

Multiferroische Materialien aus Metall-organischen Gerüsten (MOFs)

Guillaume Rogez, Nathalie Viart und Marc Drillon*

Festphasenstrukturen · Magnetische Eigenschaften ·
Metall-organische Gerüste · Multiferroische
Verbindungen · Wasserstoffbrücken

Die Verwirklichung immer kleinerer schaltbarer Bauelemente ist eine der schwierigsten Aufgaben in der Nanoelektronik; folglich wurde den multifunktionalen Materialien in den letzten Jahren besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Einen hohen Stellenwert hatten dabei multiferroische Verbindungen, die magnetische und elektrische Eigenschaften haben. Die Beobachtung einer Kombination von schwachem Ferromagnetismus und antiferroelektrischer Ordnung in Metall-organischen Gerüsten (MOFs) durch Jain et al. weist einen neuen Weg zu multiferroischen Systemen, der sich deutlich von den bisher bekannten unterscheidet.^[1]

Von den elektrischen, magnetischen und elastischen Ordnungen koexistieren mindestens zwei in multiferroischen Materialien. Die interessanteste Kombination ist die aus elektrischer und magnetischer Ordnung, für die vielversprechende Anwendungen, besonders auf dem Gebiet der Spintronik, denkbar sind.^[2] Klar unterschieden werden muss zwischen Systemen, die unabhängige elektrische und magnetische Ordnungen zeigen, und solchen, die eine magnetoelektrische Kopplung aufweisen, von denen beide äußerst interessante Einsatzmöglichkeiten eröffnen. Für das erste System ist eine Anwendung als Vier-Zustands-Speicher denkbar.^[3] Größere Erwartungen bestehen für magnetoelektrische Verbindungen, da sie eine neue Art der Kontrolle der Magnetisierung durch ein elektrisches Feld in spintronischen Bauelementen ermöglichen.^[4]

Das Hauptproblem ist derzeit, Beispiele für multiferroische/magnetoelektrische Materialien zu finden. Eine Möglichkeit ist natürlich die Kombination der Eigenschaften von zwei separaten Materialien, von denen eines ferromagnetisch und das andere ferroelektrisch ist, in einem nanostrukturierten Kompositmaterial.^[5] Die Kopplung zwischen beiden Eigenschaften, die ihre gegenseitige Kontrolle ermöglicht, wird normalerweise indirekt durch Dehnung mithilfe von Magneto- und Elektrostriktion ausgeführt, was zu langsamem Schaltverhalten und Ermüdungserscheinungen führt. Daher sind intrinsisch multiferroische Materialien wünschenswert,

obwohl (wie bereits von Jain et al. erwähnt) elektrische und magnetische Ordnungen einander tendenziell ausschließen. Tatsächlich wird durch d-Elektronen von Übergangsmetallionen, die Voraussetzung für die Stabilisierung des Ferromagnetismus sind, die Hybridisierung mit den p-Orbitalen der umgebenden Sauerstoffanionen und damit die für die Etablierung einer ferroelektrischen Ordnung erforderliche Verschiebung der Kationen verhindert.^[6]

Die seltenen intrinsisch multiferroischen Materialien werden allgemein entsprechend dem Mechanismus für die Ferroelektrizität eingeteilt: In eigentlichen Ferroelektrika scheint die spontane Polarisierung selbst der Ordnungsparameter zu sein, während diese in uneigentlichen Ferroelektrika nur sekundär in einem Phasenübergang auftritt, der durch einen anderen Ordnungsparameter bestimmt wird.^[7] Für die erste Gruppe werden die magnetischen und elektrischen Ordnungen gewöhnlich infolge bestimmter Kationen erhalten, und die magnetoelektrische Kopplung ist allgemein schwach. Die prototypische Verbindung ist BiFeO₃ (BFO), in dem 3d-Elektronen der Eisen(III)-Kationen für die Magnetisierung verantwortlich sind, während die Ferroelektrizität durch eine strukturelle Instabilität entsteht, die durch Hybridisierung zwischen dem Sauerstoff-2p- und dem unbesetzten Bismut-6p-Orbital verursacht wird. BFO weist bei Raumtemperatur sowohl eine antiferromagnetische Ordnung (ungünstig für Anwendungen) als auch einen ferroelektrischen Zustand auf und zeigt damit die bisher bemerkenswertesten Eigenschaften. Die Ferroelektrizität kann durch unterschiedliche Phasenübergänge verursacht werden: entweder nichtpolare Gitterverzerrungen in geometrischen Multiferroika, wie in YMnO₃, oder weitreichende Ordnung von Ladungen (LuFe₂O₄) oder Spins (TbMnO₃) in elektronischen bzw. magnetischen Ferroelektrika.

Für diesen Fall, der hauptsächlich bei Oxiden auftritt, sind derzeit einige Hybridmaterialien oder molekülbasierte Materialien bekannt. Kürzlich wurden Koordinationspolymere mit sowohl elektrischer als auch magnetischer Ordnung entwickelt. Insbesondere wurden Verbindungen mit Cyanidbrücken untersucht, da der Cyanidligand bekanntermaßen eine effiziente magnetische Kopplung zwischen Metallionen ermöglicht. Die elektrische ferroische Ordnung wird entweder durch Verwendung chiraler Liganden^[8] oder durch ein feines Gleichgewicht zwischen Leerstellen und Gitterverzerrungen begünstigt, wie für den ferroelektrischen Ferroma-

[*] Dr. G. Rogez, Prof. N. Viart, Dr. M. Drillon
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
UMR CNRS-UdS 7504
23, rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg cedex 2 (Frankreich)
Fax: (+33) 3-8810-7250
E-Mail: drillon@ipcms.u-strasbg.fr

gneten Rubidiummanganhexacyanoferrat beschrieben wurde.^[9] Es wurde auch über Cyanid-verbrückte Cluster und Ketten berichtet, in denen Ferroelektrizität zusammen mit langsamer Magnetisierungsrelaxation (Einzelmolekül- oder Einzelkettenmagnetverhalten) auftritt.^[10]

MOFs dominieren seit langem unter den Hybridmaterialien, da sie beeindruckend vielfältige Anwendungen finden, beispielsweise in den Bereichen Gasspeicherung, -austausch oder -trennung, Wirkstofftransport, Katalyse, Optik und Magnetismus.^[11] Allerdings fanden solche nanoporösen Hybridstrukturen, in denen Metallionen oder Metallcluster in einem organischen Gerüst eingebaut sind, bis kürzlich keine Beachtung für multiferroische Anwendungen.^[12] Die Reihe der Verbindungen $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{M}(\text{HCOO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$) von Jain et al. illustriert die neuesten Fortschritte bei Herstellung von Multiferroika.^[1]

Von einigen MOFs ist bekannt, dass sie (z. T. schwachen) Ferromagnetismus stabilisieren.^[13] Dies macht sie zu geeigneten Kandidaten für die Synthese von multiferroischen Materialien. Ein wesentliches Problem ist die Beobachtung eines magnetischen Moments bei relativ hoher Temperatur aufgrund der recht geringen Effizienz der organischen Brückenliganden (hauptsächlich Carboxylate und Polypyridine) bei der Vermittlung der Austauschkopplung. Dieser Nachteil lässt sich durch die Verwendung eines organischen Radikals vermeiden.^[14] Alternativ kann nach einem Kompromiss zwischen der Größe des Liganden und der Stärke der Austauschkopplung gesucht werden.^[15]

Berichte über MOFs, die eine elektrische ferroische Ordnung aufweisen, sind eher selten. Meist wird dabei ein chiraler Ligand^[16] oder ein Brückenligand genutzt, der ausreichend flexibel ist, um eine Kristallisation des Systems in einer polaren Punktgruppe zu induzieren.^[17] Vor dem Hintergrund dieser Entwicklungen scheinen MOFs ein vielversprechender Ausgangspunkt für die Kombination magnetischer und elektrischer Ordnung innerhalb einer einzigen Struktur zu sein. Cui et al. beschrieben 2006 einen porösen Ferrimagneten, $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$ ($T_N = 8.0 \text{ K}$), dessen Poren mit Ethanol gefüllt werden können, was ein ferroelektrisches Verhalten zur Folge hat.^[12] Die Anordnung der Gastmoleküle des Lösungsmittels in den Poren ist die Ursache für den ferroelektrischen Übergang bei 165 K. Die Lösungsmittelmoleküle scheinen jedoch bei Raumtemperatur aus dem multiferroischen MOF auszutreten, was zu einem Verlust der elektrischen Eigenschaften führt.

Kürzlich gingen Jain et al. einen Schritt weiter und beschrieben ein antiferroelektrisches Dimethylammoniumzinkformiat (DMAZnF), dessen elektrische Ordnung bei 160 K durch die Anordnung der Wasserstoffbrücken des Dimethylammonium-Kations (DMA^+) entsteht. Anders als das Ethanol in $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$ ist DMA^+ kein Gastmolekül, sondern Teil der Perowskit-Struktur im Zentrum des ReO_3 -Typ-Hohlraums, der durch die MO_6 -Einheiten und Formiat-Ionen gebildet wird (Abbildung 1). Damit kann angenommen werden, dass der Ursprung für die elektrische Ordnung intrinsisch ist und auch nicht vom Lösungsmittelgehalt abhängt.^[18]

Die Autoren zeigten daraufhin, dass dieses antiferroelektrische Verhalten auch bei den magnetischen Mn-, Co-,

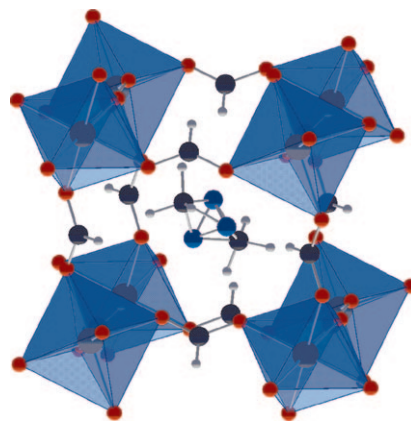


Abbildung 1. Perowskit-Struktur von DMAFeF, die die FeO_6 -Oktaeder und die DMA^+ -Kationen zeigt. N: blau, C: schwarz, H: grau, O: rot; die Stickstoffatome sind über drei Positionen fehlgeordnet. (Wiedergabe aus Lit. [1]).

Ni- und Fe-Analoga auftritt, die damit die erste Reihe multiferroischer MOFs bilden. Die nichtkollineare magnetische Ordnung, die, in Abhängigkeit vom Übergangsmetallion,^[15,19] in einem Bereich von $T_N < 8.5 \text{ K}$ bis $T_N = 35.6 \text{ K}$ auftritt, koexistiert mit der antiferroelektrischen Ordnung, die bei höherer Temperatur entsteht (170 K).^[1] Zwar wurde der für die elektrische Ordnung verantwortliche Ordnungsmechanismus der Wasserstoffbrücken bereits für das ferroelektrische Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) beschrieben, allerdings tritt er hier zum ersten Mal bei Multiferroika auf. Obwohl der antiferroelektrische Übergang einen Ordnungs-Unordnungs-Charakter zeigt (anstelle eines displaziven Charakters), können diese MOF-Multiferroika vermutlich als eigentliche Ferroelektrika wie BiFeO_3 und BiMnO_3 angesehen werden, wobei der einzige Unterschied darin besteht, dass der Übergang auf Wasserstoffbrücken und nicht auf kovalenten Bindungen beruht.

Die Untersuchung des paraelektrischen/antiferroelektrischen Übergangs mithilfe von Wärmekapazitätsbestimmungen zeigt, dass vermutlich erhebliche Schwankungen auftreten, da bei der Übergangstemperatur lediglich 10 % der erwarteten Entropie beteiligt sind. Beim Abkühlen der Probe unter die elektrische Ordnungstemperatur ist das System nur teilweise geordnet, und sein Verhalten ähnelt einem Spin-Eis in magnetischen Systemen.

Zum Schluss ist noch anzumerken, dass die magnetische Ordnungstemperatur noch immer zu niedrig ist, um direkte Anwendungen vorhersagen zu können, und der elektrische Übergang durch Anlegen eines Magnetfelds unbeeinflusst bleibt, was vermutlich auf das Fehlen einer magnetoelektrischen Kopplung schließen lässt und somit den praktischen Nutzen begrenzt. Dennoch sind MOF-basierte Verbindungen als Modelle intrinsisch multiferroischer Systeme sehr geeignet, da Ligand, Metallion und organisches Kation nahezu beliebig variiert werden können. Nun, da die Ideen formuliert sind und ihre Umsetzbarkeit diskutiert wurde, werden zweifellos bald neue Verbindungen entwickelt und angepasst

werden, um die genannten Hürden zu überwinden und die vielseitige Chemie der MOFs nutzen zu können.

Eingegangen am 25. November 2009

Online veröffentlicht am 5. Februar 2010

- [1] P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, H. D. Zhou, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13625–13627.
- [2] R. Ramesh, N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 21–29.
- [3] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 296–302.
- [4] Y.-H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S. X. Wang, R. Ramesh, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 478–482.
- [5] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Science* **2004**, *303*, 661–663.
- [6] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6694–6709.
- [7] S.-W. Cheong, M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 13–20.
- [8] H.-R. Wen, Y.-Z. Tang, C.-M. Liu, J.-L. Chen, C.-L. Yu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10177–10185.
- [9] S.-i. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, K. Hashimoto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3302–3305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3238–3241.
- [10] a) C.-F. Wang, Z.-G. Gu, X.-M. Lu, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7957–7959; b) C.-F. Wang, D.-P. Li, X. Chen, X.-M. Li, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Chem. Commun.* **2009**, 6940–6942.
- [11] a) G. Férey, A. K. Cheetham, *Science* **1999**, *283*, 1125–1126; b) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042; c) C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidyanathan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1490–1521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466–1496; d) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; e) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748–4758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670–4679.
- [12] H. Cui, Z. Wang, K. Takahashi, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15074–15075.
- [13] a) N. Guillou, C. Livage, M. Drillon, G. Férey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5472–5475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5314–5317; b) A. Demessence, A. Mesbah, M. François, G. Rogez, P. Rabu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3713–3720.
- [14] D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, K. WurSt, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 190–195.
- [15] X.-Y. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Commun.* **2008**, 281–294.
- [16] a) Q. Ye, Y.-M. Song, G.-X. Wang, K. Chen, D.-W. Fu, P. W. Hong Chan, J.-S. Zhu, S. D. Huang, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6554–6555; b) W. Zhang, R.-G. Xiong, S. D. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10468–10469.
- [17] Q. Ye, T. Hang, D.-W. Fu, G.-H. Xu, R.-G. Xiong, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3501–3503.
- [18] P. Jain, N. S. Dalal, B. H. Toby, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10450–10451.
- [19] X.-Y. Wang, L. Gan, S.-W. Zhang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4615–4625.