

Festkörperchemie 2002

Die präparative Festkörperchemie bezieht immer stärker theoretische Ansätze mit in die Syntheseplanung ein. Methodische Fortschritte finden sich im Bereich hoher Drücke und im molekularen Design nano- und mesostrukturierter Verbindungen, die funktionalisiert und damit in ihren Eigenschaften variiert werden können. Damit einher geht die Weiterentwicklung miniaturisierter Meßtechniken.

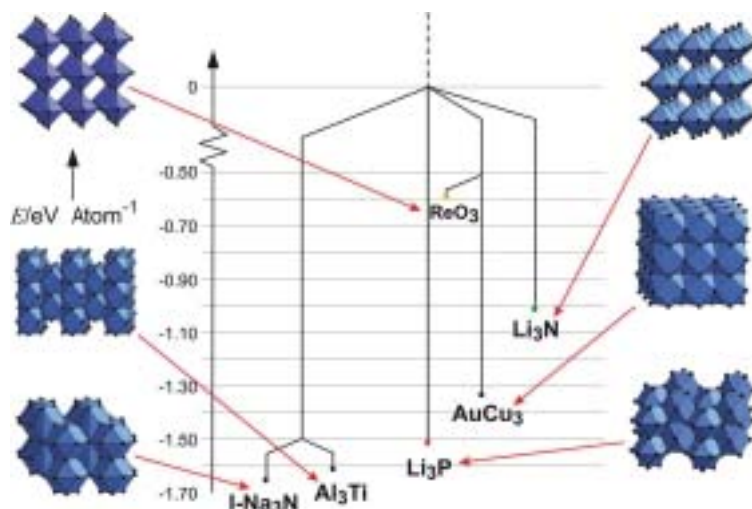
Abb. 1.
Die wahrscheinlich metastabile Modifikation des erstmals synthetisierten Na_3N (ReO_3 -Typ) steht in Einklang mit den Ergebnissen einer globalen Optimierung der Energielandschaft, hier als Baumgraph vereinfacht dargestellt.

Neue Verbindungen und Kristallstrukturen

Von der Simulation zur Synthese

◆ Moleküldynamik(MD)-Simulationen werden seit langem zur Untersuchung von Struktur, Dynamik und Reaktivität molekularer Systeme eingesetzt. Bei anorganischen Festkörpern wird die Methode bisher jedoch nur in geringem Umfang angewendet, was an der Schwierigkeit liegt, die Vielfalt chemischer Bindung im anorganischen Festkörper durch geeignete Potentialfunktionen zu beschreiben. Ein Trend der letzten Jahre ist es, MD-Simulationen stärker für anorganische Festkörper zu nutzen.

Ein Konzept zur Vorhersage von Verbindungen und ihrer Strukturen mit MD-Simulationen wird von Jansen¹⁾ diskutiert. Die Erkundung der Energielandschaft eines vorgegebenen molekularen Systems ermöglicht im Prinzip die Vorhersage aller existenzfähigen Verbindungen des Systems. Praktisch geschieht dies zunächst unter Beschränkung auf einfache Zweikörperpotentiale. Durch „computational annealing“ werden die lokalen Minima in der Energielandschaft, die existenzfähigen Verbindungen



entsprechen, gesucht. Das Problem, gangbare Syntheserouten zu den vorhergesagten Verbindungen zu finden, ist dagegen leider immer noch nicht gelöst.

Fischer und Jansen²⁾ haben daher versucht, das „computational annealing“ im Experiment mit einem Aufdampfverfahren möglichst genau nachzustellen. Dazu werden die Komponenten in einer Ultrahochvakuum(UHV)-Präparationskammer unabhängig voneinander in die Gasphase überführt. Die Gasteilchen werden anschließend auf einem Träger abgeschieden, der Temperatureinstellungen zwischen 77 und 600 K zulässt. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens liegt in der homogenen Verteilung der Reaktanden, die

Transportlängen bis auf atomare Dimensionen reduziert. Infolge geringer Hemmung können Reaktionen schon bei sehr milden Bedingungen ablaufen. So gelang mit dieser Methode erstmals die Darstellung von Na_3N ,³⁾ einer Verbindung, deren Synthese mit konventionellen Methoden jahrzehntelang versucht worden ist. Na_3N kristallisiert im ReO_3 -Typ. Die Kristallstruktur zeigt einen dreidimensionalen Verband von allseits eckenverknüpften NNa_6 -Oktaedern (Abbildung 1). Die schlechte Raumerfüllung, die Lage von Na_3N in der berechneten Energielandschaft und die Synthesemethode deuten auf eine metastabile Modifikation. Na_3N zersetzt sich oberhalb von 360 K ohne Phasenumwandlung in die laut Vor-

hersage stabileren Modifikationen mit Li_3P - oder Li_3N -Typ.

Ein Schwachpunkt des Verfahrens sind die einfachen empirischen Potentiale, die die Wechselwirkungen in vielen Festkörpern nur schlecht beschreiben können. Einen allgemeinen Ansatz zur Entwicklung von Wechselwirkungspotentialen für anorganische Festkörper entwickelten Eck und Dronskowski.⁴⁾ Eine Aufteilung der chemischen Wechselwirkungen in Metall-Nichtmetall, in lang-, mittel- und kurzreichweitige sowie in anziehende und abstoßende Wechselwirkungen ermöglicht dabei eine Parametrisierung analytischer Potentiale für viele Typen anorganischer Festkörper. Das Konzept wurde im Computerprogramm aixCCAD⁵⁾ umgesetzt und in einfachen Fallstudien getestet.

Ein weiterer Trend in der Festkörperchemie ist der Versuch, Stoffeigenschaften einzustellen. Dazu verwenden Syntheschemiker zunehmend Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen. An intermetallischen Verbindungen des Typs $\text{A}_2\text{MRu}_x\text{Rh}_{5-x}\text{B}_2$ mit $\text{A} = \text{Mg, Sc}$ und $\text{M} = \text{Mn, Fe}$ zeigen Dronskowski et al.,⁶⁾ wie mit DFT-Rechnungen und COHP (Crystal Orbital Hamilton Population) über Bindungsanalysen kooperative magnetische Eigenschaften wie Ferro- und Antiferromagnetismus verstanden werden können. Die Lage des Fermi-Niveaus ist ein Indikator für den Ferro- und Antiferromagnetismus. Dies ermöglichte die gezielte Synthese von Ferro- und Antiferromagneten des Typs $\text{A}_2\text{MRu}_x\text{Rh}_{5-x}\text{B}_2$. Ohne Berücksichtigung der Spinpolarisation in DFT-Rechnungen liegt das Fermi-Niveau für ferromagnetische Materialien in antibindenden und für antiferromagnetische Materialien in nichtbindenden Zuständen. Im Fall der isotypen Verbindungen $\text{Mg}_2\text{MnRh}_5\text{B}_2$ (62e), $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ (65e) und $\text{Sc}_2\text{MnRu}_2\text{Rh}_3\text{B}_2$ (62e) (Abbildung 2) hängt die Lage des Fermi-Niveaus von der Zahl der Valenzelektronen ab. Theorie und Experiment zeigen beim Übergang von 62 zu 65 Valenzelektronen übereinstimmend den Wechsel zwischen Antiferro- und Ferromagnetismus.

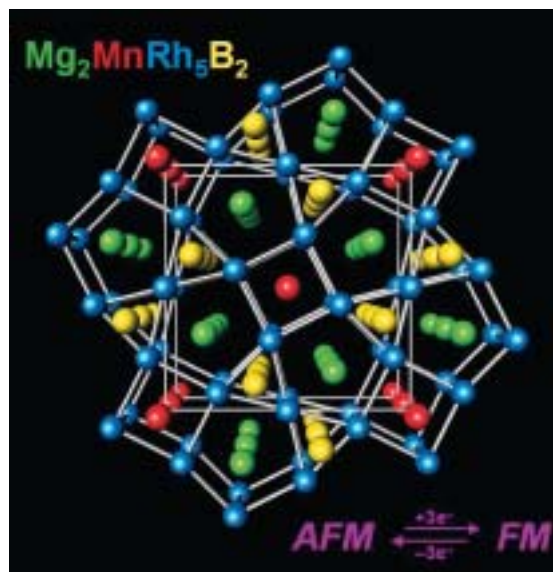
Hochdrucksynthesen

◆ Neue Synthesewege erschließen sich auch durch Erweiterung der experimentell zugänglichen Bereiche von Druck und Temperatur. Dieser traditionelle Weg wurde 2002 weiter beschritten. Multianvil-Module und 1000-t-Großpressen zur Krafterzeugung ermöglichen Drücke und Temperaturen bis zu 25 GPa/3000 K bei Probenvolumina von 25 mm³.

Mit dieser Technik gelang Schnick et al.⁷⁾ die Synthese einer Hochdruckmodifikation von P_3N_5 . Die neue Phase $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ bildet sich bei 11 GPa/1800 K und kristallisiert mit einer Raumnetzstruktur aus eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern und verzerrten PN_5 -Pyramiden sowie mit zwei- und dreifach koordiniertem Stickstoff. DFT-Rechnungen⁸⁾ sagen die Bildung einer weiteren Hochdruckmodifikation, $\delta\text{-P}_3\text{N}_5$, bei mehr als 43 GPa voraus. $\delta\text{-P}_3\text{N}_5$ soll im Strukturtyp des Kyanits, Al_2SiO_5 , kristallisieren und wäre die erste Nitridverbindung mit oktaedrisch koordiniertem Phosphor.

Hochdrucksynthesen sind von besonderem Interesse zur Synthese von Hartstoffen. Mit derselben Technik wie bei der Synthese von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ mit einer Vickers-Härte von 9,7 GPa wurde eine Sialon-Hochdruckphase,⁹⁾ $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$, bei 13 GPa/2100 K synthetisiert. Die Vickers-Härte dieser mit Spinellstruktur kristallisierenden Verbindung beträgt 27,5 GPa, ca. ein Viertel der Diamanthärte.

Die Boratome in Oxoboraten sind entweder trigonal oder tetraedrisch



von Sauerstoff koordiniert. Diese Baueinheiten sind isoliert oder eckenverknüpft. Mit der Multianvil-Technik konnte nun das Seltenerdoxoborat¹⁰⁾ $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ mit kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern durch Festkörperreaktion von Dy_2O_3 und B_2O_3 bei 8 GPa/1300 K synthetisiert werden.

Mit einer von Bronger und Aufmann entwickelten Autoklavtechnik sind das Nitrid-Diazid SrN ($\text{Sr}_4[\text{N}^{3-}]_2[\text{N}_2^{2-}]$) und das Diazid SrN_2 ($\text{Sr}[\text{N}_2^{2-}]$) von Kniep et al. im letzten Jahr durch Umsetzung von Sr_2N bei 920 K mit 400 bar bzw. 5500 bar N_2 hergestellt worden (Abbildung 3). Beide Stickstoffspezies, N^{3-} und N_2^{2-} , konnten mit einer modifizierten Trägergas-Heißextraktions-Methode¹¹⁾ quantifiziert werden. Die empfindliche Methode zeigte überraschenderweise in der Ausgangsverbindung Sr_2N ($\text{Sr}_2[\text{N}^{3-}]$) Spuren

Abb. 2. Kristallstruktur der antiferromagnetischen Verbindung $\text{Mg}_2\text{MnRh}_5\text{B}_2$. Die chemische Substitution der Komponenten Mg, Mn oder Rh erlaubt das Einstellen des kooperativen magnetischen Verhaltens. Die Erhöhung der Valenzelektronenzahl um drei führt in Einklang von Theorie und Experiment zu Ferromagnetismus (FM).

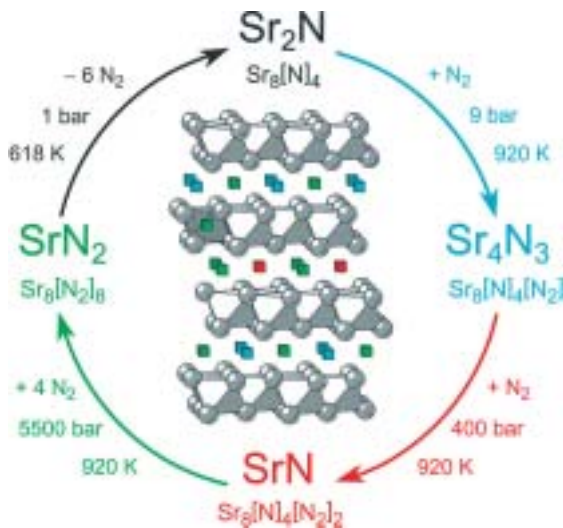


Abb. 3. Reaktion von molekularem Stickstoff mit dem Subnitrid Sr_2N führt in Abhängigkeit vom Stickstoffdruck zur Bildung des Nitrid-Diazenids SrN_2 und des Diazenids SrN_2 . Sr_4N_3 , ein bisher fehlendes Glied in der Stickstoff-Druck-Reaktionsreihe, bildet sich unter sehr milden Bedingungen von $T = 920 \text{ K}$ und $p(\text{N}_2) = 9 \text{ bar}$.

von N_2^{2-} . Letztere gaben Hinweise auf ein weiteres Nitrid-Diazenid,¹²⁾ Sr_4N_3 ($\text{Sr}_8[\text{N}^3]_4[\text{N}_2^2]$), das sich schon unter sehr milden Bedingungen bei 920 K und 9 bar N_2 phasenrein durch Intercalation aus dem schichtartig aufgebauten Subnitrid Sr_2N bildet.

Die Vielfalt der Ergebnisse bei Nitriden und verwandten Verbindungen wie Nitridoboraten zeigt das ungebrochene Interesse an dieser Substanzklasse. Oxidnitride als Mischsysteme bilden daher auch ein Untersuchungsobjekt des im Jahr 2002 neu eingerichteten DFG-Schwerpunktprogramms „Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern“.¹³⁾

Intermetalle: Quasikristalle und Approximanten

◆ Über intermetallische Phasen (Intermetalle) ist im Vergleich zu „typisch“ anorganischen Verbindungen nur sehr wenig bekannt. Warum sind viele Intermetalle bei „ungewöhnlichen“ Zusammensetzungen stabil? Unter welchen Bedingungen bilden sich Homogenitätsbereiche? Warum sind spezielle Struktur motive häufig? Wie lässt sich die chemische Bindung beschreiben? Antworten auf diese Fragen werden immer intensiver gesucht, schließlich sind ca. 80% der Elemente Metalle.

Als Beispiele für viele interessante Ergebnisse, die auch den Grad an Komplexität in Intermetallen aufzeigen, stehen zwei quasikristalline

Verbindungen, dekagonales (d) $\text{Al}_{70.6}\text{Co}_{6.7}\text{Ni}_{22.7}$ und dodekagonales (dd) $\text{Ta}_{1.6}\text{Te}$. Ihre Struktur kann mit zweidimensional quasiperiodisch geordneten Schichtpaketen mit periodischer Stapelsequenz beschrieben werden. Ein zuverlässiges Modell der Struktur von d- $\text{Al}_{70.6}\text{Co}_{6.7}\text{Ni}_{22.7}$ stellten Steurer et. al. aus der Verfeinerung von Synchrotronröntgen im höherdimensionalen Raum auf (Abbildung 4).¹⁴⁾ Dieses Ergebnis krönt jahrelange Bemühungen. Wesentliches Baumotiv ist ein prismatisch dekagonaler Cluster von ca. 2 nm Durchmesser, den man als reguläres Dekagon, dekoriert mit ebenen und gewellten Schichten aus Al, Co und Ni, beschreiben kann. Diese Dekoration ist variabel und weist einen hohen Grad an chemischer Unordnung auf. Dieser Baustein kann dennoch in guter Näherung für eine gemittelte Struktur als Quasi-Elementarzelle aufgefasst werden, da die Anordnung der Cluster nahezu ideal quasi-

periodisch ist – auch mit einem Zehneck („Gummelt-Dekagon“) lässt sich eine Fläche analog zu einer Penrose-Pentagon-Parkettierung überdecken. Damit haben Steurer et al. erstmals die Existenz eines langreichweitig hochgeordneten Quasikristalls nachgewiesen.

Durch die Strukturanalyse des Approximanten $\text{Ta}_{97}\text{Te}_{60}$ konnten Harbrecht und Conrad¹⁵⁾ auf den Aufbau der quasikristallinen Phase dd- $\text{Ta}_{1.6}\text{Te}$ schließen. Als Approximant bezeichnet man mit Quasikristallen verwandte kristalline Verbindungen. Das Baumotiv des Approximants und des Quasikristalls ist ein dodekagonaler $\text{Ta}_{151}\text{Te}_{74}$ -Cluster mit 2,5 nm Durchmesser (Abbildung 5). Dieser besteht aus kondensierten hexagonal antiprismatischen Ta_{13} -Polyedern, die von zwei Te-Atomen überdacht sind. Die Zentren der $\text{Ta}_{151}\text{Te}_{74}$ -Cluster bilden in $\text{Ta}_{97}\text{Te}_{60}$ ein Parkett aus Quadraten. Im Gegensatz dazu kann die lang-

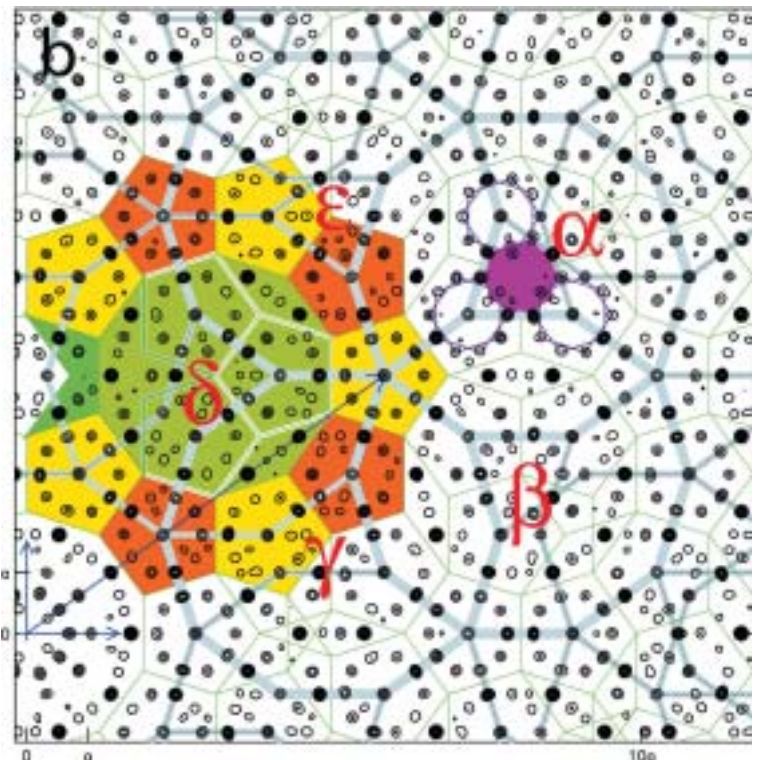


Abb. 4. Ausschnitt aus der Struktur von zweidimensional quasikristallinem d- $\text{Al}_{70.6}\text{Co}_{6.7}\text{Ni}_{22.7}$ senkrecht zur zehnzähligen Drehachse. Die Struktur ist entsprechend einem Penrose-Parkett (grüne Linien) zweidimensional quasiperiodisch ferngeordnet. Die Elektroendichteverteilung entspricht in grober Näherung einer mit Al, Co und Ni dekorierten Zehneck-Überlappung (graue Linien). Die Feinstruktur zeigt eine variable Dekoration der Zehneck-Cluster mit starker chemischer Unordnung und Brechung der lokalen zehnzähligen Symmetrie.

reichweitige Fernordnung des Quasikristalls durch eine quasiperiodische Parkettierung aus Quadraten und gleichseitigen Dreiecken, einem „Stampfli-Parkett“, beschrieben werden. Die periodisch gestapelten Te-Ta-Te Schichtpakete verursachen den typischen Charakter einer Schichtstruktur. Höherdimensionale Verfeinerungen zur Beschreibung der Feinstruktur stehen noch aus.

Von Nanoclustern zu mesoporösen Systemen

◆ Ähnlich komplexe Gebilde wie die Intermetalle sind die Nanocluster, die einen Übergang zwischen Molekül- und Festkörperchemie bilden und Grundlage der Nanotechnologie sind. Durch Vergleich mit Ausschnitten aus Strukturen entsprechender Festkörper lassen sich ihre besonderen Eigenschaften studieren. Intensiv untersuchte Systeme der letzten Jahre sind z.B. die ligandengeschützten metalloiden Cluster von Schnöckel et al. oder die Kupferchalkogenid-Cluster von Fenske et al. Dieser Arbeitsgruppe ist es nun gelungen, einen fast sphärischen Ag_2S -Cluster mit ca. 2,5 nm Durchmesser zu synthetisieren, der damit einem Nanopartikel entspricht. Er findet sich in der Struktur der Verbindung¹⁶⁾ $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{PnPr}_3)_{30}]$ (Abbildung 6). Die Phosphanliganden stabilisieren die Ag_2S -Nanopartikel, deren Kationen- und Anionenordnung vom Festkörper Ag_2S abweicht. Das Ag_2S -Nanopartikel besteht aus drei Sulfidpolyederschalen, entsprechend der Abfolge S_{10} , S_{34} und S_{50} . Die Silberkationen verbrücken die Sulfid-anionen in den Schalen und zwischen benachbarten Schalen.

Anorganische Festkörper basieren oft auf der Verknüpfung einfacher, aber flexibler Baugruppen. Durch Verknüpfung dieser fundamentalen Baugruppen können anorganische Verbindungen von Nanoclustern bis hin zu mesoporösen Festkörpern synthetisiert werden. Wunderschöne Beispiele der letzten Jahre waren die ringförmigen und sphärischen Polyoxometallate. Ihre Komplexität und Ästhetik wird nur noch übertroffen von

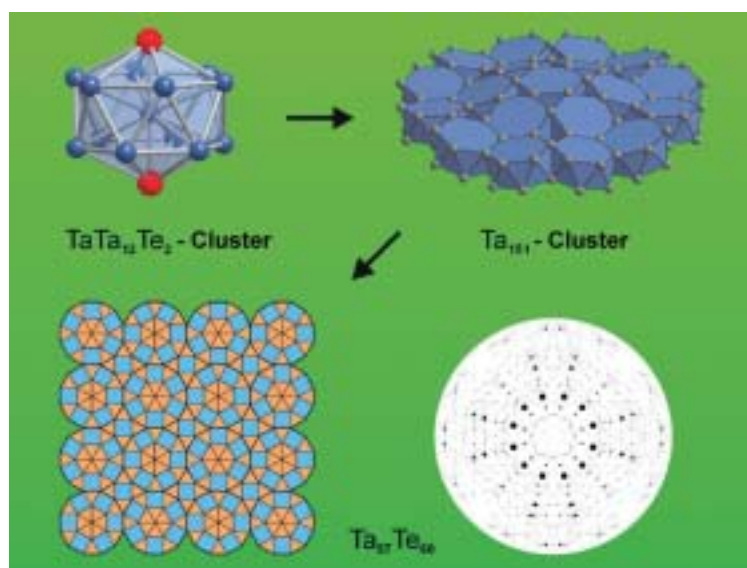


Abb. 5. $\text{Ta}_{13}\text{Te}_2$ -Polyeder kondensieren zum $\text{Ta}_{151}\text{Te}_{74}$ -Cluster in der Struktur von $\text{Ta}_{97}\text{Te}_{60}$. Es bilden sich Te-Ta-Te-Schichtpakete aus $\text{Ta}_{151}\text{Te}_{74}$ -Clustern, deren Zentren eine Quadrat-Parkettierung definieren. Durch Stapelung der Te-Ta-Te-Schichtpakete erhält man eine typische Schichtstruktur. Die annähernd zwölfzählige Dreh-symmetrie des Beugungsdiagramms belegt die strukturelle Verwandtschaft zu quasikristallinem $\text{dd-Ta}_{16}\text{Te}$.

der des neuen Riesenmoleküls¹⁷⁾ $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca. } 1000 \text{ H}_2\text{O}$. Die Struktur enthält Nanocluster von der Gestalt eines Igels (Abbildung 7). Im ca. $2,5 \times 4,0$ nm großen Hohlraum befinden sich ca. 400 Wassermoleküle! Die Hülle besteht im wesentlichen aus MoO_6 -Oktaedern und pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden.

Ziel der Bemühungen bei nano- und mesoporösen Systemen ist die gesteuerte Synthese von zwei- und dreidimensionalen Strukturen mit maßgeschneiderten physikalisch-chemischen Eigenschaften. Im Mittelpunkt steht die Funktionalisierung der Hohlräume mit einer zweiten aktiven Phase oder der Wände mit reaktiven organischen Gruppen.

Nano- und mesoporöse Systeme sind daher potentielle Trägermaterialien z. B. für hochselektive Katalysatoren. In die Hohlräume gelangen nur Reaktanden mit bestimmten Abmessungen. Caro et al.¹⁸⁾ lagerten Azobenzolmoleküle in mesoporösen Membranen ein und konnten damit durch Einstrahlen von Licht die Hohlraumgeometrie beeinflussen. Je nach Wellenlänge ändert Azobenzol reversibel seine Konformation von *cis* nach *trans* und versperrt den Gasfluß, der so zwischen zwei Raten hin- und hergeschaltet werden.

Für die Herstellung von Nanoarrays auf Oberflächen ist ein altes elektrochemisches Phänomen wie-

derentdeckt worden. Je nach Stromdichte und Elektrolytkonzentration bildet sich bei der anodischen Oxidation von Aluminium eine geordnete Porenstruktur. In die Poren kann in einem zweiten Schritt wiederum durch einen elektrochemischen Prozess das Material für die Nanopartikel eingebracht werden.¹⁹⁾

Mit Rastersondenmethoden können noch weit anspruchsvollere Strukturen hergestellt werden. Nachteilig sind hier der höhere Zeit- und Kostenaufwand.

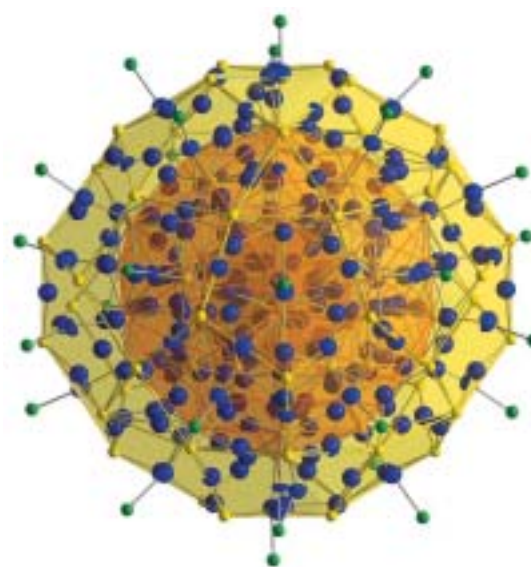
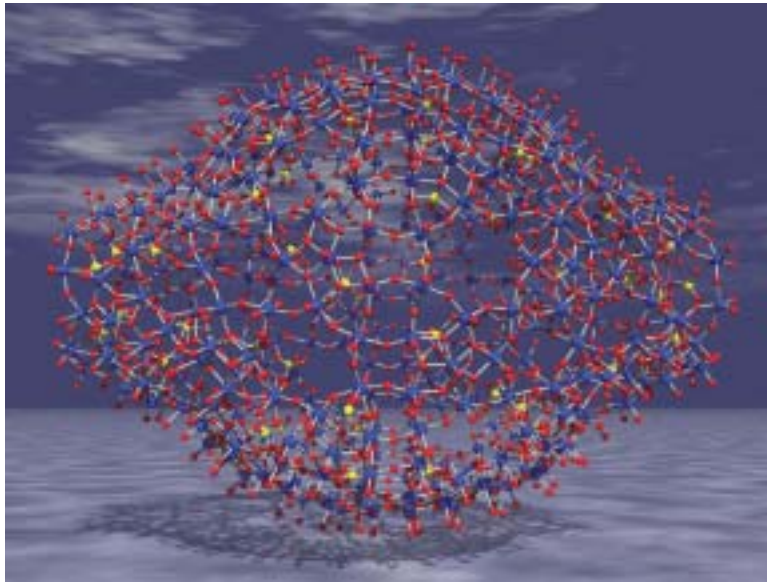


Abb. 6. Ein fast sphärischer Cluster mit ca. 2,5 nm Durchmesser in der Struktur der Verbindung $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{PR}_3)_{30}]$ ($\text{R} = \text{nPr}$). Der Kern des Clusters $\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}$ ist ein Nanopartikel der Zusammensetzung Ag_2S .

Abb. 7.

Ein igelartiger Nanocluster in der Struktur der Verbindung $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca. } 1000 \text{ H}_2\text{O}$. Im etwa $2,5 \times 4,0 \text{ nm}$ großen Hohlraum befinden sich ungefähr 400 Wassermoleküle!



Festkörpereigenschaften

Grenzflächenkontrollierte Transporteigenschaften

◆ Viele Untersuchungen der letzten Jahre galten der Beschreibung von Defektstrukturen und Transporteigenschaften nanostrukturierter Systeme. Mit einem Raumladungsmodell als Basis hat Maier das Gebiet der „Nano-Ionics“ entworfen.²⁰⁾ In ionenleitenden Systemen mit Dimensionen im Nanometerbereich beginnen die von Korn- und Phasengrenzen ausgehenden Raumladungszonen zu überlappen. Die Transporteigenschaften hängen von den Abmessungen und den Raumladungspotentialen ab.

Zum Verständnis von Reaktionen und elektrochemischen Vorgängen an Festkörpern benötigt man ein Modell für den Stoff- und Ladungstransport über Phasen- und Korngrenzen. Fest-Fest-Phasengrenzen sind deutlich komplizierter als die mit dem Butler-Volmer-Modell beschreibbaren elektrischen Doppelschichten von Fest-Flüssig-Phasengrenzen, da Fehlpassung und Orientierung der angrenzenden Gitter in die Beschreibung mit eingehen müssen.

De Souza et al.²¹⁾ haben ein überzeugendes Modell für den Ionen-

transport über Kleinwinkelkorngrenzen entwickelt. Kleinwinkelkorngrenzen ($< 5^\circ$) können als Anordnung von Stufenversetzungen mit einem vom Verkipfungswinkel abhängigen Abstand angesehen wer-

Oxidische Materialien

◆ Oxide sind Materialien mit vielfältigen Eigenschaften. Besonderes Interesse genießen unter ihnen die Perowskite ABO_3 , die Ruddelston-Popper-Phasen $\text{A}_n\text{B}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$ und die Pyrochlor-Phasen $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Sie sind wichtige Ferroelektrika, Dielektrika bzw. Oxidionenleiter und zeigen teilweise ein besonderes Magnetowiderstandsverhalten (CMR).

Die gemischtleitenden erdalkalimetalldotierten Lanthanmanganate $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{MnO}_3$ und -cobaltate

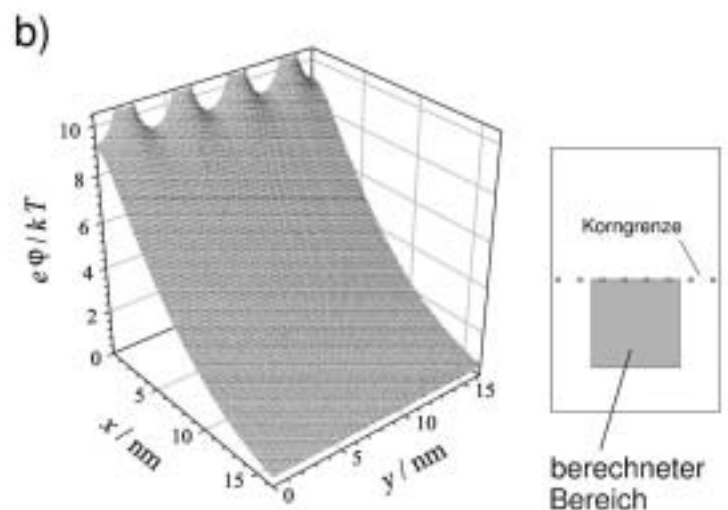
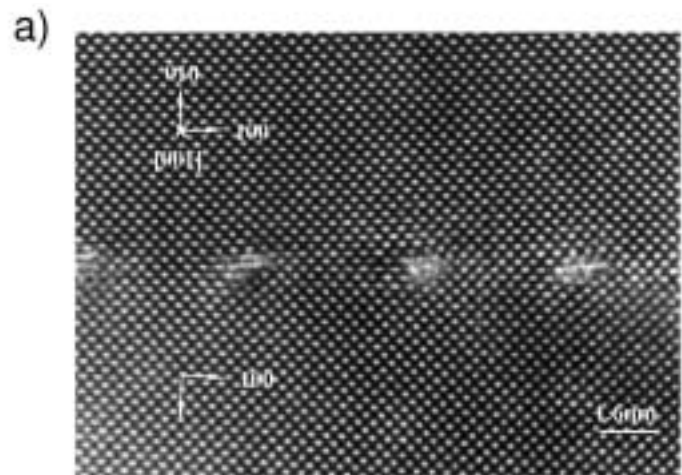


Abb. 8.
a) TEM-Aufnahme einer Kleinwinkelkorngrenze mit regelmäßig angeordneten Misfitversetzungen.
b) Berechnetes Raumladungspotential im Bereich der Korngrenze.

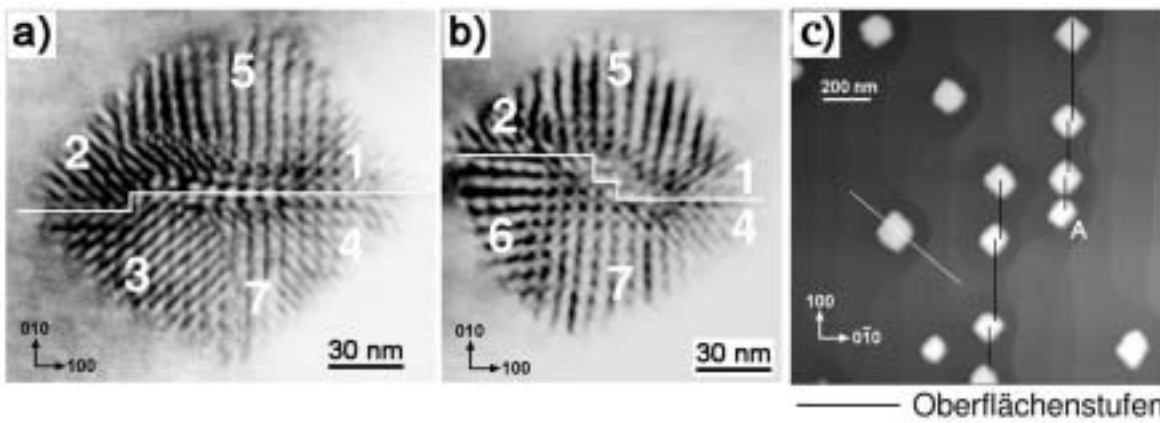


Abb. 9. Inselbildung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ auf einer ZrO_2 -Oberfläche. Aufgrund des besonderen Nukleationsprozesses, der bevorzugt an Kanten von Oberflächenstufen einsetzt, bestehen die Inseln aus bis zu sieben verschiedenen, unterschiedlich orientierten Domänen (a) und b) HRTEM-Bilder, c) AFM-Bild.

$(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) sind die zur Zeit wichtigsten Kathodenmaterialien in Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC), wenn hohe Austauschstromdichten erzielt werden sollen. Hohe Temperaturen sind Voraussetzung für die Beweglichkeit der Oxidionen in dem zur Zeit gebräuchlichen Festelektrolyten YSZ ($\text{ZrO}_2 + 10 \text{ Mol-\% Y}_2\text{O}_3$), fördern aber den Ablauf unerwünschter Festkörperreaktionen. Ein vieluntersuchtes Gebiet sind die beim Betrieb ablaufenden Zersetzungsreaktionen. YSZ reagiert mit den lanthanhaltigen Kathodenmaterialien unter Bildung einer schlecht leitenden $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht, die Folge ist ein Leistungsabfall. Hesse et al. ist es erstmals durch TEM-Untersuchungen an einkristallinen Substraten gelungen, Aussagen zum mikroskopischen Mechanismus dieser Reaktion zu machen (Abbildung 9).²²⁾

Dotiertes Lanthangallat des Typs $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_3$ wird als Ersatz für den Festelektrolyten YSZ untersucht, da es bereits bei niedrigen Temperaturen von 600 bis 700 °C eine ausreichende Oxidionenleitfähigkeit zeigt. Multikomponentensysteme bergen aber neue Probleme. Trotz sehr geringer Kationenbeweglichkeit kann diese langfristig zu Zersetzungsreaktionen führen. Das elektrische Feld zwischen den Elektroden verursacht eine langsame Entmischung der Komponenten durch Elektromigration. Martin et al. und Singheiser et al. haben an einem Modellsystem gezeigt, dass als Folge davon die Volumenphase an notwendigen Dotierungsbestandteilen verarmen kann.^{23,24)}

Ferroelektrische Perowskite wie PbZrO_3 und PbTiO_3 sollen in zukünftigen elektronischen Permanent-Speichern eingesetzt werden (FERAM). Neben der Epitaxie dieser Oxide auf dem Halbleitermaterial Silicium sind die allmähliche Abnahme der maximalen Polarisation (Ermüdung) und die allmähliche Verschiebung der Koerzitivfeldstärken („imprint“) zur Zeit die größten Probleme. Waser et al. haben ein qualitatives Modell für den Zersetzungsprozess, der durch ein äußeres elektrisches Feld in dünnen ferroelektrischen Schichten ausgelöst wird, aufgestellt.²⁵⁾ Durch Ladungsträgerinjektion an den Elektroden bilden sich nichtferroelektrische Zwischenschichten. Die Hysteresekurve verschiebt sich durch das in dieser Schicht aufgebaute Gegenfeld.

Entwicklung und Anwendung neuer Methoden

◆ Elektrochemische Arbeiten gewinnen weiter an Bedeutung. Beim Aufbringen flächiger Elektroden auf Festkörpern sind Unregelmäßigkeiten

in der Kontaktierung unvermeidlich. Einen Ausweg bieten Mikroelektroden. Bei Kontaktflächen von 10^{-2} bis 10^{-4} mm^2 erhält man eine geometrieunabhängige Potentialverteilung in der Probe. Mikroelektroden ermöglichen überdies die Kontaktierung einzelner Kristallite. Der Ladungsdurchtritt entlang einzelner Korngrenzen kann damit untersucht werden.

Wiemhöfer et al. konnten mit YSZ-Mikroelektroden die Sauerstoffionenleitfähigkeit einer Reihe von Ferraten, Cobaltaten und Manganaten präzise messen.²⁶⁾ Eine gasdichte Glaseinkapselung der Elektrodenspitze läßt Wagner-Hebb-Polarisationsexperimente zu. Messungen mit und ohne Einkapselung liefern Hinweise darauf, wie rasch diese Materialien Sauerstoff einbauen (Abbildung 10). Fleig et al. haben mit photolithographisch hergestellten $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ -Mikroelektroden auf YSZ die umgekehrte Anordnung gewählt.²⁷⁾ Die Abhängigkeit der Stromdichte von der Elektrodengeometrie gibt Hinweise darauf, ob der geschwindig-

Abb. 10. Ionenselektive Mikroelektroden zur Messung der Oxidionenleitfähigkeit in gemischten Leitern (MIEC). Durch Einkapselung der Elektrodenspitze kann der Sauerstofffeinbau an der Kontaktstelle unterbunden werden.

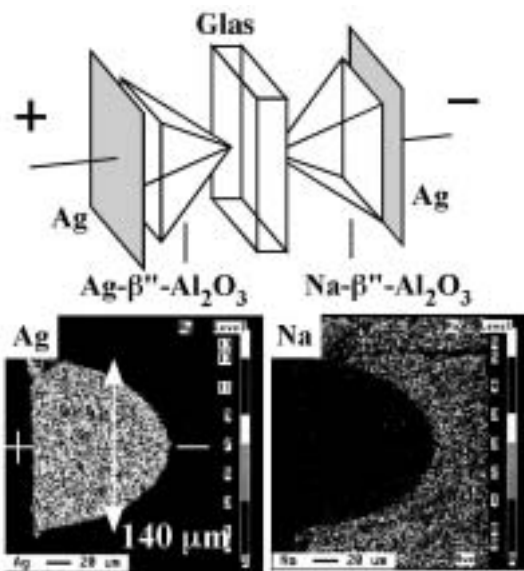
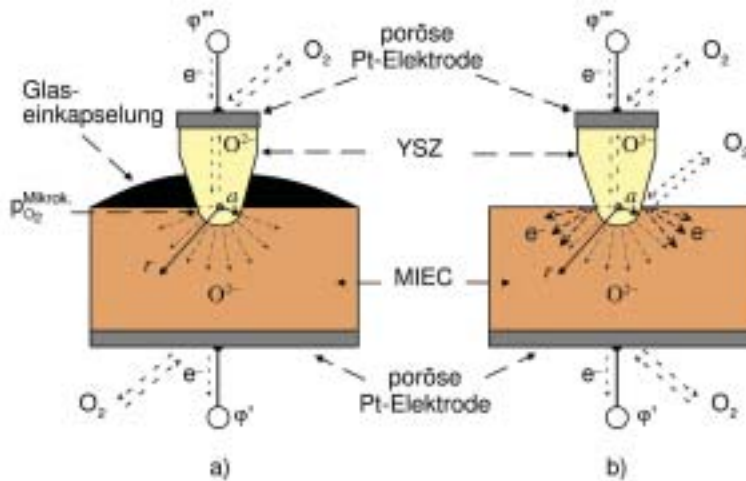


Abb. 11. Ag-β-Al₂O₃-Mikroelektroden zur lokalen Na⁺/Ag⁺-Substitution an einem Borosilicatglas. Auf dem unteren Bildpaar ist das Mikrosondenmapping der Ag⁺- und der Na⁺-Konzentration gezeigt.

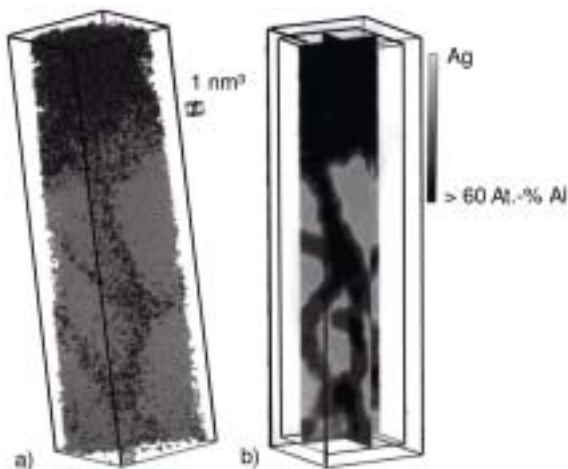


Abb. 12. Die Diffusion entlang von Korngrenzen in einer Al/Ag-Doppelschicht, analysiert mit TAP. Die Positionen der abgelösten Atome können mit einer Genauigkeit von wenigen Ångström zurückgerechnet werden; a) Querschnitt; b) lokale Konzentration.

keitsbestimmende Prozess an der Dreiphasengrenze oder auf der ganzen Elektrodenoberfläche stattfindet. So konnte ein Mechanismus ermittelt werden, bei dem der Durchtritt vom Sauerstoffpartialdruck abhängt.

Mit Mikroelektroden ist es auch möglich, coulometrische Titrations durchzuführen und so die Zusammensetzung einer Probe lokal zu verändern. In einem etwa 100 µm großen Bereich tauschten Kamada et al. mit β-Al₂O₃-Mikroelektroden in einem Borosilicatglas Na⁺ gegen Ag⁺-Ionen aus (Abbildung 11).²⁸⁾ Die Größe des Dotierungsbereichs lässt sich über Ladung und Kontaktfläche steuern.

Die direkte Abbildung der atomaren Struktur eines Festkörpers beschränkt sich bei den Rastersondenmethoden auf die Oberfläche, die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) liefert dagegen die zweidimensionale Projektion einer dünnen Schicht. In der Arbeitsgruppe von Schmitz wird mit der Atomsonden-Tomographie (TAP) eine Technik angewendet, die einen hundert Nanometer großen Bereich dreidimensional in atomarer Auflösung abbildet.²⁹⁾ Mit dieser Technik konnten z. B. bei der Interdiffusion im System Al-Ag der Transport in und entlang der Korngrenzen sowie die Nukleation neuer Phasen untersucht werden (Abbildung 12).

Bei der Untersuchung heterogener Katalysatoren können die oberflächensensitiven Elektronenspektroskopien wie LEED, PEEM, XPS und UPS nicht unter realen Arbeits-

bedingungen wie z. B. Atmosphärendruck angewendet werden. Mit der Verfügbarkeit entsprechend durchstimmbarer Laser ist mit der Second Harmonic Generation (SHG/SFG) eine oberflächensensitive IR-Spektroskopie entwickelt worden. Wolf et al. konnten mit femtosekundenaufgelöster SFG die Umsetzung von CO an Ru(111) studieren.³⁰⁾

Guido Kreiner
Max-Planck-Institut für
Chemische Physik fester Stoffe
Dresden
kreiner@cpfs.mpg.de
Carsten Korte
Physikalisch-Chemisches Institut der
Universität Giessen
Carsten.Korte@phys.Chemie.
uni-giessen.de

- 1) M. Jansen, *Angew. Chem.* 2002, 114, 3896.
- 2) D. Fischer, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 3488.
- 3) D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1831.
- 4) B. Eck, R. Dronskowski, *J. Alloys Comp.* 2002, 338, 136.
- 5) B. Eck, R. Dronskowski, *J. Alloys Comp.* 2002, 338, 142.
- 6) R. Dronskowski, K. Korczak, H. Lueken, W. Jung, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2638.
- 7) K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, 628, 1465.
- 8) P. Kroll, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 3530.
- 9) M. Schwarz, A. Zerr, E. Kroke, G. Mieke, I.-W. Chen, M. Heck, B. Thybusch, B. T. Poe, R. Riedel, *Angew. Chem.* 2002, 114, 804.
- 10) H. Huppertz, B. von der Eitz, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 9376.
- 11) G. Auffermann, U. Schmidt, B. Bayer, *Y. Prots, Anal. Bioanal. Chem.* 2002, 373, 880.
- 12) Y. Prots, G. Auffermann, M. Tovar, R. Kniep, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2392.
- 13) Homepage des SPP 113: www.uni-giessen.de/SPP_Substitution
- 14) A. Cervellino, T. Haibach, W. Steurer, *Acta Crystallogr. Sect. B* 2002, 58, 8.
- 15) B. Harbrecht, M. Conrad, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 3094.
- 16) X.-J. Wang, T. Langetepe, C. Persau, B.-S. Kang, G. M. Sheldrick, D. Fenske, *Angew. Chem.* 2002, 114, 3972.
- 17) A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1210.
- 18) K. Voh, M. Noack, K.-P. Schröder, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.* 2002, 54, 15.

- 19) G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, N. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 3243.
- 20) J. Maier, *Solid State Ionics* 2002, 148, 367.
- 21) R. A. de Souza, J. Fleig, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.*, im Druck.
- 22) C. J. Lu, S. Senz, D. Hesse, *Phil. Mag. Lett.* 2002, 82, 167.
- 23) J. O. Hong, H. I. Yoo, O. Teller, M. Martin, J. Mizusaki, *Solid State Ionics* 2002, 144, 241.
- 24) A. Matraszek, D. Kobertz, L. Singheiser, K. Hilpert, W. Kuncewicz-Kupczyk, M. Miller, O. Schulz, M. Martin, *Materialwiss. Werkst.* 2002, 33, 355.
- 25) M. Grossmann, O. Lohse, D. Bolten, U. Boettger, T. Schneller, R. Waser, *J. Appl. Phys.* 2002, 92, 2680, 2688.
- 26) H.-D. Wiemhöfer, H.-G. Bremes, U. Nigge, W. Zipprich, *Solid State Ionics* 2002, 150, 63.
- 27) V. Brichzin, J. Fleig, H.-U. Habemeier, G. Cris-tiani, J. Maier, *Solid State Ionics* 2002, 152, 499.
- 28) K. Kamada, S. Udo, S. Yamashita, Y. Matsu-moto, *Solid State Ionics* 2002, 146, 387.
- 29) J. Schleiweis, G. Schmitz, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater.* 2002, 327, 94.
- 30) C. Hess, M. Wolf, S. Roke, M. Bonn, *Surf. Sci.* 2002, 502, 304.



Guido Kreiner (Jahrgang 1961) studierte Chemie in Dortmund und promovierte 1991 bei Herbert Jacobs. Nach einem Postdoc-Aufenthalt im Ames Laboratory, Iowa, habilitierte er sich 1997 in anorganischer Chemie an der Universität Dortmund. Seit 2001 ist er Gruppenleiter am MPI für chemische Physik fester Stoffe in Dresden. Seine Forschungsschwerpunkte sind Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse von strukturell komplexen Intermetallen, insbesondere von Approximanten und Quasikristallen.



Carsten Korte (Jahrgang 1969) studierte Chemie in Hannover und promovierte 1997 bei Hermann Schmalzried in physikalischer Chemie. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der University of Minnesota ist er derzeit wissenschaftlicher Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Gießen und beschäftigt sich mit Festkörperreaktionen in Dünnschichtsystemen insbesondere unter dem Einfluss elektrischer Felder.

Die Nachrichten haben junge Forscher nach ihren Ideen von Wissenschaft befragt und stellen die Antworten in loser Folge in den „Positionsbestimmungen“ vor. Die ersten Beiträge dieser Serie erschienen in [Nach. Chem. 2003, 51, 150].

◆ Mein Interesse für die Chemie reicht lange zurück. Als 12-jähriger erhielt ich einen Chemieexperimentierkasten, der die Grundlage für mein ständig wachsendes Kellerlabor bildete. In der Oberstufe des Gymnasiums wurde meine Chemiebegeisterung durch Lehrer gefördert, die mich besonders dadurch unterstützten, indem sie mir Zugang zu der recht ordentlich ausgestatteten Chemiesammlung unserer Schule gewährten und mir dort Freiraum für eigene Experimente gaben. Schließlich führte meine Begeisterung dazu, dass ich am Bundeswettbewerb „Jugend forscht“ teilnahm und Erfolg hatte.

Während meines Chemiestudiums in Göttingen entdeckte ich sehr bald meine besondere Leidenschaft für die physikalische Chemie. Zur Diplomarbeit wechselte ich an das Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie und spezialisierte mich bei Jürgen Troe auf dem Gebiet der Photochemie organischer Moleküle, das in



Volkswagenstiftung – eine unabhängige Arbeitsgruppe an der TU München. Die Ziele und Hoffnungen sind dabei nach wie vor auf ein molekulares Verständnis komplexer Reaktionen gerichtet. Gegenwärtig beschäftigen wir uns mit der Dynamik photoinduzierter Prozesse in DNA und DNA-Proteinkomplexen. Dabei handelt es sich z. B. um Energie- und Elektronentransferreaktion zwi-

Positionsbestimmungen

Göttingen Tradition hat. Fasziniert von Ladungstransferprozessen in komplexen Systemen wie dem photosynthetischen Reaktionszentrum und von der Arbeit mit Lasern, beschloss ich, die molekulare Zeitskala, auf der chemische Elementarprozesse ablaufen, genauer zu untersuchen, und wechselte nach meiner Doktorarbeit an das California Institute of Technology. Bei Ahmed Zewail lernte ich die modernen Methoden der experimentellen Femtochemie kennen. Während dieser Zeit machte die Femtochemie eine aufregende Entwicklung durch: Die ursprünglich auf kleine Moleküle in der Gasphase, z.B. I₂, begrenzten Methoden wurde zunehmend auf komplexe Moleküle wie Proteine und DNA angewendet. Damit erschließen sich uns ultraschnelle molekulare Ereignisse, die in den „Molekülen des Lebens“ ablaufen.

Heute leite ich – hauptsächlich unterstützt durch das Emmy-Noether-Programm der DFG und die

schen den Basen, die zu einer Beschädigung des Erbguts führen können.

Die Zukunft der Chemie kann nur in einer fortschreitenden Verzahnung und Vernetzung ihrer Unterdisziplinen liegen. Die traditionelle physikalische Chemie hat dabei eine Schlüsselrolle. Sie verfügt über experimentelle und theoretische Arbeitsmethoden, die durch erfolgreiche Anwendungen auf kleinere Moleküle in den letzten Jahrzehnten so weit entwickelt wurden, dass sie jetzt auch auf biologisch relevante Systeme angewendet werden können. Die großen Erfolge der molekularen Biologie des letzten Jahrhunderts sind auf Fortschritte in der Strukturaufklärung zurückzuführen. Die nun anstehende Herausforderung liegt meiner Meinung nach darin, Struktur und Dynamik zusammenzuführen, denn ihre Kopplung bestimmt die biologische Funktion.

Torsten Fiebig, TU München