zustand und bei Raumtemperatur durchgeführt (visuell und massenspektroskopisch verfolgt). Nach den Elektronenbeschuss-Experimenten wurde die Oberfläche wiederum mittels XPS charakterisiert, anschließend erfolgte die massenspektroskopisch verfolgte thermische Behandlung der Probe bis 623 K. Der Endzustand nach der thermischen Behandlung entspricht nach XPS-Analyse elementarem Gold (Abb. A.110 c,d).

#### **Zusammenfassung der Ergebnisse**

Die XPS-Analysen des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  zeigen — wie bereits in Kapitel 7.2 diskutiert — zeitliche Änderungen der Signallagen und Intensität infolge der Röntgen-Bestrahlung bei den XPS-Messungen. Dies wird bei den hier durchgeführten Analysen nochmals bestätigt. Durch den nachfolgenden Beschuss mit der LEED-Elektronenkanone können dagegen kaum weitere Änderungen beobachtet werden. Unter Berücksichtigung des angenommenen Mechanismus bei der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung (vgl. Abschnitt 2.3.3) erscheint dies auch nicht unwahrscheinlich. Bei der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung wird angenommen, dass die niederenergetischen Sekundärelektronen (<50 eV) hauptsächlich für die Abscheidung ursächlich sind (vgl. Abschnitt 2.3.3). Entsprechende Elektronen niedriger Energie treten jedoch auch infolge des Röntgen-Beschusses – wie bereits in Kapitel 7.3 dargestellt – bei den XPS-Analysen auf (vgl. bspw. Abb. 7.16 und Kapitel 2.1). Insofern scheint eine Zersetzung durch die entsprechend emittierten Elektronen bei Röntgen-Bestrahlung plausibel, weshalb infolge des nachfolgenden Beschusses mit der Elektronenkanone keine weiteren signifikanten

Änderungen mehr nachweisbar sind. Eine ausführliche Diskussion erübrigt sich daher an dieser Stelle, im folgenden sind daher nur kurz die experimentellen Ergebnisse aufgeführt.

Die TDS-Ergebnisse der nachfolgenden thermischen Behandlung zeigen ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zu den zuvor in Abschnitt 7.2.1 gezeigten TDS-Daten. Möglicherweise ist der Einfluss der niederenergetischen Elektronen der LEED-Kanone als auch der des Röntgen-Lichtes auf die Zersetzung des Precursor auf oberflächennahe Schichten begrenzt und führt bereits zu elementarem Gold. Dies könnte auch die beobachteten Aufladungseffekte erklären, welche sich infolge der Bestrahlung verändern. Möglicherweise liegt der zu elementarem Gold zersetzte Anteil auf dem nicht zersetzten, nicht leitenden Precursormaterial auf und ist so für die bei diesem Precursor stets beobachteten probenaufladungsbedingten XP-Signalverschiebungen mit verantwortlich.

Des Weiteren wies der untersuchte Precursor einen hohen Anteil an kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen auf (vmtl. fluorfreie Schliffette). Möglicherweise hängen die Aufladungsphänomene, wie bereits in Kapitel 7.2 diskutiert, mit den kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen zusammen. Schädigungen von Kohlenwasserstoffen infolge von Röntgen-Bestrahlung bei der XPS-Analyse sind gut bekannt. Entsprechende Änderungen könnten Einfluss auf die Leitfähigkeit der Probe haben und die Aufladungscharakteristik ändern.

## Experimentelle Beobachtungen und Messdaten

### A.11.5.1. Beobachtungen zur Precursorlösung

Im Vergleich zu den zuvor durchgeführten Messungen (vgl. Abschnitt 7.2) hat sich die Viskosität der Precursorlösung mit der Zeit erhöht<sup>\*1</sup>. Zudem konnte ein höherer Anteil an Kristallen in der Lösung beobachtet werden. Mit einer Eppendorf-Pipette wurden  $4,0 \mu\text{l}$  Precursorlösung dosiert und per *Spincoating* mit vergleichbaren Parametern zu den vorherigen Experimenten (vgl. Abschnitt 7.2) auf dem Siliziumwafer-Substrat verteilt. Dabei konnte jedoch, auch in mehreren Versuchen, keine vergleichbare dünne Schicht erzielt werden. Es blieben stets Teile der Si-Wafer-Oberfläche unbedeckt (Abb. A.110 a,b). Dies ist vermutlich auf die höhere Viskosität der Precursorlösung zurückzuführen. Die XPS-Messungen der Oberfläche als auch die TDS-Analyse zeigten keinen signifikanten Unterschied. Dennoch ist dieses Detail nicht unwichtig für die EBiD-Untersuchungen, da dort nachweisbare Abscheidungen nur an dünnen Precursorschichten erzielt werden konnten.

### A.11.5.2. Visuelle Betrachtungen

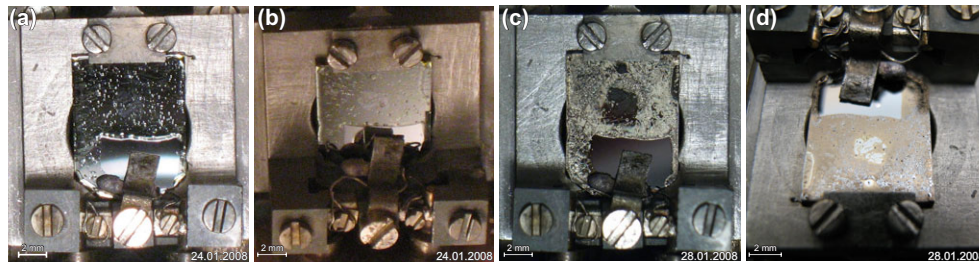
#### Zustand direkt nach Auftragen sowie nach der thermischen Zersetzung

Abbildung A.110 zeigt den per *Spincoating* auf einen Si-Wafer-Substrat aufgetragenen

---

<sup>\*1</sup> Möglicherweise durch Verdampfen und Entweichen des flüchtigen Lösemittels  $\text{N}_2\text{O}_5$  aus dem mit einem Schliffstopfen verschlossenen Glaskolben.

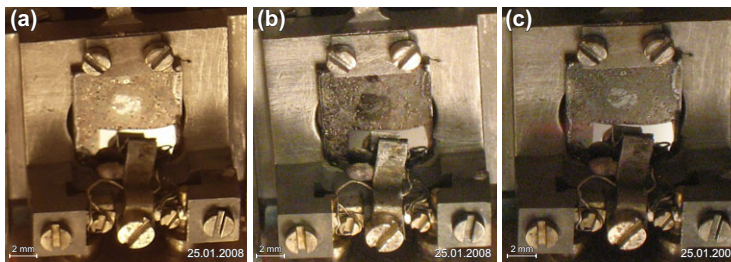




**Abbildung A.110.:** Spincoating ( $4 \mu\text{l}$ ) des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer. (a),(b): direkt nach Einschleusen in das UHV (unterschiedliche Perspektiven); (c, d): nach thermischer Behandlung bis 623 K (unterschiedliche Perspektiven; "Fleck" im Zentrum bei Spincoating entstanden: Höhenunterschied).

$\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor direkt nach dem Einschleusen in die UHV-Anlage im Transferbereich (a) bzw. am Kühlfinger (b) sowie nach der thermischen Zersetzung zu elementarem Gold im Transferbereich der UHV-Anlage (c) sowie nach dem Ausschleusen (d).

#### Visueller Zustand nach Röntgen-Lichteinfluss sowie nach Elektronenbeschuss



**Abbildung A.111.:** Spincoating ( $4 \mu\text{l}$ ) des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Wafer (a) nach 19h  $\text{Mg K}\alpha$ -Röntgen-Strahlungseinfluss infolge der XPS-Messungen (b) sowie nach 2h Elektronenstrahlbeschuss bei  $T \approx 140 \text{ K}$  mit der LEED-Elektronenkanone und (c) nach weiteren ca. 1,5h Elektronenstrahlbeschuss bei Raumtemperatur (PR080124).

Abb. A.111 zeigt die Probe (a) nach den XPS-Messungen (ca. 19h  $\text{Mg K}\alpha$ -Röntgen-Strahlungseinfluss), (b) nach dem zweistündigen Elektronenstrahlbeschuss bei  $T \approx 140 \text{ K}$  und (c) nach weiteren ca. 1,5h Elektronenstrahlbeschuss bei Raumtemperatur. Es sind keine signifikanten visuellen Unterschiede zu erkennen.

Im Vergleich dazu war der visuelle Eindruck im Ausgangszustand vor der Röntgen-Bestrahlung ein anderer (kristalliner, vgl. Abb. A.110 a,b). Somit sind visuell Veränderungen infolge des Röntgen-Lichteinflusses im Vergleich zum Ausgangszustand festzustellen.

#### A.11.5.3. XPS-Zusammensetzung im Ausgangs- und Endzustand

Tabelle A.26 gibt die anhand von Übersichtsspektren (siehe Anhang A.11.5.7) nach etwa ca. 2h Röntgen-Bestrahlung sowie nach thermischer Behandlung auf 623 K ermittelten atomaren chemi-

Zustand	C	O	N	Au	Ta	Si
Raumtemp., 2h Röntgen-Bestrahlung	57%	36%	<25% <sup>*1</sup>	4%	3%	<20% <sup>*2</sup>
Raumtemp., nach Heizen auf 623 K	63%	26%	—	8%	3%	<15% <sup>*3</sup>

**Tabelle A.26.:** Anhand der XP-Übersichtsspektren (Abb. A.114 und A.115) ermittelte relative atomare Zusammensetzung der  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-Oberflächen in at.% im Vergleich nahezu im Ausgangszustand (2h Röntgen-Bestrahlung) sowie nach thermischer Zersetzung.

\*1 N 1s-Linie zeigt Signalüberlagerung mit Ta 4p<sub>3/2</sub>-Linie.

\*2 Si 2s-Nachweisgrenze anhand der Übersichtsspektren im gegebenen Fall bei etwa 20 at.%; Si 2p-Linie teilweise durch Au 4f-Signal überlagert.

\*3 Si 2p-Nachweisgrenze anhand der Übersichtsspektren im gegebenen Fall bei etwa 15 at.-%-Linie; Detailspektren zeigen ein Atomverhältnis Si<sup>0</sup> zu Au von 0,5-0,9. Das Verhältnis Si<sup>0</sup>(~99,7 eV):SiO<sub>2</sub>(~103,3 eV) beträgt etwa 2:1.

sche Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches der Probe. Anhand der Daten lässt sich feststellen, dass der eigentlich kohlenstofffreie Precursor – wie bereits im Abschnitt A.11.3.1 ausführlich diskutiert – stark mit kohlenstoffhaltigen Komponenten verunreinigt ist. Nach der thermischen Behandlung auf 623 K entsprechen die Bindungsenergien des Au 4f-Signals im Rahmen der erzielten Messgenauigkeit der elementaren Goldes (vgl. Spektrum Abb. A.116, Anhang A.11.5.7). Die thermische Zersetzung des Precursors führt somit – wie auch bereits anhand der heizstufenabhängigen Analysen gezeigt wurde, siehe Kapitel 7.2.3 – zu elementarem Gold. Jedoch wird nach der thermischen Zersetzung noch ein hoher Kohlenstoffanteil beobachtet, wie ebenfalls bereits im Abschnitt A.11.3.1 erläutert. Im Unterschied wird hier zudem ein Si-Anteil beobachtet, da die Si-Substratoberfläche nicht vollständig von dem Precursor benetzt ist. Im Rahmen der Messgenauigkeit entsprechen die ermittelten Zusammensetzungen denen aus den vorherigen Experimenten des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors (vgl. Kapitel 7.2.3).

#### A.11.5.4. Änderungen infolge der Röntgen-Bestrahlung der XPS-Messungen

Tabelle A.27 gibt eine Zusammenfassung der Daten der aufgezeichneten Übersichts- und Detailspektren. Aufgrund der Verteilung des Precursors auf der Oberfläche wurde die Probe im Rahmen der Positionierung bereits vor den ersten auswertbaren Spektren etwa 1 h mit Mg K<sub>α</sub>-Röntgen-Strahlung beschossen. Die zugehörigen Spektren sind im Abschnitt A.11.5.7 dargestellt.

Nach der Positionierung und der ca. 1h Röntgen-Bestrahlung zeigt das Au 4f-Signal zwei Spezies mit etwa gleichen Anteilen bei den Bindungsenergien (Au 4f<sub>7/2</sub>-Linie) 88,8 eV und 86,6 eV (vgl. Tabelle A.27 und Abb. A.117). Ein in dieser Messserie aufgenommenes Au 4f-Spektrum nach ca. 5h Röntgen-Strahlungseinfluss (Messdauer ca. 2h; Optimierung des Signal-/Rausch-Verhältnisses, Abb. A.119) zeigt nur noch eine Spezies bei einer Bindungsenergie der

Zustand nach..	Temp.	Au 4f / Au 4f <sub>7/2</sub>		O 1s		C 1s		Si 2p		O/Au C/Au Si/Au C/O [Atomverhältnis]			
		[kCPS]	[eV]	[kCPS]	[eV]	[kCPS]	[eV]	[kCPS]	[eV]				
1h-1,2h X-Ray <sup>*1*</sup> <sup>a</sup>	Raumtemp.	1,61	86,6(50%)	2,13	534,3(80%)	—	—	—	—	10,8	—	—	—
1,1h-1,2h / 1,6h-2,1h X-Ray <sup>*b</sup>	Raumtemp.	1,55	86,7(60%)	"	531,0(20%)	—	—	—	—	11,3	—	—	
			88,9(40%)										
2,1h-2,6h X-Ray <sup>*c</sup>	Raumtemp.	2,60	—	2,01	—	1,32	—	—	—	10,2	16,2	—	1,6
2,6h-7h X-Ray <sup>*d</sup>	Raumtemp.	2,01	86,4	1,81	534,1(75%)	1,29	286,3	—	—	7,4	12,5	—	1,7
~16h X-Ray <sup>*e</sup>	Raumtemp.	2,42	85,4	1,75	533,3(75%)	1,15	286,3	0,06	99,2	5,9	9,3	0,48	1,6
					531,2(25%)								
~17h X-Ray <sup>*e</sup>	Raumtemp.	2,14	85,4	1,52	533,8	1,42	285,6	—	—	5,8	12,9	—	2,2
~18h X-Ray <sup>*e</sup>	140 K	2,74	86,6	1,40	534,5	1,50	287,0	—	—	4,2	10,8	—	2,6
+ ca. 2h e <sup>-</sup> -Strahl <sup>*e</sup>	140 K	2,44	86,4	1,98	535,1(64%)	1,12	286,9	0,04	100,0	6,7	9	0,33	1,3
					533,4(36%)								
+1,5h e <sup>-</sup> -Strahl <sup>*e</sup>	Raumtemp.	3,58	86,6(88%)	1,19	535,0(66%)	1,36	287,2	0,04	99,8	2,7	7,5	0,24	2,7
			84,5(12%)		532,9(34%)								
+Heizen bis 623 K <sup>*e</sup>	140 K	4,36	84,1	0,85	533,0	1,32	284,7	0,09	99,6	1,6	5,9	0,44	3,7
	140 K	4,11	84,2	0,99	532,9	1,64	284,9	0,11	99,5	2,0	7,8	0,56	4,0
" <sup>*a</sup>	Raumtemp.	3,05	84,2	1,26	533,3(50%)	—	—	0,08	99,7	3,4	—	0,58	—
					531,6(50%)								
" <sup>*b</sup>	Raumtemp.	2,9	84,1	"	"	—	—	0,07	99,4	3,5	—	0,53	—
" <sup>*c</sup>	Raumtemp.	3,0	—	1,14	—	1,17	—	—	—	3,1	7,5	—	2,4
" <sup>*d</sup>	Raumtemp.	3,1	84,1	1,15	533,1(55%)	1,35	284,8	0,19	99,7(66%)	3,1	8,6	1,3	2,8
					531,2(45%)				103,3(34%)				

**Tabelle A.27.:** Aus den aufzeichneten XP-Spektren ermittelte Gesamtflächen der Au 4f<sub>7/2</sub>, O 1s- und C 1s- und Si 2p-Linien [kCPS], anhand der Detailspektren bestimmte Bindungsenergien der jeweiligen Hauptsignale der Au 4f<sub>7/2</sub>, O 1s- und C 1s- und Si 2p-Linien [eV] sowie relative atomare Verhältnisse von O/Au, C/Au, Si/Au und C/O in Abhängigkeit der Behandlung. (Spektrenparameter – Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Schrittweite: 0,5 eV (Übersicht) / 0,061 eV (Au 4f, O 1s, Au 4f (+Si), C 1s, C 1s\*, O 1s\*, Au 4f (+Si)\*); Scans: 10 (Übersicht, Au 4f, O 1s, Au 4f (+Si), C 1s) / 50 (C 1s\*, O\*1s, Au 4f (+Si)\*)). Ausgewertete Spektren: <sup>\*a</sup> Au 4f, O 1s; <sup>\*b</sup> O 1s; <sup>\*c</sup> O 1s; <sup>\*d</sup> C 1s\*, O 1s\*, Au 4f (+Si)\*; <sup>\*e</sup> Au 4f, O 1s, C 1s, C 1s\* vor Messung ca. 1h Mg K $\alpha$ -Röntgen-Strahlungseinfluss infolge der Positionierung

Au  $4f_{7/2}$ -Linie von 86,4 eV. Es ist somit eine Verschiebung der Signalintensität der Au 4f-Linien infolge des zeitlichen Einflusses bei den XPS-Messungen zu niedrigeren Bindungsenergien zu erkennen, wie bereits an anderen Stellen bei diesem Precursor festgestellt (siehe Kapitel 7.3).

Weitere Messungen nach  $\sim 16\text{h}$  Mg  $\text{K}_\alpha$ -Strahlungseinfluss und  $\sim 17\text{h}$  Mg  $\text{K}_\alpha$ -Strahlungseinfluss (vgl. Tabelle A.27 und Abb. A.120 und A.121) zeigen die einzelne Au 4f-Spezies bei einer Bindungsenergie der Au  $4f_{7/2}$ -Linie von 85,4 eV bzw. und nach Einkühlen auf  $T=140\text{ K}$  bei 86,6 eV ( $\sim 17\text{h}$  Mg  $\text{K}_\alpha$ -Strahlungseinfluss, vgl. Tabelle A.27 und Abb. A.122). Die weitere Bestrahlung mit Röntgen-Licht hat somit zu einer weiteren Verschiebung zu niedriger Bindungsenergie (-1,0 eV) geführt, die sinkende Temperatur zu einer Verschiebung zu höherer Bindungsenergie (+1,2 eV). Analoge Verschiebungen zeigen auch die O 1s- und C 1s-Signale (vgl. Tabelle A.27). Hier ist offenbar eine Aufladungsproblematik gegeben. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei weiteren Messungen des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors beobachtet (siehe Kapitel 7.3) und wurden der dort beobachteten Aufladungsproblematik zugeordnet (weiteres siehe Kapitel 7.3).

Die Intensität des Au 4f-Signals nimmt im Rahmen der Messgenauigkeit infolge des zeitlichen Einflusses der XPS-Messungen zu (von etwa 1,6 kCPS auf 2,0-2,7 kCPS, vgl. Tabelle A.27). Einen Anstieg der Intensität durch des Au 4f-Signals zeigten auch die Analysen in Kapitel 7.3.

Betrachtet man die Sauerstoffsignale, so sind teilweise zwei Spezies (im Rahmen der Messgenauigkeit, möglicherweise mehr) zu beobachten (Daten in Tabelle A.27; Spektren siehe Anhang A.11.5.7, Abb. A.128). Die O 1s-Signale zeigen vermutlich sowohl O-Anteile des Precursors als auch der Oxidschichten des teilweise ebenfalls detektieren Tantals sowie Siliziums, zudem ggf. O-Anteile von vorhandenem Wasser und O-Anteile der beobachteten kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen. Aufgrund der gegebenen Messgenauigkeit im Rahmen der Aufladungsproblematiken (nicht genau definierte Signalverbreiterung und Verschiebungen) ist eine detaillierte Signalanpassung nicht sinnvoll. Anhand der XP-Spektren ist dennoch ein Trend zur Verringerung der Signalintensität des O 1s-Signals infolge des zeitlichen Einflusses der Röntgen-Bestrahlung zu erkennen (vgl. Tabelle A.27). Zudem ist zu erwähnen, dass die beobachteten Au:O-Atomverhältnisse signifikant niedriger sind als nach chemischer Struktur des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors erwartet, vor allem unter Berücksichtigung der weiteren Sauerstoffquellen (vgl. Tabelle A.27, erwartetes Au:O=14:1), wie auch bereits in Kapitel 7.3 beobachtet.

Die Änderungen der Intensitäten der C 1s-Signale zeigen keinen signifikanten Trend bzgl. des zeitlichen Röntgen-Lichteinflusses. Somit liegen die beobachteten Änderungen der Intensität der C 1s-Signale im Rahmen der erzielten Messgenauigkeit. Die Analyse der Spezies anhand der C 1s-Detailspektren zeigt zum Teil eine abfallende Signalintensität zu höherer Bindungsenergie, wie es üblicherweise bei teilweise sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen beobachtet wird. Aufgrund der ebenfalls festzustellenden Aufladungseffekte ist eine quantifizierende Auswertung jedoch mit einem erheblichen Fehler behaftet und nicht sinnvoll. Nach den XPS-Messungen deutet sich somit ein nicht näher zu quanti- und qualifizierender Anteil an

sauerstoffkoordinierten Kohlenstoffspezies an, welche wahrscheinlich den Verunreinigungen (vmtl. fluorfreie Schliffette) zuzuordnen ist.

#### **A.11.5.4.1. XPS-Analysen nach Elektronenstrahlbeschuss**

**Nach 2h Elektronenstrahlbeschuss bei  $\approx 140$  K** Die XPS-Messungen nach dem etwa zweistündigen Beschuss der auf  $T \approx 140$  K gekühlten Probe mit der Elektronenkanone des LEED zeigt bzgl. der Detailspektren des Au 4f-Signals (Abb. A.123) keine signifikanten Unterschiede zu der vorherigen Messung ( $\sim 18$ h Mg  $K_{\alpha}$ -Röntgen-Lichteinfluss, Abb. A.122). Infolge des Elektronenstrahlbeschusses kann eine leichte Erhöhung der gemessenen Oberflächentemperatur um etwa 3 K bis 5 K beobachtet werden (vgl. Tabelle A.28). Die Au 4f-Bindungsenergien der Signale sind im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich zu betrachten (Au  $4f_{7/2} = 86,5 \pm 0,1$  eV). Das O 1s-Spektrum zeigt nach dem etwa zweistündigen Elektronenbeschuss eine höhere Intensität einer Spezies bei  $\sim 535$  eV (Abb. A.128). Aufgrund der bestehenden Aufladungsproblematik ist eine detaillierte Auswertung des komplexen O 1s-Spektrums jedoch nicht möglich. Möglicherweise sind die Unterschiede auch auf Aufladungseffekte zurückzuführen. Das C 1s-Spektrum zeigt im Rahmen der Messgenauigkeiten ebenfalls keine signifikanten Unterschiede (Abb. A.127). Im Rahmen der Messgenauigkeiten ist somit lediglich die leichte Intensitätserhöhung des O 1s-Signales durch den ersten 2h Elektronenstrahlbeschuss feststellbar. Alle weiteren Unterschiede liegen im Rahmen der gegebenen Messunsicherheit.

**Nach weiteren ca. 1,5h Elektronenstrahlbeschuss bei Raumtemperatur** Anschließend an den ersten 2h Elektronenstrahlbeschuss mit der LEED- $e^{-}$ -Kanone bei  $T \approx 140$  K Proben temperatur erfolgte ein weiterer Elektronenbeschuss von etwa 1,5h bei Raumtemperatur. Während des Elektronenstrahlbeschusses bei Raumtemperatur (gemessen: 297 K) konnte eine leichte Erhöhung der gemessenen Oberflächentemperatur um etwa 5 K (von 297 K auf 302 K) beobachtet werden. Die XPS-Analysen zeigen einen signifikanten Anstieg der Au 4f-Signallintensität (Abb. A.126, vgl. auch Tabelle A.27). Die Hauptspezies zeigt dabei eine im Rahmen der Messgenauigkeit unveränderte Signallage bei der Au  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von etwa 86,6 eV mit höherer Intensität. Zudem kann eine deutliche Schulter beobachtet werden, welche möglicherweise einer weiteren Au-Spezies bei der Au  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von 84,5 eV zugeordnet werden kann. Aufgrund der bestehenden Aufladungsproblematik könnten jedoch ebenfalls partielle Aufladungseffekte als Ursache dieser Schulter nicht ausgeschlossen werden, wie zum Teil auch bei anderen Messungen des Precursors beobachtet wurden. Das O 1s-Signal ist im Vergleich zur vorherigen Messung deutlich breiter und zeigt ein wesentlich schlechteres Signal-/Rausch-Verhältnis (Abb. A.128). Die Anpassung mit zwei O-Spezies ergibt dennoch ähnliche Ergebnisse zum vorherigen Signal. Somit handelt es sich möglicherweise um Aufladungseffekte. Die C 1s-Spektren zeigen dagegen signifikante Unterschiede (Intensitätsanstieg und Verschiebung zu höherer Bindungsenergie, siehe Tabelle A.27; Spektren siehe Abb. A.127).

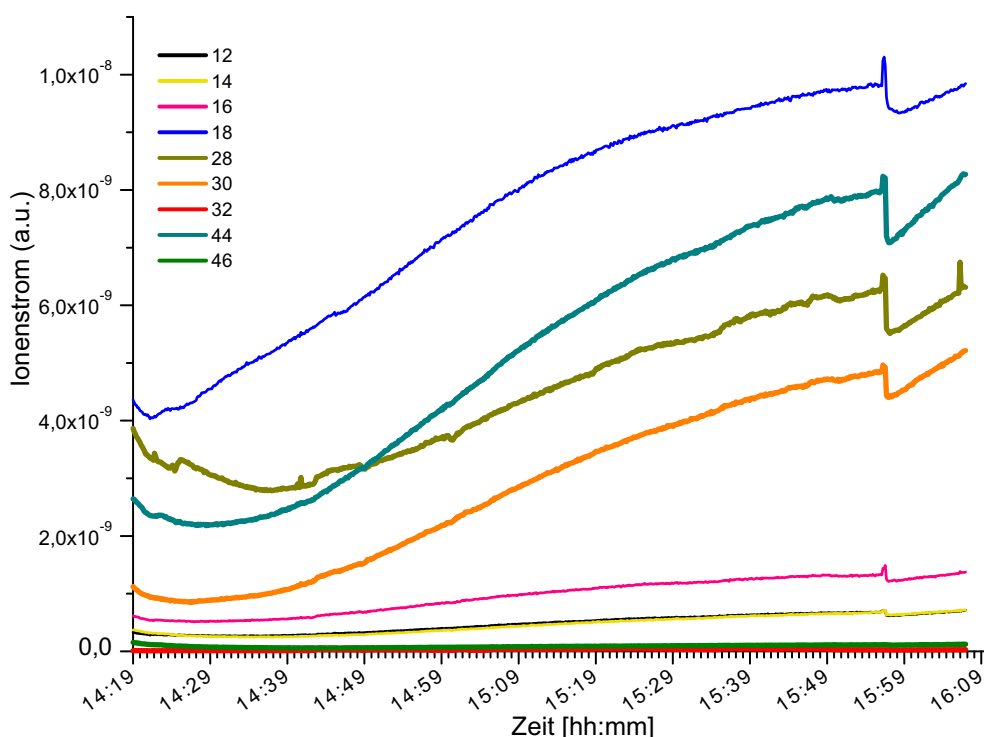
Aus den XP-Spektren lässt sich somit ableiten, dass es scheinbar zu einer Erhöhung des Goldanteiles im oberflächennahen Bereich durch diesen Elektronenstrahlbeschuss bei Raumtemperatur kommt. Neben dem direkten Elektronenstrahleinfluss und Aufladungseffekten ist allerdings auch ein Temperatureffekt infolge des Elektronenbeschusses denkbar. Möglicherweise kommt es zu einer teilweisen Zersetzung der Kohlenstoffanteile.

#### A.11.5.5. (Massenspektroskopische) Verfolgung des Elektronenstrahlbeschusses

##### QMS-Analyse während des $e^-$ -Strahlbeschusses bei $\approx 140$ K

Die Abb. A.112 zeigt die massenspektroskopische Verfolgung der angegebenen Ionen im Probenraum während des Elektronenbeschusses des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors bei  $T \approx 140$  K. Tabelle A.28 gibt die entsprechend eingestellten Parameter der LEED-Elektronenkanone, sowie die gemessenen Drücke und Temperaturen.

Anhand von Tabelle A.28 ist festzustellen, dass sich mit dem resultierenden Strahlstrom der Druck im Analysebereich ändert. Ebenfalls steigt infolge des Beschusses mit dem Elektronenstrahl die Oberflächentemperatur der Probe leicht an (etwa 3-5 K). Die massenspektroskopische Verfolgung (Abb. A.112) zeigt hauptsächlich die Desorption von Wasser (Masse 18). Mit



**Abbildung A.112.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der gasförmigen Produkte im Probenraum während des Elektronenbeschusses des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bei  $T \approx 140$  K ( $m/z$ : 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ), 46 ( $\text{NO}_2$ )).

<b>Zeit</b> [min]	<b>Temp.</b> [K]	<b>Druck</b> [hPa]	<b>Strahlparameter, Bemerkungen</b>
0	140 K	$8,45 \cdot 10^{-10}$	Probe direkt LEED-Elektronenkanone positioniert
7	138 K	$7,37 \cdot 10^{-10}$	QMS-Messung gestartet, Elektronenkanonen-Filamentstrom auf 2,8 A geregelt.
11	137 K	$7,37 \cdot 10^{-10}$	Elektronenkanone Strahlenergie auf 750 eV geregelt; Strahlstrom (Beam Current) $3,27 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (VLEED) auf 520 V
27	137 K	$4,30 \cdot 10^{-9}$	Fokus-Spannung (V-LEED) langsam hochgeregelt, Strahlstrom steigt an;
33	138 K	$8,34 \cdot 10^{-9}$	Fokus-Spannung (V-LEED) auf 1000 V; Filament 2,81 A; Strahlenergie 750 eV, Strahlstrom $19,1 \mu\text{A}$
45	139 K	$8,65 \cdot 10^{-9}$	Filamentstrom 2,79 A, Strahlenergie 752,8 eV; Strahlstrom $17,0 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (V-LEED) 1006 V; Wehnelt 0 V, Retarding 510 V; => verschiedene Parameter geändert zu Optimierung des Strahlstroms
56	141 K	$8,74 \cdot 10^{-9}$	Filamentstrom 2,78 A, Strahlenergie 752,8 eV; Strahlstrom $25,8 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (V-LEED) 1280 V; Wehnelt 0,5 V, Retarding 510 V; Schirmspannung 0,16 kV;
66	142 K	$8,57 \cdot 10^{-9}$	Filamentstrom 2,78 A, Strahlenergie 751,3 eV; Strahlstrom $23,4 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (V-LEED) 1282 V; Wehnelt 0,5 V, Retarding 510 V; Schirmspannung 0,16 kV;
71	—	—	Filamentstrom 2,76 A -> nachgeregelt auf 2,80 A;
73	143 K	$9,40 \cdot 10^{-9}$	Filamentstrom 2,80 A, Strahlenergie 751,6 eV; Strahlstrom $30,8 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (V-LEED) 1282 V; Wehnelt 0,5 V, Retarding 510 V; Schirmspannung 0,16 kV;
87	142 K	$5,80 \cdot 10^{-9}$	Filamentstrom 2,67 A, Strahlenergie 752,2 eV; Strahlstrom $10,8 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (V-LEED) 1283 V; Wehnelt 0,5 V, Retarding 510 V; Schirmspannung 0,16 kV; wieder auf Filamentstrom 2,8 A geregelt
>88	142 K	um $8,4 \cdot 10^{-9}$	Filamentstrom 2,8 A, Strahlenergie schwankt zwischen 740 eV und 750 eV; Strahlstrom $30\text{-}35 \mu\text{A}$ ; Retarding 498-515 V; laufend Werte nachgeregelt
103	143 K	$7,0 \cdot 10^{-9}$	Elektronenkanone runtergeregelt.
105	142 K	$4,12 \cdot 10^{-9}$	
108	141 K	$3,20 \cdot 10^{-9}$	
110	141 K	$3,20 \cdot 10^{-9}$	LEED-Schirm zurückgefahren
122	141 K	$2,60 \cdot 10^{-9}$	QMS abgeschaltet
anschl.	140 K	$2,16 \cdot 10^{-9}$	XPS-Messung gestartet

**Tabelle A.28.:** Ablauf des etwa zweistündigen Elektronenstrahlbeschussexperimentes bei  $T \approx 140 \text{ K}$ .



fortlaufender Messdauer steigen zudem die Signale der Massen 44 ( $\text{CO}_2$ ) und 30 ( $\text{NO}$ ) ähnlich steil an wie das Signal der Masse 18 (Wasser). Das Signal der Masse 28 ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ) zeigt im Vergleich einen leicht flacheren Anstieg (vgl. Abb. A.112). Die Signale der weiteren verfolgten Massen zeigen nur relativ geringe Intensitäten. Insgesamt ergeben sich somit nur wenig Informationen aus der massenspektroskopischen Verfolgung während des Elektronenstrahlbeschusses. Hauptsächlich ist ein Anstieg des Wasseranteils und von  $\text{CO}_2$  zu verzeichnen, gekoppelt mit einem leichten Anstieg des Druckes im Probenraum. Zudem ist eine leichte Erwärmung der Probe infolge des Beschusses mit der Elektronenkanone zu beobachten. Ob dies direkt auf den Elektronenstrahlfluss oder möglicherweise auch auf Wärmestrahlungseinflüsse vom Elektronenkanonenfilament zurückzuführen ist, bleibt dabei offen. Die kontinuierlichen Anstiege der Signale im QMS sind nicht eindeutig auf die Probe und somit eine Precursorzersetzung zurückzuführen. Ebenfalls können Desorptionen von Oberflächen in der Nähe der LEED-Kanone infolge von Erwärmungen eine Rolle spielen. Bei dem weiteren Elektronenstrahlbeschuss bei Raumtemperatur wurde daher von einer QMS-Verfolgung abgesehen.

#### **Beobachtungen während des $e^-$ -Strahlbeschusses bei Raumtemperatur**

Tabelle A.29 gibt die eingestellten Parameter der LEED-Elektronenkanone sowie die gemessenen Drücke und Temperaturen. Anhand der Druck- und Temperaturdaten lässt sich, wie bereits zuvor beschrieben, ein leichter Temperaturanstieg infolge des Elektronenbeschusses feststellen. Mit steigendem Strahlstrom ist zudem ein Ansteigen des Druckes zu beobachten. Die Ursache des Druckanstieges kann, wie bereits diskutiert, sowohl auf thermische Einflüsse als auch auf das Wirken des Elektronenstrahls auf den Precursor zurückzuführen sein. Insgesamt ergeben sich keine neuen Erkenntnisse.

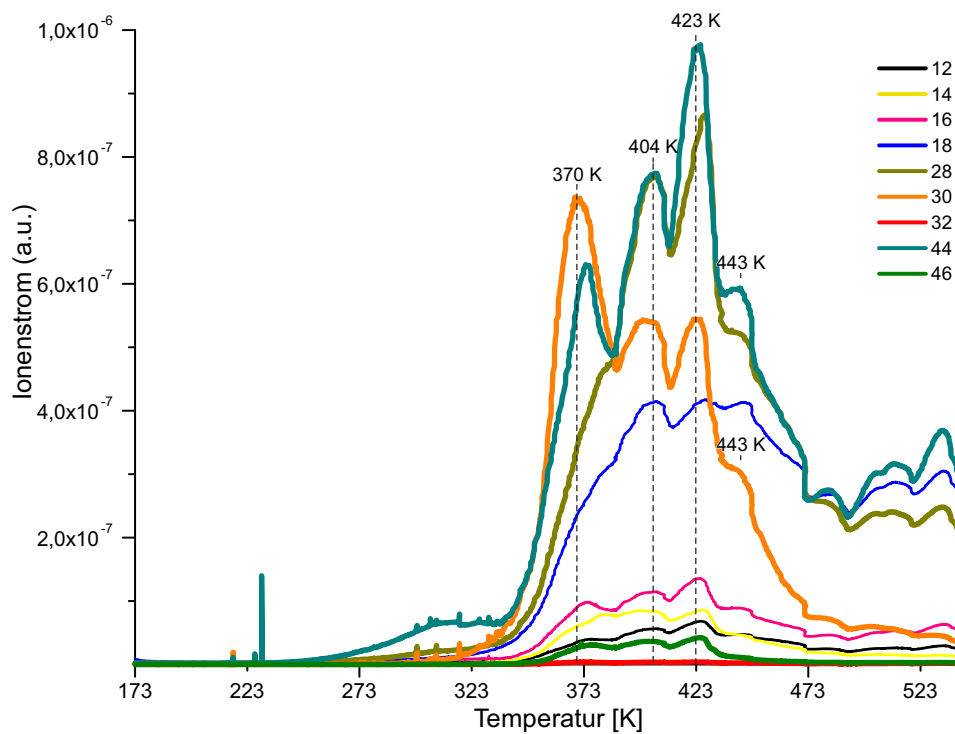
#### **A.11.5.6. Thermische Zersetzung nach dem Elektronenstrahlbeschuss**

Abbildung A.113 zeigt die temperaturabhängig aufgezeichneten Ionenintensitäten der thermisch induzierten Zersetzung und Desorption von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  nach den vorherigen strahlungsinduzierten Veränderungen. Der lineare Anstieg der Heizrampe (15K/min) weist bei der Messung einen leichten Einbruch im Bereich 404 K bis 411 K auf. Die entsprechenden Signale in diesem Bereich sind daher auf diese Unregelmäßigkeiten der Heizrampe zurückzuführen. Zudem sind im Spektrum einige Messartefakte (*Spikes*) zu erkennen, welche Unregelmäßigkeiten der sensiblen Messelektronik zuzuordnen sind. Insgesamt entspricht der Verlauf somit — im Rahmen der gegebenen Messabweichungen — den in Abschnitt 7.2 diskutierten Spektren des nicht mit dem Elektronenstrahl behandelten Precursors (weiteres siehe dort).



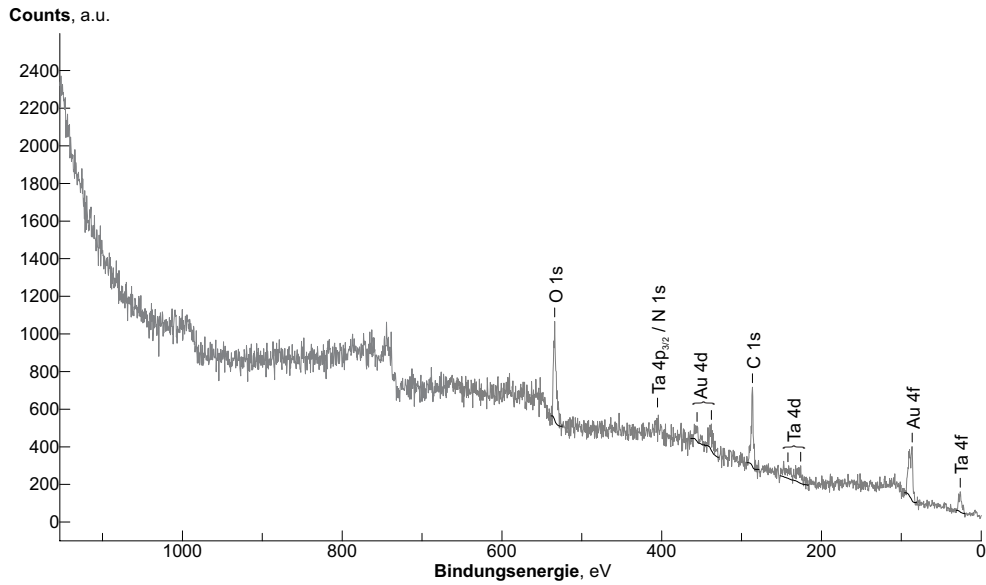
Zeit [min]	Temp. [K]	Druck [hPa]	Strahlparameter, Bemerkungen
122	297 K	$8,33 \cdot 10^{-9}$	Probe direkt LEED-Elektronenkanone positioniert, LEED eingeschaltet; Filamentstrom 2,80 A; Strahlenergie 753,5 eV; Strahlstrom $23 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (V-LEED) 1272 V; Wehnelt 0,5 V, Retarding 512 V; Schirmspannung 0,16 kV;
127	298 K	$1,05 \cdot 10^{-8}$	Filamentstrom 2,80 A; Strahlenergie 753,5 eV; Strahlstrom $23 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (V-LEED) 1272 V; Wehnelt 0,5 V, Retarding 512 V; Schirmspannung 0,16 kV;
152	—	$7,2 \cdot 10^{-9}$	Filamentstrom 2,61 A; Strahlenergie 757,5 eV; Strahlstrom $5,9 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (V-LEED) 1272 V; Wehnelt 0,5 V, Retarding 512 V; Schirmspannung 0,16 kV; -> Filamentstrom nachgeregelt
155	300 K	$1,32 \cdot 10^{-8}$	Filamentstrom 2,72 A; höhere Werte nicht direkt einstellbar, Strahlenergie bricht ein.
162	300 K	$1,03 \cdot 10^{-8}$	Filamentstrom 2,74 A; Strahlenergie 757,2 eV; Strahlstrom $21,5 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (V-LEED) 1281 V; Wehnelt 0,5 V, Retarding 514 V; Schirmspannung 0,16 kV;
192	302 K	$7,79 \cdot 10^{-9}$	Filamentstrom 2,60 A; Strahlenergie 758 eV; Strahlstrom $6,3 \mu\text{A}$ ; Fokus-Spannung (V-LEED) 1283 V; Wehnelt 0,5 V, Retarding 515 V; Schirmspannung 0,16 kV; => LEED abgeschaltet, XPS-Messung vorbereitet (Probe eingekühlt).

**Tabelle A.29.:** Ablauf des zweiten sich anschließenden Elektronenstrahlbeschußexperimentes bei Raumtemperatur (nach dem ersten etwa 2h Elektronenstrahlbeschußexperimentes bei  $T \approx 140$  K und folgender XPS-Analyse).

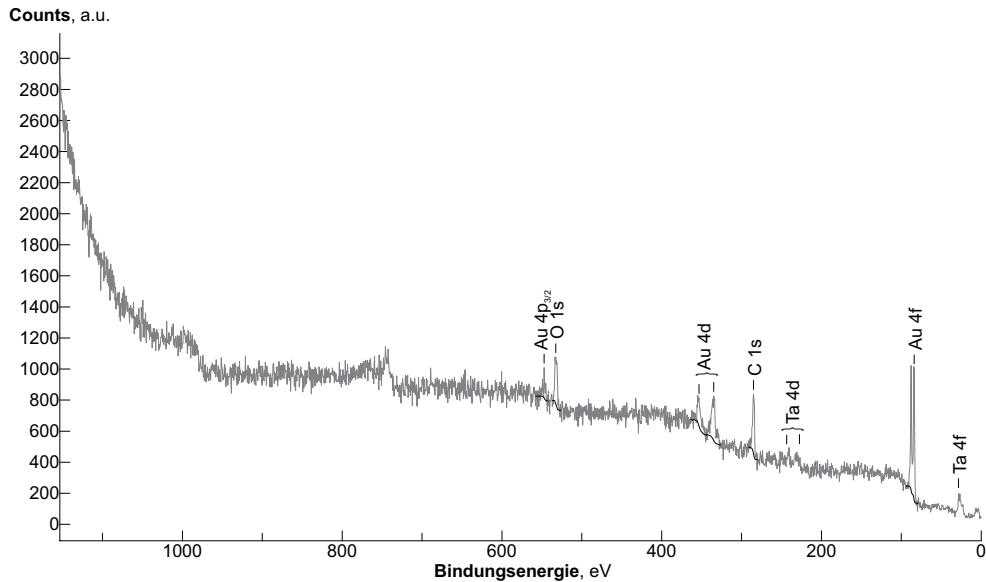


**Abbildung A.113.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der gasförmigen Produkte der temperaturprogrammierten Desorption der thermischen Zersetzung von  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  nach dem Elektronenstrahlbeschuss (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ), 46 ( $\text{NO}_2$ )).

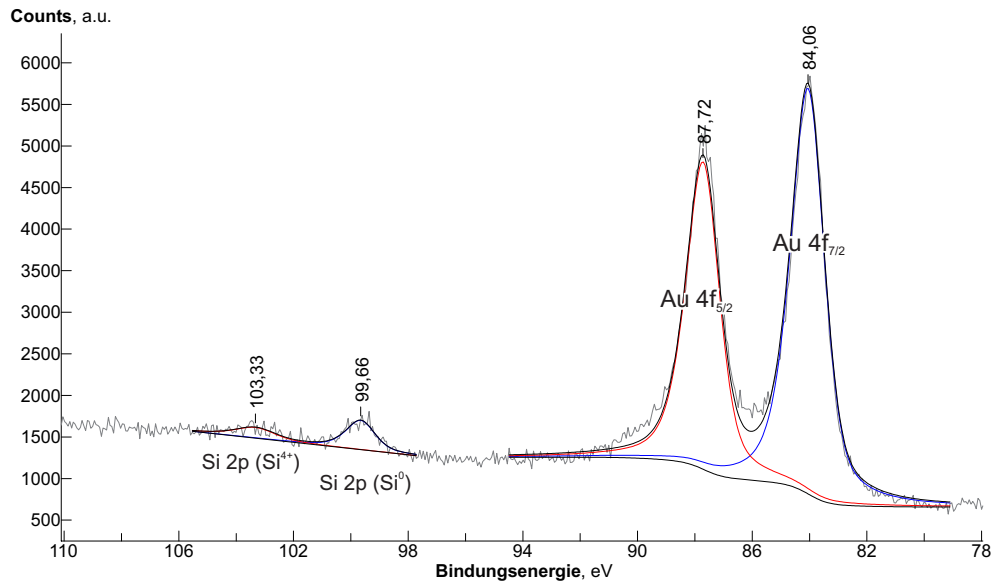
## A.11.5.7. XP-Spektren zu den Elektronenstrahlbeschussexperimenten im UHV



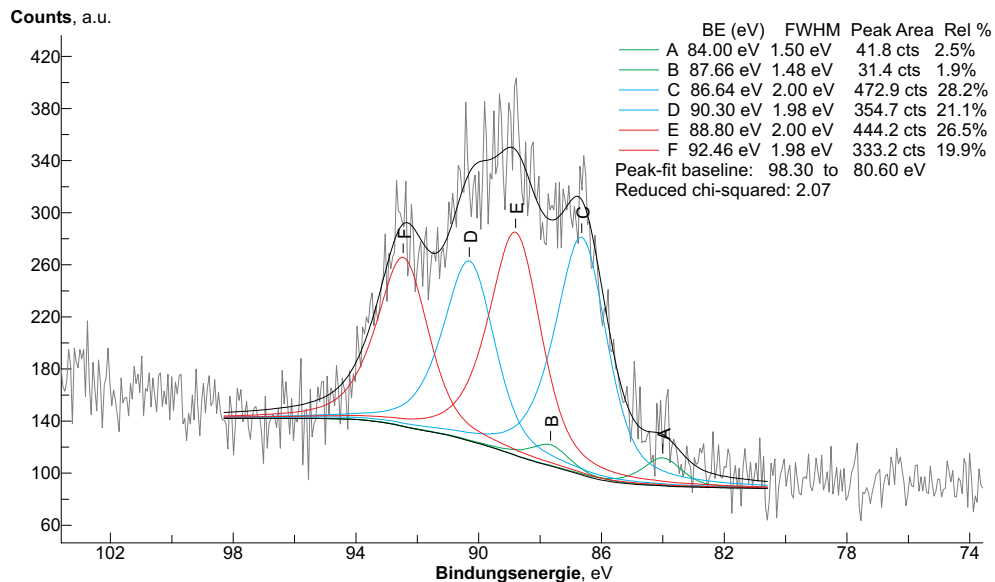
**Abbildung A.114.:** XP-Übersichtsspektrum des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach 2,1h - 2,6h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen (Schrittweite: 0,5 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



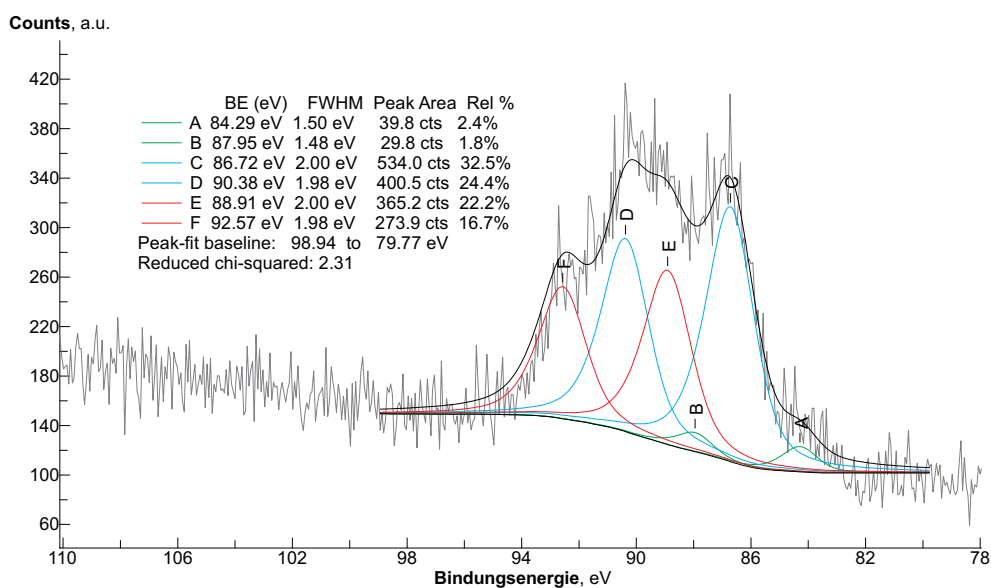
**Abbildung A.115.:** XP-Übersichtsspektrum des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach thermischer Behandlung auf 623 K, Messung bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,5 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



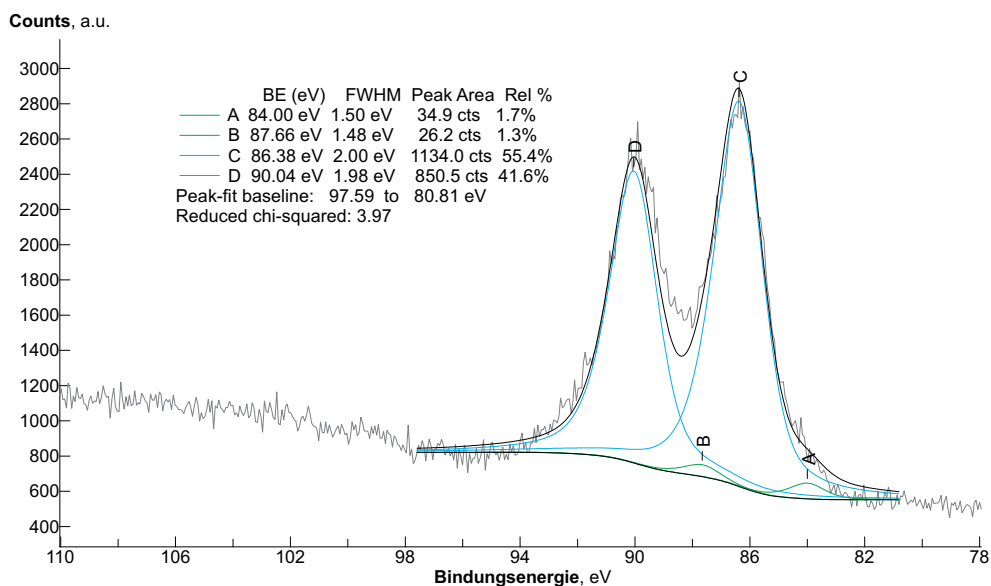
**Abbildung A.116.:** XP-Spektrum des Au 4f-/Si 2p-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach thermischer Behandlung auf 623 K, Messung bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



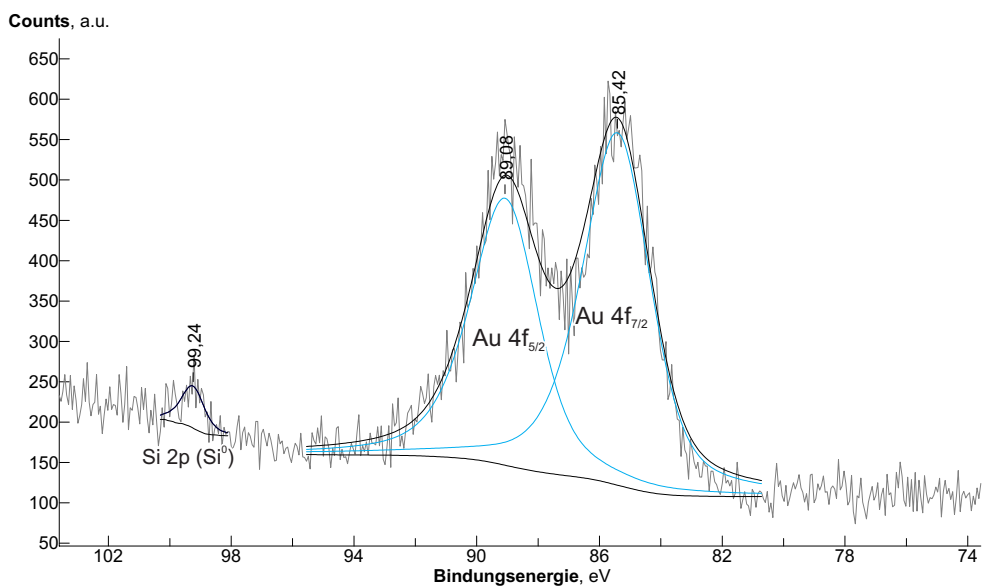
**Abbildung A.117.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach etwa 1h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



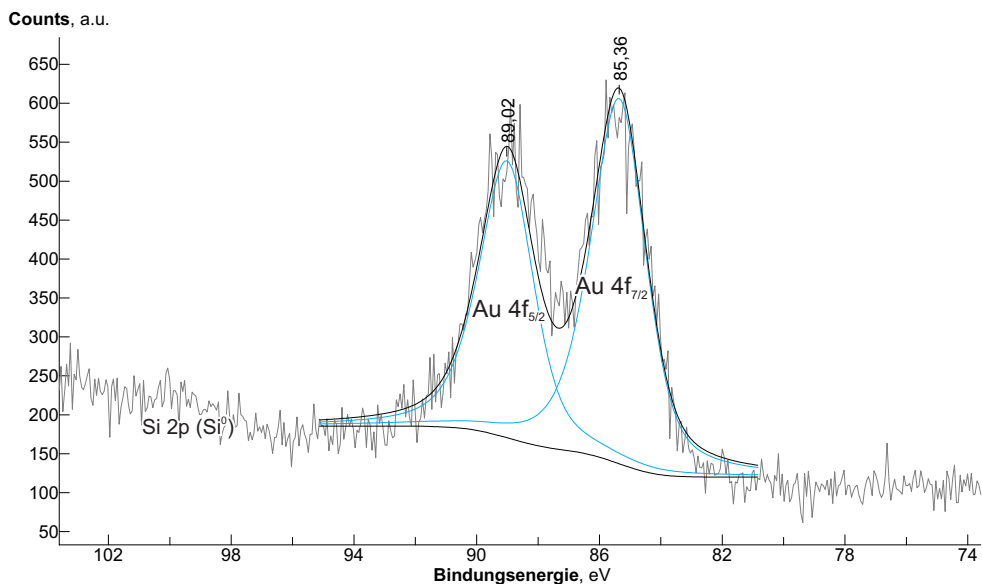
**Abbildung A.118.:** XP-Spektrum des Au 4f-/Si 2p-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach 1,6-2,1h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



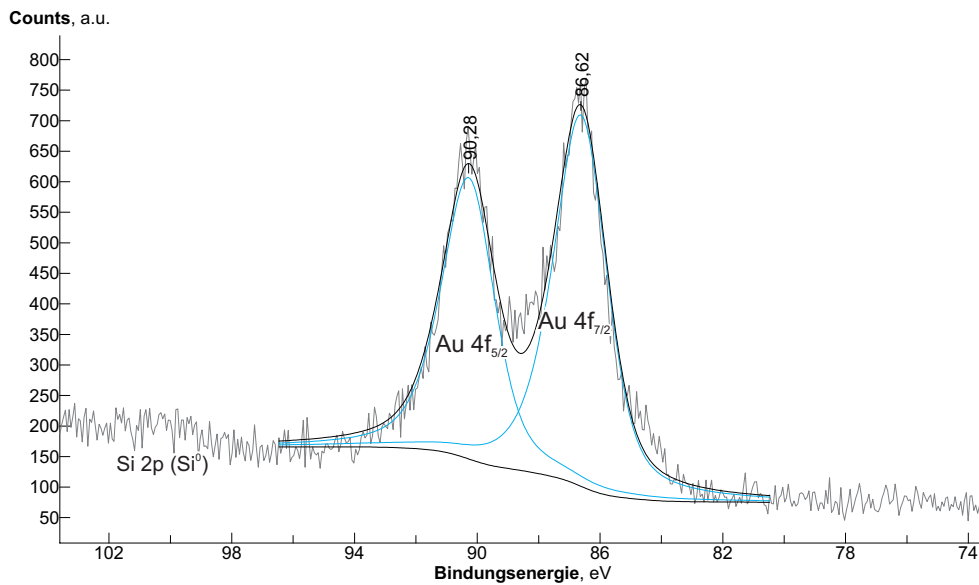
**Abbildung A.119.:** XP-Spektrum des Au 4f-/Si 2p-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach 5h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



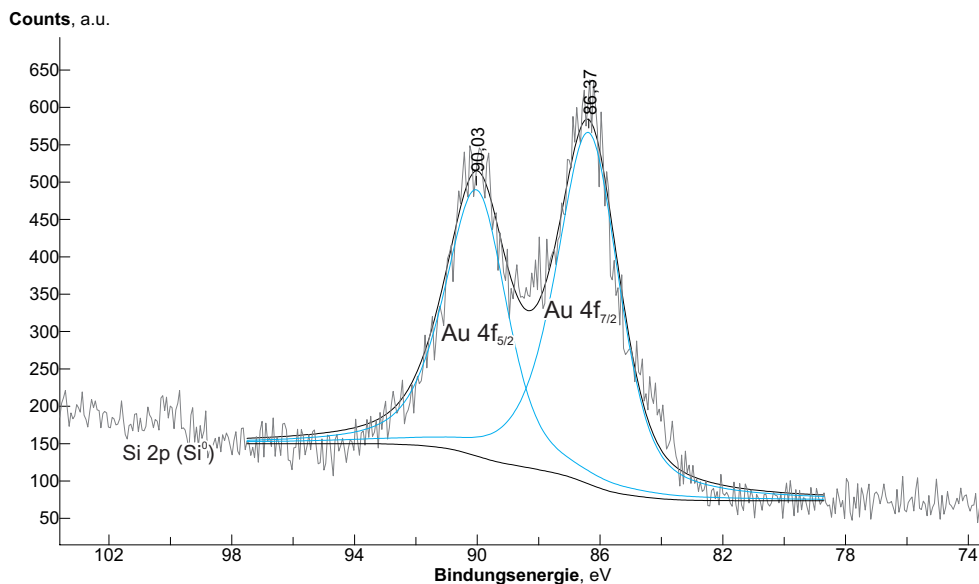
**Abbildung A.120.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach etwa 16h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



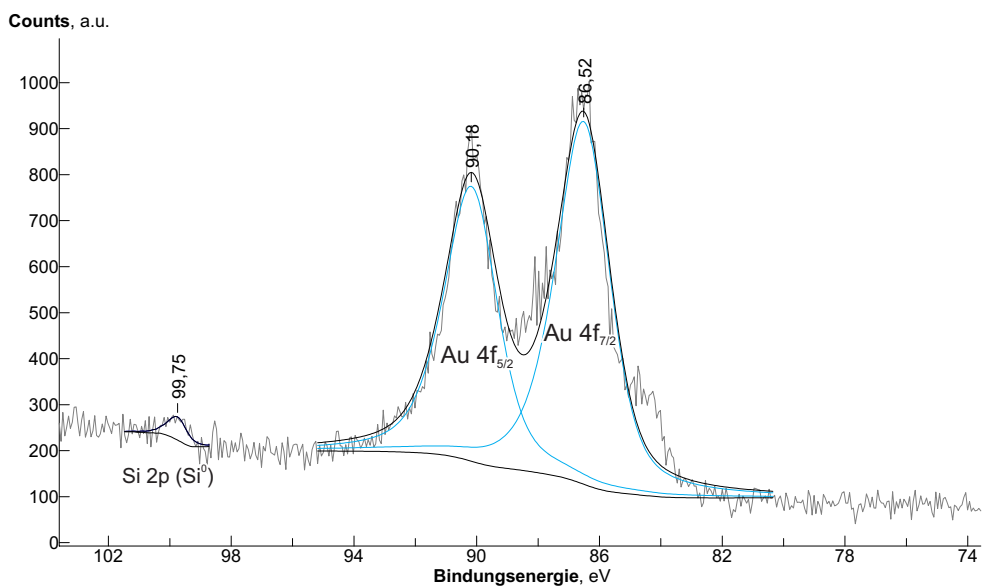
**Abbildung A.121.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach etwa 17h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



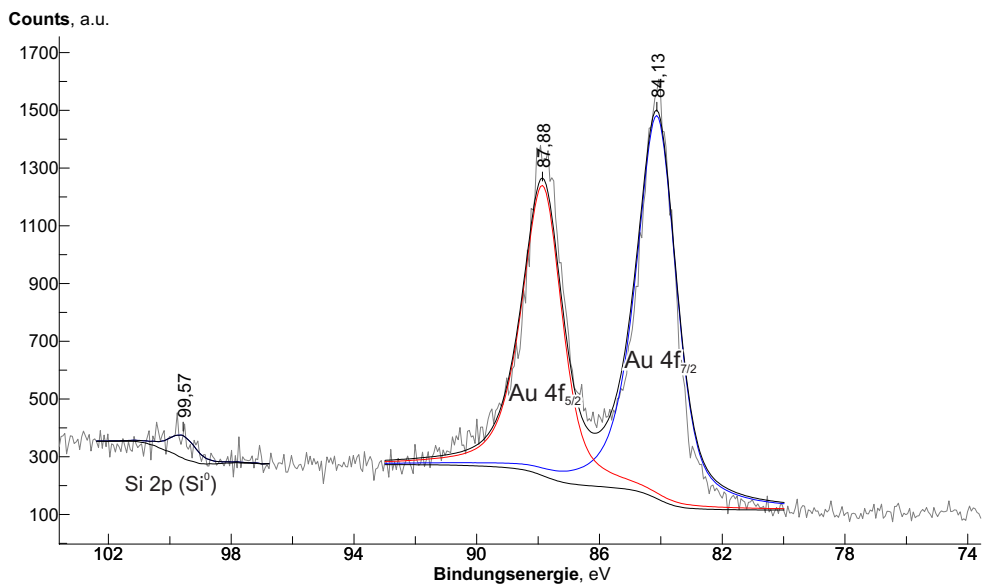
**Abbildung A.122.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach etwa 18h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen bei  $T=140\text{ K}$  (Schrittweite:  $0,06\text{ eV}$ ; Scans: 10; Dwell:  $0,1\text{ s}$ ; Passenergie:  $50\text{ eV}$ ; Messung  $T=140\text{ K}$  ohne Filamentheizung / mit flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).



**Abbildung A.123.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach etwa 19h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen und  $2\text{ h e}^-$ -Beschuss (LEED-Kanone) bei  $T=140\text{ K}$  (Schrittweite:  $0,06\text{ eV}$ ; Scans: 10; Dwell:  $0,1\text{ s}$ ; Passenergie:  $50\text{ eV}$ ; Messung  $T=140\text{ K}$  ohne Filamentheizung / mit flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).

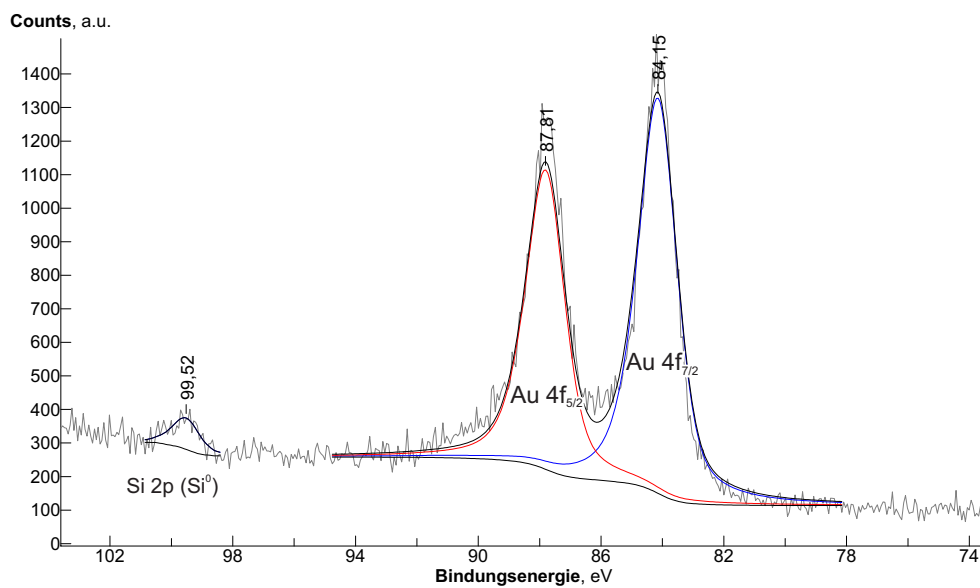


**Abbildung A.124.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach etwa 20h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen, 2h  $e^-$ -Beschuss (LEED-Kanone) bei  $T=140$  K und 1,5h  $e^-$ -Beschuss (LEED-Kanone) bei Raumtemperatur (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / bei aufgetautem Kühlfinger).

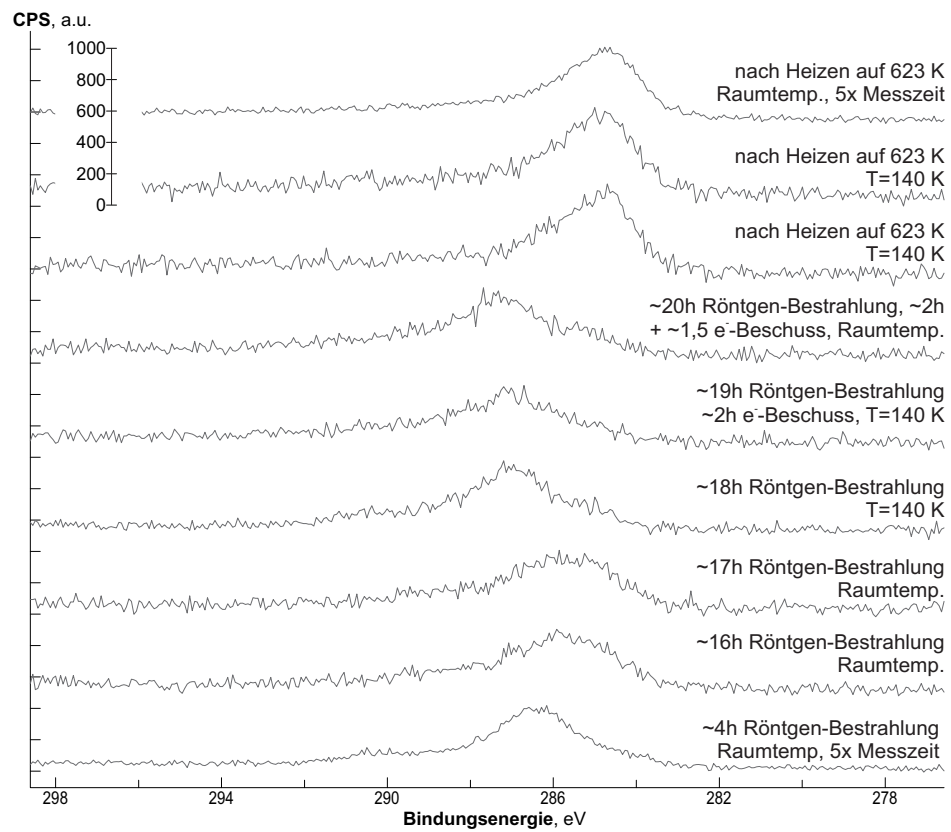


**Abbildung A.125.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach etwa 21h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen und 2h  $e^-$ -Beschuss (LEED-Kanone) bei  $T=140$  K, 1,5h  $e^-$ -Beschuss (LEED-Kanone) bei Raumtemperatur und thermischer Behandlung auf 623 K (TDS-Analyse) bei  $T=140$  K (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung  $T=140$  K ohne Filamentheizung / mit flüssigstickstoffgekühltem Kühlfinger).

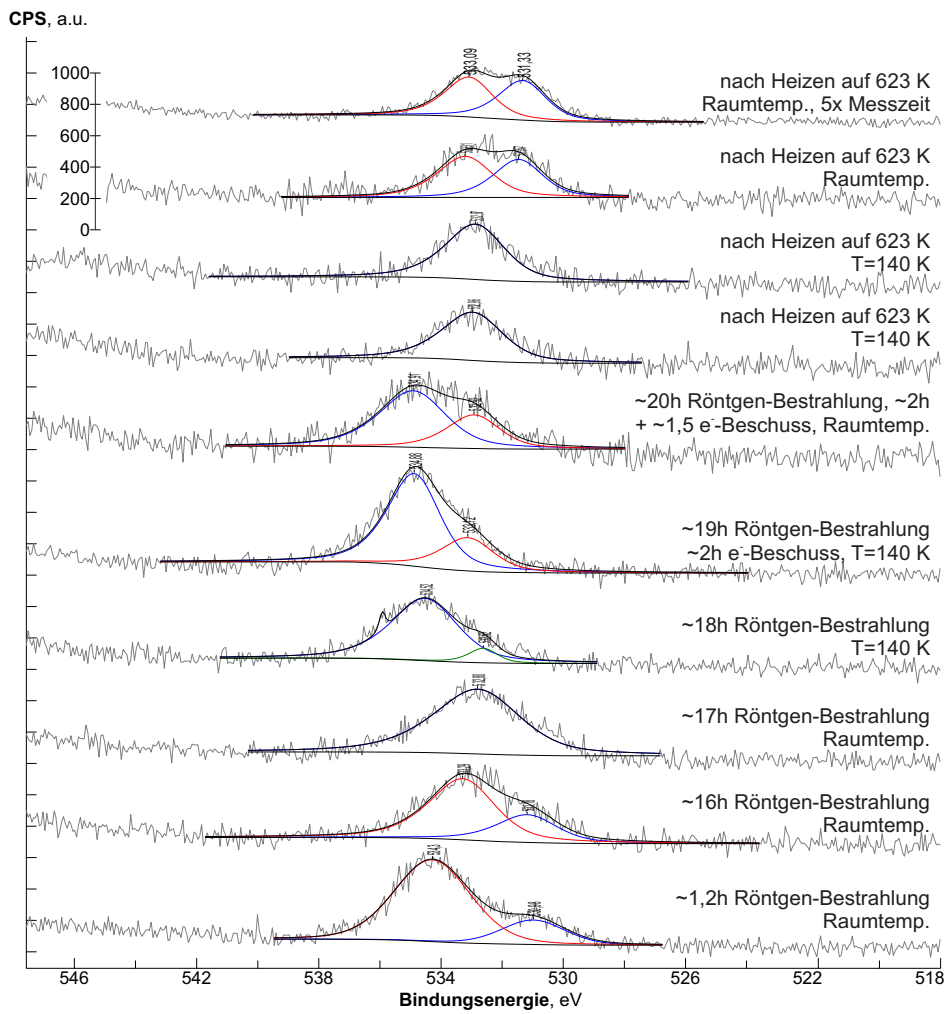




**Abbildung A.126.:** XP-Spektrum des Au 4f-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach etwa 21h Röntgen-Bestrahlung infolge der XPS-Analysen und 2h  $e^-$ -Beschuss (LEED-Kanone) bei  $T=140$  K,  $1,5\text{h } e^-$ -Beschuss (LEED-Kanone) bei Raumtemperatur und thermischer Behandlung auf 623 K (TDS-Analyse) direkt nach auftauen des Kühlfingers (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messung bei Raumtemperatur ohne Filamentheizung / bei aufgetautem Kühlfinger).



**Abbildung A.127.:** XP-Spektren des C 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10 bzw. 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messungen ohne Filamentheizung).



**Abbildung A.128.:** XP-Spektren des O 1s-Bereiches des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors (Schrittweite: 0,06 eV; Scans: 10 bzw. 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV; Messungen ohne Filamentheizung).

## A.12. Zu den EBiD-Experimenten mit den Tetranitratourat-Precursoren

### A.12.1. C-Verunreinigungen der $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursorlösungen

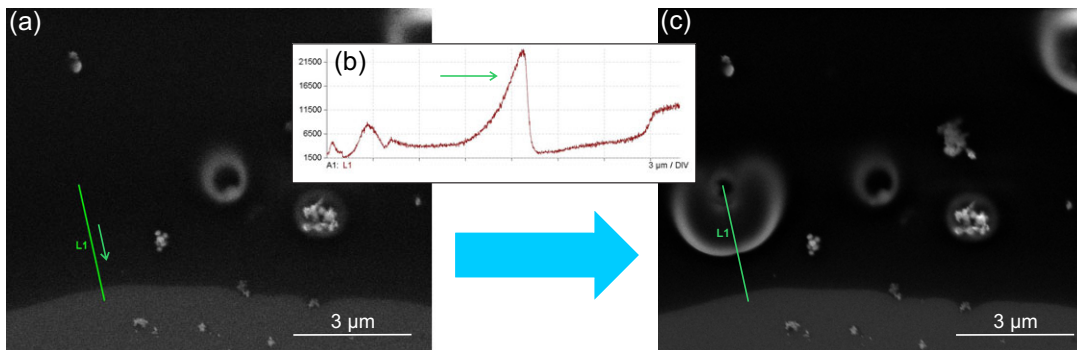
Bei verschiedenen weiteren Untersuchungen des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  zeigte sich, dass nicht immer definierte Abscheidungen erzeugt werden konnten. Unter anderem wurden bei den REM-Experimenten stattdessen in einem größeren Bereich Reaktionen in der Oberfläche hervorgerufen (vgl. Abb. A.129). Ein Abspülen des Precursors nach den Abscheideexperimenten im REM war in dem Fall ebenfalls nicht mehr möglich. Stattdessen wurde eine bräunliche, harzige Substanz auf der Oberfläche gebildet, welche sich weder durch Wasser noch verd.  $\text{HNO}_3$  entfernen ließ (vgl. Abb. A.130).

Visuell waren dagegen vor der Zersetzung keine signifikanten Unterschiede gegeben, die thermische Zersetzung führte dagegen zu einem dunklen Rückstand. In Abb. A.131 sind entsprechende Fotos nach der Probenmontage im UHV (a) bzw. nach der thermischen Behandlung bis 623 K (b) gegeben. EDX-Analysen wiesen auf einen erhöhten Kohlenstoffanteil hin. Dies konnten auch XPS-Analysen bestätigen (siehe Abb. A.132): Der Hauptbestandteil dieses Precursors war Kohlenstoff.

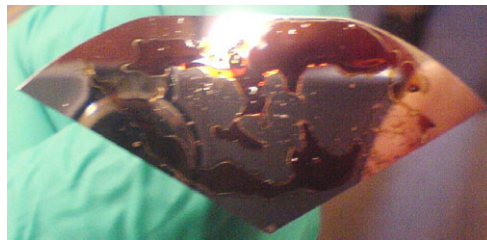
Da in vorherigen Experimenten im REM keine derartig hohen Kohlenstoffanteile beobachtet wurden, ist der Precursor offensichtlich verunreinigt worden. Die Verunreinigung konnte dabei in einem Fall auf das Stopfen-Schliffett des Glaskolbens, in welchem der Precursor aufbewahrt wurde, zurückgeführt werden. In anderen Fällen wurde offenbar bereits während der Reaktion zum Precursor Schliffett im  $\text{N}_2\text{O}_5$  gelöst. In späteren Synthesen wurden daher fluoridierte, chemisch stabilere Schliffette (Teflon-Schliffett) sowie die schon in Abb. 5.21 gezeigten Glasampullen bei Einsatz des  $\text{N}_2\text{O}_5$  verwendet.

Da eine flüssige Precursorlösung aufgetropft werden konnte, welche erst nach dem Abdampfen des Lösemittels ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) fest (kristallin) wurde, scheint das Stopfen-Schliffett im  $\text{N}_2\text{O}_5$  gelöst zu sein, möglicherweise hat es mit diesem reagiert. In den XPS-Messungen wird zudem kaum Gold (<0,05 at.% Anteil) beobachtet. Damit ist der Anteil der Kohlenstoff-Verunreinigung im Vergleich zum Gold-Precursor sehr hoch. Die dennoch nicht unerheblichen Stickoxid-Anteile im XP-Spektrum vor der thermischen Behandlung (vgl. Abb. A.132a) resultieren damit möglicherweise aus dem mit Lösemittel  $\text{N}_2\text{O}_5$  reagierten Schliffett.

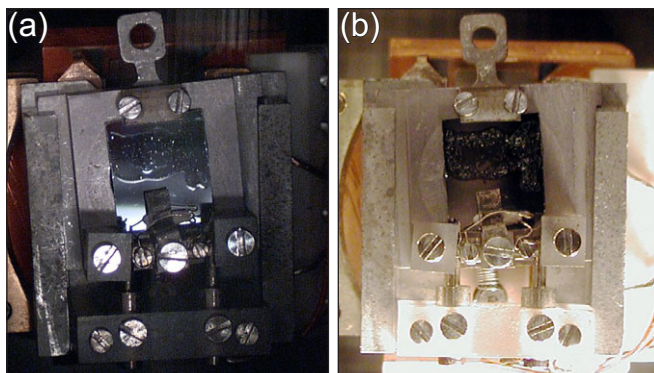
Die Reinheit entsprechender Precursorverbindungen ist für die Abscheide-Fähigkeit der Precursoren somit von elementarer Bedeutung. Vor allem im Hinblick auf die Aggressivität des  $\text{N}_2\text{O}_5$  müssen geeignete Materialien eingesetzt werden.



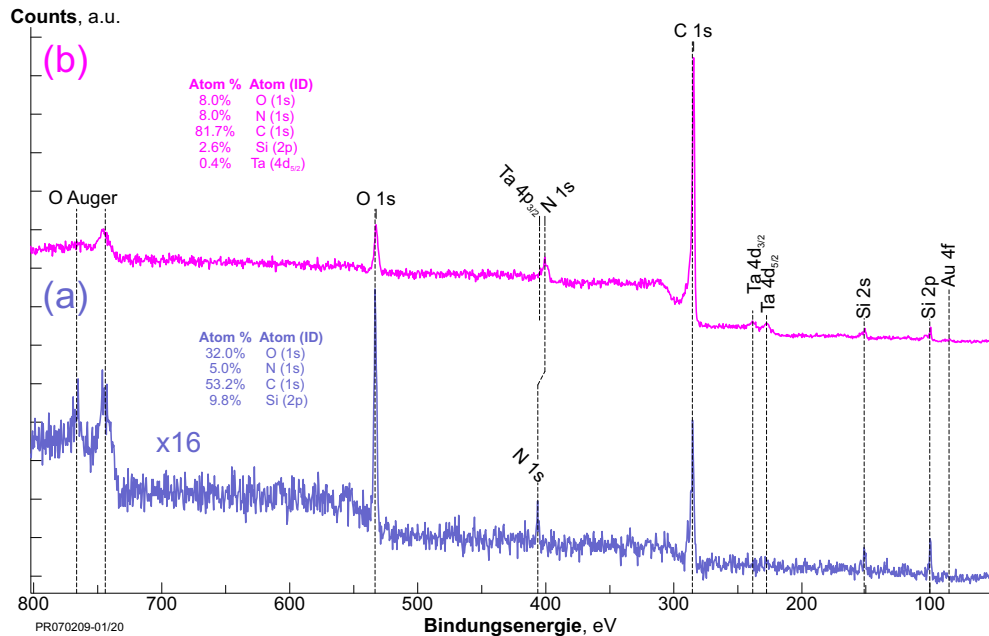
**Abbildung A.129.:** (a) REM-Bild vor der Linienabscheidung L1. (b) Signal-Intensität (*Counts*) während des Abfahrens der Linie L1. (c) Ergebnis nach Abfahren der Linie L1 mit dem Elektronenstrahl: Es wurde keine Linienabscheidung gebildet, sondern eine Art *Krater*-förmige Struktur, mit dem Ursprung am Anfang der Linie L1. Das Profil (b) entstand während des Abfahrens und zeigt, dass die Kraterstruktur schnell ausgebildet wurde. (Experimentelle Daten [215])



**Abbildung A.130.:** Si-Wafer mit Precursor nach dem Spülvorgang mit  $\text{HNO}_3$ .



**Abbildung A.131.:** Fotos des untersuchten *DropCasts* des Nitrilium-Tetranitratoaurat-Precursor im UHV (a) vor der thermischen Behandlung und (b) nach thermischer Behandlung bis 623 K.



**Abbildung A.132.:** XP-Übersichtsspektren des verunreinigten Nitylium-Tetranitratourat-Precursor (a) vor der thermischen Behandlung (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 3; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV) und (b) nach thermischer Behandlung bis >623 K (Schrittweite: 0,49 eV; Scans: 50; Dwell: 0,1 s; Passenergie: 50 eV).

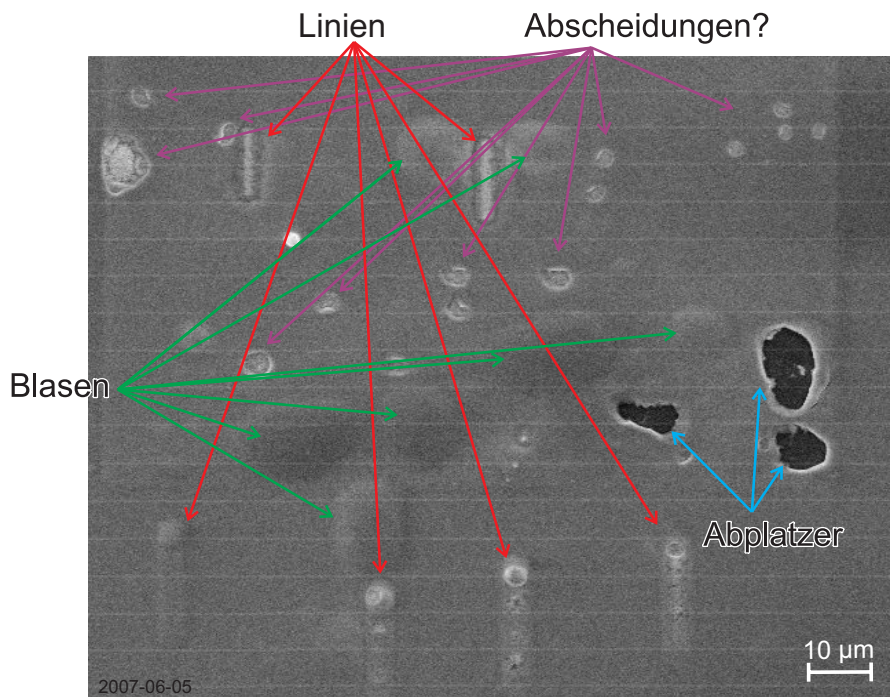
Das Spektrum a (blau) vor dem Heizen wurde mit  $\frac{3}{50} \approx \frac{1}{16}$  der Scandauer von b (magenta) aufgenommen und ist daher entsprechend vergrößert dargestellt (mit entsprechend geringerem Signal/Rausch-Verhältnis). Vergleicht man die beiden Spektren (a, blau) und (b, magenta), so fällt zunächst das deutlich intensivere Signal des O 1s (~532 eV) vor dem Heizen (a) und das deutlich intensivere C 1s-Signal (~285 eV) nach dem Heizen (b) auf. Vor dem Heizen (a) wird zudem ein relativ scharfes Signal bei 406,5 eV beobachtet. Nach dem Heizen (b) wird dagegen ein breiteres Signal bei etwa 400 eV beobachtet. Des Weiteren werden in Spektrum (b) mehrere Tantal-Signale (~227 eV, ~239 eV) aufgelöst, während im Spektrum (a) vor dem Heizen keine Tantal-Signale beobachtet werden. Das Signal bei 406,5 eV im Spektrum (a) vor dem Heizen wird daher Stickstoff (N 1s) zugeordnet, und das Signal im Spektrum (b) bei etwa 400 eV sowohl dem Ta 4p<sub>3/2</sub>-Signal als auch dem Stickstoff N 1s-Signal. Unter Berücksichtigung der Signalintensitäten und Sensitivitätsfaktoren der weiteren beobachteten Tantal-Signale bei ~227 eV und ~239 eV kann das Ta:N-Verhältnis an der Signalfäche des Signals bei ~400 eV mit 20:80 abgeschätzt werden. Damit ergeben sich die in der Abbildung angegebenen Atom%-Verhältnisse. Vor dem Heizen lag das Atomverhältnis C:O:N damit bei etwa 10:6:1, nach dem Heizen bei etwa 10:1:1.

### A.12.2. Luftempfindlichkeit und Versprödung der $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Beschichtungen (Alterung)

Abb. A.133 zeigt das Ergebnis von Abscheideexperimenten im REM an einer durch Lufteinfluss gealterten Probe des  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Bereits bei der Auftragung der Precursorlösung unter Stickstoff-Spülung (unter Freisetzung nitroser Gase) waren nach kurzer Zeit leichte Braunverfärbungen des kristallinen Precursors auf der Oberfläche erkennbar.

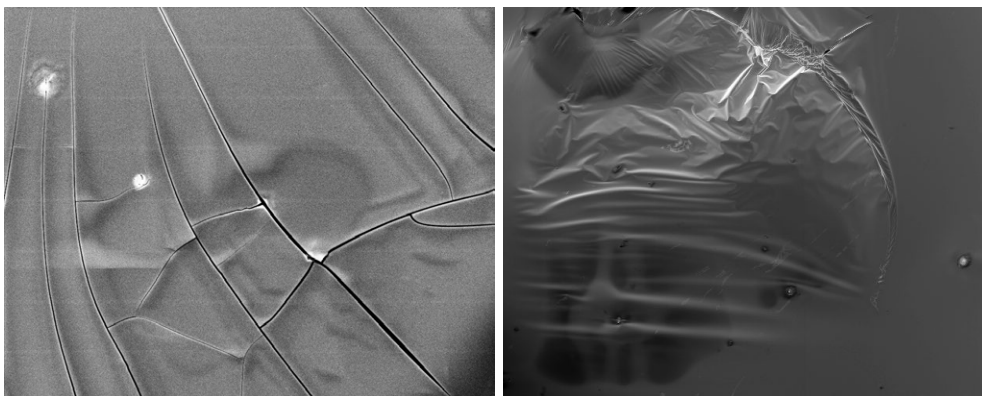
Die entsprechenden Bereiche der Linienabscheideversuche (*Linescans*) sind grün markiert. Die Linienabscheidungen erfolgten von oben nach unten mit unterschiedlichen Parametern des Elektronenstrahls. Die „Blasen“ entstanden infolge der Vergrößerung des Elektronenstrahlflecks und konnten reproduzierbar erzeugt werden. Durch längeren Elektronenstrahlbeschuss mit einem größeren Elektronenstrahlfleck konnten die „Abplatzer“ (vgl. Abb. A.133) erzeugt werden. Die Linienabscheidungen selbst zeigen ein deutlich unterschiedliches Bild zu den zuvor aus dem Precursor erzeugten Linien (vgl. Abschnitt 8.1). Insgesamt konnten keine vergleichbaren Linien zu den vorherigen Experimenten erzeugt werden. EDX-Analysen in den flächigen Bereichen, in denen Abscheidungen möglich waren, zeigen, dass die Zusammensetzung relativ homogen erscheint und im Mittel eine relative Zusammensetzung von etwa 27 gew.% Au, 27 gew.% O, 7 gew.% Si und 34 gew.% N gegeben ist.

Bei den weiteren Experimenten im REM konnte zudem eine Art Versprödung der Oberflächen



**Abbildung A.133.:** Versuche von Linien- und Punktabscheidung, sowie flächigen Belichtungen an durch Lufteinfluss gealterten  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursoren. (Experimentelle Daten [215])





**Abbildung A.134.:** Ergebnisse weiterer Experimente mit gealtertem  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor nach Betrachtung im REM: links – Trockenrisse; rechts – Blasenbildung. (Experimentelle Daten [215])

infolge der Betrachtung im REM beobachtet werden, bis hin zu einer Blasenbildung und Ablösungen der Precursoroberfläche (vgl. Abb. A.134). Ergänzende Experimente zeigten, dass diese Versprödung und Rissbildung auch ohne den Einfluss des Elektronenstrahls durch die Lagerung im Vakuum eintritt und scheinbar auch mit der Schichtdicke zusammenhängt.

#### Fazit

Insgesamt ist festzustellen, dass zumindest teilweise Linienabscheidungen mit dem durch Luft einfluss gealterten Precursor möglich waren. Es wurden jedoch keine vergleichbaren Ergebnisse zu den vorherigen Abscheideexperimenten (vgl. Abschnitt 8.1) erzielt. Es deutet sich somit eine schnelle Alterung des Precursors in der nicht optimalen,  $\text{N}_2$ -gespülten Präparationsbox aufgrund der hohen Reaktivität der Precursoren mit Luft an. Ebenfalls führt die hohe Reaktivität zu einem Transferproblem ins REM. Bereits kurzer Luftkontakt führt zu einer Zersetzung des Precursors zu einer bräunlichen Substanz (mglw. Goldoxide). Entsprechende Oberflächen lassen sich im REM nicht mehr definiert mit dem Elektronenstrahl belichten. Dickere Precursor-schichten scheinen zudem einer Art „Trocknung“ im Vakuum zu unterliegen, was zu einer Art Trockenrissbildung und Blasenbildung führt. Dieses wird durch den Elektronenstrahlbeschuss beschleunigt.

Die Alterung und Luftempfindlichkeit des Precursors ist somit ein wichtiger Faktor für die Abscheidung von definierten Strukturen im REM. Luftkontakt muss daher weitgehend ausgeschlossen werden. Für den Transport wurden daher geeignete Gefäße konstruiert, die einen ausreichenden Schutz vor Luftkontakt gewähren (siehe Abschnitt 3.2.2.2, Abb. 3.13).

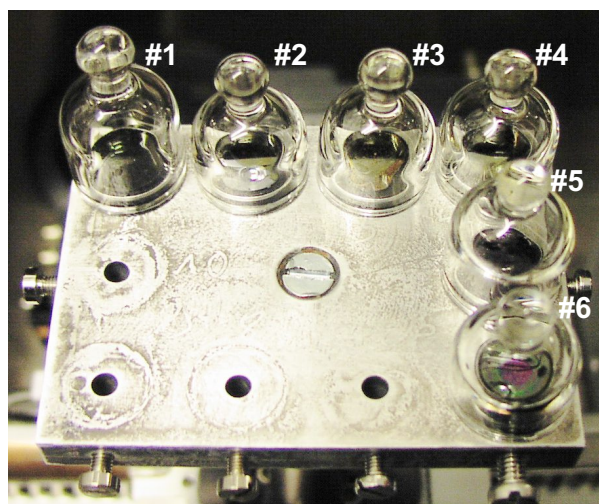
Zudem scheint die Schichtdicke eine Rolle zu spielen. Daher wurden in weiteren Experimenten versucht, möglichst dünne Precursor-Schichten zu erzeugen (weiteres siehe bspw. Kapitel 8.2).



### A.12.3. Weitergehende Experimente zur Abscheidungen an dickeren $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursorfilmen

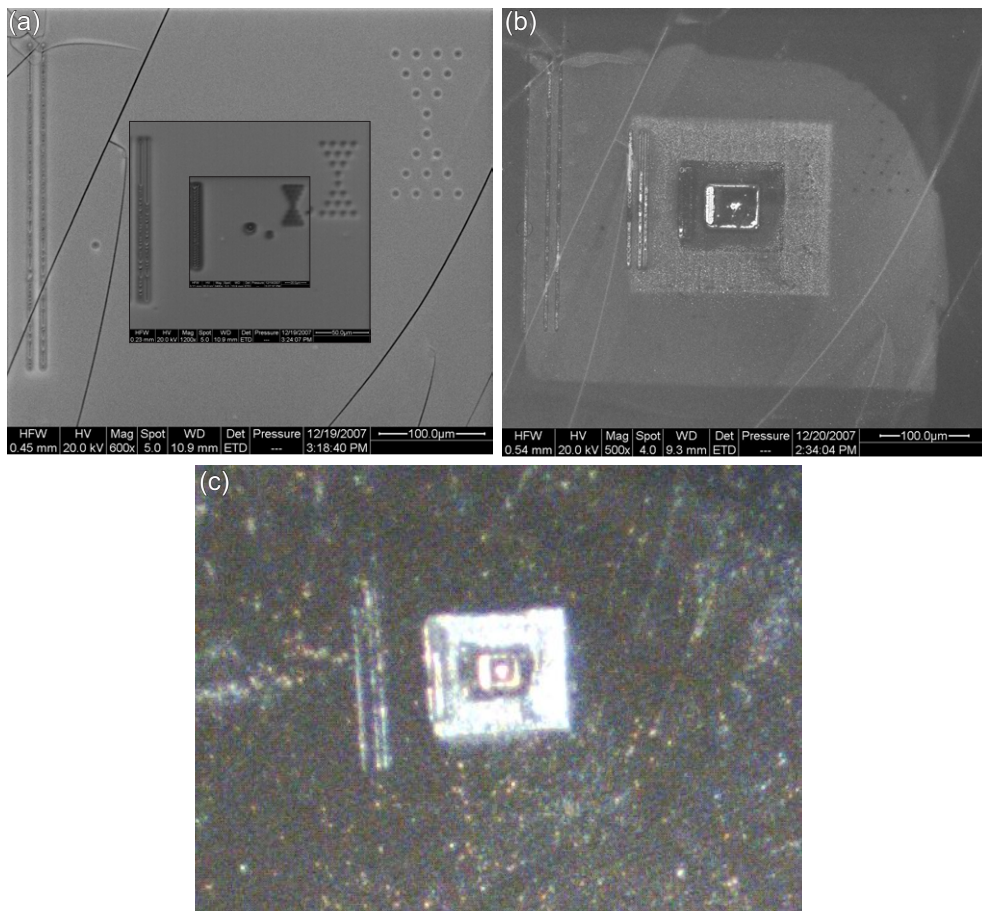
Abb. A.135 zeigt die mit dem  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor beschichteten Si-Wafer unter den Transportkuppeln. Die Tabelle in Abb. A.135 gibt die *Spincoating*-Parameter und den visuellen Eindruck nach der *Spincoating*-Beschichtung, sowie eine Kurzzusammenfassung der Ergebnisse der selektiven Elektronenstrahlabscheidung im REM bzw. der finalen Strukturen nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit konz. Salpetersäure. Wie ebenfalls bereits in Abschnitt 8.2 festgestellt, erwiesen sich die nach dem *Spincoating* bunt-schillernden und gleichmäßig dünn erscheinenden Precursorbeschichtungen als am besten geeignet. Die visuell gold-kristallin und dicker erscheinenden Precursorbeschichtungen zeigten dagegen schlechtere Ergebnisse, vor allem nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors.

Abb. A.136 stellt zunächst kurz die Ergebnisse der Abscheideexperimente mit der Probe#2 dar. Wie bereits in der Tabelle in Abb. A.135 zusammengefasst, wurde beim Auftragen des



Probe #	Menge [µl]	Precursor-Auftrag	Spincoating	Aussehen nach Spin-Coating (Farbe / Struktur)	Selektive Abscheidung	Finale Struktur nach Abwaschen
1	10	Tropfen auf Wafermitte	sofort max. Drehzahl	schillernd wie Ölfilm	Schwach sichtbar, klare Strukturen	Gut, wenig abgelöst
2	5	Tropfen auf Wafermitte	langsamer Hochlauf mit Stufe bei mittlerer Drehzahl	goldbraun-kristallin, körnig, rissig	Deutlich, unsauber	Grob, leicht ablösbar
3	10	Tropfen mit Pipette verteilt	langsamer Hochlauf mit Stufe bei mittlerer Drehzahl	goldbraun-kristallin, körnig, rissig	Deutlich, unsauber	Grob, leicht ablösbar
4	5	Tropfen mit Pipette verteilt	langsamer Hochlauf mit Stufe bei mittlerer Drehzahl	goldbraun-kristallin, körnig, rissig	Deutlich, unsauber	Grob, leicht ablösbar
5	10	Tropfen mit Pipette verteilt	langsamer Hochlauf mit Stufe bei mittlerer Drehzahl	goldbraun-kristallin, körnig, rissig	Deutlich, unsauber	Grob, leicht ablösbar
6	10	Tropfen mit Pipette verteilt	sofort max. Drehzahl	schillernd wie Ölfilm, im REM teilweise rissig	Schwach sichtbar	Nur zum Teil, dort gut

**Abbildung A.135.:** Probenhalter mit  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor-beschichteten Si-Wafern unter Transportkuppeln (Probennummerierung von links oben im Uhrzeigersinn) sowie Parameter der Precursorbeschichtung und Kurzzusammenfassung der Ergebnisse der selektiven Elektronenstrahlabscheidung im REM bzw. der finalen Struktur nach dem Abwaschen des unreaktierten Precursors durch  $\text{HNO}_3$ -Spülen.



**Abbildung A.136.:** Mikroskopische Abbildungen der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung der Probe #2 (Experimentelle Daten [215]):

- (a) REM-Abbildungen (SE-Signal) direkt nach der Abscheidung im REM (vor dem Spülen).
- (b) REM-Abbildung (SE-Signal) nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$ .
- (c) Lichtmikroskopische Abbildung nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit  $\text{HNO}_3$ .

Precursors bei dieser Probe die Geschwindigkeit des *Spincoaters* nach der Tropfendosierung ( $5 \mu\text{l}$ ) zunächst langsam gesteigert, bei mittlerer Drehzahl kurz abgewartet (einige Sekunden) und anschließend wurden Reste bei höchster Drehzahl abgeschleudert. Anhand von Abb. A.135 ist das Aussehen der Oberfläche nach dem *Spincoating* nur schwer zu erkennen. Eine visuell vergleichbar erscheinende  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursorschicht (körniger, goldbrauner kristalliner Schicht) zeigt bspw. Abb. A.137 links. Zudem sind bereits im Ausgangszustand im REM (vgl. Abb. A.136a) Risse in der Precursorschicht zu erkennen. Ähnliche Risse wurden auch bei vorherigen Experimenten bei dickeren Precursor-Schichten beobachtet (Trockenrisse, vgl. Abschnitt A.12.2 und 8.2).

In Abb. 8.8 sind die Parameter und Anordnung der mit dem Elektronenstrahl im REM erzeugten definierten Linien- und Punktabscheidungen dargestellt. Direkt nach dem Abrastern dieser Strukturen sind diese Abscheidungen deutlich in Form dunklerer Stellen in der SE-Signal-



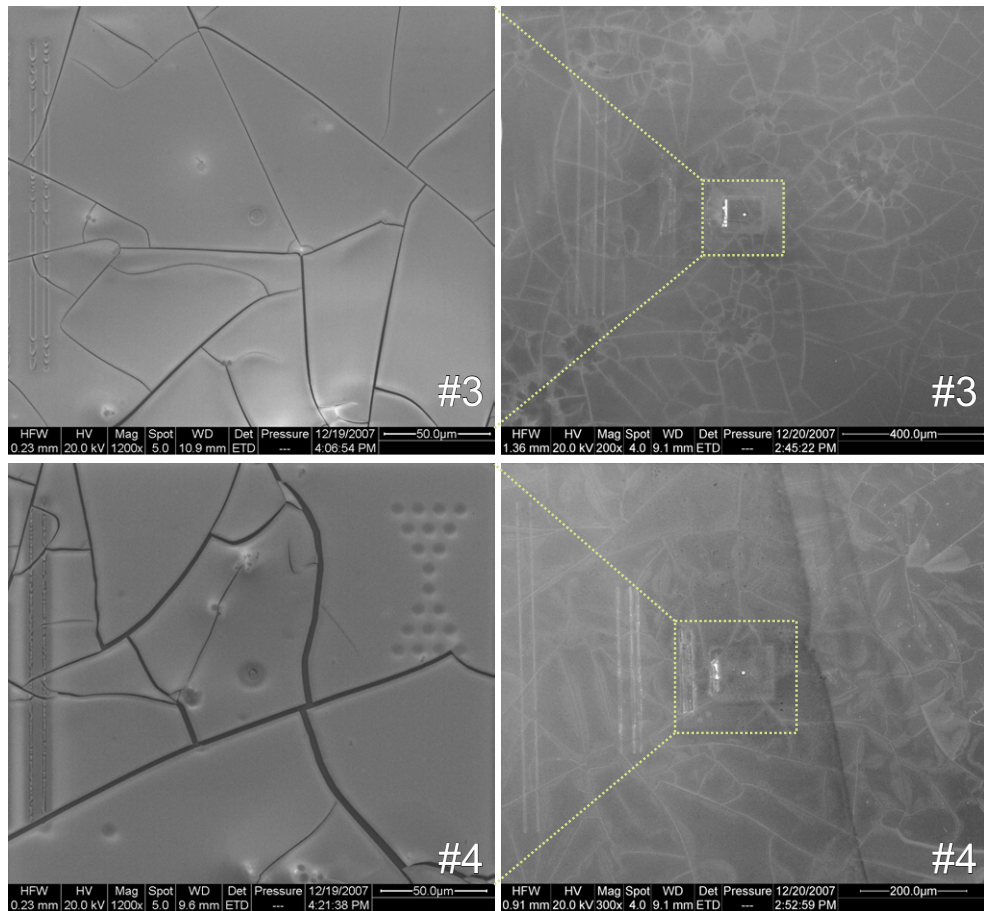
**Abbildung A.137.:** *Spincoating*-Resultate der unterschiedlichen Ansätze für die REM-Untersuchungen mit hoher Schichtdicke. Links:  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor, mitte:  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Lösung, rechts:  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor.

Abbildung des REM sichtbar (vgl. Abb. A.136a). Nach dem Abspülen mit  $\text{HNO}_3$  sind die goldenen Strukturen sowohl lichtmikroskopisch (Abb. A.136c) als auch in der REM-Abbildung (Abb. A.136b) zu erkennen. Neben den Linienabscheidungen sind zudem sehr deutliche rechteckige Abscheidungen infolge der Betrachtung mit dem Elektronenstrahl im REM zu beobachten. Außerdem ist erkennbar, dass die Linien- und Punktstrukturen durch das Spülen bereits teilweise abgelöst sind. Nachfolgende Kratztests zeigten, dass die Strukturen leicht von der Oberfläche abzulösen waren.

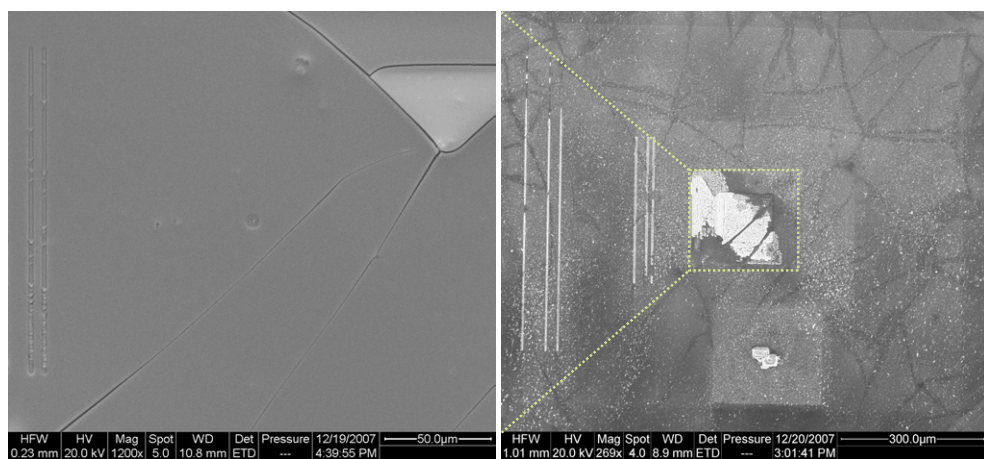
Die nach dem *Spincoating* visuell ähnlich zu Probe #2 erscheinenden Proben #3, #4 und #5 (vgl. Tabelle in Abb. A.135) zeigten ebenfalls sehr ähnliche Ergebnisse bei den Abscheideexperimenten (vgl. Abb. A.138: REM-Aufnahmen direkt nach der Abscheidung der Linien sowie nach dem Spülen mit  $\text{HNO}_3$  der Proben #3 und #4 und Zusammenfassung nach der Tabelle in Abb. A.135), so dass sich eine weitere Diskussion dieser Proben an dieser Stelle erübrigt.

Die im Vergleich zu den Proben #2 bis #5 bereits visuell leicht unterschiedlich erscheinende Probe #6 (schillernd wie Ölfilm) zeigt auch bei der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung ein vergleichsweise leicht unterschiedliches Ergebnis (vgl. Abb. A.139). Direkt im Anschluss an die Abscheidung im REM (vor dem Spülen) sind die erzeugten Strukturen nur schwach sichtbar (vgl. Linienabscheidungen Abb. A.139 links). Zudem sind die erzeugten Linienabscheidungen nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors im Vergleich zu den Proben #2 bis #5 deutlich besser erhalten geblieben. Offensichtlich hat somit die Schichtdicke der Precursorschicht einen erheblichen Einfluss auf die Anbindung der abgeschiedenen Gold-Strukturen an die Substratoberfläche. Die Ergebnisse des visuell dünn erscheinenden Films (Probe #1) sind in Kapitel 8.3 diskutiert.





**Abbildung A.138.:** REM-Abbildungen (SE-Signal) der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung der Proben #3 und #4 direkt nach der Abscheidung (links) sowie nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit HNO<sub>3</sub> (rechts). (Experimentelle Daten [215])



**Abbildung A.139.:** REM-Abbildungen (SE-Signal) der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung der Probe #6 direkt nach der Abscheidung (links) und nach dem Abspülen des unreaktierten Precursors mit HNO<sub>3</sub> (rechts). (Experimentelle Daten [215])

### **A.13. Plasma-Zersetzung des NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]**

Neben den bereits diskutierten Zersetzungsverfahren der Precursoren wurde ebenfalls die Möglichkeit geprüft, ob eine Plasmabehandlung zu einer Zersetzung führt. Dies ist unter anderem im Hinblick auf die im des AK Fatikow in der Entwicklung stehende miniaturisierte Plasmakanone zur Mikro- und Nanstrukturierung [215] von Bedeutung.

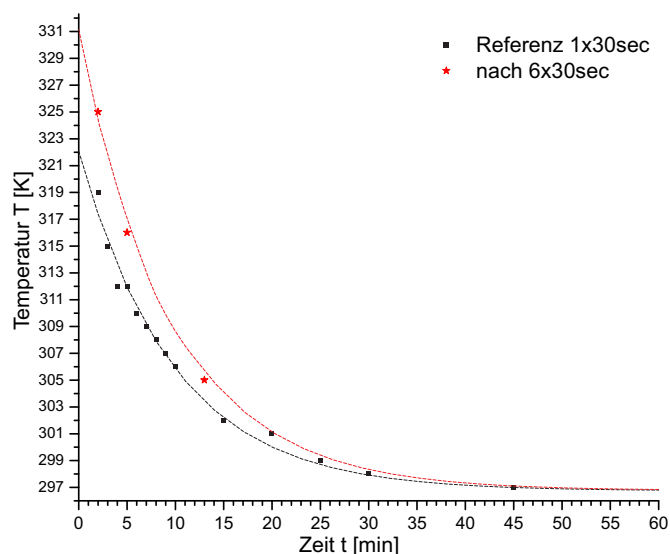
Die Experimente wurden mit der im Abschnitt A.2 beschriebenen Sauerstoff/Wasserstoff-Niederdruckplasmaquelle durchgeführt. Aufgrund des in oxidierter Form vorliegenden Goldes im Precursor wurde ein Wasserstoffplasma verwendet. Dabei wurde zunächst nur der NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor getestet, wobei eine Probe nur kurz (30 s) mit dem Wasserstoffplasma ( $p(\text{H}_2)=1,5 \text{ hPa}$ ;  $R_f=120\text{W}$ ) behandelt wurde, während eine weitere Probe insgesamt 3 min (6x 30 s) mit dem Wasserstoffplasma behandelt wurde.

Aufgrund beobachteter Verunreinigungen (hauptsächlich Fluorkohlenwasserstoffe) konnten die Experimente jedoch keine exakten Ergebnissen liefern. Insgesamt ließ sich allerdings feststellen, dass die Behandlung mit dem Wasserstoffplasma zu einer Zersetzung des Precursors zu elementarem Gold im oberflächennahen Bereich führte. Ebenfalls wurden durch die Plasmabehandlung die beobachteten C, F und Cl-Verunreinigungen reduziert. In tieferen Schichten (oberhalb der XPS-Informationstiefe, etwa 10 nm) war der Effekt der Plasmabehandlung scheinbar geringer bis nicht vorhanden, wie TDS-Analysen zeigten.

Durch die Plasmabehandlung schien sich somit eine Art dünner Film elementaren Goldes auf dem Precursor zu bilden. Erst durch die thermische Behandlung wurde der Precursor in den tieferen Schichten zersetzt. Infolge der thermischen Behandlung bis 623 K nach der Plasmabehandlung wurde zudem ein Sintereffekt des Goldes beobachtet.

#### **A.13.1. Temperatureffekt durch die Plasmabehandlung**

Nach Experimenten von Nickut [229] und Stöver [228] führt die Plasmabehandlung zu signifikanten Temperaturerhöhungen des Plasmaschildes und der eingesetzten Probe (vgl. Aufbau der Plasmaquelle Abschnitt A.2). Daher wurde die längere Plasmabehandlung (3 min) in kurzen Zyklen (6x 30 s) mit zwischenzeitlichen Abkühlphasen (je 2 min) durchgeführt. Ebenfalls wurde der Temperaturverlauf des Plasmaschildes nach Ausbau der Probe verfolgt (Abb. A.140). Die Temperaturmessung erfolgte über ein Typ-K-Thermoelement in direktem Kontakt an der Aussparung im Plasmaschild für den Probenschlitten. Unter Annahme eines exponentiellen Abfalls erster Ordnung wurde die Temperatur zum Zeitpunkt des Endes der Plasmabehandlung extrapoliert (vgl. Abb. A.140). Nach der 1x 30 s Plasmabehandlung ( $W_f=120 \text{ W}$ ,  $p(\text{H}_2)=1,5 \text{ hPa}$ ) ergibt sich eine extrapolierte Plasmaschild-Temperatur von etwa 322 K und nach den 6x 30 s Plasmabehandlung mit je 2 min Abkühlpausen eine extrapolierte Temperatur von etwa 331 K (vgl. Abb. A.140). Es ist somit ein geringfügiger Temperatureffekt durch die Plasmabehandlung festzustellen.



**Abbildung A.140.:** Zeit-Temperatur-Diagramm des Abkühlens des Plasmaschildes (Raumtemperatur: 296 K) nach der 6x 30 s Plasmabehandlung (rot, Sterne) sowie nach einer Referenzmessung nach 1x 30 s Wasserstoffplasmabehandlung (schwarz, Quadrat) bei 120W/1,5 hPa Wasserstoffdruck. Die gestrichelten Linien geben die extrapolierten Kurvenverläufe des exponentiellen Abfalls der Temperatur mit der Zeit.

### A.13.2. Referenzzustand ohne Plasmabehandlung

Aufgrund der teilweise gegebenen Unterschiede zwischen den verschiedenen Precursorpräparationen werden in diesem Abschnitt die XPS-Analysen einer Probe derselben Precursorpräparation, welche bei den Plasmabehandlungen eingesetzt wurde, ohne Plasmabehandlung vor und nach thermischer Behandlung bis 623 K betrachtet. Die Au 4f-XP-Detailspektren vor der thermischen Behandlung stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit weitgehend mit den zuvor in Abschnitt 6.2 bzw. Anhang A.10 gezeigten und diskutierten Spektren des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors überein: Der Precursor zeigt deutlich zu höherer Bindungsenergie verschobene Au 4f-Linien. Nach der thermischen Behandlung wird ausschließlich elementares Gold, wie ebenfalls bereits in Abschnitt 6.2 diskutiert, beobachtet.

Tabelle A.30 gibt die nach XPS-Analyse ermittelte atomare chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches. Im Ausgangszustand zeigt die Precursorpräparation hohe Anteile von Fluor (17 at.%) und Kohlenstoff (34 at.%) und nur einen geringen Goldanteil (7 at.%). Starke Verunreinigungen im Ausgangszustand wurden ebenfalls bei den anderen Precursorpräparationen, bspw. bei der in Abschnitt 6.2 diskutierten, beobachtet (F: 39 at.%, C: 21 at.%, Au: 8 at.%, vgl. Tabelle A.18). Bei der hier betrachteten Precursorpräparation sind zudem Anteile von Cl zu beobachten. Die Intensität der Cl-Signale bewegt sich jedoch im Bereich der Nachweisgrenze (vgl. Tabelle A.30).

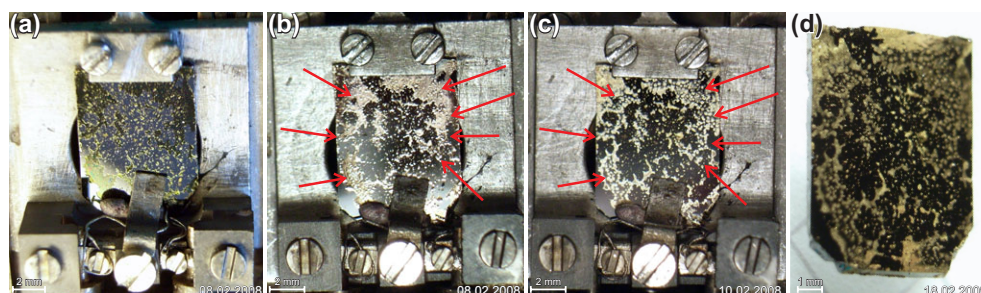
Nach der thermischen Behandlung wird kein F und Cl mehr beobachtet, ebenfalls ist der Gold-Anteil stark angewachsen. Dennoch bleibt nach der thermischen Behandlung ein relativ hoher C-Anteil zurück (32 at.%). Ein derartiger Rückstand von Kohlenstoff nach der thermischen

Zustand	C 1s	O 1s	Au 4f	Si 2p	Ta 4d <sub>5/2</sub>	F 1s	Cl 2p
	rel. Anteil [at. %] / Signalfäche [kCPS]						
Ref.	34% / 0,7 ±0,2	30% / 2,8 ±0,2	7% / 3,3 ±0,4	<5% / 0,1 ±0,1	<1% / 0,2 ±0,1	17% / 0,7 ±0,2	6% / 0,3 ±0,2
nach T=623K	32% / 0,7 ±0,2	30% / 1,5 ±0,2	23% / 9,5 ±0,6	13% / 0,3 ±0,2	2% / 0,4 ±0,2	—	—

**Tabelle A.30.:** Anhand der XP-Spektren ermittelte Intensitäten der Signale sowie resultierende relative atomare Zusammensetzung einer Vergleichsprobe derselben Precursorpräparation der plasmabehandelten Proben im Zustand vor (Ref.) und nach ausschließlich thermischer Behandlung bis 623 K.

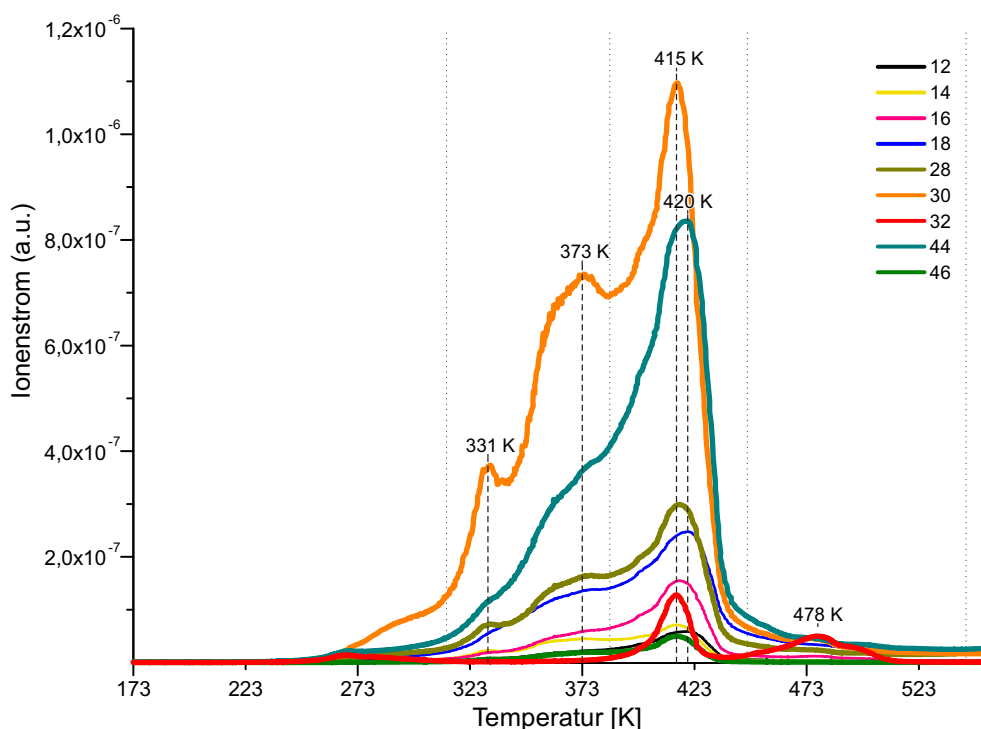
Behandlung bis 623 K wurde bisher hauptsächlich bei dem  $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor beobachtet (vgl. Abschnitt 7.2 bzw. Anhang A.11), jedoch nicht bei den  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursoren (vgl. Abschnitt 6.2 bzw. Anhang A.10). Die Ursache für diesen Unterschied der hier betrachteten  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursorpräparation bleibt zu klären.

### A.13.3. 30 s Wasserstoffplasmabehandlung



**Abbildung A.141.:** Fotos der Probe (a) nach Dosierung/*Spincoating* des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors in der Glovebox, (b) nach 1x 30 s Wasserstoffplasmabehandlung (c) nach der thermischen Behandlung bis 623 K und (d) Makroaufnahme nach der thermischen Behandlung im ausgebauten Zustand. Unterschiede vor (b) und nach (c) der thermischen Behandlung durch Pfeile markiert.

Abb. A.141 zeigt zunächst die Probe (a) nach der *Spincoating*-Beschichtung mit dem  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursor, (b) nach 1x 30 s Wasserstoffplasmabehandlung (1,5 hPa  $\text{H}_2$ , 120 W), (c) nach der thermischen Behandlung bis 623 K und (d) in einer Makroaufnahme nach der thermischen Behandlung im ausgebauten Zustand. Abb. A.141a zeigt den kristallinen Precursor auf der Si-Wafer-Oberfläche. Infolge der kurzen Plasmabehandlung (b) hat sich die Oberfläche deutlich verändert und zeigt nun einen eher metallischen Eindruck. Die weitere thermische Behandlung bis 623 K führt zu einem metallisch goldenem visuellen Eindruck (c,d). Vergleicht man die Oberflächen vor (b) und nach (c,d) der thermischen Behandlung bis 623 K, so sind ebenfalls Unterschiede (c,d: markiert durch Pfeile) zu erkennen. Vor der thermischen



**Abbildung A.142.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der temperaturprogrammierten Desorption des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors nach 1x 30 s Wasserstoffplasmabehandlung (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ), 46 ( $\text{NO}_2$ ))

Behandlung erscheint die Oberfläche eher metallisch braun-golden, nach der thermischen Behandlung dagegen gold-glänzend. Zudem sind deutliche topographische Unterschiede zu beobachten. Vor der thermischen Behandlung sind mehr flächige Verteilungen des Goldes auf der Oberfläche gegeben, nach der thermischen Behandlung bis 623 K sind statt der Goldflächen eher verteilte Gold-Partikel zu beobachten. Dies deutet auf eine Art Sintereffekt infolge der thermischen Behandlung hin. Vergleichbare Beobachtungen sind ebenfalls bei der insgesamt 3 min plasmabehandelten Probe vor und nach der thermischen Behandlung festzustellen (siehe folgender Abschnitt A.13.4).

Abbildung A.142 zeigt die temperaturabhängige massenspektroskopische Verfolgung der thermischen Behandlung der Probe nach der 30 s  $\text{H}_2$ -Plasmabehandlung. Hauptsächlich wird die Desorption von NO (m:30) beobachtet. Das abschließende intensive NO-Signal bei 415 K ist, im Gegensatz zu den ersten beiden Signalen bei 331 K und 373 K, von einem  $\text{O}_2$ -Signal (m:32) begleitet. Des Weiteren können intensive  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale (m:44) mit einem Maximum bei 420 K detektiert werden. Oberhalb von etwa 450 K sind keine signifikanten NO- und  $\text{CO}_2$ -Signale mehr zu beobachten, der  $\text{O}_2$ -Signalverlauf zeigt jedoch noch ein weiteres Signal bei 478 K. Im Grunde entsprechend die beobachteten Desorptionssignale den Signalen bei der in Abschnitt 6.2 diskutieren thermischen Zersetzung des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors (vgl.



Zustand	C 1s	O 1s	Au 4f	Si 2p	Ta 4d <sub>5/2</sub>	F 1s
	rel. Anteil [at. %] / Signalfläche [kCPS]					
nach Plasma / vor thermischer B.	15% / 0,3 ±0,1	40% / 2,2 ±0,2	23% / 10,4 ±0,3	13% / 0,3 ±0,2	3% / 1,0 ±0,4	7% / 0,5 ±0,2
nach thermischer B. bis 623 K	24% / 0,6 ±0,2	41% / 2,7 ±0,4	15% / 7,0 ±0,8	20% / 0,5 ±0,3	n.b. * <sup>1</sup>	n.b. * <sup>1</sup>

**Tabelle A.31.:** Anhand der XP-Spektren ermittelte Intensitäten der Signale sowie resultierende relative atomare Zusammensetzung im Zustand nach der Plasmabehandlung/vor der thermischen Behandlung sowie nach der thermischen Behandlung bis 623 K.

\*<sup>1</sup> n.b.: keine gemessenen Daten zu diesen Signalen aufgrund techn. Probleme (kein Übersichtsspektrum vorhanden)

bspw. Abb. 6.4). Die Zersetzung lässt sich, wie in Abb. A.142 durch die gepunkteten Linien markiert und in Abschnitt 6.2 diskutiert, grob in einen dreistufigen Prozess einteilen, dessen letzte Stufe (im Gegensatz zum NO<sub>2</sub>[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor) eine Sauerstoffdesorption zeigt. Bei der hier untersuchten Probe ergeben sich jedoch vor allem bzgl. der beobachteten Intensitäten der einzelnen Signale Abweichungen zu der in Abschnitt 6.2 diskutierten TDS-Analyse. Insgesamt können im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede in den TDS-Verläufen dieser Precursorpräparation mit 30 s Plasmabehandlung und ohne Plasmabehandlung beobachtet werden.

Tabelle A.31 gibt die anhand der XPS-Analyse ermittelte atomare chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches der Probe nach der Plasmabehandlung bzw. vor der thermischen Behandlung und nach der thermischen Behandlung bis 623 K. Die Au4f-Detailspektren zeigen vor und nach der thermischen Behandlung der 1x 30 s plasmabehandelten Probe nur eine Au Spezies, bei der es sich nach der Bindungsenergie ( $E_B(\text{Au } 4f_{7/2})=84,0 \text{ eV}$ ) um elementares Gold handelt. Die Si 2p-Signale zeigen etwa 30% elementare Spezies und 70% oxidische Spezies. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind keine Unterschiede vor und nach der thermischen Behandlung der 30 s plasmabehandelten Probe bzgl. der oxidischen/elementaren Si-Anteile gegeben. Nach der thermischen Behandlung ist ein höherer Anteil an Si zu beobachten. Der beobachtete Gold-Anteil hat leicht abgenommen. Unter Berücksichtigung der visuellen Unterschiede erscheinen die beobachteten Sintereffekte des Goldes auf der Oberfläche die Ursache für die unterschiedlichen Zusammensetzungen zu sein.

#### A.13.4. 6x 30 s Wasserstoffplasmabehandlung

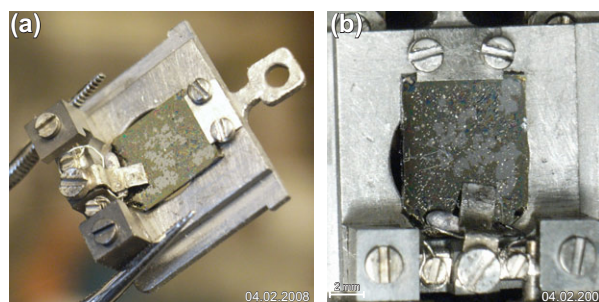
Abb. A.143 zeigt die Probe nach der *Spincoating*-Beschichtung mit dem NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursor. In Abb. A.144 ist die Probe direkt vor (a), während (b) und direkt nach (c) der Wasserstoffplasmabehandlung gezeigt. Die Probe wurde 6x 30 s mit einem Niederdruck-RF-Wasserstoffplasma (120 Watt RF-Leistung, Wasserstoffdruck 1,5 hPa) behandelt, die entspre-

chenden detaillierten Parameter gibt Tabelle A.32. Zwischen den Plasmabehandlungen wurde zum Abkühlen des Plasmaschildes und der Probe je zwei Minuten pausiert. Nach der Plasmabehandlung wurde die Probe mit dem Transportkoffer ohne Luftkontakt in die UHV-Anlage für die XPS-Analysen transferiert. Ebenfalls wurde nach der Plasmabehandlung die Temperatur des Plasmaschildes während des Abkühlens verfolgt (siehe Abb. A.140, Diskussion siehe Abschnitt A.13.1).

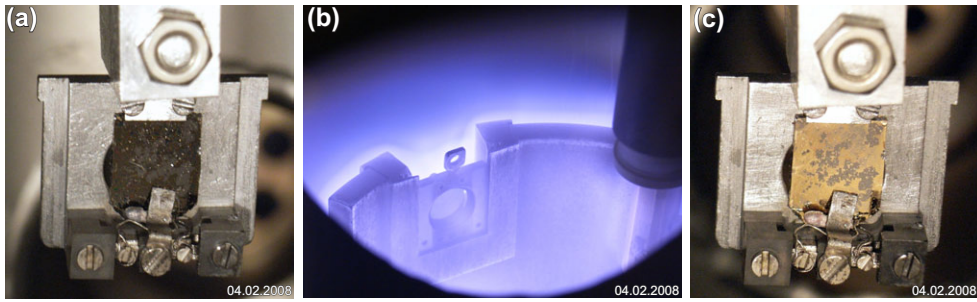
Wie anhand der Abbildungen A.143 und A.144 zu erkennen, hat sich der Precursor infolge der Wasserstoffplasmabehandlung visuell deutlich verändert. Vor der Behandlung erscheint der Precursor kristallin, nach der Plasmabehandlung gold-metallisch. Die XPS-Analysen bestätigten, dass es sich nach der Wasserstoffplasmabehandlung um elementares Gold handelt ( $E_B(\text{Au } 4f_{7/2})=84,0 \text{ eV}$ ).

Abbildung A.145 zeigt die massenspektroskopische Verfolgung der desorbierenden Bestandteile während der thermischen Behandlung der Probe nach der Wasserstoffplasmabehandlung (TDS-Datenerfassung bis 375 K). Es wird ein intensives NO-Signal (m:30) detektiert, die Zählrate des Ionenstroms liegt mit einer Intensität von  $1 \cdot 10^{-6}$  Zählern dabei in der Größenordnung des nicht plasmabehandelten Precursors (vgl. bspw. Abb. 6.4). Daraus lässt sich ableiten, dass noch signifikante NO-Anteile vorhanden sind. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits nach der 1x 30 s Plasmabehandlung beobachtet (vgl. vorheriger Abschnitt A.13.3). Im Vergleich zur 1x 30 s Plasmabehandlung (vgl. Abb. A.142) sind ebenfalls Unterschiede festzustellen. Nach der 1x 30 s Plasmabehandlung ist ein deutliches Signal bei 331 K zu beobachten, nach der 6x 30 s nicht. Möglicherweise sind diese Unterschiede auf den längeren Plasmaeinfluss zurückzuführen. Wahrscheinlicher scheint jedoch ein thermischer Einfluss aufgrund der Temperaturerhöhung durch die Plasmabehandlungen (vgl. Abschnitt A.13.1; extrapolierte Temperatur nach den 6x 30 s  $\text{H}_2$ -Plasma: 331 K). Die thermische Behandlung erfolgte bis 623 K.

Abbildung A.146 zeigt die Probe (a) vor und (b, c) nach der thermischen Behandlung bis 623 K. Visuell sind kaum Unterschiede gegeben. Vor der thermischen Behandlung scheint das Gold stärker flächig auf der Oberfläche verteilt vorzuliegen. Nach der thermischen Behandlung sind tendenziell mehr vereinzelte Goldansammlungen zu beobachten (Sintereffekt). Tabelle A.33 gibt



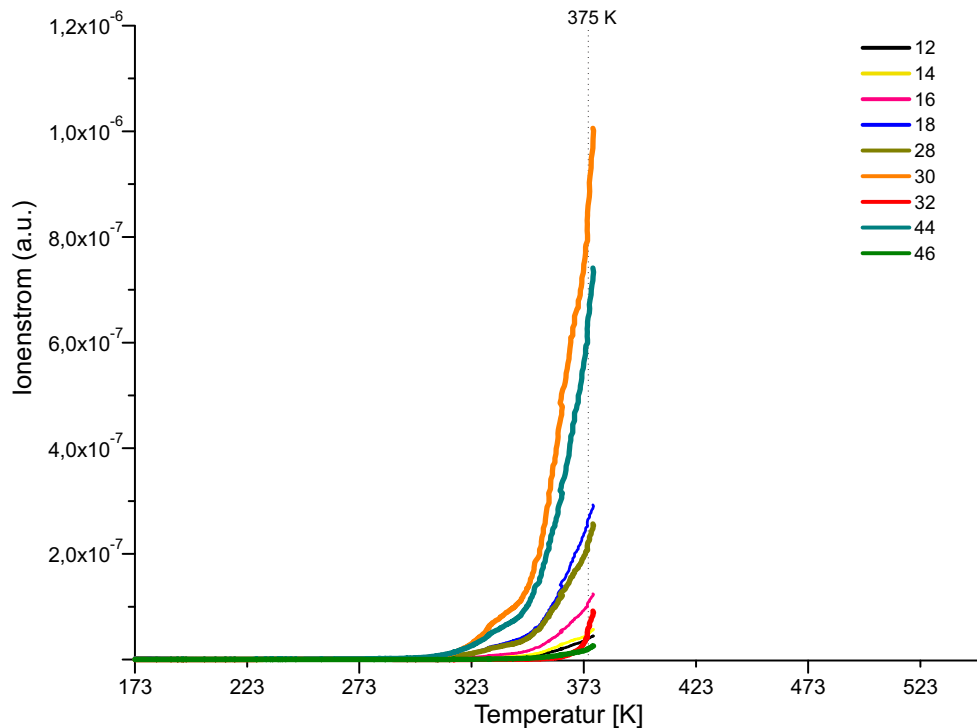
**Abbildung A.143.:** Fotos der Probe nach Dosierung/*Spincoating* des  $\text{NO}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Precursors in der Glovebox aus verschiedenen Perspektiven.



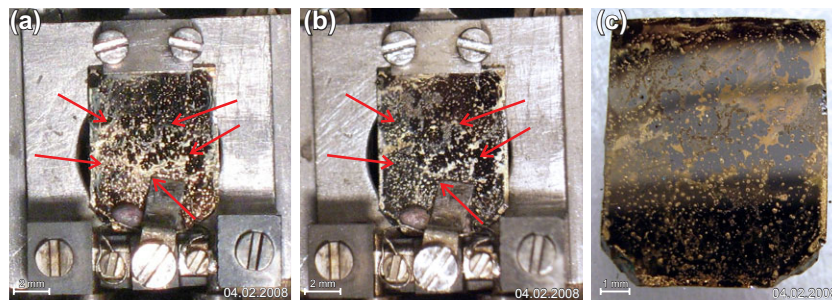
**Abbildung A.144.:** Fotos der Probe (a) direkt vor (b) während und (c) nach der 6x 30 s Wasserstoffplasmabehandlung.

Behandlung	Dauer [s]	H <sub>2</sub> -Druck [hPa]	RF-Leistung W <sub>f</sub> [W]	refl. Leistung W <sub>r</sub> [W]
1	30	1,50	120	0
2	30	1,50	120	0
3	30	1,48-1,49	120	0
4	33	1,48	120	0
5	30	1,48-1,49	120	0
6	31	1,49	120	0

**Tabelle A.32.:** Plasmabehandlungsparameter.



**Abbildung A.145.:** Relative Ionenintensitätsverläufe der massenspektroskopische Verfolgung der temperaturprogrammierten Desorption des NO[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Precursors nach 6x 30 s Wasserstoffplasmabehandlung (Heizrampe: linear, 15K/min; m/z: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 (H<sub>2</sub>O), 28 (N<sub>2</sub>, CO), 30 (NO), 32 (O<sub>2</sub>), 44 (N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), 46 (NO<sub>2</sub>)).



**Abbildung A.146.:** Fotos der Probe nach 6x 30 s Wasserstoffplasmabehandlung (a) vor XPS- und TDS-Analyse, (b) nach thermischer Behandlung bis 623 K und (c) Makroaufnahmen nach Ausbau und Demontage der Probe. Unterschiede vor und nach der thermischen Behandlung sind durch Pfeile markiert.

Zustand	C 1s	O 1s	Au 4f	Si 2p	Ta 4d <sub>5/2</sub>
	rel. Anteil [at. %] / Signalfäche [kCPS]				
nach Plasma / vor thermischer B.	17% / 0,3 ±0,1	50% / 2,1 ±0,1	30% / 10,0 ±0,5	—	4% / 0,7 ±0,1
nach thermischer B. bis 623 K	21% / 0,4 ±0,1	42% / 2,1 ±0,1	18% / 8,2 ±0,1	17% / 0,3 ±0,1	3% / 0,6 ±0,1

**Tabelle A.33.:** Anhand der XP-Spektren ermittelte Intensitäten der Signale sowie resultierende relative atomare Zusammensetzung im Zustand nach der Plasmabehandlung/vor der thermischen Behandlung sowie nach der thermischen Behandlung bis 623 K.

die nach XPS-Analyse ermittelte atomare chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches der Probe nach der Plasmabehandlung bzw. vor der thermischen Behandlung und nach der thermischen Behandlung bis 623 K. Nach der thermischen Behandlung ist ein deutlicher Anteil an Si zu beobachten, der Anteil an Au ist zurückgegangen. Die Analyse der XP-Detailspektren zeigte weiterhin, dass es sich bei dem Au um elementare Spezies handelt. Die Ursache für die Unterschiede liegt möglicherweise in Sintereffekten des Goldes auf der Oberfläche und/oder in geringfügig unterschiedlichen Messpositionen begründet. Vergleichbare Sintereffekte wurden bereits bei der thermischen Behandlung der 1x 30 s plasmabehandelten Probe festgestellt (vgl. vorheriger Abschnitt A.13.3).

### A.13.5. Diskussion und Fazit

Betrachtet man die Zusammensetzungen der plasmabehandelten Proben (vgl. Tabelle A.33 und A.31) im Vergleich zum Referenzzustand (Tabelle A.30), so ist festzustellen, dass die Intensität des Au 4f-Signals nach der Plasmabehandlung in derselben Größenordnung liegt, wie nach der thermischen Behandlung der Referenzprobe (Signalfäche etwa 10 kCPS). Ebenfalls ist festzustellen, dass der Kohlenstoffanteil nach den Plasmabehandlungen signifikant niedriger ist als im Referenzzustand. Der Fluoranteil hat nach der 1x 30 s Plasmabehandlung ebenfalls deutlich abgenommen, Cl ist nicht mehr nachweisbar. Nach der 6x 30 s Plasmabehandlung ist

auch kein F mehr nachweisbar. Daraus lässt sich ableiten, dass die Wasserstoffplasmabehandlung neben der Zersetzung des Precursors zu elementarem Gold ebenfalls zu einer Reduzierung der Verunreinigungen führt.

Nach der thermischen Behandlung der plasmabehandelten Proben sinkt die Gold-Signalintensität ab, während die Silizium-Intensität ansteigt. Zusammen mit den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen visuellen Unterschieden deutet dies auf einen Sintereffekt des Goldes hin.

Zudem ist nach der thermischen Behandlung der plasmabehandelten Proben ein Anwachsen der Kohlenstoffsignale zu beobachten (vgl. Tabelle A.33 und A.31), nach der 1x 30 s Plasmabehandlung nahezu auf die Signalintensität der Referenzprobe (vgl. Tabelle A.30). Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt wäre, dass die Plasmabehandlung zunächst hauptsächlich im oberflächennahen Bereich Einfluss hat und durch die thermische Behandlung die Kohlenstoffanteile aus den tieferen Schichten für die XPS-Analyse wieder sichtbar werden.

Für die Zersetzung zu elementarem Gold, wie sie nach der Plasmabehandlung zu beobachten ist, sind die Temperaturerhöhungen infolge der Plasmabehandlung nicht ursächlich. Dies zeigen die TD-Spektren nach den Plasmabehandlungen: Ein geringer thermischer Einfluss ist möglicherweise lediglich bei der 6x 30 s Plasmabehandlung gegeben. Dieser führt jedoch nicht zu einer vollständigen Zersetzung des Precursors. Bei der 1x 30 s Plasmabehandlung ist kein signifikanter thermischer Einfluss zu beobachten, da die TDS-Analysen nach der 1x 30 s Plasmabehandlung keine signifikanten Unterschiede zur TDS-Analyse ohne Plasmabehandlung (siehe vorheriger Abschnitt A.13.3) zeigen. Letzteres ist zudem bemerkenswert, weil die XP-Spektren der Au 4f-Linien auf eine Zersetzung durch die Plasmabehandlung zu elementarem Gold hinweisen. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass die Plasmabehandlung vor allem zu Veränderungen im oberflächennahen Bereich (innerhalb der Informationstiefe der XPS-Analyse; Größenordnung 10 nm) führt. Der im gegebenen Fall vorhandene Hauptanteil des Precursors in tieferen Schichten wird hingegen durch die Plasmabehandlung kaum beeinflusst und erst infolge der thermischen Behandlung zersetzt. Daher ist die im oberflächennahen Bereich beobachtete Zersetzung des Precursors zu elementarem Gold (XPS-Informationstiefe) auf die Wirkung des eingesetzten H<sub>2</sub>-Plasmas zurückzuführen.

## A.14. Anpassungsdaten zu abgebildeten Spektren

In diesem Abschnitt sind Daten der Signalanpassungen von abgebildeten Spektren zusammengefasst.

**Tabelle A.34.:** Anpassungsdaten zu den aufgelisteten Spektren der Software SDP. (BE: Bindungsenergie; FWHM: Halbwertsbreite; Fläche: Signalfäche; Gauss: Gauss-Anteil Gauss-Lorentz-Signalform; Asymm.: Doniach-Sunjic-Asymmetrie-Parameter)

Spektrum	Signal	BE [eV]	FWHM [eV]	Fläche [cts.]	Gauss	Asymm.	
Abb. 4.2	A	285,0	1,59	361	100%	0%	
	B	286,3	1,03	37	100%	0%	
Abb. 4.3	A	535,7	2,38	241	100%	0%	
	B	532,0	2,76	462	100%	0%	
Abb. 4.4	Cu 2p <sub>3/2</sub> (Mg K <sub>α</sub> )	932,67	1,46	4236	50%	0%	
Abb. 4.5	Cu 2p <sub>3/2</sub> (Al K <sub>α</sub> )	932,63	1,57	6715	50%	0%	
Abb. 4.8	Au 4f <sub>7/2</sub>	83,95	1,19	13894	50%	5%	
	Au 4f <sub>5/2</sub>	87,61	1,17	10395	50%	5%	
Abb. 4.16	A	533,76	2,41	252	100%	0%	
	B	532,03	2,41	326	100%	0%	
	C	530,20	2,41	107	100%	0%	
Abb. 4.41	A Au 4f <sub>7/2</sub>	84,23	1,29	3767	50%	5%	
	B Au 4f <sub>5/2</sub>	87,89	1,28	2825	50%	5%	
	C	86,57	2,42	379	100%	0%	
	D	89,50	2,45	331	100%	0%	
	A Si 2p Si <sup>0</sup>	99,68	1,60	110	80%	0%	
	B Si 2p Si <sup>4+</sup>	103,31	1,90	30	80%	0%	
	Abb. 4.42	A Au 4f <sub>7/2</sub>	84,48	1,20	3398	50%	5%
		B Au 4f <sub>5/2</sub>	88,14	1,19	2549	50%	5%
C		86,04	2,72	571	100%	0%	
D		89,09	2,22	492	100%	0%	
A Si 2p Si <sup>0</sup>		99,85	1,38	490	80%	0%	
B Si 2p Si <sup>4+</sup>		103,49	1,86	127	80%	0%	
Abb. 4.45		A Au 4f <sub>7/2</sub>	84,94	1,62	1422	50%	5%
		B Au 4f <sub>5/2</sub>	88,60	1,60	1066	50%	5%
	C	87,46	2,37	126	100%	0%	

**Tabelle A.34.:** Anpassungsdaten zu den aufgelisteten Spektren (...fortgesetzt).

Spektrum	Signal	BE [eV]	FWHM [eV]	Fläche [cts.]	Gauss	Asymm.
	D	80,37	2,30	84	100%	0%
	Si 2p <sub>3/2</sub> Si <sup>0</sup>	99,36	1,30	790	80%	0%
	Si 2p <sub>1/2</sub> Si <sup>0</sup>	99,96	1,30	395	80%	0%
	Si 2p <sub>3/2</sub> Si <sup>4+</sup>	103,18	1,30	33,5	80%	0%
	Si 2p <sub>1/2</sub> Si <sup>4+</sup>	103,78	1,30	16,7	80%	0%
	Si 2p <sub>3/2</sub> Si*	101,30	1,30	67,4	80%	0%
	Si 2p <sub>1/2</sub> Si*	103,90	1,30	33,7	80%	0%
Abb. 4.47	Si-Oxid	533,08	2,19	441	80%	0%
	Ta-Oxid	531,13	2,19	401	80%	0%
Abb. 5.9	Au 4f <sub>7/2</sub>	83,85	1,42	173	50%	5%
	Au 4f <sub>5/2</sub>	87,51	1,41	130	50%	5%
	Mg K <sub>α3</sub> Si 2p <sub>1/2</sub>	91,2	1,24	13,6	90%	0%
	Mg K <sub>α3</sub> Si 2p <sub>3/2</sub>	90,6	1,24	27,2	90%	0%
	Mg K <sub>α4</sub> Si 2p <sub>1/2</sub>	89,4	1,24	8,3	90%	0%
	Mg K <sub>α4</sub> Si 2p <sub>3/2</sub>	88,8	1,24	16,6	90%	0%
Abb. 5.10	Mg K <sub>α3</sub> Si 2p <sub>1/2</sub>	91,0	1,18	49,4	90%	0%
	Mg K <sub>α3</sub> Si 2p <sub>3/2</sub>	90,4	1,18	98,8	90%	0%
	Mg K <sub>α4</sub> Si 2p <sub>1/2</sub>	89,2	1,18	30,2	90%	0%
	Mg K <sub>α4</sub> Si 2p <sub>3/2</sub>	88,6	1,18	60,4	90%	0%
Abb. 6.6 oben	Au 4f <sub>7/2</sub> Au <sup>0</sup>	84,00	1,30	123,2	50%	5%
	Au 4f <sub>5/2</sub> Au <sup>0</sup>	87,66	1,29	92,4	50%	5%
	Au 4f <sub>7/2</sub> Au*	84,83	1,49	84,4	50%	5%
	Au 4f <sub>5/2</sub> Au*	88,49	1,48	63,3	50%	5%
	Au 4f <sub>7/2</sub> Au**	86,49	1,49	697,0	50%	5%
	Au 4f <sub>5/2</sub> Au**	90,15	1,48	522,7	50%	5%
	Si 2p	99,31	1,28	53,0	90%	0%
Abb. 6.6 unten	Au 4f <sub>7/2</sub> Au <sup>0</sup>	84,02	1,34	2401,4	50%	5%
	Au 4f <sub>5/2</sub> Au <sup>0</sup>	87,68	1,32	1801,1	50%	5%
	Si 2p	99,21	1,28	253,1	90%	0%
Abb. 6.7 oben	Au 4f <sub>7/2</sub> Au <sup>0</sup>	84,00	1,30	505,9	50%	5%
	Au 4f <sub>5/2</sub> Au <sup>0</sup>	87,66	1,29	379,4	50%	5%



**Tabelle A.34.:** Anpassungsdaten zu den aufgelisteten Spektren (...fortgesetzt).

Spektrum	Signal	BE [eV]	FWHM [eV]	Fläche [cts.]	Gauss	Asymm.
	Au 4f <sub>7/2</sub> Au**	86,50	1,60	1865,6	50%	5%
	Au 4f <sub>5/2</sub> Au**	90,16	1,58	1399,2	50%	5%
Abb. 6.7 unten	Au 4f <sub>7/2</sub> Au <sup>0</sup>	84,26	1,36	7786,0	50%	5%
	Au 4f <sub>5/2</sub> Au <sup>0</sup>	87,92	1,35	5839,5	50%	5%
	Si 2p	99,56	1,39	340,0	90%	0%
Abb. 7.10	Au 4f <sub>7/2</sub> Au <sup>0</sup>	83,96	1,51	4361,8	50%	5%
	Au 4f <sub>5/2</sub> Au <sup>0</sup>	87,62	1,50	3271,4	50%	5%



## **A.15. CO-Adsorption an niederkoordinierten Gold-Oberflächenplätzen**

Des Weiteren wurden in Rahmen der vorliegenden Arbeit — in Zusammenarbeit mit dem AK Bäumer (Universität Bremen) und dem AK Klüner (Universität Oldenburg) — Untersuchungen zur CO-Adsorption an niederkoordinierten Gold-Oberflächenplätzen durchgeführt. Dabei wurde die Interaktion von CO mit Argon- und Sauerstoffionengesputterten Au(111)-Oberflächen mittels IRRA-Spektroskopie und TDS-Analyse untersucht. Es bestätigte sich, dass die nanoskopische Morphologie der Goldoberflächen einen erheblichen Einfluss auf die CO-Wechselwirkung hat (siehe bspw. auch [2, 162]). Die Ergebnisse sind in [3] publiziert, näheres siehe dort.

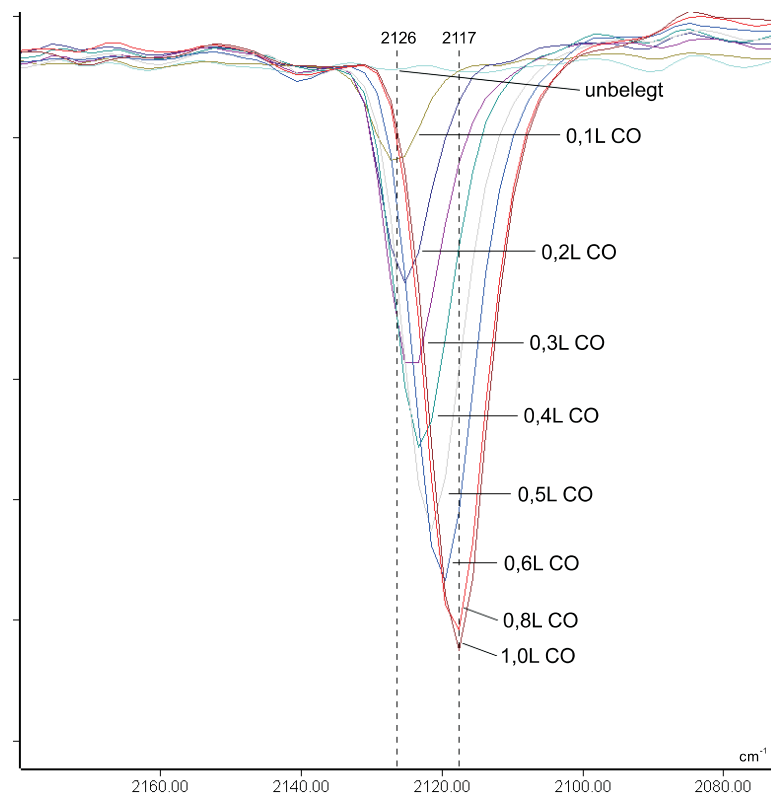
Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch versucht, eine CO-Adsorption an den nach thermischer Zersetzung der Precursoren erhaltenen Au-Strukturen durchzuführen. Dies führte jedoch bisher zu keinen Ergebnissen. Aufgrund der nach REM-Analysen teilweise gegebenen schwammartigen Strukturen der Precursorrückstände könnten weitergehende Analysen zur katalytischen Aktivität interessante Ergebnisse liefern.

### **Kurzzusammenfassung und Folgerung aus [3]**

Seitdem Gold als aktiver Katalysator für die CO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen bekannt ist, wurde das CO-Adsorptionsverhalten an diversen Goldoberflächen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass geträgerte Partikel als auch gestufte und raue Einkristall-Oberflächen ein ähnliches Adsorptionsverhalten aufweisen. Um diese Ähnlichkeiten näher zu betrachten, wurden Thermodesorptionsspektroskopische und Infrarotspektroskopische Untersuchungen für verschiedene Goldoberflächen durchgeführt. Es wurden sowohl Nanopartikel, welche auf HOPG aufgewachsen wurden, betrachtet als auch Au(111)-Einkristalloberflächen nach Aufrauung durch Argon-Ionenbeschuss. In Übereinstimmung zu vorherigen Ergebnissen, konnten zwei Desorptionsstufen beobachtet werden: eine bei 130-145 K und eine zweite bei 170-185 K, mit einem Infrarotsignal bei ca.  $2120\text{ cm}^{-1}$  in beiden Fällen. Zusätzlich zu diesen Experimenten wurden theoretische Untersuchungen bzgl. der CO-Adsorption an Au(332)-Oberflächen durchgeführt. Die Berechnungen konnten zeigen, dass die CO-Desorptionsstufen oberhalb von 100 K Stufenkanten und nicht der Adsorption auf Terrassenstellen zugeordnet werden können. Die Verringerung der Koordination der Au Atome führte des weiteren zu einer sukzessiven Zunahme der Bindungsenergien bei gleichbleibender anharmonischer Frequenz. Daher werden beide Desorptionssignale der CO-Adsorption an niedrig-koordinierten Au Atomen an Stufen und Kanten zugeordnet. Im Falle der Au(111)-Oberflächen nach Ionenbeschuss zeigten die STM-Aufnahmen eine raue "Berg-und-Tal"-Morphologie mit einer Vielzahl derartiger Stellen. Nach dem Ausheilen konnte gezeigt werden, dass der damit einhergehende Verlust dieser Stellen ebenso mit einer geringeren CO-Adsorption einhergeht und somit die obigen Schlussfolgerungen bestätigt.

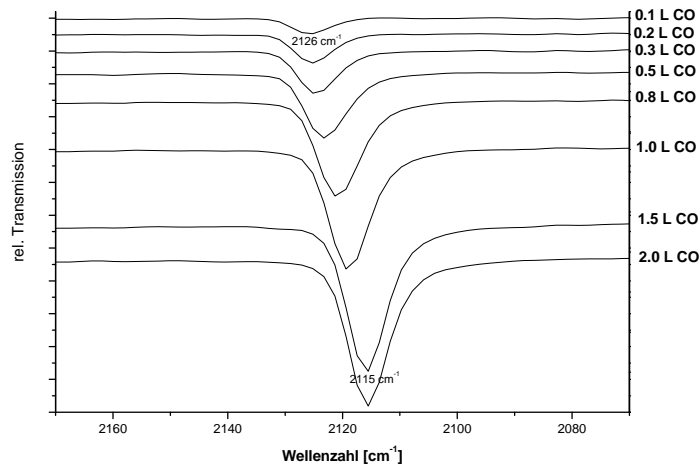
Insgesamt konnte ein universelles Schema der CO-Adsorption an geträgerten Au-Nanopartikeln und gestuften oder rauen Einkristalloberflächen identifiziert werden und mit experimentellen Daten aus TDS und FTIR an verschiedenen Au-Partikeln auf HOPG und an Au(111)-Einkristalloberflächen nach Argon-Ionenbeschuss verglichen werden als auch abschließend im Hinblick auf vorherige Ergebnisse an ausgewählten Au-Oberflächen diskutiert werden. Es wurden zwei Adsorptionsstufen mit Bindungsenergien zwischen  $-0,4$  und  $-0,5$  eV beobachtet werden mit nur einem CO-Adsorptionssignal im FTIR bei ca.  $2120\text{ cm}^{-1}$ . Die DFT-Berechnungen für Au(332)-Oberflächenmodellierungen führen zu einem schlüssigem Bild dieses Puzzles, wobei gezeigt werden konnte, dass im Falle der CO-Adsorption an niedrig-koordinierten Au-Stellen, die Bindungsenergien stark von der Koordinierung abhängen im Gegensatz zur anharmonischen Frequenz der CO-Streckschwingung.

Somit konnte festgestellt werden, dass die beiden Adsorptionsstadien auf zwei Arten niedrig-koordinierter Au Atome zurückzuführen sind, wobei die Desorption bei niedrigeren Temperaturen einer CO-Adsorption auf einer Stufe oder einer ähnlichen Stelle zuzuordnen ist und die Desorption bei höherer Temperatur einer CO-Adsorption an einer kanten-ähnlichen Koordination des Au.



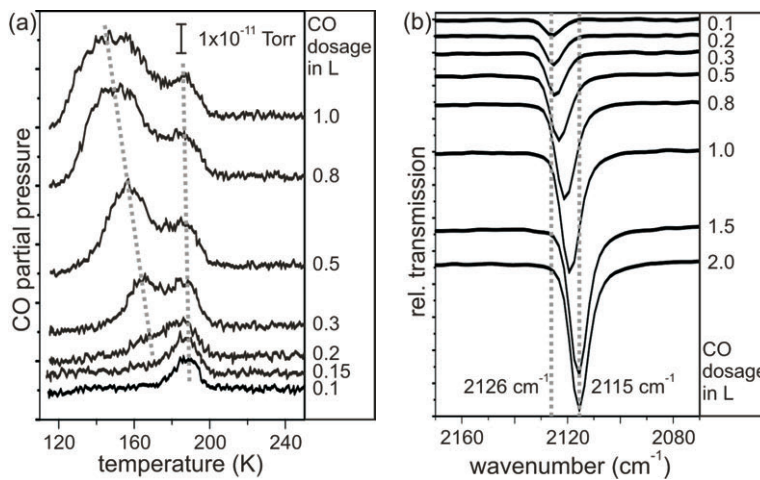
**Abbildung A.147.:** IRRA-Spektren der CO-Belegungsserie der bei 20 nA Sputterstrom 20 min mit Argonionen bei 500 eV Berschleunigungsspannung und einem Ar-Partialdruck von  $1,5 \cdot 10^{-7}$  hPa geätzten Oberfläche.

Die CO-Begasung erfolgte im IR-T-Stück bei  $\sim 120\text{K}$ . Die CO-Sättigungsbelegung wer bei einer Dosis ab etwa  $\sim 0,8\text{L}$  CO-Begasung erreicht.



**Abbildung A.148.:** IRRA-Spektren der CO-Belegungsserie der bei 200 nA Sputterstrom 20 min mit Argon-Ionen bei 500 eV und einem Ar-Partialdruck von  $1,5 \cdot 10^{-7}$  hPa geätzten Oberfläche.

Die CO-Begasung erfolgte im IR-T-Stück bei  $\sim 122$ K. Die CO-Sättigungsbelegung war — bei einer deutlich höheren Dosis im Vergleich zu der mit 20 nA Sputterstrom geätzten Probe — ab etwa  $\sim 1.5$ L CO-Begasung erreicht.



**Abbildung A.149.:** IRRA- und TD-Spektren der CO-Belegungsserie der mit Argon-Ionen geätzten Oberfläche. CO-Begasung IRRA-Spektrenaufnahmen bei  $\sim 122$  K. Die CO-Sättigungsbelegung war bei einer Begasungs-Dosis ab etwa  $\sim 1.5$ L erreicht. [3]

# Lebenslauf

## Mandus Necke

### *Persönliches*

Geburtsdatum/Ort: 27.03.1979, Vechta  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### *Wissenschaftlicher Werdegang*

Seit 05/2009 Wiss. Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM Bremen im Bereich Klebetechnik und Oberflächen | Adhäsions- und Grenzflächenforschung | Oberflächen- und Nanostrukturanalytik.

Seit 02/2005 Promotionsstudent/wiss. Mitarbeiter an der Universität Oldenburg in der Arbeitsgruppe “Physikalische Chemie 1 (Prof. Al-Shamery)”.

10/1999 - 03/2005 Chemie-Studium an der Universität Oldenburg. Prüfungsfächer: Physikalische Chemie, Technische Chemie, Anorganische Chemie, Technische Informatik.  
Abschluss: Diplom Chemie

06/2004-02/2005 Diplomarbeit an der Universität Oldenburg in der Arbeitsgruppe “Technische Chemie II (Prof. Rößner)”  
Titel: *Umsetzung von Benzol an zeolithhaltigen Kompositsystemen.*

04/2002 Vordiplom an der Universität Oldenburg. Prüfungsfächer: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Physikalische Chemie, Physik.

1991-1998 Gymnasium Antonianum Vechta  
Abschluss: Abitur



# Veröffentlichungen

Aus dieser Arbeit sind die folgenden Veröffentlichungen hervorgegangen:

## Patente

Th. Wich, K. Al-Shamery, T. Luttermann, M. S. Wickleder, F. Gerlach, M. Necke, H. Schnars, O. Büchner: *Elektronengestütztes additives Strukturierungsverfahren zur direkten Abscheidung von Metallen*, 2007, Deutsche Patentanmeldung 102007018845, Internat. Patentanmeldung PCT/EP2008/053809. [213]

## Publikationen

Wai-Leung Yim, Tobias Nowitzki, Mandus Necke, Hanno Schnars, Patricia Nickut, Jürgen Biener, Monika M. Biener, Volkmar Zielasek, Katharina Al-Shamery, Thorsten Klüner, Marcus Bäumer: *Universal Phenomena of CO Adsorption on Gold Surfaces with Low-coordinated Sites*. In J. Phys. Chem. C Web Release, 30. Nov. 2006; J. Phys. Chem. C, (2007), 111(1), 445-451. [3]

M. S. Wickleder, O. Büchner, F. Gerlach, M. Necke, K. Al-Shamery, Th. Wich, T. Luttermann: *Synthesis, characterization and electron beam assisted decomposition of  $(NO_2)[Au(NO_3)_4]$* . In Chem. Mater., (2008), 20(16), 5181-5185. [197]

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*. Manuskript in Vorbereitung.

## Tagungsbeiträge

Patricia Nickut\*, Mandus Necke, Katharina Al-Shamery, Tobias Nowitzki, Marcus Bäumer, Monika Biener, Jürgen Biener, Thorsten Klüner, *ECOSS 23, European Conference on Surface Science*, Freie Universität Berlin, 4. – 9. September, **2005**, *CO-adsorption at different structured Au-particles on graphite*.

Thomas Wich, Mandus Necke, Tim Luttermann, Frauke Gerlach, Hanno Schnars, Katharina Al-Shamery, Sergej Fatikow, Mathias Wickleder, *1. Tagung Center of Interface Science*,

Universität Oldenburg, 17. November, **2006**, Poster *Robot-based nanostructuring of gold-deposits*. [151]

Tobias Nowitzki\*, Wai-Leung Yim, Mandus Necke, Hanno Schnars, Jürgen Biener, Monika M. Biener, Volkmar Zielasek, Katharina Al-Shamery, Thorsten Klüner, Marcus Bäumer, *71th Annual Meeting of the Deutsche Physikalische Gesellschaft 2007*, Regensburg, 26. – 30. März, **2007**, *Carbon monoxide adsorption sites on roughened Au(111)*.

F. Gerlach\*, M. S. Wickleder, M. Necke, K. Al-Shamery, Th. Wich, T. Luttermann, *11th European Conference on Solid State Chemistry*, Caen, FR, 11. – 13. September, **2007**, Vortrag *Electron beam assisted decomposition of gold precursors*.

M. Necke\*, T. Wich, F. Gerlach, T. Luttermann, M. Wickleder, K. Al-Shamery, *International Meeting on New Materials in Interface Science*, NanoSYD/MCI Sonderborg (Denmark), 18. – 19. September, **2007**, Vortrag *Decomposition of Au(III) precursors at Si-surfaces*.

T. Wich, T. Luttermann, M. Necke, K. Al-Shamery, F. Gerlach, M. Wickleder, **2008**, Poster *Development of a Liquid Precursor as a Deposition Process for Carbon and Chlorine Free Direct Writing of Gold*. [214]

M. Wickleder\*, F. Gerlach, M. Necke, T. Wich, T. Luttermann, *Materials Science and Engineering*, Nürnberg, 1. – 4. September, **2008**, Vortrag *Direct Writing of Gold Structures on surfaces using a novel Gold Precursor*.

---

\* Präsentator

## **Eidesstattliche Versicherung**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Doktorarbeit unter der Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. K. Al-Shamery nur mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt zu haben.

Oldenburg, den 01.11.2010

---