

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
05. Dezember 2019 (05.12.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/229130 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/05 (2006.01) G11C 13/00 (2006.01)
H01L 45/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/063978

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Mai 2019 (29.05.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 208 485.8
29. Mai 2018 (29.05.2018) DE

(71) Anmelder: **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH
GMBH** [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Straße, 52428 Jülich
(DE).

(72) Erfinder: **MOORS, Marco**; Hohenzollernstraße 156-158,
56068 Koblenz (DE). **MONAKHOV, Kirill**; Kleinmar-
schierstraße 51, 52062 Aachen (DE). **LINNENBERG, Oli-
ver**; Adalbertsberg 37, 52062 Aachen (DE).

(74) Anwalt: **GILLE HRABAL**; Brucknerstr. 20, 40593 Düs-
seldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

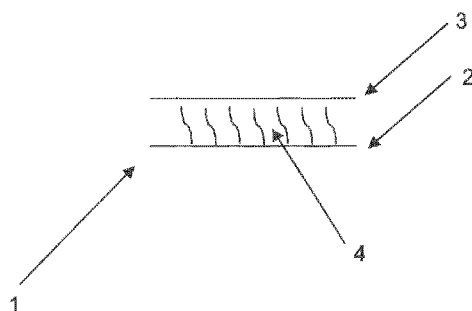
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: MULTI-RESISTIVE SWITCHING POLYOXOVANADATES

(54) Bezeichnung: MULTIRESISTIV SCHALTENDE POLYOXOVANADATE

Abbildung 1:



(57) Abstract: The invention relates to a resistive memory cell, which is characterized by the following general structure: i) a first electrode; ii) a second electrode; and iii) at least one polyoxovanadate as a discrete molecule (= individual molecule), which is arranged between the first and the second electrode and is adsorbed on the first electrode, wherein the polyoxovanadate is arranged as a discrete molecule (= individual molecule) between the first and second electrodes only one- or two-dimensionally on one plane.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine resistive Speicherzelle, die durch den folgenden allgemeinen Aufbau gekennzeichnet ist: i. eine erste Elektrode; ii. eine zweite Elektrode; und iii. mindestens ein Polyoxovanadat als diskretes Molekül (= Einzelmolekül), welches zwischen der ersten und der zweiten Elektrode angeordnet und auf der ersten Elektrode adsorbiert ist, wobei das Polyoxovanadat als diskretes Molekül (= Einzelmolekül) zwischen der ersten und zweiten Elektrode nur ein- oder zweidimensional in einer Ebene angeordnet ist.



WO 2019/229130 A2

Multiresistiv schaltende Polyoxovanadate

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft resistive Speicherzellen, in welchen Polyoxovanadate verwendet werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der beanspruchten resistiven Speicherzellen.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung bestimmte Polyoxovanadate sowie deren Verwendung in resistiven Speicherzellen.

Gängige Informationsspeicher basieren zumeist auf ladungsbasierten (z.B. SRAM, DRAM, FLASH), magnetischen (z.B. HDD, Tape) oder optischen Speichertechniken (z.B. DVD, CDROM). Resistive Speicher (z.B. ReRAM, PCM) sind aber seit einigen Jahren aufgrund ihrer günstigen potentiellen Eigenschaften, wie geringem Energieverbrauch, hoher Skalierbarkeit, Nichtflüchtigkeit und der Möglichkeit von Multilevel-Schalten sowohl Gegenstand der industriellen als auch der universitären Forschung.

Resistive Speicherzellen, kurz ReRAM (ReRAM = Resistance Random Access Memory), schreiben und lesen Informationen schneller als die ladungsbasierten Flash-Speicher und benötigen zugleich deutlich weniger Energie für den Schreibvorgang. ReRAM sind somit in der Lage, Daten auf engem Raum zu speichern und kommen mit wenig Strom aus. Resistive Speicherzellen speichern die beiden Grundelemente aller Computersprachen, die Null oder die Eins, auf eine grundsätzlich andere Weise als etwa eine Festplatte oder ein FLASH-Speicher. Bei der Festplatte befindet sich die Information auf der magnetischen Schicht einer rotierenden Scheibe, während FLASH-Speicher die Bits in Form von elektrischen Ladungen auf einem besonderen Transistor festhalten. Eine resistive Zelle dagegen merkt sich ein Bit mit Hilfe ihres elektrischen Widerstandes, der zwischen hohen und niedrigen Werten schaltbar ist.

Bekannte ReRAM können in drei verschiedene Klassen (ECM, VCM und TCM) unterteilt werden.

In allen Fällen der ReRAM ist das Material in der Mitte ein zwischen zwei Elektroden angeordneter Elektrolyt.

Bei resistiven Speicherzellen vom ECM-Typ (ECM = elektrochemische Metallisierungszellen) legt man an die Elektroden eine Spannung an, so dass sich beispielsweise positiv geladene Kupferionen aus der aktiven Elektrode herauslösen und zur Gegenelektrode wandern. Dort

wandeln sich die Ionen durch Elektronenaufnahme wieder in elementare Kupferatome um. Die Atome bilden so etwas wie einen feinen Pfad durch den Elektrolyten, wobei Fachleute hierbei von einem Filament sprechen. Hat sich auf diese Weise ein elektrisch leitender Kontakt zwischen den beiden Elektroden ausgebildet, ist der Widerstand der gesamten Zelle gering und sie befindet sich im "ON-Zustand". In diesem Zustand bleibt die Zelle so lange, bis eine ausreichende Spannung umgekehrter Polarität angelegt wird: Das Filament löst sich auf, der Widerstand der Zelle steigt auf einen höheren Wert, und die Zelle befindet sich nun im OFF-Zustand.

Bei resistiven Speicherzellen vom VCM-Typ (VCM = Valenzwechsel-Zellen) besteht das Filament aus einem mit Sauerstoffleerstellen angereicherten Bereich einer Oxid-Schicht. Die Schalteigenschaften von VCM werden somit durch die Verschiebung von Sauerstoff-Leerstellen erreicht.

Den resistiven Speicherzellen vom TCM-Typ liegt ein inhärent unipolarer Schaltprozess zugrunde, bei dem thermisch induzierte Stöchiometrievariationen und Redoxreaktionen zu einer Variation der lokalen Leitfähigkeit führen.

Erste kommerzielle Produkte auf Basis von ReRAM sind bereits auf dem Markt verfügbar (z.B. von Intel und Panasonic). Die meisten resistiven Speicher setzen dabei auf oxidische Dünnschichtsysteme als redoxaktive Elemente.

Für eine ultimative Skalierung von ReRAM wird neuerdings auch die Verwendung von Nanopartikeln und Einzelmolekülen erforscht. Hierfür prinzipiell geeignet sind molekulare Metall-Sauerstoff-Verbindungen.

Molekulare Metall-Sauerstoff-Verbindungen weisen häufig eine Vielzahl von stabilen Redoxzuständen auf, die als neuartige Grundlage für resistive Einzelmolekülspeicher genutzt werden können. Durch die Modifikation der Oxidationsstufe eines oder mehrerer Metallatome kann die Leitfähigkeit des Moleküls variiert werden, um unterschiedliche logische Zustände abzubilden.

Polyoxometallate (POM) im Allgemeinen und Polyoxovanadate (POV) im Speziellen sind dabei abgesehen von ihren günstigen Redox Eigenschaften auch wegen ihrer hohen Stabilität, leichten Zugänglichkeit und Handhabung von besonderem Interesse. Bislang konnte das Schalten solcher Moleküle nur in Lösung (im Rahmen von cyclovoltametrischen Untersuchungen) und matrixstabilisiert nachgewiesen werden. Das Schalten von POM-Einzelmolekülen auf Oberflächen ist dagegen bis jetzt noch nicht realisiert worden.

„Versatile Organic Chemistry on Vanadium-Based Multi-Electron Reservoirs“, Olaf Nachtigall et al., Chem. Eur. J. 2018, 24, 2785 bis 2789 beschreibt die Synthese, die Postfunktionalisierung und das Redoxverhalten von zwei exemplarischen Polyoxovanadaten, wobei die Verwendung dieser Komplexe als Schaltelement in resistiven Speicherzellen weder erwähnt,
5 noch nahegelegt wird. Insbesondere offenbart diese wissenschaftliche Publikation keine molekülbasierte Realisierung einer ReRAM-Zelle.

„Polyoxovanadate-alkoxide clusters as multielectron charge carriers for symmetric non-aqueous redox flow batteries“, L.E. VanGelder et al., Chem. Sci., 2018, 9, 1692 bis 1699 beschreibt nicht-wässrige Redoxflussbatterien, in welchen eine Reihe von Lindqvist-Clustern
10 verwendet werden. Auch in dieser wissenschaftlichen Publikation wird weder das Anwendungsgebiet der resistiven Speicherzellen, noch die molekülbasierte Realisierung einer ReRAM-Zelle beschrieben oder nahegelegt.

„Design and fabrication of memory devices based on nanoscale polyoxometalate clusters“, Christoph Busche et al., Nature, 2014, 515, 545 bis 549 beschreibt die Verwendung von Polyoxometalaten ausschließlich auf Basis von Molybdän und Wolfram in Flash-Memory Speichermedien, wobei die Polyoxometalate als dünne Schichten aufgetragen werden und somit
15 auch in der Form dieser kontinuierlichen dünnen Schichten geschaltet werden. Dem Wirkungsprinzip der Flash-Memory Speichermedien unterliegt ein anderer Schaltmechanismus (ladungsbasierte Speichermedien) als den ReRAM-Zellen, wie sie erfindungsgemäß verwendet werden sollen.
20

„The Lindqvist Hexavanadate: A Platform for Coordination-directed Assembly“, Oliver Linnenberg et al., Supramolecular Systems: Chemistry, Types and Applications, 2017 beschreibt die chemische Struktur und das chemische Verhalten von Polyoxovanadaten; die Verwendung von Polyoxovanadaten in ReRAM-Zellen wird nicht beschrieben.

25 Trotz dieser Entwicklungen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuartigen resistiven Speicherzellen.

Insbesondere besteht Bedarf nach resistiven Speicherzellen mit molekülbasierter Realisierung einer ReRAM-Zelle für die ultimative Skalierung, was insbesondere bei der Verwirklichung neuromorpher Computersysteme von Vorteil sein wird, wo ReRAM als vielversprechende Kandidaten angesehen werden. Eine molekülbasierte Realisierung ermöglicht eine
30 weitere Miniaturisierung der ReRAM-Zellen einhergehend mit höherer Energie- und Kosteneffizienz. Die aktuellen Dünnschichtsysteme sind beschränkt durch zunehmende Leckströme

aufgrund von ungewollten Tunnelprozessen und möglicher Degradation von zu dünnen Schichten durch hohe elektrische Felder. Dies sollte bei diskreten, stabilen Molekülsystemen deutlich besser sein.

5 Daher stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, neuartige resistive Speicherzellen und die dafür zu verwendenden Materialien zur Verfügung zu stellen.

Insbesondere stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, eine resistive Speicherzelle mit molekülbasierter Realisierung einer ReRAM-Zelle zur Verfügung zu stellen.

10 Des Weiteren stellt sich die vorliegende Erfindung insbesondere die Aufgabe, eine resistive Speicherzelle mit molekülbasierter Realisierung einer ReRAM-Zelle zur Verfügung zu stellen, mit welcher eine Miniaturisierung der ReRAM-Zellen einhergeht.

Des Weiteren stellt sich die vorliegende Erfindung insbesondere die Aufgabe, eine resistive Speicherzelle mit molekülbasierter Realisierung einer ReRAM-Zelle zur Verfügung zu stellen, mit welcher eine Miniaturisierung der ReRAM-Zellen zusammen mit höherer Energie- und Kosteneffizienz einhergeht.

15 Des Weiteren stellt sich die vorliegende Erfindung insbesondere die Aufgabe, eine resistive Speicherzelle mit molekülbasierter Realisierung einer ReRAM-Zelle zur Verfügung zu stellen, mit welcher eine Miniaturisierung der ReRAM-Zellen zusammen mit höherer Energie- und Kosteneffizienz einhergeht und mit welcher Leckströme aufgrund von ungewollten Tunnelprozessen und eine mögliche Degradation von zu dünnen Schichten durch hohe elektrische
20 Felder vermieden werden können.

Die vorstehenden Aufgabenstellungen werden im Allgemeinen gelöst durch resistive Speicherzellen, die durch den folgenden allgemeinen Aufbau gekennzeichnet sind:

- eine erste Elektrode;
- eine zweite Elektrode; und
- 25 • mindestens ein Polyoxovanadat als diskretes Molekül (= Einzelmolekül), welches zwischen der ersten und der zweiten Elektrode angeordnet und auf der ersten Elektrode adsorbiert ist, wobei das Polyoxovanadat als diskretes Molekül (= Einzelmolekül) zwischen der ersten und zweiten Elektrode nur ein- oder zweidimensional (d.h. in einer Ebene) angeordnet ist.

Die vorliegende Erfindung sieht somit resistive Speicherzellen vor, in denen sich das mindestens eine Polyoxovanadat allenfalls nur in einer Ebene parallel zu den beiden Elektroden erstreckt. Die durch das Polyoxovanadat gebildete Ebene weist vorzugsweise eine Dicke auf, die der geometrischen Erstreckung des Polyoxovanadats entspricht.

5 Der Aufbau der erfindungsgemäßen Speicherzelle ist in der Abbildung 1 dargestellt. In dieser Abbildung 1 bedeutet:

- 1: erfindungsgemäße Speicherzelle;
- 2: erste Elektrode der erfindungsgemäßen Speicherzelle 1, auf welche die Polyoxovanadate als diskrete Moleküle (= Einzelmoleküle) adsorbiert sind;
- 10 3: zweite Elektrode der erfindungsgemäßen Speicherzelle 1; und
- 4: diskrete Moleküle (= Einzelmoleküle) der Polyoxovanadate, die in nur einer Ebene vorliegen.

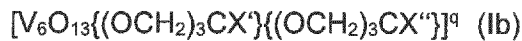
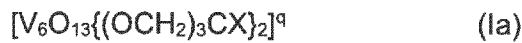
Im Gegensatz zu dieser erfindungsgemäßen Speicherzelle bestehen Speicherzellen des Standes der Technik aus in einer Matrix eingebetteten Schaltmolekülen; entsprechende Speicherzellen des Standes der Technik sind in der Abbildung 2 dargestellt, in welcher die verwendeten Bezugszeichen die folgende Bedeutung aufweisen:

- 5: Speicherzelle des Standes der Technik;
- 6: erste Elektrode der Speicherzelle 5;
- 7: zweite Elektrode der Speicherzelle 5; und
- 20 8: Moleküle (= Einzelmoleküle), die in mehr als in einer Ebene vorliegen und in einem
- 9: Matrixmaterial eingebunden sind.

In den erfindungsgemäßen resistiven Speicherzellen liegt vorzugsweise ein molekülbasierter Aufbau der Polyoxovanadate vor, so dass das Schalten einzelner diskreter Moleküle möglich ist.

25 Das erfindungsgemäß zu verwendende Polyoxovanadat wird vorzugsweise ausgewählt aus einer Gruppe, bestehend aus:

- (a) Tris(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (Ia), (Ib) oder (Ic)



wobei

X' ungleich X'' ist;

5

q = 0 bis -8 ist;

X, X' und X'' ausgewählt sind aus den Gruppen, bestehend aus:

10

(1) -NR¹R², wobei R¹ und R², gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H, C₆H₅, CH₂C₆H₅, C_nH_m (mit n = 1 bis 25, m = 1 bis 51 und m > n), C₅H₄N, CH₂C₅H₄N, CH₂C₆H₄Br, CH₂C₆H₄I, CH₂C₆H₄Cl, CH₂C₆H₄F, CH₂CCH, CH₂CHCH₂, CH₂C₁₄H₉, CH₂C₁₀H₇, CH₂C₁₀H₆Br, CH₂C₁₀H₅Br₂, CH₂C₁₀H₆Cl und CH₂C₁₀H₆F;

15

(2) -NHR, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus COC₆H₄SCH₃, COCH₂C₆H₄SR³ (wobei R³ ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -C_nH_m (mit n = 1 bis 10, m = 1 bis 21 und m > n), CF₃, COC_nH_m (mit n = 1 bis 25, m = 1 bis 51 und m > n), COC₅H₄N, CH₂C₅H₄N, CH₂C₆H₅, COC₄H₃S und CO(CH₂)₄C₃H₅S₂;

20

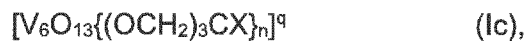
(3) -C_nH_m (mit n = 1 bis 25, m = 1 bis 51 und m > n), (CH₂)_{n1}SR⁴ (mit n1 = 1 bis 5 und R⁴ = C_nH_m (mit n = 1 bis 14, m = 1 bis 29 und m > n), (CH₂)_nSCOCH₃ (mit n = 1 bis 15), (CH₂)_nSCOCH₂CH₃ (mit n = 1 bis 15), CF₃, CH₂NC₆₀, CH₂N₃, CH₂F, CH₂Cl, CH₂Br und CH₂I; und

25

(4) -CH₂OR⁵, wobei R⁵ ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, C₆H₅, CH₂C₆H₅, CH₂C₅H₄N, CH₂CHCH₂, CH₂CCH, CH₂C₆H₄Br, CH₂C₆H₄Cl, CH₂C₆H₄F, CH₂C₆H₄I, COC₄H₃S, CO(CH₂)₄C₃H₅S₂, CH₂C₆H₄CHCHCOO(CH₂)_nCH₃ (mit n = 0- bis 5), CH₂C₆H₄CHCHCOOC(CH₃)₃, CH₂C₆H₄CHCHCOOCH₂C₆H₅, CH₂C₆H₄CHCHCON(CH₃)₂, CH₂C₆H₄CHCHC₆H₅, CH₂C₆H₄CHCHC₆H₄OCH₃, CH₂C₆H₄CHCHC₆H₄C₆H₅, CH₂C₆H₄CHCHC₁₀H₇, CH₂C₆H₄C(CH₃)CHCOOCH₃, CH₂C₆H₄CHCHCH₂OC₄H₉, (CH₂)_nC₁₅H₁₁ (mit n = 0 bis 4), CH₂C₁₄H₉, CH₂C₁₀H₇, CH₂C₁₀H₆Br, CH₂C₁₀H₅Br₂, CH₂C₁₀H₆Cl, CH₂C₁₀H₆F, C₁₀H₇, C₁₀H₆F, C₁₀H₆Cl, C₁₀H₆Br, C₁₀H₅Br₂, CH₂CCHN₃C_nH_m

30

(mit $n = 1$ bis 14 , $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{C}_6\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{CCHN}_3(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{OOH}$,
 $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15),
 $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_2\text{CH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15) und $\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{60}$;



wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ und $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

$n = 3$ oder 4 ist; und

$q = 0$ bis -8 ist;

(b) Mono(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (Id)



wobei

t gleich 1 bis 12 und q gleich $+4$ bis -8 ist; und

X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

(c) Gemischte Tris(alkoxo)-/Mono(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (Ie)



wobei

$t = 0$ bis 12 ist;

q gleich $+4$ bis -8 ist;

z gleich 0 bis 4 ist;

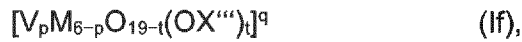
$3z+t \leq 12$ ist; und

X ausgewählt ist aus den Gruppen, bestehend aus:

- (1) $-NR^1R^2$, wobei R^1 und R^2 , gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H , C_6H_5 , $CH_2C_6H_5$, C_nH_m (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), C_5H_4N , $CH_2C_5H_4N$, $CH_2C_6H_4Br$, $CH_2C_6H_4I$, $CH_2C_6H_4Cl$, $CH_2C_6H_4F$, CH_2CCH , CH_2CHCH_2 , $CH_2C_{14}H_9$, $CH_2C_{10}H_7$, $CH_2C_{10}H_6Br$, $CH_2C_{10}H_5Br_2$, $CH_2C_{10}H_6Cl$ und $CH_2C_{10}H_6F$;
- (2) $-NHR$, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $COC_6H_4SCH_3$, $COCH_2C_6H_4SR^3$ (wobei R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 10, $m = 1$ bis 21 und $m > n$), CF_3 , COC_nH_m (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), COC_5H_4N , $CH_2C_5H_4N$, $CH_2C_6H_5$, COC_4H_3S und $CO(CH_2)_4C_3H_5S_2$;
- (3) $-C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), $(CH_2)_{n1}SR^4$ (mit $n1 = 1$ bis 5 und $R^4 = C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 14, $m = 1$ bis 29 und $m > n$)), $(CH_2)_nSCOCH_3$ (mit $n = 1$ bis 15), $(CH_2)_nSCOCH_2CH_3$ (mit $n = 1$ bis 15), CF_3 , CH_2NC_{60} , CH_2N_3 , CH_2F , CH_2Cl , CH_2Br und CH_2I ; und
- (4) $-CH_2OR^5$, wobei R^5 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H , CH_3 , CH_2CH_3 , $CH_2CH_2CH_3$, C_6H_5 , $CH_2C_6H_5$, $CH_2C_5H_4N$, CH_2CHCH_2 , CH_2CCH , $CH_2C_6H_4Br$, $CH_2C_6H_4Cl$, $CH_2C_6H_4F$, $CH_2C_6H_4I$, COC_4H_3S , $CO(CH_2)_4C_3H_5S_2$, $CH_2C_6H_4CHCHCOO(CH_2)_nCH_3$ (mit $n = 0$ bis 5), $CH_2C_6H_4CHCHCOOC(CH_3)_3$, $CH_2C_6H_4CHCHCOOCH_2C_6H_5$, $CH_2C_6H_4CHCHCON(CH_3)_2$, $CH_2C_6H_4CHCHC_6H_5$, $CH_2C_6H_4CHCHC_6H_4OCH_3$, $CH_2C_6H_4CHCHC_6H_4C_6H_5$, $CH_2C_6H_4CHCHC_{10}H_7$, $CH_2C_6H_4C(CH_3)CHCOOCH_3$, $CH_2C_6H_4CHCHCH_2OC_4H_9$, $(CH_2)_nC_{15}H_{11}$ (mit $n = 0$ bis 4), $CH_2C_{14}H_9$, $CH_2C_{10}H_7$, $CH_2C_{10}H_6Br$, $CH_2C_{10}H_5Br_2$, $CH_2C_{10}H_6Cl$, $CH_2C_{10}H_6F$, $C_{10}H_7$, $C_{10}H_6F$, $C_{10}H_6Cl$, $C_{10}H_6Br$, $C_{10}H_5Br_2$, $CH_2CCHN_3C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 14, $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $CH_2CCHN_3C_6H_5$, $CH_2CCHN_3CH_2C_6H_5$, $CH_2CCHN_3CH_2C_5H_4N$, $CH_2CCHN_3CH_2COOCH_2CH_3$, $CH_2CCHN_3(CH_2)_3SCH_3$, $CH_2CCHN_3CH_2C_6H_4SCH_3$, $CH_2CCHN_3CH_2CH_2OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$ und $CH_2CCHN_3CH_2OOH$, $CH_2CCHN_3CH_2CH_2OH$, $(CH_2)_nSCOCH_3$ (mit $n=1$ bis 15), $(CH_2)_nSCOCH_2CH_3$ (mit $n=1$ bis 15), $CO(CH_2)_3C(C_6H_5)C_{60}$; und

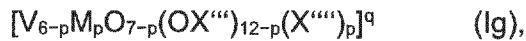
X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

- (d) Heterometallische Lindqvist-Polyoxometallate mit Mono(alkoxo)-Liganden der allgemeinen Formel (If) und (Ig)



wobei

- 5 M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Mo und W;



wobei

X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH₃ und CH₂CH₃

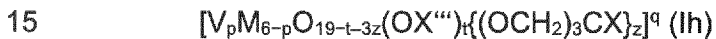
mit M gleich Fe bei X''' gleich Cl, Br, SO₃CF₃ oder

- 10 mit M = Ti, Zr, Hf bei X''' = OX''',

wobei X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH₃ und CH₂CH₃;

p gleich 1 bis 5 und t gleich 1 bis 12 und q = +4 bis -8;

- (e) Heterometallische Lindqvist-Polyoxometallate mit Mono(alkoxo)/Tris(alkoxo)-Liganden der allgemeinen Formel (Ih)



mit M gleich Mo oder W;

X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH₃ und CH₂CH₃;

p gleich 1 bis 5;

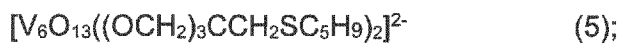
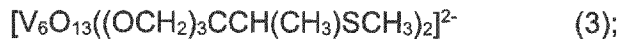
t gleich 1 bis 12;

- 20 z gleich 1 bis 4; und

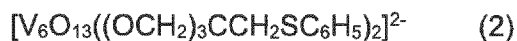
q gleich +4 bis -8.

In der erfindungsgemäßen resistiven Speicherzelle wird vorzugsweise ein Polyoxovanadat als Einzelmolekül auf der leitfähigen Metalloberfläche der ersten Elektrode adsorbiert, das der Formel (Ia) entspricht.

Des Weiteren wird in der erfindungsgemäßen resistiven Speicherzelle vorzugsweise ein Polyoxovanadat als Einzelmolekül auf der leitfähigen Metalloberfläche der ersten Elektrode adsorbiert, das der Formel (1) bis (8) entspricht:



Noch weiter bevorzugt ist es, wenn in der erfindungsgemäßen resistiven Speicherzelle das Polyoxovanadat die Formel (Ib)



15 verwendet wird.

Die Verbindungen (1) bis (8) sind repräsentative Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia).

Stöchiometrisch nicht mögliche Verbindungen sind in den vorstehenden allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih) selbstverständlich nicht umfasst.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die vorstehend beschriebenen Polyoxovanadate, insbesondere die Polyoxovanadate der allgemeinen Formel (Ia) bis (Ih), besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Polyoxovanadate können selbst bei Raumtemperatur in resistiven Speicherzellen verwendet werden, was bislang einzigartig für multiresistiv schaltende Einzelmoleküle ist. Zu diesem Zweck werden die erfindungsgemäßen Polyoxovanadate, die auf einer leitfähigen Oberfläche der ersten Elektrode adsorbiert sind, individuell als Einzelmole-

25

kül angesteuert und durch Elektronentransfer in verschiedene stabile Redoxzustände überführt. Der eigentliche Metallkern, d.h. der $\{V_6\}$ -Kern, wird dabei durch eine in den obenstehenden Formeln vorgesehene Linkergruppe elektrisch entkoppelt, so dass ein rascher Ladungstransfer zum metallischen Substrat unterbunden wird. Wenn der Ladungstransfer zum Substrat zu schnell erfolgt, können aufgrund von Ausgleichsprozessen keine unterschiedlichen stabilen Redoxzustände der Polyoxovanadate gehalten bzw. gespeichert werden.

Im Folgenden werden weitere bevorzugte Ausgestaltungen der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyoxovanadate beschrieben. Die nachstehenden Ausführungen gelten insbesondere für die zuvor beschriebenen Polyoxovanadate der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih).

- 10 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyoxovanadate weisen – je nach vorstehend genannter Formel (Ia) bis (Ih) – eine negative oder positive Ladung auf, die mit Gegenionen abgesättigt ist.

In einer ersten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Polyoxovanadate, insbesondere die Polyoxovanadate der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), ein Gegenion auf, welches sich von Vanadium unterscheidet.

- Als Gegenionen kommen alle Gegenionen in Frage, die das Polyoxovanadat, insbesondere die Polyoxovanadate der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), bzw. dessen funktionellen Gruppen in seiner Ladung neutralisieren. Entsprechende Beispiele sind mono-, di-, tri- oder tetra-Alkylammoniumkationen, Phosphoniumkationen, Alkalikationen und Erdalkalikationen. Ein konkretes Beispiel für ein Gegenion des erfindungsgemäß zu verwendenden Polyoxovanadats, insbesondere des Polyoxovanadats der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), ist Tetrabutylammonium.

Aufbau Speicherzelle:

Im Folgenden wird der Aufbau der erfindungsgemäßen Speicherzelle beschrieben.

- 25 Die erste Elektrode dient zur Adsorption des funktionalisierten Polyoxovanadats als Einzelmolekül und die zweite Elektrode dient zum Ladungstransfer für Schreib- und Leseprozesse.

Bei dem erfindungsgemäß zu verwendenden Polyoxovanadat handelt es sich, wie bereits dargestellt, um ein Einzelmolekül, d.h. um ein diskretes Molekül. Diese Moleküle können einzeln in unterschiedliche Redoxzustände geschaltet werden. Die erfindungsgemäßen resistiven Speicherzellen ermöglichen ein Multilevelschalten, insbesondere ein Schalten von 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder mehr Redoxzuständen.

Eine Einbindung des Polyoxovanadats in eine Matrix, beispielsweise einer Polymermatrix, ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Allgemeinen nicht erforderlich und damit vorzugsweise ausgeschlossen.

- 5 Das resistive Schalten der Einzelmoleküle erfordert eine stabile Oberflächenadsorption auf der ersten Elektrode, die als leitfähiges Substrat ausgebildet ist, sowie eine Kontaktierung mit einer entsprechenden Top-Elektrode zum Ladungstransfer für Schreib- und Leseprozesse.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die resistive Speicherzelle ein einzelnes Polyoxovanadat-Molekül als Einzelmolekül.

- 10 In einer weiteren Ausführungsform umfasst die resistive Speicherzelle mehr als ein Polyoxovanadat-Molekül. Wenn mehrere Polyoxovanadat-Moleküle vorliegen, so handelt es sich trotzdem jeweils um diskrete Polyoxovanadat-Moleküle (= Einzelmoleküle), die einzeln oder zusammen geschaltet werden können.

- 15 Viele Studien über Polyoxovanadate untersuchen nur deren Verhalten in Lösung oder in der Festphase, nicht jedoch adsorbiert auf Oberflächen. Dazu gehören beispielsweise auch Studien über das Redoxverhalten mittels Cyclovoltammetrie. Die Anzahl an Publikationen von auf Oberflächen immobilisierten Polyoxovanadaten bzw. auch Polyoxometallaten ist bisher überschaubar. Ein wichtiger Grund hierfür liegt wohl in der vergleichsweise hohen Ladung der zumeist polyoxoanionischen Verbindungen, die eine gezielte Adsorption und Untersuchung auf Oberflächen erschwert.

- 20 Dieses Problem löst die vorliegende Erfindung durch die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Strukturen der Polyoxovanadate. Um die Probleme der Wechselwirkung der geladenen Polyoxovanadate mit dem Substrat (und dem exemplarisch verwendeten Messaufbau) zu minimieren, werden vorstehend spezielle Derivate von niedrig geladenen Lindqvist-artigen Polyoxovanadatstrukturen vorgeschlagen, welche über die Ankergruppe stabile Bindungen mit dem für die Adsorption verwendeten leitfähigen Substrat eingehen. Daher sind die zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (Ia) bis (Ih) insbesondere für die Verwendung in resistiven Speicherzellen auf leitfähigen Oberflächen der ersten Elektrode geeignet.

- 30 In der erfindungsgemäßen resistiven Speicherzelle ist das Polyoxovanadat auf der leitfähigen Substratoberfläche der ersten Elektrode adsorbiert.

Die genaue Spezifizierung der ersten Elektrode ist nicht beschränkt, solange es sich um eine leitfähige Oberfläche handelt.

Beispielsweise kann es sich um eine Edelmetalloberfläche handeln.

5 Bei der leitfähigen Substratoberfläche der ersten Elektrode handelt es sich beispielsweise um eine Metalloberfläche, die ausgewählt ist aus einer Gold-, Silber- und Platinmetall-Oberfläche. Wenn eine Platinmetall-Oberfläche verwendet wird, so wird diese vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Iridium- und Platinoberfläche.

10 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der ersten Elektrode um eine Gold-Oberfläche. In diesem Fall ist es besonders bevorzugt, wenn das Polyoxovanadat, insbesondere das Polyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), eine Ankergruppe mit einer Schwefelfunktion (Thioether-Funktion) aufweist, da in diesem Fall eine besondere Bindungsstabilität zu der Gold-Oberfläche erreicht wird.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung handelt es sich bei der ersten Elektrode um eine Au(111)-Oberfläche, auf welche das Polyoxovanadat, insbesondere ein Polyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), weiter insbesondere ein Thioether-funktionalisiertes Polyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), als leitfähige Metalloberfläche adsorbiert ist.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung handelt es sich bei der ersten Elektrode um eine Kristalloberfläche, auf welche das Polyoxovanadat, insbesondere ein Polyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), weiter insbesondere ein Thioether-funktionalisiertes Polyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), als leitfähige Metalloberfläche adsorbiert ist.

25 Die Wahl der Metalloberfläche unterliegt im Rahmen der vorliegenden Erfindung keiner Beschränkung und es kann jede der vorgenannten Metalloberflächen verwendet werden. Entscheidend ist, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyoxovanadate auf molekularer Ebene und für jedes einzelne Molekül geschaltet werden können und die Schaltungsmöglichkeit ist unabhängig von der gewählten Metalloberfläche.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung handelt es sich bei der ersten Elektrode um eine Filmoberfläche, auf welche das Polyoxovanadat, insbesondere ein Polyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), weiter insbesondere ein Thioether-funktionalisiertes Po-

lyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), als leitfähige Metalloberfläche adsorbiert ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung handelt es sich bei der ersten Elektrode um eine Au(111)-Kristalloberfläche, auf welche das Polyoxovanadat, insbesondere ein Polyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), weiter insbesondere ein Thioetherfunktionalisiertes Polyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), als leitfähige Metalloberfläche adsorbiert ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung handelt es sich bei der ersten Elektrode um eine Au(111)-Filmoberfläche, auf welche das Polyoxovanadat, insbesondere ein Polyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), weiter insbesondere ein Thioetherfunktionalisiertes Polyoxovanadat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih), als leitfähige Metalloberfläche adsorbiert ist.

Bei der ersten Elektrode kann es sich auch um einen Au(111)-Einkristall handeln.

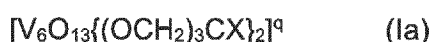
Die Oberfläche der ersten Elektrode, also beispielsweise die Kristall- oder Filmoberfläche, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung vor der Adsorption mit dem Polyoxovanadat als leitfähige Metalloberfläche vorzugsweise einer Vorreinigung unterworfen.

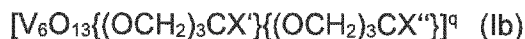
Diese Vorreinigung kann beispielsweise durch Ionenbeschuss mit Edelgas-Ionen, beispielsweise Argon- oder Neon-Ionen, und/oder Erwärmen erfolgen.

Die leitfähige Substratoberfläche der ersten Elektrode kann in der Ausführung einer Filmoberfläche insbesondere ausgehend von Mica ($\text{KAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$) durch Elektronenstrahlverdampfung im Ultrahochvakuum und Golddeposition erzeugt werden. Hierbei entspricht das Ultrahochvakuum im Allgemeinen einem Basisdruck von kleiner 1×10^{-7} mbar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden des Weiteren mehrere spezielle Lindqvist-Polyoxovanadate aufgefunden, die insbesondere zur Verwendung in resistiven Speichern der vorbeschriebenen Art geeignet sind. Diese Lindqvist-Polyoxovanadate sind ein separater Gegenstand der vorliegenden Anmeldung und weisen zunächst einmal die nachfolgenden Strukturen auf:

(a) Tris(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (Ia), (Ib) oder (Ic)





wobei

X' ungleich X'' ist;

q = 0 bis -8 ist;

5 X, X' und X'' ausgewählt sind aus den Gruppen, bestehend aus:

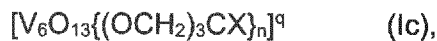
(1) $-NR^1R^2$, wobei R^1 und R^2 , gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H, C_6H_5 , $CH_2C_6H_5$, C_nH_m (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), C_5H_4N , $CH_2C_5H_4N$, $CH_2C_6H_4Br$, $CH_2C_6H_4I$, $CH_2C_6H_4Cl$, $CH_2C_6H_4F$, CH_2CCH , CH_2CHCH_2 , $CH_2C_{14}H_9$, $CH_2C_{10}H_7$, $CH_2C_{10}H_6Br$, $CH_2C_{10}H_5Br_2$, $CH_2C_{10}H_6Cl$ und $CH_2C_{10}H_6F$;

(2) $-NHR$, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $COC_6H_4SCH_3$, $COCH_2C_6H_4SR^3$ (wobei R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 10, $m = 1$ bis 21 und $m > n$), CF_3 , COC_nH_m (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), COC_5H_4N , $CH_2C_5H_4N$, $CH_2C_6H_5$, COC_4H_3S und $CO(CH_2)_4C_3H_5S_2$;

(3) $-C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), $(CH_2)_{n1}SR_4$ (mit $n1 = 1$ bis 5 und $R_4 = C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 14, $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $(CH_2)_nSCOCH_3$ (mit $n = 1$ bis 15), $(CH_2)_nSCOCH_2CH_3$ (mit $n = 1$ bis 15), CF_3 , CH_2NC_{60} , CH_2N_3 , CH_2F , CH_2Cl , CH_2Br und CH_2I ; und

(4) $-CH_2OR^5$, wobei R^5 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, CH_3 , CH_2CH_3 , $CH_2CH_2CH_3$, C_6H_5 , $CH_2C_6H_5$, $CH_2C_5H_4N$, CH_2CHCH_2 , CH_2CCH , $CH_2C_6H_4Br$, $CH_2C_6H_4Cl$, $CH_2C_6H_4F$, $CH_2C_6H_4I$, COC_4H_3S , $CO(CH_2)_4C_3H_5S_2$, $CH_2C_6H_4CHCHCOO(CH_2)_nCH_3$ (mit $n = 0$ bis 5), $CH_2C_6H_4CHCHCOOC(CH_3)_3$, $CH_2C_6H_4CHCHCOOCH_2C_6H_5$, $CH_2C_6H_4CHCHCON(CH_3)_2$, $CH_2C_6H_4CHCHC_6H_5$, $CH_2C_6H_4CHCHC_6H_4OCH_3$, $CH_2C_6H_4CHCHC_6H_4C_6H_5$, $CH_2C_6H_4CHCHC_{10}H_7$, $CH_2C_6H_4C(CH_3)CHCOOCH_3$, $CH_2C_6H_4CHCHCH_2OC_4H_9$, $(CH_2)_nC_{15}H_{11}$ (mit $n = 0$ bis 4), $CH_2C_{14}H_9$, $CH_2C_{10}H_7$, $CH_2C_{10}H_6Br$, $CH_2C_{10}H_5Br_2$, $CH_2C_{10}H_6Cl$, $CH_2C_{10}H_6F$, $C_{10}H_7$, $C_{10}H_6F$, $C_{10}H_6Cl$, $C_{10}H_6Br$, $C_{10}H_5Br_2$, $CH_2CCHN_3C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 14, $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $CH_2CCHN_3C_6H_5$, $CH_2CCHN_3CH_2C_6H_5$, $CH_2CCHN_3CH_2C_5H_4N$, $CH_2CCHN_3CH_2COOCH_2CH_3$, $CH_2CCHN_3(CH_2)_3SCH_3$, $CH_2CCHN_3CH_2C_6H_4SCH_3$, $CH_2CCHN_3CH_2CH_2OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$ und $CH_2CCHN_3CH_2OOH$,

$\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15), $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_2\text{CH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15) und $\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{60}$;



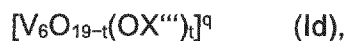
wobei

5 X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ und $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

$n = 3$ oder 4 ist; und

$q = 0$ bis -8 ist;

(b) Mono(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (ld)

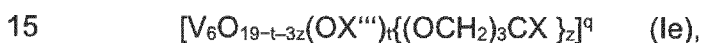


10 wobei

t gleich 1 bis 12 und q gleich $+4$ bis -8 ist; und

X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

(c) Gemischte Tris(alkoxo)-/Mono(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (le)



wobei

$t = 0$ bis 12 ist;

q gleich $+4$ bis -8 ist;

z gleich 0 bis 4 ist;

20 $3z+t \leq 12$ ist; und

X ausgewählt ist aus den Gruppen, bestehend aus:

(1) $-\text{NR}^1\text{R}^2$, wobei R^1 und R^2 , gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H , C_6H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, C_nH_m (mit $n = 1$ bis 25 , $m = 1$ bis 51 und $m > n$), $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, CH_2CCH ,

CH_2CHCH_2 , $\text{CH}_2\text{C}_{14}\text{H}_9$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$ und $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$;

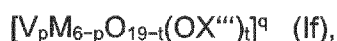
(2) -NHR, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $\text{COC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$, $\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SR}^3$ (wobei R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-\text{C}_n\text{H}_m$ (mit $n = 1$ bis 10, $m = 1$ bis 21 und $m > n$), CF_3 , COC_nH_m (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), $\text{COC}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{COC}_4\text{H}_3\text{S}$ und $\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2$;

(3) $-\text{C}_n\text{H}_m$ (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), $(\text{CH}_2)_n\text{SR}^4$ (mit $n = 1$ bis 5 und $\text{R}^4 = \text{C}_n\text{H}_m$ (mit $n = 1$ bis 14, $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15), $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_2\text{CH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15), CF_3 , $\text{CH}_2\text{NC}_{60}$, CH_2N_3 , CH_2F , CH_2Cl , CH_2Br und CH_2I ; und

(4) $-\text{CH}_2\text{OR}^5$, wobei R^5 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H , CH_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, C_6H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, CH_2CHCH_2 , CH_2CCH , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$, $\text{COC}_4\text{H}_3\text{S}$, $\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (mit $n = 0$ bis 5), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOOC}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCOOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$, $(\text{CH}_2)_n\text{C}_{15}\text{H}_{11}$ (mit $n = 0$ bis 4), $\text{CH}_2\text{C}_{14}\text{H}_9$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$, C_{10}H_7 , $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{C}_n\text{H}_m$ (mit $n = 1$ bis 14, $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{OOH}$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15), $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_2\text{CH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15), $\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{60}$; und

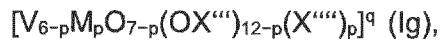
$\text{X}^{''''}$ ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

(d) Heterometallische Lindqvist-Polyoxometallate mit Mono(alkoxo)-Liganden der allgemeinen Formel (If) und (Ig)



wobei

M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Mo und W;



wobei

X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3

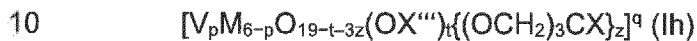
mit M gleich Fe bei X''' gleich Cl, Br, SO_3CF_3 oder

5 mit $M = Ti, Zr, Hf$ bei $X''' = OX'''$,

wobei X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

p gleich 1 bis 5 und t gleich 1 bis 12 und $q = +4$ bis -8 ;

(e) Heterometallische Lindqvist-Polyoxometallate mit Mono(alkoxo)/Tris(alkoxo)-Liganden der allgemeinen Formel (Ih)



mit M gleich Mo oder W;

X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

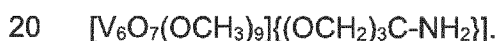
p gleich 1 bis 5;

t gleich 1 bis 12;

15 z gleich 1 bis 4; und

q gleich $+4$ bis -8 .

Von diesen allgemein beanspruchten Lindqvist-Polyoxovanadaten sind die nachfolgenden Verbindungen vorzugsweise ausgenommen:



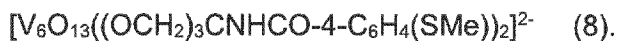
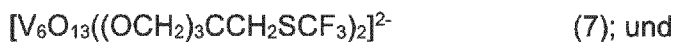
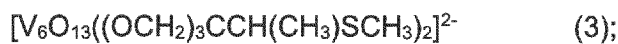
Darüber hinaus sind die Polyoxovanadate der allgemeinen Formel (Id) vorzugsweise durch die nachfolgenden Subformel (Id') gekennzeichnet:



mit t gleich 0 bis 12 und n gleich 0 bis 6; wobei die folgenden Verbindungen ausgenommen sind $t = 6, n = 0$; $t = 8, n = 2$; $t = 12, n = 4$; und $t = 12, n = 5$.

Diese Ausnahmen gelten vorzugsweise auch für die beanspruchten resistiven Speicherzellen.

- 5 Diese Lindqvist-Polyoxovanadate weisen vorzugsweise die nachstehenden Formeln (1) bis (8) auf:



- 15 Diese erfindungsgemäßen Polyoxovanadate der Formel (1) bis (8) sind organisch modifizierte Polyoxovanadate, welche die gezielte Ansteuerung von 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder mehr Redoxzuständen auf metallischen Oberflächen bei Raumtemperatur in einem Spannungs-
bereich für die ersten fünf Zustände unterhalb von 2 V ermöglichen.

- 20 Insbesondere ein Multilevel-Schalten der Einzelmoleküle bei Raumtemperatur ist überraschend und stellt eine wesentliche Weiterentwicklung dar.

- Diese gezielte Ansteuerung der unterschiedlichen Redoxzustände bietet optimale Voraussetzungen für den Einsatz in stromsparenden resistiven Speicherzellen im molekularen Maßstab, z.B. für Anwendungen im Bereich der neuromorphen Datenverarbeitung. Es wird auf obige Ausführungen verwiesen. Niedrige Ansteuerspannungen von weniger als 2 V sind,
25 wie bereits erwähnt, von Vorteil, weil der Energieverbrauch geringer ist und die Lebensdauer der resistiven Speicherzelle größer ist.

Bei molekularen Systemen ist ein Multilevelschalten in nur sehr wenigen Fällen bekannt und bedarf sehr niedrige Temperaturen, was bei den vorliegend beschriebenen Lindqvist-Polyoxovanadaten gerade nicht der Fall ist.

- 5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyoxovanadate und insbesondere die erfindungsgemäßen Polyoxovanadate der Formel (Ia) und (Ib) können in gängigen chemischen Laboren ohne besondere Anforderungen hergestellt werden.

Polyoxovanadate:

- 10 Üblicherweise erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyoxovanadate, insbesondere der Polyoxovanadate gemäß der Formel (Ia) bis (Ih), durch den Verfahrensschritt der Umsetzung von einer Vorläufer-Verbindung, beispielsweise (n-Bu₄N)₃[H₃V₁₀O₂₈] mit einem entsprechenden Liganden.

Eine Versuchsvorschrift für die Herstellung von Polyoxovanadaten der Formeln (1) bis (8) befindet sich in dem beigefügten experimentellen Teil.

Herstellung der erfindungsgemäßen resistiven Speicherzelle:

- 15 Die erste Elektrode der resistiven Speicherzelle, auf welcher die vorbeschriebenen Polyoxovanadate adsorbiert werden, kann insbesondere durch Bereitstellen von einer Mica (KAl₂[(OH)₂AlSi₃O₁₀])-Probe; dem Entfernen der obersten Schichten der Mica-Probe (beispielsweise mittels Klebeband); Erwärmen der Mica-Probe; und Metalldosition zur Bereitstellen der ersten Elektrode erhalten werden.
- 20 Eine genaue Versuchsvorschrift kann beispielsweise der Publikation „The origin of faceting of ultraflat gold films epitaxially grown on mica“, Björn Lüssem, Silvia Karthäuser, Hans Haselier und Rainer Waser, Applied Surface Science 249 (2005) 197 bis 202 entnommen werden.

- 25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist insbesondere eine Einzelmolekül-Ansteuerung vorgesehen, die dadurch erreicht wird, dass das Polyoxovanadat in einer sehr großen Verdünnung in einem geeigneten Lösemittel auf das leitfähige Substrat der ersten Elektrode aufgetragen wird und somit das Polyoxovanadat als diskretes Molekül auf der Oberfläche absorbiert bereitgestellt wird.

- 30 Das verwendete Lösemittel wird vorzugsweise so gewählt, dass sich das Polyoxovanadat, insbesondere Polyoxovanadat der allgemeinen Formel (Ia) bis (Ih), im Lösungsmittel voll-

ständig löst und nicht als Dispersion vorliegt (Agglomerate). Zudem sollte für eine gute Benetzung der Oberfläche das Lösemittel über einen niedrigen Kontaktwinkel verfügen. Geeignete Beispiele sind Acetonitril; N,N-Dimethylformamid; Propionitril; N,N-Dimethylacetamid; Dichlormethan; CHCl_3 ; sowie Alkohole, wie MeOH, EtOH, PrOH und iPrOH.

- 5 Die Konzentration der Polyoxovanadat-Lösung, insbesondere Polyoxovanadat-Lösung, beträgt beispielsweise 1×10^{-3} bis 20×10^{-3} mM, insbesondere $2,5 \times 10^{-3}$ bis 15×10^{-3} mM, weiter insbesondere 5×10^{-3} bis $12,5 \times 10^{-3}$ mM, weiter insbesondere ungefähr $7,5 \times 10^{-3}$ mM.

Die erfindungsgemäße resistive Speicherzelle ist vorzugsweise so konzipiert, dass das Polyoxovanadat eine Ansteuerung der Redoxzustände mit Spannungen von unterhalb 2 V ermöglicht. Derartig niedrige Spannungen sind von Vorteil, weil der Energieverbrauch geringer ist und die Lebensdauer der resistiven Speicherzelle größer ist.

Die erfindungsgemäße resistive Speicherzelle ist vorzugsweise so konzipiert, dass das Polyoxovanadat eine Ansteuerung der Redoxzustände mit Spannungen von mehr als 0,5 V ermöglicht.

- 15 Die erfindungsgemäße resistive Speicherzelle ist vorzugsweise so konzipiert, dass das Polyoxovanadat eine Ansteuerung der Redoxzustände mit Spannungen von mehr als 0,5 V und weniger als 2 V ermöglicht.

Die erfindungsgemäßen resistiven Speicherzellen, die in der Form eines Einzelmolekülspeichers ausgebildet sind, weisen in der Regel eine zweite Elektrode auf, die im Rahmen der durchgeführten Evaluierungen durch die Spitze eines Rastertunnelelektronenmikroskops und in der Praxis durch jede leitfähige zweite Elektrode gebildet wird.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der vorbeschriebenen resistiven Speicherzelle zur neuromorphen Datenverarbeitung.

Des Weiteren wird auf obige Ausführungen verwiesen.

- 25 Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

(1) Polyoxovanadat-Synthese

Es wurden zwei Moleküle, ein Methyl- und ein Phenyl-Derivat, als Polyoxovanadat (nachfolgend als V_6SMe bzw. V_6SPh bezeichnet) hergestellt und für Schaltexperimente auf Au-Substraten adsorbiert. Die beiden Polyoxovanadate weisen Thiol-Gruppen auf, die dabei als

definierter Ankerpunkt für die Anbindung an die Oberfläche dienen. Bei den Experimenten stellte sich heraus, dass das Phenyl-Derivat insgesamt ein stabileres Schaltverhalten aufweist, was wohl auf stabilisierende Effekte des aromatischen Liganden zurückzuführen ist. Im Folgenden wird die Synthese dieser beiden Liganden und die Anbindung an das Lindqvist-Grundgerüst detailliert beschrieben.

Die Synthese von anderen, erfindungsgemäß zu verwendenden Polyoxovanadaten, insbesondere auch von schwefelfreien Polyoxovanadaten, erfolgt analog.

In den vorliegenden Ausführungsbeispielen werden insbesondere schwefelhaltige Polyoxovanadate verwendet, um eine Bindung zu den verwendeten Goldoberflächen zu verstärken.

(2) Ligand für V₆SMe (Herstellung Ligand für [V₆O₁₃((OCH₂)₃CCH₂SCH₃)₂]²⁻, (1))

Paraformaldehyd (1,00 g, 33,3 mmol) und fein gemörstertes NaOH (0,48 g, 12,1 mmol) wurden in trockenen Acetonitril (25 mL) bei 60 °C für 20 min gerührt. Nachdem 3-Methylthiopropional (1,00 mL, 1,05 g, 10,1 mmol) langsam hinzu gegeben wurde, wurde die Suspension für 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der unlösliche Rückstand wurde durch Filtration entfernt, die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt und das Produktgemisch wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silikagel, EtOAc). Das Produkt wurde als klares Öl erhalten. Ausbeute: 30 %. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.75 (s, 6 H), 2.60 (s, 2 H), 2.00 - 2.35 ppm (m, 3 H).

(3) Ligand für V₆SPh (Herstellung Ligand für [V₆O₁₃((OCH₂)₃CCH₂SC₆H₅)₂]²⁻, (1))

Der Ligand wurde über eine andere Syntheseroute bereits beschrieben: Cheymol et al., Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, 1965, Vol. 260, Seite 2836.

4-(Hydroxymethyl)-1-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]oxetan (siehe T. J. Dunn, W. L. Neumann, M. M. Rogic and S. R. Woulfe, J. Org. Chem., 1990, 55, 6368–6373.) (4,00 g, 25,0 mmol) wurde in wasserfreiem DCM (100 ml) gelöst und unter Intergasatmosphäre mit Triethylamin (NEt₃) (7,27 ml, 5,31 g, 52,5 mmol) versetzt und in die auf 0 °C gekühlte Lösung wurde über 20 min hinweg Mesylchlorid (2,13 ml, 3,15 g, 27,5 mmol) zugetropft und für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in eine wässrige gesättigte NaHCO₃-Lösung überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung sowie Brine gewaschen und über MgSO₄

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ohne weitere Aufreinigung fortgefahren. Ausbeute: 92 %. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.02 (s, 6H), 3.98 (s, 2H), 3.03 (s, 3H), 1.45 ppm (s, 3H). Unter Inertgasatmosphäre bei 0 °C wurde Natriumhydrid (0,141 g, 5,9 mmol) in wasserfreiem N,N-Dimethylformamid (10 mL) suspendiert und Thiophenol (0,69 g, 6.3 mmol) wurde langsam unter starkem Rühren über 15 min hinweg zugetropft. Die Suspension wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, erneut auf 0 °C gekühlt, (1-Methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan-4-yl)methylmethanesulfonat (1,00 g, 4.2 mmol) in DMF (10 mL) wurden langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach der Zugabe von H_2O wurde die wässrige Phase zweimal mit EtOAc extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und Brine gewaschen und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der leicht-gelbliche Feststoff wurde in ca. 10 mL MeOH gelöst, mit 2 M wässriger HCl (10 mL) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung in den basischen Bereich angehoben, für ca. weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt und dreimal mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit zweimal mit Brine gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Eine weitergehende Aufreinigung kann mittels Säulenchromatographie (Silikagel, EtOAc/Pentan) erfolgen. Ausbeute: 81 %. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.36 – 7.26 (m, 4H), 7.17 – 7.12 (m, 1H), 4.43 (t, J = 5.2 Hz, 3H), 3.40 (d, J = 5.2 Hz, 6H), 2.99 ppm (s, 2H).

(4) Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Polyoxovanadate ausgehend von den vorstehend beschriebenen Liganden

Präkursor $(\text{nBu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (1,680 g, 1,0 mmol) und der entsprechende Ligand (3,0 mmol) wurden in 100 mL Acetonitril (MeCN) für 20 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in wenig Dichlormethan (DCM) aufgenommen und säulenchromatographisch aufgereinigt (Silikagel, DCM zu $\text{DCM}:\text{MeCN}$ 2:1 oder 3:1). Der erhaltene, rot-braune Feststoff wurde zweifach mit Diethylether (Et_2O) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Einkristalline orange-rote Plättchen/Blöcke des entsprechenden Hexavanadats konnten durch Et_2O -Diffusion in eine MeCN/DCM (1:1 v/v)-Lösung erhalten werden.



Ausbeute: 76 % $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 4.89 (s, 12H), 3.22 – 3.14 (m, 16H), 2.45 (s, 4H), 2.06 (s, 6H), 1.62 – 1.53 (m, 16H), 1.37 – 1.27 (m, 16H), 0.93 ppm (t, J = 7.3 Hz,

24H). 51V-NMR (105 MHz, DMSO-d₆): δ = -495.60 ppm. ESI-MS (pos., MeCN): m/z = 1566.538 ([M+TBA]⁺).



Ausbeute: 70 %. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.40 – 7.34 (m, 4H), 7.30 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 7.21 – 7.15 (m, 4H), 4.90 (s, 12H), 3.21 – 3.09 (m, 16H), 2.97 (s, 4H), 1.63 – 1.49 (m, 16H), 1.30 (h, J = 7.4 Hz, 16H), 0.93 ppm (t, J = 7.3 Hz, 24H). 51V-NMR (105 MHz): δ = -496.40 ppm. ESI-MS (pos., MeCN): m/z = 1690.562 ([M+TBA]⁺).

(5) Weitere Synthesen von Polyoxovanadaten

Analog wurden die Liganden für die Formeln (3) bis (8) gemäß den nachstehenden Synthesen hergestellt:



Ligandenherstellung für $[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3\}_2]^{2-}$ (3):

Der Ligand wurde analog zu dem Ligand für die Verbindung der Formel (1) oben aus 3-(Methylthio)butyraldehyd hergestellt.

Ausbeute: 28 %. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.93 – 3.75 (m, 6H), 2.90 (q, J = 7.1 Hz, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.33 ppm (d, J = 7.1 Hz, 3H).

Ligandenherstellung für $[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]^{2-}$ (4):

Der Ligand wurde analog zu dem Ligand für die Verbindung der Formel (2) oben aus Propanthiol hergestellt.

Ausbeute: 43 %. ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 4.29 (t, J = 5.1 Hz, 3H), 3.33 (d, J = 5.1 Hz, 6H), 2.47 (s, 2H), 2.47 – 2.43 (m, 2H), 1.57 – 1.44 (m, 2H), 0.91 ppm (t, J = 7.3 Hz, 3H).

Ligandenherstellung für $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{SC}_5\text{H}_9)_2]^{2-}$ (5):

- 5 Der Ligand wurde analog zu dem Ligand für die Verbindung der Formel (2) oben aus Cyclopentanthiol dargestellt.

Ausbeute: 87 % ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 4.29 (t, J = 5.2 Hz, 3H), 3.33 (d, J = 5.2 Hz, 6H), 3.06 (p, J = 6.9 Hz, 1H), 1.97 – 1.85 (m, 2H), 1.70 – 1.57 (m, 2H), 1.57 – 1.34 (m, 4H) ppm.

Ligandenherstellung für $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{SC}_{10}\text{H}_7)_2]^{2-}$ (6):

- 10 Der Ligand wurde analog zu dem Ligand für die Verbindung der Formel (2) oben aus 2-Thionaphthol hergestellt.

Ausbeute: 94%. ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.91 – 7.78 (m, 4H), 7.56 – 7.39 (m, 3H), 4.47 (t, J = 5.2 Hz, 3H), 3.45 (d, J = 5.2 Hz, 6H), 3.11 ppm (s, 2H).

Ligandenherstellung für $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{SCF}_3)_2]^{2-}$ (7):

- 15 Der Ligand wurde analog zu dem Ligand für die Verbindung (2) oben aus NaSCF_3 (siehe G. Yin et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6809.) hergestellt.

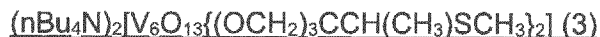
Ausbeute: 37 %. ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 4.58 (t, J = 5.1 Hz, 3H), 3.35 (d, J = 5.1 Hz, 6H), 2.97 ppm (s, 2H).

Ligandenherstellung für $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{CNHCOPhSMe})_2]^{2-}$ (8):

- 20 Tris(hydroxymethyl)aminomethan (0,66 g, 5,5 mmol), 4-(Methylthio)benzoesäuremethylester (1,00 g, 5,5 mmol) und K_2CO_3 (1,52 g, 11,0 mmol) in 15 mL DMF werden unter Intergasatmosphäre für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und säulenchromatographisch (Silikagel, DCM hin zu DCM/MeOH 2:1) aufgereinigt. Ausbeute: 49 %. ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400MHz): δ = 7.72 - 7.80 (m, 2 H), 7.29 - 7.34 (m, 2 H), 7.26 - 7.29 (s, 1 H), 4.81 (t, J =5.9 Hz, 3 H), 3.68 (d, J =5.8 Hz, 6 H), 2.51 ppm (s, 3 H).
- 25

Ausgehend von diesen Liganden erfolgte die Synthese der konkreten Polyoxovanadaten analog dem oben unter Ziffer (4) beschriebenen Verfahren.

Die Komplexe werden in den nachstehend angegebenen Ausbeuten erhalten und sind wie folgt charakterisiert:

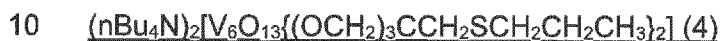


Ausbeute: 45 %.

- 5 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 5.04 (dd, J = 41.9, 10.6 Hz, 10H), 4.89 (s, 2H), 3.27 – 3.12 (m, 16H), 2.68 (q, J = 6.7 Hz, 2H), 2.07 (s, 6H), 1.58 (m, 16H), 1.32 (q, J = 7.2 Hz, 16H), 1.25 (d, J = 7.1 Hz, 6H), 0.94 ppm (t, J = 7.2 Hz, 24H).

^{51}V -NMR (105 MHz, DMSO- d_6): δ = -496.15 ppm.

ESI-MS (pos., MeCN): m/z = 1594.566 (1594.569, $[M+TBA]^+$).

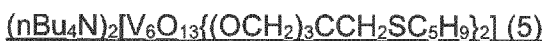


Ausbeute: 46 %.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 4.89 (s, 12H), 3.20 – 3.13 (m, 16H), 2.47 – 2.44 (m, 4H), 1.64 – 1.44 (m, 20H), 1.38 – 1.25 (m, 16H), 0.94 (t, J = 7.3 Hz, 24H), 0.91 ppm (t, J = 7.3 Hz, 6H).

- 15 ^{51}V -NMR (105 MHz): δ = -495.09 ppm.

ESI-MS (pos., MeCN): m/z = 1622.599 (1622.600, $[M+TBA]^+$).

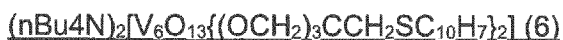


Ausbeute: 52 %.

- 20 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 4.90 (s, 12H), 3.25 – 3.13 (m, 16H), 3.08 – 2.98 (m, 2H), 2.48 (s, 4H), 2.03 – 1.85 (m, 16H), 1.70 – 1.23 (m, 32H), 0.95 ppm (t, J = 7.3 Hz, 24H).

^{51}V -NMR (105 MHz): δ = -495.04 ppm.

ESI-MS (pos., MeCN): m/z = 1674.628 (1674.631, $[M+TBA]^+$).



Ausbeute: 69 %.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.90 – 7.79 (m, 8H), 7.53 – 7.42 (m, 6H), 4.97 (s, 12H), 3.20 – 3.05 (m, 16H), 3.11 (s, 4H), 1.65 – 1.51 (m, 16H), 1.38 – 1.25 (m, 16H), 0.94 ppm (t, J = 7.3 Hz, 24H).

^{51}V -NMR (105 MHz): δ = -495.09 ppm.

5 ESI-MS (pos., MeCN): m/z = 1790.596 (1790.600, $[\text{M}+\text{TBA}]^+$).

$(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{SCF}_3\}_2]$ (7)

Ausbeute: 60 %.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 4.90 (s, 12H), 3.21 – 3.11 (m, 16H), 3.04 (s, 4H), 1.62 – 1.52 (m, 16H), 1.36 – 1.23 (m, 16H), 0.93 ppm (t, J = 7.3 Hz, 24H).

10 ^{51}V -NMR (105 MHz, DMSO- d_6): δ = -497.35 ppm.

ESI-MS (pos., MeCN): m/z = 1674.484 (1674.481, $[\text{M}+\text{TBA}]^+$).

$(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHCO-4-C}_6\text{H}_4(\text{SMe})\}_2]$ (8)

Ausbeute: 31 %.

15 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): δ = 7.73 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.29 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 6.38 (s, 2H), 5.41 (s, 12H), 3.22 – 3.06 (m, 16H), 2.52 (s, 16H), 1.65 (q, J = 11.8, 9.6 Hz, 16H), 1.40 (h, J = 7.3 Hz, 16H), 1.00 (t, J = 7.3 Hz, 24H) ppm.

^{51}V -NMR (105 MHz, CD_3CN): δ = -497.34 ppm.

ESI-MS (pos., MeCN): m/z = 1776.573 (1776.580, $[\text{M}+\text{TBA}]^+$).

(6) Substrate

20 Für die Aufbringung der POV-Moleküle wurden sowohl Au(111)-Kristalle (kommerziell erhältlich von Mateck) als auch selbst hergestellte Goldfilme auf Mica-Plättchen (kommerziell erhältlich von Plano GmbH, Glimmer ULTRACLEAN) verwendet. In beiden Fällen wurde das gleiche Verhalten der Moleküle auf der Oberfläche beobachtet.

25 Die Einkristalle wurden klassisch im Vakuum durch wiederholte Zyklen von Argon-Ionenbeschuss (2-4 μA Sputterstrom, 2×10^{-5} mbar p(Ar), Raumtemperatur) und anschließen-

dem Erwärmen der Oberfläche auf ca. 700 °C präpariert, bis im STM keine groben Verunreinigungen mehr zu erkennen waren.

Die Experimente wurden auf selbst erstellten Goldfilmen durchgeführt. Diese weisen die gleichen Oberflächencharakteristika wie die einkristalline Au(111)-Oberfläche auf. Die Filme werden über einen Zwei-Stufen-Prozess auf Mica ($\text{KAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$) durch Elektronenstrahlverdampfung im Ultrahochvakuum (Basisdruck ca. 8×10^{-8} mbar) erzeugt. Der exakte Prozess umfasst folgende Stufen und wurde in leicht abgewandelter Form bereits publiziert (B. Lüssem et al., Applied Surface Science 249 (2005) 197-202):

- 1) Entfernen der obersten Schichten der Mica-Proben mittels Klebeband im Reinraum
- 2) Erwärmen der Mica-Plättchen auf 590°C für 6 Stunden
- 3) Weiteres Erwärmen auf 610°C für 30 Minuten
- 4) 150 nm Golddeposition bei einer Rate von 5 nm/s
- 5) 50 nm Golddeposition bei einer reduzierten Rate von 0,05 nm/s
- 6) Weiteres Halten der Temperatur auf 610°C für 1 Stunde
- 7) Gleichmäßiges Abkühlen der fertigen Schichten auf Raumtemperatur über einen Zeitraum von 3 Stunden

Die Lagerung der Au-Mica-Proben erfolgt in Cyclohexan.

(7) Probenpräparation

- Die Abscheidung einzelner POV-Moleküle auf den Goldsubstraten für die Schaltexperimente erfolgt durch Auftropfen einer POV-haltigen Acetonitril-Lösung mit einer Konzentration von $7,5 \times 10^{-3}$ mM. Dadurch erhält man eine ausreichend niedrige Oberflächenbedeckung, um gezielt einzelne, isolierte Moleküle mit der STM-Spitze charakterisieren und modifizieren zu können. Für das Ansetzen der Lösung wird die entsprechende Menge des POV abgewogen und in wasserfreiem Acetonitril mittels Ultraschallbad aufgelöst, bis kein sichtbarer Rückstand mehr zu finden ist. Nach dem Auftropfen von ca. 1-2 µL Lösung wird die fertige Probe unmittelbar ins Vakuum transferiert, um die Kontamination der Oberfläche durch Atmosphäreninflüsse so gering wie möglich zu halten.

(8) Durchführung der Schaltexperimente

Um Änderungen der Redox-Eigenschaften einzelner POV-Moleküle nachweisen zu können, wird auf ein Modellsystem zurückgegriffen, bei dem die Spitze eines Rastertunnelmikroskops als Top-Elektrode und das elektrische leitfähige Substrat als Bottom-Elektrode fungieren. Auf diese Weise wird eine resistive Speicherzelle simuliert, in welcher das POV die Rolle des schaltenden Elements übernimmt. Diese Schaltexperimente wurden in einem VT-SPM von Scienta Omicron unter Ultrahochvakuum-Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Basisdruck während der Experimente lag bei 1×10^{-9} mbar. Nach dem Einschleusen der Proben wird zunächst die Qualität der Probenoberfläche und der STM-Spitze durch verschiedene Oberflächenscans im Konstanten-Strom-Modus bei einer Biasspannung von +1V (relativ zur Probe) und einem Tunnelstrom-Setpoint von 100 pA überprüft. Nachdem dabei ein geeignetes Einzelmolekül detektiert worden ist, wird die Spitze in einem IV-Experiment über dem Molekül positioniert, die Feedback-Loop deaktiviert und eine Strom-Spannungskennlinie im Bereich von 0 bis ca. 2 V aufgenommen. Sprunghafte Änderungen in der Kennlinie kennzeichnen hierbei den Übergang in verschiedene Redox-Stufen des POV-Moleküls auf der Oberfläche.

Ansprüche

1. Resistive Speicherzellen, die durch den folgenden allgemeinen Aufbau gekennzeichnet ist:

i. eine erste Elektrode;

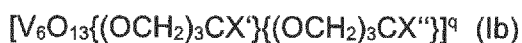
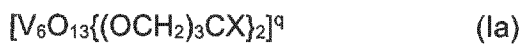
ii. eine zweite Elektrode; und

iii. mindestens ein Polyoxovanadat als diskretes Molekül (= Einzelmolekül), welches zwischen der ersten und der zweiten Elektrode angeordnet und auf der ersten Elektrode adsorbiert ist,

wobei das Polyoxovanadat als diskretes Molekül (= Einzelmolekül) zwischen der ersten und zweiten Elektrode nur ein- oder zweidimensional in einer Ebene angeordnet ist.

2. Resistive Speicherzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyoxovanadat ausgewählt wird aus einer Gruppe, bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih):

(a) Tris(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (Ia), (Ib) oder (Ic)



wobei

X' ungleich X'' ist;

q = 0 bis -8 ist;

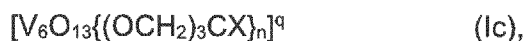
X, X' und X'' ausgewählt sind aus den Gruppen, bestehend aus:

(1) -NR¹R², wobei R¹ und R², gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H, C₆H₅, CH₂C₆H₅, C_nH_m (mit n = 1 bis 25, m = 1 bis 51 und m > n), C₅H₄N, CH₂C₅H₄N, CH₂C₆H₄Br, CH₂C₆H₄I, CH₂C₆H₄Cl, CH₂C₆H₄F, CH₂CCH, CH₂CHCH₂, CH₂C₁₄H₉, CH₂C₁₀H₇, CH₂C₁₀H₆Br, CH₂C₁₀H₅Br₂, CH₂C₁₀H₆Cl und CH₂C₁₀H₆F;

(2) -NHR, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $\text{COC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$, $\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SR}^3$ (wobei R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-\text{C}_n\text{H}_m$ (mit $n = 1$ bis 10, $m = 1$ bis 21 und $m > n$), CF_3 , COC_nH_m (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), $\text{COC}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{COC}_4\text{H}_3\text{S}$ und $\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2$;

(3) $-\text{C}_n\text{H}_m$ (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), $(\text{CH}_2)_{n1}\text{SR}^4$ (mit $n1 = 1$ bis 5 und $\text{R}^4 = \text{C}_n\text{H}_m$ (mit $n = 1$ bis 14, $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15), $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_2\text{CH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15), CF_3 , $\text{CH}_2\text{NC}_{60}$, CH_2N_3 , CH_2F , CH_2Cl , CH_2Br und CH_2I ; und

(4) $-\text{CH}_2\text{OR}^5$, wobei R^5 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H , CH_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, C_6H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, CH_2CHCH_2 , CH_2CCH , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$, $\text{COC}_4\text{H}_3\text{S}$, $\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (mit $n = 0$ bis 5), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOOC}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCOOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$, $(\text{CH}_2)_n\text{C}_{15}\text{H}_{11}$ (mit $n = 0$ bis 4), $\text{CH}_2\text{C}_{14}\text{H}_9$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$, C_{10}H_7 , $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{C}_n\text{H}_m$ (mit $n = 1$ bis 14, $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{OOH}$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15), $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_2\text{CH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15) und $\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{60}$;



wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 , CH_2CH_3 , und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

$n = 3$ oder 4 ist; und

$q = 0$ bis -8 ist;

(b) mono(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (Id)



wobei

t gleich 1 bis 12 und q gleich +4 bis -8 ist; und

X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH₃ und CH₂CH₃;

5 (c) Tris(alkoxo)/Mono(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (Ie)



wobei

t = 0 bis 12 ist;

q gleich +4 bis -8 ist;

10 z gleich 0 bis 4 ist;

3z+t≤12 ist; und

X ausgewählt ist aus den Gruppen, bestehend aus:

15 (1) -NR¹R², wobei R¹ und R², gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H, C₆H₅, CH₂C₆H₅, C_nH_m (mit n = 1 bis 25, m = 1 bis 51 und m > n), C₅H₄N, CH₂C₅H₄N, CH₂C₆H₄Br, CH₂C₆H₄I, CH₂C₆H₄Cl, CH₂C₆H₄F, CH₂CCH, CH₂CHCH₂, CH₂C₁₄H₉, CH₂C₁₀H₇, CH₂C₁₀H₆Br, CH₂C₁₀H₅Br₂, CH₂C₁₀H₆Cl und CH₂C₁₀H₆F;

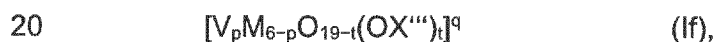
20 (2) -NHR, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus COC₆H₄SCH₃, COCH₂C₆H₄SR³ (wobei R³ ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -C_nH_m (mit n = 1 bis 10, m = 1 bis 21 und m > n), CF₃, COC_nH_m (mit n = 1 bis 25, m = 1 bis 51 und m > n), COC₅H₄N, CH₂C₅H₄N, CH₂C₆H₅, COC₄H₃S und CO(CH₂)₄C₃H₅S₂;

25 (3) -C_nH_m (mit n = 1 bis 25, m = 1 bis 51 und m > n), (CH₂)_{n1}SR⁴ (mit n₁ = 1 bis 5 und R⁴ = C_nH_m (mit n = 1 bis 14, m = 1 bis 29 und m > n), (CH₂)_nSCOCH₃ (mit n = 1 bis 15), (CH₂)_nSCOCH₂CH₃ (mit n = 1 bis 15), CF₃, CH₂NC₆₀, CH₂N₃, CH₂F, CH₂Cl, CH₂Br und CH₂I; und

- (4) $-\text{CH}_2\text{OR}^5$, wobei R^5 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, CH_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, C_6H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, CH_2CHCH_2 , CH_2CCH , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$, $\text{COC}_4\text{H}_3\text{S}$, $\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (mit $n = 0$ - bis 5), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOOC}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCOOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$, $(\text{CH}_2)_n\text{C}_{15}\text{H}_{11}$ (mit $n = 0$ bis 4), $\text{CH}_2\text{C}_{14}\text{H}_9$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$, C_{10}H_7 , $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{C}_n\text{H}_m$ (mit $n = 1$ bis 14, $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{OOH}$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15), $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_2\text{CH}_3$ (mit $n = 1$ bis 15) und $\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{60}$;

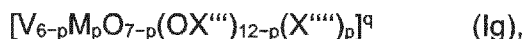
X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

(d) heterometallische Lindqvist-Polyoxometallate mit Mono(alkoxo)-Liganden der allgemeinen Formel (If) und (Ig)



wobei

M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Mo und W;



wobei

25 X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3

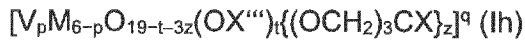
mit M gleich Fe bei X'''' gleich Cl, Br, SO_3CF_3 oder

mit M = Ti, Zr, Hf bei $\text{X}'''' = \text{OX}'''$,

wobei X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

p gleich 1 bis 5 und t gleich 1 bis 12 und q = +4 bis -8;

(e) heterometallische Lindqvist-Polyoxometallate mit Mono(alkoxo)+Tris(alkoxo)-Liganden der allgemeinen Formel (Ih)



5 mit M gleich Mo oder W;

X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH₃ und CH₂CH₃;

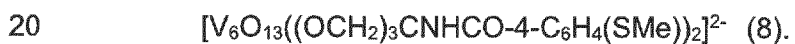
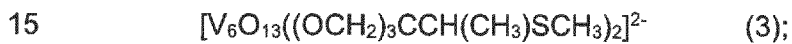
p gleich 1 bis 5;

t gleich 1 bis 12;

z gleich 1 bis 4; und

10 q gleich +4 bis -8.

3. Resistive Speicherzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyoxovanadat um eine Verbindung der Formeln (1) bis (8) handelt:



4. Verfahren zur Herstellung einer resistiven Speicherzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch die Bereitstellung von

i. einer erste Elektrode;

- ii. einer zweite Elektrode; und
- iii. mindestens einem Polyoxovanadat als diskretes Molekül (= Einzelmolekül), welches zwischen der ersten und der zweiten Elektrode angeordnet und auf der ersten Elektrode adsorbiert ist,

5 wobei das Polyoxovanadat als diskretes Molekül (= Einzelmolekül) zwischen der ersten und zweiten Elektrode nur ein- oder zweidimensional in einer Ebene angeordnet ist und

das Polyoxovanadat in der Form einer Lösung mit einer Konzentration von 1×10^{-3} bis 20×10^{-3} mM auf die erste Elektrode aufgetragen wird.

10 5. Verwendung einer resistiven Speicherzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in neuromorphen Computersystemen.

6. Polyoxovandat der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ih):

(a) Tris(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (Ia), (Ib) oder (Ic)

15 $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CX\}_2]^q$ (Ia)

$[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CX'\}\{(OCH_2)_3CX''\}]^q$ (Ib)

wobei

X' ungleich X'' ist;

$q = 0$ bis -8 ist;

20 X , X' und X'' ausgewählt sind aus den Gruppen, bestehend aus:

(1) $-NR^1R^2$, wobei R^1 und R^2 , gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H, C_6H_5 , $CH_2C_6H_5$, C_nH_m (mit $n = 1$ bis 25, $m = 1$ bis 51 und $m > n$), C_5H_4N , $CH_2C_5H_4N$, $CH_2C_6H_4Br$, $CH_2C_6H_4I$, $CH_2C_6H_4Cl$, $CH_2C_6H_4F$, CH_2CCH , CH_2CHCH_2 , $CH_2C_{14}H_9$, $CH_2C_{10}H_7$, $CH_2C_{10}H_6Br$, $CH_2C_{10}H_5Br_2$, $CH_2C_{10}H_6Cl$ und $CH_2C_{10}H_6F$;

25

(2) $-NHR$, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $COC_6H_4SCH_3$, $COCH_2C_6H_4SR^3$ (wobei R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe,

bestehend aus $-C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 10 , $m = 1$ bis 21 und $m > n$), CF_3 , COC_nH_m (mit $n = 1$ bis 25 , $m = 1$ bis 51 und $m > n$), COC_5H_4N , $CH_2C_5H_4N$, $CH_2C_6H_5$, COC_4H_3S und $CO(CH_2)_4C_3H_5S_2$;

(3) $-C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 25 , $m = 1$ bis 51 und $m > n$), $(CH_2)_{n1}SR^4$ (mit $n1 = 1$ bis 5 und $R^4 = C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 14 , $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $(CH_2)_nSCOCH_3$ (mit $n = 1$ bis 15), $(CH_2)_nSCOCH_2CH_3$ (mit $n = 1$ bis 15), CF_3 , CH_2NC_{60} , CH_2N_3 , CH_2F , CH_2Cl , CH_2Br und CH_2I ; und

(4) $-CH_2OR^5$, wobei R^5 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H , CH_3 , CH_2CH_3 , $CH_2CH_2CH_3$, C_6H_5 , $CH_2C_6H_5$, $CH_2C_5H_4N$, CH_2CHCH_2 , CH_2CCH , $CH_2C_6H_4Br$, $CH_2C_6H_4Cl$, $CH_2C_6H_4F$, $CH_2C_6H_4I$, COC_4H_3S , $CO(CH_2)_4C_3H_5S_2$, $CH_2C_6H_4CHCHCOO(CH_2)_nCH_3$ (mit $n = 0$ bis 5), $CH_2C_6H_4CHCHCOOC(CH_3)_3$, $CH_2C_6H_4CHCHCOOCH_2C_6H_5$, $CH_2C_6H_4CHCHCON(CH_3)_2$, $CH_2C_6H_4CHCHC_6H_5$, $CH_2C_6H_4CHCHC_6H_4OCH_3$, $CH_2C_6H_4CHCHC_6H_4C_6H_5$, $CH_2C_6H_4CHCHC_{10}H_7$, $CH_2C_6H_4C(CH_3)CHCOOCH_3$, $CH_2C_6H_4CHCHCH_2OC_4H_9$, $(CH_2)_nC_{15}H_{11}$ (mit $n = 0$ bis 4), $CH_2C_{14}H_9$, $CH_2C_{10}H_7$, $CH_2C_{10}H_6Br$, $CH_2C_{10}H_5Br_2$, $CH_2C_{10}H_6Cl$, $CH_2C_{10}H_6F$, $C_{10}H_7$, $C_{10}H_6F$, $C_{10}H_6Cl$, $C_{10}H_6Br$, $C_{10}H_5Br_2$, $CH_2CCHN_3C_nH_m$ (mit $n = 1$ bis 14 , $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $CH_2CCHN_3C_6H_5$, $CH_2CCHN_3CH_2C_6H_5$, $CH_2CCHN_3CH_2C_5H_4N$, $CH_2CCHN_3CH_2COOCH_2CH_3$, $CH_2CCHN_3(CH_2)_3SCH_3$, $CH_2CCHN_3CH_2C_6H_4SCH_3$, $CH_2CCHN_3CH_2CH_2OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$ und $CH_2CCHN_3CH_2OOH$, $CH_2CCHN_3CH_2CH_2OH$, $(CH_2)_nSCOCH_3$ (mit $n=1$ bis 15), $(CH_2)_nSCOCH_2CH_3$ (mit $n=1$ bis 15), $CO(CH_2)_3C(C_6H_5)C_{60}$; und

$[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CX\}_n]^q$ (Ic),

wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 , CH_2CH_3 , und $C(CH_3)_3$;

$n = 3$ oder 4 ist; und

$q = 0$ bis -8 ist;

(b) mono(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (Id)

$[V_6O_{19-t}(OX^{''''})_t]^q$ (Id),

wobei

t gleich 1 bis 12 und q gleich +4 bis -8 ist; und

X^{'''} ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH₃ und CH₂CH₃;

(c) Tris(alkoxo)/Mono(alkoxo)-terminierte Hexavanadate der allgemeinen Formel (Ie)



wobei

t = 0 bis 12 ist;

q gleich +4 bis -8 ist;

z gleich 1 bis 4 ist;

10 $3z+t \leq 12$ ist; und;

X ausgewählt ist aus den Gruppen, bestehend aus:

15 (1) -NR¹R², wobei R¹ und R², gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H, C₆H₅, CH₂C₆H₅, C_nH_m (mit n = 1 bis 25, m = 1 bis 51 und m > n), C₅H₄N, CH₂C₅H₄N, CH₂C₆H₄Br, CH₂C₆H₄I, CH₂C₆H₄Cl, CH₂C₆H₄F, CH₂CCH, CH₂CHCH₂, CH₂C₁₄H₉, CH₂C₁₀H₇, CH₂C₁₀H₆Br, CH₂C₁₀H₅Br₂, CH₂C₁₀H₆Cl und CH₂C₁₀H₆F;

20 (2) -NHR, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus COC₆H₄SCH₃, COCH₂C₆H₄SR³ (wobei R³ ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -C_nH_m (mit n = 1 bis 10, m = 1 bis 21 und m > n), CF₃, COC_nH_m (mit n = 1 bis 25, m = 1 bis 51 und m > n), COC₅H₄N, CH₂C₅H₄N, CH₂C₆H₅, COC₄H₃S und CO(CH₂)₄C₃H₅S₂;

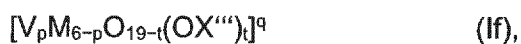
25 (3) -C_nH_m (mit n = 1 bis 25, m = 1 bis 51 und m > n), (CH₂)_{n1}SR⁴ (mit n1 = 1 bis 5 und R⁴ = C_nH_m (mit n = 1 bis 14, m = 1 bis 29 und m > n), (CH₂)_nSCOCH₃ (mit n = 1 bis 15), (CH₂)_nSCOCH₂CH₃ (mit n = 1 bis 15), CF₃, CH₂NC₆₀, CH₂N₃, CH₂F, CH₂Cl, CH₂Br und CH₂I; und

(4) -CH₂OR⁵, wobei R⁵ ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, C₆H₅, CH₂C₆H₅, CH₂C₅H₄N, CH₂CHCH₂, CH₂CCH,

$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$, $\text{COC}_4\text{H}_3\text{S}$,
 $\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (mit $n = 0$ - bis 5),
 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOOC}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCOOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHC}_{10}\text{H}_7$,
 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCOOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$, $(\text{CH}_2)_n\text{C}_{15}\text{H}_{11}$ (mit
 $n = 0$ bis 4), $\text{CH}_2\text{C}_{14}\text{H}_9$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$,
 $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$, C_{10}H_7 , $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{C}_n\text{H}_m$
(mit $n = 1$ bis 14 , $m = 1$ bis 29 und $m > n$), $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{C}_6\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{CCHN}_3(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{OOH}$,
 $\text{CH}_2\text{CCHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_3$ (mit $n=1$ bis 15),
 $(\text{CH}_2)_n\text{SCOCH}_2\text{CH}_3$ (mit $n=1$ bis 15), $\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{60}$; und

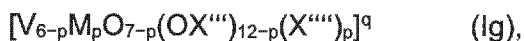
15 X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

(d) heterometallische Lindqvist-Polyoxometallate mit Mono(alkoxo)-Liganden der allgemeinen Formel (If) und (Ig)



wobei

20 M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Mo und W ;



wobei

X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3

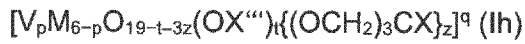
mit M gleich Fe bei X''' gleich Cl , Br , SO_3CF_3 oder

25 mit $\text{M} = \text{Ti}$, Zr , Hf bei $\text{X}''' = \text{OX}'''$,

wobei X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

p gleich 1 bis 5 und t gleich 1 bis 12 und $q = +4$ bis -8 ;

(e) heterometallische Lindqvist-Polyoxometallate mit Mono(alkoxo)+Tris(alkoxo)-Liganden der allgemeinen Formel (Ih)



mit M gleich Mo oder W;

5 X''' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus CH_3 und CH_2CH_3 ;

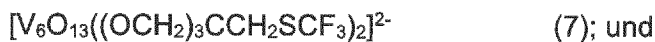
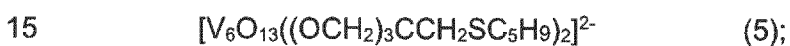
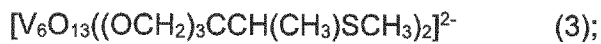
p gleich 1 bis 5;

t gleich 1 bis 12;

z gleich 1 bis 4; und

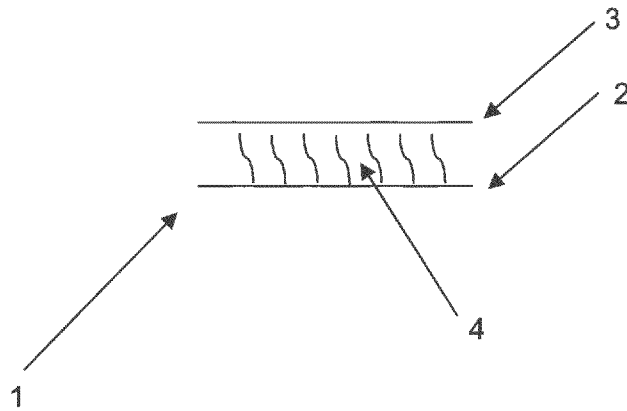
q gleich +4 bis -8.

10 7. Polyoxovanadate nach Anspruch 6 der Formeln (1) bis (8):



8. Verwendung von Polyoxovanadaten nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von
20 resistiven Speicherzellen.

9. Verwendung nach Anspruch 8 zur Herstellung von resistiven Speicherzellen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

ZeichnungenAbbildung 1:Abbildung 2: