

Festkörperchemie 2005

Highlights rund um den festen Zustand: Ungewöhnliches in der Synthese; Cluster mit erstaunlichen Bindungen; negativ geladenes Platin; Netzwerke, erzeugt mit komplexen Anionen; Nanopartikel umhüllt, funktionalisiert, strukturiert; wichtige Verbindungen jetzt auch in nanoskopischen Dimensionen; immer für Überraschungen gut: dünne Schichten, optimierte Werkstoffe.

Neue Verbindungen und Kristallstrukturen

Abb. 1.

In der Kristallstruktur von $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ sind B_{12} -Icosaeder nach Art einer hexagonal-primitiven Kugelpackung angeordnet. Sie sind untereinander durch B-B-Bindungen und über CBC-Einheiten verknüpft.

Elementmodifikationen

◆ Die wachsende Familie der Phosphorallotrope hat ein weiteres Mitglied erhalten. Bei der Sublimation von amorphem rotem Phosphor in einer Quarzglasampulle mit Iod als Katalysator bilden sich Einkristalle von faserförmigem roten Phosphor, dessen Struktur eng mit der von Hitfordschem Phosphor verwandt ist.¹⁾ Die neue Modifikation besteht aus Röhren mit pentagonalem Querschnitt, die aus Käfigen von acht

oder neun P-Atomen und P_2 -Hanteln aufgebaut und über P-P-Bindungen ($d = 222 \text{ pm}$) zu Doppelröhren verknüpft sind. Diese ordnen sich in paralleler Ausrichtung entlang der b-Achse in der triklinen Elementarzelle an.

Festkörpersynthesen

◆ Nachdem die festkörperchemische Synthese unter hohem Druck in den letzten Jahren eine Fülle faszinierender Verbindungen hervorgebracht hat, wurde nun mit der Darstellung und Charakterisierung der Borate $\text{M}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Er} - \text{Lu}$) ein neues Kapitel in der Hochdruckchemie eröffnet.²⁾ Die Borate fallen bei der Reaktion der binären Oxide unter einem Druck von 10 GPa und einer Temperatur von 1100°C einkristallin an und enthalten präzedenzlose, komplexe Netzwerke aus $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern, wie sie nur aus der Strukturchemie der Silicate bekannt waren. Die $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder sind über Ecken zu Schichten verknüpft, die durch die M^{3+} -Kationen verbunden werden.

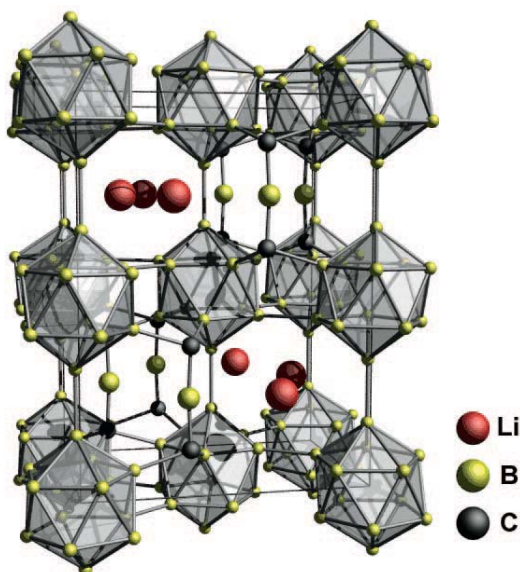
Mit einem leicht modifizierten Haushaltsmikrowellenofen sind dagegen binäre und ternäre Carbide wie CaC_2 , $\text{Ca}_4\text{Ni}_3\text{C}_5$ und MgNi_3C_x innerhalb von Minuten zugänglich.³⁾ Zur Synthese dieser Verbindungen, die in der Regel hoher Temperaturen und langer Reaktionszeiten bedarf,

werden Gemenge der Edukte (Metalle und Graphit) zu Tabletten gepresst und in dem Mikrowellenofen 15 bis 30 Minuten lang erhitzt. Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist, dass „Wandreaktionen“, d. h. Reaktionen mit dem Ampullen- oder Tiegelmateriale, weitgehend ausbleiben.

Reaktionen in metallischen Schmelzen – bereits bewährt in einer Reihe von festkörperchemischen Synthesen – ermöglichten kürzlich den Zugang zu den borreichen Lithiumboridcarbiden $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ und $\text{Li}_2\text{B}_{13}\text{C}_2$.⁴⁾ Hierzu wurden Kohlenstoff, Bor und Lithium in einer Zinnschmelze zur Reaktion gebracht. In den Kristallstrukturen beider Verbindungen liegen B_{12} -Icosaeder vor, die zu einer hexagonal-primitiven Packung angeordnet sind. Die Icosaeder sind untereinander über B-B-Bindungen und zusätzlich über C_2 -Einheiten ($\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$, $d = 137 \text{ pm}$) und CBC-Einheiten ($\text{Li}_2\text{B}_{13}\text{C}_2$, $d_{\text{C-B}} = 141 \text{ pm}$, $\angle \text{CBC} = 175^\circ$) verknüpft (Abbildung 1). Beide Verbindungen sind farblos. Dies ist unerwartet, aber in Einklang mit der elektronischen Beschreibung nach den Regeln von Wade und Longuet-Higgins.

Anionisches Platin

◆ Aufgrund relativistischer Effekte kann Platin, ebenso wie Gold, verhältnismäßig leicht reduziert werden. Während Auride jedoch schon



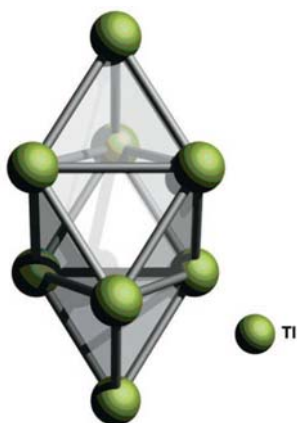


Abb. 2. Der $[Tl_8]^{6-}$ -Cluster in der Kristallstruktur von Cs_8Tl_8O kann als zweifach überkappedes Oktaeder aufgefasst werden und zeigt Tl-Tl-Abstände zwischen 311 und 326 pm.

länger bekannt sind, konnten Platine erst vor wenigen Jahren charakterisiert werden. Nun gelang die Synthese von Ba_2Pt aus den Elementen in Tantalampullen bei 1223 K.⁵⁾ Ba_2Pt ist die erste Verbindung aus zwei Metallen, die im $CdCl_2$ -Typ kristallisiert. Die strukturellen Gegebenheiten und bindungstheoretische Betrachtungen legen eine elektronische Beschreibung der Verbindung gemäß $(Ba^{2+})_2Pt^{2-} \cdot 2e^-$ nahe.

Ein oktaedrischer, Pt-zentrierter Cluster aus In-Atomen liegt im komplexen Oxidfluorid $Pt_2In_{14}Ga_3O_8F_{15}$ vor, das in Form farbloser Einkristalle bei der Reaktion von Pt, In, InF_3 und Ga_2O_3 bei 600°C entsteht.⁶⁾ Die Kristallstruktur wird ergänzt durch $[GaF_6]^{3-}$ -Gruppen, $[GaO_4]^{3-}$ -Tetraeder und In^+ -Ionen. Untersuchungen zur Bindungssituation innerhalb der $[PtIn_6]^{10+}$ -Oktaeder auf der Basis von Bandstruktur- und MO-Rechnungen belegen, dass dem Platin in der Verbindung eine negative Teilladung zukommt.

Cluster

◆ Die Synthese von Verbindungen mit ungewöhnlichen Arrangements von Metallatomen und die Untersuchung der chemischen Bindung zwischen ihnen ist nach wie vor ein wichtiges Betätigungsfeld der Grundlagenforschung in der Festkörperchemie. Ein neues Clusteranion des

Thalliums, $[Tl_8]^{6-}$, liegt im metallreichen Oxid Cs_8Tl_8O vor, das aus Cs, Tl und Cs_2O in guten Ausbeuten erhalten werden kann.⁷⁾ Die Clusteranionen sind nach Art einer kubisch-dichtesten Kugelpackung angeordnet, in deren Lücken sich komplexe $[OCs_{6+2}]^{6+}$ -Kationen befinden. Letztere können als O^{2-} -zentrierte Cs-Oktaeder aufgefasst werden, die über zwei Flächen von weiteren Cs^+ -Ionen überkapped sind. Dasselbe Motiv, d. h. ein zweifach überkappedes Oktaeder, zeigen auch die Anionen. In diesen Teilstrukturen sind die Tl-Atome zwischen 311 und 326 pm voneinander entfernt (Abbildung 2). Eine befriedigende elektronische Beschreibung des Clusters – bestätigt durch Extended-Hückel-Rechnungen – gelingt auf der Basis des erweiterten Wade-Mingos-Konzeptes.

Ein lineares Trimer aus Nickelatomen, umschlossen von zwei dreifach überkappeden, trigonalen $[Ge_9]$ -Clustern, tritt in Kristallen von $[K(2,2,2-crypt)]_4[Ni_3@(Ge_9)_2] \cdot 2$ Toluol auf (Abbildung 3).⁸⁾ Die Verbindung bildet sich bei der Reaktion von K_4Ge_9 mit 2,2,2-crypt und $Ni(cod)_2$ in Form grün-brauner Einkristalle. Der Abstand zwischen den Nickelatomen beträgt 240 pm, und EPR-Messungen belegen d^{10} -Kon-

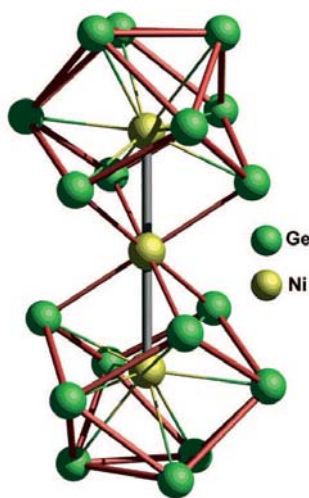
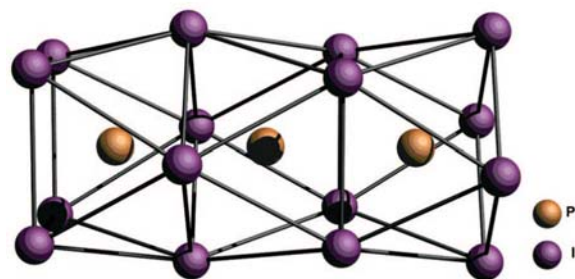


Abb. 3. Ein lineares Ni_3 -Trimer mit Metall-Metall-Abständen von 240 pm wird von zwei $[Ge_9]$ -Clustern in der Struktur von $[K(2,2,2-crypt)]_4[Ni_3@(Ge_9)_2] \cdot 2$ Toluol umschlossen.



figuration für das Metall. Die $[Ni_3@(Ge_9)_2]$ -Einheiten bleiben in Lösung erhalten, wie massenspektrometrische Untersuchungen belegen.

Kettenförmig sind drei Praseodymatome indessen im ternären Iodid $Ba_6Pr_3I_{19}$ angeordnet.⁹⁾ Schwarze Einkristalle der Verbindung wurden durch Reduktion von PrI_3 mit Ba erhalten. Gemäß der Formulierung $Ba_6I_3[Pr_3I_{16}]$ enthält die Verbindung $[Pr_3I_{16}]$ -Trimere, in denen drei quadratische Antiprismen über zwei gemeinsame Flächen verknüpft sind (Abbildung 4). Der Abstand zwischen den Praseodymatomen beträgt 356 pm und lässt auf eine bindende Wechselwirkung im Sinne einer offenen 2e-3z-Bindung schließen.

Komplexe Anionen

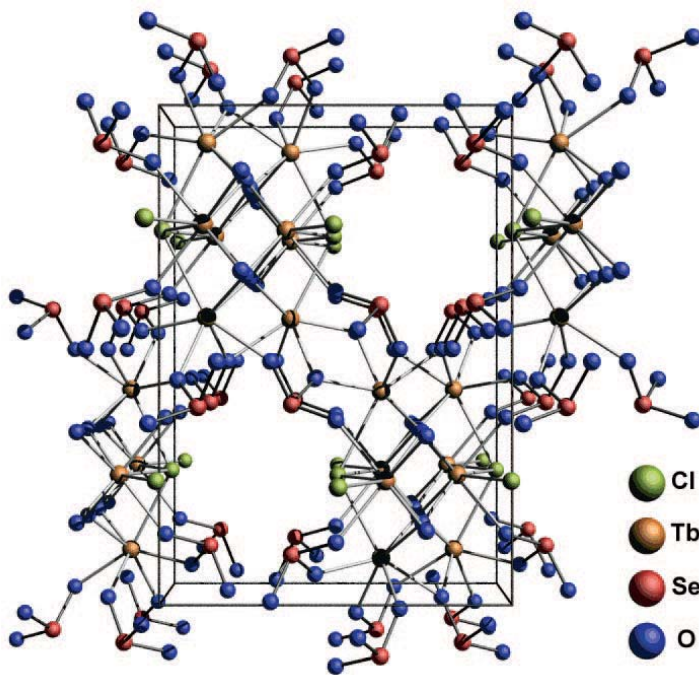
◆ Komplexe Anionen zum Aufbau von Verbindungen mit maßgeschneiderten Eigenschaften sind nach wie vor von großem Interesse, und die Synthese von porösen Materialien oder thermisch labilen Precursoren mag hierfür als Beispiel dienen. Zur letzteren Kategorie gehört auch das jüngst beschriebene Cadmiumazid.¹⁰⁾ Es wird durch Umsetzung von $CdCO_3$ und HN_3 erhalten und weist eine bisher unbekannte Struktur auf, die sich durch Oktaederdoppel $[Cd_2(N_3)_{10}]$ auszeichnet, die über terminale Azidliganden weiter verknüpft werden.

Verbindungen, die das ebenfalls lineare NCN^{2-} -Anion enthalten, können als Carbodiimide oder Cyanamide klassifiziert werden, je nachdem, ob gemäß $[N=C=N]^{2-}$ zwei Doppelbindungen oder gemäß $[N-C\equiv N]^{2-}$ eine Dreifach- und eine Einfachbindung vorliegen. Nun konnte dieser Familie mit $Mn(NCN)$

Abb. 4.

Eine $[Pr_3I_{16}]$ -Einheit aus drei über zwei Flächen verknüpften quadratischen Antiprismen tritt in dem reduzierten Iodid $Ba_6Pr_3I_{19}$ auf.

Abb. 5.
Großräumige Kanäle, in denen sich offenbar die freien Elektronenpaare der Selenatome befinden, liegen im komplexen Oxoselenat(IV) $Tb_3O_2Cl(SeO_3)_2$ vor.



erstmals die Verbindung eines magnetischen Übergangsmetalls hinzugefügt werden.¹¹⁾ Die im thermodynamischen Sinne instabile Verbindung entsteht in einer Metathesereaktion zwischen $Zn(NCN)$ und $MnCl_2$ und hat die Strukturcharakteristika eines Carbodiimides. Nach magnetischen Messungen zeigen die oktaedrisch von sechs Anionen koordinierten Mn^{2+} -Zentren High-spin-Konfiguration und ordnen unterhalb von 28 K antiferromagnetisch.

Komplexe Anionen mit einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar führen häufig zu offenen Kristallstrukturen. Bei der Reaktion von Tb_4O_7 , Tb , $TbCl_3$ und SeO_2 in stöchiometrischen Mengen bilden sich die neuen Oxid-Chlorid-Oxoselenate(IV) $Tb_3O_2Cl(SeO_3)_2$ und $Tb_5O_4Cl_3(SeO_3)_2$ in Form farbloser Einkristalle.¹²⁾ In beiden Verbindungen treten als charakteristische Strukturmerkmale sauerstoffzentrierte $[Tb_4]$ -Tetraeder auf, die entweder zu Doppelketten der Zusammensetzung $\frac{1}{\infty}[O_2Tb_3]$ oder Schichten gemäß $\frac{2}{\infty}[O_4Tb_5]$ verknüpft sind. Die Koordinationssphäre der Tb^{3+} -Ionen wird durch SeO_3^{2-} -Gruppen ergänzt, deren Orientierung zu ausgeprägten offenen Kanalstrukturen führt (Abbildung 5). MW

Nanoskalige Festkörper

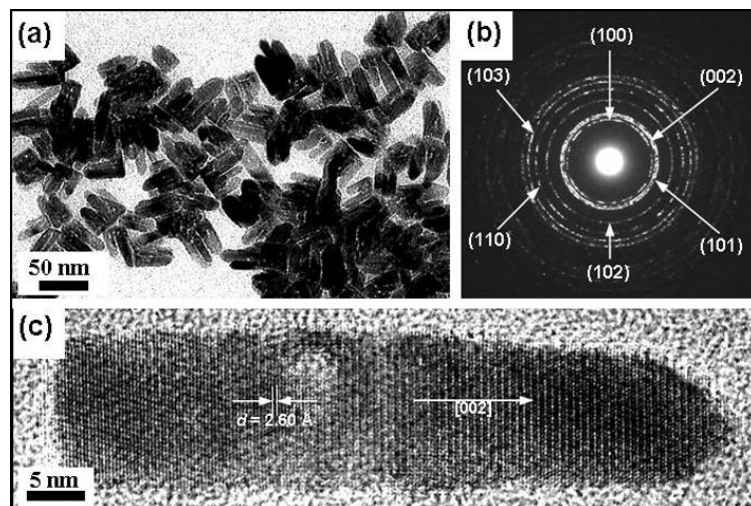
Funktionalisierte und phasenkontrollierte Nanostrukturen

◆ Bei Nanopartikeln mit organischen Schutzhüllen stehen weiterhin die Effektivität und die Variabilität funktionalisierter Hüllen im Mittelpunkt des Interesses. So hängt beispielsweise der pH-Wert, der zur Abspaltung funktionalisierter Thiolhüllen von Cadmiumchalkogenid-

partikeln führt, stark von der Größe des Partikels ab. Dabei führt eine reduzierte Partikelgröße zur Verstärkung der Ligand-Partikel-Wechselwirkung und zu einer besseren Stabilität gegenüber Säuren. Dadurch können Ligandhüllen von Kolloiden mit Partikeln verschiedener Größe bei definiertem pH-Wert selektiv entfernt oder ausgetauscht werden.¹³⁾

Nicht nur die selektive Entfernung von Hüllen, sondern auch die selektive Anbringung verschieden funktionalisierter Ligandhüllen an ungeschützte Partikel wurde untersucht. Nach In-situ-Reduktion von Tetrachlorogoldsäure durch Natriumnaphthalid in Diethylglycoldimethylether erwies sich das noch ungeschützte Kolloid als stabil genug, um nachfolgend zugesetzte Schutzliganden wie Dodecylamin oder Dodecanthiol zu binden und stabile Kolloide zu bilden, die in Aromaten oder in Wasser löslich sind.¹⁴⁾ Bei der Herstellung von Partikeln poly- oder dimorpher Verbindungen ist die Phasenkontrolle zur Selektion eines Polymorphs ein wichtiger Parameter zur Einstellung der physikalischen Eigenschaften. Ein schönes Beispiel dafür ist die Synthese von Nanopartikeln aus hexagonalem CoO in der ZnO -Struktur (Abbildung 6). Dabei gelang es durch schnelle Aufheizung von $Co(acac)_3$ in Oleylami, Nanopartikel mit hexagonaler Struktur zu erhalten. Bei langsamerer Aufheizung

Abb. 6.
Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von hexagonalen CoO -Nanopartikeln. a) TEM-Abbildung, b) SAED-, c) HRTEM-Aufnahme eines stabförmigen Partikels.



und einem längeren nachfolgenden Tempersschritt entstehen jedoch Partikel von thermodynamisch stabilem, kubischem CoO, wie es auch für die Bulkphase bekannt ist.¹⁵⁾

Eine weitere Möglichkeit, phasenkontrollierte Nanostrukturen zu erzeugen, bietet die Dotierung. Ein Beispiel hierfür ist die Dotierung von FePt-Partikeln mit Antimon. Wegen ihrer guten ferromagnetischen Eigenschaften besteht großes Interesse an geordneten tetragonalen FePt-Strukturen. Nanopartikelsynthesen liefern jedoch meist ungeordnete FePt-Partikel mit fcc-Struktur. Die Antimondotierung kann nun die Phasenübergangstemperatur von 8 nm großen FePt-Partikeln substantiell reduzieren, von über 550 auf etwa 300°C. Dabei bilden sich ausgeordnete Partikel mit vielversprechend hohen Koerzitivfeldstärken.¹⁶⁾

Geordnete und templatgestützte Nanostrukturen

◆ Hochgeordnete Überstrukturen aus monodispersen Nanopartikeln finden zunehmend Beachtung und werden für immer mehr Materialien zugänglich. Eine umfassende Untersuchung des Aufbaus und der optischen Eigenschaften von Überstrukturen aus CdSe-Partikeln macht die Bildung von facettierten mikroskopischen Aggregaten deutlich, die schmalbandige Emission in ihren Photolumineszenzspektren zeigen.¹⁷⁾ Ähnlich hoch geordnete Strukturen konnten auch für PbSe-Partikel erhalten werden; sie haben hohes Anwendungspotential als Feldeffekttransistoren.¹⁸⁾ Den mittlerweile erreichbaren Grad der Ordnung solcher Strukturen bestätigt eindrucksvoll die kollektive Gitterschwingung in einem 0,5 mm großen Aggregat von FeCo-Partikeln.¹⁹⁾

Als ein anderer wertvoller Ansatz zur Organisation von Nanostrukturen setzen sich templatgestützte Synthesen durch. Nach der Darstellung von elementaren Nanostrukturen in Templathohlräumen liegt der Schwerpunkt jetzt auf der Synthese von mehrphasigen, oft bimetalischen anisotropen Strukturen. Bei-

spiele sind die Herstellung von Au/Ni-Nanoröhren mit alternierenden Segmenten aus Au und Ni²⁰⁾ sowie die Erzeugung von Au/Pt-Opalstrukturen mit SiO₂-Kugeln als Templat (Abbildung 7).²¹⁾

Nanoskalige Festkörper ungewöhnlicher Verbindungen

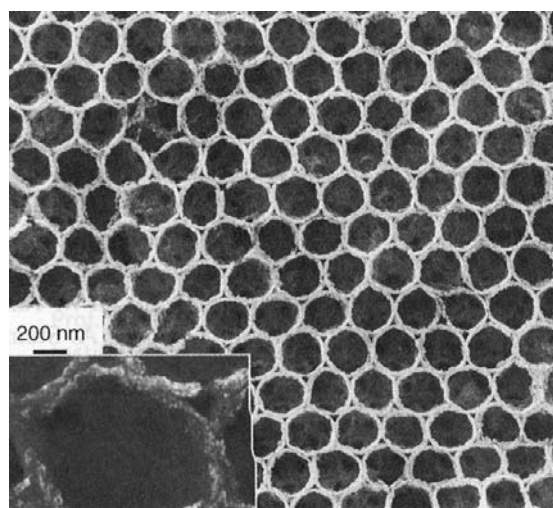
◆ Verbindungen, die bislang nicht in nanoskopischer Form erhalten werden konnten, sind ein Synthesziel der Nanostrukturforschung. So konnten einkristalline Nanodrähte von LnB₆ (Ln = La, Ce, Gd) durch Gasphasen-Coreduktion von LnCl₃ und BCl₃ mit elementarem Wasserstoff dargestellt werden²²⁾ – ein Ergebnis, das vor dem Hintergrund der großen Bedeutung der Hexaboride der Seltenen Erden für die Feldemission an Gewicht gewinnt.

Eine andere in der Nanochemie noch wenig etablierte Substanzklasse sind ternäre intermetallische Phasen. Hier gelang es, Nanokristalle von AuCuSn₂ und AuNiSn₂ zu präparieren. Beide Verbindungen weisen in nanoskaliger Form bei 250°C eine ausgeordnete NiAs-Überstruktur auf, obwohl in den Bulkphasen unter diesen Bedingungen die beiden Übergangsmetalle nicht ausordnen.²³⁾

Ein weiteres Beispiel für Nanostrukturen aus weniger üblichen Substanzen ist die Darstellung von Nanodrähten aus Nb₃Te₄. In diesem Fall führt die Kolumnarstruktur der Verbindung mit einem Nb-Kern und einer Te-Hülle der Kolumnen zu faserförmigem Kristallwachstum. Dabei bilden sich jedoch sehr kleine Kristallite mit nur etwa 100 nm Breite, die von den Autoren als Nanodrähte verstanden werden.²⁴⁾

Hohle und poröse nanoskalige Festkörper

◆ Die Methoden zur Herstellung poröser Oxide werden immer ausgefeilter, doch auch bei den höheren Chalkogeniden macht die Entwicklung nicht halt, wie Arbeiten aus jüngster Zeit zeigen. So ist beispielsweise poröses MoS₂ durch Spraypyrolyse von (NH₄)₂MoS₈ mit SiO₂-



Kugeln zugänglich (Abbildung 8).²⁵⁾ Poröse Aerogele von PbS, CdS, CdSe und ZnS wurden durch selektive Entfernung der Schutzhüllen von Nanopartikeln dieser Verbindungen und anschließende Trocknung mit überkritischem CO₂ erhalten. Die dabei erzeugten Oberflächen liegen bei knapp 200 m²·g⁻¹.²⁶⁾

Eine weitere vielversprechende Substanzklasse für die Präparation von nanoskaligen Hohlkörpern sind ferromagnetische intermetallische Phasen wie FePt oder CoPt. Hier gelang die Synthese von CoPt-Hohlkugeln von etwa 30 nm Durchmesser, die aus kleineren Partikeln aufgebaut sind. Die Hohlkugelstruktur dieser Objekte macht sie für die Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften sehr reizvoll.²⁷⁾ SSCh

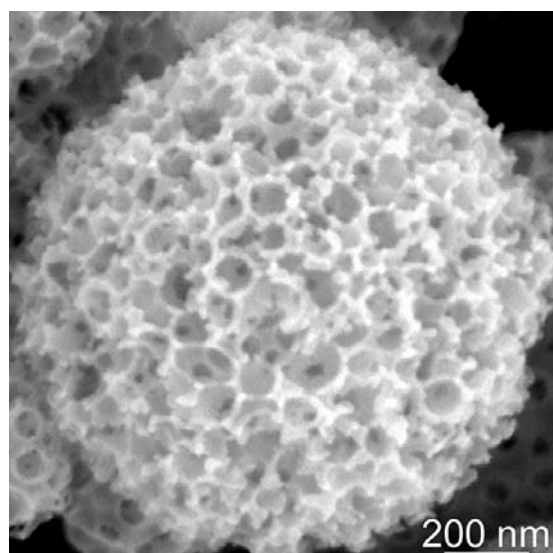


Abb. 7. Charakteristische SEM-Aufnahme einer Au/Pt-Opalstruktur. Als Ein- und Ausblende ist ein höher vergrößerter Bereich zu sehen.

Abb. 8. SEM-Aufnahme einer Kugel aus porösem MoS₂ nach Entfernung des SiO₂-Templats

Festkörpereigenschaften

Transport- und optische Eigenschaften

◆ Auch im Jahre 2005 standen die elektrischen Eigenschaften von Strontiumtitanat (SrTiO_3) im Fokus. Besonders erwähnenswert ist der Beitrag über nahezu metallisch leitende, transparente Nanoschichten an der Oberfläche von SrTiO_3 -Einkristallen (Abbildung 9).²⁸⁾ Die transparenten, 1 bis 3 nm dicken Schichten wurden durch Ionenstrahlätzen mit niederenergetischen Argonionen (100 bis 500 eV) an der (100)-Oberfläche erzeugt. Die Nanoschichten zeigen bei Raumtemperatur einen geringeren spezifischen Widerstand als Kupfer und zeichnen sich durch geordnete Leitungskanäle aus, welche möglicherweise eine hohe Dichte an Sauerstoffleerstellen aufweisen.

Möglichkeiten für optoelektronische Bauteile könnten sich aus der Emission von blauem Licht an metallisch leitenden dünnen SrTiO_3 -Schichten ergeben.²⁹⁾ Durch Bestrahlung von SrTiO_3 -Einkristallen mit Argonionen wurden etwa 20 nm

dünne metallisch leitende Filme erzeugt, deren Emissionsspektren bei Raumtemperatur eine breite Bande bei ca. 430 nm (2,8 eV) zeigen. Durch Photolithographietechniken konnten Muster auf einer SrTiO_3 -Oberfläche erzeugt werden, die blaues Licht emittieren (Abbildung 10). Die Intensität dieser Kathodolumineszenz lässt sich durch Variation von Dauer oder Intensität der Ar^+ -Bestrahlung kontrollieren.

An einem Netzwerk von Schraubenversetzungen bilden sich in einem SrTiO_3 -Einkristall Schottky-Barrieren, wie Guo et al. fanden.³⁰⁾ Im Versetzungskern reichern sich Sauerstoffleerstellen an, wie die Elektronen-Energieverlustspektroskopie im Transmissionselektronenmikroskop ergab. Der dadurch positiv geladene Versetzungskern bewirkt die Bildung von Verarmungsrandschichten, welche den Transport von Defektelektronen und Sauerstoffleerstellen durch das Netzwerk blockieren. Die Ladungsdichte des Versetzungsnetzwerkes entspricht einer Sauerstoffleerstelle pro Elementarzelle entlang des Versetzungskernes.

Die elektrische Leitfähigkeit von $\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_3$ korreliert stark mit dem Sauerstoffpartialdruck und hängt im oxidierenden Bereich kaum von der Temperatur ab. Dieses Material würde sich demzufolge hervorragend als Sauerstoffsensoren ohne Querempfindlichkeit zu Temperaturschwankungen eignen. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes hängt von der Zusammensetzung von $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ab. Messungen der Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes und der Temperatur sowie Messungen des Hall-Koeffizienten zeigten, dass sich die Bandlücke durch Bildung von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ -Bändern verringert.³¹⁾

^{18}O -Profile in Oxiden bestimmten De Souza et al. mit Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS).³²⁾ Aufgrund der hohen Auflösung dieser Methode lassen sich Tiefenprofile von weniger als 20 nm bestimmen. Dabei gelang die Messung von Diffusionsprofilen für

die Tracerdiffusion von ^{18}O durch die Raumladungszone an der Oberfläche eines Fe-dotierten SrTiO_3 -Einkristalls.

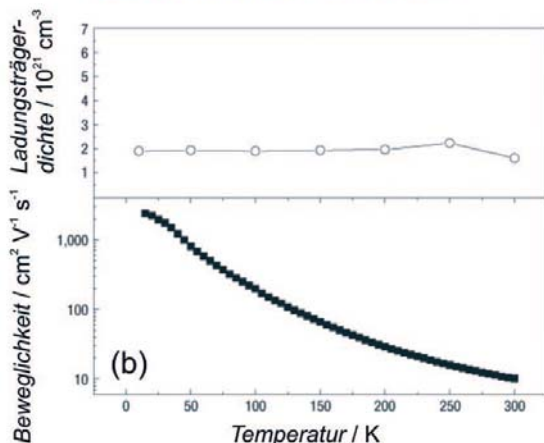
Die Messung des Diffusionskoeffizienten von Strontium in undotierten oder mit Lanthan (Donator) dotierten SrTiO_3 -Einkristallen gelang Gömann et al.³³⁾ durch Anwendung von SIMS. Eine starke Abhängigkeit des ^{87}Sr -Diffusionskoeffizienten vom Dotierungsgehalt bestätigt das defektchemische Modell für oxidierende Bedingungen (Kompensation der La-Dotierung durch Sr-Leerstellen).

Über eine Entwicklung bei Festoxidbrennstoffzellen haben Shao et al. berichtet.³⁴⁾ In einer anodengestützten Einkammer-Brennstoffzelle dient Propangas als Brennstoff. Die partielle Oxidation von Propan zu CO und H_2 an einer katalytisch aktiven Schicht aus $\text{Ru}/\text{Sm}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_{1,925}$, welche die Anode umhüllt, hält die Brennstoffzelle ohne zusätzliche Heizvorrichtung dauerhaft auf Betriebstemperatur (500 bis 600 °C). Bei einer Kathodenoberfläche von nur $1,42\text{ cm}^2$ können 350 mW Leistung (bei 1,0 V Zellspannung) erreicht werden.

Interessantes gibt es auch über die plasma-elektrochemische Steuerung der Oberflächenmorphologie von Silberchlorid-Filmen zu berichten.³⁵⁾ Das elektrochemische Wachstum von dünnen AgCl-Filmen auf Silber in einem Chlorplasma (gasförmige Elektrode) wurde als Funktion der Temperatur und der elektrischen Stromdichte untersucht. In guter Übereinstimmung mit einer linearen Stabilitätsanalyse tritt instabiles Filmwachstum (Dendritenwachstum) auf, wenn das Plasma eine geringere Leitfähigkeit als AgCl hat (oberhalb von 50 bis 60 °C). Die Periodizität des Musters der instabilen Oberflächenmorphologie nimmt mit steigender Temperatur ab, wobei sich die Wellenlänge des Musters (mittlerer Abstand zwischen den Dendriten) proportional zum Kehrwert der Quadratwurzel der Stromdichte verhält.

Die Dynamik des Ionentransportes in strukturell fehlgeordneten Festelektrolyten ($\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ oder

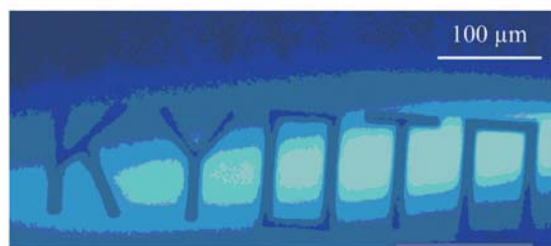
Abb. 9.
a) Transparenter SrTiO_3 -Kristall nach dem Ionenstrahlätzen (Münze als Hintergrund).
b) Dichte und Beweglichkeit der elektronischen Ladungsträger in der metallisch leitenden Nanoschicht als Funktion der Temperatur.
Die Schicht wurde durch Ätzen mit einer Dosis von 4100 Ar^+ -Ionen (300 eV) pro Å^2 hergestellt.



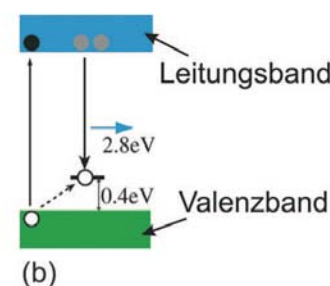
glasartiges AgI-AgPO₃) konnte über einen weiten Frequenzbereich modelliert werden.³⁶⁾ Bis zu etwa 10 MHz lässt sich die Leitfähigkeit durch die dreidimensionale translatorische Platzwechselbewegung der Silberionen unter Anwendung des Migration-Konzeptes beschreiben. Bei höheren Frequenzen und tiefen Temperaturen sind die Leitfähigkeitsspektren durch lokalisierte Platzwechselbewegungen bestimmt (nahezu konstanter dielektrischer Verlust).

Universelle Eigenschaften der Ionendynamik ergaben sich für Na/Rb-Alumogermanat- oder Boratgläser nach Analyse experimenteller Leitfähigkeitsdaten.³⁷⁾ Monte-Carlo-Simulationen bestätigten eine Korrelation zwischen dem Haven-Verhältnis und den mittleren Abständen von Alkalimetallionen oder netzwerkbildenden Atomen.

Eine faszinierende neue Methode zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von polymeren Werkstoffen ist die Kombination von Rasterkraftmikroskopie und Impedanzspektroskopie.³⁸⁾ Die Methode ermöglicht ortsaufgelöste Leitfähigkeitsmessungen an dünnen Li-ionenleitenden Polymerelektrolytfilmen (Polyethylenoxid:LiCF₃SO₃). Durch den Einsatz von Nanoelektroden mit ca. 100 nm Durchmesser können kristalline isolierende Bereiche von amorphen Bereichen mit bis zu vier Größenordnungen höheren Leitfähigkeiten unterschieden werden. Der Anteil der leitfähigen amor-



(a)



(b)

phen Bereiche liegt bei Raumtemperatur unterhalb des Schwellenwertes für Perkolation.

Als anregender Beitrag im Zusammenhang mit molekularer Elektronik erwies sich die Arbeit von Piva et al.³⁹⁾ über die Variation der elektrischen Leitfähigkeit einzelner Styrolmoleküle an einer n-dotierten H-Si(100)-Oberfläche durch das elektrostatische Feld eines negativ geladenen Oberflächenatoms (dangling bond). Der im Rastertunnelmikroskop an in einer Reihe angeordneten Styrolmolekülen gemessene Tunnelstrom nimmt mit zunehmendem Abstand zur dangling bond ab, wodurch die vom negativ geladenen Oberflächenatom weiter entfernten Moleküle im STM-Bild dunkler oder topographisch tiefer gelegen erscheinen (Abbildung 11).

Ferromagnetismus und Ferroelektrizität

◆ Manganite mit Perovskitstruktur (RE_{1-x}AE_xMnO₃, RE = Seltenerdmetall, AE = Erdalkalimetall) zeich-

nen sich je nach Zusammensetzung durch vielfältige Ordnungsphänomene aus. Die Bandbreite reicht von ferromagnetischen Phasen ohne Modulation der Ladungsdichte bis zu ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Phasen mit kommensurabler oder inkommensurabler Modulation der Ladung (Ladungsdichtewellen von Mn³⁺ und Mn⁴⁺). Durch Anwendung der Ginzburg-Landau-Theorie konnte ein allgemeines Phasendiagramm für den Zusammensetzungsbereich um x = 1/2 in diesem System erstellt werden.⁴⁰⁾ Kopplungsterme zwischen den Ordnungsparametern (Magnetisierung und Ladungsmodulation) erklären die experimentell gefundene Koexistenz von Ferromagnetismus und Modulation der Ladung phänomenologisch.

In asymmetrischen ferroelektrischen Überstrukturen kann die elektrische Polarisierung im Vergleich zu der von reinem Bariumtitanat um bis zu 50% erhöht werden.⁴¹⁾ Dünne Schichten (200 nm Schichtdicke) dieser Überstrukturen, die aus den drei

Abb. 10.

a) Photolithographisch erzeugte Muster auf SrTiO₃. Nur die mit Ar⁺-Ionen bestrahlten Teile zeigen bei Raumtemperatur Kathodolumineszenz. b) Emission von blauem Licht (2,8 eV) durch Rekombination von Elektronen im Leitungsband mit Löchern in lokalisierten Zuständen in der Bandlücke (Excitonzustände), schematische Darstellung.



Mathias S. Wickleder (Jahrgang 1965) studierte Chemie in Hannover und promovierte 1994 bei Gerd Meyer. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei

Hans Ulrich Güdel in Bern begann er in Köln mit seiner Habilitation, die er im Jahre 2000 abschloss. Seit 2004 ist er Professor für anorganische Funktionsmaterialien an der Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg. In seinen Arbeiten befasst er sich mit der Chemie der Lanthanide und der Edelmetalle (Synthese und Charakterisierung von Verbindungen mit komplexen Anionen und die Untersuchung ihres Potentials als Precursormaterialien).



Sabine Schlecht, Jahrgang 1970, studierte Chemie in Ulm und Marburg, wo sie 1998 promovierte. Nach einem Postdoktorandaufenthalt an der

Yale University begann sie 2000 am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart mit der Habilitation, die nach einem Wechsel auf eine Juniorprofessur in Marburg 2004 dort abgeschlossen wurde. Seit Oktober 2005 ist sie Professorin für Anorganische Chemie an der Freien Universität Berlin. Ihre Forschungsinteressen sind bei Nanostrukturen von Metallen und von Halbleitern mit optischen und thermoelektrischen Eigenschaften angesiedelt.



Wolfgang Preis (Jahrgang 1970) studierte Technische Chemie in Graz und promovierte 1996 bei Werner Sitte (Festkörperelektrochemie). Nach An-

fertigung einer zweiten Dissertation in Leoben promovierte er 2000 bei Heinz Gamsjäger (chemische Thermodynamik und Lösungsmittelchemie). Seit 2001 arbeitet er an seiner Habilitation am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben, wo er derzeit als Universitätsassistent tätig ist. Seine Forschungsschwerpunkte sind Transporteigenschaften von Ionen und Elektronen in elektrokeramischen Materialien.

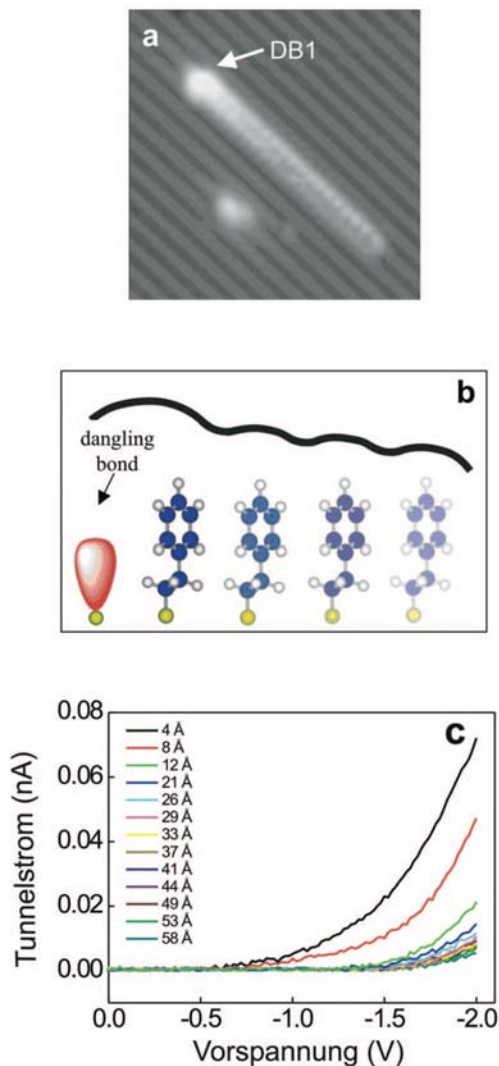


Abb. 11.

a) STM-Bild von in einer Reihe angeordneten Styrolmolekülen auf einer n-dotierten H-Si(100)-Oberfläche. DB1 kennzeichnet eine dangling bond auf der Oberfläche. Die Vorspannung der STM-Spitze beträgt $-1,8$ V.

b) Abnahme der Leitfähigkeit von Styrolmolekülen mit zunehmendem Abstand zur negativ geladenen dangling bond, schematische Darstellung. Die weiter entfernten Moleküle erscheinen topographisch tiefer gelegen.

c) Tunnelstrom als Funktion der Vorspannung für Abstände der Styrolmoleküle von der dangling bond.

Komponenten BaTiO_3 , SrTiO_3 und CaTiO_3 bestehen, wurden durch Laserpulsabscheidung auf einem SrTiO_3 -Substrat (bedeckt mit einem SrRuO_3 -Film als Elektrode zur elektrischen Charakterisierung) erzeugt.

Durch gute Gitteranpassung an das Substrat wird das BaTiO_3 -Gitter in der Überstruktur stark verzerrt. Die optimale Kombination dieser Verzerrung mit einer asymmetrischen Umgebung und einer großen Zahl an gekoppelten Heterogrenzflächen führt bei einer Schichtfolge $(\text{SrTiO}_3)_2(\text{BaTiO}_3)_4(\text{CaTiO}_3)_2$ dazu, dass die Polarisation maximal erhöht wird.

WP

Mathias S. Wickleder
Universität Oldenburg

mathias.wickleder@uni-oldenburg.de

Sabine Schlecht, FU Berlin

schlecht@chemie.fu-berlin.de

Wolfgang Preis

Montanuniversität Leoben

preis@unileoben.ac.at

- 1) M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7788.
- 2) H. Emme, M. Valldor, R. Pöttgen, H. Hupertz, *Chem. Mater.* 2005, 17, 2707.
- 3) R. Ahlers, R. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 1241.
- 4) N. Vojteer, H. Hillebrecht, *Angew. Chem., im Druck.*
- 5) A. Karpov, U. Wedig, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Angew. Chem.* 2005, 117, 780.
- 6) J. Köhler, J.-H. Chang, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 2277.
- 7) A. Karpov, M. Jansen, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7813.
- 8) J. M. Goicoechea, S. Sevov, *Angew. Chem.* 2005, 117, 4094.
- 9) N. Gerlitzki, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 381.
- 10) F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 2315.
- 11) X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 3001.
- 12) J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 309.
- 13) J. Aldana, N. Lavelle, Y. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 2496.
- 14) M. Schulz-Dobrick, K. V. Sarathy, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 12816.
- 15) W. S. Seo, J. H. Shim, S. J. Oh, E. K. Lee, N. H. Hur, J. T. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 6188.
- 16) Q. Yan, T. Kim, A. Purkayastha, P. G. Pansan, M. Shima, G. Ramanath, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2233.
- 17) N. Zaitseva, Z. R. Dai, F. R. Leon, D. Krol, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10221.
- 18) D. V. Talpin, C. B. Murray *Science* 2005, 310, 86.
- 19) C. Desvaux, C. Amiens, P. Frejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret, *Nature Mater.* 2005, 4, 750.
- 20) W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, U. Gösele, *Angew. Chem.* 2005, 117, 6204.
- 21) L. Lu, R. Capek, A. Kornowski, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem.* 2005, 117, 6151.
- 22) a) H. Zhang, Q. Zhang, J. Tang, L.-C. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 2862; b) H. Zhang, Q. Zhang, G. Zhao, J. Tang, O. Zhou, L.-C. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 13120; c) H. Zhang, Q. Zhang, J. Tang, L.-C. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 8002.
- 23) B. M. Leonard, N. S. P. Bhuvanesh, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 7326.
- 24) H. K. Edwards, P. A. Salyer, M. J. Roe, G. S. Walker, P. D. Brown, D. H. Gregory, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3621.
- 25) S. E. Skrabalak, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9990.
- 26) J. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* 2005, 307, 397.
- 27) Y. Vasquez, A. K. Sra, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 12504.
- 28) D. W. Reagor, V. Y. Butko, *Nature Mater.* 2005, 4, 593.
- 29) D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, M. Takano, *Nature Mater.* 2005, 4, 816.
- 30) X. Guo, Z. Zhang, W. Sigle, E. Wachsman, R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 162105.
- 31) A. Rothschild, S. J. Litzelman, H. L. Tuller, W. Menesklou, T. Schneider, E. Ivers-Tiffée, *Sens. Actuators B* 2005, 108, 223.
- 32) R. A. De Souza, J. Zehnpfenning, M. Martin, J. Maier, *Solid State Ionics* 2005, 176, 1465.
- 33) K. Gömann, G. Borchardt, M. Schulz, A. Gömann, W. Maus-Friedrichs, B. Lesage, O. Kaitasov, S. Hoffmann-Eifert, T. Schnelter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 2053.
- 34) Z. Shao, S. M. Haile, J. Ahn, P. D. Ronney, Z. Zhan, S. A. Barnett, *Nature* 2005, 435, 795.
- 35) M. Vennekamp, J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 666.
- 36) K. Funke, R. D. Banhatti, C. Cramer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 157.
- 37) S. Voss, S. V. Divinski, A. W. Imre, H. Mehner, J. N. Mundy, *Solid State Ionics* 2005, 176, 1383.
- 38) A. J. Bhattacharyya, J. Fleig, Y.-G. Guo, J. Maier, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2630.
- 39) P. G. Piva, G. A. DiLabio, J. L. Pitters, J. Zikovsky, M. Rezek, S. Dogel, W. A. Hofer, R. A. Wolkow, *Nature* 2005, 435, 658.
- 40) G. C. Milward, M. J. Calderón, P. B. Littlewood, *Nature* 2005, 433, 607.
- 41) H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, D. H. Lowndes, *Nature* 2005, 433, 395.