

## Kinetisch stabile, flach liegende Thiolat-Monoschichten\*\*

Mihaela G. Badin, Asif Bashir, Simone Krakert, Thomas Strunskus, Andreas Terfort\* und Christof Wöll\*

Obwohl das Konzept der selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) schon vor über 20 Jahren eingeführt wurde,<sup>[1,2]</sup> wächst das Interesse an solchen Systemen weiterhin stetig. Ein Grund für diesen Erfolg ist wohl der Eingang dieser wichtigen Schichtsysteme in diverse technische Anwendungen.<sup>[3,4]</sup> Vor allem das auf der Chemisorption von Thiolen auf Gold basierende System hat sich gegenüber den meisten konkurrierenden Schichtbildungsschemismen durchsetzen können. Die eigentlich bindende Spezies, Thiolat, bildet sich hier während des Abscheidungsprozesses durch Spaltung der S-H-Bindung an der Oberfläche. In den entstandenen Monoschichten stehen die Moleküle normalerweise senkrecht oder sind nur geringfügig gegen die Oberflächennormale verkippt. Diese Phase wird als thermodynamisch günstigste angesehen.<sup>[1,2]</sup>

Hier berichten wir über die Bildung einer unerwarteten Schichtstruktur bei Veränderung der Abgangsgruppe am Schwefelatom. Die Verwendung von Thioacetaten, in denen das H-Atom der Thiolgruppe durch eine Acetylgruppe ersetzt ist, bietet sich somit als neuartige Strategie zur Manipulation der Monoschichtstruktur an.

Obwohl Organothioacetate schon sehr oft für die SAM-Bildung verwendet wurden,<sup>[5–12]</sup> blieb ihr genaues Verhalten weitgehend ungeklärt. Frühe Ergebnisse legten nahe, dass die entstehenden – wohl durch Hydro- oder Solvolyse gebildeten – Organothiolat-Schichten ähnliche Struktur und Qualität hätten wie die aus den entsprechenden Thiolen gebildeten.<sup>[13]</sup> In einer neueren Studie wird dagegen berichtet, dass es nicht möglich sei, aus einem Benzylthioacetat gut definierte Monoschichten zu erhalten.<sup>[14]</sup>

Da Thioacetate oft für die Herstellung organischer Monoschichten auf Metallen verwendet werden,<sup>[5–12]</sup> wollten wir die entsprechenden SAMs durch Anwendung möglichst

vieler Methoden grundlegend charakterisieren. Als Modellsubstanz wählten wir Dodecylthioacetat ( $C_{12}SAC$ ),  $CH_3-(CH_2)_{11}SCOCH_3$ , da die Monoschichten des entsprechenden Thiols bereits sehr gut untersucht wurden.<sup>[15–18]</sup> Um den Einfluss kleinster Thiol-Mengen auf die Schichtbildung auszuschließen, wurde zunächst durch mehrere fraktionierende Destillationen ein hochreines Thioacetat gewonnen, zumal in der Vergangenheit solche Verunreinigungen zu falschen Schlüssen hinsichtlich der Schichtbildungseigenschaften von Dialkylsulfiden geführt hatten.<sup>[19–21]</sup>

Die aus  $C_{12}SAC$  gebildeten SAMs, wie auch die entsprechenden Vergleichsschichten aus Dodecanthiol ( $C_{12}SH$ ), wurden insbesondere durch Infrarot-Reflexionsabsorptionsspektroskopie (IRRAS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Nahkanten-Röntgenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS)-Spektroskopie, Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht (siehe auch Hintergrundinformationen).

Während die Ellipsometrie die Bildung unvollständiger Schichten aus  $C_{12}SAC$  mit einer Dicke von etwa 30 % des  $C_{12}SH$ -Referenzsystems nahelegt (6 bzw. 18 Å), kann aus dem Wasser-Kontaktwinkel von 65° auf die Bildung einer Methylen-terminierten Schicht geschlossen werden (für Methylen-terminierte Schichten wie die dicht geschlossenen aus  $C_{12}SH$  findet man ca. 110°).<sup>[22]</sup> Zusammengefasst weist dies entweder auf eine ungeordnete oder eine flach liegende Phase hin. Deutlichere Hinweise findet man in den XP- und NEXAFS-Spektren, in denen die Verschiebung der C1s-Signale bzw. der Übergänge in nichtbesetzte Orbitale das Vorliegen flach auf dem Metall liegender Alkylketten anzeigt.<sup>[23,24]</sup> Die IR-Spektren dieser Phase unterscheiden sich ebenfalls deutlich von denen der dicht gepackten Phase, mit den typischen Merkmalen für gesättigte Kohlenwasserstoffketten, die flach auf einer Metalloberfläche liegen (Abbildung 1). In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass bei direktem Kontakt der Moleküle mit der Metalloberfläche die üblichen Auswahlregeln der IR-Spektroskopie nicht angewendet werden können.<sup>[25,26]</sup>

Da Alkanthiolat-SAMs, in denen die Molekülachsen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind, bisher nur als transiente Phasen beobachtet wurden,<sup>[27,28]</sup> erschien die Bildung einer über längere Zeit unter den Abscheidungsbedingungen stabilen Phase ungewöhnlich. Aus diesem Grund wurden rastertunnelmikroskopische Aufnahmen mit hoher Auflösung angefertigt. Die in Abbildung 2 gezeigten Daten belegen eindeutig das Vorliegen einer gestreiften Phase – ein typisches Zeichen für flach liegende, intermediär auftretende Phasen geringer Dichte.<sup>[26,29–34]</sup>

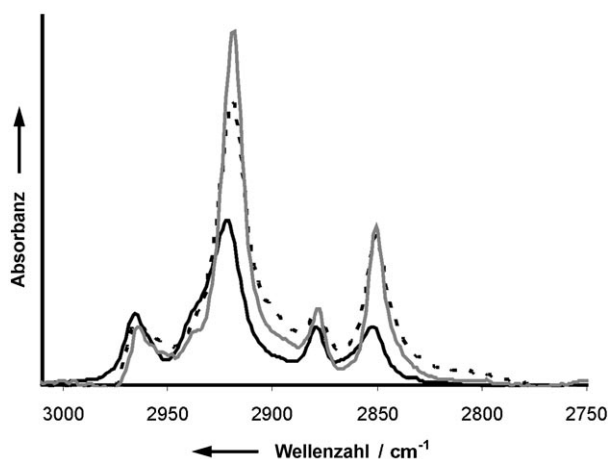
Die Analyse dieser STM-Daten belegt das Vorliegen einer rechteckigen Elementarzelle, deren längerer Vektor ca.

[\*] M. G. Badin, A. Bashir, Dr. T. Strunskus, Prof. C. Wöll  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I  
Ruhr-Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-321-4182  
E-Mail: woell@pc.ruhr-uni-bochum.de

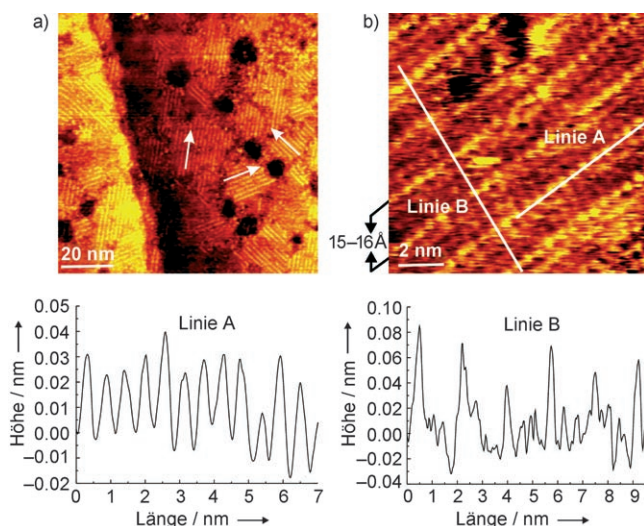
S. Krakert, Dr. A. Terfort  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
Universität Hamburg  
20146 Hamburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 40-42838-6102  
E-Mail: aterfort@chemie.uni-hamburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch eine Spende der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützt (A.T.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** Bereich der C-H-Schwingung in den IRRA-Spektren der aus  $C_{12}SAC$  (schwarze Linie) und  $C_{12}SH$  (graue Linie) gebildeten Monoschichten sowie das Spektrum der mit  $C_{12}SH$  nachbehandelten  $C_{12}SAC$ -Monoschicht (unterbrochene Linie). Die deutlich geringere Signalintensität in der Monoschicht aus  $C_{12}SAC$  ist ein Zeichen für eine signifikant geringere Bedeckung, wogegen die Nachbehandlung mit  $C_{12}SH$  nahezu eine vollständige Schichtbildung bewirkt.



**Abbildung 2.** STM-Daten der aus  $C_{12}SAC$  gebildeten Monoschicht. Die Übersichtsaufnahme zeigt mehrere Rotationsdomänen mit den typischen Ätztuben in der Goldoberfläche (a). Bei höherer Vergrößerung werden einzelne Moleküle sichtbar (b). Aus den Profilaufnahmen (unten) lässt sich die  $(p \times 2\sqrt{3})$ -Struktur ableiten.

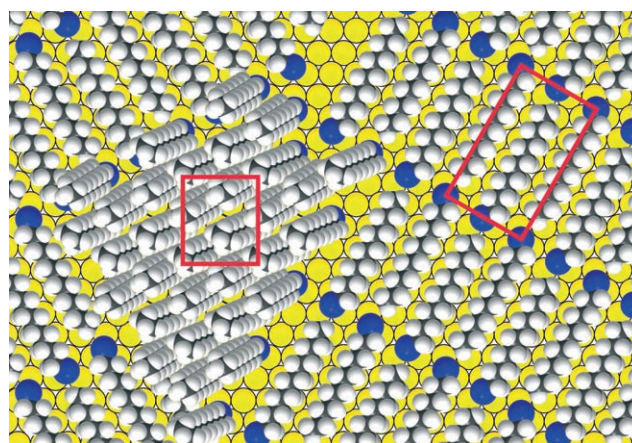
15–16 Å und deren kürzerer 5 Å lang ist. In Anlehnung an frühere Untersuchungen an solchen Phasen<sup>[31–33]</sup> schlagen wir daher eine rechtwinklige  $(p \times 2\sqrt{3})$ -Struktur mit zwei Molekülen pro Elementarzelle vor. Erwähnenswert ist, dass  $p$  im Fall einer exakt parallelen Ausrichtung der Molekülachsen zum längeren Vektor (d. h. im rechten Winkel zu den aus den Schwefelatomen gebildeten Reihen) den Wert 6 annehmen sollte, woraus sich eine Vektorlänge von 17.3 Å errechnet.

Obwohl bereits mehrere flach liegende transiente Phasen gefunden wurden,<sup>[26–33]</sup> war diese spezielle Anordnung nach unserem Kenntnisstand noch nicht bekannt. Alle bisher publizierten gestreiften Phasen zeigen entweder eine Kopf-

Kopf-Anordnung mit Streifen, die deutlich breiter sind als die Moleküle lang (bis zum Faktor zwei), oder eine interkalierende Anordnung, in der sich die Schwefelatome zu Zweierreihen paaren, woraus sich im STM ein typisches Karomuster ergibt.<sup>[32]</sup> Im Unterschied dazu ist hier deutlich die Bildung von Reihen einzelner Schwefelatome zu beobachten, die im Abstand etwa einer Moleküllänge parallel zueinander verlaufen.

Eine genauere Untersuchung der STM-Bilder ergab, dass sich zwischen den Domänen der flach liegenden Phase kleinere Inseln mit einer dichteren Phase gebildet hatten. Die hochauflösten Bilder dieser Phase belegen das Vorliegen der bekannten, dicht gepackten  $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Struktur (ebenfalls bekannt als  $c(4 \times 2)$ ), die aus aufrecht stehenden Alkanthiolat-Einheiten gebildet wird.<sup>[16,18]</sup> Diese Phase nimmt jedoch selbst nach längerer Immersion (5 Tage) in die  $C_{12}SAC$ -Lösung nie mehr als 40 % der Goldoberfläche ein.

Die Beobachtung, dass diese  $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Inseln, die im STM höher erscheinen, sich immer nur an Domänengrenzen der gestreiften Phase (Abbildung 3) oder in der Nähe von



**Abbildung 3.** Aufsicht auf ein Modell der aus  $C_{12}SAC$  gebildeten Schicht. Dominierend ist die flach liegende Phase, in der die Moleküle mit alternierender Ausrichtung nebeneinander liegen. Nur an den Domänengrenzen oder Defekten kann sich die dichteste  $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Struktur mit aufrecht stehenden Molekülen bilden, da hier genügend Raum für die Spaltung weiterer  $C_{12}SAC$ -Moleküle zur Verfügung steht.

Oberflächendefekten bilden, legt nahe, dass die Umwandlung der flach liegenden Phase in die aufrecht stehende Phase anderenorts deutlich gehemmt ist. Da die dichtere Phase die thermodynamisch stabilere sein sollte, liegt offensichtlich eine kinetische Hemmung der Bildung von Thiolat-Liganden aus dem angebotenen Thioacetat vor.

Dieses Verhalten erklärt sich folgendermaßen: Da die Thioacetate in Ethanol chemisch stabil sind, muss für ihre Spaltung ein anderes Reagens zur Verfügung stehen. Dieses Reagens kann nur die Goldoberfläche sein, an der die Bildung der stabilen Au-S-Bindung die Abspaltung der Acetylgruppe begünstigt (letztere reagiert wohl mit dem Ethanol). Sobald sich auf der Goldoberfläche die flach liegende Phase gebildet hat, wird der Kontakt mit weiteren  $C_{12}SAC$ -Molekülen gehindert, sodass die schnelle Bildung der dichteren Phasen unterdrückt wird. Nur an den Domänengrenzen und

an Strukturdefekten bleibt das Goldsubstrat genügend zugänglich, um die Bildung weiterer Thiolat-Liganden, die letztendlich eine aufrecht stehende Phase bilden, zu ermöglichen.

Ein wichtiges Kontrollexperiment ist die Behandlung der gestreiften Phase mit einer Spezies, die viel leichter Thiolat bilden kann. Dazu wurden die entsprechenden Schichten in  $C_{12}SH$ -Lösungen eingetaucht. Nach wenigen Stunden wurden Schichten erhalten, die mit allen Charakterisierungsmethoden ähnliche Ergebnisse zeigten wie direkt aus dem Thiol gebildete Schichten (siehe z.B. Abbildung 1, graue Linie).

Zusammenfassend – und im Widerspruch zu zuvor veröffentlichten Ergebnissen – bilden hochreine Thioacetate keine selbstorganisierten Monoschichten mit der aus Thiolen erhältlichen ( $2\sqrt{3} \times 3$ )-Struktur. Stattdessen bilden sie eine bisher unbekannte hochgeordnete gestreifte Phase, in der Moleküle antiparallel flach auf dem Substrat liegen. Die Einführung einer anderen Abgangsgruppe am Schwefelatom bewirkt also die Bildung einer neuen, kinetisch stabilen (!) SAM-Struktur, obwohl die adsorbierte Spezies auf dem Gold-Substrat dieselbe ist, wie sie aus dem entsprechenden Thiol gebildet wird. Dieser Abgangsgruppeneffekt auf die Struktur und Qualität von Organothiolat-SAMs eröffnet eine neue Möglichkeit, die Eigenschaften dieser nützlichen Materialklasse gezielt einzustellen.

Eingegangen am 19. Dezember 2006

Online veröffentlicht am 5. April 2007

**Stichwörter:** Elektronenspektroskopie · Gold · Oberflächenchemie · Selbstorganisierte Monoschichten · Thiolate

- [1] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481–4483.
- [2] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1987**, *5*, 634–635.
- [3] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–256.
- [4] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1170.
- [5] B. de Boer, H. Meng, D. F. Perepichka, J. Zheng, M. M. Frank, Y. J. Chabal, Z. Bao, *Langmuir* **2003**, *19*, 4272.
- [6] L. Vyklicky, A. Afzali-Ardakani, C. R. Kagan, *Langmuir* **2005**, *21*, 11574–11577.
- [7] F. Maya, A. K. Flatt, M. P. Stewart, D. E. Shen, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2987–2997.
- [8] S. Percec, R. Getty, W. Marshall, G. Skidd, R. French, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 541–550.
- [9] D. A. Krapchetov, H. Ma, A. K. Y. Jen, D. A. Fischer, Y.-L. Loo, *Langmuir* **2005**, *21*, 5887–5893.
- [10] A. Shaporenko, M. Elbing, A. Blaszczyk, C. von Hänisch, M. Mayor, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4307–4317.
- [11] K. H. A. Lau, C. Huang, N. Yakovlev, Z. K. Chen, S. J. O'Shea, *Langmuir* **2006**, *22*, 2968–2971.
- [12] W. Jiang, N. Zhitenev, Z. Bao, H. Meng, D. Abusch-Magder, D. Tennant, E. Garfunkel, *Langmuir* **2005**, *21*, 8751–8757.
- [13] J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lambda, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534.
- [14] A. Niklewski, T. Strunskus, R. A. Fischer, C. Wöll, *Langmuir* **2004**, *20*, 8620–8624.
- [15] D. J. Graham, D. D. Price, B. D. Ratner, *Langmuir* **2002**, *18*, 1518–1527.
- [16] T. Fukuma, T. Ichii, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 1222–1226.
- [17] A. Kühnle, S. Vollmer, T. R. Linderth, G. Witte, C. Wöll, F. Besenbacher, *Langmuir* **2002**, *18*, 5558–5565.
- [18] L. Müller-Meskamp, B. Lüssem, S. Karthäuser, R. Waser, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11424–11426.
- [19] C.-J. Zhong, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11616–11617.
- [20] C.-J. Zhong, R. C. Brush, J. Anderegg, M. D. Porter, *Langmuir* **1999**, *15*, 518–525.
- [21] C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir* **1998**, *14*, 1103–1107.
- [22] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152–7167.
- [23] H.-J. Himmel, C. Wöll, R. Gerlach, G. Polanski, H.-G. Rubahn, *Langmuir* **1997**, *13*, 602–605.
- [24] G. Witte, C. Wöll, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5860–5863.
- [25] G. Witte, K. Weiss, P. Jakob, J. Braun, K. L. Kostov, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 121–124.
- [26] K. A. Fossler, R. G. Nuzzo, P. S. Bagus, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1811–1814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1735–1737.
- [27] R. Gerlach, G. Polanski, H.-G. Rubahn, *Appl. Phys. A* **1997**, *65*, 375–377.
- [28] G. E. Poirier, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1117–1127.
- [29] N. Camillone III, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberger, G. Scoles, *Langmuir* **1996**, *12*, 2737–2746.
- [30] N. Camillone III, P. Eisenberger, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 11031–11036.
- [31] F. Balzer, R. Gerlach, G. Polanski, H.-G. Rubahn, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 145–151.
- [32] G. E. Poirier, W. P. Fitts, J. M. White, *Langmuir* **2001**, *17*, 1176–1183.
- [33] W. P. Fitts, J. M. White, G. E. Poirier, *Langmuir* **2002**, *18*, 1561–1566.
- [34] C. Munuera, E. Barrena, C. Ocal, *Langmuir* **2005**, *21*, 8270–8277.