

Festkörperchemie 2004

Polymerer Stickstoff, komplexe Metallate, endohedrale und aromatische Metallcluster, intermetallische Phasen mit invarianten und variablen Teilstrukturen waren Highlights der Grundlagenforschung. Bekannte Materialien, intelligent prozessiert, eröffnen Möglichkeiten für Li-Batterien und Brennstoffzellen sowie ultrahelle Leuchtdioden; Kohlenstoffnanoröhren gibt es nun zentimetergroß, aber auch als extrem kleine Feldeffekttransistoren.

Neue Verbindungen und Kristallstrukturen

Elementmodifikationen

◆ Die Kristallstrukturen der stabilen Elemente gelten gemeinhin als gut untersucht. Trotzdem zeigt sich seit geraumer Zeit, dass weitere Modifikationen dieser Elemente durch Anwendung hoher Drücke oder durch indirekte Synthesemethoden zugänglich sind.

Bemerkenswert ist hier besonders die kürzlich beschriebene polymere Hochdruckmodifikation des Stickstoffs,¹⁾ auch wenn diese Entwicklung nach den Entdeckungen neuer Kohlenstoffallotrope sowie einer Reihe von Polystickstoffionen wohl

abzusehen war. Polystickstoff bildet sich aus Distickstoff bei Drücken von 110 GPa in einer laserbeheizten Diamantstempelzange bei 2000 K. Die kubische Kristallstruktur ist präzedenzlos (Abbildung 1). Jedes Stickstoffatom wird von drei weiteren in einem dreidimensionalen Raumverband koordiniert. Die kürzesten interatomaren Abstände von 134,6 pm lassen N-N-Einfachbindungen erwarten (bei Raumtemperatur, durch den hohen Druck deutlich kürzer als z. B. in festem Hydrazin bei 15 °C: $d(\text{N-N}) = 146$ pm). Die Kristallstruktur wie auch Raman-Spektren und die Farblosigkeit der neuen Stickstoffmodifikation stimmen exzellent mit theoretischen Vorhersagen überein (Bandlücken im Bereich von 3,75 bis 8,1 eV wurden zuvor berechnet). Die vermutlich metastabile Form des Stickstoffs sollte unter großem Energiegewinn (etwa das Fünffache von Explosionen der brisantesten nicht-nuklearen Sprengstoffe) in das übliche molekulare Polymorph übergehen und damit als Prototyp für hochenergiegedichte Materialien auf großes Interesse stoßen.

Zwei neue Modifikationen des Phosphors fallen als amorphe rotbraune Fasern beim Herauslösen des CuI-Templats aus $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ und $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ an.²⁾ Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

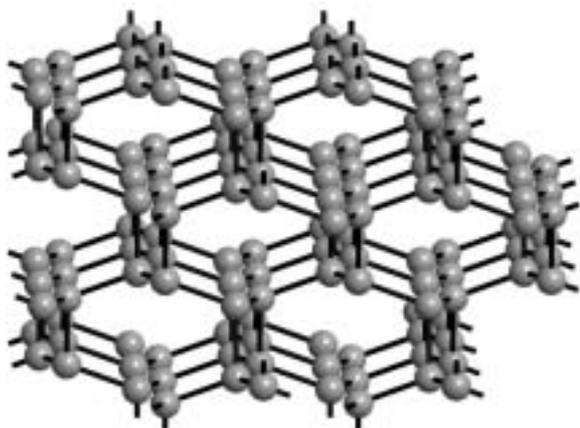
und ^{31}P -MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie lassen auf nahezu gleiche Phosphorgerüste in den jeweiligen ternären Addukten und den ausschließlich Phosphor enthaltenden Produkten schließen. Beide neuen Modifikationen des Phosphors bestehen aus unendlichen Strängen, die jeweils mit ${}_{\infty}^1[\text{P8}]\text{P4(4)}$ und ${}_{\infty}^1[\text{P10}]\text{P2}$ beschrieben werden können (Nomenklatur nach Böcker und Häser, Abbildung 2).

Analog zu den Modifikationen des Phosphors ist auch eine röntgenamorphe Phase im System P-As aus $(\text{CuI})_2\text{P}_{1,8}\text{As}_{1,2}$ zugänglich.³⁾

Binäre Verbindungen

◆ Die Charakterisierung von Na_3N hatte 2002 für einiges Aufsehen gesorgt. Nun gelang es auf ähnliche Weise durch Abscheidung der Elemente auf einem Substrat bei tiefer Temperatur und sukzessives Erwärmen auch eine Form von K_3N zu erhalten.⁴⁾ Die Kristallstruktur vom TiI_3 -Typ ist bei weitem nicht so offen wie die von Na_3N (und $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$). Im eigentlich gut untersuchten binären System Ta-N existiert zusätzlich eine offenbar metastabile Verbindung der Zusammensetzung Ta_2N_3 mit der Bixbyit-Struktur. Sie bildet sich durch PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) aus TaCl_5 und Stickstoff.⁵⁾ Alternative

Abb. 1. Ausschnitt aus der kubischen Kristallstruktur von polymerem Stickstoff bei $p = 110$ GPa.



Verfahren zur Herstellung von Ta_2N_3 sind noch nicht bekannt.

Bei moderaten Temperaturen ist MgB_2 ein Supraleiter. Diese Entdeckung aus dem Jahre 2001 erregte neues Interesse an Verbindungen des AlB_2 -Strukturtyps. Eine detaillierte Arbeit zur Realstruktur von AlB_2 liefert ein Defektmodell der Zusammensetzung $Al_{0,9}B_2$.⁶⁾ Die Analyse der chemischen Bindung mit Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) ergab, dass die Defekte in dieser Verbindung intrinsischer Natur sind und die „ideale“ Zusammensetzung AlB_2 nicht erreicht werden kann. Welche Auswirkungen diese Ergebnisse auf die Interpretation der Zusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften anderer Verbindungen vom AlB_2 -Typ, speziell von MgB_2 , haben, ist noch offen.

Metalle mit hochgeladenen und polarisierbaren Liganden

◆ Das erste reduzierte Nitridosilicat(III,IV) ist $Sr[Si_6N_8]$.⁷⁾ Die Verbindung enthält neben tetraedrisch von Stickstoff koordinierten Siliciumatomen auch Si_2 -Hanteln, deren Enden von drei Stickstoffliganden umgeben sind. Dieser Befund ist umso bemerkenswerter, als außerdem eine homöotype Verbindung der Zusammensetzung $Ba[Si_6N_8O]$ hergestellt wurde, bei der sich ein zusätzliches Sauerstoffatom zwischen den Siliciumatomen der Hanteln befindet. Das Oxonitridosilicat(IV) enthält daher ausschließlich tetraedrisch von Stickstoff- und Sauerstoffliganden koordinierte Siliciumatome.

Das Konzept der komplexen Metallat-Anionen in ternären Verbindungen wurde neuerdings auf Carbometallate ausgeweitet und auf neue wie auch auf schon bekannte, zuvor als ternäre Carbide beschriebene Verbindungen angewendet.⁸⁾ Die Carbomolybdate $Pr_2[MoC_2]$ und $Pr_2[Mo_2C_3]$ enthalten jeweils zu Schichten verknüpfte, verzerrte MoC_4 -Tetraeder (Abbildung 3). Beide Verbindungen sind schlechte Metalle. Bindungsanalysen mit Zustandsdichten, der Kristallorbital-Hamilton-Population und der ELF

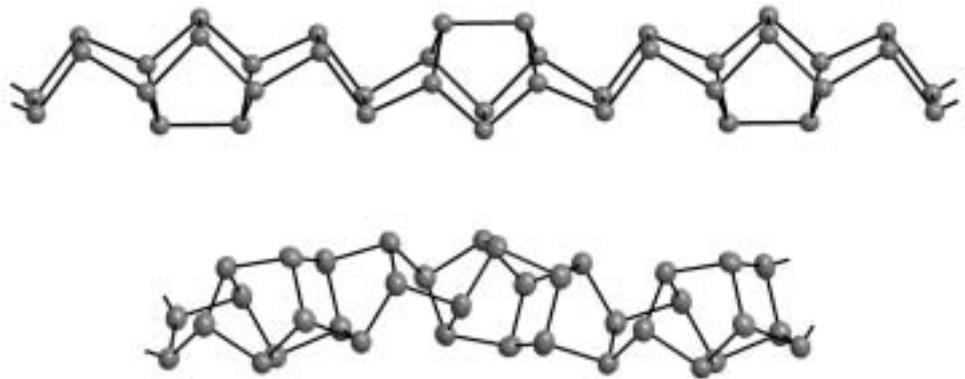


Abb. 2. Ausschnitte aus den Strängen neuer Phosphormodifikationen ${}^1_{\infty}[P8]P4(4)$ (oben) und ${}^1_{\infty}[P10]P2(4)$ (unten).

rechtfertigen die Beschreibung als Carbometallate.

Intercalation von Li in das metastabile Cu_3N ergibt schwarze Pulver Li_xCu_3N mit $0 \leq x \leq 1$.⁹⁾ Da die Intercalation mit mindestens einer partiellen Substitution von Cu einhergeht, ist das Produkt besser als $Li_{x-y}Cu_y[Li_yCu_{3-y}N]$ zu beschreiben. Die zusätzlichen Metallatome befinden sich in der großen Lücke der

war die Beschreibung der Zusammenhänge der Cluster $[In_4Bi_5]^{3-}$ in $[Na-crypt]_3[In_4Bi_5]$ und $[In_4Bi_5]^{10-}$ in neu vorgestellten $Ba_5[In_4Bi_5]$.¹⁰⁾ Die Cluster-Ionen gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Elektronenzahl enthalten als Grundstruktur eine In_4Bi -Pyramide mit quadratischer In_4 -Basis. Während die weiteren vier Bi-Atome im elektronenarmen Cluster $[In_4Bi_5]^{3-}$ mit

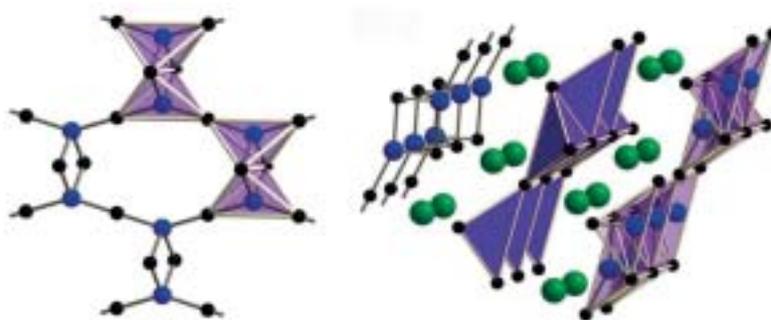


Abb. 3. Ausschnitte aus den komplexen Anionen ${}^1_{\infty}[MoC_{4/2}]^{6-}$ in $Pr_2[MoC_2]$ (links) und ${}^1_{\infty}[Mo_2C_3]^{6-}$ in $Pr_2[Mo_2C_3]$ (rechts, grün: Pr, blau: Mo, schwarz: C, violette Tetraeder geben die Umgebungen von Mo durch C wieder).

Wirtsstruktur vom ReO_3 -Typ. Bandstrukturrechnungen legen nahe, dass die ausgetauschten Cu-Spezies als Cu^0 vorliegen, während in Cu_3N ausschließlich Cu^1 enthalten ist. Ähnliches stand für den Perowskit Cu_3PdN mit Pd in der entsprechenden Lücke der Cu_3N -Struktur zur Diskussion. Da in Li_xCu_3N zusätzlich zum Austausch von Cu durch Li weiteres Li eingebaut wird, sind die an ihrem Platz verbleibenden Cu-Spezies wahrscheinlich weitergehend reduziert.

Clusterverbindungen

◆ Das Interesse an Clustereinheiten als Bindeglied zwischen intermetallischen Phasen oder Verbindungen und den Zintl-Phasen hält unvermindert an. Besonders ansprechend

den vier In-Atomen ein Antiprisma bilden, sind sie in der $[In_4Bi_5]^{10-}$ -Einheit über exo-ständige Bindungen als terminale Liganden angeordnet (Abbildung 4). Obwohl die Wechselwirkungen zwischen den Clustern nicht vernachlässigt werden dürfen (In-Bi-Abstände nur 5 pm länger als innerhalb der Cluster), kann der Unterschied zwischen den Clustern mit den zusätzlichen Elektronen und dem damit verbundenen Bindungsbruch in $[In_4Bi_5]^{10-}$ gegenüber $[In_4Bi_5]^{3-}$ erklärt werden. →

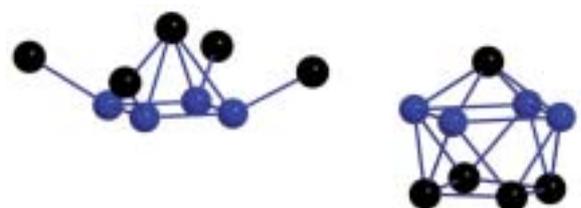


Abb. 4. Zusammenhang zwischen den Clustern $[In_4Bi_5]^{10-}$ in $Ba_5[In_4Bi_5]$ (rechts, blau: In, schwarz: Bi) und $[In_4Bi_5]^{3-}$ in $[Na-crypt]_3[In_4Bi_5]$ (links).

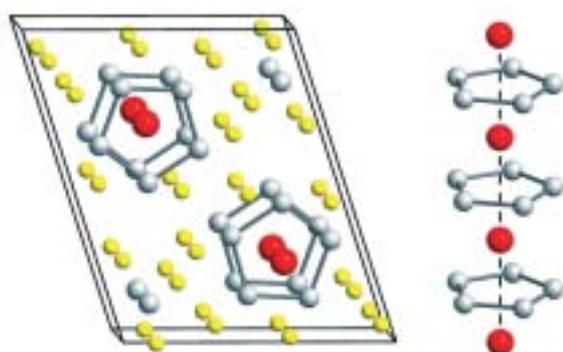


Abb. 5. Kristallstrukturen der Verbindungen Na_8BaSn_6 , Na_8BaPb_6 und Na_8EuSn_6 mit Fünfringen E_5^{6-} , isolierten E^+ -Ionen ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) (grau), Na^+ (gelb) und Ba^{2+} - oder Eu^{2+} -Ionen (rot). Rechts ist die Anordnung der Fünfringe und der größeren Kationen dargestellt.

Die Verbindungen Na_8BaSn_6 , Na_8BaPb_6 und Na_8EuSn_6 enthalten isolierte E^+ -Ionen ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) neben planaren Fünfringen E_5^{6-} .⁽¹¹⁾ Abbildung 5 zeigt die Anordnung der Fünfringe in der Kristallstruktur. Die Fünfringe lassen sich nach den Wade-Regeln als *arachno*-Cluster elektronenpräzise beschreiben, aber auch nach der Oktettregel mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen im Ring. Da keine Bindungsalternanz auftritt, liegt eine Interpretation der Ringe als aromatische Systeme aus Sn und Pb nahe. Eine solche Bindungssituation in Analogie zum aromatischen Cyclopentadienid-Ion C_5H_5^- ist für die schweren Elemente Sn und Pb neu, für Si und Ge jedoch schon berichtet worden. Die elektrischen (Halbleiter) und mechanischen Eigenschaften (Sprödigkeit) der Sn- und Pb-Verbindungen stützen diese Interpretation.

Die Zahl endohedraler Metallcluster ist trotz andauernder Bemühungen noch gering. Zwei neue Verbindungen dieses Typs sind letztes Jahr dazugekommen: $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ in

$[\text{K-crypt}]_2[\text{PtPb}_{12}]^{12)}$ und $[\text{Pd}@\text{Bi}_{10}]^{4+}$ in $\text{Bi}_{16}\text{PbCl}_{22}$.⁽¹³⁾ In der Kristallstruktur von $[\text{K-crypt}]_2[\text{PtPb}_{12}]$ sind die vergleichsweise großen $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Cluster hexagonal primitiv angeordnet, mit der doppelten Zahl an $[\text{K-crypt}]^+$ -Ionen in allen trigonalprismatischen Lücken (Motiv des AlB_2 -Strukturtyps). Der $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Cluster aus ikosaedrisch angeordneten Pb-Atomen schließt jeweils ein Pt-Atom ein und lässt sich nach den Regeln von Wade und Mingos beschreiben: Für den *closo*-Cluster werden $(2n + 2)$ Gerüstelektronen erwartet ($n = 12$), wobei weder die Elektronen des Platins noch die s-Elektronen des Bleis an der Bindungsbildung beteiligt sind. Entsprechend kann auch das aus zehn Bi-Atomen gebildete und durch ein Pd-Atom zentrierte pentagonale Antiprisma $[\text{Pd}@\text{Bi}_{10}]^{4+}$ in $\text{Bi}_{16}\text{PbCl}_{22}$ als *arachno*-Cluster mit $(2n + 6)$ Gerüstelektronen beschrieben werden ($n = 10$). In der Beschreibung nach Wade nimmt das Palladium wiederum nicht an der Bindungsbildung im Cluster teil. Berechnungen der elektronischen Bandstruktur unterstützen diese Beschreibung, rechtfertigen die Formulierung als endohedrales Cluster und zeigen Parallelen dieser Clusterverbindungen zu den Fullerenen auf. In Kristallen von $\text{Bi}_{16}\text{PbCl}_{22}$ sind die $[\text{Pd}@\text{Bi}_{10}]^{4+}$ -Cluster in ein offenes Raumnetzwerk ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}^{4-}]$ aus Clorobismutat-Polyedern eingebettet, die über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft sind.

Die Übergangsmetallchemie lieferte das präzedenzlose Polyoxosul-

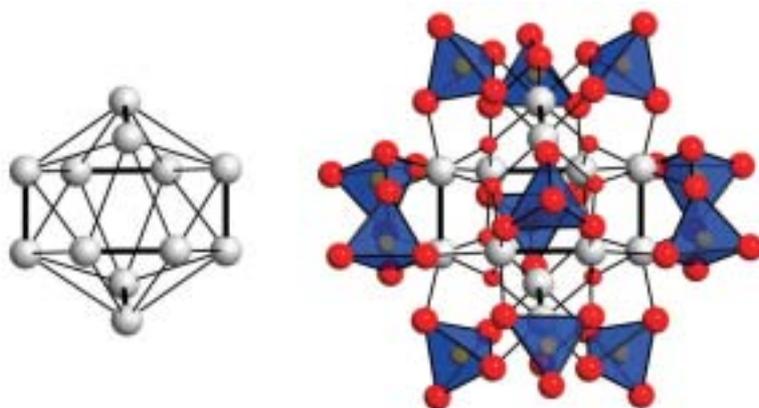
fatoplatinat(III)-Ion $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$ als Kalium- und Ammoniumsalz.⁽¹⁴⁾ Als Aufbaumuster sind sechs Pt_2^{6+} -Hanteln so angeordnet, dass sich das Motiv eines Ikosaeders bildet. Die Verknüpfung der Hanteln erfolgt in einer inneren Schale über acht Oxid-Ionen, die jeweils drei Hanteln verbinden, und in einer äußeren Schale über zwölf Sulfat-Ionen (Abbildung 6). Dabei wird jede Hantel von zwei Sulfat-Ionen chelatierend koordiniert, welche ihrerseits über einen dritten Sauerstoff-Liganden zu einer weiteren Pt_2^{6+} -Hantel verknüpfen. Der vierte Sauerstoff-Ligand eines jeden Sulfat-Ions ist nicht an Pt koordiniert.

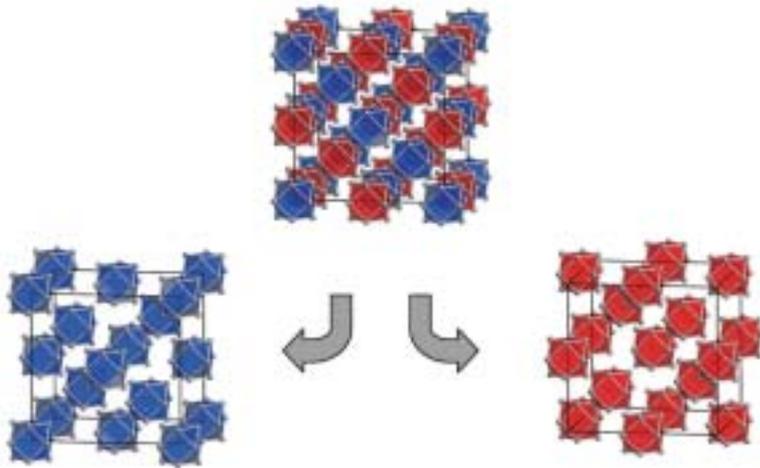
Intermetallische Phasen

◆ Die binäre, teilweise ungeordnete Hume-Rothery-Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ ($0,31 \leq \delta \leq 0,58$)⁽¹⁵⁾ gehört zu einer Gruppe von Verbindungen mit sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen und Strukturdetails, die trotzdem alle als Anordnung von Struktureinheiten mit 22 bis 29 Atomen im Motiv der kubisch-innenzentrierten Packung beschrieben werden können. In $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ sind diese Anordnungen mehrschalig aus Polyedern gebildet. Dabei ist das innerste Polyeder immer ein Tetraeder, gefolgt von einem Oktaeder oder einem Friauf-Polyeder, welches wiederum von Kuboktaedern umschrieben wird. Abbildung 7 zeigt die räumliche Anordnung der (idealisierten) Kuboktaeder in der Elementarzelle. Bei der blau hervorgehobenen Teilstruktur aus Polyedern hängt die Anordnung der Atome nicht von der Zusammensetzung ab; die rot gekennzeichneten Kuboktaeder hingegen variieren erheblich in der Zusammensetzung mit δ , d. h. sie sind Träger der Phasenbreite. Eine derartige Einteilung der Kristallstruktur in zusammensetzungsinvariante und -variable Teilstrukturen liefert die topologische Beschreibung einer hierarchischen Variante vom Cuprit-Typ mit zwei interpenetrierenden Netzwerken aus (blauen und roten) Polyedern.

RN

Abb. 6. Aufbau des $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$ -Ions. Links: Ikosaeder aus sechs Pt_2^{6+} -Hanteln, rechts: Verknüpfung der Pt_2^{6+} -Hanteln über Oxid- (kleine rote Kugeln) und Sulfat-Ionen (blaue Tetraeder).





Festkörpereigenschaften

Alte Materialien mit neuen Möglichkeiten

◆ Oxide zeigen ein enormes Spektrum von Eigenschaften: bei der elektrischen Leitfähigkeit reicht die Bandbreite vom Isolator bis zum Supraleiter. Einige Oxide weisen schaltbare magnetische oder elektrische Dipole auf – nur ein Ausschnitt aus der großen Zahl nützlicher Eigenschaften, die sich Festkörperchemiker wie Materialwissenschaftler zu Nutze machen.

Strontiumtitanat (SrTiO_3) gehört zu den meist untersuchten Materialien. Umso erstaunlicher, dass dieses Oxid auch 2004 für Aufsehen gesorgt hat. Muller et al.¹⁶⁾ gelang mit unerreichter Präzision die Quantifizierung und Lokalisierung von Sauerstoffleerstellen in dünnen Schichten von sauerstoffabgereichertem $\text{SrTiO}_{3-\delta}$, die sie durch gepulste Laserdeposition unter Variation des Sauerstoffpartialdrucks im Wechsel mit stöchiometrischem SrTiO_3 erzeugten. An dünnen Querschnitten dieser Schichtung gelangen mit einem stark fokussierenden Raster-Transmissionselektronenmikroskop (STEM) Aufnahmen, bei denen die Kontrastierung der Sauerstoffleerstellen auf der Verzerrung der die Punktdefekte umgebenden Kationenplätze beruht. So ist eine Lokali-

sierung leichter Atome im Volumen möglich. Überraschend ist hier, dass trotz hoher Mobilität der Sauerstoffleerstellen abrupte Übergänge von der Größe einer Elementarzelle zwischen stöchiometrischen ($\delta=0$) und Sauerstoff-defizienten ($\delta>0$) Schichten erhalten bleiben (Abbildung 8).

Haeni et al. zeigen Ferroelektrizität an dünnen Schichten von SrTiO_3 bei Raumtemperatur.¹⁷⁾ Durch die epitaktische Spannung auf dem neuartigen Substrat DyScO_3 gelangen sie zu dielektrischen Eigenschaften, die im Volumen nur bei tiefen Temperaturen zu erhalten sind. Mit einer Dielektrizitätszahl ϵ_r von fast 6000 bei 10 GHz, die sich durch ein statisches elektrisches Feld stark variieren lässt (Abbildung 9), erhalten sie ein Material, das sich als Kernstück eines spannungsgesteuerten Kondensators für den Mikrowellenbereich einsetzen lässt.

Auch Al_2O_3 gehört zu den lange bekannten, gut untersuchten und technisch breit genutzten Oxiden. Gläser mit hohem Aluminiumoxidgehalt bieten die Aussicht auf überlegene optische, chemische und mechanische Eigenschaften. Allerdings ist Al_2O_3 ein „widerspenstiger“ Glasbildner: Aus Schmelzen mit hohem Al_2O_3 -Gehalt waren Gläser bisher nur mit extremen Kühlraten zu erhalten, wobei die erzeugten Proben (Filme, Bänder, Fasern, Kügelchen) zu klein für viele technische Anwendungen sind. In einem Flammensprayverfahren gelang Rosenflanz et al. die Herstellung von klei-

nen Glasperlen (um 100 μm Durchmesser) aus Gemischen von Seltenerdmetalloxiden und bis zu 80 % Al_2O_3 .¹⁸⁾ Dabei wird das Oxidgemisch in eine Knallgasflamme eingeführt und anschließend in Wasser mit ca. 1000 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ abgeschreckt. Die entstandenen Perlen lassen sich drucklos oder durch Heißpressen zu Glasrohlingen im Zentimetermaßstab zusammensintern (Abbildung 10). Aus den Glasrohlingen bilden sich durch weiteres Tempern nanoskalige Glaskeramiken. Bei vollständiger Entglasung lassen sich nanoskalige Materialien herstellen, deren extreme Härte der von konventionellen Keramiken ähnelt. Die Aluminiumoxid-Gläser sind transparent, wegen ihres Seltenerdmetallanteils farbig und zeigen teilweise Lumineszenz. Außerdem weisen sie hohe Brechungsindizes ($>1,8$) auf, sind also aus einer Reihe von Gründen für optische Anwendungen interessant.

Die häufigste Methode zur In-situ-Untersuchung von Festkörperreaktionen ist die Thermogravimetrie. Ihr Wert ist allerdings deutlich eingeschränkt, sobald z. B. bei einer Metalloxydation verschiedene Oxide entstehen können. Martin et al. zeigen in einer Arbeit zur Oxidationskinetik von Cobalt, dass diese Reaktion mit Röntgenabsorptionsspektroskopie in Transmission und Röntgendiffraktion in Reflexion in situ verfolgt werden kann.¹⁹⁾ Dabei erlaubt die Röntgendiffraktion sogar die tiefenaufgelöste Bestimmung der Orientierungsverteilung der wachsenden Oxidschichten.

Siliciumcarbid ist lange bekannt und viel untersucht. Als Halbleiter

Abb. 7. Anordnung der idealisierten Kuboktaeder in der Kristallstruktur von $\text{Ir}_{7+7}\text{Zn}_{97-11}$. Die roten und blauen Polyeder bilden zusammen das Motiv einer kubischen innenzentrierten Packung. Eine Separierung in zusammensetzungsinvariante (blau) und variable Baueinheiten (rot) liefert eine hierarchische Variante vom Cu_2O -Strukturtyp.

Abb. 8. STEM-Aufnahme: SrTiO_3 -Substrat (links vom Pfeil), auf das 25 Elementarzellen von Sauerstoff-defizientem $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ($\delta \sim 0,13$) aufgewachsen sind. Rechts ist eine LaTiO_3 -Markierungsschicht (erhöhte Helligkeit) angebracht. Die Leerstellen sind erkennbar nicht in das Substrat gewandert.

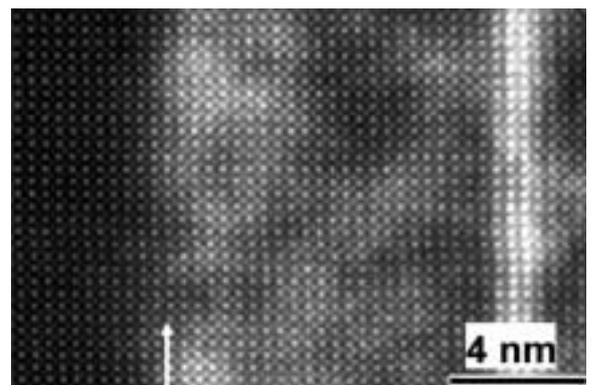
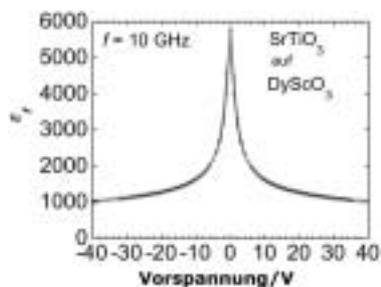


Abb. 9.
Dielektrizitätszahl ϵ_r
eines 50 nm dicken
 SrTiO_3 -Films, der
epitaktisch auf
 DyScO_3 gezogen
wurde, als Funktion
der Vorspannung
bei Raum-
temperatur.

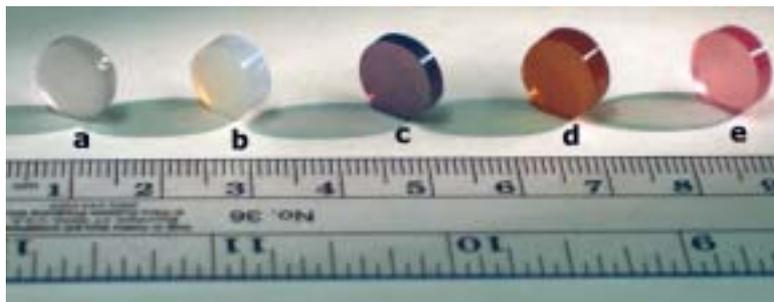


ist das Material jedoch aufgrund seiner hohen Versetzungsdichte nur sehr bedingt geeignet. Nakamura et al. berichten über eine Methode, mit der sich erstmalig SiC-Einkristalle nahezu versetzungsfrei herstellen lassen.²⁰⁾ Der Schlüssel zur Reduzierung der Versetzungen liegt in der Erkenntnis, dass diese ihren Ursprung bereits im Impfkristall haben, sich aber sehr unterschiedlich in verschiedenen Kristallrichtungen ausbreiten. Diese Arbeit ebnet den Weg zur Substitution des Halbleitersubstrats Silicium durch SiC mit der Perspektive, höhere Leistungen und Temperaturtoleranzen (bis 100 °C) zu erzielen.

Elektrische Eigenschaften

◆ Die elektronische p-Leitfähigkeit von Sr-substituiertem Lanthanferrat ($\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$) bestimmten Bucher und Sitte als Funktion von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur.²¹⁾ In einer defektchemischen Auswertung ermittelten sie die Löcherbeweglichkeit aus der elektronischen Leitfähigkeit und der berechneten Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Stöchiometrieabweichung δ . Oberhalb 500 °C fällt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur aufgrund zunehmender Stöchiometrieabweichung, die simultan

Abb. 10.
Glasrohlinge aus
 Al_2O_3 und Selten-
erdmetalloxiden.
a, b) undotiert,
c) 5 Gew.-% Nd_2O_3 ,
d) 5 Gew.-% Eu_2O_3 ,
e) 5 Gew.-% Er_2O_3 .
Alle Proben (außer
b)) wurden heiß-
gepresst (905 °C,
34 MPa, 360 s).
Probe b) wurde län-
ger heißgepresst
(1200 s) und zeigt
partielle Kristallisa-
tion (Trübung).



die Konzentration und Mobilität der Löcher reduziert. Die für den Hochtemperaturbereich auf konstanten Sauerstoffgehalt umgerechneten elektronischen Leitfähigkeiten ergeben eine thermische Aktivierung mit einer Aktivierungsenergie, die gut mit der bei tieferen Temperaturen ermittelten isobaren Aktivierungsenergie übereinstimmt.

Ceroxid zeigt sowohl elektronische als auch ionische Leitfähigkeit; ungewöhnlich ist hier bei geringem mit dreiwertigen Oxiden dotierten Proben die Abhängigkeit der jeweiligen Anteile von der Korngröße: Während mikrokristallines CeO_2 hauptsächlich ionisch leitet, sind nanokristalline Proben desselben Materials Elektronenleiter. Die Erklärung dieses Phänomens beruht auf der Betrachtung von Raumladungszonen entlang der Korngrenzen, die durch verringerte Sauerstoffkonzentration (erhöhte Leerstellendichte) in diesem Bereich entstehen. Mit den gängigen analytischen Modellen konnte die elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft nur für Korngrößen kalkuliert werden, die entweder viel größer oder viel kleiner als die Abschirmlänge λ sind. Tschöpe et al. ist es gelungen, für mesoskopische Korngrößen die elektrische Leitfähigkeit aus der numerisch ermittelten Verteilung der Ladungsträger zu berechnen.²²⁾ Bei Annahme eines positiven Raumladungspotentials wird der experimentell beobachtete Übergang von ionischer zu elektronischer Leitfähigkeit bei abnehmender Korngröße wiedergefunden.

Bhattacharyya und Maier berichten von einer neuen Klasse von Elektrolyten, die sie salopp als „Feuchtsand-Elektrolyte“ (soggy sand electrolytes) bezeichnen.²³⁾ Dabei

handelt es sich um Komposite aus nichtwässrigen Salzlösungen und festen isolierenden Oxidpartikeln wie SiO_2 . Während in Lösungen von LiClO_4 in Methanol das Solvat überwiegend als Ionenpaar vorliegt, bewirkt das Einbringen von SiO_2 -Partikeln (Durchmesser ca. 300 nm) die Adsorption von Kationen an den Festkörper, eine Trennung von Ionenpaaren und in der Folge einen deutlichen Anstieg der ionischen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit steigt mit der Acidität des Oxids an (die in der Reihe Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 zunimmt) und fällt mit der Partikelgröße. Da die dielektrischen Eigenschaften von Methanol denen der in Li-Batterien eingesetzten Elektrolyte ähneln, bietet sich ein technischer Einsatz der Feuchtsand-Elektrolyte an. Dabei ergibt sich sogar wegen der hohen effektiven Viskosität dieser neuartigen Elektrolyte die Möglichkeit, in Li-Batterien auf Polymerseparatoren gänzlich zu verzichten.

Festelektrolyte mit Anwendungsrelevanz für Li-Batterien beschreiben auch Alarco et al.²⁴⁾ Sie verwenden als hochpolares Medium zum Lösen von Salzen die zwischen 241 und 335 K vorliegende plastisch-kristalline Phase von Bernsteinsäuredinitril ($\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) und finden hohe ionische Leitfähigkeiten. Der Wert für eine 5-proz. Lösung von z. B. NH_4TFSI , Ammoniumbis(trifluormethansulfonimid), $\text{NH}_4[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, kommt dem von wässriger KCl nahe (ca. $3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 298 K).

Bei den Festoxidbrennstoffzellen hat die Absenkung der Arbeitstemperatur von deutlich oberhalb 800 °C auf etwa 600 °C zur Verringerung von Kosten und Material-Inkompatibilitäten unverändert hohe Priorität. Ein typisches Hindernis sind die geringen Aktivitäten konventioneller Kathodenmaterialien. Shao und Haile stellen mit $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Perowskit-Struktur) ein Kathodenmaterial für niedrigere Betriebstemperaturen vor, das in einer dotierten Dünnschicht-Ceroxid-Brennstoffzelle bei 600 °C gute Leistungsdichten aufweist und sich auch für den Gebrauch in Einkammer-Brennstoffzellen eignet.²⁵⁾

Den Weg zu wasserfreien polymeren Protonenleitern für den Einsatz in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, bei denen der Protonentransport eine intrinsische Eigenschaft der Polymers ist, zeigen Schuster et al.²⁶⁾ In den von ihnen angepeilten Systemen sind Imidazoleinheiten über flexible Platzhalter an ein Polymergerüst gebunden, und die Protonen werden ähnlich wie beim Grotthus-Mechanismus durch intermolekularen Protonentransfer („Strukturdiffusion“) transportiert.

Optische Eigenschaften

◆ Ultrahelle Leuchtdioden (LEDs) werden in den nächsten Jahren herkömmliche Glühlampen in immer mehr Anwendungsfeldern ersetzen. Bisher steht dem flächendeckenden Einsatz von LEDs die zu geringe Effizienz der Lichterzeugung entgegen. Okamoto et al. zeigen mit einer Arbeit über InGaN-basierte LEDs einen Weg zur Lösung des Problems auf.²⁷⁾ Die Autoren führten Photolumineszenzmessungen an InGaN-Materialien durch, die sie nach Anbringen einer GaN-Trennschicht (10 nm) mit dünnen Metallfilmen überzogen (Abbildung 11). Dabei erfolgten Laseranregung (406 nm) und Lumineszenzmessung durch die polierte Saphirsubstrat-Unterseite. Die aktive InGaN-Schicht ist als Quantentrog gestaltet, so dass sich ihre Dicke auf die Rekombination von Elektronen und Löchern auswirkt. Eine Silberschicht bewirkt bei 470 nm eine Lumineszenzsteigerung (Peakintensität) um das 14-fache, Aluminium liefert eine geringere Steigerung, Gold bringt keine Verbesserung. Der Effekt beruht auf der Anregung von Plasmonen, gequantelten Dichteschwingungen der Elektronen im Metall, an der Oberfläche des Metallfilms. Im vorliegenden Fall koppelt gerade Silber gut an die blaue Emission; die deutliche Lumineszenzsteigerung ist durch die resonante Anregung des entsprechenden Oberflächenplasmons erklärbar.

Wickleder untersuchte erstmalig Eu^{2+} -Lumineszenz in Thiocyanat-Wirtsgittern.²⁸⁾ Ihre Forschung zielt

auf die Entwicklung neuer Phosphore, die die blaue Emission von GaN zu größeren Wellenlängen verschieben können und bewegt sich damit ebenfalls im Umfeld der Weiterentwicklung von LEDs zu Beleuchtungszwecken. Bei tiefen Temperaturen ergibt $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ eine helle grüne Emission (5d-4f-Übergang), die allerdings oberhalb von 280 K vollständig gelöscht wird. Hier kommt aufgrund der thermischen Besetzungserhöhung des Leitungsbandes zunehmend strahlungslose Relaxation ins Spiel.

Steckel et al. stellten nanokristalline CdS-Kerne von etwa 5 nm Durchmesser her, die mit wenigen Monolagen ZnS überzogen sind.²⁹⁾ Der ZnS-Überzug reduziert hier die bei reinen CdS-Nanokristallen auftretende weiße Lumineszenz. Die (CdS)ZnS-Nanokristalle zeigen blaue Photolumineszenz bei Wellen-

längen zwischen 460 und 480 nm und eignen sich damit in diesem Spektralbereich als Grundlage für Quantenpunkt-Leuchtdioden.

Kohlenstoff-Nanoröhren

◆ Auch von den einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (single wall carbon nanotubes: SWCNTs), deren herausragende Eigenschaften hohe mechanische Belastbarkeit und große thermische und elektrische Leitfähigkeit sind, gibt es Neues zu vermelden: Zheng et al. berichten über mehrere Zentimeter lange Einzel-exemplare, die sie mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von $11 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ durch katalytische Gasphasenabscheidung auf einem Siliciumsubstrat erzeugen.³⁰⁾

Die Technik auf Basis von SWCNTs werden mit hoher Wahrscheinlichkeit Brücken zwischen der

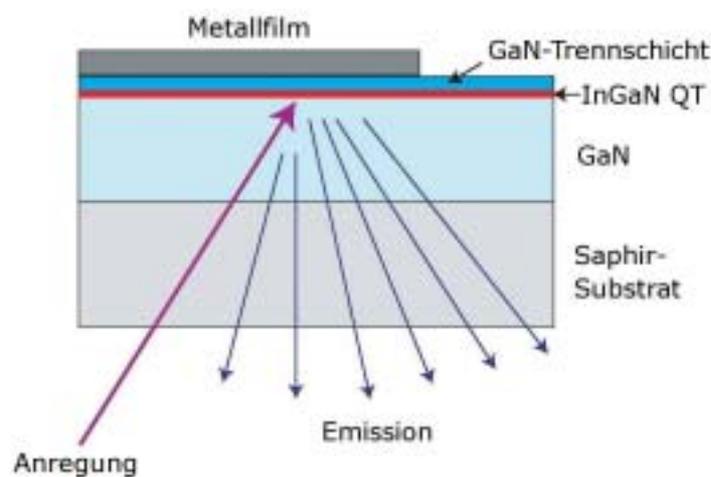


Abb. 11. Versuchsanordnung für die Lumineszenzmessung an Metallfilm-gedekten InGaN/GaN-Quantentrögen, schematische Darstellung.



Rainer Niewa (Jahrgang 1967) studierte Chemie in Essen und Dortmund und promovierte 1995 bei Herbert Jacobs. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Francis J. DiSalvo an der Cornell University, Ithaca, New York, ist er derzeit wissenschaftlicher Mitarbeiter am MPI für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden. Seine Forschungsschwerpunkte sind Synthese und Kristallstrukturen metallreicher Nitride sowie deren physikalische und chemische Eigenschaften.



Dirk Wilmer (Jahrgang 1963) studierte Chemie in Münster und promovierte dort 1991 bei Klaus Funke. Nach einem Aufenthalt bei Bernhardt J. Wuensch und Harry Tuller am Massachusetts Institute of Technology habilitierte er sich 2000 in Münster – wo er derzeit als Hochschuldozent tätig ist – mit einer Arbeit über Transportmechanismen in Ionenleitern. Seine Forschungsschwerpunkte sind Transportprozesse in kondensierter Materie, die er experimentell und mit Computersimulationen untersucht.

heutigen Elektronik auf Siliciumbasis und einer zukünftigen molekularen Elektronik bilden. Ein Indiz dafür sind z. B. Feldeffekt-Transistoren aus einzelnen SWCNTs mit einer Gate-Länge von weniger als 20 nm, die Seidel et al. hergestellt haben.³¹⁾ Die hier erreichten Strukturen unterschreiten damit deutlich die mit 90 nm kleinsten z. Zt. zugänglichen Längen in der Siliciumwelt. Bei einer Spannung (Drain-Source) von nur 0,4 V konnten Ströme von mehr als 15 μA erreicht werden. Dabei war das Stromverhältnis zwischen ein- und ausgeschaltetem Zustand besser als 10^6 , was darauf hindeutet, dass noch Raum für eine weitere Miniaturisierung der Strukturen bleibt. Ohne intensive Optimierung wurde eine Leistungsfähigkeit erreicht, die sich ohne weiteres mit der der aktuellen Siliciumtechnik messen kann. DW

DW dankt Hinrich-Wilhelm Meyer für seine Unterstützung bei der Literaturrecherche.

Rainer Niewa
MPI für Chemische Physik
fester Stoffe, Dresden
niewa@cpfs.mpg.de
Dirk Wilmer
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Münster
wilmer@uni-muenster.de

- 1) M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, *Nature Mater.* 2004, 3, 558.
- 2) A. Pfützner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* 2004, 116, 4324.
- 3) B. Jayasekera, K. Somaskandan, S. L. Brock, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 6902.
- 4) D. Fischer, Z. Cancarevic, J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 156.
- 5) A. Yu. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 16, 3233.
- 6) U. Burkhardt, V. Gurin, F. Haarmann, H. Borrmann, W. Schnelle, A. Yaresko, Y. Grin, *J. Solid State Chem.* 2004, 177, 389.
- 7) H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 1729.
- 8) E. Dashjav, G. Kreiner, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 689; *ibid.* 2277.
- 9) F. Gulo, A. Simon, J. Köhler, R. K. Kremer, *Angew. Chem.* 2004, 116, 2066.
- 10) S. Ponou, T. F. Fässler, G. Tobías, E. Canadell, A. Cho, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 3615.
- 11) I. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 6490.
- 12) E. N. Esenturk, J. Fettingner, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* 2004, 116, 2184.
- 13) V. Dubenskyy, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 2458.
- 14) M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* 2004, 116, 4262.
- 15) W. Hornfeck, S. Thimmaiah, S. Lee, B. Harbrecht, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 4616.
- 16) D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul, H.Y. Hwang, *Nature* 2004, 430, 657.
- 17) J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, *Nature* 2004, 430, 758.
- 18) A. Rosenflanz, M. Frey, B. Endres, T. Anderson, E. Richards, C. Schardt, *Nature* 2004, 430, 761.
- 19) M. Martin, U. Koops, N. Lakshmi, *Solid State Ionics* 2004, 172, 357.
- 20) D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, S. Onda, K. Takatori, *Nature* 2004, 430, 1009.
- 21) E. Bucher, W. Sitte, *Solid State Ionics* 2004, 173, 23.
- 22) A. Tschöpe, C. Bäuerle, R. Birringer, *J. Appl. Phys.* 2004, 95, 1203.
- 23) A. J. Bhattacharyya, J. Maier, *Adv. Mater.* 2004, 16, 811.
- 24) P.-J. Alarco, Y. Abu-Lebdeh, A. Abouimrane, M. Armand, *Nature Mater.* 2004, 3, 476.
- 25) Z. Shao, S. Haile, *Nature* 2004, 431, 170.
- 26) M. F. H. Schuster, W. H. Meyer, M. Schuster, K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* 2004, 16, 329.
- 27) K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, A. Scherer, *Nature Mater.* 2004, 3, 601.
- 28) C. Wickleder, *J. Alloys Comp.* 2004, 374, 10.
- 29) J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. Coe-Sullivan, N. E. Scott, V. Bulovic, M. G. Bawendi, *Angew. Chem.* 2004, 116, 2206.
- 30) L.X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhador, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu, Y. T. Zhu, *Nature Mater.* 2004, 3, 673.
- 31) R. V. Seidel, A. P. Graham, J. Kretz, B. Rajasekharan, G. S. Duesberg, M. Liebau, E. Unger, F. Kreupl, W. Hoenlein, *Nano Lett.* 2005, 5, 147.

ROMPP
LEXIKON Online

GDCh
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

SONDERKONDITIONEN FÜR GDCh-MITGLIEDER

139.-/69.-* Euro statt 260.- Euro

>> www.gdch.de

*für studentische GDCh-Mitglieder