

Spintronik

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7502–7521

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.201911256

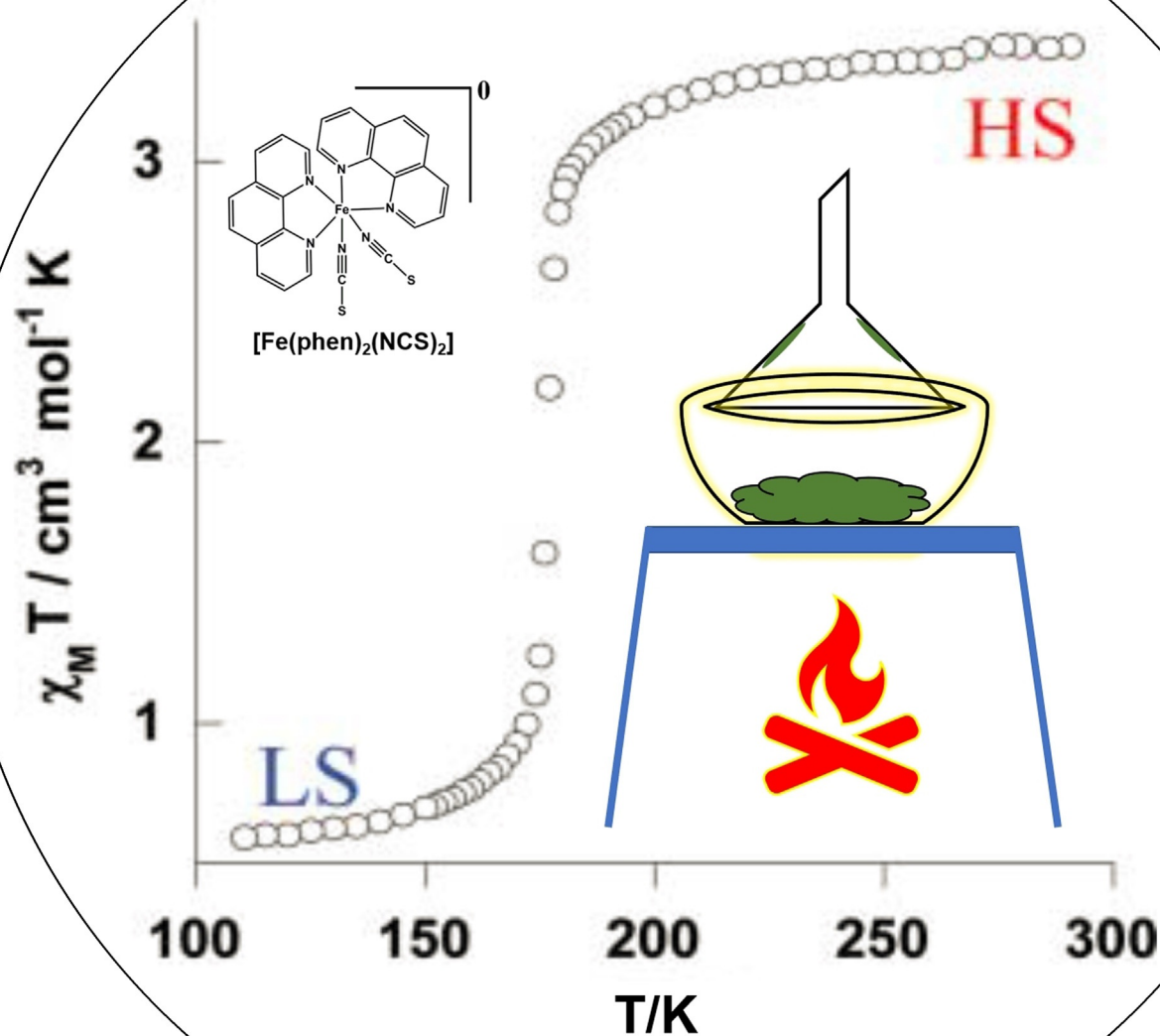
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.201911256

Sublimierbare Spin-Crossover-Komplexe: Vom Schalten des Spinzustands zu molekularen Bauelementen

Kuppusamy Senthil Kumar* und Mario Ruben*

Stichwörter:

Dünnschichten ·
Magnetische Eigenschaften ·
Molekulare Elektronik ·
Spin-Crossover ·
Spintronik



Wegen ihres bistabilen, bei Raumtemperatur schaltbaren Spinzustands bilden aktive Übergangsmetallkomplexe mit Spin-Crossover (SCO) eine wichtige Gruppe von schaltbaren molekularen Materialien. Aus vakuumsublimierbaren SCO-Komplexen, einer Untergruppe der SCO-Komplexe, lassen sich ultrareine Filme mit schaltbarem Spin herstellen, wie sie insbesondere in der molekularen Elektronik/Spintronik benötigt werden. Dünne Filme aus sublimierbaren SCO-Komplexen wurden deshalb mit spektroskopischen und mikroskopischen Techniken auf ihren oberflächenabhängigen SCO untersucht. In diesem Aufsatz werden vakuumsublimierbare SCO-Komplexe und ihre Entwicklung umfassend beschrieben, insbesondere die Fortschritte im Design und in der Herstellung von sublimierbaren funktionalen SCO-Komplexen, in der Ausprägung des oberflächenabhängigen SCO in molekularen Multilagenfilmen und die Konstruktion von Bauelementen mit molekularen Dünnschicht-Architekturen von sublimierbaren SCO-Komplexen als aktive Schaltelemente.

1. Einleitung

Schaltbare molekulare Materialien bilden eine wichtige Klasse von Materialien mit Potenzial für Anwendungen in der molekularen Elektronik/Spintronik, Informationsspeicherung, Mikromechanik und Sensorik.^[1–11] Um die Architektur von Bauelementen leistungstärker und effizienter zu machen, setzten die aufstrebenden Bereiche molekulare Spintronik und Quantenrechnung sowohl die Ladungs- als auch die Spin-Freiheitsgrade der verwendeten Materialien ein.^[9,10,12–19] Die häufigsten Materialien für Spintronik- und Quanten-Architekturen sind herkömmliche anorganische Substanzen wie Metalle und Halbleiter.^[9,10,20] Anwendungsgerecht und verfügbar sind jedoch nur wenige davon, und die Schwierigkeit, anorganische Materialien mit Zusatzfunktionalitäten und abstimmbaren Quantenzuständen maßzuschneidern, führte zur Suche nach neuen Kandidaten als Materialien.^[21] Magnetische Moleküle umfassen paramagnetische Übergangsmetall-/Lanthanid-Ionen mit Ligand(en), die ein geeignetes Ligandenfeld aufbauen können. Mit ihren gequantelten Energieniveaus und den abstimmbaren magnetischen Eigenschaften bilden solche Moleküle vielversprechende Kandidaten für die Spintronik.^[16,22–27] Eine weitere wichtige Klasse von schaltbaren molekularen Materialien sind Metallkomplexe der ersten Übergangsmetallreihe mit $3d^n$ ($n = 4–7$)-Elektronenkonfiguration, die sich durch einen aktiven Spin-Crossover (SCO) auszeichnen und reversibel zwischen dem Low-Spin- (LS-) und High-Spin-(HS)-Zustand wechseln können. Bi- und multistabile SCO-Komplexe mit abruptem, stufenartigem SCO und thermischer Hysterese (ΔT) eignen sich für die Entwicklung von molekularen Architekturen für Spintronik- und Memory-Anwendungen. SCO-Systeme werden auch für den Aufbau von Lösungsmittelsensoren und mikromechanischen Aktuatoren vorgeschlagen.^[28–44]

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7579
2. Das Schalten des Spinzustands in der Bulkphase	7580
3. Der SCO auf Oberflächen (On-surface SCO)	7582
4. Architekturen von Bauelementen	7590
5. Zusammenfassung und Ausblick	7594

Für SCO-Anwendungen müssen SCO-Komplexe auf ihr Umschaltverhalten in nanostrukturierter Umgebung hin untersucht werden, insbesondere als dünner Film. Mit dem Übergang in eine nanostrukturierte

Phase werden jedoch die intermolekularen Wechselwirkungen moduliert, und der SCO verhält sich somit anders als auf der Makroskala.^[45] Dünne Filme aus SCO-Komplexen bilden auf metallischen Oberflächen auf Grund der elektronischen Kopplung zwischen Molekülen und Oberflächenzustand eine elektronische Grenzflächenstruktur (Spinterface) aus,^[46–49] die das SCO-Verhalten von ein- bis mehrschichtigen Filmen stark verändern kann.^[50,51] Zur Herstellung von dünnen/nanostrukturierten SCO-Materialien kommen Tropfguss-, Spin-Coating-, lithographische Strukturierungs-, Langmuir-Blodgett- und Vakuumsublimationsverfahren zum Einsatz.^[52–63] Für hochreine, dünne hochwertige Filme mit schaltbarem Spinzustand hat sich die direkte Vakuumsublimation von SCO-Komplexen auf geeignete Oberflächen als

[*] Dr. K. S. Kumar, Prof. M. Ruben
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS),
CNRS-Universität de Strasbourg 23, rue du Loess, BP 43, 67034
Strasbourg cedex 2 (Frankreich)
E-Mail: senthil.kuppusamy@ipcms.unistra.fr
mario.ruben@kit.edu

Prof. M. Ruben
Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie
(KIT) Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344, Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)

Prof. M. Ruben
Institut für Quantenmaterialien und -technologien, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344, Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)
E-Mail: mario.ruben@kit.edu

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201911256> zu finden.

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

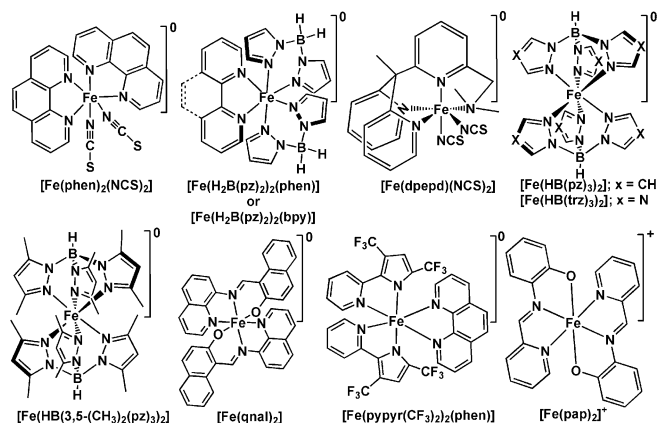
bevorzugte Methode herauskristallisiert.^[64–75] Mit sublimationsfähigen, ladungsneutralen SCO-Komplexen können dünne, ein- oder mehrlagige Filme mit schaltbarem Spin gefertigt werden – was wichtige Ergebnisse für die Grundlagen- und angewandte Forschung brachte, z.B. durch die Bestimmung des elektrischen Felds oder des elektroneninduzierten SCO.^[76] und Memristorverhaltens auf Einzelmolekülebene.^[77] Trotz des enormen Anwendungspotenzials und der bedeutenden Fortschritte bei der Erforschung des SCO in sublimierten dünnen Filmen steht eine Bestandsaufnahme über den SCO von sublimierbaren SCO-Komplexen in Normal- und in Dünnschichtform sowie über die Architekturen von Bauelementen aus dünnen SCO-Filmen noch aus. Diese Lücke möchten wir mit einem detaillierten Bericht über die kürzliche Entwicklung auf dem Gebiet der sublimierbaren SCO-Komplexe schließen. Den Schwerpunkt bilden hierbei die physikochemischen Aspekte, die für das oberflächenabhängige Schalten des Spinzustands und die Architektur von Bauelementen aus dünnen vakuumsublimierten SCO-Filmen maßgeblich sind.

Für eine konzeptionelle Einführung in das SCO-Phänomen legen wir dem Leser den prägnanten Kurzaufsatz von Gülich und Garcia^[78] sowie weitere informative Aufsätze und Bücher ans Herz.^[31,42,79] Für ein besseres Verständnis werden die am häufigsten verwendeten Begriffe wie folgt definiert: Die Temperatur, bei der der LS- und der HS-Zustand in gleichen Anteilen nebeneinander vorkommen, wird als $T_{1/2}$ bezeichnet. Der Begriff „lichtinduzierter SCO“^[80] bezeichnet allgemein ein LS→HS-Schalten durch lichtinduziertes Abfangen des angeregten Spinzustands („Light-induced excited spin-state trapping“, LIESST) unter 10 K.^[40,41] Der durch den LIESST-Effekt erzeugte metastabile HS-Zustand ist nur bis zu einer als T_{LIESST} bezeichneten Temperatur stabil. Oberhalb T_{LIESST} relaxiert das HS-System wieder in den entsprechenden LS-Zustand. Beim analogen Prozess „Soft X-ray induced excited spin-state trapping“ (SOXIESST) bewirkt weiche Röntgenstrahlung die Umschaltung LS→HS bei tiefen Temperaturen.^[81,82] Der SOXIESST-Effekt

kommt bei der Untersuchung des SCO von einlagigen bis mehrlagigen Filmen aus SCO-Komplexen durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) zum Tragen.

2. Das Schalten des Spinzustands in der Bulkphase

Bislang sind nur eine Handvoll sublimierbarer ladungsneutraler SCO-Fe^{II}-Komplexe bekannt (siehe Schema 1 und Tabelle 1). Der einzige geladene Komplex, der bislang sublimiert werden konnte, ist der Fe^{III}-Komplex [Fe(pap)₂]ClO₄·H₂O.^[83]



Schema 1. Molekulare Strukturen von sublimierbaren SCO-Komplexen.

Tabelle 1: $T_{1/2}$, ΔT , T_{LIESST} , Sublimationstemperatur (T_{sub}) und Sublimationsdruck (P_{sub}) von SCO-Komplexen im Festkörperzustand (ohne Substrat).

Molekül	$T_{1/2}/\Delta T$ (K) ^[a]	T_{LIESST} (K)	T_{sub} (K)/ P_{sub} (mbar)	Lit.
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	176/~1	62	453/10 ⁻⁸	[67]
[Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ (phen)]	163.7/~4	44	435/10 ⁻²	[86]
[Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ (bpy)]	160	52	433/10 ⁻²	[86]
[Fe(dpepd)(NCS) ₂]	~251		510/5×10 ⁻⁹	[90]
[Fe(HB(pz) ₃) ₂]	393		463/~10 ⁻⁵	[91, 92]
[Fe(HB(trz) ₃) ₂]	333/~2		523/~2×10 ⁻⁷	[93]
[Fe(HB(3,5-(CH ₃) ₂ (pz) ₃) ₂]	189/31		393-413/10 ⁻⁸	[94]
[Fe(qnal) ₂] $\cdot$ xCH ₂ Cl ₂	225 (x=1) und 260 (x=0)	~60	490/10 ⁻⁷	[72]
[Fe(pypyr(CF ₃) ₂) ₂ (phen)]	390	Nicht aktiv	433/5×10 ⁻⁹	[95]
[Fe(pap) ₂]ClO ₄ ·H ₂ O	172,5/15	~70	353-373/~1×10 ⁻⁹	[83, 96]

[a] Aus SQUID-Messungen.



Kuppusamy Senthil Kumar promovierte am IIT Madras bei Prof. Archita Patnaik. Gegenwärtig ist er als Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Mario Ruben am DMO, IPCMS, CNRS-Universität de Strasbourg (Frankreich) tätig. Sein Forschungsinteresse liegt auf dem Spin-Crossover-Phänomen (SCO) im normalen (Bulk-) Zustand und auf der Nanoskala und der Herstellung neuartiger Quantenmaterialien.



Mario Ruben promovierte 1998 an der Universität Jena. Nach einem DAAD-Postdoktorat bei Prof. J.-M. Lehn am ISIS in Straßburg wechselte er 2001 an das Institut für Nanotechnologie in Karlsruhe, 2010 nahm er eine Professur conventioné an der Universität de Strasbourg an. 2013 wurde er W3-Professor für Molekulare Materialien an den Instituten für Anorganische Chemie und für Nanotechnologie am KIT. Sein Forschungsinteresse umfasst das Design, die Synthese und die Charakterisierung von Funktionsmolekülen und deren Implementierung in funktionsfähige Nanosysteme.

Von den bisher beschriebenen sublimierbaren SCO-Komplexen wurden $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$,^[1,84,85] $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ und $[\text{Fe}[\text{HB}(\text{trz})_3]_2]$ (Chart 1)^[86] auf Substratoberflächen gut untersucht, wie in Abschnitt 3 beschrieben.

Der prototypisch untersuchte Komplex $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ durchläuft beim Abkühlen bei $T_{1/2} = 176 \text{ K}$ einen abrupten HS $\rightarrow$ LS-Übergang, wie in Abbildung 1a dargestellt. Bei Bestrahlung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht im Tieftemperaturbereich erfolgt ein LIESST-vermittelter LS $\rightarrow$ HS-Übergang ($T_{\text{LIESST}} = 62 \text{ K}$). Eine detailliertere Analyse des thermischen und lichtinduzierten SCO von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ findet sich an anderer Stelle.^[87,88] Der Komplex ist ebenfalls SOXIESST-aktiv, wie Bestrahlung mit weicher Röntgenstrahlung an der $L_{2,3}$ -Kante von Fe bei 45 K zeigte. Bei längerer Bestrahlung stellte sich durch Röntgenstrahlen-bedingte Photochemie (Soft X-ray Photochemistry, SOXPC) ein thermisch irreversibler Low-Spin-Zustand (LS') ein, der auf die Empfindlichkeit des Komplexes gegenüber Röntgenfluss hinweist.^[81] Je kleiner die rhomboedrischen Kristallplättchen wurden, desto abrupter und kooperativer wurde der thermische SCO mit $T_{1/2} = 180 \text{ K}$ und $\Delta T = 8 \text{ K}$.^[89] Beim analogen Komplex $[\text{Fe}(\text{dpepd})(\text{NCS})_2]$ verlief der SCO jedoch graduell, vollständig und einstufig mit $T_{1/2} \sim 251 \text{ K}$ (Abbildung S1).^[90]

Die Komplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ zeigten ein HS $\rightarrow$ LS-Schalten beim Abkühlen mit $T_{1/2} \sim 160 \text{ K}$; für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ wird $\Delta T = 4 \text{ K}$ beobachtet (Abbildung 1b,c und Tabelle 1). Die Komplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ sind ebenfalls LIESST-aktiv mit $T_{\text{LIESST}} = 44 \text{ K}$ bzw. 52 K .^[86,97] Der

mikrokristalline Komplex $[\text{Fe}[\text{HB}(\text{pz})_3]_2]$, der durch Vakuumsublimation des frisch hergestellten Pulvers hergestellt wurde, zeigte im ersten Aufwärm-Abkühl-Zyklus einen unvollständigen, graduellen SCO mit Hysterese; anschließende Zyklen verliefen ohne Hysterese (Abbildung S2a).^[91] Umgekehrt zeigte der CH_3 -substituierte Komplex $[\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{CH}_3)_2(\text{pz})_3]_2]$ einen abrupten, vollständigen SCO mit Hysterese mit $T_{1/2} \sim 189 \text{ K}$ und $\Delta T = 31 \text{ K}$ (Abbildung S2b).^[94] Für den gleichen Komplex wurden in einer anderen Studie leicht unterschiedliche SCO-Parameter von $T_{1/2} \sim 187 \text{ K}$ und $\Delta T = 25 \text{ K}$ gefunden.^[66] Die Diskrepanz könnte auf unterschiedlich große Kristallite zurückgehen, die in den beiden Gruppen hergestellt und untersucht wurden.

Bemerkenswert ist, dass $[\text{Fe}[\text{HB}(\text{trz})_3]_2]$ einen abrupten SCO oberhalb RT mit $T_{1/2} = 333 \text{ K}$ und $\Delta T = 2 \text{ K}$ zeigte (Abbildung 2d).^[93] Der Komplex $[\text{Fe}(\text{qnal})_2]$ zeigte einen abrupten, vom Lösungsmittel im Kristallgitter abhängigen SCO (Abbildung S3) mit $T_{1/2} = 260 \text{ K}$ ($[\text{Fe}(\text{qnal})_2]$) und 225 K ($[\text{Fe}(\text{qnal})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$).^[72] Ein unvollständiger, gradueller SCO oberhalb RT ($T_{1/2} = 390 \text{ K}$, Abbildung S4) wurde für $[\text{Fe}(\text{pyr}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{phen})]$ beobachtet.^[95] Der Komplex $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigte einen abrupten SCO mit Hysterese (Figure S5) mit $T_{1/2} \sim 173 \text{ K}$ ($\Delta T = 15 \text{ K}$); der Komplex ist somit mit $T_{\text{LIESST}} \sim 70 \text{ K}$ LIESST-aktiv.^[96]

Die Spinübergänge der Komplexfamilien $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ sind chemisch über Substitutionen einstellbar; z. B. wurden ihre 1,10-Phenanthrolin- bzw. 2,2'-Bipyridyl-Liganden an verschiedenen Positionen mit funktionellen Substituenten ausgestattet.^[98–102] Das SCO-Verhalten von SCO-Funktionskomplexen auf einer Oberfläche wird im Folgenden beschrieben: Für vier analoge Komplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^n)]$ ($n = 1–4$; $\text{L}^1 = 4$ -Methyl-1,10-phenanthrolin; $\text{L}^2 = 5$ -Chlor-1,10-phenanthrolin; $\text{L}^3 = 4,7$ -Dichlor-1,10-phenanthrolin; $\text{L}^4 = 4,7$ -Dimethyl-1,10-phenanthrolin) wurde der SCO in der Bulkphase als auch im dünnen

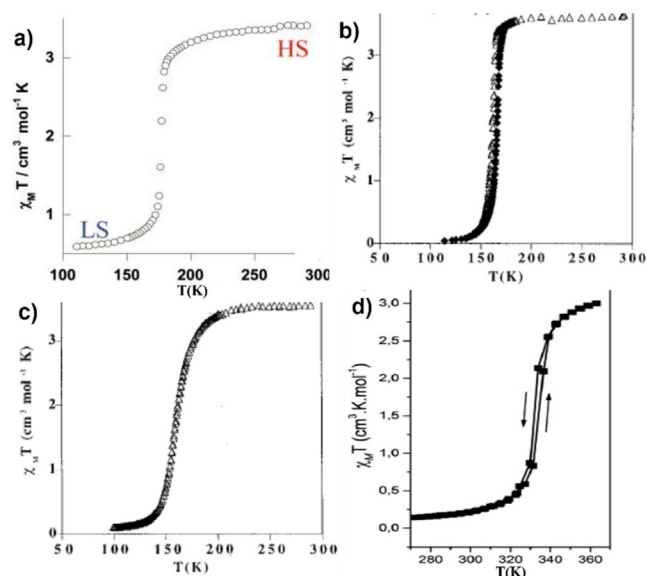


Abbildung 1. SCO-Verhalten ($\chi_M T$ gegen T) der vier am meisten untersuchten sublimierbaren SCO-Komplexe auf Substraten. (a). $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, (b). $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, (c). $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ und (d). $[\text{Fe}[\text{HB}(\text{trz})_3]_2]$. Reproduktion von (a), (b,c) und (d) mit Genehmigung aus Lit. [44] (Copyright (2005) Royal Society of Chemistry), Lit. [86] (Copyright (1997) American Chemical Society) bzw. Lit. [93] (Copyright (2017) Royal Society of Chemistry).

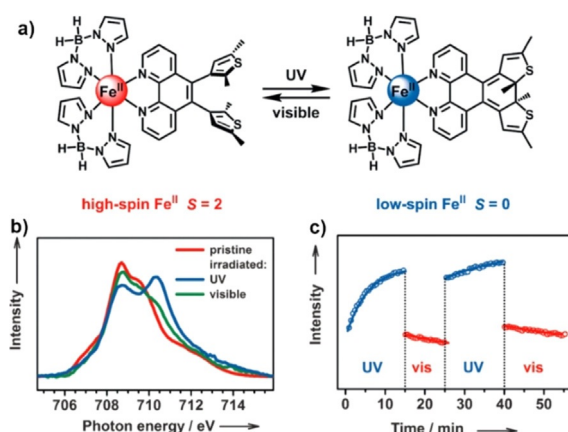


Abbildung 2. (a) Lichtinduzierter reversibler Ringschluss und reversible Ringöffnung des sublimierbaren SCO-Komplexes mit Diarylethen-Substituent; (b) XAS der ringoffenen (HS-) Form an der Fe-L3-Absorptionskante bei RT (rot), nach Bestrahlung mit UV-Licht (blau) und nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht (grün); (c) mehrere lichtinduzierte Umschaltvorgänge des Komplexes, nachgewiesen als veränderte Intensität des Fe-L3-Peaks bei 710.2 eV, der dem LS-Zustand entspricht. Abbildung aus Lit. [107] mit Genehmigung. Copyright (2013) American Chemical Society.

Film untersucht. Im Bulkzustand zeigten die einfach Chlor-/Methyl-substituierten Komplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^n)]$ ($n = 1-2$) thermischen und lichtinduzierten SCO, wogegen die zweifach substituierten Komplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^n)]$ ($n = 3-4$) im HS-Zustand verblieben. Im dünnen Film zeigten sowohl die einfach als auch die zweifach substituierten Komplexe thermischen und lichtinduzierten SCO. Bei $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^n)]$ ($n = 3-4$) bildete sich in der Bulkphase durch π - π -Wechselwirkung ein intermolekulares Dimer, das den SCO blockierte.^[64] Im ähnlichen Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^5)]$ ($\text{L}^5 = 3,4,7,8$ -Tetramethyl-1,10-phenanthrolin) sollten die vier Methylsubstituenten am Phenanthrolin die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Komplex und Substrat so gering wie möglich halten, wobei der Komplex dann einen graduellen und unvollständigen SCO mit $T_{1/2} = 141$ K aufzeigte.^[103] Der 5-Amino-1,10-phenanthrolin(L^6)-Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^6)]$ zeigte in der Bulkphase einen thermischen SCO mit $T_{1/2} = 154$ K.^[104] Der pseudoamphiphile Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^7)]$ ($\text{L}^7 = \text{Dodecyl}[2,2'\text{-bipyridin}]\text{-5-carboxylat}$) ist der einzige $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Komplex, der bislang unzersetzt auf eine Oberfläche sublimiert wurde. In der Bulkphase zeigte er einen vollständigen SCO mit $T_{1/2} = 210$ K.^[105]

Der ladungsneutrale photochrome Fe^{II} -Diarylethanolkomplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^8)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^8 = 5,6$ -Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1,10-phenanthrolin) zeigte einen ligandengesteuerten lichtinduzierten reversiblen Spinübergang („Ligand-driven light-induced spin change“, LD-LISC). Durch dessen Bereitschaft zur reversiblen Photocyclisierung von (O)- L^8 konnten Fe^{II} -Komplexe mit abstimmbarem Spinzuständen hergestellt werden.^[106,107] Der ringoffene Komplex $\text{O}-[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^8)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 2a) lag bei RT im HS-Zustand vor und zeigte beim Abkühlen thermischen SCO mit $T_{1/2} = 140$ K; der Komplex ist mit $T_{\text{(LIESST)}} = 52$ K auch LIESST-aktiv.^[106]

Bei Bestrahlung des ringoffenen HS-Komplexes mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm) zyklisierte der Ligand (Abbildung 2a), was wiederum ein LD-LISC-vermitteltes HS $\rightarrow$ LS-Schalten mit einer Effizienz von 40 % in Lösung auslöste.^[107] Der umgekehrte Vorgang wird durch Bestrahlung des ringgeschlossenen Komplexes mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400$ nm) erreicht. Bei Bestrahlung des ringoffenen Komplexes erfolgte eine LD-LISC-vermittelte Spin-Umschaltung mit einer Effizienz von 32 %.^[108] Mechanistisch gesehen begünstigte beim ringoffenen Komplex die fehlende elektronische Wechselwirkung zwischen dem Phenanthrolin und den angehängten photochromen Einheiten den HS-Zustand, während der photoinduzierte Ringschluss die Konjugation und damit die π -Akzeptor-Eigenschaften des Liganden mit geschlossenem Ring verstärkt, was beim Komplex mit geschlossenem Ringsystem den LS-Zustand begünstigt.

3. Der SCO auf Oberflächen (On-surface SCO)

Das in Abschnitt 2 detailliert beschriebene Spin-Umschaltverhalten von sublimierbaren SCO-Komplexen wurde auf verschiedenen Oberflächen für ein- bis mehrlagige Filme untersucht und wird nun im Folgenden beschrieben.

3.1. $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, der in der Bulkphase einen Spinübergang mit $T_{1/2} = 176$ K aufweist, war der erste vakuumsublimierbare SCO-Komplex, dessen SCO-Verhalten auf Oberflächen untersucht wurde. Als 280 nm dicker Film zeigte auf Silicium (Si) einen graduellen SCO mit $T_{1/2} \sim 175$ K, was ungefähr dem der Bulkphase von $T_{1/2} \sim 176$ K entspricht. Allerdings war die in der Bulkphase beobachtete thermische Hysterese von 1 K im dünnen Film verschwunden.^[69] Ob der SCO auf Einzelmolekülebene auftritt, hängt teilweise von der Art der Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche ab. Bei 4 K wurden für einen dünnen Film von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ auf Cu(100) in Sub-Monoschicht-Bedeckung beide Spinzustände nebeneinander beobachtet. In der STM-Aufnahme sind zweilappige Strukturen zu beobachten, die auf nach oben herausstehende Phenanthrolinliganden und auf Chemisorption zwischen den NCS-Gruppen und der Cu(100)-Oberfläche schließen lassen (Abbildung 3c).^[67] Durch den weiteren (HS) oder näheren (LS) räumlichen Abstand der Orbitallappen konnte der Spinzustand von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ in der Monoschicht leichter identifiziert werden (Abbildung 3a).

Durch Einfügen einer passiven Kupfernitrid(CuN)-Schicht zwischen der Cu(100)-Oberfläche und $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ konnten die Chemisorption des Komplexes auf der Cu(100)-Oberfläche verhindert und ein reversibler SCO mit der STM-Spitze ausgelöst werden, wie in Abschnitt 4.1 genauer beschrieben wird.^[77] Den experimentellen Befund validierte eine rechnergestützte Studie zur Bestimmung des Spinzustands in Sub-Monoschichten von abgeschiedenem $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[109] und strich dadurch die Rolle der Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche – Chemisorption – heraus.

Bei 4 K verminderte sich die Koexistenz von Spinzuständen für 1.3 bis 4.4 Monoschichten dicke $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ -Filme auf Cu(100). Mit zunehmender Abdeckung nimmt der

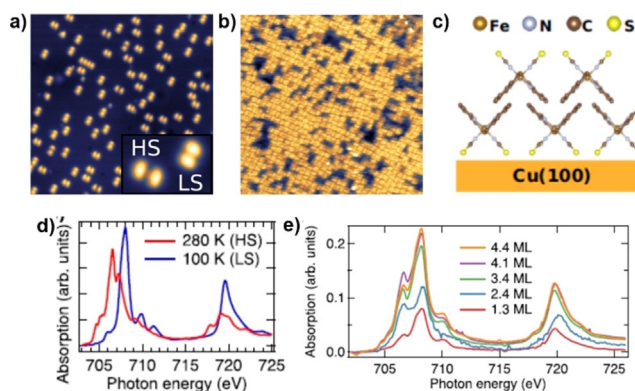


Abbildung 3. STM-Aufnahmen von $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{NCS})_2]$ auf Cu(100) bei einem Bedeckungsgrad von (a) 0.1 ML: das kleine Bild zeigt den auf der Oberfläche abgefangenen HS- bzw. LS-Zustand von $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{NCS})_2]$, und (b) 1.8 ML; (c) molekulare Ausrichtung von $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{NCS})_2]$ in der Doppelschicht; XAS von (d) $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{NCS})_2]$ bei 280 K und 100 K in der Bulkphase und (e) bei 100 K als dünner Film. Abbildung aus Lit. [67] mit Genehmigung. Copyright (2017) American Institute of Physics.

HS-Anteil zu, wie aus den XAS-Spektren in Abbildung 3(e) hervorgeht. Dieser Befund widerspricht der Beobachtung, dass der Komplex in der Bulkphase bei 4 K im LS-Zustand vorliegt (Abbildung 1a und 3d). Durch die unterschiedliche Ausrichtung von $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{NCS})_2]$ in der zweiten Schicht relativ zur ersten Schicht (Abbildung 3b) bekommen die Komplexe auf Cu(100) in der zweiten Schicht eine unterschiedliche Topographie, und der Spinzustand lässt sich nicht mehr über die gemessene Topographie eindeutig zuordnen. Um den Spinzustand der $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{NCS})_2]$ in der zweiten Schicht zu ermitteln, wurden mithilfe der Rastertunnelspektroskopie Differentialprofile der Leitfähigkeitsspektren (dI/dV) des HS-Referenz-Komplexes in der ersten Schicht und der Komplexe in der zweiten Schicht erstellt. Das ähnliche dI/dV -Profil für das HS-Referenzmolekül und die Moleküle in der zweiten Schicht legt nahe, dass die Moleküle in der zweiten Schicht vorwiegend den HS-Zustand einnehmen.

3.2. Die $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ - und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Komplexfamilie

Der Oberflächen-SCO von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$, die in der Bulkphase einen SCO mit $T_{1/2} = 164$ K beziehungsweise 160 K zeigen, wurde für dünne Filme auf verschiedenen Substraten eingehend untersucht. Filme, die in mehreren hundert nm Dicke auf Glas und Kapton-Klebeband sublimiert wurden, zeigten im Vergleich zur Bulkphase einen graduellen SCO. Mit $T_{1/2} = 151$ K und 153 K lag der $T_{1/2}$ -Wert für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ bzw. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ unter dem jeweiligen Wert in der Bulkphase. Bemerkenswert ist $\Delta T = 6$ K für die dünnen Filme aus $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ auf Kaptonband. Man beachte, dass nur $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ in der Bulkphase einen SCO mit $\Delta T = 4$ K Hysterese aufweist. Die Komplexe sind im dünnen Film LIESST-aktiv mit ähnlichen $T_{(\text{LIESST})}$ -Werten wie in der Bulkphase (siehe Tabelle 1).^[71]

Um zu verstehen, wie der Oberflächenzustand den SCO und damit das bedeckungsabhängige Spin-Schalten beeinflusst, wurde eine Studie auf molekularer Ebene durchgeführt und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ auf einem auf RT gehaltenem Au(111)-Substrat abgeschieden. Bei einem Bedeckungsgrad zwischen Sub-Monoschicht und Monoschicht wurde eine Fragmentierung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ zu $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ und phen beobachtet. In der zweiten Schicht blieb der Komplex jedoch intakt und zeigte graduellen, unvollständigen SCO. Unterhalb 90 K durchliefen die verbleibenden LS-Komplexe in der zweiten Schicht eine SOXIESST-vermittelte LS→HS-Umschaltung. Bei Abscheidung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ auf Au(111) im Temperaturbereich von 373–423 K verringerte sich bei Sub-Monoschicht-Bedeckung die Fragmentierung und es ordneten sich mehr intakte $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ -Moleküle als geordnete Phase an. Für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ wurde eine Dreifachsymmetrie mit fast flach aufliegendem phe-Liganden auf Au(111) festgestellt (Abbildung 4a). Die flache Ausrichtung des phen-Liganden passt nicht in die 3D-Struktur von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ und induziert letztendlich die Fragmentierung.^[110]

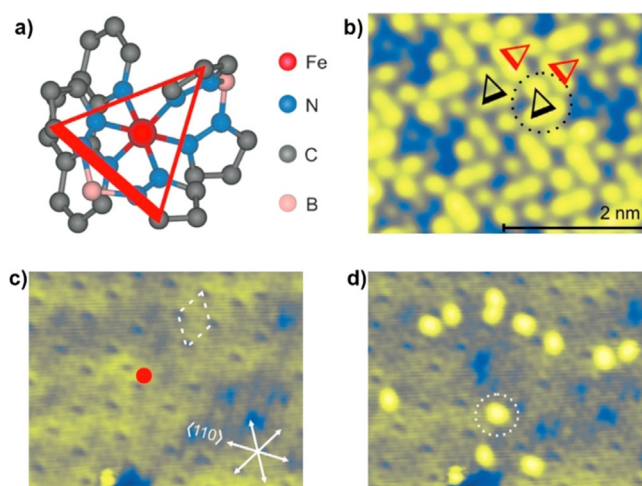


Abbildung 4. ELIESST in $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$. (a) Ansicht von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ entlang der pseudotrigonalen Achse. Das Dreieck verbindet drei Pyrazoleinheiten der beiden verschiedenen $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ -Liganden und illustriert die molekulare Ausrichtung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ auf der Oberfläche, (b) Ausrichtung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ auf der zweiten Schicht (gelb), (c) Aufsicht auf eine größere Fläche aus 1.6 ML von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, der rote Punkt zeigt die Stelle an, an der der Spannungsimpuls angelegt wurde und (d) LS→HS-Schalten von Molekülen, die sich entfernt von der Stelle des Spannungsimpulses befinden. Man beachte, dass der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ -HS-Komplex auf den Bildern hell erscheint.

Am der Lagenstruktur STM-Spitze/ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (Doppellage)/Au(111) wurde für das kontaktierte $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ ein Elektronen-induziertes Abfangen des angeregten Spinzustands (electron-induced excited spin-state trapping, ELIESST) nachgewiesen. Beim Anlegen eines Spannungsimpulses ($V = 3$ V) erfolgte in der zweiten Schicht ein LS→HS-Schalten (Abbildung 4c). Für die umgekehrte HS→LS-Schaltrichtung wurde die Spitze direkt über einem gerade umgeschalteten HS-Molekül positioniert und ein Spannungsimpuls von $V = 1.8$ V angelegt. Interessanterweise erfolgte derer ferninduzierte SCO $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ hier durch den Nanometer-weiten Transport von heißen, STM-injizierten Elektronen quer über die Au(111)-Oberfläche.^[76]

Um eine oberflächenbedingte Fragmentierung zu verhindern, wurde substituierte Molekülvariante von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ mit Methylgruppen an den 3,4,7 und 8-Positionen des 1,10-Phenanthrolinrings entwickelt: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^5)]$. Der auf Glas abgeschiedene dicke Film zeigte thermischen ($T_{1/2} = 148$ K) und lichtinduzierten ($T_{(\text{LIESST})} = 54$ K) SCO. Der thermische SCO verlief für den Film auf Glas gradueller und bei höherer Temperatur ab als in der Bulkphase. Als Sub-Monoschicht (0.6 ML) auf Au(111) abgeschieden, fragmentierte $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenMe}_4)]$ unerwartet. Auf der halbmetallischen Bi(111)-Oberfläche blieb er jedoch bei 0.3 ML Bedeckung intakt. In den Bi(111)-gebundenen Filmen schalteten 49 % der Komplexe beim Abkühlen vom HS- auf den LS-Zustand um, und die LS-Komplexe zeigten bei 17 K LIESST-vermittelten SCO. Beim Stammkomplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ verlief auf Bi(111) der thermische und lichtinduzierte SCO ähnlich; ein kleiner Anteil der Komplexe verblieb dabei dauerhaft im HS-Zustand.^[103]

Um die Fragmentierung zu vermeiden, wurde $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ auf einem passiven, aber elektrisch leitfähigen HOPG-Substrat abgeschieden. Die STM-Analyse eines Sub-Monoschicht-Films von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ ergab für den Komplex in direktem Kontakt mit HOPG eine intakte Molekularstruktur, wie in Abbildung 5a zu sehen ist. Bemerkenswert ist, dass die Filme in der Sub-Monoschicht einen vollständigen thermischen und LIESST-vermittelten SCO aufwiesen (Abbildung 5b).^[75]

Ein Machbarkeitskriterium für künftige SCO-Anwendungen von dünnen, substratgebundenen Filmen ist die Realisierung des SCO bei Raumtemperatur. Für einen 5 nm dünnen Film aus $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^8)]$ wurde deshalb die Modulation des Spinzustands durch LD-LISC auf Au(111) untersucht. Bestrahlung des Films mit UV-Licht ($\lambda = 285 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur führte bei etwa 5 % der Moleküle unter $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ -Schalten zum Ringschluss aus dem ringoffenen HS-Isomer in das ringgeschlossene LS-Isomer. Im frisch sublimierten Film zeigten die HS-Moleküle thermischen SCO; nach Abkühlen erfolgte ein stärker gradueller und unvollständiger SCO als in der Bulkphase. Für den 5 nm dünnen Film wird ein LIESST-vermitteltes $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ -Schalten bei tiefen Temperaturen beobachtet.^[111]

Für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ und seine Substitutionsvarianten wurde die Spinumschaltung auf verschiedenen Substraten bei unterschiedlichem Bedeckungsgrad untersucht. Eine STM-

Studie ergab, dass sich doppelschichtige $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Moleküle auf Au(111) über π - π -Wechselwirkungen zwischen den flachen bpy-Ringen und der Oberfläche großflächig ausrichten. Bei 131 K lagen beide Spinzustände nebeneinander vor, mit deutlich mehr LS-Anteil (helle Bereiche in Abbildung 6b und 6c); der Kontakt mit der Oberfläche schwächt die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den umschaltenden, molekularen Einheiten.^[112] Dichtefunktional(DFT)-Berechnungen ergaben eine drei- und zweilappige Struktur für den LS- bzw. HS-Komplex in der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Doppelschicht auf Au(111). Aus den DFT-Berechnungen wurde für den LS-Komplex auch auf eine größere HOMO-LUMO-Lücke (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital, LUMO = niedrigstes besetztes Molekülorbital) geschlossen als für den HS-Komplex. Über den dreilappigen (hellen) Stellen wurde durch Leitfähigkeitsspektren (dI/dV) eine größere HOMO-LUMO-Lücke nachgewiesen als über den zweilappigen (dunkleren, tiefen) Stellen (Abbildung 6c). Anhand der DFT- und STS-Studien wurden die hellen und dunklen Bereiche in der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Doppelschicht auf Au(111) eindeutig als LS- bzw. HS-Bereiche identifiziert.

Anders als für die Doppelschicht wurde für mehrschichtige, über 2 nm dicke Filme, ein ungleichmäßiges Strukturwachstum beobachtet, was bedeutet, dass sich die großflächige molekulare Ausrichtung des Komplexes in der Doppelschicht nicht fortsetzt. Im dickeren Film von 200 nm zeigte der Komplex ein ähnliches Spinübergangsverhalten wie in der

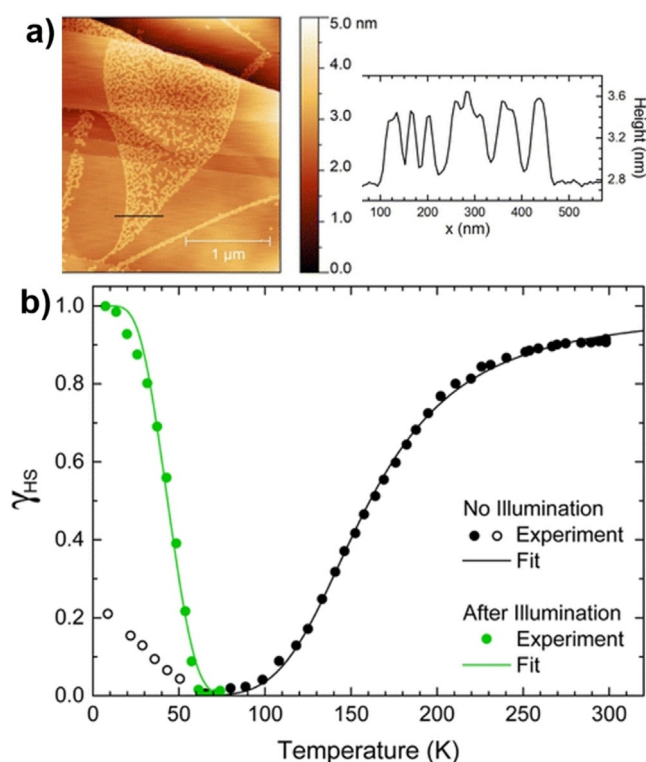


Abbildung 5. (a) STM-Bild und Höhenprofil von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phen})]$ -Einzelmolekülen auf HOPG und (b) Anteil der HS-Komplexe (γ_{HS}) gegenüber T , die vollständige thermische und LIESST-vermittelte Schalten des Spinzustands der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phen})]$ -Komplexe auf HOPG bei Sub-Monoschicht-Bedeckung ist gut zu erkennen. Abbildung aus Lit. [75] mit Genehmigung. Copyright (2015) American Chemical Society.

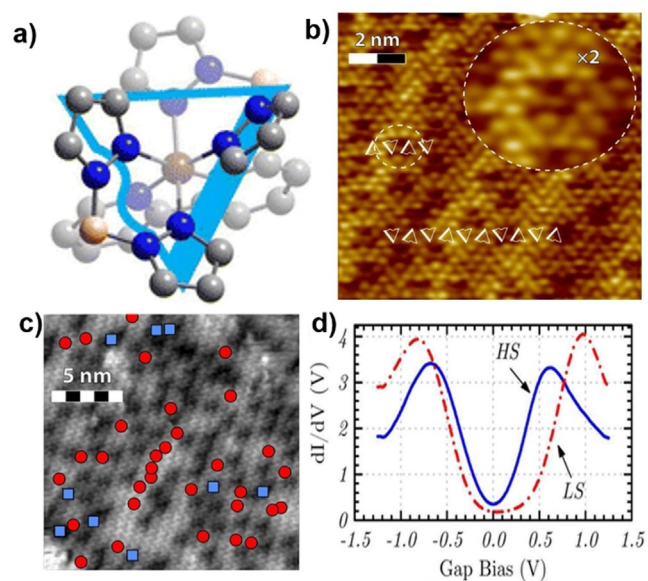


Abbildung 6. (a) Ausrichtung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ in der Doppelschicht mit Ansicht von oben. Der blasser Molekülteil zeigt nach unten, der kräftig gefärbte zeigt nach oben, die Wellung im Dreieckschenkel markiert den nach oben herausragenden $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ -Liganden, (b) STM-Bild ($V = -1 \text{ V}$, $I = 1 \text{ nA}$) der Doppelschicht bei 131 K mit hellen Regionen (LS) und Vertiefungen (HS), das kleine Bild ist ein vergrößerter Ausschnitt einer Vertiefung, (c) Leitfähigkeitsverteilung ($V = -1 \text{ V}$, $I = 1 \text{ nA}$ und $T = 131 \text{ K}$) innerhalb eines $20 \times 20 \text{ nm}$ großen Ausschnitts einer Doppelschicht und (d) über den hellen Stellen (LS: rote Kreise) und über den Vertiefungen (HS: blaue Quadrate) gemessene dI/dV -Kurve. Abbildung aus Lit. [112] mit Genehmigung. Copyright (2013) American Chemical Society.

Bulkphase, was darauf hinweist, dass mit zunehmendem Abstand die Oberfläche immer weniger Einfluss ausübt.^[65]

Ein Aspekt, der in den obigen Studien nicht berücksichtigt wurde, ist die Stereochemie von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ - und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Komplexen (Abbildung 7). Eine STM-Studie bei 77 K ergab für einen doppelschichtigen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Inselbereich auf Au(111), dass die Komplexe der obersten Schicht in isochiralen Reihen (entweder Δ - oder Λ -Enantiomere) angeordnet sind. In den benachbarten Reihen liegen die Komplexe jedoch um 70° gegeneinander verdreht vor (farbige Dreiecke, Abbildung 7b), und diese Gegenläufigkeit führt insgesamt zu einer racemisch belegten Oberfläche.^[51] Enantiomerenreine Oberflächen von nur Λ oder nur Δ könnten durch Sublimation der Komplexe auf intrinsisch chiralen Substraten wie Pt(643)^[113] oder Cu(874) erreicht werden.^[114]

Dass molekulare Systeme auf chiralen anorganischen Oberflächen selektiv absorbieren, ist nicht neu.^[115] Möglicherweise lassen sich aus SCO-aktiven $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ - und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Komplexen durch Racematspaltung neue chiroptische und magnetochirale spintronische Komponenten darstellen.^[116,117]

Für den Festkörper gibt es bereits sehr gründliche Untersuchungen zu kooperativen intermolekularen Wechsel-

wirkungen, die einen abrupten SCO erster Ordnung auslösen können.^[118] Auf der Suche nach der Grenze, ab welcher Größe das auch für dünne Filme gilt, wurde $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ auf HOPG auf seinen thermischen und lichtinduzierten SCO für einen Bedeckungsgrad von 0.35(4) bis 10(1) Monoschichten untersucht. Filme im Sub-Monolagenbereich bis zu mehrlagigen Filmen zeigten einen vollständigen thermischen und lichtinduzierten SCO (Abbildung 8a). Mit zunehmender Dicke des Films wurde der Übergangsbereich in der thermischen SCO-Kurve schmaler (Abbildung 8a,b), was auf eine zunehmende Kooperativität mit zunehmender Filmdicke schließen lässt. Die Kooperativität wurde durch Kurvenanpassung der HS-Fraktion (γ_{HS}) versus T in Abbil-

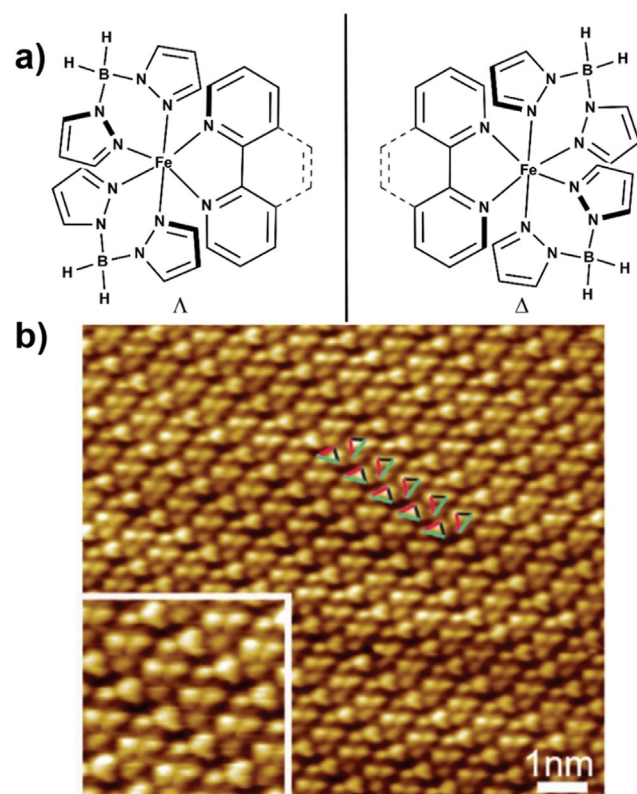


Abbildung 7. (a) Λ - und Δ -Enantiomere der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ - und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Komplexfamilie und (b) STM-Bild einer Doppelschichtdomäne von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ auf Au(111) bei Sub-Monolagen-Bedeckung mit isochiralen Reihen, deren umgekehrte Händigkeit zu einer insgesamt racemisch aufgebauten Oberfläche führt. Abbildung aus Lit. [51] mit Genehmigung. Copyright (2016) Institute of Physics.

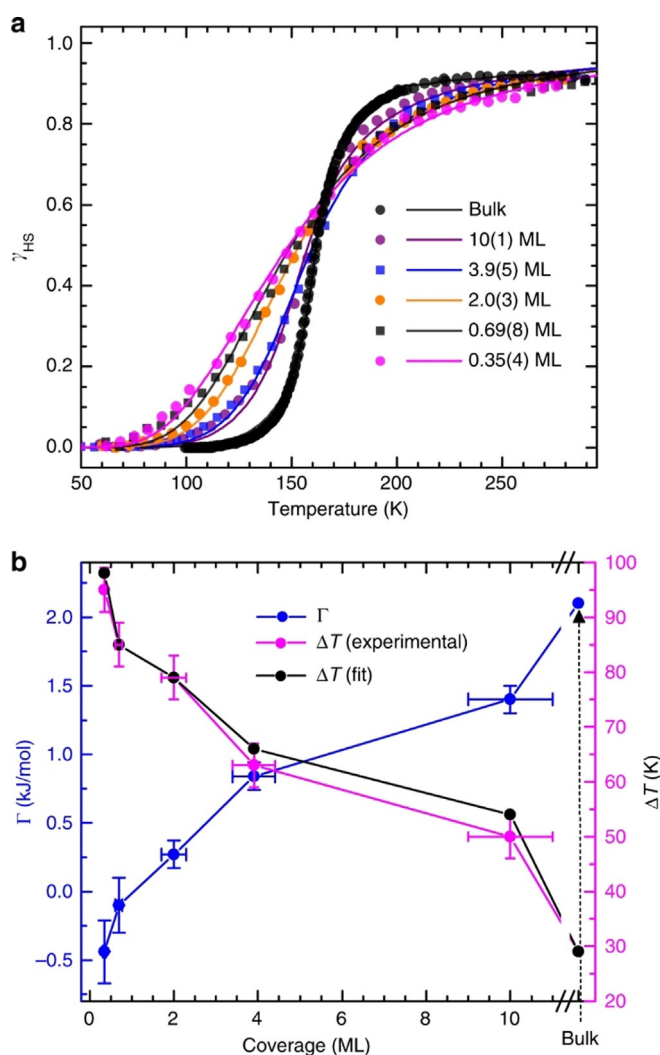


Abbildung 8. (a) Bedeckungsabhängiger SCO von vakuumsublimierten dünnen Filmen aus $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ auf HOPG; die Kurven der HS-Anteile (γ) gegen T wurden nach dem phänomenologischen S-D-Modell angepasst und (b) bedeckungsabhängige Entwicklung des Interaktionsparameters (Γ) und der Übergangsbreite; die blauen und rosafarbenen Punkte stellen den Interaktionsparameter bzw. die Übergangsbreite dar. Man beachte, dass für den Film aus 10 ML der Interaktionsparameter Γ 60% des Festkörperwerts erreichte. Abbildung aus Lit. [119] mit Genehmigung. Copyright (2018) Nature Publishing Group.

dung 8a nach dem Modell von Slichter und Drickamer (S-D) abgeschätzt [Gl. (1)].

$$\ln \left(\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{\text{HS}})}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

Hierbei ist Γ der Wechselwirkungsparameter, ΔH und ΔS sind die mit dem SCO verknüpften Enthalpie- bzw. Entropieänderungen, und R die Gaskonstante. Die negativen Γ -Werte für die 0.35-ML- und 0.69-ML-Filme weisen auf ein nicht-kooperatives SCO-Verhalten hin, während der positive Wert $\Gamma = 0.3(1) \text{ kJ mol}^{-1}$, der für den 2-ML-Film beobachtet wurde (Abbildung 8b), auf beginnende Kooperativität ab der zweiten Monolage schließen lässt. Die nachfolgende Zunahme von Γ mit zunehmender Schichtdicke weist auf eine erhöhte Kooperativität bei dickeren Filmen hin, wobei der 10-ML-Film mit $\Gamma = 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ in seiner Kooperativität der Bulkphase ($\Gamma = 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) schon sehr ähnlich ist.

Während der thermische SCO von HOPG-gebundenem $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ kooperativ verläuft, wird bei $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ auf HOPG für alle Filmdicken ein molekularer LIESST-vermittelter LS $\rightarrow$ HS-Übergang ohne Kooperativität beobachtet. Allerdings verläuft der LIESST-induzierte LS $\rightarrow$ HS-Schaltvorgang auch im Festkörper molekular. Des Weiteren wurde lichtinduzierte HS-Zustand in HOPG-gebundenem $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Sub-Monoschichten im Temperaturbereich 8–40 K auf seine Stabilität hin geprüft. In den Filmen im Sub-Monoschichtbereich relaxierten die Komplexe HS $\rightarrow$ LS in einer gestreckten exponentiellen Kurve, wobei die Relaxationsrate mit steigender Temperatur zunahm. Andererseits verstärkte sich die HS $\rightarrow$ LS-Spinrelaxation in der Gesamtprobe bei T nahe $T_{\text{(LIESST)}}$ (also im thermisch aktivierten Bereich):^[97] Beobachtet wurde ein sigmoidales Relaxationsverhalten.^[119] Die im Vergleich zur Bulkphase erhöhte HS $\rightarrow$ LS Relaxationsrate im Sub-Monoschichtbereich wird auf ein verstärktes Tunneln und eine kleinere Energiebarriere zwischen dem metastabilen HS- und LS-Zustand zurückgeführt.

Auch auf ferroelektrischen und magnetischen Oxiden wurde das SCO-Schaltverhalten von dünnen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Filmen untersucht. Um den Einfluss der elektrostatischen Umgebung auf den Spinzustand zu prüfen, wurden auch dielektrische Oxide – Al_2O_3 und SiO_2 – als Substrat für 5 nm dünne Filme eingesetzt. Bei einem Film von 10–25 ML Dicke, der auf einem ferroelektrischen organischen Copolymer Polyvinylidenfluorid-Trifluorethylen (PVDF-TrFE: 70–30) abgeschiedenen wurde, erwies sich der Spinzustand als abhängig von der ferroelektrischen Polarisation (Abbildung 9). Wurde der Komplex auf dem Substrat mit nach oben zeigenden Grenzflächendipol („up“) abgeschieden, blieb er sogar noch bei etwa 100 K im HS-Zustand, also bis weit unterhalb des Werts der Bulkphase für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$, mit $T_{1/2} \sim 160 \text{ K}$. Bei „Down“-Polung des ferroelektrischen Substrats, d.h. bei nach untenweisendem Grenzflächendipol, blieb der frisch abgeschiedene Komplex bis etwa 300 K im LS-Zustand, weit oberhalb des Bulk-Werts. Die Ergebnisse belegen, dass die ferroelektrische Polarisation den thermischen SCO effektiv unterdrückt.^[120] Anschließend durchliefen die $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -LS-Filme auf ferroelektrischem

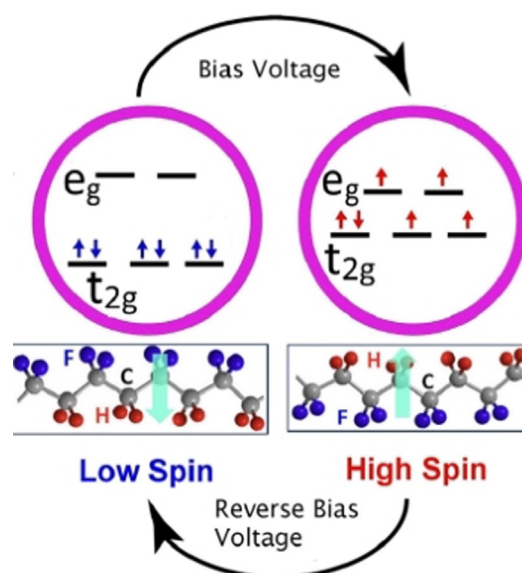


Abbildung 9. Ferroelektrische polarisationsabhängige Fixierung des Spinzustandes von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ auf organischen ferroelektrischen Substraten. Der Komplex wird im LS-Zustand fixiert, wenn die ferroelektrische Polarisationsrichtung vom Komplex weg zeigt (links). Umschalten der ferroelektrischen Polarisation in Richtung Komplex fixiert den Komplex im HS-Zustand (rechts). Abbildung aus Lit. [123] mit Genehmigung. Copyright (2018) Royal Society of Chemistry.

Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen (PVDF-HFP) und ferroelektrischer Krokonsäure einen spannungsgesteuerten isothermischen Spinübergang.^[121] Andererseits verläuft das temperaturinduzierte HS $\rightarrow$ LS-Schalten im Falle von 7 nm und 70 nm dicken $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Filmen auf PMN-PT(011) ($[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{1-x}[\text{PbTiO}_3]_x$, $x = 0.32$) unabhängig von der ferroelektrischen Polarisation. Auf PMN-PT(011) bestimmt jedoch die ferroelektrische Polarisation, wie effizient das SOXIESST-vermittelte LS $\rightarrow$ HS Schalten bei 3 K abläuft. Zeigte die ferroelektrische Polarisation in Richtung Oberfläche, fiel die LS $\rightarrow$ HS-SOXIESST-Umschaltung deutlich stärker aus als bei umgekehrter Polarisation.^[122]

Für einen 10 nm dicken $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Film auf den magnetischen aktiven Oxiden NiCo_2O_4 und $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) wurde eine Magnetfeld-induzierte Spinumkehr auch bei RT nachgewiesen. Für den größtenteils als LS-Komplex vorliegenden $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Film auf NiCo_2O_4 und LSMO induzierte weiche Röntgenstrahlung die LS $\rightarrow$ HS-Umschaltung; ein externes oszillierendes Magnetfeld förderte die Relaxation des angeregten HS-Zustands in den LS-Zustand. Sogar unter Röntgenbestrahlung wurde für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ auf NiCo_2O_4 ein Magnetfeld-vermittelter HS $\rightarrow$ LS-Schalten beobachtet, wogegen auf LSMO für den HS $\rightarrow$ LS-Übergang der Röntgenfluss ausgeschaltet werden musste. Die Abhängigkeit der Magnetfeld-induzierten HS $\rightarrow$ LS-Relaxation von der Oberfläche beweist, dass die $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Moleküle mit den Substraten NiCo_2O_4 /LSMO magnetisch gekoppelt sind.^[123]

Bei Abscheidung auf den dielektrischen Substraten SiO_2 / Al_2O_3 verharrte der Spinzustand von mehreren nm dicken $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Filmen zunächst im LS-Zustand;

weiche Röntgenstrahlung induzierte ein LS $\rightarrow$ HS Schalten bei RT.^[124] Die 900 nm ($\Delta T = 15$ K) und 300 nm ($\Delta T = 5$ K) dicken Filme von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ auf Al_2O_3 zeigten im Gegensatz zur Bulkphase durch die Wechselwirkung an der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche SCO-Hysterese.^[125]

Die oben genannten Studien bezeugen den starken Einfluss der Faktoren Oberflächenbeschaffenheit, elektronische Struktur der Grenzfläche und intermolekulare Wechselwirkungen auf das SCO-Verhalten von sublimierten dünnen SCO-Filmen. Insbesondere für oberflächengebundene SCO-Filme können die intermolekularen Wechselwirkungen, die den SCO in der Bulkphase mitbestimmen, auf der Nanoskala aber kaum gezielt gesteuert jedoch als molekulare Sonde genutzt werden. Mithilfe einer Methode der molekularen Selbstorganisation wurde die Selbstorganisation in der Bulkphase auf den dünnen Film übertragen. Der Stammkomplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ wurde mit einer C_{12} -Alkylkette versehen und dadurch ein ladungsneutraler, klassisch-amphiphiler und sublimierbarer Fe^{II} -Funktionskomplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^7)]$ hergestellt (Abbildung 10a).

Die bemerkenswerte Selbstorganisation des Komplexes in doppelschichtige Lamellenstrukturen (Abbildung 10b), sowohl in der Bulkphase als auch im sublimierten Film, ist im Röntgenbeugungsmuster wiedergegeben (Abbildung 10c). Der Komplex zeigte in Pulverform und als 10 nm dünner Film ein vergleichbares SCO-Verhalten, das auf eine ähnliche Selbstorganisation in Doppelschichtlamellen zurückgeht (Abbildung 10d). Ein wesentlicher Punkt ist hierbei, dass der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^7)]$ -Komplex sublimierbar ist und somit SCO-Komplexe mit angehängten funktionellen Gruppen

grundsätzlich sublimiert werden können. Das macht eine anwendungsorientierte Untersuchung von funktionellen SCO-Komplexen auf Oberflächen lohnenswert.^[105]

3.3. $\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2$

$\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2$ weist in der Bulkphase einen bi-stabilen SCO mit $T_{1/2} \sim 190$ K und $\Delta T = 31$ K auf. Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Systemen, bei denen qualitativ hochwertige Filme entstehen, bildete oberflächensublimiertes $\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2$ einen körnigen Film mit je nach Dicke zunehmender Rauheit und Größe der Kristallite. Filme von 8.02 μm und 130 nm Dicke auf Quarz zeigten einen unvollständigen SCO und einen Anteil von restlichen metastabilen und SCO-inaktiven HS-Komplexen. Nach Tempern bei 400 K erfolgte eine fast vollständige Regeneration des Spin-Schaltvorganges mit $T_{1/2} = 152$ K und $\Delta T = 17$ K.^[94] Röntgenbeugungsstudien des sublimierten, 8.02 μm dicken Films ergaben die charakteristischen Peaks bei $2\theta = 9.98^\circ$ bzw. 10.1° für das tetragonale und triklin Polymorph, was darauf hindeutet, dass im Gegensatz zur Bulkphase, in der der Komplex in der triklinen Raumgruppe vorliegt, im dünnen sublimierten Film beide Polymorphe nebeneinander und zugleich vorkommen. Nach dem Tempern verschwand der Peak für die tetragonale Phase ($2\theta = 9.98^\circ$), während der mit der triklinen Phase assoziierte Peak ($2\theta = 10.1^\circ$) bestehen blieb. Folglich sind die beobachteten Ähnlichkeiten im SCO-Verhalten von thermisch behandelten Filmen und den Proben in Bulkphase auf die triklinen Raumgruppe in den Proben zurückzuführen; im sublimierten Film verlief der SCO wegen den nebeneinander vorliegenden tetragonalen und trigonalen Phasen unvollständig. Ein 570 nm dicker $\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2$ -Film auf Si zeigte beim SCO einen ähnlichen $T_{1/2}$ - und ΔT -Bereich wie ein thermisch behandelte, 130 nm dicker Film auf Quarz.^[66]

Im Gegensatz zum thermisch behandelten Film zeigte der $\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2$ -Komplex in Sub-Monoschicht in Kontakt mit einer Au(111)-Oberfläche einen unvollständigen SCO ($T_{1/2} \sim 154$ K und $\Delta T = 7$ K). Unterhalb 100 K kommen beide Spinzustände nebeneinander vor, wobei ein Drittel der Moleküle im HS-Zustand verblieb.^[82] STM-Analysen bei 4.6 K belegten für die Sub-Monoschicht eine Selbstorganisation der $\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2$ -Komplexe in Domänen von bis zu $200 \times 200 \text{ nm}^2$ Fläche und stabiler Fernordnung. Für die Domänen mit gemischten Spinzuständen wurde eine $S_{1/3}$ -Überstruktur (Elementarzelle) aus 1 HS- und 2 LS-Molekülen nachgewiesen. Unter Blaulichtbestrahlung ($\lambda = 405 \text{ nm}$) wandelte sich die $S_{1/3}$ -Überstruktur bei 4.4 K mit einer Zeitkonstante von $114 \pm 8 \text{ min}$ in eine weitere $S_{1/2}$ -Überstruktur mit den Maßen von $10 \times 10 \text{ nm}^2$ um, was auf eine LIESST-Aktivität des Komplexes in direktem Kontakt mit der Au(111)-Oberfläche hinweist. Die $S_{1/2}$ -Überstruktur enthält gleich viele HS- wie LS-Moleküle, sodass ein partieller LS-HS-LIESST-Übergang stattgefunden haben muss. Nach Beendigung der Blaulichteinstrahlung relaxierte die $S_{1/2}$ -Überstruktur mit einer Relaxationszeit von $131 \pm 5 \text{ min}$ wieder in die $S_{1/3}$ -Überstruktur (Abbildung 11).^[126] Für die hellen $[\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2\text{-HS-Moleküle}]$ trat bei 4.6 K kein Kondo-

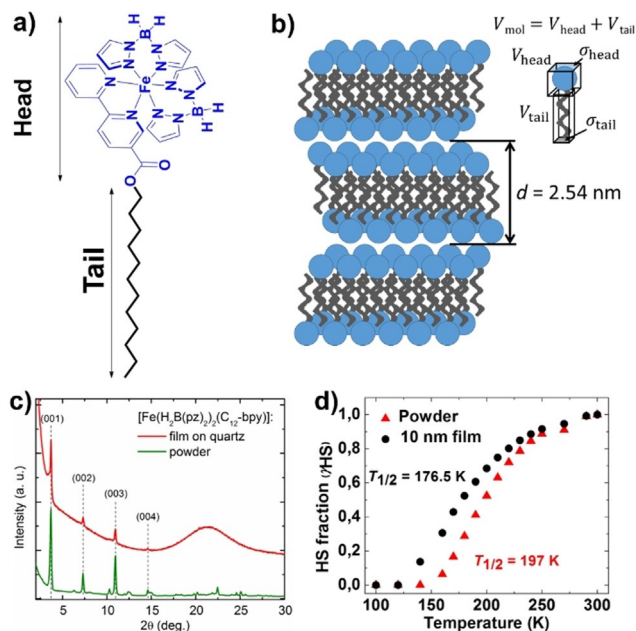


Abbildung 10. (a) Molekulare Struktur des pseudoamphiphilen SCO-Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^7)]$, (b) schematische Darstellung der Selbstorganisation des Komplexes als Lamellenstruktur, (c) Röntgenbeugungsmuster eines 10 nm dünnen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^7)]$ -Films auf Quarz im Vergleich zum Pulver und (d) Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils im Pulver und im dünnen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^7)]$ -Film in einer XAS-Auswertung.

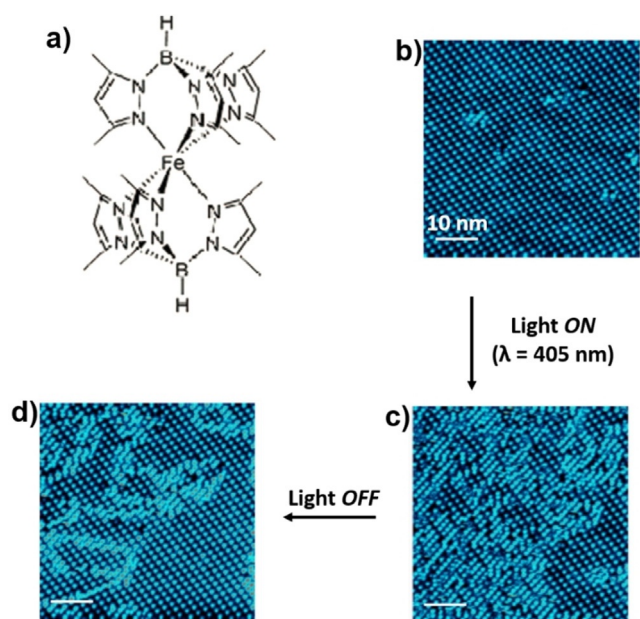


Abbildung 11. (a) Molekulare Struktur von $\text{Fe}[\text{HB}(3,5\text{-(Me)}_2\text{pz)}_3]_2$, (b) STM-Bild ($T = 4.6 \text{ K}$, $V = 0.3 \text{ V}$ und $I = 20 \text{ pA}$) der frisch hergestellten $S_{1/3}$ -Überstruktur von $\text{Fe}[\text{HB}(3,5\text{-(Me)}_2\text{Pz)}_3]_2$ auf Au(111) in Sub-Monoschicht-Bedeckung, (c) $S_{1/2}$ -Überstruktur nach 9.45 h Bestrahlung der $S_{1/3}$ -Überstruktur mit Blaulicht ($\lambda = 405 \text{ nm}$) und (d) relaxierter Zustand nach 9.45 h nach Ende der Lichteinstrahlung. Abbildung aus Lit. [126] mit Genehmigung. Copyright (2016) Nature Publishing Group.

Effekt auf, was auf eine schwache Kopplung zwischen dem HS-Komplex und dem Au(111)-Substrat hinweist. Der Spinzustand wurde durch unelastische Tunnelspektroskopie von Einzelkomplexen eindeutig identifiziert: LS- und HS-Moleküle waren als kugelförmige dunkle bzw. helle Strukturen zu erkennen.

3.4. $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ wurde auf Quarzglas, kristallinem Si(100) und polykristallinem Au in Form von 20–200 nm dicken Filmen untersucht. Eine Wasserdampfbehandlung (relative Feuchtigkeit = 75–80 %) bei RT ließ die amorphen Filme kristallisieren, und die nun kristallinen Filme zeigten einen dickenunabhängigen SCO erster Ordnung identisch mit dem der Bulkphase ($T_{1/2} = 338 \text{ K}$).^[74] Um abzuklären, inwieweit Kristallinität, Morphologie und SCO des abgeschiedenen Films vom Lösungsmittel beeinflusst werden, wurden 100–200 nm dicke Filme des Komplexes auf Quarzglas mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Wasserstoffbrückenakzeptoren wie Wasser, Diethylether, Aceton und Ethanol ergaben hochgeordnete kristalline Filme mit abruptem, vollständigem SCO bei $T_{1/2} = 336 \text{ K}$. Eine Behandlung mit Dichlormethan (kein Wasserstoffbrückenakzeptor) ergab eine schlechtere Kristallinität mit einem unvollständigen SCO. Unter den untersuchten Lösungsmitteln lieferte Wasser qualitativ hochwertige, kontinuierliche Filme. Oberhalb und unterhalb von 72 % relativer Feuchtigkeit

ergab die Wasserdampfbehandlung kristalline bzw. teilkristalline Filme. Letztere zeigten im Gegensatz zu den kristallinen Filmen einen unvollständigen SCO. Um festzustellen, wie sich eine Reduzierung der Dicke auf den SCO auswirkt, wurden mikrokristalline, auf Quarzglas abgeschiedene $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ -Filme im Dickenbereich 200–45 nm untersucht. Bei dünneren Filmen erhöhte sich $T_{1/2}$ um $\sim 3 \text{ K}$, das heißt die LS-Phase wird stabilisiert. Ursache für die versetzte Übergangstemperatur ist die um 5 mJ m^{-2} höhere Oberflächenenergie des HS-Zustandes relativ zum LS-Zustand im 45 nm dünnen Film.^[73]

Bei Bestrahlung von SCO-Festkörpern mit Femtosekunden-Laserpulsen setzt sich eine dynamische, dreistufige Reaktion jenseits des Gleichgewichtszustandes in Gang, bei der nacheinander eine lichtinduzierte, eine elastische und eine thermische Umschaltung im Piko-, Nano-, und Mikrosekundenbereich durchlaufen werden.^[88,127,128] Der lichtinduzierte Schritt beinhaltet die ultraschnelle elektronische und strukturelle Reorganisation auf molekularer Ebene, also ein $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ -Schalten mitsamt der damit verbundenen Volumenänderung. Im anschließenden, langsameren elastischen Schritt dehnt sich das gesamte Gitter durch Fortpflanzung der Spannung großvolumig aus. Die thermische Umschaltung wird durch Wärmediffusion und die damit verbundene Erhöhung der mittleren Gittertemperatur ausgelöst. Da in Nanosystemen sowohl die Fortpflanzung der Dehnungswellen als auch die Wärmediffusion auf kürzerer Zeitskala ablaufen, ist eine Systemverkleinerung eine vielversprechende Maßnahme, um ultraschnelle Schaltdynamiken zu erreichen.^[129] Außerdem hat der Laserstrahl nur eine begrenzte Eindringtiefe (bei 570 nm $\delta = 50 \mu\text{m}$), und die ungleichmäßige Verteilung der lichtinduzierten Umschaltung bremst die dynamische Reaktion. Solche Inhomogenitätseffekte können in Nanoobjekten und Filmen unterdrückt werden, die dünner im Volumen sind als die typische Eindringtiefe des Lasers. Darüber hinaus kann die dynamische Reaktion aus Spannungsförtpflanzung und Wärmediffusion im Nano- bzw. Mikrosekundenbereich durch Variation der Schichtdicke fein abgestimmt werden.^[130]

Um in diesem Zusammenhang die dynamische Entwicklung des lichtinduzierten Schaltvorganges in Nanosystemen zu verstehen, wurden dünne, wasserdampfbehandelte Filme aus $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ (50 nm, 100 nm sowie 150 nm) auf Quarzglas durch optische Absorptionsspektroskopie mit Femtosekunden-Laserpulsen auf ihre Spinzustands-Umschaltdynamik hin untersucht. Die dünnen Filme wurden korrespondierend mit dem d-d-Übergangsband des Komplexes im LS-Zustand bei $\lambda = 570 \text{ nm}$ bestrahlt. Nach der Bestrahlung mit einem Femtosekunden-Laserpuls bei $\lambda = 570 \text{ nm}$ wurde die zeitliche Entwicklung der relativen Änderung in der optischen Transmission ($\Delta T/T$) beim Ladungsübergang des LS-Zustands ($\lambda = 320 \text{ nm}$) für einen 100 nm dünnen Film bei 293 K (LS) und 375 K (HS) auf ps-Zeitskala aufgenommen (Abbildung 12 a). Bei 293 K wurde ein optisches Signal durch die lichtinduzierte $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ -Umschaltung von einer kleinen Anzahl von Molekülen beobachtet (blaue und grüne Kurve in Abbildung 12 a), wohingegen bei Bestrahlung desselben Filmbereichs bei 375 K, also oberhalb der SCO-Übergangstemperatur, kein lichtinduziertes Signal

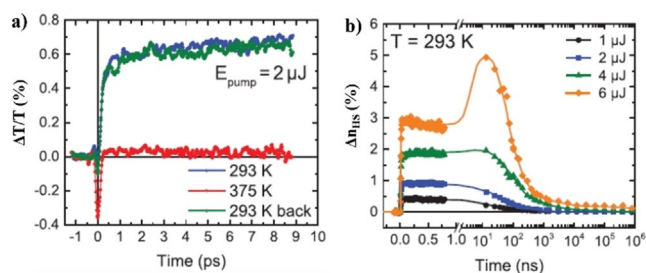


Abbildung 12. Photoreaktion des 100 nm dicken $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ -Films auf ps–ns-Zeitskala nach Anregung mit einem Laserpuls bei $\lambda = 570$ nm. (a) Zeitliche Entwicklung der relativen Veränderung der optischen Transmission ($\Delta T/T$) bei $\lambda = 320$ nm bei 293 K und 375 K nach Anregung mit einem Laserpuls und (b) zeitliche Entwicklung des HS-Anteils (Δn_{HS}) nach einem Laserpuls mit Anregungsenergien im Bereich 1 μJ –6 μJ .

nachgewiesen wurde (rote Kurve in Abbildung 12 a). Beim in Abbildung 12 a dargestellten lichtinduzierten Übergang sind zwei Prozesse mit Zeitkonstanten von $\tau^1 = 171 \pm 8$ fs bzw. $\tau^2 = 2.4 \pm 0.4$ ps aktiv. Die kürzere Zeitkonstante entspricht der Population des HS-Zustands durch Intersystem Crossing, die längere ist mit der Schwingungsrelaxation innerhalb höherer Schwingungsniveaus des HS-Potentialtopfs verknüpft.

Im längeren Zeitbereich von 100 ps bis zu ms ergab die Untersuchung der lichtinduzierten dynamischen Prozesse verschiedene Photoreaktionen bei RT für einen 100 nm dicken Film (Abbildung 12 b). Bei Laserpulsen unter 4 μJ kehren die HS-Komplexe innerhalb von 100 ns in einem einstufigen Relaxationsprozess in den LS-Zustand zurück. Oberhalb einer Schwellenanregung von 6 μJ wurde im Zeitfenster 20 bis 40 ns eine ausgeprägte Zunahme des Anteils an HS-Komplexen (Δn_{HS}) beobachtet (Abbildung 12 b). Die zweistufige Reaktion wurde auch für den 150 nm dicken Film beobachtet, nicht aber für den 50 nm dicken Film. Die Photoreaktion im ns-Bereich wird auf einen thermisch aktivierten LS $\rightarrow$ HS-Schaltprozess zurückgeführt, der das Abklingen der lichtinduzierten HS-Spezies verzögert. Insgesamt wird in den 150 nm und 100 nm dicken Filmen eine lichtinduzierte, im Sub-Pikosekundenbereich ablaufende intramolekulare LS $\rightarrow$ HS-Umschaltung, und im ns-Bereich eine thermisch aktivierte LS $\rightarrow$ HS-Umschaltung beobachtet. Für den 50 nm dünnen Film verhinderte eine effiziente Wärmeübertragung auf das Substrat den zweiten Umschaltvorgang und beschleunigte somit die Wiederherstellung des Gleichgewichts zwischen beiden Spinzuständen. Diese Ergebnisse erklärten den Einfluss von Verkleinerung auf der Nanoskala – insbesondere in dünnen Schichten – auf die Dynamik der lichtinduzierten Spinumschaltung.^[130]

3.5. Andere Systeme

Als Sub-Monoschicht (0.8 ML) auf HOPG durchlief der Komplex $[\text{Fe}(\text{dpepd})(\text{NCS})_2]$ einen graduellen, vollständig reversiblen thermischen SCO mit $T_{1/2} = 235(6)$ K. Auf vergleichbarer Größenskala war der SCO gradueller und mit geringerer Übergangstemperatur als in der Bulkphase ($T_{1/2} = 251(3)$ K). Mit der Studie wurde zum ersten Mal gezeigt, dass

sich das SCO-Verhalten von Molekülen in direktem Kontakt mit einem Kohlenstoffsubstrat nicht weitgehend ändert.^[90] Ein 50 nm dünner Film aus $[\text{Fe}(\text{qnal})_2]$ zeigte auf Gold einen temperatur- ($T_{1/2} = 210$ K), LIESST- und SOXIEEST-abhängigen SCO. Der SCO von $[\text{Fe}(\text{qnal})_2]$ verlief im dünnen Film bei einer tieferen Temperatur als in der Bulkphase.^[72]

Ein 40 Monolagen dicker Film aus $[\text{Fe}(\text{pyr}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{phen})]$ zeigte auf geschichtetem 1T-TiTe₂-Metall eine viel tiefere Übergangstemperatur von $T_{1/2} = 330$ K als in der Bulkphase ($T_{1/2} = 390$ K). Unterhalb 100 K wurde im Gegensatz zur Bulkphase ($T_{\text{LIESST}} \sim 2$ K) lichtinduziertes LS $\rightarrow$ HS-Umschalten beobachtet: im dünnen Film ist der HS-Zustand stabiler.^[95] Auf Metallen (Co/Cu(100), Au(111) und Graphen/Ni(111)) fragmentierte der einlagige Komplex $[\text{Fe}(\text{pyr}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{phen})]$. Auf Halbleitern (WSe₂ und HfS₂; 5 %) und Halbmetallen (HOPG; 2 %) kam es zu einer deutlich geringeren Fragmentierung. Eine Entkopplungsschicht aus Graphen zwischen Ni(111) und $[\text{Fe}(\text{pyr}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{phen})]$ führte zu weniger Fragmentierung: etwa 70 % der SCO-bb-Komplexe blieben intakt. Die auf Halbleitern und Halbmetallen abgeschiedenen Sub-Monoschichten zeigten bei Temperaturen unter 100 K lichtinduzierte LS $\rightarrow$ HS-Umschaltung. Die obigen Ergebnisse belegen, wie die Stabilität von $[\text{Fe}(\text{pyr}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{phen})]$ in direktem Kontakt mit dem Substrat von der Zustandsdichte nahe dem Fermi-niveau beeinflusst wird.^[131]

Eine STM-Analyse von Sub-Monoschichten aus $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ auf Au(111) ergab ein intaktes Komplexkation, ClO_4^- -Anionen und Fragmente von $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$; Versuche, mit der STM-Spitze intaktes $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ umzuschalten, blieben erfolglos.^[83]

Zusammenfassend wurde hier beschrieben, dass SCO-Komplexe auf metallischen Oberflächen, insbesondere auf Au(111), in Sub-Monoschicht-Bedeckung koexistierende HS/LS Spinzustände und einen eingefrorenen SCO aufweisen. Dabei blieb für $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ die molekulare Struktur auf Au(111) durch den chemisorbierenden NCS-Liganden intakt. Die Chemisorption blockiert aber den SCO bei Sub-Monoschicht-Bedeckung. Andererseits haben auch die $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ -Komplexe (L = phen oder bpy) auf Metall einen eingefrorenen SCO, obwohl deren Adsorption eher als Physisorption mit schwacher elektronischer Kopplung zwischen Komplex und Substrat beschrieben werden kann. Bei diesen Komplexen führten der beschriebene Teilerfall der SCO-Komplexe beim Abscheiden auf Au(111) und das räumliche Einschränken auf der Oberfläche zum eingefrorenen Spinzustand. Der homoleptische $[\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2]$ -Komplex bleibt auf Au(111) intakt und weist auch nicht die erwartete Kondo-Resonanz für den HS-Zustand auf. Das zeigt, dass $[\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2]$ und Au(111) elektronisch gekoppelt sind. Somit liegen für $[\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2]$ wegen der epitaktischen Einschränkungen auf Au(111) wiederum beide Spinzustände nebeneinander vor.

Inwieweit das metallische Kontinuum den SCO des adsorbierten Komplexes blockieren kann, wurde für Komplexe untersucht, die auf kohlenstoffreichem, elektronisch passivem HOPG und Halbmetallen abgeschieden wurden. $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2(\text{NCS})_2]$ zeigten in Sub-Mono-

schicht-Bedeckung auf HOPG einen vollständigen thermischen und lichtinduzierten SCO, was den großen Einfluss der metallischen Oberfläche auf die SCO-Blockierung bezeugt. In einem enger eingegrenzten Szenario wurden Metallsubstrat (Cu(100)) und $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ durch eine Isolations-schicht (CuN) entkoppelt und der Spinübergang dadurch absichtlich wieder schaltbar gemacht.

Dass die meisten sublimierbaren SCO-Komplexe in der Bulkphase und in mehrlagigen Filmen einen ähnlichen SCO aufweisen, belegt die wichtige Rolle der elektronischen Struktur der Grenzfläche für die Blockierung des SCOs bei Molekülen in direktem Kontakt mit der metallischen Oberfläche. Ob also bei Monoschicht-Bedeckung auf metallischen Substraten Spinzustände nebeneinander existieren können, sollte vor allem von der elektronischen Kopplung zwischen SCO-Molekül und Substrat sowie der Stabilität des untersuchten Komplexes abhängen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die fehlende Möglichkeit, die Moleküle beim Dickenwachstum des Films auszurichten, was unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen im dünnen Film im Vergleich zur Bulkphase zur Folge hat. Da der SCO vor allem von intermolekularen Wechselwirkungen gesteuert wird, sollte sich die gleiche molekulare Anordnung im Festkörper und im dünnen Film als ähnliches SCO-Verhalten manifestieren. Um das Konzept zu überprüfen, hefteten wir an den Stammkomplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ eine Alkylkette, die die Selbstorganisation fördert. Trotz ermutigender Ergebnisse würde jedoch eine isolierende Alkylkette die Architektur eines aktiven Bauelements wahrscheinlich empfindlich stören. Dennoch könnte man diese Machbarkeitsstudie für die Entwicklung von Bauelementen zur Vorlage nehmen, bei denen zum Beispiel sublimierbare, hybride SCO-Komplexe an organische Halbleiter und Gruppen gebunden sind, die die Selbstorganisation fördern.

Aus molekularstruktureller Sicht könnte ein homoleptischer Komplex mit raumfüllenden Liganden, deren Donoratome kaum oder nicht mit der Oberfläche wechselwirken, eine Möglichkeit sein, den Spinzustand trotz direktem Oberflächenkontakt aktiv schaltbar zu halten. Man beachte, dass beim heteroleptischen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ -Komplex der direkte Oberflächenkontakt wegen der Affinität des bpy/phen-Liganden zu Au(111) eine Fragmentierung des Komplexes zur Folge hat, während der homoleptische $[\text{Fe}[\text{HB}(\text{3,5}(\text{Me})_2\text{pz})_3]_2]$ -Komplex auf der Au(111)-Oberfläche intakt bleibt. Daher ist das Gebot der Stunde ein sorgfältiges Moleküldesign sowie die Wahl des richtigen Substrats, um schaltbare Bauelemente auf der Basis von dünnen Schichten SCO-Komplexen herstellen zu können.

4. Architekturen von Bauelementen

Seit dem ersten Vorschlag eines molekularen Gleichrichters von Aviram und Ratner im Jahr 1974^[132] wurden molekulare Materialien gezielt auf ihren Ladungstransport hin untersucht, um letztlich elektronische Bauelemente durch molekulares Design aufzubauen.^[13,133–136] Später ging aus der Entdeckung des Riesen-Magnetowiderstand (GMR)^[137,138] die molekulare Spintronik hervor, die durch Ausnutzung

sowohl von Ladungs- als auch Spinfreiheitsgraden effizientere Bauelemente entwickeln möchte. Molekulare Elektronik und Spintronik untersuchen den Ladungs- bzw. Spintransport in Einzelmolekülen oder Molekülembles, die auf geeigneten Substraten abgeschieden wurden. Durch die molekulare Abscheidung auf metallischen Elektroden entstehen dabei Spinterfaces als hybride Grenzflächen aus organischem Halbleiter und ferromagnetischem Metall. Während beim spintronischen Übergang der Spintransport durch Elektroneninjektion aus der unteren Elektrode erfolgt,^[46,47,139–141] bestimmen beim molekularen elektronischen Übergang die Grenzorbitale des Moleküls, die zur Austrittsfunktion der metallischen Elektrode eine bestimmte Ausrichtung haben müssen, den Ladungstransport.^[135,142] Die spintronische Grundstruktur besteht dabei aus magnetischen Molekülen, die sandwichartig zwischen den Elektroden angeordnet sind, und der magnetische Zustand der Moleküle bestimmt weitgehend den Spintransport.^[143–147] Paradebeispiel für magnetische Moleküle, die für den spintronischen Übergang untersucht wurden, sind organische Radikale, Einzelmolekülmagnete (SMMs) und SCO-Komplexe.^[148–150] Bistabile SCO-Komplexe bieten sich für das molekulare elektronische/spintronische Bauelement besonders an, da sie durch ein geeignetes elektrisches Feld im Bauelement oder durch Licht magnetisch geschaltet werden können.^[151–157] Auf molekularer Ebene hat der Spinübergang eine Änderung der elektronischen Bandlücke zur Folge – HS-SCO-Komplexe haben eine kleinere Bandlücke als LS-SCO-Komplexe. Darüber hinaus modifiziert der SCO auch die relative Ausrichtung der Grenzorbitale (FMOs) zur Arbeitsfunktion der Elektrode, was wiederum den Ladungstransport in den molekularen SCO-Kontakten des dünnen Films moduliert. Die elektronischen SCO-Effekte führen somit zu einer Leitfähigkeitsschaltung und ermöglichen die Konstruktion von SCO-basierten Schalt- und Memory-Elementen. Ein weiterer interessanter Aspekt von Metall/SCO-Molekül/Metall-Übergängen ist der Transport von spinpolarisierter Ladung, der vom HS-Zustand vermittelt wird, wenn Ladungen aus der nicht-magnetischen Metallelektrode injiziert werden. Das HS-Molekül könnte somit als Ventil/Filter für Spins fungieren – ein Grundelement in der Spintronik.^[158–160] Wegen ihrer elastischen Eigenschaften werden SCO-Komplexe außer für Anwendungen in der Elektronik und Spintronik auch für den Bau von nanoskaligen Aktuatoren und Resonatoren verwendet.^[11] Im Folgenden wird ein knapper Abriss über mögliche Bauelementarchitekturen aus sublimierbaren SCO-Komplexen gegeben.

4.1. Bauelemente aus Einzelmolekülen

Das Schaltverhalten von Spin und Leitfähigkeit von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ auf CuN wurde in einer Einzelmolekül-STM- und -STS-Studie untersucht. Der direkte Kontakt mit der Cu(100)-Oberfläche löschte den SCO von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ vollkommen aus. Durch Entkopplung von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ und Cu(100) mit einer CuN-Zwischenschicht kann der Spinzustand des Komplexes wieder hergestellt werden. Auf der CuN-Oberfläche wird das spannungsindu-

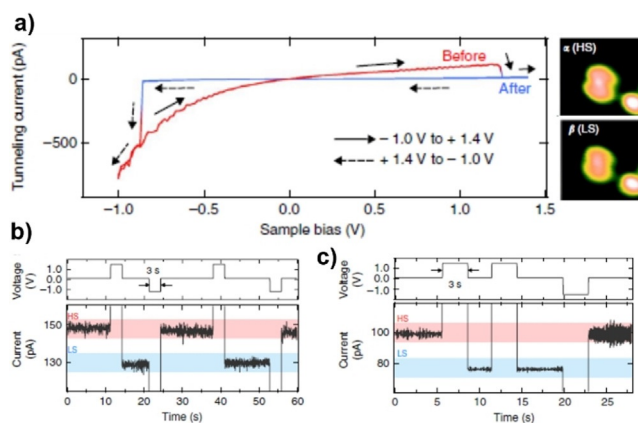


Abbildung 13. (a) I - V -Charakteristika von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ -Einzelmolekülen auf der CuN-Oberfläche. Bei einer angelegten Spannung von $+1.2$ V schaltet der Spinzustand des Moleküls vom HS-Zustand in den LS-Zustand um, was zu einem abrupten Stromabfall führt, bei etwa -0.8 V geht der LS-Zustand wieder in den HS-Zustand über. Die Hysteresis im mittleren Spannungsbereich manifestiert sich als Memory-Effekt im System, (b) Demonstration der stabilen und reversiblen Umschaltung am Übergang; bei Spannungsimpulsen von $+1.5$ und -1.2 V füllte sich bei verändertem Stromfluss, der LS- bzw. HS-Zustand auf und (c) beim ersten positiven Spannungsimpuls schaltete der HS-Zustand in den LS-Zustand um, wogegen der zweite positive Spannungsimpuls den Spin-Zustand nicht veränderte, was ein Anzeichen für den deterministischen Charakter der Umschaltung ist. Abbildung aus Lit. [77] mit Genehmigung. Copyright (2012) Nature Publishing Group.

zierte Schalten des Spinzustands durch Positionierung der STM-Spitze über der Mitte des zweilappigen $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ -HS-Moleküls, an der Stelle des Fe-Atoms, induziert. Bei zyklischen $I(V)$ -Messungen zeigte die $I(V)$ -Kurve abrupte Veränderungen im Bereich -0.8 bis $+1.4$ V (Abbildung 13(a)).

Im mittleren Spannungsbereich ergaben die $I(V)$ -Zyklen dagegen eine Hysteresis. Dass nebeneinander die spinabhängige Leitfähigkeit (damit der Widerstand) variiert wird und Hysteresis (Memory) auftritt, macht das System zu einem Memory-Widerstand oder Memristor. Diese offenbar stabile und reproduzierbare I - V -Reaktion über mehrere Zyklen hinweg weist auf den deterministischen Charakter des molekularen SCO-Memristors hin. Durch Anlegen von positiven oder negativen Vorspannungsimpulsen wird das System angesprochen, d.h. die im Memristor gespeicherten Informationen werden ausgelesen.^[77] Memristives Verhalten wurde in einer weiteren interessanten Studie auch für $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ nachgewiesen – der Komplex zeigt robustes, selektives und ergiebige Umschalten des Spinzustands auf einer $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ -Oberfläche.^[161]

4.2. Bauelemente aus dünnen Filmen

Sollen Elektronik/Spintronik-Elemente mit größerer Fläche gebaut werden müssen, muss unabdingbar die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Spinzustand im SCO-aktiven dünnen Film untersucht werden. Bei der ersten Studie

dazu wurde die elektrische Leitfähigkeit am Übergang $\text{Au}/(240 \text{ nm}) [\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]/\text{Au}$ beschrieben. Bei Raumtemperatur und geringer Vorspannung wird für den Übergang aus $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ -HS-Molekülen eine ohmsche Strom-Spannungs(I - V)-Charakteristik beobachtet. Oberhalb 1.4 V hängt die Leitfähigkeit mit einem Strom zusammen, der durch die Raumladung begrenzt ist (space charge limited current, SCLC); hier ist die Mobilität mit $\mu = 6.53 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ ähnlich hoch wie bei kleinen organischen Molekülen. Durch die Nähe des HOMO-Niveau des $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ -HS-Komplexes zur Arbeitsfunktion von Au (5.1 eV) vermittelt der HS-Zustand den Transport bei RT; die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Films wurde nicht untersucht.^[69]

Die 10 , 30 und 100 nm dicken $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ -Filme wurden auf ihre optoelektronischen Transporteigenschaften zwischen einer Indium-Zinnoxid(ITO)- und einer Aluminium(Al)-Elektrode untersucht. Für die 10 nm dicke SCO-Schicht ergaben temperaturvariable I - V -Messungen am $\text{ITO}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]/\text{Al}$ -Übergang eine lichtunabhängige aktivierungsfreie Tunnel-Leitfähigkeit. Bei den 30 und 100 nm dicken Filmen wurden dagegen diodenartige Gleichrichtereigenschaften und thermisch aktivierte Ströme gemessen, die durch die Bulkphase begrenzt wurden. Bei konstanter Vorspannung von 5 V erhöhte sich die Leitfähigkeit des 30 nm dicken Films mit steigender Temperatur von 100 bis 293 K , was auf einen graduellen thermischen SCO des Übergangs zurückgeführt wird. Beim 10 nm dicken Übergang führte eine Bestrahlung mit sichtbarem Licht bei 5 K zu einer um 7% geringeren Stromstärke des Films infolge der LIESST-induzierten $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ -Umschaltung. In aufeinanderfolgenden OFF-ON-OFF-Bestrahlungszyklen bei 5 K änderte sich wegen der Persistenz des metastabilen HS die Stromstärke bei 5 K nicht weiter. Bei Erwärmung auf 100 K stellte sich der hoch leitfähige LS-Zustand durch Relaxation des metastabilen HS-Zustands wieder ein. I - V -Messungen während der Bestrahlung der Übergänge bei 100 K – weit oberhalb von $T_{(\text{LIESST})} = 46 \text{ K}$ von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ – zeigten keine messbare Änderung der Leitfähigkeit für das Bauelement: Somit ist die LIESST-induzierte Modulation der Leitfähigkeit bei 5 K bestätigt. Man beachte, dass dünne $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ -Filme bei 5 K im LS-Zustand leitfähiger sind als im HS-Zustand. Eine ähnliche lichtinduzierte Änderung in der Leitfähigkeit bei 5 K wurde auch für die 30 nm und 100 nm dicken Filme beobachtet.^[162]

Beim der dickeren optoelektronischen Struktur $\text{ITO}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]/\text{Al}$ beeinflusste die Sprungrate des Ladungsträgers den spinabhängigen Widerstand des Übergangs bei 5 K . Die Sprungrate nahm mit zunehmender Phononenfrequenz zu. Andererseits führt die $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ -Umschaltung wegen der längeren Metall-Ligand-Bindungen zu abnehmenden Schwingungsfrequenzen. Die Frequenzabnahme bei den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ -HS-Filmen manifestiert sich als reduzierte Sprungrate des Ladungsträgers, und das führt zur beobachteten geringeren Leitfähigkeit bei der LIESST-vermittelten $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ -Umschaltung im Tieftemperaturbereich. Bemerkenswert ist hier, dass die Verengung der HOMO-LUMO-Lücke sowie die energetische Nähe der FMOs zum Fermi-Niveau der Elektroden für die Transporteigenschaften

in den optoelektronischen ITO/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)]/Al-Strukturen keine Rolle zu spielen scheint. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den dickeren optoelektronischen ITO/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)]/Al-Strukturen das Schalten des Stroms nur indirekt mit der Änderung des elektronischen Spinzustandes zusammenhängt. Vielmehr hängt die Änderung in der Leitfähigkeit mit der Kopplung des Elektronenzustands an die Phononen-Zustandsdichte zusammen, welche wiederum Hürpfate der Ladungsträger beeinflusst.^[162]

Die an die Umschaltung des Spinzustandes gebundene Umschaltung der Leitfähigkeit, also der Wechsel vom Tunneln zum Springen von Ladungen, sowie die höhere Leitfähigkeit von [Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)]-HS-Filmen gegenüber dem LS-Komplex wurden auch für die Struktur ^{TS}Au/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)]/EGaIn (^{TS}Au = Templatbereinigtes Goldsubstrat und EGaIn = eutektisches Gallium-Indium) beobachtet.^[163] Die ähnlichen *J*-*T*-Kurven von ITO/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)](30 nm)/Al und ^{TS}Au/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)](16.7 nm)/EGaIn, weisen auf die höhere Leitfähigkeit der [Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)]-HS-Filme hin, die durch thermischen SCO produziert worden sind. Ein ähnlicher LS→HS-umschaltbedingter Leitfähigkeitszuwachs wurde für den ^{TS}Au/[Fe(HB(trz)₃)₂](6.7 nm)/EGaIn-Übergang beobachtet.^[164] Bei HS-Filmen, die durch Lichtbestrahlung im Tieftemperaturbereich hergestellt werden, wie etwa die optoelektronischen ITO/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)]/Al-Strukturen, kann die Situation jedoch anders sein.

Für [Fe(H₂B(pz)₂)₂(bpy)]-Filme auf den ferroelektrischen Substraten PVDF-HFP und Krokonsäure wurde eine spannungsgesteuerte isothermische Widerstandsänderung nachgewiesen, die dauerhaft bestehen blieb (Abbildung 14). Wie in Abschnitt 3.2 (Abbildung 9) erörtert, verbleibt der Spinzustand von [Fe(H₂B(pz)₂)₂(bpy)] je nach Richtung der ferroelektrischen Polarisation entweder im LS- oder HS-Zustand. Auf PVDF-PVP ist der [Fe(H₂B(pz)₂)₂(bpy)]-HS-Film leitfähiger als der LS-Film (Abbildung 14(a)), und die Leitfähigkeit bleibt auch ohne angelegte Spannung bestehen, was

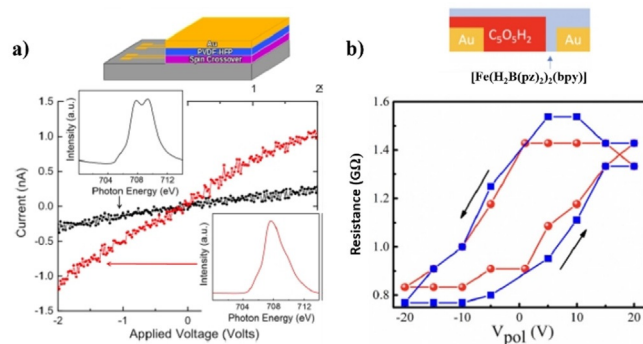


Abbildung 14. Umschaltung der Leitfähigkeit in dünnen [Fe(H₂B(pz)₂)₂(bpy)]-Filmen auf den ferroelektrischen Substraten PVDF-HFP und Krokonsäure. a) Die Entwicklung der Leitfähigkeit als Strom-Spannungskurve für den LS- und HS-Zustand des [Fe(H₂B(pz)₂)₂(bpy)]-Films auf PVDF-HFP ist in Schwarz bzw. Rot dargestellt, oberhalb des Diagramms ist der Aufbau des Bauelements dargestellt, und b) Auftragung von Widerstand gegen Polspannung (*V*_{pol}) von [Fe(H₂B(pz)₂)₂(bpy)] auf Krokonsäure. Abbildung aus Lit. [121] mit Genehmigung. Copyright (2019) American Institute of Physics.

beweist, dass die Umschaltung dauerhaft ist. Auch auf Krokonsäure wurde für den [Fe(H₂B(pz)₂)₂(bpy)]-Film eine andauernde, vom Spinzustand abhängige Leitfähigkeitsumschaltung zwischen zwei Widerstandszuständen gemessen, wie in Abbildung 14(b) dargestellt; die Umschaltung des Widerstands erfolgte nach der ferroelektrischen Umschaltung der Krokonsäure; der Film besitzt also eine bistabile, umschaltbare Leitfähigkeit.^[121]

Bei den beschriebenen Studien wurden der elektronische Transport und der Spin-Zustand jeweils getrennt gemessen. Um SCO-vermittelte Widerstandsänderungen im Bauelement direkt zu erfassen, wurden an Au/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(L⁶)](42 nm)/Au-Strukturen bei 300 K in-operando-XAS-Studien während des Betriebs durchgeführt (Abbildung 15 a). Die temperaturabhängigen XAS-Studien ergaben einen vollständigen Spinübergang in der Bulkphase, wogegen in der Au/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(L⁶)]/Au-Struktur nur 13 % der Moleküle einen SCO durchliefen, wie in Abbildung 15 b dargestellt. Die entsprechende Temperaturabhängigkeit des Widerstands des Bauelements zeigte im SCO-Bereich des Komplexes (*T*_{1/2}) eine Diskontinuität (grün gestrichelte Linie in Abbildung 15 b), was indirekt belegt, dass der temperaturabhängige Widerstand des Übergangs und der Spinzustand von [Fe(H₂B(pz)₂)₂(L⁶)] miteinander verknüpft sind.

Durch in-Operando-Techniken wurde die Entwicklung des Stroms im Bauelement entlang der Fe-L3-Absorptions-

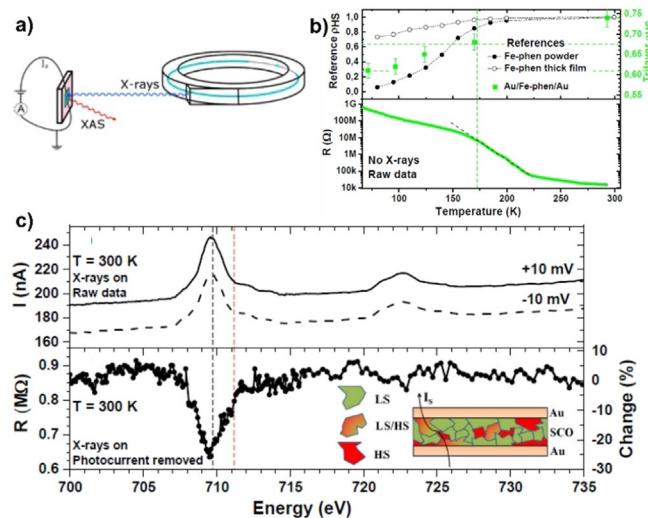


Abbildung 15. (a) Schematische Darstellung der simultanen (Bauelement-zentrierten in-operando-) Messung von XAS und Widerstand des Bauelements; (b) temperaturabhängiger (oben) HS-Anteil des Komplexes in der Bulkphase, im dicken (232 nm) [Fe(H₂B(pz)₂)₂(NH₂-phen)]-Film nach Abscheidung auf Au und im dreilagigen Übergang (im eigentlichen Bauelement): Au/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(NH₂-phen)]/Au. Der untere Diagrammteil zeigt die Entwicklung des Widerstands am Au/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(NH₂-phen)]/Au-Übergang ohne Röntgenbestrahlung; (c) Stromfluss (*I*) durch den Au/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(NH₂-phen)]/Au-Übergang bei ± 10 mV unter Röntgenbestrahlung bei 300 K (oberer Diagrammteil) und Widerstandsänderung an der Fe-L3-Absorptionskante bei 300 K als Beleg für den HS-vermittelten Transport am Übergang Au/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(NH₂-phen)]/Au (kleines Bild im unteren Diagrammteil). Abbildung aus Lit. [104] mit Genehmigung. Copyright (2018) American Chemical Society.

kante bei 300 K unter einer angelegten Vorspannung von ± 10 mV gemessen. Dadurch wurde festgestellt, dass die Fe-Zentren vom $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^6)]$ -HS-Komplex am Transport beteiligt sind (Abbildung 15c). Um die Beteiligung des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L}^6)]$ -Komplexes am Transport eindeutig zu klären, wurde der Photostrom, der durch die Röntgenstrahlen am Bauelement entsteht, von der Gesamtänderung des Widerstands abgezogen. Wie in Abbildung 15c (unten) dargestellt ist, baut sich der verbliebene Widerstand entlang der Fe-L_3 -Absorptionskante auf, was die Rolle der HS-Moleküle im Transport unterstreicht. Durch Vergleich von Messungen am Material selbst (Abbildung 15b) und in-operando-Messungen am Bauelement (Abbildung 15c) wurde eindeutig festgestellt, dass Spinzustand und Widerstand des Bauelements miteinander korreliert sind.^[104]

I-V-Messungen zur Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ergaben für einen 200 nm dicken $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ -Film, der sich zwischen zwei Goldelektroden mit Interdigitalstruktur befand, eine zunehmende Leitfähigkeit während der ersten Heizstufe bis ~ 350 K.^[124] Oberhalb 350 K fiel die durch „springende“ Ladungen vermittelte Leitfähigkeit ab, was auf einsetzendes LS $\rightarrow$ HS-Schalten hinweist: Der LS-Zustand ist dabei leitfähiger als der HS-Zustand. Bei weiterem Erwärmen in der ersten Heizstufe bis über 370 K fiel die Leitfähigkeit infolge der irreversiblen Strukturumwandlung von der metastabilen tetragonalen in die stabile, isolierendere monokline Form ab, und dieser Zustand hielt in den nachfolgenden *I-V*-Zyklen an. Der irreversible Leitfähigkeitsabfall zwischen dem ersten und zweiten Zyklus lässt sich für die Herstellung eines Read-only-Memory (ROM)-Speicher ausnutzen; In den Film wird durch Erwärmen auf über 370 K eine Information geschrieben, d.h. der Film geht von der irreversiblen tetragonalen in die triklinische Struktur über, und ausgelesen wird die Information durch Messung der Widerstandsänderung der Probe bei RT.^[92]

Zusammenfassend zeigen die elektrischen Leitfähigkeitsstudien, dass die HS-Filme der sublimierbaren Komplexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{NH}_2\text{-phen})]$ und $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ leitfähiger sind als die entsprechenden LS-Filme. Die höhere Leitfähigkeit der HS-Filme wird mit einer kleineren Bandlücke und engeren Ausrichtung der FMOs an die Fermi-Niveaus der Elektroden im HS-Film im Vergleich zum LS-Film begründet. Für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ und $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ wurde jedoch in optoelektronischen (5 K) bzw. thermischen geschalteten Strukturen eine höhere Leitfähigkeit im LS-Film gemessen, die nicht durch das FMO-Energiebild erklärt werden kann. Für den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ -Film wird die Leitfähigkeitsmodulation bei 5 K durch einen Mechanismus erklärt, nach dem die LS $\rightarrow$ HS-Umschaltung das Springen von Ladungen (Charge hopping) anregt.

4.3. SCO-basierte mikroelektromechanische Systeme

Ein typisches mikro- oder nanoelektromechanisches System (MEMS oder NEMS) enthält elektrische und mechanische Komponenten, die in einen Siliziumchip integriert sind. Die mechanischen Komponenten, wie z.B. Mikrosen-

soren, reagieren auf die äußeren Bedingungen, und die mikroelektronischen Komponenten verarbeiten die von den mechanischen Komponenten erhaltenen Informationen und bewirken die gewünschte Veränderung der äußeren Umgebung. Wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber äußeren Reizen wie Licht, Temperatur und Druck eignen sich SCO-Komplexe gut als Sensor- und Aktuatorelemente in MEMS- und NEMS-Bauelementen. Darüber hinaus bieten sich die molekularen SCO-Komplexe für die Entwicklung von noch effizienteren und kleineren NEMS-Bauelementen an. Ein prototypisches MEMS-SCO-Bauelement besteht aus einem freistehenden, mit einem dünnen SCO-Film beschichteten Cantilever, der in piezoresistive Komponenten integriert ist (Abbildung 16(a)). Der Film schaltet als Reaktion auf einen externen Stimulus seinen Spinzustand um. Damit verändern

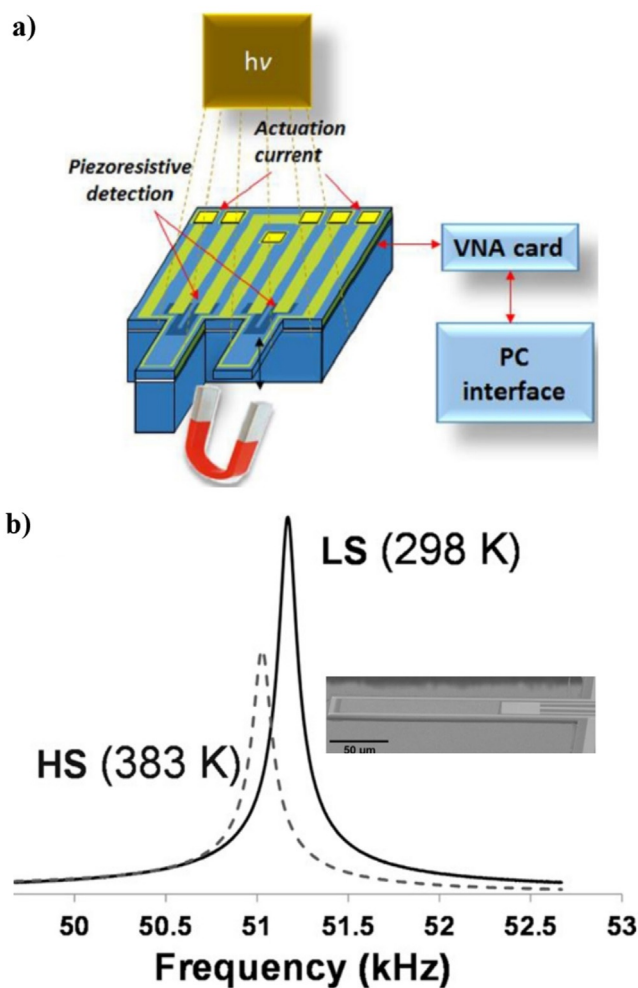


Abbildung 16. (a) Schematischer Aufbau eines MEMS-Bauelements mit magnetischer Aktuation und piezoresistiver Detektion. Die Aktuation erfolgt durch Stromfluss auf einem in den Mikrocantilever integrierten Leitungspfad. Mechanische Schwingungen wurden durch integrierte Piezoresistoren am Cantilever erfasst, und (b) Resonanzkurven des Mikrocantilevers, der mit einem 140 nm dicken $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ -Film beschichtet war: die LS $\rightarrow$ HS-Umwandlung führte zur Abnahme der Resonanzfrequenz des Cantilevers um etwa 66 Hz. Abbildung aus Lit. [165] mit Genehmigung. Copyright (2016) American Institute of Physics.

sich die Elementarzellparameter und das Kristallgitter dehnt sich aus/zieht sich zusammen. Die elastischen Veränderungen im Kristallgitter koppeln mit dem darunter liegenden Si-Cantilever, und der Cantilever wird aktuiert. Bei Messung im dynamischen Modus lässt sich die Kopplung auch als reversible Änderung der Resonanzfrequenz des Si-Cantilevers beobachten, wie in Abbildung 16(b) dargestellt.^[11]

In einem Prototyp für ein MEMS-SCO-Bauelement fungierte ein 200 nm dicker Film aus $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)(\text{phen})]_2$ auf einem Si-Cantilever als Aktuator. Der beschichtete Si-Cantilever (Länge 500 μm , Breite 120 μm und Dicke 20 μm war Teil eines integrierten Systems aus magnetischer Aktuation und piezoresistiver Detektion. Bei Bestrahlung mit Licht bei 10 K kam es zu einer LS $\rightarrow$ HS-Umschaltung und zu einer Erweichung des Kristallgitters, und durch die mechanische Kopplung von Si-Cantilever und Film verschob sich die Resonanzfrequenz um $(\Delta f_r) = -0.52$ Hz, d. h. f_r nahm infolge der LS $\rightarrow$ HS-Umschaltung ab.^[165] Als Schritt hin zu realistischen technologischen Anwendungen wurde ein bistabiles MEMS-Bauelement hergestellt, das unter normalen Umgebungsbedingungen funktioniert. Für seine Herstellung wird ein frei stehender Mikrocantilever (Länge 200 μm , Breite 50 μm und Dicke 2 μm), der in ein piezoresistives Detektionssystem eingebunden ist, mit einem 140 nm dicken Film aus $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ beschichtet. Durch temperaturbedingtes LS $\rightarrow$ HS-Umschalten des Films bog sich der Cantilever im statischen Modus reversibel nach oben. Im dynamischen Modus, d. h. bei Aktuation des mechanischen Bauelements an seiner Resonanzfrequenz, wurde eine Abnahme der Resonanzfrequenz (f_r) um etwa 66 Hz gemessen, wie in Abbildung 16(b) dargestellt.^[166] Man beachte die deutlich stärkere Frequenzverschiebung für das kleinere $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ - gegenüber dem größeren $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ -Bauelement. Das zeigt, dass sich mit sublimierbaren SCO-Komplexen noch effizientere NEMS-Bauelemente bauen lassen. Beim Versuch, die mechanischen Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ mit seiner Kristallstruktur zu korrelieren, stellte sich heraus, dass die LS $\rightarrow$ HS-Umschaltung eine Anisotropie der Elementarzellparameter zur Folge hatte und dadurch eine anisotrope Veränderung im Elastizitätsmodul auslöste. Kleinere Resonanzfrequenzen durch die LS $\rightarrow$ HS-Umschaltung wurden auch für ein organisches mikroelektromechanisches, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{dmbpy})]$ -beschichtetes (dmbpy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin) MEMS-Bauelement beobachtet. Das Bauelement wurde als Licht- und Temperatursensor sowie als permanentes Memory-Element verwendet.^[168]

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Aufsatz wird die Entwicklung auf dem Gebiet der sublimierbaren SCO-Komplexe umfassend beschrieben. Auf einer ganzen Reihe von Substraten zeigen die Komplexe als Hunderte nm dicker Film ein ähnliches SCO-Verhalten wie in der Bulkphase, was auf intermolekulare Wechselwirkungen als Haupteinflussfaktoren für den SCO hinweist. So werden für den Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ auf HOPG stärkere Kooperation und Bulkphasen-typisches SCO-Verhalten mit zunehmender Filmdicke beobachtet. Das bedeutet, dass

hauptsächlich intermolekulare Wechselwirkungen die SCO-Parameter bestimmen und Wechselwirkungen mit der Grenzfläche mit zunehmender Entfernung an Einfluss verlieren. Andererseits wird bei Komplexen, die als Sub-Monoschicht oder Monoschicht auf metallischen Substraten abgeschieden werden, der SCO entweder durch Fragmentierung oder durch Grenzflächen-spezifische Restriktionen blockiert. Nur auf passivem HOPG wird für die Sub-Monoschicht ein vollständiger SCO beobachtet; dieses Ergebnis muss jedoch durch weitere Studien an mehr SCO-Komplexen in Sub-Monoschicht-Bedeckung auf HOPG untermauert werden. Trotz großer Fortschritte auf molekularer Ebene und bei dickeren Filmen war es noch nicht möglich, einen sublimierbaren SCO-Komplex herzustellen, der sowohl in der Bulkphase als auch als dünner Film bei oder nahe bei RT einen abrupten SCO mit Hysterese entfaltet: Für dünne, bistabile Filme sind weitere systematische Untersuchungen notwendig. Die Transporteigenschaften der Komplexe im Bereich von Einzelmolekülen bis hin zum dicken Film belegten, dass der HS-Zustand leitfähiger ist als der LS-Zustand. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist die relativ geringe Leitfähigkeit des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ -HS-Komplexes in optoelektronisch angesteuerten Strukturen bei 10 K. Die Möglichkeit, die Leitfähigkeit durch Schalten des Spinzustands zu variieren, wird bereits für die Herstellung von Memory-Architekturen genutzt.

Trotz der erzielten Fortschritte und den schon hergestellten Device-Architekturen gibt es noch immer Bereiche, die starke Aufmerksamkeit erfordern. Die chemische Synthese von funktionellen sublimierbaren SCO-Komplexen steckt noch in den Kinderschuhen und benötigt noch systematischere Anstrengungen. In diesem Zusammenhang wäre es wünschenswert, SCO-Komplexe mit einer weiteren physikalischen Eigenschaft auszustatten, also schaltbare SCO-Funktionskomplexe herzustellen, die auf ein geeignetes Substrat sublimiert werden könnten. Vorgeschlagen wurden die Funktionalisierung von SCO-Komplexen mit organischen Halbleitern,^[169] Photolumineszenz-Substituenten^[170–173] oder Elementen, die die Selbstorganisation fördern.^[105,174] Für die Herstellung von aktiven molekularen elektronischen Komponenten erweist sich der hohe Widerstand von organischen Molekülen als kritischer Punkt. Die Entdeckung von Polymerleitern und die Entwicklung bei organischen Halbleitern brachten molekulare Materialien für die organische Elektronik und Photovoltaik hervor.^[175–178] Wir regen an, sublimierbare Komplexe, die mit organischen Halbleitern funktionalisiert werden, auf ihr Spin-Umschaltverhalten sowohl in der Bulkphase als auch im dünnen Film hin zu untersuchen. Mit solchen Materialien wäre eine synergistische, vom Spinzustand abhängende Leitfähigkeitsmodulierung möglich. Bei lumineszierenden SCO-Komplexen wurde eine magneto-optische Korrelation erreicht, d. h. Lumineszenz und Spin-Zustand waren synergistisch gekoppelt. Dadurch wäre eine optische Steuerung des SCO denkbar.^[170,173] Andererseits könnten mit Substituenten, die die Selbstorganisation induzieren, Nanoarchitekturen gebaut werden, deren Spinzustand sich über die Sublimation einstellen lässt. Damit ließe sich der SCO über die Schichtdicke und die Selbstorganisation auf der Nanoskala einstellen, wie für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}-$

(pz)₂(phen)] auf HOPG belegt werden konnte.^[75] Durch Racematspaltung von SCO-Komplexen auf Bulkeebene und im Nanomaßstab könnten neuartige magnetooptische Hybridstrukturen entstehen.

Bezüglich der Grenzfläche könnte die Herstellung von dünnen molekularen Filmen/Nanostrukturen mit schaltbarem Spinzustand, die auf magnetisch „aktiven“ ferromagnetischen Oberflächen abgeschieden werden, die Ausbildung von bistabilen Spinterfaces fördern, bei denen das HS- oder LS-SCO-Zentrum mit dem ferromagnetischen Substrat entweder magnetisch gekoppelt ist (ON) oder keine Kopplung vorliegt (OFF). Vorstellbar wären ebenfalls neuartige magnetoelektrische Hybridmaterialien, die die hochinteressanten magnetischen Eigenschaften des SCO-Komplexes und die hervorragenden elektrischen und optischen Eigenschaften von Graphen vereinen.^[151,158,179] In diesem Zusammenhang könnte die Selbstorganisation von sublimierbaren SCO-Komplexen auf Graphen untersucht werden; die Beobachtung eines effizienten Spinübergangs auf Einzelmolekülebene auf dem Substrat HOPG ermutigt zu weiteren Studien in dieser Richtung. Analog zur chemischen Dotierung^[180,181] könnte man Graphen auch mit einem SCO-Komplex dotieren und durch diese „Schaltdotierung“ erreichen, dass die Ladungsträger je nach Spinzustand des SCO-Komplexes modulierbar werden. Darauf ließe sich eine Graphen-basierte Elektronik aufbauen. Bislang wurden sublimierbare SCO-Komplexe hauptsächlich auf metallischen Substraten und HOPG untersucht. Möchte man in diese Richtung weitergehen, wäre die Untersuchung von sublimierbaren SCO-Komplexen auf 2D-Materialien wie MoS₂ und CrI₃ ratsam, die hochinteressante magnetische, optische und elektrische Eigenschaften aufweisen.^[182–189]

Insgesamt wurden bei der Untersuchung von sublimierbaren oberflächenschaltbaren SCO-Komplexen und der Herstellung von Bauelementarchitekturen mit abhängig vom Spinzustand modulierbarer Leitfähigkeit große Fortschritte gemacht. Auf lange Sicht würden systematischere Bemühungen das Verständnis über den Schaltprozesses des Spinzustands in nanostrukturierter Umgebung grundlegend erweitern und die Herstellung von neuartigen molekularen Elektronik/Spintronik-Bauelementen aus vakuumsublimierbaren SCO-Funktionskomplexen ermöglichen.

Danksagung

Der Grant Agency Innovation FRC ist für die finanzielle Unterstützung des Projekts „Self-Assembly of spin-crossover (SCO) complexes on graphene“ gedankt. M.R. dankt dem DFG-Schwerpunktprogramm 1928 „COORNETS“ für die großzügige Unterstützung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

- [1] E. Koenig, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48–55.
- [2] M. Atzori, F. Artizzu, *Functional Molecular Materials: An Introductory Textbook*, Singapore, **2018**.
- [3] O. Sato, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 644–656.
- [4] O. Sato, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 692–700.
- [5] I. Ratera, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 303–349.
- [6] W. Fujita, *Science* **1999**, 286, 261–262.
- [7] I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6433–6437; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6533–6537.
- [8] B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11060–11078; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 11206–11226.
- [9] A. Fert, *Rev. Mod. Phys.* **2008**, 80, 1517–1530.
- [10] C. Chappert, A. Fert, F. N. Van Dau, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 813–823.
- [11] M. D. Manrique-Juárez, S. Rat, L. Salmon, G. Molnár, C. M. Quintero, L. Nicu, H. J. Shepherd, A. Bousseksou, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 395–408.
- [12] A. Coskun, J. M. Spruell, G. Barin, W. R. Dichtel, A. H. Flood, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4827.
- [13] M. Verdaguer, *Science* **1996**, 272, 698–699.
- [14] S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3336.
- [15] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 179–186.
- [16] E. Coronado, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 16553–16555.
- [17] A. Cornia, P. Seneor, *Nat. Mater.* **2017**, 16, 505–506.
- [18] A. R. Rocha, V. M. García-suárez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 335–339.
- [19] L. Guo, X. Gu, X. Zhu, X. Sun, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1805355.
- [20] S. Bhatti, R. Sbiaa, A. Hirohata, H. Ohno, S. Fukami, S. N. Piramanayagam, *Mater. Today* **2017**, 20, 530–548.
- [21] J. Camarero, E. Coronado, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1678.
- [22] E. Moreno-Pineda, C. Godfrin, F. Balestro, W. Wernsdorfer, M. Ruben, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 501–513.
- [23] W. Wernsdorfer, M. Ruben, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1806687.
- [24] C. J. Wedge, G. A. Timco, E. T. Spielberg, R. E. George, F. Tuna, S. Rigby, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. J. Blundell, A. Ardavan, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 107204.
- [25] R. Sessoli, *ACS Cent. Sci.* **2015**, 1, 473–474.
- [26] G. Aromí, D. Aguilà, P. Gamez, F. Luis, O. Roubeau, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 537–546.
- [27] P. C. E. Stamp, A. Gaita-Ariño, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1718–1730.
- [28] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024–2054; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109–2141.
- [29] O. Kahn, *Science* **1998**, 279, 44–48.
- [30] K. Senthil Kumar, M. Ruben, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, 176–205.
- [31] M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials Properties and Applications*, Chichester, **2013**.
- [32] M. A. Halcrow, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1178–1188.
- [33] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibañez, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1359–1361.
- [34] S. Hayami, Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11644–11650.
- [35] S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5786–5789; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5918–5921.
- [36] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sonnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, 331, 445–448.
- [37] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2504–2507; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2563–2566.

- [38] B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10098–10101; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10252–10255.
- [39] I. Salitroš, N. T. Madhu, R. Boča, J. Pavlik, M. Ruben, *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 695–733.
- [40] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [41] A. Hauser, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. II*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 155–198.
- [42] S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880–2892.
- [43] M. M. Khusniyarov, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15178–15191.
- [44] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062.
- [45] G. Molnár, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703862.
- [46] M. Cinchetti, V. A. Dediu, L. E. Hueso, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 507–515.
- [47] I. Bergenti, V. Dediu, *Nano Mater. Sci.* **2019**, *1*, 149–155.
- [48] F. Djeghloul, M. Gruber, E. Urbain, D. Xenioti, L. Joly, S. Boukari, J. Arabski, H. Bulou, F. Scheurer, F. Bertran, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2310–2315.
- [49] F. A. Ma'Mari, T. Moorsom, G. Teobaldi, W. Deacon, T. Prokscha, H. Luetkens, S. Lee, G. E. Sterbinsky, D. A. Arena, D. A. MacLaren, et al., *Nature* **2015**, *524*, 69–73.
- [50] W. Kuch, M. Bernien, *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 023001.
- [51] S. Beniwal, X. Zhang, S. Mu, A. Naim, P. Rosa, G. Chastanet, J.-F. Létard, J. Liu, G. E. Sterbinsky, D. A. Arena, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28*, 206002.
- [52] M. Cavallini, I. Bergenti, S. Milita, G. Ruani, I. Salitros, Z.-R. Qu, R. Chandrasekar, M. Ruben, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8596–8600; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8724–8728.
- [53] C. Thibault, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, C. Vieu, *Langmuir* **2010**, *26*, 1557–1560.
- [54] M. Cavallini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11867.
- [55] T. Mallah, M. Cavallini, *C. R. Chim.* **2018**, *21*, 1270–1286.
- [56] P. N. Martinho, C. Rajnak, M. Ruben, in *Spin-Crossover Mater.* (Eds.: M. A. Halcrow, M. A. Halcrow), Oxford, **2013**, pp. 375–404.
- [57] U. Venkataramudu, S. Basak, M. A. Mohiddon, R. Chandrasekar, *J. Chem. Sci.* **2018**, *130*, 77.
- [58] S. Basak, P. Hui, R. Chandrasekar, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3408–3413.
- [59] J. F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3020–3021.
- [60] P. N. Martinho, I. A. Kühne, B. Gildea, G. McKerr, B. O'Hagan, T. E. Keyes, T. Lemma, C. Gandolfi, M. Albrecht, G. G. Morgan, *Magnetochemistry* **2018**, *4*, 49.
- [61] J. A. Kitchen, N. G. White, C. Gandolfi, M. Albrecht, G. N. L. Jameson, J. L. Tallon, S. Brooker, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6464.
- [62] H. Soyer, C. Mingotaud, M.-L. Boillot, P. Delhaes, *Langmuir* **1998**, *14*, 5890–5895.
- [63] O. Roubeau, B. Agricole, R. Clérac, S. Ravaine, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15110–15116.
- [64] H. Naggert, J. Rudnik, L. Kipgen, M. Bernien, F. Nickel, L. M. Arruda, W. Kuch, C. Näther, F. Tuczek, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7870–7877.
- [65] A. Pronschinske, R. C. Bruce, G. Lewis, Y. Chen, A. Calzolari, M. Buongiorno-Nardelli, D. A. Shultz, W. You, D. B. Dougherty, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10446.
- [66] V. Davesne, M. Gruber, M. Studniarek, W. H. Doh, S. Zafeiratos, L. Joly, F. Sirotti, M. G. Silly, A. B. Gaspar, J. A. Real, et al., *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 194702.
- [67] M. Gruber, T. Miyamachi, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, W. Wulfhekel, M. Alouani, E. Beaupaire, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 092312.
- [68] M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, E. Beaupaire, W. Wulfhekel, T. Miyamachi, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 195415.
- [69] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, et al., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043303.
- [70] A.-C. Bas, V. Shalabaeva, X. Thompson, L. Vendier, L. Salmon, C. Thibault, G. Molnár, L. Routaboul, A. Bousseksou, *C. R. Chim.* **2019**, *22*, 525–533.
- [71] T. Palamarcu, J. C. Oberg, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, J.-F. Létard, P. Rosa, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9690.
- [72] M. Atzori, L. Poggini, L. Squillantini, B. Cortigiani, M. Goni-dec, P. Bencok, R. Sessoli, M. Mannini, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 8885–8889.
- [73] V. Shalabaeva, M. Mikolasek, M. D. Manrique-Juarez, A.-C. Bas, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, G. Molnár, A. Bousseksou, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25617–25621.
- [74] V. Shalabaeva, S. Rat, M. D. Manrique-Juarez, A.-C. Bas, L. Vendier, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 4419–4425.
- [75] M. Bernien, H. Naggert, L. M. Arruda, L. Kipgen, F. Nickel, J. Miguel, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Krüger, E. Schierle, et al., *ACS Nano* **2015**, *9*, 8960–8966.
- [76] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262–6266; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6367–6371.
- [77] T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, et al., *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938.
- [78] P. Gütllich, Y. Garcia, *Ref. Module Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.* **2015**, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03095-2>.
- [79] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119.
- [80] G. Chastanet, M. Lorenc, R. Bertoni, C. Desplanches, *C. R. Chim.* **2018**, *21*, 1075–1094.
- [81] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmans, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4371–4376.
- [82] K. Bairagi, A. Bellec, C. Fourmental, O. Iasco, J. Lagoute, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, F. Choueikani, E. Otero, et al., *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 727–731.
- [83] T. Jasper-Tönnies, M. Gruber, S. Karan, H. Jacob, F. Tuczek, R. Berndt, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1569–1573.
- [84] E. König, K. Madeja, *Chem. Commun.* **1966**, *0*, 61–62.
- [85] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [86] J. A. Real, M. C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3008–3013.
- [87] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. II*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 97–128.
- [88] R. Bertoni, M. Cammarata, M. Lorenc, S. F. Matar, J.-F. Létard, H. T. Lemke, E. Collet, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 774–781.
- [89] F. J. Valverde-Muñoz, A. B. Gaspar, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7906–7914.
- [90] M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kroener, P. Müller, A. Grohmann, W. Kuch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3431–3434.
- [91] L. Salmon, G. Molnár, S. Cobo, P. Oulié, M. Etienne, T. Mahfoud, P. Demont, A. Eguchi, H. Watanabe, K. Tanaka, et al., *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1283.
- [92] T. Mahfoud, G. Molnár, S. Cobo, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieu, P. Demont, A. Bousseksou, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 053307.
- [93] S. Rat, K. Ridier, L. Vendier, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 3271–3280.
- [94] O. Iasco, M.-L. Boillot, A. Bellec, R. Guillot, E. Rivière, S. Mazerat, S. Nowak, D. Morineau, A. Brosseau, F. Miserque, et al., *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 11067–11075.

- [95] S. Rohlf, M. Gruber, B. M. Flöser, J. Grunwald, S. Jarausch, F. Diekmann, M. Kalläne, T. Jasper-Toennies, A. Buchholz, W. Plass, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1491–1496.
- [96] S. Hayami, Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7126–7127.
- [97] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, et al., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4276–4283.
- [98] Y.-Hui. Luo, M. Nihei, G.-J. Wen, B.-W. Sun, H. Oshio, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8147–8152.
- [99] Y.-H. Luo, Q.-L. Liu, L.-J. Yang, Y. Sun, J.-W. Wang, C.-Q. You, B.-W. Sun, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8061–8069.
- [100] S. Xue, Y. Guo, A. Rotaru, H. Müller-Bunz, G. G. Morgan, E. Trzop, E. Collet, J. Oláh, Y. Garcia, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9880–9891.
- [101] M. Mörtel, A. Witt, F. W. Heinemann, S. Bochmann, J. Bachmann, M. M. Khusniyarov, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13174–13186.
- [102] R. Kulmaczewski, H. J. Shepherd, O. Cespedes, M. A. Halcrow, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9809–9817.
- [103] S. Ossinger, H. Naggert, L. Kipgen, T. Jasper-Toennies, A. Rai, J. Rudnik, F. Nickel, L. M. Arruda, M. Bernien, W. Kuch, et al., *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 1210–1219.
- [104] F. Schleicher, M. Studniarek, K. S. Kumar, E. Urbain, K. Katcko, J. Chen, T. Frauhammer, M. Hervé, U. Halisdemir, L. M. Kandpal, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 31580–31585.
- [105] K. S. Kumar, M. Studniarek, B. Heinrich, J. Arabski, G. Schmerber, M. Bowen, S. Boukari, E. Beaurepaire, J. Dreiser, M. Ruben, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705416.
- [106] M. Nihei, Y. Suzuki, N. Kimura, Y. Kera, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6946–6949.
- [107] M. Milek, F. W. Heinemann, M. M. Khusniyarov, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11585–11592.
- [108] B. Rösner, M. Milek, A. Witt, B. Gobaut, P. Torelli, R. H. Fink, M. M. Khusniyarov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12976–12980; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13168–13172.
- [109] S. Gueddida, M. Alouani, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 144413.
- [110] T. G. Gopakumar, M. Bernien, H. Naggert, F. Matino, C. F. Hermanns, A. Bannwarth, S. Mühlenberend, A. Krüger, D. Krüger, F. Nickel, et al., *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15702–15709.
- [111] L. Poggini, M. Milek, G. Londi, A. Naim, G. Poneti, L. Squilantini, A. Magnani, F. Totti, P. Rosa, M. M. Khusniyarov, et al., *Mater. Horiz.* **2018**, *5*, 506–513.
- [112] A. Pronschinske, Y. Chen, G. F. Lewis, D. A. Shultz, A. Calzolari, M. Buongiorno Nardelli, D. B. Dougherty, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1429–1434.
- [113] D. S. Sholl, A. Asthagiri, T. D. Power, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4771–4782.
- [114] B. Bhatia, D. S. Sholl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7761–7764; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7939–7942.
- [115] R. M. Hazen, D. S. Sholl, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 367–374.
- [116] K. Banerjee-Ghosh, O. Ben Dor, F. Tassinari, E. Capua, S. Yochelis, A. Capua, S.-H. Yang, S. S. P. Parkin, S. Sarkar, L. Kronik, et al., *Science* **2018**, *360*, 1331–1334.
- [117] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **2000**, *405*, 932–935.
- [118] K. S. Murray, C. J. Kepert, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. I* (Eds.: P. Gütllich, H. A. Goodwin, P. Gütllich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 195–228.
- [119] L. Kipgen, M. Bernien, S. Ossinger, F. Nickel, A. J. Britton, L. M. Arruda, H. Naggert, C. Luo, C. Lotze, H. Ryll, et al., *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2984.
- [120] X. Zhang, T. Palamarciuc, J.-F. Létard, P. Rosa, E. V. Lozada, F. Torres, L. G. Rosa, B. Doudin, P. A. Dowben, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2255.
- [121] G. Hao, A. Mosey, X. Jiang, A. J. Yost, K. R. Sapkota, G. T. Wang, X. Zhang, J. Zhang, A. T. N'Diaye, R. Cheng, et al., *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *114*, 032901.
- [122] C. Wäckerlin, F. Donati, A. Singha, R. Baltic, S. Decurtins, S.-X. Liu, S. Rusponi, J. Dreiser, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8202–8208.
- [123] X. Zhang, A. T. N'Diaye, X. Jiang, X. Zhang, Y. Yin, X. Chen, X. Hong, X. Xu, P. A. Dowben, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 944–947.
- [124] X. Zhang, P. S. Costa, J. Hooper, D. P. Miller, A. T. N'Diaye, S. Beniwal, X. Jiang, Y. Yin, P. Rosa, L. Routaboul, et al., *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702257.
- [125] X. Jiang, G. Hao, X. Wang, A. Mosey, X. Zhang, L. Yu, A. J. Yost, X. Zhang, A. D. DiChiara, A. T. N'Diaye, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **2019**, *31*, 315401.
- [126] K. Bairagi, O. Iasco, A. Bellec, A. Kartsev, D. Li, J. Lagoute, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, F. Miserque, et al., *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12212.
- [127] G. Molnár, M. Mikolasek, K. Ridier, A. Fahs, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *Ann. Phys.* **2019**, *531*, 1900076.
- [128] Y. Jiang, L. C. Liu, H. M. Müller-Werkmeister, C. Lu, D. Zhang, R. L. Field, A. Sarracini, G. Moriena, E. Collet, R. J. D. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7130–7134; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7236–7240.
- [129] R. Bertoni, M. Lorenc, H. Cailleau, A. Tissot, J. Laisney, M.-L. Boillot, L. Stoleriu, A. Stancu, C. Enachescu, E. Collet, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 606–610.
- [130] K. Ridier, A. Bas, V. Shalabaeva, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, M. Lorenc, R. Bertoni, E. Collet, et al., *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901361.
- [131] S. Rohlf, J. Grunwald, T. Jasper-Toennies, S. Johannsen, F. Diekmann, M. Studniarek, R. Berndt, F. Tuzcek, K. Rossnagel, M. Gruber, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 17774–17780.
- [132] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.
- [133] A. Troisi, M. A. Ratner, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 591–595.
- [134] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nature* **2006**, *442*, 904–907.
- [135] N. J. Tao, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 173–181.
- [136] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705–1707.
- [137] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 4828–4830.
- [138] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2472–2475.
- [139] M. Galbiati, S. Tatay, C. Barraud, A. V. Dediu, F. Petroff, R. Mattana, P. Seneor, *MRS Bull.* **2014**, *39*, 602–607.
- [140] G. Szulczewski, S. Sanvito, M. Coey, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 693–695.
- [141] M. Cinchetti, K. Heimer, J.-P. Wüstenberg, O. Andreyev, M. Bauer, S. Lach, C. Ziegler, Y. Gao, M. Aeschlimann, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 115–119.
- [142] R. L. McCreery, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4477–4496.
- [143] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502–506.
- [144] A. Lodi Rizzini, C. Krull, T. Balashov, J. J. Kavich, A. Mugarza, P. S. Miedema, P. K. Thakur, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 177205.
- [145] R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, F. Balastro, *Nature* **2012**, *488*, 357–360.
- [146] S. Wagner, F. Kisslinger, S. Ballmann, F. Schramm, R. Chandrasekar, T. Bodenstein, O. Fuhr, D. Secker, K. Fink, M. Ruben, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 575–579.
- [147] A. Candini, D. Klar, S. Marocchi, V. Corradini, R. Biagi, V. De Renzi, U. del Pennino, F. Troiani, V. Bellini, S. Klyatskaya, et al., *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21740.

- [148] M. Mas-Torrent, N. Crivillers, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2506–2527.
- [149] M. Mas-Torrent, N. Crivillers, V. Mugnaini, I. Ratera, C. Rovira, J. Veciana, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1691–1695.
- [150] N. Crivillers, M. Mas-Torrent, C. Rovira, J. Veciana, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13883.
- [151] E. Burzurí, A. García-Fuente, V. García-Suárez, K. Senthil Kumar, M. Ruben, J. Ferrer, H. S. J. van der Zant, *Nanoscale* **2018**, *10*, 7905–7911.
- [152] E. Ruiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14–22.
- [153] C. Lefter, V. Davesne, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, A. Rotaru, A. Bousseksou, *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 18.
- [154] S. Vela, M. Verot, E. Fromager, V. Robert, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 064112.
- [155] D. Aravena, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 777–779.
- [156] N. Baadji, S. Sanvito, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 217201.
- [157] R. Frisenda, G. D. Harzmann, J. A. Celis Gil, J. M. Thijssen, M. Mayor, H. S. J. van der Zant, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 4733–4737.
- [158] L. Zhu, F. Zou, J. H. Gao, Y. S. Fu, G. Y. Gao, H. H. Fu, M. H. Wu, J. T. Lü, K. L. Yao, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 315201.
- [159] S. A. Tawfik, L. Weston, X. Y. Cui, S. P. Ringer, C. Stampfl, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2189–2194.
- [160] Y. Gu, Y. Hu, J. Huang, Q. Li, J. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 16366–16372.
- [161] T. Jasper-Toennies, M. Gruber, S. Karan, H. Jacob, F. Tuczek, R. Berndt, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 6613–6619.
- [162] C. Lefter, S. Rat, J. S. Costa, M. D. Manrique-Juárez, C. M. Quintero, L. Salmon, I. Séguy, T. Leichle, L. Nicu, P. Demont, et al., *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7508–7514.
- [163] L. Poggini, M. Gonidec, R. K. Canjeevaram Balasubramanyam, L. Squillantini, G. Pecastaings, A. Caneschi, P. Rosa, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 5343–5347.
- [164] L. Poggini, M. Gonidec, J. H. González-Estefan, G. Pecastaings, B. Gobaut, P. Rosa, *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4*, 1800204.
- [165] M. D. Manrique-Juarez, S. Rat, F. Mathieu, D. Saya, I. Séguy, T. Leichlé, L. Nicu, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 061903.
- [166] M. D. Manrique-Juarez, F. Mathieu, V. Shalabaeva, J. Cacheux, S. Rat, L. Nicu, T. Leichlé, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8074–8078; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8186–8190.
- [167] M. Mikolasek, M. D. Manrique-Juarez, H. J. Shepherd, K. Ridier, S. Rat, V. Shalabaeva, A.-C. Bas, I. E. Collings, F. Mathieu, J. Cacheux, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8970–8979.
- [168] M. Urdampilleta, C. Ayela, P.-H. Ducrot, D. Rosario-Amorin, A. Mondal, M. Rouzières, P. Dechambenoit, C. Mathonière, F. Mathieu, I. Dufour, et al., *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 8016.
- [169] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.
- [170] C. Lochenie, K. Schötz, F. Panzer, H. Kurz, B. Maier, F. Puchler, S. Agarwal, A. Köhler, B. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 700–709.
- [171] J.-Y. Ge, Z. Chen, L. Zhang, X. Liang, J. Su, M. Kurmoo, J.-L. Zuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8789–8793; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 8881–8885.
- [172] J. Yuan, S.-Q. Wu, M.-J. Liu, O. Sato, H.-Z. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9426–9433.
- [173] M. Matsuda, H. Isozaki, H. Tajima, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 374–375.
- [174] H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5622–5623.
- [175] A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 183–200.
- [176] J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309–315.
- [177] J. H. Cheng, A. F. Fou, M. F. Rubner, *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 985–989.
- [178] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474–1476.
- [179] A. K. Geim, *Science* **2009**, *324*, 1530–1534.
- [180] H. Liu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3335–3345.
- [181] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, A. I. Lichtenstein, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 173–177.
- [182] Z. Wang, I. Gutiérrez-Lezama, N. Ubrig, M. Kroner, M. Gilbertini, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Imamoğlu, E. Giannini, A. F. Morpurgo, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2516.
- [183] R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Nanoscale* **2011**, *3*, 20–30.
- [184] P. Samorì, V. Palermo, X. Feng, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6027–6029.
- [185] M. Gobbi, E. Orgiu, P. Samorì, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706103.
- [186] M. Surin, P. Samorì, A. Jouaiti, N. Kyrtsakas, M. W. Hosseini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 245–249; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 249–253.
- [187] M. A. McGuire, H. Dixit, V. R. Cooper, B. C. Sales, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 612–620.
- [188] B. Huang, G. Clark, D. R. Klein, D. MacNeill, E. Navarro-Moratalla, K. L. Seyler, N. Wilson, M. A. McGuire, D. H. Cobden, D. Xiao, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 544–548.
- [189] S. Jiang, L. Li, Z. Wang, K. F. Mak, J. Shan, *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 549–553.

Manuskript erhalten: 10. September 2019

Akzeptierte Fassung online: 26. November 2019

Endgültige Fassung online: 29. Oktober 2020

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg