

Molekulare Spintronik

Elektronische Bauteile aus Einzelmolekülen

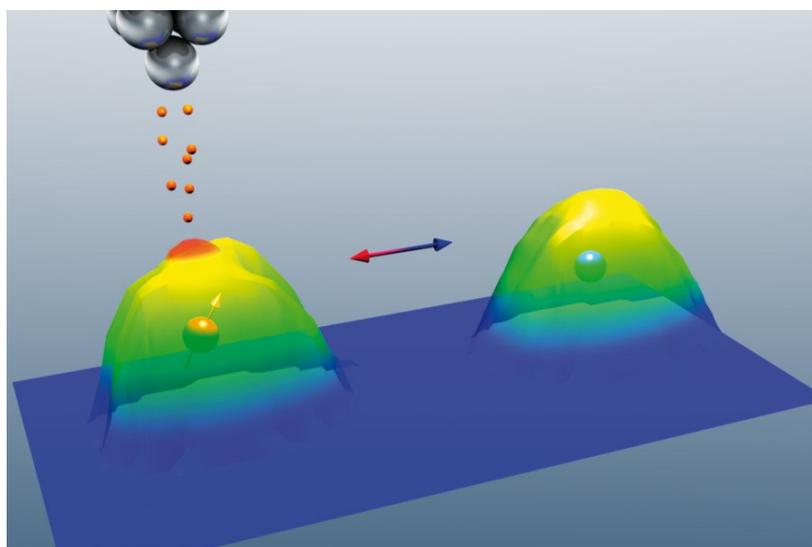
WULF WULFHEKEL | FERDINAND EVERS

Biologische Systeme speichern und verarbeiten Informationen mit Molekülen, das bekannteste Beispiel ist die DNS. Auf diese Weise erreicht die Natur eine extrem hohe Informationsdichte. Können wir daraus etwas für die Informationstechnologien des 21. Jahrhunderts lernen?

Elektronische Schaltungen, in denen Informationen verarbeitet werden, sind aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Ein modernes Mobiltelefon beispielsweise enthält Milliarden von Transistoren, die auf kleinstem Raum und mit geringem Energiebedarf für uns Aufgaben erledigen, wie uns auf dem schnellsten Weg zu einem Restaurant zu navigieren oder einen Schnappschuss der Kinder an die Großeltern zu verschicken. Die Leistungsfähigkeit dieser Geräte wächst rasant mit dem technischen Fortschritt, das heißt, der zunehmend feineren Strukturierung der verschiedenen Materialien in den elektrischen Schaltkreisen. Immer mehr und kleinere Bauteile erledigen immer komplexere Aufgaben.

Alle diese integrierten Schaltungen haben gemein, dass ihre funktionalen Elemente aus Materialblöcken lithographisch vordefiniert und anschließend durch Abtragen der nicht benötigten Bereiche „herausgeschnitten“ werden. Hier spricht man im Englischen von einem Top-Down-Prozess. Diese Mikrostrukturierung erfordert einen immensen und stetig steigenden technischen Aufwand. Nur noch wenige multinationale Konzerne sind finanziell und technologisch im Stande, die Packungsdichte dieser Bauelemente noch weiter zu erhöhen.

Moderne Lithographieverfahren erlauben es, Strukturen unter 10 nm – das entspricht circa 50 Atomlagen – herzustellen und in Produkte einzubauen. Allerdings gibt es bei der Strukturierung eine untere Grenze, nämlich die atomare Skala, die unterhalb von etwa 1 nm erreicht werden wird. Weder die Lithographie noch die Abtragungstechniken ermöglichen eine solche Auflösung. Im Größenbereich von wenigen Atomen hängen Funktion und Betriebsparameter der Bauteile dann ganz entscheidend von der exak-



Ein Fe-Phen-Molekül als digitaler Datenspeicher. Die Grafik zeigt das Schalten zwischen zwei Spinzuständen, High (links) und Low (rechts) mittels einer Rastertunnelmikroskop (STM)-Spitze. Die 3D-Daten sind echte STM-Aufnahmen. Grafisch hinzugefügt sind ein Schema der Spitze (links oben), die tunnelnden Elektronen (rot) sowie das zentrale Eisenion.

ten Anordnung einzelner Atome ab. Das Fehlen eines einzelnen Atoms kann bereits zu Störungen führen.

Molekulare Elektronik

Aus diesen Überlegungen heraus entstand die Idee der molekularen Elektronik, worunter man die Verwendung von einzelnen, identischen Molekülen als elementare Schaltbausteine versteht. Der Grundgedanke besteht darin, die Fähigkeit der Chemie zu nutzen, identische Moleküle in großen Mengen zu niedrigen Preisen zu produzieren. Damit kann garantiert werden, dass zum Beispiel alle Transistoren identische Kennlinien haben, da sie aus identischen Atomen in identischer Anordnung innerhalb der Moleküle bestehen.

Als zu lösende technische Herausforderung bleibt, diese Moleküle in elektronischen Schaltungen so anzuordnen, dass die gewünschte Funktion realisiert wird. Im Hinblick auf dieses Ziel ist die molekulare Elektronik freilich noch weit von der technischen Anwendung entfernt; sie ist ganz dezidiert eine Grundlagenwissenschaft. Es stellt sich im La-

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

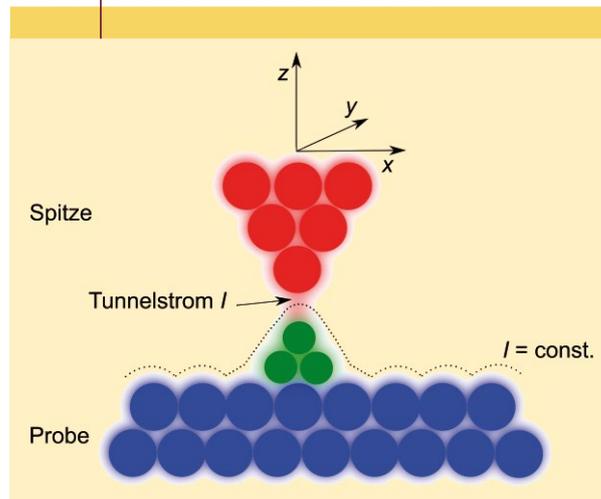
bor nämlich als eine ebenso anspruchsvolle wie intellektuell reizvolle Herausforderung heraus, ein Molekül, das zum Beispiel einen Transistor realisieren soll, in einen Stromkreis zu integrieren. Der Grund: Die Kontakte, mit denen man ein Molekül anschließen und durchmessen möchte, müssen selbst atomar klein sein. Zurzeit konzentriert man sich deswegen auf passive Bauteile mit nur zwei Kontakten statt solchen mit dreien, wie sie für einen Transistor benötigt werden, also etwa auf Widerstände, Kondensatoren oder Dioden.

Bereits 1974 schlugen Arieh (heute Ari) Aviram, damals am IBM Thomas J. Watson Research Center in New York, und Mark Ratner, zu der Zeit Chemieprofessor an der New York University, vor, eine molekulare Diode aus einem einzigen Molekül zu bauen [1]. Das Molekül ist so designt, dass sich an jedem Ende ein Molekülorbital befindet, mit jeweils unterschiedlicher Energie. Beim Anlegen einer kleinen Spannung können dann die Elektronen wie in einer Einbahnstraße nur vom energetisch höheren in das energetisch tiefere Orbital gelangen, sodass eine Gleichrichtungs-

funktion realisiert ist. Die intensive Zusammenarbeit von Chemie und Physik hat es ermöglicht, dass dieses Experiment dreißig Jahre später bei uns am Institut für Nanotechnologie in Karlsruhe als eines der ersten weltweit durchgeführt werden konnte [2]. Es gelang tatsächlich, ein Molekül mit zwei atomaren Kontakten zu bestücken.

Seitdem sind viele zweikontaktige molekulare Bauteile realisiert worden, wenn auch mit Verfahren und Kenngrößen, die noch weit von den Industriebedingungen entfernt sind. Oft wird dabei ein Molekül auf einer leitfähigen Oberfläche deponiert und mit der atomar scharfen Spitze eines Rastertunnelmikroskops abgebildet (Abbildung 1). Damit kann man das gewünschte Atom innerhalb des Moleküls direkt kontaktieren [3] und eine Kennlinie messen. So kann man neben der Eignung der Moleküle für elektronische Bauteile viele weitere fundamentale Eigenschaften systematisch abbilden und studieren. Dabei wurden viele neue Phänomene entdeckt, sodass sich die Disziplin der molekularen Elektronik nach und nach als Grundlagenwissenschaft etabliert hat. Ihre Einsichten finden längst jenseits der ursprünglichen Intentionen Anerkennung und Anwendung, zum Beispiel in der Photovoltaik oder der organischen Elektronik.

ABB. 1 | RASTERTUNNELMIKROSKOP



Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops bei der Abbildung einer Probenoberfläche mit einem adsorbierten Molekül. Eine im Idealfall atomar scharfe Spitze wird im Abstand von wenigen Atomdurchmessern oberhalb einer Probenoberfläche positioniert, sodass sich die Wellenfunktionen der Elektronen der Spitze und der Probe leicht überlappen. Indem man eine elektrische Spannung U zwischen Probe und Spitze anlegt, kann so ein kleiner Tunnelstrom I zwischen beiden fließen, ohne dass sich beide im mechanischen Sinne wirklich berühren. Nun rastert man die Spitze lateral über die Oberfläche (x - und y -Richtung) und regelt dabei die z -Richtung der Spitze nach, sodass der Tunnelstrom konstant bleibt. So erhält man topographische Aufnahmen der Oberfläche samt adsorbiertem Molekül, die Flächen konstanter Elektronendichten entsprechen (gepunktete Linie). Man kann aber auch den Regelkreis ausschalten und die Tunnelspannung variieren, um die differentielle Leitfähigkeit dI/dU zu bestimmen, oder gar die Spitze kontrolliert etwa an ein Molekül heranfahren. So kann man einen mechanischen Kontakt herstellen und den Stromtransport über ein Molekül messen.

Das Grundprinzip der molekularen Spintronik

Ein elektronisches Bauteil mit zwei Kontakten lässt sich mit einem Widerstand R beziehungsweise einer Leitfähigkeit $G = 1/R$ charakterisieren. Deren Zahlenwerte beschreiben Transporteigenschaften von elektrischen Ladungen, den Elektronen. Nun besitzt das Elektron neben seiner Ladung aber auch einen Eigendrehimpuls, den Spin S . Eine Manifestation von dessen Quantennatur ist es, dass seine Projektion lediglich zwei Werte annehmen kann, $S = +(1/2) \hbar$ oder $S = -(1/2) \hbar$. Die handelsübliche Elektronik macht von diesem besonderen Freiheitsgrad allerdings keinen Gebrauch; die Strommessung unterscheidet nicht zwischen den Spinprojektionen $\pm(1/2) \hbar$. Nun lassen sich aber Moleküle finden, die den Spin unterscheiden können. Sie bieten die Möglichkeit, neuartige Funktionen jenseits konventioneller Bauteile zu realisieren, auch mit nur zwei Kontakten. Dieser Grundgedanke unterliegt der molekularen Spintronik [4].

Es gibt mehrere Konstellationen, in denen der Ladungstransport sensitiv auf den Elektronenspin reagiert. Das ist zum Beispiel dann der Fall, wenn die Kontakte oder das Molekül magnetisch sind, also selbst einen Spin tragen. Diese Situation tritt auf, wenn elektronische Zustände in Bezug auf den Spin unterschiedlich aufgefüllt sind [5]; zum Beispiel kann ein Zustand mit positivem S besetzt sein, dessen Partner mit entgegengesetztem S jedoch unbesetzt. In dieser Situation spricht man im Rahmen des Schalenmodells der Atome von nur teilweise aufgefüllten, „offenen“ Schalen. In ferromagnetischen Metallen wie Eisen (Fe), Kobalt (Co) oder Nickel (Ni) ist ein solches Ungleichgewicht in der Besetzung der 3d-Atomorbitale verantwortlich für die Magnetisierung (Abbildung 2). Ähnlich können auch in Molekülen Metallionen oder Atome mit eigenen offenen Schalen

eingebunden sein, zum Beispiel wieder die 3d-Schale. Dann ist das Molekül sozusagen magnetisiert, das heißt es trägt ein magnetisches Moment.

Im Folgenden konzentrieren wir uns auf zwei Fälle, die einen spinselktiven Transport aufweisen. Im ersten Fall sind die beiden Kontakte magnetische Metalle, das Molekül selbst aber trägt keinen Spin. Im zweiten Fall ist es umgekehrt: das Molekül ist magnetisch, nicht jedoch die Zuleitungen.

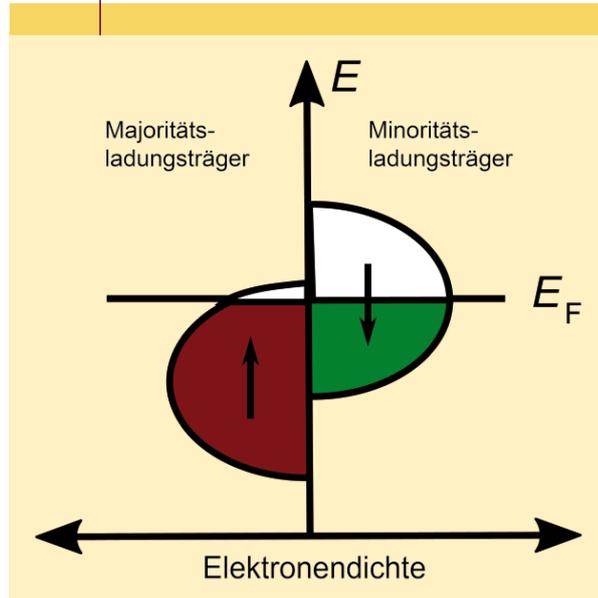
Der molekulare Magnetfeldsensor

Der molekulare Magnetfeldsensor arbeitet dem Prinzip nach wie der Lesekopf einer Festplatte. Der wesentliche Effekt wurde im Jahre 1988 von Peter Grünberg und Albert Fert entdeckt: Der Stromfluss durch eine unmagnetische, aber elektrisch leitende Schicht wird von der relativen Ausrichtung der Magnetisierungen in den Zuleitungen kontrolliert. Dabei sind Widerstandsänderungen von bis zu 60% erreichbar, wenn zwischen einer parallelen Ausrichtung der Magnetisierungen und einer antiparallelen geschaltet wird [6, 7]. Dieser Riesen-Magnetowiderstandseffekt (GMR-Effekt) wird in Magnetfeldsensoren, zum Beispiel in Leseköpfen, eingesetzt und wurde im Jahr 2007 mit dem Nobelpreis für Grünberg und Fert geehrt. Wenn die Zwischenschicht nicht leitet, jedoch genügend dünn ist, dann können Elektronen auch zwischen den Kontakten quantenmechanisch tunneln. Die Abhängigkeit des Widerstands von der Magnetisierung wird dann Tunnel-Magnetowiderstandseffekt (TMR-Effekt) genannt. Beide Effekte, GMR (Abbildung 3) und TMR (Abbildung 4), werden wir in unseren Betrachtungen zu einem molekularen Magnetfeldsensor verwenden.

Zur Realisation eines Magnetfeldsensors im Rahmen der molekularen Elektronik dienen einzelne Wasserstoff-Phthalozyanin (H_2Pc)-Moleküle (Abbildung 5a) als Zwischenschicht. Phtalozyanine sind weit verbreitet, beispielsweise als Farbstoff in Kugelschreibern; sie sind kostengünstig in hoher Reinheit erhältlich. Die Zuleitung des Sensors wird durch das Substrat gebildet. Hier sind es magnetische Kobaltinseln, die zuvor im Vakuum auf einer Kupferoberfläche, Cu(111), abgeschieden worden sind (Abbildung 5b). Die Moleküle liegen in der Messung flach auf dem Substrat und zeigen in den STM-Bildern die charakteristische Form eines vierblättrigen Kleeblatts. Jedes Blattsegment steht dabei für eine der vier Benzopyrrol-Gruppen der Moleküle. Die metallische Spitze des STM bildet den zweiten Kontakt des Sensors. Sie wurde ebenfalls mit magnetischem Kobalt beschichtet.

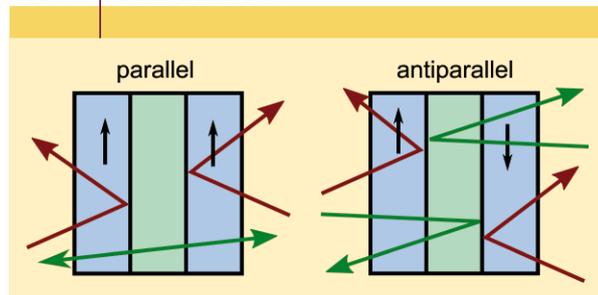
Die Magnetisierung des Kobalts in den Kontakten ist senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet. Misst man die differentielle Leitfähigkeit dI/dU des Tunnelstroms I nach der angelegten Tunnelspannung U , so beobachtet man zwei Sorten von Inseln, solche mit hoher und solche mit geringer Leitfähigkeit. Entsprechend der Theorie des TMR wird die hohe Leitfähigkeit einer parallelen und die niedrige Leitfähigkeit einer antiparallelen Magnetisierung der

ABB. 2 | GEGENSÄTZLICHE SPINS



Zustandsdichten der beiden Spinausrichtungen in einem ferromagnetischen Metall. Wegen der Austauschwechselwirkung kommt es zu einer Verschiebung der Energien für die beiden Spinsorten der Elektronen. Dies führt zu einem Ungleichgewicht der besetzten Zustände unterhalb der Fermi-Energie E_F zugunsten der Majoritätsladungsträger (rot).

ABB. 3 | GMR-ELEMENT



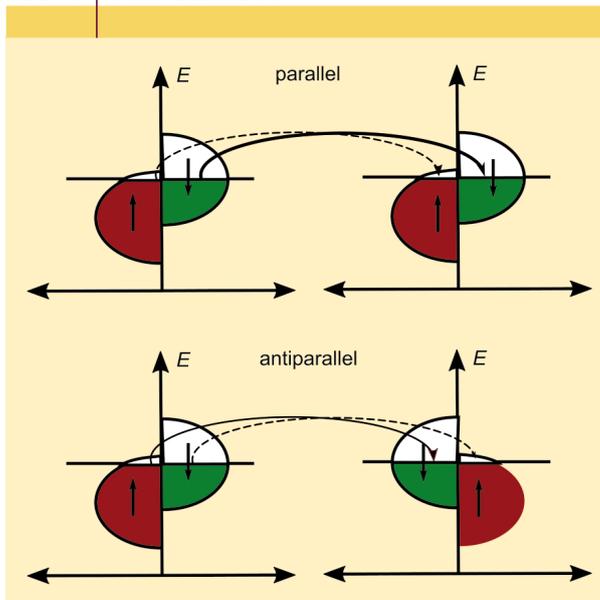
Ladungstransport in einem GMR-Element für parallele und antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung beider magnetischer Schichten. Diese sind durch eine unmagnetische, metallische Schicht getrennt. Die Elektronen zum Beispiel der Majoritätsausrichtung (rot) werden an der Grenzfläche zwischen Ferromagnet und Zwischenschicht reflektiert. Die Minoritätsladungsträger (grün) können jedoch ungehindert passieren. Bei paralleler Ausrichtung kann sich so die Wellenfunktion der Minoritätsladungsträger ungehindert über die gesamte Struktur ausbreiten, wohingegen Majoritätsladungsträger reflektiert werden. Im Fall der antiparallelen Magnetisierungen hingegen werden alle Elektronen an einer der beiden Grenzflächen reflektiert, da sie immer in einer der magnetischen Schichten Majoritätscharakter haben.

Kontakte zugeschrieben. Abbildung 5b zeigt diesen Unterschied farbkodiert. Der Unterschied beträgt allerdings nur etwa 5%, wenn die Tunnelspannung wenige Millivolt beträgt. Der TMR-Effekt ist also bei einer Referenzmessung ohne Beteiligung von Molekülen nur sehr klein.

Sehr viel größere Werte erhält man, wenn man die Moleküle als Zwischenschicht verbaut. Um den Ladungstransport durch die Moleküle hindurch zu messen, positionieren wir die Spitze über jeweils einem „Kleeblatt“ und senken sie langsam ab. Dabei nimmt der Tunnelstrom exponentiell zu (Abbildung 6), was im Rahmen des quantenmechanischen

Tunneleffektes leicht verständlich ist. Ab einem bestimmten Abstand ändert sich dieses Verhalten jedoch abrupt: Ein schlagartiger Anstieg des Stroms wird gemessen, der bei weiterem Absenken der Spitze in ein Plateau übergeht. Das Plateau signalisiert, dass die anvisierte Seitengruppe des Moleküls sich von der Oberfläche abgehoben hat und in den Kontakt mit der Spitze eingerastet ist. Das Anwachsen des Signals reflektiert daher den direkt durch das Molekül fließenden Strom. Wiederholt man diese Messung einige hundert Male für Moleküle, die auf beiden Typen von Inseln abgelagert sind, so ergibt sich ein deutlicher Unterschied der Kennlinien: eine 65% höhere Leitfähigkeit für den parallel orientierten Fall im Vergleich zum antiparallelen, also einer Magnetwiderstandsänderung von etwa 65% entspricht. Aber wie kann ein einzelnes, noch dazu unmagnetisches Molekül einen Riesenmagnetwiderstand erzeugen?

ABB. 4 | TMR-ELEMENT

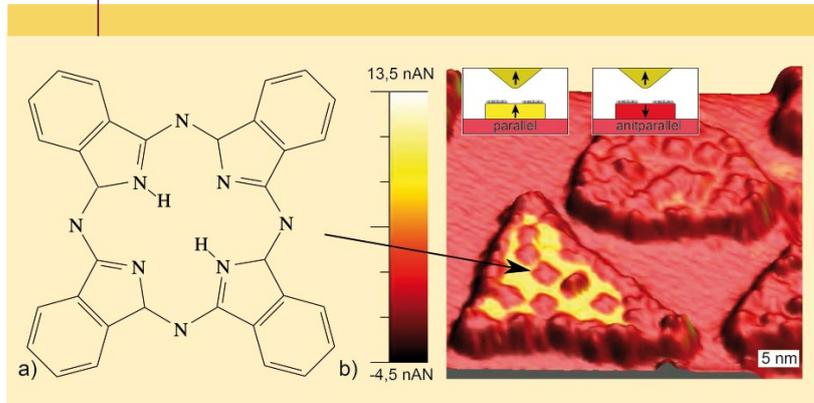


Schema des Ladungstransports in einem TMR-Element für parallele und antiparallele Konfiguration der Magnetisierungen. Die Elektronen tunneln von einem magnetischen Kontakt in den anderen. Der Tunnelstrom hängt von der Dichte der jeweiligen Elektronen an der Fermi-Energie ab. Da für Minoritätsladungsträger (grün) die Dichte höher ist, entsteht ein großer Tunnelstrom in parallelen Fall im Minoritätskanal, während im antiparallelen Fall die Ströme beider Spinkanäle kleiner sind.

Zur Beantwortung dieser Frage haben wir Transportrechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Abbildung 7 zeigt die zur Leitfähigkeit beitragenden Wellenfunktionen der Elektronen. Im Fall von parallel ausgerichteten Magnetisierungen in den Kontakten (Abbildung 7 links) reichen die stark besetzten Zustände (Majoritätsträger) allerdings kaum von einer Zuleitung zur anderen. Die Elektronen werden an beiden Kontaktstellen zwischen Kobalt und Molekül reflektiert, sodass fast kein Strom in diesem Majoritätskanal fließen kann. Im Gegensatz dazu reichen die schwächer besetzten Zustände (Minoritätsträger) leicht von einem Kontakt zum anderen durch das Molekül hindurch. So werden nur wenig an den Kontaktpunkten reflektiert, und es kann ein relativ großer Strom im Minoritätskanal fließen.

Anders sieht es im antiparallelen Fall aus (Abbildung 7 rechts). Dort ergibt eine Einteilung in Majorität oder Minorität wenig Sinn, weil die Majoritäten der einen Zuleitung die Minoritäten in der anderen sind. Entsprechend werden beide Spinkanäle an jeweils einem der beiden Kontaktstellen reflektiert, und keiner der beiden Kanäle trägt einen großen Strom. Somit ist der experimentell beobachtete Effekt ein originärer GMR-Effekt – und zwar realisiert durch nur ein einziges Molekül [8]. Die Anordnung lässt sich als molekularer Magnetfeldsensor einsetzen, der die Änderung der relativen Ausrichtung der Magnetisierung beider Kobaltkontakte durch eine starke Widerstandsänderung anzeigt.

ABB. 5 | PHTALOZYANIN ALS TMR-ELEMENT I



a) Chemische Strukturformel eines H2Pc-Moleküls. b) STM-Bild von H2Pc-Molekülen auf magnetischen Co-Inseln auf Cu(111). Die Farbe der Inseln spiegelt die differentielle Leitfähigkeit wider. Sind magnetische Spitze und Insel parallel magnetisiert, so erscheint die Insel in gelb für eine höhere differentielle Leitfähigkeit als in antiparalleler Konfiguration (rot, Insel oben im Bild).

Ein molekularer Speicher auf Spinbasis

Ein Molekül mit eigener Magnetisierung, zum Beispiel getragen durch ein magnetisches Fe^{2+} -Ion, kann prinzipiell über die räumliche Ausrichtung der Magnetisierung Information in Form eines Bits kodieren, als 0 oder 1. Das Bit kann potenziell elektrisch geschrieben und gelesen werden, sodass damit ein magnetischer Datenspeicher mit extrem hoher Datendichte realisierbar wird.

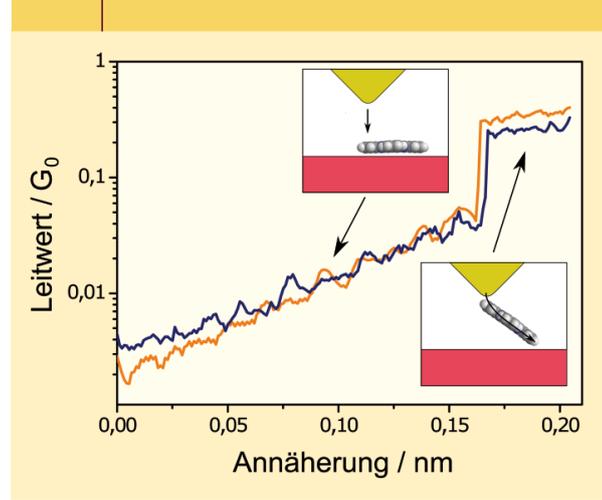
Dabei gibt es jedoch ein grundsätzliches Problem: Weil Datenspeicher mit der Außenwelt verbunden sein müssen,

bleibt keine andere Wahl, als auch das magnetische Molekül in Kontakt mit Zuleitungen zu bringen. Sobald aber der Kontakt hergestellt ist, beginnen die Elektronen des Moleküls mit denen der Zuleitung einen Austausch. Diese Hybridisierung lässt sich wegen der Wellennatur der Elektronen grundsätzlich nicht unterbinden. Im Zuge dieses Austausches verlassen Elektronen mit einer bestimmten Spinrichtung das Molekül. Sie werden zwar umgehend durch Elektronen der Zuleitungen ersetzt, deren Spinrichtung ist aber keineswegs festgelegt. Insbesondere kann ein Elektron des Moleküls durch ein Elektron der Zuleitungen mit entgegengesetztem Spin ausgetauscht werden (Abbildung 8a). Der Austausch geht sehr schnell vonstatten, so dass die elektrische Ladung des Moleküls davon kaum betroffen ist. Im Gegensatz dazu schwankt der Spin, also die Magnetisierung des Moleküls, nun ständig auf und ab. Dabei geht das ursprüngliche magnetische Moment mitsamt einer darin gespeicherten Information verloren.

Was eine schlechte Nachricht im Sinne der Informationsspeicherung ist, wird als physikalisches Phänomen, Kondo-Effekt genannt, seit langem intensiv studiert. Das Interesse rührt daher, dass die Fluktuationen des Spins zur Formierung eines exotischen Zustands der Materie führen, an dessen Bildung sehr viele Elektronen gleichzeitig beteiligt sind. Dieser Zustand stellt sich erst unterhalb einer bestimmten Temperatur ein. Erst bei dieser Kondo-Temperatur sind die thermischen Fluktuationen so schwach geworden, dass sich das charakteristische Ordnungsphänomen, die Kondo-Wolke, voll ausprägen kann.

Wie man schon nach der bisherigen Beschreibung ahnt, verschwindet wegen der Spinfluktuationen der Gesamtspin des Kondo-Zustandes, $S = 0$, und bildet damit ein Singulett. Die Faszination des Kondo-Effekts liegt darin, dass er den

ABB. 6 | PHTALOZYANIN ALS TMR-ELEMENT II

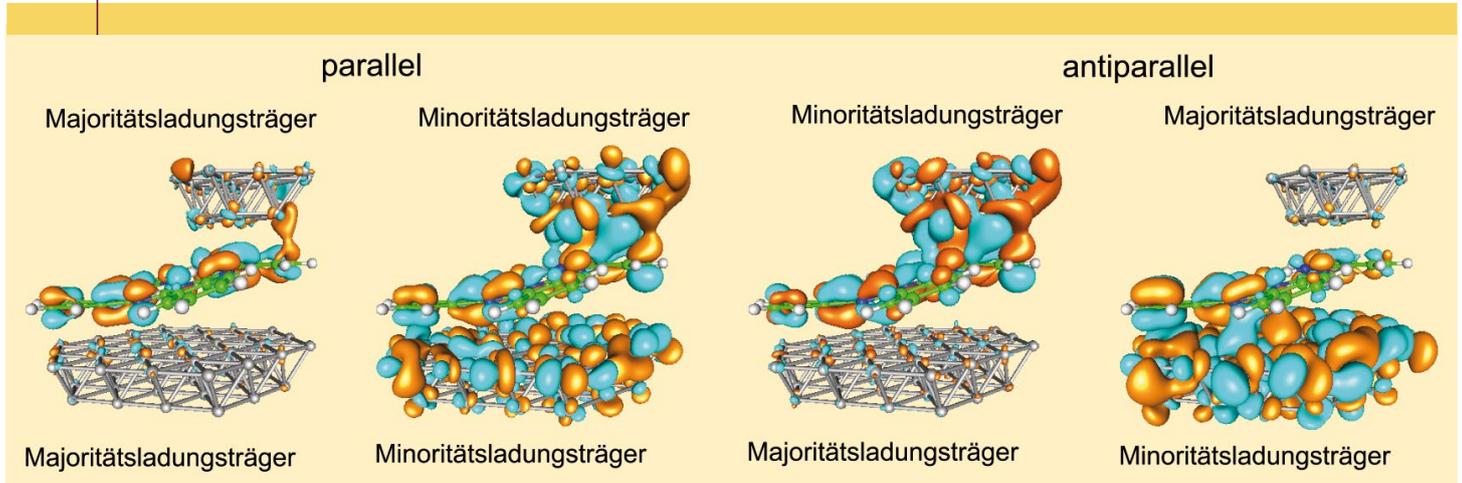


Leitwert-Abstands-Kurven bei der Annäherung der magnetischen Co-Spitze an H_2Pc -Moleküle für parallele und antiparallele Konfiguration. Bei Annäherung der Spitze steigt der Tunnelleitwert zuerst exponentiell, bis das Molekül sprunghaft den Kontakt überbrückt und der Strom über das Molekül fließen kann. Der Leitwert in Kontakt ist in der parallelen Konfiguration um 60% höher als in der antiparallelen.

Stromfluss durch das Molekül drastisch verbessert, und zwar für jedes Molekül gleich und auf den maximal möglichen Wert (Abbildung 8b). Dabei ist vorausgesetzt, dass beide Zuleitungen gleichermaßen gut das Molekül kontaktieren. Deswegen kann der Kondo-Effekt durch eine Strommessung leicht nachgewiesen werden.

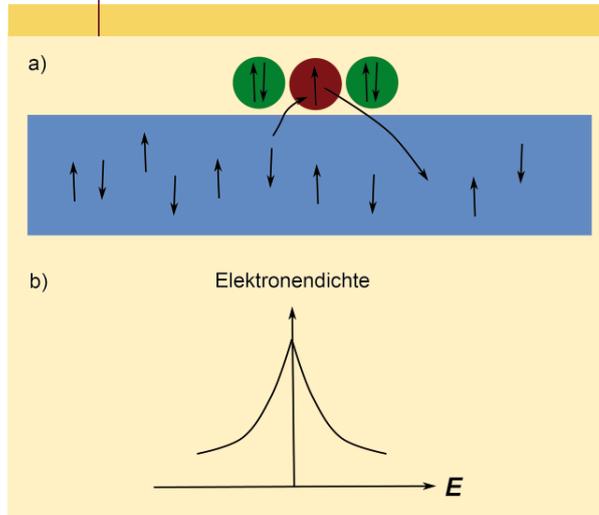
Man kann diesen Effekt nun auch für einen molekularen Datenspeicher nutzen. Dazu benötigt man ein Molekül, das

ABB. 7 | DFT-BERECHNUNGEN



Ergebnisse der DFT-Berechnungen für die stromtragenden Molekülorbitale in einem molekularen Kontakt von H_2Pc mit Co-Elektroden. Grau: Stäbchenmodell der Kontakte; grün: Stäbchenmodell des Moleküls; orange und blau: Flächen gleicher Elektronenladungsdichte der Orbitale, die Farbe stellt das Vorzeichen der Wellenfunktion dar. Links parallele, rechts antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung in beiden Elektroden. Nur in paralleler Konfiguration können sich die Minoritätselektronen frei zwischen beiden Kontakten und über das Molekül bewegen, in Analogie zum GMR-Effekt (Abbildung 3).

ABB. 8 | AUSTAUSCH VON ELEKTRONEN

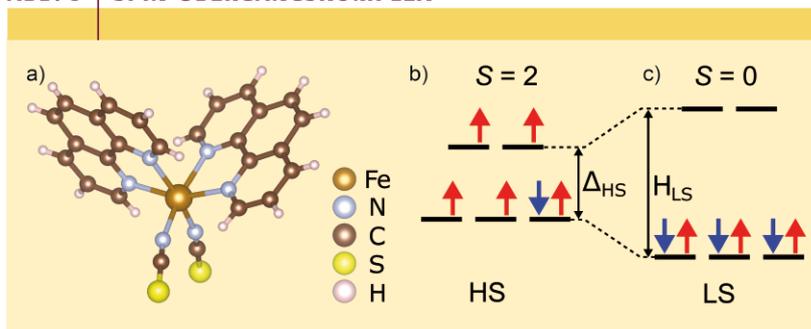


a) Illustration eines Austauschprozesses von Elektronen unterschiedlicher Spins zwischen einem lokalisierten Zustand in einem Molekül (braun: offenschaliges Zentrum, grün: nicht-magnetische Liganden) und einem unmagnetischen Substrat (blau). Der Austausch findet zwischen dem offenschaligen Zentrum und dem Substrat statt, in dem sehr viele Elektronen zum Austausch bereitstehen. b) Erhöhte Elektronendichte um die Fermi-Energie in Form eines Kondo-Zustands.

zwischen einem Zustand mit gepaarten und ungepaarten Elektronen umschalten kann. Im ungepaarten Zustand lösen die Elektronen im Kontakt zum metallischen Substrat einen Kondo-Effekt aus. In diesem Zustand lässt sich zwar keine Information im Spin speichern, dafür befindet sich das Molekül in einem elektrisch gut leitenden Zustand. Im Zustand gepaarter Elektronen, also Gesamtspin Null, ist der Kondo-Effekt ausgeschaltet und die Leitfähigkeit sinkt. Beide Zustände lassen sich zur Speicherung digitaler Information nutzen.

Dafür eignet sich eine besonders interessante Spielart magnetischer Moleküle, sogenannte Spin-Übergangskomplexe. Sie bieten die Möglichkeit, Information nicht in der Ausrichtung eines Einzelspins zu speichern, sondern in der

ABB. 9 | SPIN-ÜBERGANGSKOMPLEX



a) Schema eines Spin-Übergangskomplexes (Fe-phen). b) Elektronenbesetzung der fünf Orbitale in der 3d-Schale für den HS-Zustand nach der Hund'schen Regel und c) für den LS-Zustand.

Größe des Gesamtspins dieser Moleküle. In unserem Fall bietet der Spin-Übergangskomplex die Werte $S = 0$ und $S = 2$ für die Bitwerte 0 und 1 an. Auslesen lässt sich die so kodierte Information dann über den Kondo-Effekt rein elektrisch, also ohne Magnetfeldmessungen zu bemühen. Ein Molekül mit $S = 0$ hat keinen Gesamtspin und weist damit keinen Kondo-Effekt auf. Bei einem Molekül mit $S = 2$ ist der Kondo-Effekt jedoch vorhanden und die Leitfähigkeit deutlich messbar erhöht.

Es überrascht vielleicht, dass ein Molekül zwei verschiedene magnetische Zustände haben kann. Dies lässt sich aber anschaulich erklären. Spin-Übergangskomplexe sind aus leichten Atomen aufgebaut. Diese organischen Liganden, typisch sind Kohlenstoff und Stickstoff, sind um ein zentrales Metallatom angeordnet. Letzteres liegt als offenschaliges Ion vor und kann einen Spin tragen. Die Besonderheit dieser Komplexe besteht darin, dass diese Liganden zwei mögliche Konfigurationen in Bezug auf das magnetische Ion haben können (Abbildung 9a). In der einen Konfiguration sind sie etwas weiter entfernt vom Ion. Sie lassen ihm mehr Platz, sodass sich die Metallelektronen besser verteilen können. Bei Fe^{2+} zum Beispiel verteilen sich sechs Elektronen auf die fünf Orbitale der 3d-Schale, die Hund'schen Regeln ergeben dann einen Gesamtspin von $S = 2$ (Abbildung 9b). In der anderen Konfiguration sind die Liganden viel näher am Ion, sodass den sechs Metallelektronen deutlich weniger Raum zur Verfügung steht. Sie können sich dann nur noch auf drei Orbitale verteilen. Nun erzwingt die Pauli-Regel, dass jedes Orbital von genau zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt wird, sodass in dieser Konfiguration $S = 0$ gilt (Abbildung 9c). Entsprechend heißen die Konfigurationen der Spin-Übergangskomplexe Low-Spin (LS)- und High-Spin (HS)-Zustand.

Um Spin-Übergangskomplexe als Speicher verwenden zu können, müssen sie programmierbar sein. Das Molekül muss folglich zwischen HS und LS umschaltbar sein. Das haben wir experimentell untersucht. Abbildung 10a zeigt einige Moleküle eines bestimmten Spin-Übergangskomplexes [9] auf einer CuN-Schicht auf Cu(100). Die HS- und LS-Zustände unterscheiden sich in dem STM-Bild nur schwach, erstere erscheinen etwas höher. Parkt man die STM-Spitze nun über einem Molekül und variiert die Spannung, dann beobachtet man ein Schalten zwischen den beiden Spinzuständen. Bei hohen positiven Spannungen schalten die HS-Moleküle in den LS-Zustand, bei hohen negativen schalten sie zurück, wie die Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt (Abbildung 10b). Bei mittleren Spannungen unterscheiden sich beide Zustände durch ihre verschiedenen Leitfähigkeiten, wobei der HS-Zustand eine größere Leitfähigkeit besitzt. Bei diesen mittleren Spannungen beobachtet man kein Umschalten der Moleküle.

Das so realisierte Bauteil ist folglich ein programmierbarer Widerstand [9], ein Memristor (siehe zum Beispiel Physik in unserer Zeit 2014, 45(1), 21), der auf dem schaltbaren Spin von Molekülen beruht. Da ein Molekül auf der Oberfläche nur knapp 1 nm^2 an Platz benötigt, ist damit

grundsätzlich eine Datendichte erreichbar, die viele Größenordnungen über derjenigen von etablierten Datenspeichern liegt. Pro Quadratmillimeter lassen sich prinzipiell mehr als 100 Gigabyte speichern – oder: Pro Milligramm an Molekülen könnte das gesamte Internet mit seinen etwa 15 Petabyte Umfang zehnmal gespeichert werden.

Solche Zahlenbeispiele illustrieren die faszinierenden technischen Perspektiven einer molekularen Spintronik. Für eine industrielle Produktion muss es vor allem gelingen, sehr viele Moleküle zugleich schnell und zuverlässig zu kontaktieren.

Zusammenfassung

Ein Anwendungsziel der molekularen Elektronik ist eine auf Molekülen basierende Informationsverarbeitung. Mittlerweile sind viele hierfür geeignete molekulare Mechanismen identifiziert und experimentell erfolgreich getestet worden. Dabei handelt es sich bislang um molekularelektronische Bauteile, in denen ein Molekül zwischen zwei Kontakten sitzt. Drei Kontakte, wie sie für Transistoren nötig sind, wurden bisher nur selten realisiert. Besonders interessante Perspektiven bietet die molekulare Spintronik, weil sie den Elektronenspin als Informationsträger einsetzt. Der Artikel stellt einen molekularen Magnetfeldsensor und einen molekularen Datenspeicher vor, die beide den Spin nutzen. Der Datenspeicher basiert auf Spin-Übergangskomplex-Molekülen, in denen der kollektive Spin die Information trägt. Sie stellen einen programmierbaren Widerstand, einen Memristor, in Molekülgröße dar. Ein Milligramm solcher Moleküle würde im Prinzip eine Speicherkapazität bieten, in der das heutige Internet zehnmal Platz fände. Noch ist das Gebiet reine Grundlagenforschung. Für eine industrielle Produktion muss vor allem die schnelle und zuverlässige Kontaktierung von sehr vielen Molekülen zugleich gelingen.

Stichwörter

Molekulare Elektronik, molekulare Spintronik, spinselektiver Transport, Riesen-Magnetowiderstandseffekt, GMR-Effekt, Tunnel-Magnetowiderstandseffekt, TMR-Effekt, molekulare Magnetfeldsensor, molekulare Datenspeicher, Kondo-Effekt, Spin-Übergangskomplex, Memristor.

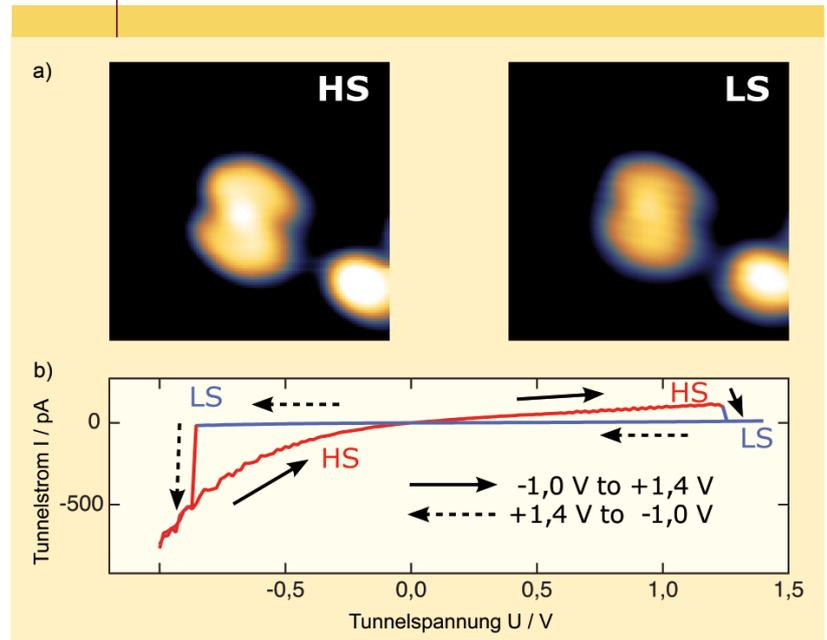
Danksagung

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Literatur

- [1] A. Aviram, M. Ratner, Chem. Phys. Lett. **1974**, 29, 277.
- [2] M. Elbing et al., Proc. Nat. Acad. Sci. USA **2005**, 102, 8815.
- [3] C. Joachim et al., Phys. Rev. Lett. **1995**, 74, 2102.
- [4] F. Evers et al., Rev. Mod. Phys. **2020**, 92, 035001.
- [5] L. Bogani, W. Wernsdorfer, Nat. Mater. **2008**, 7, 179.
- [6] G. Binasch et al., Phys. Rev. B **1989**, 39, 4828.
- [7] M. N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. **1988**, 61, 2472.
- [8] S. Schmaus et al., Nat. Nanotechnol. **2011**, 6, 185.
- [9] T. Miyamachi et al., Nat. Commun. **2012**, 3, 938.

ABB. 10 | MOLEKULARER MEMRISTOR



a) STM-Bild eines einzelnen Fe-phen-Moleküls auf einer CuN-Oberfläche, links im HS- und rechts im LS-Zustand. b) Experimentelles Protokoll der Spannungsführung und die resultierende Kennlinie zum Schalten zwischen den HS- und LS-Zustand. Gemessen wurde diese mit einer zyklischen $I(U)$ -Kurve.

Die Autoren



Wulf Wulfhchel studierte Physik an der Universität Bonn und der University of New South Wales in Sidney. Er promovierte am Forschungszentrum Jülich und der Universität Twente, arbeitete am MPI für Mikrostrukturphysik in Halle, den Universitäten in Marseille, Kyoto und Osaka. An der Universität Halle habilitierte er. Seit 2006 ist er Physikprofessor am Karlsruher Institut für Technologie sowie seit 2018 an der Fudan Universität in Shanghai. Hauptinteresse ist die Rastertunnelmikroskopie magnetischer und supraleitender Systeme.



Ferdinand Evers studierte Physik an der TU München. Nach Aufenthalt als Postdoc an der University of Oregon und der Universität Karlsruhe forschte er von 2001 bis 2014 am Forschungszentrum Karlsruhe/KIT, wo er 2006 habilitiert wurde. Seit 2014 lehrt und forsch er an der Universität Regensburg im Bereich der Theorie Kondensierter Materie.

Anschriften

Prof. Dr. Wulf Wulfhchel, KIT, Physikalisches Institut, Wolfgang-Gaede-Str. 1, 76131 Karlsruhe, Germany. Wulf.Wulfhchel@kit.edu

Prof. Dr. Ferdinand Evers, Universität Regensburg, Institut für Theoretische Physik, Universitätsstr. 31, 93053 Regensburg, Germany. Ferdinand.Evers@ur.de