

NEUE MAGNETISCHE MATERIALIEN

# Nitronyl-Nitroxid-Radikale für organische Magnete

Nitronyl-Nitroxid-Radikale empfehlen sich offensichtlich nicht nur wegen ihrer paramagnetischen Eigenschaften als Material für neue Magnetstrukturen. Sie sind auch stabil genug, um eine organische Molekularstrahlepitaxie unbeschadet zu überstehen.

JOACHIM STUBENRAUCH

**M**agnetische Materialien sind aus unserem modernen Leben nicht mehr wegzudenken, obwohl – das «Schmankerl» sei erlaubt – GPS inzwischen längst den Kompass verdrängt hat. In Lautsprechern und Mikrofonen sind sie genauso zu finden wie in Generatoren und Elektromotoren. Als Speichermedien, Schalter und Sensoren sitzen Magnete an Schlüsselstellen der Telekommunikation und der Datenverarbeitung. Meist werden diese Magnete in metallurgischen Hochtemperatur-Verfahren hergestellt, und Übergangsmetalle sowie Lanthanoide liefern die spintragenden Untereinheiten.

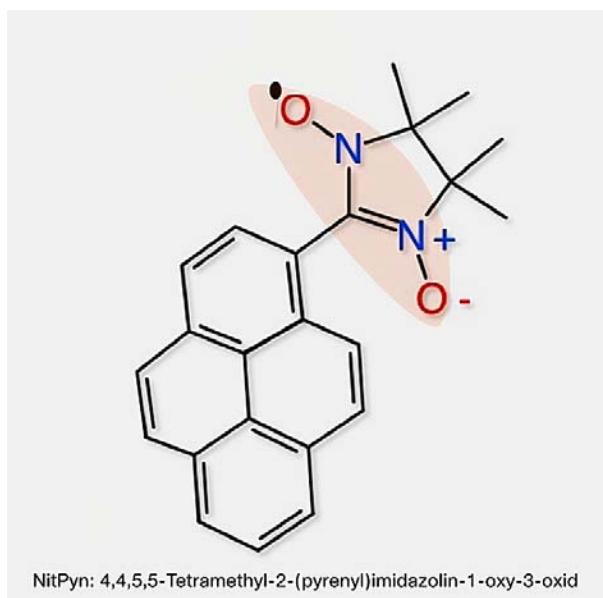
Heute zwingt jedoch die Miniaturisierung und bald vielleicht auch die Verknappung bestimmter Seltener Erden zu neuen Lösungen. Elastisch und transparent sollten sie zudem auch noch sein und sich wünschenswerterweise aus Untereinheiten selbst zusammensetzen. Nur die organische Chemie kann das alles leisten, und schnell ist man dort auf der Suche nach magnetischen Substanzen auch fündig geworden.

## Hexacyanometallate – die ersten magnetischen Moleküle

Hexacyanometallate, speziell das Prusischblau mit Eisen als Zentralatom, waren die ersten Koordinationsverbindungen, bei denen das Auftreten magnetischer Ordnung beschrieben wurde – mit Curie-Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur. (Die Curie-Temperatur ist jene Temperatur, unterhalb derer ferromagnetische Eigenschaften und damit Materialien entstehen, deren Magnetismus auch in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes bestehen bleibt.)

Diese ersten «organischen Magnete» sind durch externe Stimuli wie Licht oder elek-

trochemische Potenziale beeinflussbar – und damit schaltbar. So steigt beispielsweise die Magnetisierung bei einem Rb-Co-Fe-Cyanid durch einen Elektronen-Transfer von



NitPyn: 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(pyrenyl)imidazolin-1-oxyl-3-oxid

**NitPyn ist ein aussichtsreicher Kandidat für künftige magnetische Strukturen in neuen flexiblen und transparenten elektronischen Bauteilen auf organischer Basis. Stabil ist das Radikal durch die Delokalisation des ungepaarten Elektrons über die fünf Atome hinweg (rosa eingefärbter Bereich).**  
(Grafik: Stubenrauch)

Co(II)Fe(III) zu Co(III)Fe(II) um einen Faktor 10. Ein Cr(II)Cr(III)-Cyanid wiederum lässt sich durch eine reversible Redox-Reaktion von einem magnetischen Zustand in einen anderen umschalten.

## Azide, Oxalate, Oxamide und Oximate

Diese inzwischen zahlreich gewordenen Hexacyanometallate werden mittlerweile durch die Gruppe der Oktacyanometallate verstärkt. Mit Aziden verbrückte Metallionen und Metallkomplexe sind weitere Verbindungen mit magnetischen Eigenschaften. Genau so wie Oxalate, Oxamide und Oximate. Neben diesen mehrdimensionalen Makrosys-

temen wurden auch Clusterverbindungen mit einer inselartig begrenzten Anzahl von Molekülen untersucht. Speziell Cluster mit zwölf Mangan-Ionen im organischen Gerüst gerieten in den Fokus der Wissenschaftler, weil man mit ihnen ganz besonders gut Anwendungen als Speicherelemente zu realisieren glaubt.

## Rein organische Magnete

Was aber in der vorliegenden Arbeit an magnetischem Material verwendet wurde, fällt unter eine weitere Grossgruppe von magnetischen Substanzen: Sie bestehen aus rein organischen Verbindungen – ohne zusätzliche Metallionen im Molekül. Hier sind die ungepaarten Elektronen, die den Magnetismus bewirken, nicht in d- oder f-Orbitalen lokalisiert, sondern in p-Orbitalen. Die einfachsten Vertreter aus der Untergruppe der Monoradikale sind Allylradikale. Und als «Ahnherr» aller Diradikale kann Trimethylenmethan betrachtet werden.

Diese Reihe der «Polyradikale» konnte inzwischen fortgesetzt werden. Auf der Suche nach stabileren organischen Radikalen traf man dann bald auf die Nitroxide, Nitronyl-Nitroxide und Semichinone.

## Nitronyl-Nitroxid-Radikale

Nitronyl-Nitroxid-Radikale (Nit) sind aufgrund der Delokalisation des ungepaarten Elektrons über die fünfatomige Einheit ONCNO (siehe Abbildung) sowohl in Lösung als auch im Festkörper unbegrenzt stabil. Diese in den 60er-Jahren erstmals synthetisierte Substanzgruppe lieferte mit Nitrophenyl-Nit den ersten rein organischen Ferromagneten, allerdings mit einer sehr niedrigen Curie-Temperatur von 0,60 K.

Eine dritte Substanzgruppe für organische Magnete soll hier nur der Vollständigkeit wegen genannt werden: die Metall-Radikal-Systeme. Hier spielen die Radikale Tetracyanoethylene, Semichinone und Nitronyl-Nitroxide die grösste Rolle. Die Curie-Temperaturen dieser Metall-Radikal-Verbindungen liegen oberhalb der Raumtemperatur und gehen im Extremfall sogar hinauf bis auf 400 K.

### Paramagnetische organische Filme

Doch zurück zu den Nit. Ihre ferromagnetischen Eigenschaften sind zwar für technische Anwendungen aufgrund der tiefen Curie-Temperaturen nicht brauchbar, aber die paramagnetischen Eigenschaften dieser umfangreichen Gruppe rein organischer Substanzen sind es sehr wohl. Denn dieser Paramagnetismus sorgt dafür, dass sich in Gegenwart eines Dauermagneten der Spin der ungepaarten Elektronen in den Molekülen parallel ausrichtet, wobei sich dieses äussere Magnetfeld innerhalb dieser paramagnetischen Substanz verstärkt. (Erkennbar ist dieser Paramagnetismus einer Substanz daran, dass diese in das äussere Magnetfeld hineingezogen wird, während diamagnetische Substanzen von ihm abgestossen werden). Um aus magnetischen Molekülen auch brauchbare magnetische Strukturen formen zu können, braucht es zusätzlichen Forschergeist. In der vorliegenden Arbeit wählte man dazu ein Nit-Derivat, das via Molekülstrahl auf Metalloberflächen einen Film ausbilden kann. Als besonders geeignet

stellte sich das mit Pyren substituierte Nit heraus: NitPyn (4,4,5,5-Tetramethyl-2-(pyrenyl)imidazolin-1-oxo-3-oxid).

### Magnetische Eigenschaften bleiben erhalten

In einer Anlage für organische Molekularstrahlepitaxie erzeugte man im Hochvakuum feine NitPyn-Nebel, die anschliessend auf hochreinen Metalloberflächen auf Gold – aufdampften. Was dabei Dr. Maria Benedetta Casu vom Institut der Physikalischen und Theoretischen Chemie der Uni Tübingen wissen wollte, war, wie das NitPyn diese Prozedur überstehen würde. Dazu unterzog sie den organischen Oberflächenfilm mehreren sehr genauen analytischen Verfahren: Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Elektronenspinresonanz (ESR). Ihre Messergebnisse zeigten, dass nicht nur die magnetischen Eigenschaften erhalten blieben, sondern dass NitPyn zudem den Prozess der Aufdampfung im Hochvakuum zersetzungsfrei überstanden hatte – so bewiesen die Daten der ERS, dass aus dem Nit weder Diimino- noch Imino-Nitroxid-Derivate entstanden – und dass schliesslich die magnetischen Eigenschaften des organischen Films auch nicht durch Einflüsse aus seiner Umgebung verändert worden sind. Was wohl darauf zurückzuführen ist, dass der Abstand zu den Goldatomen der Unterlage nachweislich so gross ist, dass eine Chemisorption ausgeschlossen werden kann und dass selbst die Physisorption nur so schwach ausgeprägt ist, dass auch ein Ein-

fluss der Goldatome auf den Magnetismus nicht infrage kommt. Die Anhaftung erwies sich darüber hinaus als so schwach, dass die Moleküle im Film eine hohe Beweglichkeit behielten und sogar zur Desorption neigten.

### NitPyn gut geeignet für neue Magnete

Maria Casu ist sich aber sicher, dass, wenn man diese Eigenschaften des Films von Anfang an im Design der Produktionsbedingungen berücksichtigt, sowohl das NitPyn als auch die Art der hier verwendeten Film-Prozessierung gut geeignet für die Herstellung neuer magnetischer Bauteile sein wird. So liess sich schon durch Änderung der Prozess Temperatur nicht nur die Geschwindigkeit des Aufdampfens ändern, sondern auch die Beschaffenheit des Films, der bei höherer Temperatur immer körniger wurde. Liess Casu den Film ungehindert aufwachsen, erreichte er nach etwa 60 Minuten eine endgültige Dicke von 42 Å.

Nicht nur in der Spintronik und der Sensorik könnten diese spintragenden Filme Verwendung finden. Denn diese Nit zeigen auch ein grosses Repertoire an reversiblen Redoxreaktionen, was sie besonders geeignet macht für künftige Speichermedien.

Für die nächsten Untersuchungen will Maria Casu auf ein Nit mit noch grösserer polyaromatischer Einheit zurückgreifen, das aufgrund eines niedrigeren Dampfdruckes dann wohl besser an der Goldoberfläche haften wird. ■

## KOSTEN SENKEN DURCH ENERGIEEFFIZIENZ.

«Dank der Zusammenarbeit mit der Energie-Agentur der Wirtschaft und Förderbeiträgen der Klimastiftung Schweiz reduzieren wir unsere Energiekosten und entlasten die Umwelt.»

Regula Stäheli, Regulatory Manager,  
Lipoid Kosmetik AG, Steinhausen