

Thiolat-induzierter Einfang von Metalladatom 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 Metalladatom 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 Metalladatom 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 $c(2\times 2)$ -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 $c(2\times 2)$ -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 ($\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$), 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-

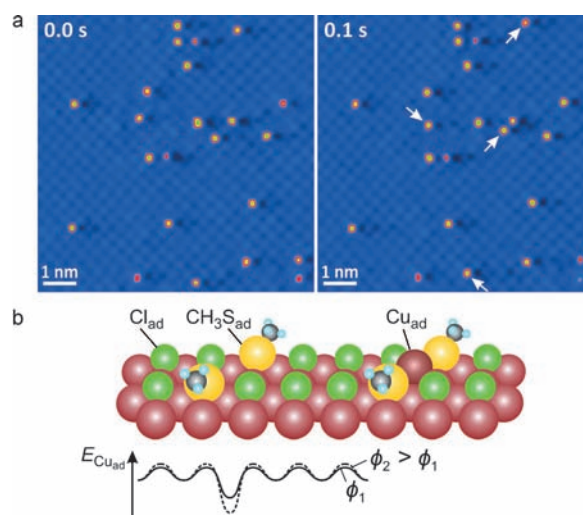


Abbildung 1. Struktur und Dynamik von Methylthiolatadsorbaten. a) Zwei nachfolgende Bilder einer mit 10 Hz aufgenommenen Video-STM-Sequenz von $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ auf Cu(100) in 0.01 M HCl bei $-0.32 \text{ V}_{\text{SCE}}$, die mobile Thiolatadsorbate und das $c(2\times 2)$ -Cl-Adgitter zeigt (Pfeile zeigen $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Sprünge an). b) Strukturmodell eines $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimers mit und ohne eingefangenen Cu-Adatom 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.

umsulfopropylidisulfid) (SPS) auf der Cl-be-
deckten Cu(100)-Oberfläche vorgeschla-
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 Ver-
weilzeit 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 2 a). Größere Inseln
geordneter $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Adsorbatphasen werden
zwar nicht beobachtet, wohl aber charakteris-
tische lokale Adsorbatanordnungen. Insbe-
sondere $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -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 1 b, 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 Ana-
lyse 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 2 b). 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 ge-
funden, wogegen sich $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ mit Abständen von a_0 und $2a_0$
gegenseitig abstoßen. Diese Resultate sind den für Sulfidad-
sorbat erhaltenen sehr ähnlich,^[10] obgleich die Positions-
änderungen der letzteren mit einer viermal niedrigeren Ge-
schwindigkeit erfolgen.

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

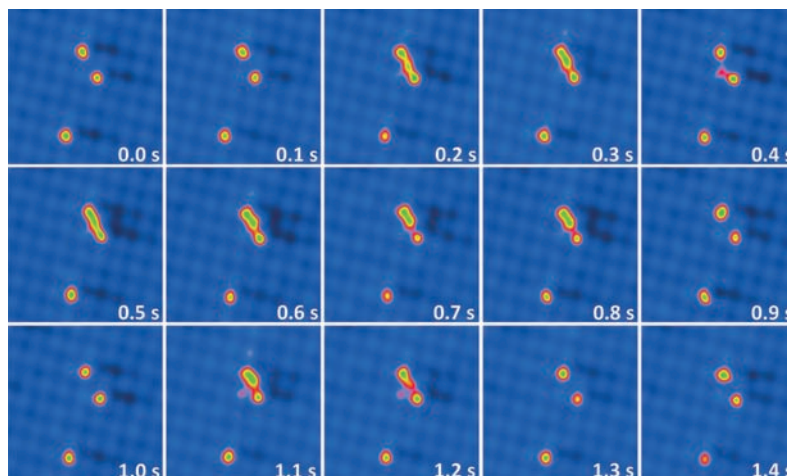


Abbildung 3. Adatom-Einfang durch Thiolatdimere. Video-STM-Sequenz bei -0.24 V_{SCE}. Das $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimer im oberen Bildbereich fluktuiert schnell zwischen einem Zustand mit zwei getrennten Maxima und einem Zustand mit einem zusätzlichen Maximum in der Mitte des Dimers, welches 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 1 b, rechte Seite). Wie im Fol-
genden gezeigt werden wird, kann dieses zusätzliche Adsor-
bat 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 Selbst-
organisation von Methylthiolat auf Au(111) unter UHV-B-
edingungen bei 5 K von Maksymovych et al. beobachtet und
werden heutzutage als eine essentielle strukturelle Kompo-
nente der Thiolselbstorganisation auf dieser Oberfläche an-
gesehen.^[5-7] In diesen Untersuchungen erwiesen sich die
 $\text{CH}_3\text{S}-\text{Au}_{\text{ad}}-\text{SCH}_3$ -Moleküle selbst unter extremen Tunnelbe-
dingungen als sehr stabil. Demgegenüber existiert der ent-
sprechende CH_3S -Dimer-Zustand in unseren, bei Raumtem-
peratur 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 experimen-
tellen Daten keinerlei Hinweise auf die An- oder Wegdiffu-
sion 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 Ma-
ximum. 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 2 a). In diesem Zusammenhang ist es
erwähnenswert, dass zusätzlich zu $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ ein zweiter, hoch-

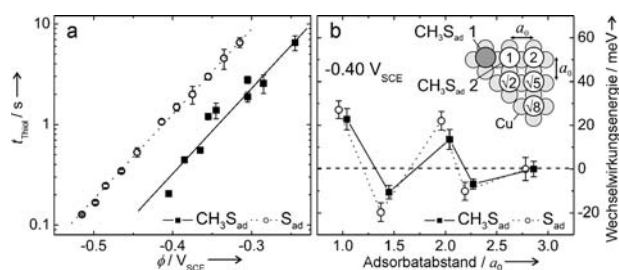


Abbildung 2. Adsorbatmobilität und -wechselwirkungen. a) Auf-
enthaltszeit t_{thiol} isolierter $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Cluster in $c(2\times 2)$ -Gitterplätzen als Funk-
tion des Elektrodenpotentials. b) Potentielle Energie als Funktion des
 $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ - $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -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 Beset-

zungswahrscheinlichkeit 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 potentialabhängigen 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 $p_Z = 0.092 \text{ e \AA}^{[15]}$ und $C_d = 25 \mu\text{C cm}^{-2}$,^[16] ist dieser Energiebeitrag 0.26 eV 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 Versuchsergebnissen 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 kurzlebige $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -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

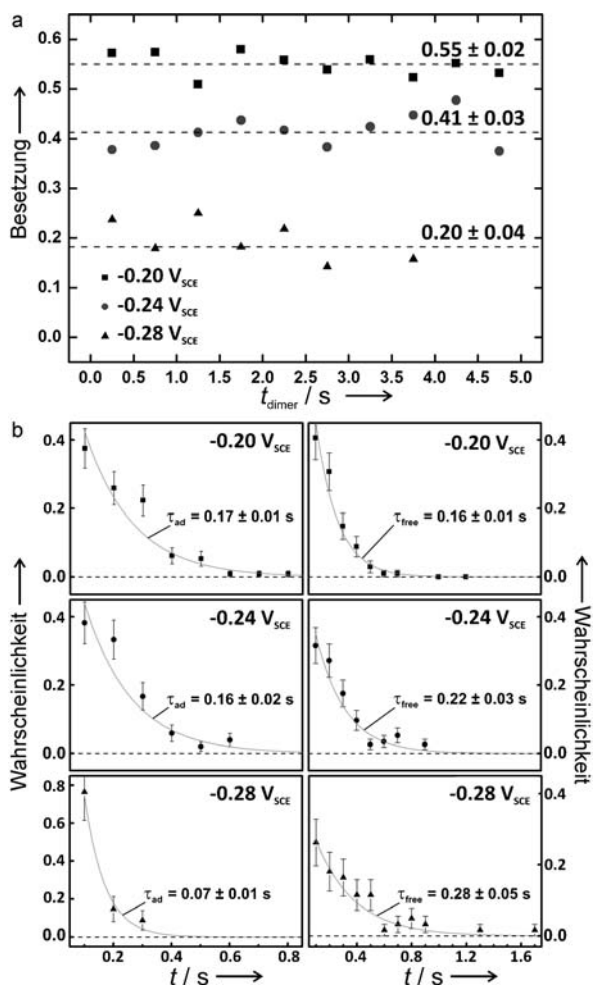


Abbildung 4. Quantitative Dynamik des Adatom-Einfangs durch isolierte $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimere. a) Bruchteil von durch Adatome besetzten $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimeren als Funktion der Lebenszeit des Dimers bei unterschiedlichen Potentialen. Gestrichelte Linien geben die 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 $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ad}}$ -Dimer sein. Daraus folgt, dass sich die Cu_{ad} -Bindungsenergie im Dimer mit ansteigendem Potential erhöhen muss (siehe Energieschema in Abbildung 1 b).

Da die Thiolatbindung zur Metalloberfläche nicht sehr ausgeprägt von der Länge der Kohlenwasserstoffgruppe abhängt,^[1–3] wird für andere Thiolate eine ähnliche Wechselwirkung mit Metalladatomten erwartet. In der Tat wurde dies in Tieftemperatur-STM-Untersuchungen an Propan- und Phenylthiol auf Au(111) nachgewiesen.^[7] Ein vorübergehender Einfang von Cu-Adatomten 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. SO_3^-) 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 aktivere, 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-Adatomten durch adsorbierte Thiolate zu einer Nivellierung der Energielandschaft 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-Adatomten 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 letzteren 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 Metalladatomten 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.
-