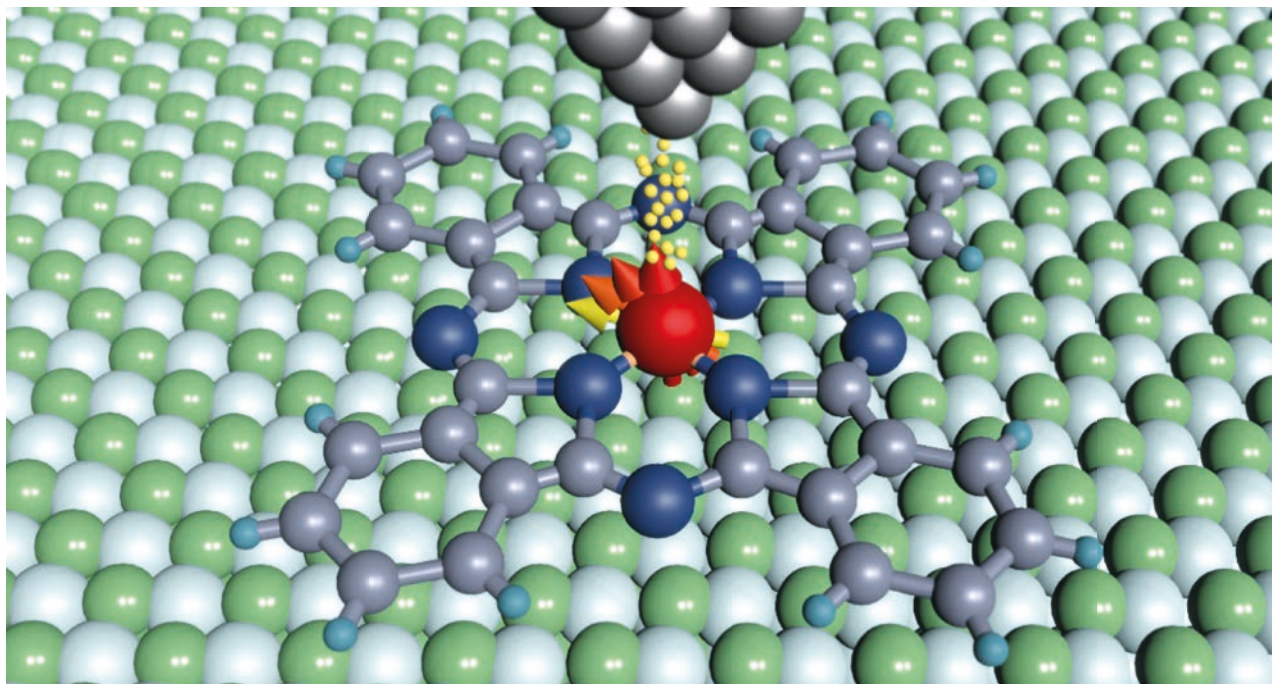




GAEDE-PREIS

Oberflächliche Quantenkontrolle

Resonanz an einzelnen Spins realisiert in einem Rastertunnelmikroskop erlaubt einen neuen Zugang zu deren Quanteneigenschaften.

Philip Willke

Elektronenspins legen den Grundstein für verschiedene magnetische Phänomene und bilden in unterschiedlichen Quantenarchitekturen die Basis für hochsensitive Sensoren oder auch für Quantenbits. In diesem Artikel stelle ich Einzelspinresonanz in einem Rastertunnelmikroskop als eine neue Methode vor, um einzelne Spins auf atomarer Skala zu messen und zu steuern.

Das Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope, STM) erlaubt seit fast vier Jahrzehnten Einblicke in die Nanowelt. Salopp gesagt funktioniert die Rastertunnelmikroskopie wie das Lesen von Blindenschrift. Statt des Fingers „rastert“ eine sehr feine Metallspitze über eine Oberfläche und regelt den quantenmechanischen Tunnelstrom auf einen konstanten Wert (Abb. 1). Dies erlaubt es, ein Höhenprofil der Oberfläche zu erzeugen und Atome oder Moleküle sichtbar zu machen.

Ein großer Vorteil von Spinresonanz-Techniken wie Kernspin- oder Elektronenspinresonanz (ESR) im Vergleich zu spektroskopischen STM-Messungen besteht darin, dass die Energieauflösung um ein Vielfaches höher ist. Das gelingt, da die Resonanz die thermische Verbreiterung

„ausrückt“. Dazu wird eine elektromagnetische Welle mit exakt der Frequenz f_0 passend zum Übergang eines magnetischen Zwei-Niveau-Systems eingebracht. Für einen einzelnen Elektronenspin in einem magnetischen Feld B bedeutet dies

$$hf_0 = g\mu_B B. \quad (1)$$

Hierbei sind h das Plancksche Wirkungsquantum, μ_B das Bohrsche Magneton und g der gyromagnetische Faktor. Auf diesem Prinzip beruhen Magnetresonanztomografen, die in vielen Krankenhäusern zum Einsatz kommen. Allerdings ist es bei konventionellen Resonanzmethoden notwendig, über sehr viele Spins ($\sim 10^{14}$ und mehr) zu mitteln, um ein ausreichend großes Signal zu bekommen.

Einer statt alle

Vor einigen Jahren gelang es erstmals, die Rastertunnelmikroskopie mit der Elektronenspinresonanz zu vereinen (Abb. 1) [1, 2, 3]. Das Rastertunnelmikroskop mit seiner hohen Ortsauflösung erlaubte es, einzelne Atome zu ad-

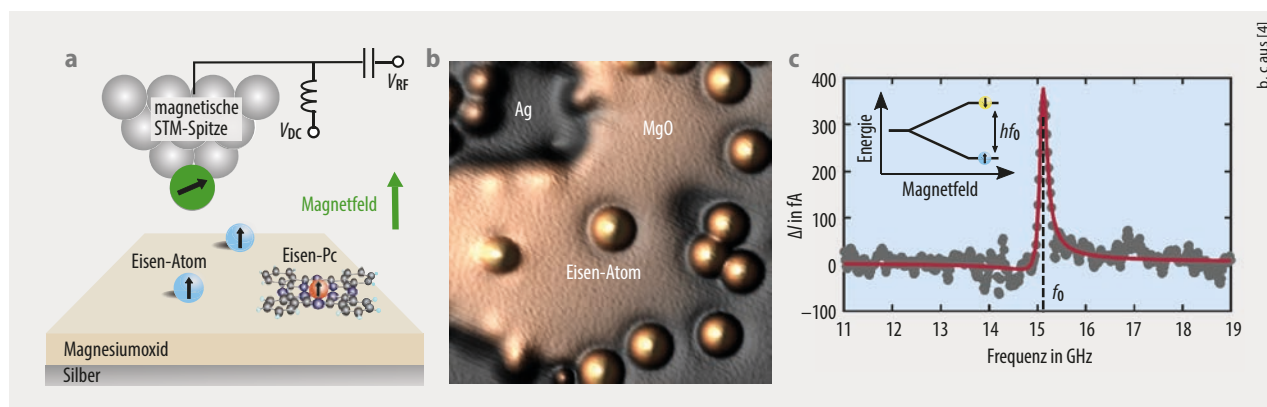


Abb. 1 Die atomar scharfe Spitze eines Rastertunnelmikroskops (a) dient dazu, Atome und Moleküle auf einer Oberfläche sichtbar zu machen (b). In diesem Artikel geht es insbesondere um Eisen-Atome und Eisen-Phthalocyanin-Moleküle. Das magnetische Feld spaltet die Spinzustände durch die Zeeman-Wechselwirkung auf (c, Inset). Durch eine magnetische Spitze lassen sich die Spinzustände der Atome auslesen und mittels einer Radiofrequenzspannung V_{RF} durch Spinresonanz anregen (c). Bei diesen Messungen wird die Frequenz durchgesehen und die Änderung des Tunnelstroms gemessen. Letzterer ändert sich, wenn der Spin sich durch Resonanz verändert.

ressieren und das Spinsignal durch den Tunnelstrom genügend zu verstärken, um Elektronenspinresonanz an ihnen zu ermöglichen. Hierbei wird eine magnetische STM-Spitze über ein Atom bewegt und zusätzlich zur Gleichstrom-Tunnelspannung eine Radiofrequenz-Spannung angelegt, um den Spinzustand des Atoms anzuregen. Dieses befindet sich in der Regel auf einer dünnen isolierenden Schicht aus Magnesiumoxid (MgO) auf einem Silbersubstrat.

Der Aufwand lohnt sich: Denn die Energieauflösung ist bei der Einzelatom-Elektronenspinresonanz nicht mehr durch die Temperatur, sondern nur durch die Linienbreite der Resonanz begrenzt. Das führt zu einer Energieauflösung von etwa 10 neV – statt 300 μ eV bei Temperaturen um 1 Kelvin. Dies bedeutet eine Verbesserung um einen Faktor von mehr als 10^4 .

Alles doppelt sehen

Eine direkte Anwendung dieser neuen Methode ist es, einzelne Atome als Magnetfeldsensoren zu benutzen. Denn so wie sich die Resonanzfrequenz durch das makroskopische Magnetfeld verändert, verschiebt sie sich auch durch jedes lokale Magnetfeld in der Umgebung eines Atoms. In einem einfachen Beispiel befinden sich zwei Atome nahe beieinander (**Abb. 2**) [5]. Die magnetische Kopplung bewirkt eine Aufspaltung Δf des ESR-Signals. Durch Messung von Δf lässt sich das magnetische Moment des Nachbar-Atoms mit einer hohen Genauigkeit von rund einem Prozent bestimmen. Auf diese Weise gelang es, die magnetischen Momente verschiedener Atome wie Kobalt, Eisen, Holmium und Dysprosium „remote“, also aus einer Entfernung von ein bis zwei Nanometern, zu bestimmen [5, 6, 7]. Auf ähnliche

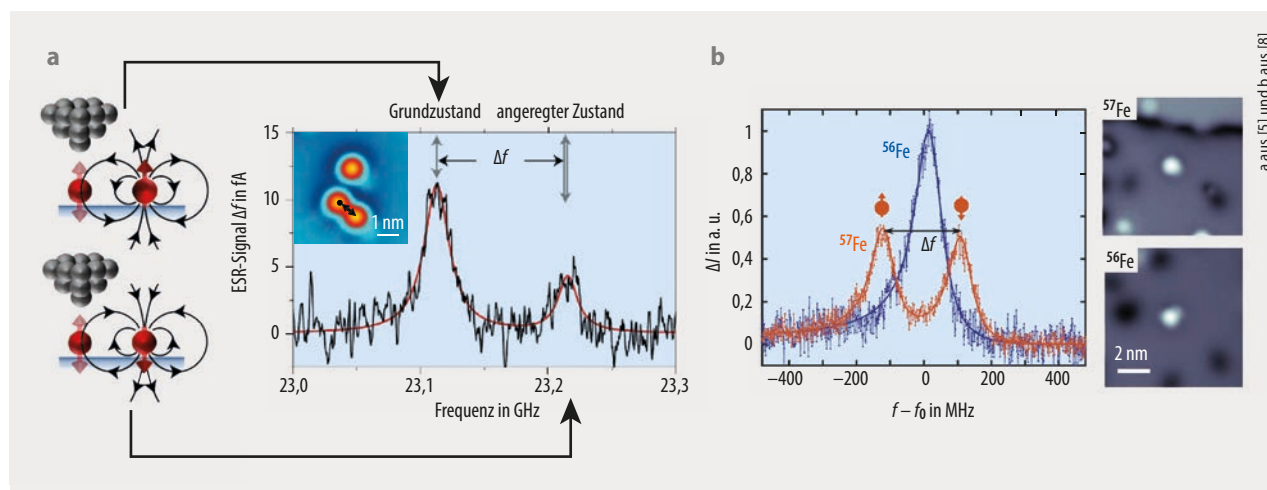


Abb. 2 Neben dem makroskopischen Magnetfeld beeinflussen auch lokale Beiträge zum Magnetfeld die Resonanzfrequenz eines atomaren Spins (a). Dies können beispielsweise benachbarte Atome sein, etwa die drei gezeigten Eisen-Atome (Inset). Abhängig von der Spinorientierung eines benachbarten Atoms (Grund- oder angeregter Zustand) verschiebt sich die Resonanz zu niedrigeren oder höheren Frequenzen, wobei der Grundzustand bei niedrigeren Temperaturen stärker besetzt ist. Die Aufspaltung Δf der beiden Resonanzen ist ein Maß für die Stärke des magnetischen Feldes des Nachbar-Atoms. Auch der Einfluss des Kernspins kann zu mehreren Resonanzen führen (b). STM-Abbildungen von verschiedenen Eisen-Atomen (rechts) sehen auf den ersten Blick gleich aus. Sie zeigen aber ein gänzlich anderes Verhalten in den ESR-Spektren (links), da ein Isotop von Eisen einen magnetischen Kern (Eisen 57, Kernspin $I = \frac{1}{2}$) besitzt. Durch die Hyperfeinkopplung entsteht eine zusätzliche Aufspaltung der Resonanzen – für jeden Kernspinzustand eine (orange Pfeile).

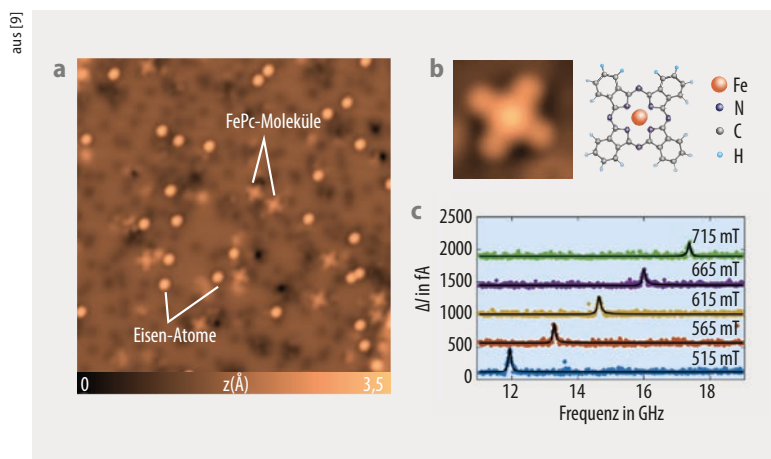


Abb. 3 Die Magnesiumoxid-Oberfläche (Topografie in a) zeigt sowohl einzelne Eisen-Atome als auch FePc-Moleküle. Für Letzteres sind eine Detailaufnahme und die Struktur gezeigt (b). Auch für die Spinresonanz-Messung auf einem FePc-Molekül zeigt sich ein linearer Verlauf mit dem Magnetfeld (c) gemäß Gleichung (1).

Weise ist auch der Kernspin von Atomen nachweisbar [8] (**Abb. 2**), der ebenfalls ähnlich wie ein „lokales Magnetfeld“ wirkt. Diese Hyperfeinaufspaltung erlaubt Rückschlüsse auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften des Atoms und beantwortet zum Beispiel die Frage, welches elektronische Orbital den Grundzustand bildet. Der Kernspin ist quasi ein Spion im Atom, der viel über seinen Wirt verraten kann.

Think Big: Vom Atom zum Molekül

Bisher kam die Einzelspinresonanz in einem Rastertunnelmikroskop hauptsächlich für atomare Spinsysteme zum Einsatz – mit einigen Vor- und Nachteilen. Zu den Nachteilen gehört, dass einzelne Atome auf Oberflächen bei höheren Temperaturen (>10 K) oft anfangen, sich auf der

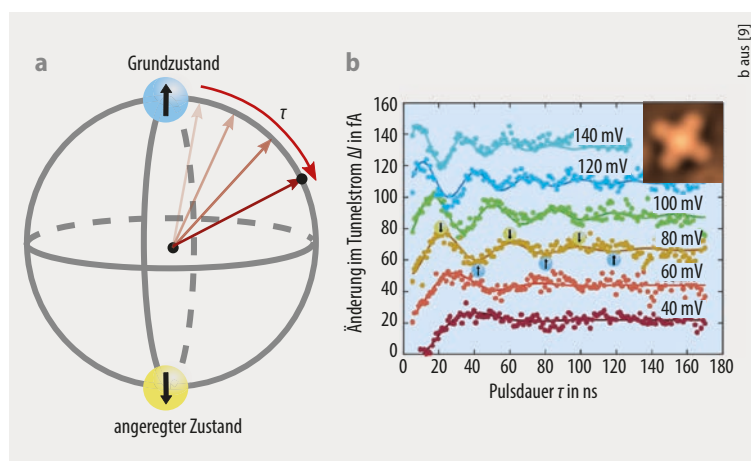


Abb. 4 Die kohärente Manipulation einzelner atomarer und molekularer Spins geschieht mittels gepulster Elektronenspinresonanz. Hierbei wird das Radiofrequenzsignal gepulst eingespeist. Während dieser Zeitspanne wird der Spin kohärent vom Grund- in den angeregten Zustand gedreht (a). Im Experiment treten Rabi-Oszillationen auf (b); der Strom ändert sich also für unterschiedlich lange Pulse. Dadurch wird das System in unterschiedlichen Superpositionen zwischen 0 und 1 detektiert. Für wachsende RF-Spannungsamplituden (unterschiedliche Farben) erfolgt diese Rotation schneller.

Oberfläche zu bewegen. Auch sind atomare Spinsysteme sehr stark durch die Wechselwirkung mit dem Gitter der Oberfläche beeinflusst. Dieses erzeugt das Kristallfeld um das Atom, also Ladungen, welche die magnetischen Zustände in ihrer Energie verschieben. Das Kristallfeld ist vorab schwer einzuschätzen. Beide Punkte sind weniger tragisch bei magnetischen Molekülen, also Molekülen mit typischerweise einem Atom aus den Übergangsmetallen oder den seltenen Erden. Bei diesen wird das Kristallfeld als „Verpackung“ für das magnetische Atom quasi mitgeliefert – die sogenannten Liganden des Moleküls. Dieses Gerüst, das häufig aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht, lässt sich chemisch sehr genau designen. Dies erlaubt es, die magnetischen Eigenschaften im Vorfeld gut einzustellen. Zudem ordnen sich Moleküle gerne von selbst in gleichmäßigen Gittern an, was sie daran hindert, sich auf der Oberfläche zu bewegen. Damit sind potenziell geordnete magnetische Strukturen mit ihnen möglich.

Den ersten molekularen Prototyp, den meine Kollegen und ich mittels Einzelspin-Elektronenspinresonanz charakterisieren konnten, ist Eisen-Phthalocyanin (FePc). Vereinfacht gesagt bleibt auch bei Spinresonanz auf einzelnen Molekülen alles beim Alten (**Abb. 3**). FePc bildet ein sehr isotropes Spin-1/2-System auf einer MgO-Oberfläche aus [9, 10]. Nicht zuletzt lässt sich das Zwei-Niveau-System des Spinzustandes kohärent verändern. Dies erlaubt es, beliebige Superpositionen zwischen beiden herzustellen – eine Grundvoraussetzung für das wachsende Gebiet der Quanteninformationsverarbeitung, das in den letzten Jahren in anderen Quantenarchitekturen an Fahrt aufgenommen hat.

Dass sich Superpositionszustände auch für einzelne Spins auf Oberflächen einstellen lassen, konnte in Experimenten mit gepulster Elektronenspinresonanz gezeigt werden (**Abb. 4**). Hierbei wird lediglich für eine kurze Zeit von zehn bis zu ein paar hundert Nanosekunden der Spin mit einem Radiofrequenzpuls angeregt – anstatt kontinuierlich (**Abb. 4a**). Dadurch rotiert der Moleküls spin kohärent zwischen dem Grund- und angeregten Spinzustand. Als Resultat treten Oszillationen zwischen den beiden Zuständen auf (Rabi-Oszillationen, **Abb. 4b**). Diese klingen jedoch sowohl bei Molekülen [9] als auch bei Atomen [11] nach rund 100 Nanosekunden ab. Der Grund hierfür ist die Wechselwirkung mit der Umgebung, die gefürchtete Dekohärenz. Denn bei jeder Kopplung mit der Außenwelt bekommt der Spinzustand einen „Schubs“, also einen Phasenschub, der den Zustand unkontrolliert beeinflusst. Gemittelt über viele Messungen klingt die Kurve ab. Für die atomaren Spins auf Oberflächen stellt die Wechselwirkung mit Elektronen in der Umgebung den dominanten Prozess dar [12]. Dies betrifft insbesondere die Tunnelstrom-Elektronen. Daher gilt es, deren Einfluss so weit wie möglich zu reduzieren.

Ein molekularer Quantencomputer?

Eine Alternative zum Verbessern der Kohärenzzeit besteht darin, Moleküle mit komplexeren Eigenschaften zu verwenden: Hier am Physikalischen Institut und am Institut für Quantenmaterialien und -technologien des KITs versuchen meine Kollegen und ich mit verschiedenen

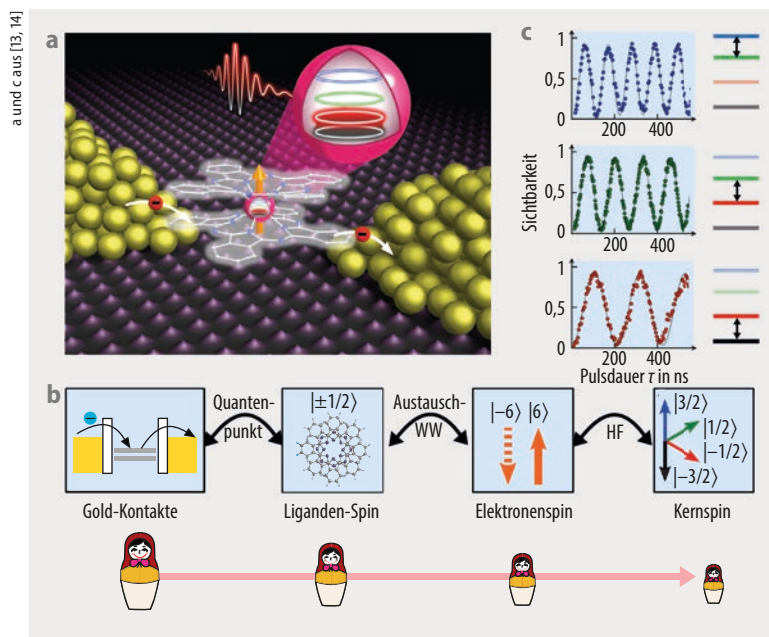


Abb. 5 In Bruchkontakt-Experimenten ist es gelungen, die kohärente Kontrolle einzelner Moleküle zu zeigen. Dabei wird das Molekül zwischen zwei Goldelektroden eingefangen, in diesem Fall ein Terbium-„Doppeldecker“ Molekül (a). Über mehrere Stufen, die jeweils über unterschiedliche magnetische Wechselwirkungen koppeln, lässt sich der Kernspin des Moleküls adressieren. Diese Stufen bestehen aus einem Quantenpunkt-Readout an den Gold-elektroden, welcher mit einem Liganden-Spin wechselwirkt, der wiederum über Austauschwechselwirkung an den Terbium-Elektronenspin koppelt. Dieser koppelt schlussendlich mittels Hyperfeinwechselwirkung an die vier Niveaus des Terbium-Kernspins (b). Durch diese verschachtelte Adressierung bleibt die Kohärenz der Kernspins lange geschützt. Dadurch sind lange Kohärenzzeiten in Rabi-Messungen möglich (c) (blau: Übergang $+3/2 \leftrightarrow +1/2$; grün: Übergang $+1/2 \leftrightarrow -1/2$, rot: $-1/2 \leftrightarrow -3/2$).

Methoden – inklusive dem Rastertunnelmikroskop –, die Quanteneigenschaften speziell entworfener Moleküle zu kontrollieren. Eine Klasse mit sehr interessanten Eigenschaften sind Phthalocyanin-Doppeldecker. Diese bestehen wie ein Hamburger aus zwei Brötchenhälften oben und unten (Phthalocyanine) und einem Patty in der Mitte (Atom aus seltenen Erden, **Abb. 5**). Ein beliebtes „Patty“ ist hier Terbium. Mit diesen Molekülen lässt sich die Wechselwirkung der molekularen magnetischen Zustände mit der Außenwelt weiter reduzieren und in mehreren Schritten entkoppeln – verschachtelt wie Matroschka-Puppen. Die Kernspins des Terbium-Atoms bilden die eigentlichen Qubits, also die innerste Puppe. Durch die Entkopplung sind diese magnetischen Qubits sehr langlebig und können über einige Minuten bestehen. Dies erlaubte es in Bruchkontakt-Experimenten (**Abb. 5**), Rabi-Oszillationen mit sehr langen Kohärenzzeiten zu realisieren [13] und damit erste Quantenalgorithmen umzusetzen [14].

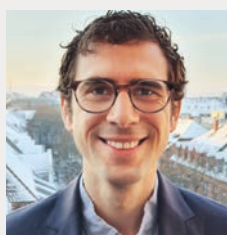
Qubits auf Basis einzelner Moleküle bieten weitere Vorteile zu anderen etablierten Systemen: Zum einen sind sie mit ungefähr einem Quadratnanometer pro Qubit deutlich kleiner als etwa Qubits auf Basis supraleitender Schaltkreise. Zum anderen lassen sich in einem Kernspin oft sogar mehr als zwei Zustände nutzen: sogenannte Qudits mit d Zuständen – im Fall von Terbium sind es $d = 4$!

Prinzipiell ist die Skalierung molekularer Spin-Qubits kein Problem. Chemisch sind viel größere Qubit-Systeme herstellbar und auf spezielle Bedürfnisse zugeschnitten [15]. Das Problem ist vielmehr, dass die Quantenprozessen so klein sind, dass mehrere Spins nur schwer einzeln zu steuern und auszulesen sind. An dieser Stelle sollen die Einzelspinresonanz und die hohe Ortsauflösung des Rastertunnelmikroskops nachhelfen!

Literatur

- [1] P. Willke und A. Heinrich, *Physik Journal*, Juli 2021, S. 39
- [2] S. Baumann et al., *Science* **350**, 417 (2015)
- [3] Y. Chen et al., *Adv. Mat.*, **2107534** (2022)
- [4] P. Willke et al., *Nano Lett.* **19**, 8201 (2019)
- [5] T. Choi et al., *Nat. Nano* **12**, 420 (2017)
- [6] F. Natterer et al., *Nature* **543**, 226 (2017)
- [7] A. Singha et al., *Nat. Commun.* **12**, 1 (2021)
- [8] P. Willke et al., *Science* **362**, 336 (2018)
- [9] P. Willke et al., *ACS Nano* **15**, 17959 (2021)
- [10] X. Zhang et al., *Nat. Chem.* **14**, 59 (2022)
- [11] K. Yang et al., *Science* **366**, 509 (2019)
- [12] P. Willke et al., *Sci. Adv.* **4**, eaq1543 (2018)
- [13] S. Thiele et al., *Science* **344**, 1135 (2014)
- [14] C. Godfrin et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 187702 (2017)
- [15] W. Wernsdorfer und M. Ruben, *Adv. Mat.* **31**, 1806687 (2019)

Der Autor



Philip Willke (FV Oberflächenphysik) studierte Physik an der Universität Göttingen, wo er 2017 auch promovierte. Nach Postdoktoraten am IBM Forschungslabor (Almaden, Kalifornien) und dem Center for Quantum Nanoscience in Seoul, Südkorea, wechselte er im Juni 2020 an das Karlsruher Institut für Technologie. Hier leitet

er seit Herbst 2020 eine Emmy Noether-Nachwuchsgruppe für quantenkohärente Kontrolle von Spins auf Oberflächen. Seit Frühjahr 2022 ist er zudem Tenure-Track-Professor am Physikalischen Institut. Neben der Forschung widmet er sich der Wissenschaftskommunikation. So ist er beispielsweise mittlerweile bei über 30 Science Slams in ganz Deutschland aufgetreten.

Prof. Dr. Philip Willke, Karlsruher Institut für Technologie, Wolfgang-Gaede-Str. 1, 76131 Karlsruhe