

Mit variablem Abstand gestapelte lineare Ketten magnetischer Ionen: ferromagnetische Ordnung mit einer Curie-Temperatur von über 20 K

Stefan Friedländer⁺, Jinxuan Liu⁺, Matt Addicoat, Petko Petkov, Nina Vankova, Robert Rüger, Agnieszka Kuc, Wei Guo, Wencai Zhou, Binit Lukose, Zhengbang Wang, Peter G. Weidler, Andreas Pöpl, Michael Ziese, Thomas Heine und Christof Wöll*

Abstract: Die magnetischen Eigenschaften Metall-organischer Gerüste (MOFs) der SURMOF-2-Serie wurden untersucht. Anders als bei Volumen-MOF-2-Kristallen, bei denen Cu^{2+} -Ionen in einer Schaufelrad-Anordnung vorliegen und antiferromagnetisch gekoppelt sind, zeigen die Carboxylatgruppen hier eine reißverschlussartige Anordnung. Eine theoretische Analyse ergibt, dass diese ungewöhnliche Kopplung der Spin- $1/2$ -Ionen innerhalb der entstehenden, eindimensionalen Ketten bei niedriger Temperatur eine ferromagnetische Phase (FM-Phase) stabilisiert. Anders als bei anderen geordneten 1D-Systemen sind zum Induzieren des Ferromagnetismus keine starken Magnetfelder erforderlich. Die Konstanten der magnetischen Kopplung zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Metallionen wurden in SQUID-Versuchen bestimmt. Sie stimmen ausgezeichnet mit den Ergebnissen von Ab-initio-DFT-Elektronenstruktur-Berechnungen überein. Die theoretischen Ergebnisse ermöglichen eine detaillierte Beschreibung des ungewöhnlichen Verhaltens dieses exotischen, aber dennoch leicht herstellbaren Materials.

Das Interesse an den magnetischen Eigenschaften supramolekularer, eindimensionaler Systeme (1D-Systeme)^[1] ist nicht nur in ihrem besonders hohen Stellenwert als Modellsysteme zur theoretischen Beschreibung von Magnetismus in eingeschränkten Geometrien begründet, sondern auch in dem gewaltigen Potenzial solcher exotischen Magnetsysteme im Hinblick auf Anwendungen in der Spintronik und der Datenspeicherung.^[2] Über die erste theoretische Beschäftigung mit in einer linearen Kette angeordneten Magneten berichtete Ising 1925.^[3] Seine Untersuchungen ergaben, dass isolierte, lineare 1D-Ketten im Grundzustand keine magnetische Ordnung aufweisen können. Dagegen zeigen theoretische Analysen in zahlreichen 2D- (und 3D-)Spin-Gittern

einen wohldefinierten Phasenübergang in einen ferromagnetischen Zustand bei einer Übergangstemperatur, die von der magnetischen Kopplung zwischen den einzelnen Magneten abhängt (siehe z.B. Lit. [4]). Negative Konstanten J für die magnetische Kopplung haben antiferromagnetische Phasen (AFM-Phasen) unterhalb der Néel-Temperatur zur Folge, während positive J -Werte eine FM-Ordnung unterhalb der Curie-Temperatur T_c für den Phasenübergang ergeben.

Neuere Arbeiten haben allerdings gezeigt, dass auch 1D-Systeme Ferromagnetismus aufweisen können, wenn die linearen (oder quasi-linearen) Ketten in eine Wirtmatrix eingebettet sind und sehr kleine magnetische Wechselwirkungen zwischen den Ketten auftreten. Die Anzahl von Systemen, bei denen ein solcher 1D-Magnetismus bisher experimentell nachgewiesen werden konnte, ist allerdings recht gering. Bei mehreren anorganischen Verbindungen (Phosphaten und Oxiden),^[5] bei intermetallischen Verbindungen wie CrSb_2 ^[6] und außerdem bei auf einem Pt(111)-Substrat gewachsenen Cobaltketten^[7] konnten magnetische Signaturen bei 1D-Strukturen festgestellt werden. Zudem wurden bei verschiedenen Molekülkristallen, z.B. gestapelten, metallierten Porphyrin-Filmen, starke antiferromagnetische Kopplungen gefunden, die bis zu relativ hohen Temperaturen zu beobachten waren.^[8] Allerdings wurde noch kein kristallines Material nachgewiesen, das bei niedriger Temperatur und ohne das Vorhandensein starker Magnetfelder einen deutlichen 1D-Ferromagnetismus aufweist und für das der T_c -Wert auf einfache Weise bestimmt werden kann.

Mit Ausnahme eines kürzlich eingeführten, auf Metall-organischen Gerüsten (MOFs)^[9] basierenden Systems lassen sich die zuvor erwähnten Verbindungen mit 1D-Magnetismus nur sehr schwer herstellen, und sie sind problematisch in der Handhabung.^[10] Bisher kennt man keine Materialien, die ei-

[*] M. Sc. S. Friedländer,^[+] Prof. Dr. A. Pöpl
Abteilung Magnetische Resonanz komplexer Quantenfestkörper
Fakultät für Physik und Geowissenschaften
Universität Leipzig (Deutschland)
Dr. J. Liu^[+]
Institute of Artificial Photosynthesis, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology (China)
Dr. W. Guo, Dr. W. Zhou, Dr. Z. Wang, Dr. P. G. Weidler,
Prof. Dr. C. Wöll
Institut für Funktionelle Grenzflächen
Karlsruher Institut für Technologie, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1,
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)
E-Mail: Christof.Woell@KIT.edu

Dr. B. Lukose, Prof. Dr. T. Heine
Engineering and Science, Department of Physics and Earth Science
Jacobs University Bremen (Deutschland)
Dr. M. Addicoat, Dr. P. Petkov, Dr. N. Vankova, M. Sc. R. Rüger,
Dr. A. Kuc, Prof. Dr. T. Heine
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Leipzig (Deutschland)
Prof. Dr. M. Ziese
Abteilung Supraleitung und Magnetismus
Fakultät für Physik und Geowissenschaften
Universität Leipzig (Deutschland)

[+] Diese Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606016> zu finden.

nerseits einfach in der Herstellung sind und sich andererseits für Anwendungen in der Spintronik und der Datenspeicherung eignen. Daher verdienen MOFs, eine Klasse von nanoporösen, nicht konventionellen Feststoffen, in diesem Zusammenhang besondere Beachtung.^[11] Eine neuere Untersuchung quasi-linearer Ketten von Metallionen innerhalb eines bestimmten MOF-Typs lieferte erste Hinweise darauf, dass diese Klasse von einfach herstellbaren Materialien in diesem Zusammenhang sehr vielversprechend sein könnte. Fe-MOF-74 ist in seinem Grundzustand antiferromagnetisch, zeigt aber beim Vorhandensein starker Magnetfelder über $2\text{ T}^{[9b]}$ bei einer Übergangstemperatur von $T_c \approx 13\text{ K}$ ferromagnetisches Verhalten. Dies ist zwar eine bedeutende Erkenntnis, aber es sei angemerkt, dass solche Übergänge in den FM-Zustand beim Vorhandensein starker Magnetfelder auch bei zahlreichen anderen Materialien festgestellt wurden.^[7,12] Bisher gibt es keine Berichte über eine 1D-(oder quasi-1D-)Anordnung von Metallatomen mit $T_c > 10\text{ K}$, die sich ohne das Vorhandensein von starken externen Feldern ferromagnetisch verhält.

Bei MOFs handelt es sich um eine Klasse kristalliner Feststoffe, der praktisch unzählige einzelne Materialien angehören. In den vergangenen zehn Jahren wurden bereits über 20000 MOFs synthetisiert und charakterisiert.^[13] Sie finden allerdings erst seit kurzem Beachtung für Anwendungen, bei denen sie als aktive Materialien in elektronischen Geräten eingesetzt werden könnten.^[14] Die vielversprechenden Eigenschaften des Materials MOF-74 veranlassten uns, eine detailliertere Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der isoretikulären SURMOF-2-Serie durchzuführen.^[15] Frühere Arbeiten zu MOFs mit Cu^{2+} -Ionen hatten nämlich bereits interessante magnetische Eigenschaften^[16] solcher Systeme offenbart.

Die SURMOF-2-Serie lässt sich unkompliziert unter Verwendung eines quasi-epitaktischen Prozesses aus der Flüssigphase herstellen^[17] (Details zum Herstellungsprozess finden sich in den Hintergrundinformationen (SI)), und es wurden bereits sechs Vertreter dieser isoretikulären Serie charakterisiert.^[15b] Unsere Erörterung beginnt mit dem (Cu,bdc)-SURMOF-2-Dünnschicht, einem besonders gut erforschten Vertreter dieser Serie (bdc = Benzoldicarbonsäure).

EPR-Messungen für (Cu,bdc)-SURMOF-2 lassen eher unerwartete Eigenschaften erkennen. Bei einer Ausrichtung des Magnetfeldes entlang der Ebene des Films zeigen die aufgezeichneten X-Band-EPR-Daten bei 5.5 K ein intensives Signal mit einem Resonanzfeld von 114 mT (Abbildung 1 A). Sowohl das Resonanzfeld als auch die Linienbreite dieses Signals weisen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf (Abbildung 1 B). Der Einschub in Abbildung 1 B zeigt als wichtige Zusatzinformation, dass sich das Resonanzfeld mit der Änderung des Winkels θ_F zwischen dem Substrat und dem Magnetfeld stark ändert. Das EPR-Signal verschwindet bei einer Temperatur von $T \geq 28\text{ K}$. Prinzipiell ließe sich ein solches Signal durch das Vorhandensein einer magnetischen Spezies mit einem hohen g -Wert von $g_j \approx 5.6$ erklären (Details siehe SI). Obwohl derart hohe g -Werte bereits bei magnetischen 4f- und 3d-Ionen mit einem Elektronenspin von $S \geq 5/2$ festgestellt wurden, schließen wir diese Erklärung aus, da

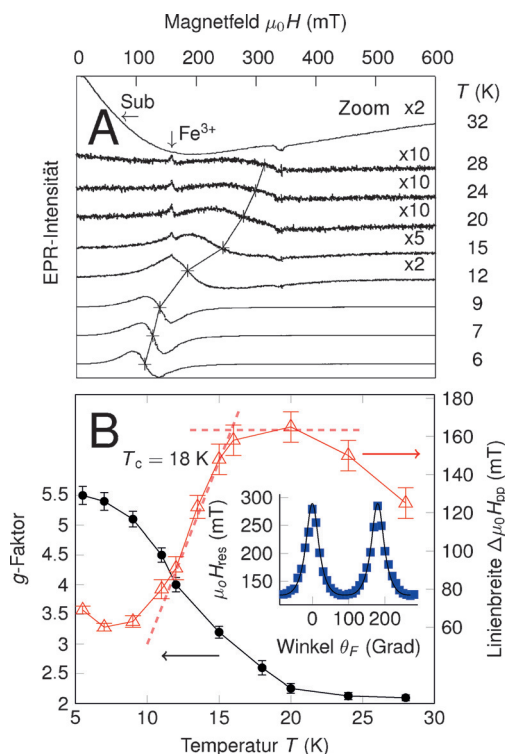


Abbildung 1. A) Bei verschiedenen Temperaturen gemessene FMR-Spektren. Das FMR-Signal ist durch „+“ gekennzeichnet. Die Verbindungslinien wurden zur visuellen Orientierung hinzugefügt. Die beiden Pfeile kennzeichnen den Substratbeitrag (sichtbar bei Temperaturen $> 30\text{ K}$) und einen vom Resonator stammenden Beitrag von Fe^{3+} -Verunreinigungen. B) Der g -Faktor (●) und die Linienbreite zwischen den Extremwerten (Δ) des in parallelen Magnetfeldern gemessenen FMR-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Verbindungslinien wurden zur visuellen Orientierung hinzugefügt. Oberhalb von 28 K liegt der g -Faktor bei 2.1 ± 0.1 . Die gestrichelten Linien veranschaulichen die Bestimmung von $T_c = 18\text{ K}$ aus der Linienbreite. Der Einschub zeigt die bei 7 K gemessenen Resonanzfelder als Funktion des Winkels θ_F zwischen dem externen Magnetfeld und der Filmnormale (■). Die durchgezogene schwarze Linie ist das Ergebnis einer analytischen Kurvenanpassung (siehe SI). Für die entsprechenden Spektren siehe die SI.

keine Ionen mit derart hohen Spins in der hier durchgeführten Studie mit dünnen MOF-Filmen vorhanden sind. Stattdessen lässt die charakteristische Form des EPR-Signals, zusammen mit seiner Orientierungsabhängigkeit, auf das Vorhandensein eines ferromagnetischen Resonanzsignals (FMR-Signal) schließen.^[18]

Die Messungen der Gesamtmagnetisierung mit einem SQUID-Versuchsaufbau liefern einen unabhängigen Nachweis für das Vorhandensein von Ferromagnetismus in unseren Proben. Abbildung 2 zeigt die Magnetisierung des (Cu,bdc)-SURMOF-2-Dünnschichts, gemessen während der Abkühlphase von 30 K für verschiedene Magnetfelder mit Ausrichtung des Feldvektors parallel zum Film. Die Daten liefern einen klaren Nachweis für eine magnetische Ordnung, da die Magnetisierung unterhalb von ca. 18 K steil ansteigt und bei niedrigen Temperaturen sättigt. Bei großen Magnetfeldern ist der Übergang signifikant breiter, ein Merkmal, das bei Ferromagneten mit niedriger Curie-Temperatur allge-

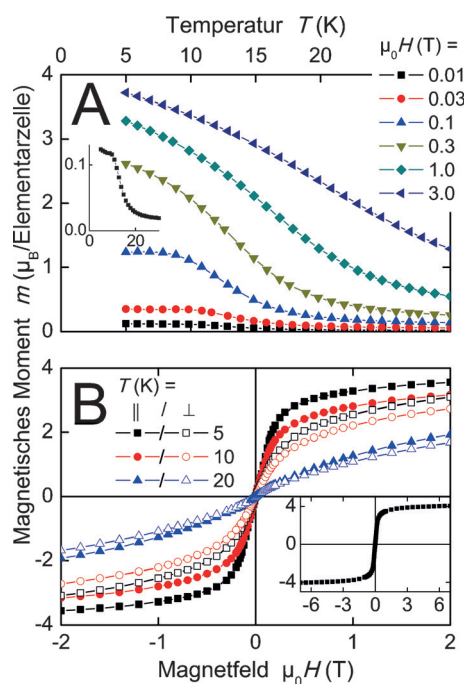


Abbildung 2. A) Bei verschiedenen, parallel zum Film angelegten Magnetfeldern während der Feldabkühlung als Funktion der Temperatur gemessenes magnetisches Moment. Der Einschub in (A) zeigt eine Vergrößerung der bei 10 mT gemessenen Kurve für $m(T)$. B) Magnetische Hysterese bei verschiedenen Temperaturen als Funktion des Magnetfeldes. Die Messungen wurden mit parallel (ausgefüllte Symbole) und rechtwinklig (leere Symbole) zum Film angelegtem Magnetfeld durchgeführt. Der Einschub in (B) zeigt die bis zu 7 T gemessene Hystereseschleife bei 5 K.

mein beobachtet werden kann. Die Sättigung der Magnetisierung beruht nicht auf Paramagnetismus, da sie bereits auftritt, wenn kleine Felder (10 mT) angelegt werden (siehe Einschub in Abbildung 2B). Die Curie-Temperatur kann aus der Position des Beginns des steilen Anstiegs der Magnetisierung bestimmt werden; es ergibt sich ein Wert von ca. 18 K.

Diese Versuchsergebnisse belegen klar das Vorhandensein eines intrinsischen Ferromagnetismus des (Cu,bdc)-SURMOF-2 mit einer Curie-Temperatur T_c von 18 K. Diese FM-Phase wird, anders als bei früher untersuchten MOF-Systemen, nicht durch starke Magnetfelder induziert.

Bei einer detaillierteren theoretischen Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des (Cu,bdc)-SURMOF-2-Systems konnten wir den Magnetismus des vorliegenden Systems nicht in Relation zu der früher veröffentlichten Struktur bringen.^[15b] Intakte Schaufelrad-Einheiten (PW-Einheiten; siehe Abbildung S12A (SI)) aus Cu^{2+} -Paaren sind durch einen antiferromagnetischen (AFM-)Singulett-Grundzustand charakterisiert, bei dem die beiden entgegengesetzt ausgerichteten Spins benachbarter Cu^{2+} -Ionen eine Kopplungsstärke von mindestens 38 meV^[19] aufweisen.^[20]

Eine aus solchen Paaren von Cu^{2+} -Ionen mit relativ starker AF-Kopplung gebildete, lineare Kette, wie sie in früheren Arbeiten nahegelegt wurde,^[16] kann somit keine FM-Phase aufweisen. Da das SURMOF-2-Material lediglich bis zu einer Dicke von wenigen μm aufgewachsen werden kann, ist keine direkte Bestimmung der Strukturparameter unter Verwen-

dung von Röntgendiffraktion (XRD), die bei MOF-Volumenmaterialien routinemäßig zum Einsatz kommt,^[21] möglich. Die wenigen in der „out-of-plane“- und in der „in-plane“-Streugeometrie gemessenen XRD-Reflexe ermöglichen lediglich die Bestimmung der Größe der Elementarzelle. Zur Überwindung dieser Beschränkung haben wir die (Cu,bdc)-SURMOF-2-Schichten mit einem Flüssigphasenepitaxie(LPE)-Verfahren auf der Oberfläche von kleinen, sphärischen Magnetitpartikeln abgeschieden.^[22] Die für diese MOF-beschichteten Magnetpartikel (MagMOFs) aufgezeichneten Daten der Pulver-Röntgendiffraktion (siehe Abbildung S3 (SI)) enthalten alle möglichen Diffraktionsreflexe (nicht nur diejenigen, die bei senkrechter oder paralleler Ausrichtung zum Substrat aufgezeichnet wurden, wie die „out-of-plane“- und „in-plane“-XRD-Daten) und ermöglichen damit eine direkte Anwendung des Rietveld-Verfeinerungsverfahrens. Auf der Grundlage dieser neuen PXRD-Daten muss das in früheren Arbeiten postulierte Strukturmodell (lineare Reihen gepaarter Cu-Ionen) abgelehnt werden. Stattdessen lieferte die Rietveld-Verfeinerung eine unerwartet starke Abweichung der Cu-Atome von einer Geraden (Abbildung 3). Da die Qualität der PXRD-Daten

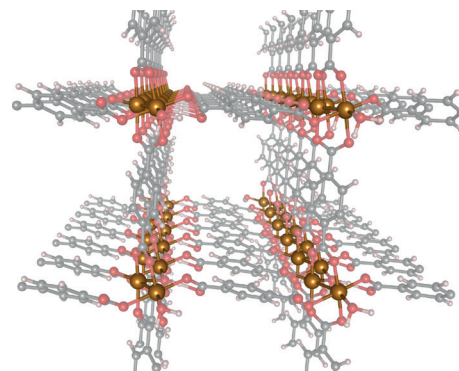


Abbildung 3. (Cu,bdc)-SURMOF-2-Struktur mit quasi-linearen Cu-Ionenketten. Cu braun, O rot, C dunkelgrau, H hellgrau.

der MagMOFs für eine Bestimmung der O- und C-Atome in (Cu,bdc)-SURMOF-2 nicht ausreicht, führten wir ausgehend von den neu ermittelten Versuchsdaten eine systematisch-theoretische Neuuntersuchung der Struktur von (Cu,bdc)-SURMOF-2 durch. Bei einem umfassenden Computer-Screening verschiedener möglicher Strukturen dieses vielversprechenden MOF mithilfe der Ab-initio-Born-Oppenheimer-Moleküldynamik und damit verbundener Simulated-Annealing-Rechnungen ermittelten wir schließlich die in Abbildung 3 gezeigte Struktur. Während die Positionen der Cu-Atome im Wesentlichen identisch mit denen sind, die bei der Rietveld-Verfeinerung der MagMOF-PXRD-Daten ermittelt wurden (siehe oben), enthält diese Struktur keine intakten PW-Einheiten, sondern besteht stattdessen aus halben PW-Einheiten, die in einer reißverschlussartigen Anordnung miteinander verbundene 1D-Ketten von Cu^{2+} -Ionen bilden. Dieses neuartige Cu^{2+} -Acetat-Strukturmotiv weist zwei Cu-Cu-Abstände auf: einen kleinen Abstand mit 2.47 Å und einen größeren Abstand mit 3.85 Å. Diese Anordnung ist

sehr ungewöhnlich und wurde bei anderen MOF-Typen auf Cu^{2+} -Carboxylat-Basis bisher noch nicht beobachtet oder in Betracht gezogen. Ein Motiv mit entfernter Ähnlichkeit fand sich bei Kupferphosphaten, wo ein durch Spin-Canting hervorgerufener, schwacher Ferromagnetismus beobachtet wurde.^[23]

Die in Abbildung 3 und Abbildung S12 C (SI) gezeigte Struktur erklärt alle spektroskopischen und strukturellen Daten, die derzeit für das (Cu,bdc)-SURMOF-2-System zur Verfügung stehen (siehe Abbildungen S12 B und S10 (SI)). Zunächst lieferte eine Rietveld-Verfeinerung der PXRD-Daten der MagMOF-Partikel (siehe oben) ausgehend von dieser neuen Struktur nur geringfügige Änderungen der Atomkoordinaten (siehe SI). Ein ganz wesentliches Ergebnis ist, dass die Elektronenstruktur-Berechnungen deutlich eine FM-Kopplung zwischen benachbarten Cu^{2+} -Zentren zeigen. Bei der (Cu,bdc)-SURMOF-2-Struktur wechselt die starke AFM-Kopplung intakter PW-Einheiten zu einer signifikanten FM-Kopplung mit 31 meV pro Cu-Paar. Diese Bedingung muss erfüllt sein, damit eine geordnete ferromagnetische Phase auftreten kann. Die beiden anderen relevanten Kopplungen, d.h. der größere Abstand in der Kette und die Kopplung über die Linker, sind gering und weisen Werte unterhalb der Genauigkeit von DFT-Rechnungen (weniger als 1 meV) auf. In der Tat lässt sich anhand kleiner Kopplungskonstanten, die allerdings ungleich null sind, die magnetische Ordnung der quasi-linearen Cu-Ketten vollständig erklären. Dies zeigen die Ergebnisse einer Monte-Carlo-Simulation auf der Grundlage des klassischen Heisenberg-Modells. Bei Verwendung der Werte aus unseren DFT-Rechnungen (Abbildung 4) für die Kopplungskonstanten bestätigen die Ergebnisse der Simulation das Vorhandensein einer magnetischen Ordnung vollständig. Zudem beläuft sich die aus diesen Simulationen abgeleitete Curie-Temperatur auf 18 K, was mit den experimentell ermittelten Werten perfekt übereinstimmt. Es sei angemerkt, dass bei einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Cu-Paaren entlang der Kette, wie durch die DFT-Rechnungen angedeutet, bei $B=0$ ferromagnetische 2D-Schichten mit schwacher AFM-Kopplung zwischen den Schichten gestapelt sind. Extrem schwache B -Felder wandeln diese Phase jedoch in eine ferromagnetische Phase um. Die bei derart schwachen Feldern wie $B=10$ mT durchgeführten Experimente stimmen gänzlich mit dieser Erkenntnis überein.

Gegenüber früher hergestellten 1D- oder Quasi-1D-Systemen, die Merkmale eines ferromagnetischen Verhaltens zeigen, ist die hier beobachtete Curie-Temperatur mit $T_c=18$ K sehr hoch. Zudem wird der intrinsische Ferromagnetismus nicht durch das Feld induziert, sondern ist auch ohne starkes äußeres Feld feststellbar. Wichtiger noch, und das steht im Gegensatz zu früheren Berichten,^[16] lässt sich eine deutliche Orientierungsabhängigkeit des FMR-Signals von der Richtung des von außen angelegten Feldes beobachten. Eine solche Orientierungsabhängigkeit des FMR-Signals, ein entscheidendes Merkmal für eine FM-Ordnung in einem Dünnschicht-Material, wird hier zum ersten Mal für eine MOF-Probe dargestellt. In unserem Fall gibt die ermittelte Winkelabhängigkeit des FMR-Signals eine Ausrichtung der magnetischen Vorzugsachse parallel zur Filmebene an. Bei dem

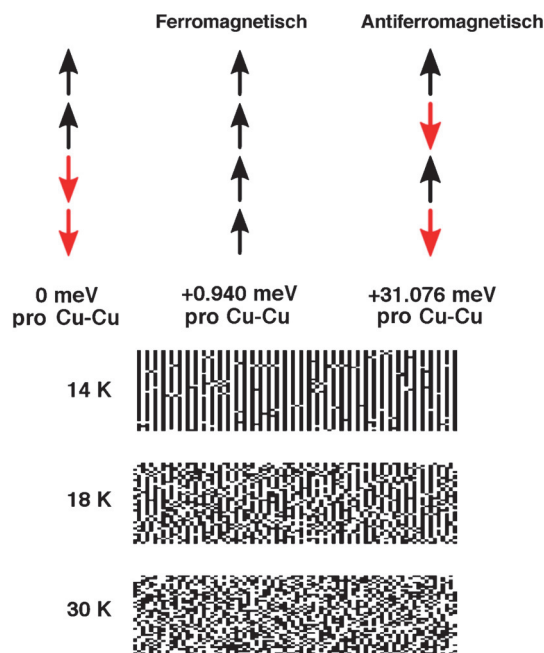


Abbildung 4. Oben: Magnetische Kopplung in den verwendeten (Cu,bdc)-SURMOF-2-Modellen. Es sind die relativen Energien verschiedener magnetischer Kopplungen in einer $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle angegeben. Unten: Die magnetische Ordnung im (Cu,bdc)-SURMOF-2-System bei unterschiedlichen Temperaturen. Das Verschwinden magnetischer Ordnung oberhalb von 18 K ist deutlich sichtbar.

zuvor untersuchten System Fe-MOF-74 mit einer Temperatur T_c von 13 K bei einem von außen angelegten Feld mit 0.1 T sind die Metallionenketten spiralförmig mit drei verschiedenen, nicht-kollinearen Ionenpositionen in der Elementarzelle angeordnet. In dem vorliegenden Fall des (Cu,bdc)-SURMOF-2 sind nur zwei magnetische Ionen pro Elementarzelle vorhanden, und die gesamte Kette befindet sich annähernd vollständig in einer Ebene.

Aus dem Umstand, dass es sich bei (Cu,bdc)-SURMOF-2 um einen Vertreter einer isoretikulären Serie von MOFs handelt, ergeben sich interessante Perspektiven. Die Gitterkonstante dieser molekularen Festkörper kann problemlos unter Verwendung organischer Liganden mit unterschiedlicher Länge geändert werden.^[15b] Aufgrund der besonderen SURMOF-2-Struktur wirkt sich eine Änderung der Länge der Linker nicht auf den Abstand zwischen den Cu-Ionen innerhalb der jeweiligen 1D-Kette aus (die Geometrie bleibt in der Tat praktisch gleich), aber sie ändert den Abstand zwischen den linearen Ketten. Dies ist ein wichtiger Parameter für die Kopplung zwischen benachbarten Ketten. Zur Erforschung des Potenzials dieser hohen Flexibilität im Hinblick auf die geometrische Anordnung von Linearmagneten untersuchten wir mit (Cu,bpdc)-SURMOF-2 einen zweiten Vertreter der SURMOF-2-Klasse, wobei der Abstand zwischen den Ketten unter Verwendung von bpdc-Linkern (bpdc = Biphenyldicarbonsäure) von 10.71 Å für (Cu,bdc)-SURMOF-2 auf 15.28 Å vergrößert wurde.

(Cu,bpdc)-SURMOF-2 zeigt ein gleichermaßen intensives FMR-Signal bei vergleichbar ausgeprägter Temperatur- und Winkelabhängigkeit wie das zuvor untersuchte (Cu,bdc)-

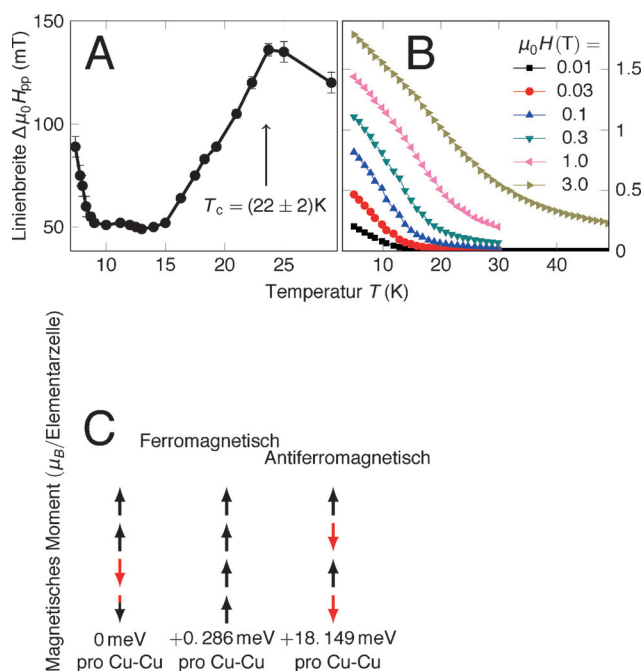


Abbildung 5. A): Linienbreite des FMR-Signals von (Cu,bpdc)-SURMOF-2. Die ermittelte Curie-Temperatur $T_c = 22$ K ist markiert. B): Während der Abkühlung des Feldes als Funktion der Temperatur gemessenes magnetisches Moment für verschiedene, parallel zur Filmebene angelegte Magnetfelder. Der Beginn des steilen Anstiegs der Magnetisierung liefert die durch den anderen Linker herbeigeführte geänderte Curie-Temperatur von $T_c = 22$ K (Details siehe SI). C): Relative Energien unterschiedlicher magnetischer Kopplungen von (Cu,bpdc)-SURMOF-2.

SURMOF-2-Material. Ein bedeutender Unterschied bei den EPR-Ergebnissen für (Cu,bpdc)-SURMOF-2 offenbart sich in einer anderen Curie-Temperatur von ca. $T_c = 22$ K, wie in Abbildung 5 A gezeigt ist. Außerdem unterscheiden sich die Magnetisierungskurven von (Cu,bpdc)-SURMOF-2, wie in Abbildung 5 B gezeigt, nur geringfügig von denen von (Cu,bdc)-SURMOF-2, allerdings ergibt sich hierbei in Übereinstimmung mit den FMR-Daten eine Curie-Temperatur von 22 K mit einer Unsicherheit von 0.5 K (Details siehe SI).

Wir haben aufgezeigt, dass bei der oben beschriebenen, isoretikulären Serie Metall-organischer Gerüste vom Typ Cu-SURMOF-2 die Metallionen auf ungewöhnliche Weise angeordnet sind und quasi-eindimensionale Ketten bilden. Die Messungen der Magnetisierung lassen erkennen, dass diese Metall-organischen, porösen Festkörper bei einer Curie-Temperatur von über 20 K eine ferromagnetische Phase aufweisen. Die Rietveld-Verfeinerung der Daten aus der Pulver-Röntgendiffraktion (XRD) sowie theoretische Studien nach dem Stand der Technik offenbaren, dass diese unerwarteten Eigenschaften aus einer ungewöhnlichen, reißverschlussartigen Anordnung von Carboxylatgruppen resultieren. Für die Zukunft planen wir die Untersuchung weiterer Vertreter dieser vielversprechenden SURMOF-2-Serie, wobei der Schwerpunkt auf der Ermittlung der Eigenschaften des Elektronentransports liegen wird.

Danksagung

Wir bedanken uns beim ZIH Dresden sowie für einen ERC Starting Grant (GA 256962, TH) und bei der DFG für Unterstützung im Schwerpunktprogramm SPP1601 (SF, AP).

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · EPR-Spektroskopie · Ferromagnetismus · Magnetische Eigenschaften · Metall-organische Gerüste

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12683–12687
Angew. Chem. **2016**, 128, 12874–12879

- [1] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 647–657.
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **2001**, 294, 1488–1495.
- [3] E. Ising, *Z. Phys.* **1925**, 31, 253–258.
- [4] M. B. Stone, M. D. Lumsden, S. E. Nagler, D. J. Singh, J. He, B. C. Sales, D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 167202.
- [5] a) M. D. Johannes, J. Richter, S. L. Drechsler, H. Rosner, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 174435; b) Y. Kawasaki, J. L. Gavilano, L. Keller, J. Schefer, N. B. Christensen, A. Amato, T. Ohno, Y. Kishimoto, Z. Z. He, Y. Ueda, M. Itoh, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 064421.
- [6] M. B. Stone, M. D. Lumsden, S. E. Nagler, D. J. Singh, J. He, B. C. Sales, D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 167202.
- [7] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, C. Carbone, *Nature* **2002**, 416, 301–304.
- [8] M. Serri, W. Wu, L. R. Fleet, N. M. Harrison, C. F. Hirjibehdin, C. W. M. Kay, A. J. Fisher, G. Aeppli, S. Heutz, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3079.
- [9] a) P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6354–6358; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6512–6516; b) E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zdrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* **2012**, 335, 1606–1610.
- [10] P. Canepa, Y. J. Chabal, T. Thonhauser, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 094407.
- [11] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 770–818.
- [12] L. Néel, *Proc. Phys. Soc.* **1952**, A65, 869–885.
- [13] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, 341, 974–988.
- [14] a) J. Liu, W. Zhou, J. Liu, I. Howard, G. Kilbarda, S. Schlabach, D. Coupry, M. Addicoat, S. Yoneda, Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Seki, Z. Wang, P. Lindemann, E. Redel, T. Heine, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7441–7445; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 7549–7553; b) P. Falcaro, R. Ricco, C. M. Doherty, K. Liang, A. J. Hill, M. J. Styles, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5513–5560; c) A. A. Talin, A. Centrone, A. C. Ford, M. E. Foster, V. Stavila, P. Haney, R. A. Kinney, V. Szalai, F. El Gabaly, H. P. Yoon, F. Leonard, M. D. Allendorf, *Science* **2014**, 343, 66–69.
- [15] a) O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15118–15119; b) J. X. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Brase, S. Grosjean, A. Godt, X. L. Feng, K. Mullen, I. B. Magdau, T. Heine, C. Wöll, *Sci. Rep.* **2012**, 2, 921–926.
- [16] L. Shen, S. W. Yang, S. C. Xiang, T. Liu, B. C. Zhao, M. F. Ng, J. Goettlicher, J. B. Yi, S. A. Li, L. Wang, J. Ding, B. L. Chen, S. H. Wei, Y. P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17286–17290.
- [17] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1081–1106.
- [18] a) M. Farle, *Rep. Prog. Phys.* **1998**, 61, 755–826; b) F. Gerhardter, Y. Li, K. Baberschke, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 11204–11210;

- c) M. Rubinstein, P. Lubitz, H. S. Wang, Q. Li, *Solid State Commun.* **1999**, 109, 745–749.
- [19] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884–4899.
- [20] P. St. Petkov, G. N. Vayssilov, J. X. Liu, O. Shekhah, Y. M. Wang, C. Wöll, T. Heine, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 2025–2029.
- [21] J. P. Zhang, P. Q. Liao, H. L. Zhou, R. B. Lin, X. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5789–5814.
- [22] M. E. Silvestre, M. Franzreb, P. G. Weidler, O. Shekhah, C. Wöll, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 1210–1213.
- [23] L. R. Guo, F. Zhu, Y. Chen, Y. Z. Li, L. M. Zheng, *Dalton Trans.* **2009**, 8548–8554.
- Eingegangen am 21. Juni 2016
Online veröffentlicht am 7. September 2016
-