

Thiolat-induzierter Einfang von Metalladatomen an Fest-flüssig-Grenzflächen**

Yaw-Chia Yang, Andriy Taranovskyy und Olaf M. Magnussen*

Organoschwefelverbindungen, insbesondere Thiole, bilden eine der wichtigsten Klassen oberflächenaktiver Moleküle und haben vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Zum einen werden sie häufig in der molekularen Selbstorganisation eingesetzt, für welche sie als prototypisches System angesehen werden und vielfältige Anwendungen in der Nanowissenschaft haben (z.B. Molekularelektronik, Immobilisierung von Biomolekülen, Stabilisierung von Nanopartikeln).^[1-3] Andererseits werden Organoschwefelverbindungen seit langer Zeit empirisch als Additive für verschiedene industrielle Anwendungen genutzt. Dazu zählt ihr Einsatz im Korrosionsschutz und in modernen galvanischen Beschichtungsverfahren, z.B. dem Damascene-Prozess zur Herstellung von Leiterbahnen auf hochintegrierten elektronischen Mikrochips.^[4] Während die Struktur von geordneten selbstorganisierten Thiolatmonoschichten sehr detailliert untersucht wurde,^[1-3] ist über Thiolatadsorbate bei geringen Oberflächenbedeckungen, bei denen diese Moleküle auf Metalloberflächen bei Raumtemperatur äußerst mobil sind, sehr viel weniger bekannt. Gerade die Klärung des dynamischen Verhaltens von Thiolaten im Bereich geringer Bedeckungen ist jedoch von großer Wichtigkeit für das Verständnis der elementaren Mechanismen von molekularer Selbstorganisation wie auch der Oberflächenchemie dieser Moleküle beim Einsatz als Additive, wo die Oberflächenbedeckung ebenfalls häufig deutlich unter der Sättigungsdichte liegt. Untersuchungen einfacher Thiolate auf Oberflächen, die im Ultra-hochvakuum (UHV) und bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, zeigten bei geringer Bedeckung auf atomarer Skala ein unerwartet komplexes Verhalten, das auf starke Wechselwirkungen zwischen den molekularen Adsorbaten und Metalladatomen hinwies.^[5-7]

Hier untersuchen wir die Oberflächendynamik an Fest-flüssig-Grenzflächen bei Raumtemperatur, d. h. unter den für viele Anwendungen typischen Bedingungen, am Beispiel der einfachsten Organoschwefeladsorbate, nämlich Methylthiolaten, auf Cu(100)-Elektrodenoberflächen in 0.01 M HCl-Lösung. Die Verwendung dieses Systems ist nicht nur aufgrund der Wichtigkeit von Thiol-gebundenen Molekülen in

elektrochemischen Umgebungen (z.B. bei der galvanischen Cu-Abscheidung) interessant, sondern ermöglicht es außerdem, das dynamische Verhalten über die angelegte Spannung zu beeinflussen und so zusätzliche Informationen über die molekularen Mechanismen zu gewinnen. Wie unsere quantitativen In-situ-Untersuchungen mit Hochgeschwindigkeits-Rastertunnelmikroskopie (Video-STM) zeigen, spielen Wechselwirkungen mit Metalladatomen auch unter diesen Bedingungen eine wichtige Rolle, was bedeutende Auswirkungen auf das Verständnis der Oberflächenchemie dieser Moleküle haben könnte.

Im untersuchten Spannungsbereich bildet das Cl⁻-Coadsorbat ein geordnetes quadratisches *c*(2×2)-Gitter auf der Cu(100)-Elektrodenoberfläche (Gitterabstand $a_0 = 3.6 \text{ \AA}$), welches in hochauflösenden STM-Bildern deutlich sichtbar ist.^[8,9] Nach Zugabe von Dimethyldisulfid zu der Lösung erscheinen nach und nach einzelne isolierte Adsorbate auf der Oberfläche, welche *c*(2×2)-Gitterplätze einnehmen (Abbildung 1a). Basierend auf ihrer geringen Größe und ihres ähnlichen Aussehens wie adsorbiertes Sulfid in den STM-Bildern,^[10,11] identifizieren wir diese Moleküle als Methylthiolatadsorbate (CH₃S_{ad}), die sich durch dissoziative Adsorption von Dimethyldisulfid an Defekten des Chlorid-Adgitters bilden. Ein ähnlicher dissoziativer Adsorptionsmechanismus wurde für das verbreitete Additiv Bis(3-natri-

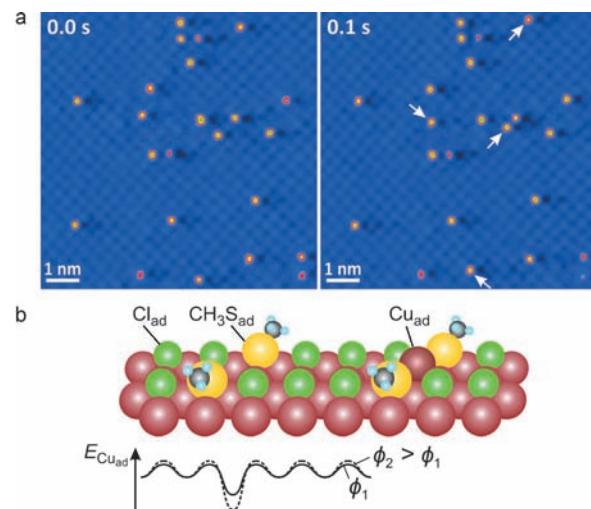


Abbildung 1. Struktur und Dynamik von Methylthiolatadsorbaten.

a) Zwei nachfolgende Bilder einer mit 10 Hz aufgenommenen Video-STM-Sequenz von CH₃S_{ad} auf Cu(100) in 0.01 M HCl bei $-0.32 \text{ V}_{\text{SCE}}$, die mobile Thiolatadsorbate und das *c*(2×2)-Cl-Adgitter zeigt (Pfeile zeigen CH₃S_{ad}-Sprünge an). b) Strukturmodell eines CH₃S_{ad}-Dimers mit und ohne eingefangenem Cu-Atom sowie die Energiefläche für ein Cu_{ad} bei zwei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen ϕ .

[*] Dr. Y.-C. Yang, A. Taranovskyy, Prof. O. M. Magnussen
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
Christian-Albrechts Universität zu Kiel
Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)
E-Mail: magnussen@physik.uni-kiel.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (MA 1618/14) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium für Y.-C.Y.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106584> zu finden.

umsulfopropyldisulfid) (SPS) auf der Cl-beckten Cu(100)-Oberfläche vorgescha-
gen.^[12,13]

Bei Bedeckungen von einigen Prozent sind nur isolierte $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ oder kleine metastabile $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ -Cluster auf der Oberfläche vorhanden. In den Video-STM-Sequenzen können dabei häufige Positionsänderungen der Adsorbate beobachtet werden, wobei die typische Verweilzeit t_{thiol} in einem $c(2\times 2)$ -Gitterplatz vom Potential und der Anwesenheit benachbarter $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ abhängt. Für isoliertes $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ wächst t_{thiol} zwischen -0.40 und -0.24 V exponentiell von 0.1 auf 5 s (Abbildung 2a). Größere Inseln geordneter $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ -Adsorbatphasen werden zwar nicht beobachtet, wohl aber charakteristische lokale Adsorbatanordnungen. Insbesondere $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ -Adsorbate im Abstand vom übernächsten Nachbarn des $c(2\times 2)$ -Gitters, d.h. mit einem Abstand von $\sqrt{2}a_0 = 5.1$ Å (siehe Abbildung 1b, linke Seite), werden mit großer Wahrscheinlichkeit beobachtet. $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ auf direkt angrenzenden Gitterplätzen werden dagegen selten gefunden. Eine detaillierte statistische Analyse mit derselben Methode wie in unserer früheren Studie von adsorbiertem Sulfid auf Cu(100)^[10] lieferte quantitative Daten zur paarweisen intermolekularen Wechselwirkung zwischen Methylthiolatadsorbaten, welche diese Befunde stützen (Abbildung 2b). Speziell werden bei einem Abstand von $\sqrt{2}a_0$ attraktive $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ - $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ -Wechselwirkungen gefunden, wogegen sich $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ mit Abständen von a_0 und $2a_0$ gegenseitig abstoßen. Diese Resultate sind den für Sulfidadsorbate erhaltenen sehr ähnlich,^[10] obgleich die Positionsänderungen der letzteren mit einer viermal niedrigeren Geschwindigkeit erfolgen.

Überraschenderweise fluktuiert das Erscheinungsbild von Adsorbatkonfigurationen, bei denen die $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ den energetisch bevorzugten Abstand von $\sqrt{2}a_0$ aufweisen (im Folgenden als „ $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ -Dimer“ bezeichnet), zwischen zwei klar unterscheidbaren Zuständen (Abbildung 3), nämlich einem Zustand, der aus zwei gut voneinander isolierten Adsorbaten besteht, und einem Zustand, bei dem ein drittes Maximum

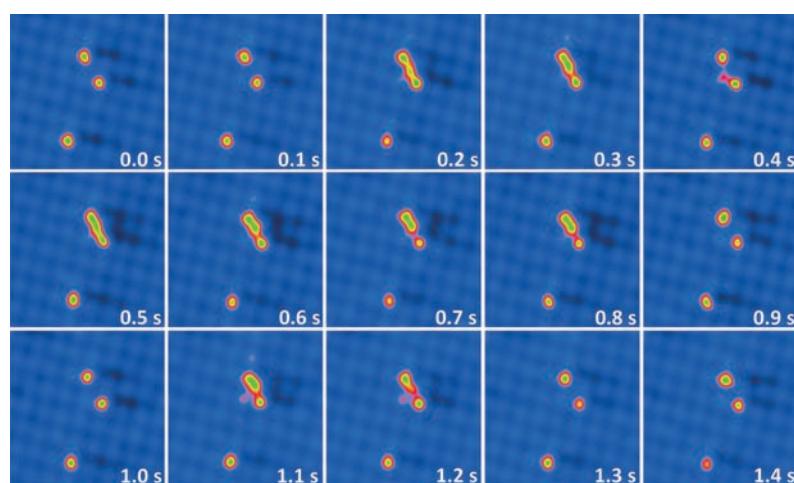


Abbildung 3. Adatom-Einfang durch Thiolatdimere. Video-STM-Sequenz bei -0.24 V_{SCE}. Das $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ -Dimer im oberen Bildbereich fluktuiert schnell zwischen einem Zustand mit zwei getrennten Maxima und einem Zustand mit einem zusätzlichen Maximum in der Mitte des Dimers, welches dem kurzzeitigen Einfang von Cu-Adatomen zwischen den zwei $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ zugeschrieben wird.

zwischen den beiden $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ auftritt. Letzteres weist auf die Anwesenheit eines zusätzlichen Absorbats hin, welches den leeren vierfach koordinierten Muldenplatz zwischen den beiden $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ und Cl_{ad} anstelle eines $c(2\times 2)$ -Gitterplatzes einnimmt (siehe Abbildung 1b, rechte Seite). Wie im Folgenden gezeigt werden wird, kann dieses zusätzliche Adsorbat als Kupferadatom (Cu_{ad}) identifiziert werden, welches kurzzeitig im $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ -Dimer eingefangen wird.

Ähnliche Metalladatom-gebundene Thiolat-Dimere wurden in Tieftemperatur-STM-Untersuchungen der Selbstorganisation von Methylthiolat auf Au(111) unter UHV-Bedingungen bei 5 K von Maksymovych et al. beobachtet und werden heutzutage als eine essentielle strukturelle Komponente der Thiolselfbstorganisation auf dieser Oberfläche angesehen.^[5-7] In diesen Untersuchungen erwiesen sich die $\text{CH}_3\text{S}-\text{Au}_{\text{ad}}-\text{SCH}_3$ -Moleküle selbst unter extremen Tunnelbedingungen als sehr stabil. Demgegenüber existiert der entsprechende CH_3S -Dimer-Zustand in unseren, bei Raumtemperatur durchgeführten Untersuchungen auf Cu(100) nur für Zeitperioden ≤ 0.5 s, bevor er in den Adatom-freien Zustand zurückkehrt. Dies ist sehr viel kürzer als die Lebensdauer des Dimers selbst, d.h. die Zeitspanne während der die beiden $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ ihre Position beibehalten. Trotz der relativ hohen Zeitauflösung unseres Video-STM gab es in den experimentellen Daten keinerlei Hinweise auf die An- oder Wegdiffusion der eingefangenen Spezies, wie z.B. die Beobachtung eines zusätzlichen Absorbats in der Nähe des Dimers direkt vor oder nach Bildung des Zustands mit dem zentralen Maximum. Entweder nähert sich die eingefangene Spezies dem Dimer über sehr schnelle Oberflächendiffusion, oder dieser Zustand wird durch Adsorption aus der Elektrolytlösung gebildet. Beides schließt eindeutig aus, dass es sich bei der eingefangenen Spezies um $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ oder S_{ad} handelt, welche irreversibel absorbiert werden und eine sehr langsame Oberflächendiffusion im untersuchten Spannungsbereich zeigen (siehe Abbildung 2a). In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass zusätzlich zu $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ ein zweiter, hoch-

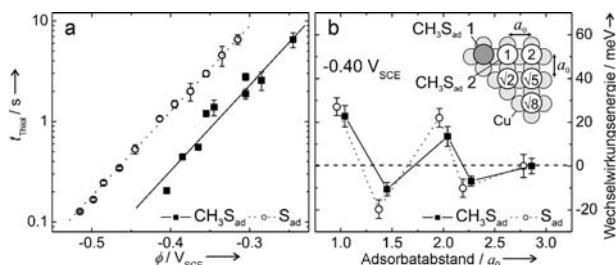


Abbildung 2. Adsorbatmobilität und -wechselwirkungen. a) Aufenthaltszeit t_{thiol} isolierter $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ -Cluster in $c(2\times 2)$ -Gitterplätzen als Funktion des Elektrodenpotentials. b) Potentielle Energie als Funktion des $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ - S_{ad} -Abstands bei -0.40 V_{SCE} (Einschub: relative $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}^-$ -Positionen), ermittelt über eine quantitative Analyse der Video-STM-Daten. Zum Vergleich sind analoge Daten für adsorbiertes Sulfid an der gleichen Grenzfläche angegeben (aus Lit. [10,11]).

beweglicher Typ von Adsorbaten in STM-Videos hoher Qualität beobachtet werden konnte. Diese zusätzlichen Adsorbate ändern in über 70% der Beobachtungen während des Scannens ihre Position, woraus Verweilzeiten von ca. 1 ms abgeschätzt werden können. Sie könnten daher Exemplare der eingefangenen Adsorbate darstellen, die sich auf den schwächer bindenden Plätzen der ($\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -freien) reinen $c(2\times 2)$ -Cl-bedeckten Cu-Oberfläche befinden.

Weitere Einsichten liefert eine detaillierte Analyse der Dynamik des $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimers. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Dimer von einem Adatom besetzt wird, ist in Abbildung 4a als eine Funktion des Potentials und der Lebensdauer des Dimers dargestellt. Offensichtlich ist diese Besetzungswahrscheinlichkeit unabhängig von der Lebensdauer bzw. beeinflusst die Besetzung eines Dimers nicht merklich die Verweilzeiten der am Dimer beteiligten $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ in ihren jeweiligen Gitterplätzen. Da das Einfangen und die Freigabe von Adatomen auf einer sehr viel schnelleren Zeitskala stattfinden und jeder Einfluss des Adatoms auf die Dimerstabilität folglich kurz- und langlebige Dimere in gleichem Maße beeinflussen sollte, ist dieses Verhalten zu erwarten. Einfang und Abgabe von Adatomen sind zufällige Ereignisse, wie auch die annähernd exponentielle Verteilung der Verweilzeiten von $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimeren im Adatom-gefüllten bzw. leeren Zustand bestätigt (Abbildung 4b).

All diese Daten sind stark vom Elektrodenpotential abhängig. Besonders interessant ist der ausgeprägte Anstieg der Dimerbesetzung hin zu positiveren Potentialen. Dies kann auf einen Anstieg der Oberflächenkonzentration der eingefangenen Spezies und eine entsprechend höhere Wahrscheinlichkeit dieser hochmobilen Adatome oder -ionen, auf ein $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimer zu treffen, zurückgeführt werden. Qualitativ ist eine solche Potentialabhängigkeit sowohl für Cu-Ionen, die durch elektrochemische Auflösung der Elektrode gebildet werden, als auch für Cu-Adatome auf der Elektrodenoberfläche zu erwarten. Allerdings sollte sich im ersten Fall die Konzentration der gelösten Ionen nahe der Oberfläche bei einem Ein-Elektronen-Transferprozess um ungefähr eine Dekade pro 60 mV Potentialänderung erhöhen. Dies ist mehr als dreimal so hoch als die in unseren Experimenten beobachtete Änderung in der Dimerbesetzung. Der direkte Einfang von Cu-Ionen aus der Lösung scheint daher unsere Beobachtungen nicht zu erklären. Um die Einwirkung der Spannung ϕ im zweiten Fall abzuschätzen, berücksichtigen wir die Bildungsenergie des Adatoms, welche einen potentiell abhängigen elektrostatischen Beitrag von $p_Z \varepsilon_0^{-1} C_d \phi$ aufweist, wobei C_d die differenzielle Kapazität und p_Z das Dipolmoment des Metalladatoms ist.^[14] Verwendet man den für Cu-Adatome auf der reinen Cu(100)-Oberfläche berechneten Wert $p_Z = 0.092 \text{ e}\text{\AA}^{[15]}$ und $C_d = 25 \mu\text{C}\text{cm}^{-2}$,^[16] ist dieser Energiebeitrag $0.26 \text{ eV}\text{V}^{-1}$. Die entsprechende Änderung in der Cu_{ad} -Oberflächenkonzentration für eine Potentialerhöhung $\Delta\phi$ ist $\exp(p_Z \varepsilon_0^{-1} C_d \Delta\phi/k_B T)$, was eine 125% Erhöhung für $\Delta\phi = 80 \text{ mV}$ bei Raumtemperatur zur Folge haben würde. Dieser Wert stimmt mit unseren Versuchsresultaten überein und bestätigt, dass es sich bei der eingefangenen Spezies um Cu-Adatome handelt.

In dem aus diesen Beobachtungen erwachsendem physikalischen Bild des Cu-Oberflächentransports auf der Thiolatbedeckten Oberfläche bewegen sich Cu-Adatome mittels schneller Oberflächendiffusion zwischen metastabilen Plätzen, die durch kurzelebige $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimere gebildet werden. Der Anstieg der Verweilzeiten τ_{ad} des Adatoms im Dimer (Abbildung 4b, linke Seite) weist darauf hin, dass Cu_{ad} bei positiveren Potentialen stärker im Dimer gefangen ist, d.h. eine höhere Aktivierungsenergie für die Ablösung des Cu_{ad} vom Dimer erforderlich ist. Die charakteristische Zeit τ_{free} , während der ein Dimer im unbesetzten Zustand bleibt (Abbildung 4b, rechte Seite), hängt sowohl von der Aktivierungsenergie für den Wechsel von Cu_{ad} in den Adsorptionsplatz im $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimer als auch von der Cu_{ad} -Oberflächenbedeckung ab. Letztere wächst mit dem Potential an, was

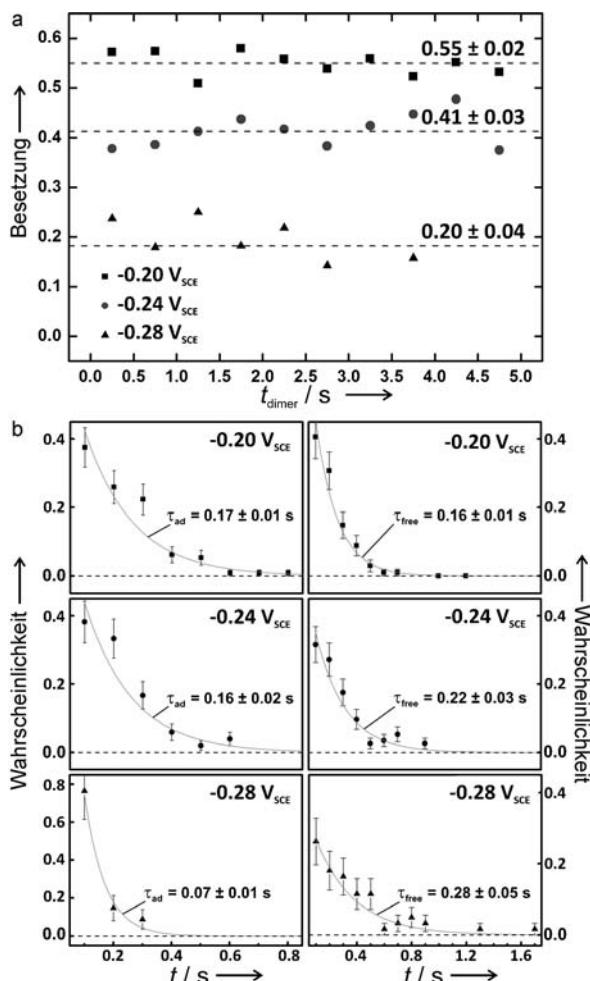


Abbildung 4. Quantitative Dynamik des Adatom-Einfangs durch isolierte $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimere. a) Bruchteil von durch Adatome besetzten $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimeren als Funktion der Lebenszeit des Dimers bei unterschiedlichen Potentialen. Gestrichelte Linien geben die mittlere Dimerbesetzung für jedes Potential an. b) Normalisierte Verteilungen der Aufenthaltszeiten von Adatomen in den $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimeren (linke Seite) und der Verweilzeiten der $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimere im Adatom-freien Zustand (rechte Seite) bei verschiedenen Potentialen. Über Anpassung exponentieller Zerfälle (Linien) wurden die mittleren Lebensdauern der Adatome im Dimer τ_{ad} sowie die der leeren Dimere τ_{free} bestimmt. Für diese Analyse wurden nur Ereignisse wie in Abbildung 3 berücksichtigt, in denen lediglich das zentrale Maximum eines Dimers erscheint oder verschwindet, sich die Positionen der zwei $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ des Dimers aber nicht ändern.

bereits alleine für den Abfall in τ_{free} zu positiveren Potentialen hin verantwortlich sein könnte. Falls eine zusätzliche direkte Potentialabhängigkeit dieser Aktivierungsenergie existiert, müsste sie sehr viel kleiner als die der Energiebarriere für die Ablösung des Cu_{ad} vom CH₃S_{ad}-Dimer sein. Daraus folgt, dass sich die Cu_{ad}-Bindungsenergie im Dimer mit ansteigendem Potential erhöhen muss (siehe Energieschema in Abbildung 1b).

Da die Thiolatbindung zur Metalloberfläche nicht sehr ausgeprägt von der Länge der Kohlenwasserstoffgruppe abhängt,^[1-3] wird für andere Thiolate eine ähnliche Wechselwirkung mit Metalladatomen erwartet. In der Tat wurde dies in Tief temperatur-STM-Untersuchungen an Propan- und Phenylthiol auf Au(111) nachgewiesen.^[7] Ein vorübergehender Einfang von Cu-Adatomen in „Dimer“-Anordnungen sollten daher auch für andere Thiolate auftreten, einschließlich Thiolatmolekülen mit funktionellen Endgruppen. Speziell wird dieses Verhalten auch für Organoschwefel-Additive wie SPS erwartet, welche als Beschleuniger bei der elektrochemischen Abscheidung von Cu verwendet werden. Dies hat bedeutende Auswirkungen für die Rolle dieser Additive in der galvanischen Cu-Abscheidung, insbesondere im technologisch wichtigen Damascene-Verfahren. Gegenwärtig werden die abscheidungsbeschleunigenden Eigenschaften dieser Additive ausschließlich auf die Endgruppen (z. B. SO₃⁻) zurückgeführt, von denen man annimmt, dass sie abscheidungshemmende Additive wie z. B. Polyethylenglycol lokal von der Cu-Oberfläche verdrängen und dadurch einen physischen Zugang der Cu-Ionen zur Elektrode ermöglichen.^[12, 13] Die Thiolgruppe dient nach dieser Vorstellung hauptsächlich als Anker, der diese funktionellen Gruppen am Metall befestigt. Unsere Ergebnisse legen nahe, dass die Thiolateinheit eine aktiver, funktionelle Rolle in Additiven auf Organoschwefelbasis spielt. Speziell stellen diese Moleküle Adsorptionsplätze zur Verfügung, an denen die Cu-Adatome stärker an die Metalloberfläche gebunden sind, d. h., sie senken die Energie des Endzustands für den elektrochemischen Transfer eines Cu-Ions in Lösung in ein Cu_{ad} auf der Oberfläche erheblich herab. Dies wird ebenfalls die Energie des Übergangszustands herabsetzen (in einem Umfang, der durch den Ladungstransferkoeffizienten bedingt ist) und daher die Geschwindigkeit dieser Ionentransferreaktion im Bereich der Thiolat-Dimere lokal erhöhen. Natürlich führt dies auch zu einer zusätzlichen Barriere für die Diffusion der Cu-Adatome weg vom Thiolat, doch das wird die Reaktion nicht behindern, solange die Cu_{ad}-Abgabe von den Einfangstellen schneller als die geschwindigkeitsbestimmende Ionentransferreaktion abläuft. Nach diesem Szenario führt die Stabilisierung von Cu-Adatomen durch adsorbierte Thiolate zu einer Nivellierung der Energiedifferenz der Abscheidereaktion, d. h., der Beschleuniger fungiert als echter Katalysator. Interessanterweise liegen die typischen Beschleunigerbedeckungen bei den Bedingungen des Damascene-Prozesses bei ca. 0.1 Monoschichten,^[12] d. h. in einem Bereich, in dem die Dichte von Thiolatdimer-Anordnungen sehr hoch ist. Der oben beschriebene Mechanismus sollte daher sehr effektiv sein.

Wie hier am Fall der galvanischen Cu-Beschichtung veranschaulicht wurde, können die in dieser Studie entdeckten

gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen Thiolaten und Cu-Adatomen und die daraus resultierende Oberflächendynamik beachtliche Auswirkungen haben. Allgemeiner betrachtet belegen unsere Beobachtungen, dass diese Effekte nicht nur auf saubere Oberflächen bei tiefen Temperaturen beschränkt sind, sondern ein sehr allgemeines Phänomen darstellen, welches die Oberflächenchemie dieser Systeme selbst in komplexen Umgebungen und unter „realen“ Bedingungen beeinflusst, auch wenn der Adatomeinfang im letzterem Fall eher kurzzeitig statt permanent ist. Diese Ergebnisse sollten auch in vielen anderen Gebieten der Grenzflächenforschung und Nanowissenschaft bedeutsam sein. Zum Beispiel könnten Leitfähigkeitsmessungen an Einzelmolekülen, welche oft (strukturell uncharakterisierte) Thiolat-gebundene Moleküle verwenden, von solchen dynamischen Anlagerungs- und Ablösungsprozessen von Metalladatomen beeinflusst werden, was in Experimenten bei Raumtemperatur zeitliche Schwankungen zwischen verschiedenen Zuständen zur Folge haben sollte. Diese Vorgänge genauer zu verstehen, quantitativ zu bestimmen sowie ihre Beeinflussung durch Oberflächenstruktur und Umgebung zu ermitteln, wird daher für einen großen Bereich grundlegender Untersuchungen wie auch technologischer Anwendungen von Bedeutung sein.

Experimentelles

Alle Versuche wurden mit dem von unserer Arbeitsgruppe aufgebauten Video-STM unter Verwendung polypropylenbeschichteter Wolframspitzen durchgeführt.^[11] Die Videosequenzen wurden im „constant height“-Modus mit einer Bildaufnahmerate von 10 Bildern pro Sekunde aufgenommen. Das Cu(100)-Einkristallsubstrat wurde durch elektrolytisches Polieren in Orthophosphorsäure präpariert, mit hochreinem Wasser gespült und anschließend in den Elektrolyten eingetaucht, der aus suprapurem HCl hergestellt wurde (Merck). Niedrige Bedeckungen von Thiolatadsorbaten wurden durch Hinzufügen von 5 µL einer 7 µM wässrigen Lösung von Dimethyldisulfid (Sigma-Aldrich, 99% Reinheit) zum Elektrolyten in der STM-Zelle (Gesamtvolumen ca. 1 mL) erzeugt.

Eingegangen am 16. September 2011,
veränderte Fassung am 28. Oktober 2011
Online veröffentlicht am 16. Januar 2012

Stichwörter: Adatome · Moleküldynamik · Oberflächenchemie · Rastertunnelmikroskopie · Thiolat

- [1] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–257.
- [2] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1170.
- [3] M. Kind, C. Woell, *Prog. Surf. Sci.* **2009**, *84*, 230–278.
- [4] P. M. Vereecken, R. A. Binstead, H. Deligianni, P. C. Andricacos, *IBM J. Res. Dev.* **2005**, *49*, 3–18.
- [5] P. Maksymovych, D. C. Sorescu, J. T. Yates, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 146103.
- [6] O. Voznyy, J. J. Dubowski, J. T. Yates, P. Maksymovych, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12989–12993.
- [7] P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu, J. T. Yates, Jr., *Prog. Surf. Sci.* **2010**, *85*, 206–240.
- [8] D. W. Suggs, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8349–8355.
- [9] M. R. Vogt, F. Möller, C. M. Schilz, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Surf. Sci.* **1996**, *367*, L33–L41.

- [10] A. Taranovskyy, T. Tansel, O. M. Magnussen, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 106101.
- [11] T. Tansel, O. M. Magnussen, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 026101.
- [12] T. P. Moffat, L. Y. Ou Yang, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, D228–D241.
- [13] P. Broekmann, A. Fluegel, C. Emnet, M. Arnold, C. Roeger-Goepfert, A. Wagner, N. T. M. Hai, D. Mayer, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4724–4734.
-
- [14] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*, Springer, Berlin, **2006**, S. 50, 195.
- [15] J. E. Müller, H. Ibach, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 085408.
- [16] M. R. Vogt, A. Lachenwitzer, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Surf. Sci.* **1998**, *399*, 49–69.