

Festkörperchemie 2006

Die präparative anorganische Festkörperchemie überrascht mit einer Vielfalt an Wegen zu neuen Strukturen. Die Charakterisierung schlägt die Brücke von der lokalen Struktur zu repräsentativen Modellen komplexer Feststoffe. Trotz neuer Erkenntnisse ist das Rätsel um den Mechanismus der Hochtemperatursupraleitung noch ungelöst.

Neue Verbindungen und Kristallstrukturen

Gefüllte und leere Käfige

◆ Moleküle können in Clathraten ohne starke Wechselwirkungen zur Wirtsstruktur eingeschlossen werden. Anspruchsvolle Synthesen und faszinierende Strukturen machen Clathrate zu einem idealen Objekt für die Grundlagenforschung. Besonders eindrucksvoll wird dies durch das erste nitridische Clathrat $P_4N_4(NH)_4(NH_3)$ belegt, welches durch Hochdruck- und Hochtemperatursynthese aus Ammoniumazid und Phosphornitrid zugänglich ist.¹⁾ Die extremen Synthesebedingungen sind für die Aufnahme von Ammoniak in die Poren des sich bildenden Gerüsts essentiell. Die Gerüststruktur aus eckenverknüpften $P(N,NH)$ -Tetraedern hat eine einzigartige Topologie (Abbildung 1), die nach Rechnungen für entsprechende silicatische Gerüste instabil ist. Dies unterstreicht erneut, dass nitridische Gerüststrukturen neue Felder erschließen, da das nitridische Clathrat erstaunlich stabil ist und erst ab 550 °C Ammoniak abgibt.

Clathrartige Strukturen der Elemente der Kohlenstoffgruppe bestehen aus anionischen Gerüsten, die durch eingeschlossene Kationen stabilisiert werden. Das Entfernen der Kationen ist nur in wenigen Fällen möglich. Jetzt gelang die Synthese

von Germanium mit clathratartiger Struktur (Abbildung 2) durch Oxidation von Ge_9^{4+} in einer ionischen Flüssigkeit.²⁾ Die milden Synthesebedingungen ermöglichen die Isolierung dieser neuen metastabilen Germaniummodifikation. Nur mit der Kombination von Röntgen- und elektronenmikroskopischen Methoden gelang der zweifelsfreie Nachweis, dass hier tatsächlich leere Germaniumkäfige vorliegen.

Zintl-Anionen: Neues von „alten Bekannten“

◆ Porosität und Halbleitereigenschaften sind von herausragender Bedeutung für Funktionsmaterialien. Die Kombination beider Eigenschaften in porösen Halbleitern erscheint erstrebenswert und steht seit einigen Jahren im Mittelpunkt synthetischer Arbeiten. Die Selbstorganisation der anorganischen Bausteine basiert häufig auf Templaten.

Ausgehend von „alten Bekannten“ – den Zintl-Anionen – gelang nun in Gegenwart von Templaten die Darstellung von definierten Porenstrukturen des Germaniums. Eine kubische Variante MSU-Ge-1 wurde durch Metathesereaktion mit einem Templat erhalten.^{3a)} Die lokale Struktur der amorphen Porenwände entspricht der von mikrokristallinem Germanium. Ausgehend von anionischen Zintl-Clustern (Ge_9^{4-}) kann ein hexagonales MSU-Ge-2 aufgebaut werden, das vom Templat befreit werden kann.^{3b)} In den Porenwänden liegen durch

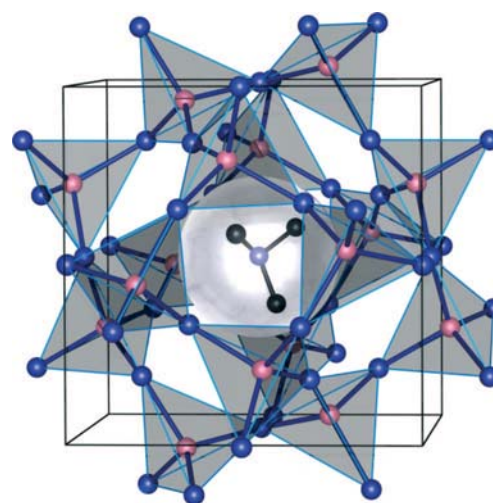


Abb. 1. Gerüststruktur des ersten nitridischen Clathrats – mit eingeschlossenem Ammoniakmolekül.

Germanium verknüpfte Ge_9 -Einheiten vor. Eine zweite hexagonale Variante mit lokaler Struktur analog zu amorphem Germanium wird ausgehend von K_2Ge_9 gebildet.^{3c)}

Die Oxidation von Zintl-Clustern führt aber auch zu anderen interessanten Produkten. Wird Pb_9^{4-} mit $[P(C_6H_5)_3AuCl]$ oxidiert, so entsteht

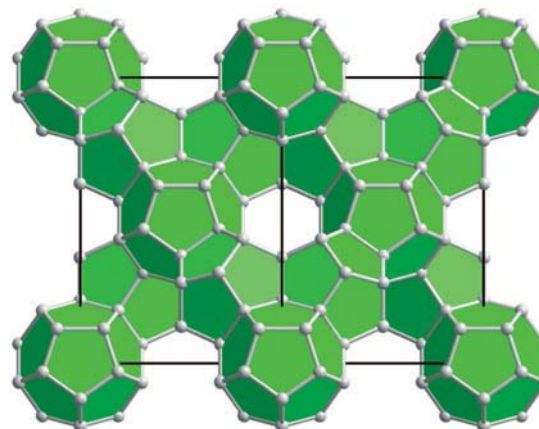


Abb. 2. Porenstruktur einer neuen Germaniummodifikation.



Abb. 3.
Molekülstruktur
von P_3N_{21} .

das seltene Beispiel eines im Festkörper wohlgeordneten *closo*-Clusters, Pb_{10}^{2-} .⁴⁾ Die Existenz des leeren Clusters unterstreicht, dass ein endohedrales Atom, wie etwa bei $Ni@Pb_{10}^{2-}$, nicht für die Stabilisierung notwendig ist.

Stickstoffverbindungen

◆ Besondere Vorsicht war bei der Synthese und ersten Strukturanalyse einer äußerst endothermen, hochexplosiven P-N-Verbindung angebracht. Festes P_3N_{21} besteht aus dis-

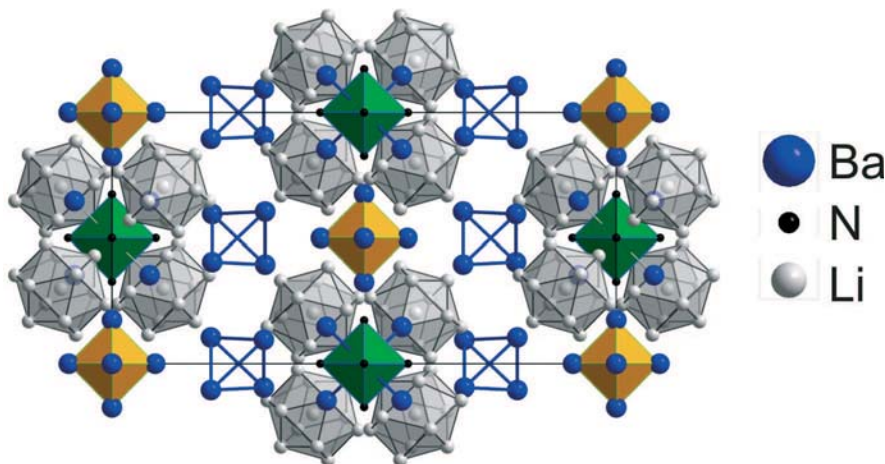


Abb. 4.
Bausteine in der
komplexen Kristall-
struktur von
 $Li_{80}Ba_{39}N_9$.

kreten Molekülen, deren Gestalt weitgehend der energetisch niedrigsten Konformation des freien Moleküls entspricht.⁵⁾ Ein $(PN)_3$ -Sechsring ist mit jeweils zwei terminalen Azidgruppen an den Phosphoratomen gesättigt (Abbildung 3).

Subnitride begeistern immer wieder durch ihre variantenreiche Strukturchemie und ihre Bindungsverhältnisse. Neutrale Netzwerke aus verknüpften Ca_6N -Oktaedern können z.B. als Wirt für lineare Ketten von Metallatomen dienen.⁶⁾ Die Aufteilung in Gast und Wirt kann zu einer charakteristischen eindimensionalen Ordnung der Struktur führen.

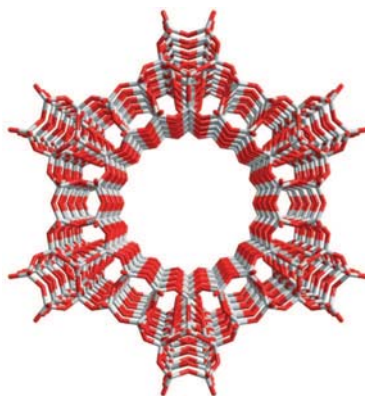
Abb. 5.
Stabdarstellung
eines Kanals mit
18er-Ring-Öffnung
von ITQ-33.

$Li_{80}Ba_{39}N_9$ ist das erste Li-Ba-Subnitrid mit äußerst komplexer Struktur (Abbildung 4).⁷⁾ Hier sind ionische Subnitridcluster von Strukturbereichen mit metallischer Bindung (gefüllte Li_{13} -Ikosaeder und Ba_4 -Tetraeder) separiert. Neben dem bekannten Ba_6N -Cluster findet sich ein neuer Ba_5N_6 -Cluster. Dieser besteht aus einem Ba_6N -Oktaeder, der über vier Flächen mit Bariumatomen überdacht ist.

Poröse Materialien und hohle Nanostrukturen

◆ Die Einstellung der maximalen Stabilität von porösen Materialien ist ein aktuelles Ziel der präparativen Festkörperchemie. Durch Hochdurchsatzsynthesen gelang die Darstellung eines Zeoliths (ITQ-33) mit bemerkenswert stabiler Struktur.⁸⁾ Kanäle mit Öffnungen aus 18er-Ringen (Abbildung 5) sind

durch kleinere Poren verknüpft, so dass optimierte katalytische Eigenschaften im Vergleich zu verwandten Netzwerken erwartet werden.



Stabile mesoporöse Aluminosilicate mit einem niedrigen Si/Al-Verhältnis sind wichtige Materialien für industrielle Anwendungen. Die Synthese aus separaten Al- und Si-Precursoren führt in der Regel zu defektreichen Materialien mit geringer Stabilität. Fortschritte erreicht man durch den Einsatz eines Precursors, in dem bereits Al-O-Si-Bindungen vorhanden sind.⁹⁾ Außerdem gewährleistet ein Zusatz von Aceton die Balance zwischen Hydrolyse und Polykondensation.

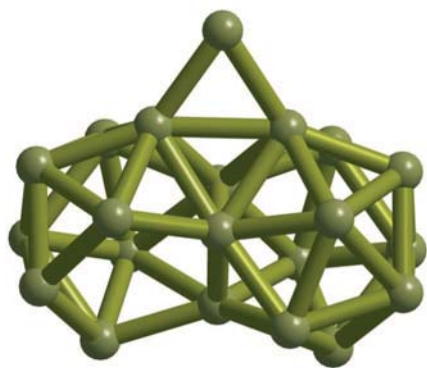
Poröse Oxide dienen häufig als reine Formkörper zum Aufbau eindimensionaler Nanostrukturen. Die spezifischen Eigenschaften unterschiedlicher Porenwände können aber auch chemisch eingesetzt werden. Aus einem Precursor wie $Se(Ph)_4Sn$ bilden sich dann in Abhängigkeit vom gewählten reaktiven Formkörper unterschiedliche Nanostrukturen, z.B. Nanoröhrchen aus elementarem Zinn, $SnSe$ oder Nanodrähte aus SnO_2 .¹⁰⁾

Komplexe Phasen

◆ Die Strukturanalyse und die Strukturbeschreibung komplexer Phasen ist experimentell und intellektuell eine herausfordernde Aufgabe. Cluster sind häufig am Aufbau komplexer Strukturen beteiligt, wie etwa B_{12} -Ikosaeder als Bausteine komplexer Boride und der Bormodifikationen. Das „tetragonale Bor I“ ist äußerst empfänglich für den fehlgeordneten Einbau von Metall- und Nichtmetallatomen auf nur partiell besetzten Positionen. Eine erste vollständig geordnete Phase ($Mg_2B_{24}C$) konnte in einer Metallschmelze synthetisiert werden.^{11a)}

Entsprechende Synthesen führten auch zu neuen binären Magnesiumboriden wie MgB_{12} .^{11b)} Die äußerst komplexe Topologie der Borteilstruktur zeichnet sich durch Kagomé-Netze von Ikosaedern aus, hat aber auch mit B_{21} -Einheiten für borreiche Boride einmalige Strukturmerkmale (Abbildung 6).

Cluster aus vier sich durchdringenden Ikosaedern findet man in der ersten komplexen Intermetallphase

Abb. 6. B₂₁-Einheit in MgB₂.

des ternären Systems Li-Na-Ba, (Li₁₃Na₂₉Ba₁₀).¹²⁾ Die vier zentrierten Li₁₃-Ikosaeder durchdringen sich so, dass ein Li₂₆-Cluster entsteht, dessen Topologie von γ -Messingphasen bekannt ist. Neue Bausteine treten bei den metalloiden Clusterverbindungen auf.

Durch Umsetzung einer isolierbaren GeBr-Lösung mit Collmans Reagens (Na₂[Fe(CO)₄]) und Aufarbeitung ist Na₆[Ge₁₀[Fe(CO)₄]₈]·18 THF zugänglich.¹³⁾ Zwei der zehn Germaniumatome des Clusters sind „nackt“, d. h. nicht an Liganden gebunden. Diese Germaniumatome befinden sich über zwei Kanten eines verzerrten Ge₈-Würfels. Das entstehende Polyeder (Abbildung 7) ist ein Zentaurpolyeder, eine Verschmelzung aus Würfel und Ikosaeder, die hier erstmals bei Elementen der Kohlenstoffgruppe beobachtet wird.

Ein vollkommen „nacktes“ und sogar intermetalloides Clusteranion [Zn₉Bi₁₁]⁵⁻ (= [Zn@Zn₈Bi₄@Bi₇]⁵⁻) zeichnet sich durch eine präzedenz-

lose gemischt-ikosaedrische Koordinationssphäre um das zentrale Zinkatom aus.¹⁴⁾ Sieben Flächen dieses Ikosaeders sind durch weitere Bismutatome überdacht (Abbildung 8).

Ungewöhnliche Anionen und Wechselwirkungen

◆ Hydrothermalsynthesen eignen sich vorzüglich zur Darstellung neuer komplexer Anionen, die zu Gerüsten verknüpft werden können. Auf diesem Wege erhielt man auch das erste Polyoxothioanion des Germaniums und des Vanadiums.¹⁵⁾ Das diskrete [V₁₄Ge₈O₄₂S₈]¹²⁻-Ion besteht aus zwölf schwach verzerrten VO₅-Pyramiden und acht GeO₃S-Tetraedern.

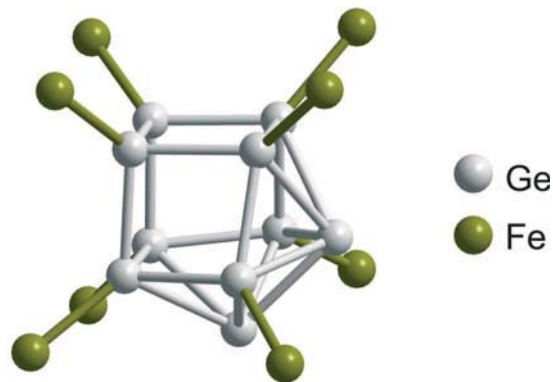
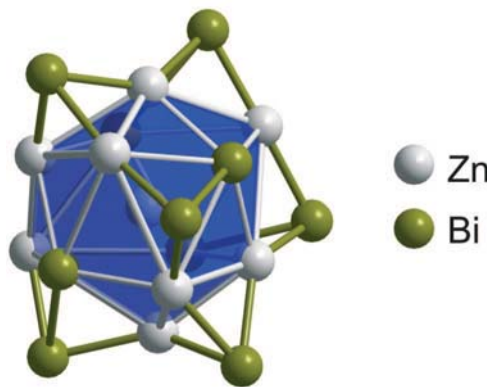
Die variantenreiche Chemie des Goldes ist um einen bedeutsamen Beitrag erweitert worden. Durch die Synthese und Strukturanalyse des äußerst empfindlichen Aurids [Rb([18]Krone-6)(NH₃)₃]Au·NH₃ konnten erstmals Wasserstoffbrücken zwischen Ammoniakmolekülen und Auridanionen nachgewiesen werden.¹⁶⁾ Diese nichtkonventionelle Wasserstoffbrücke steht in Einklang mit dem Bild von Au⁻ als Pseudohalogenid, aber auch mit seiner Rolle als elektronenreiches Übergangsmetallatom.

Lorenz Kienle

MPI für Festkörperforschung

Stuttgart

L.Kienle@fkf.mpg.de

Abb. 7. Zentaurpolyeder in Na₆[Ge₁₀[Fe(CO)₄]₈]·18 THFAbb. 8. Ein intermetalloides ligandenfreies Clusteranion: [Zn₉Bi₁₁]⁵⁻.

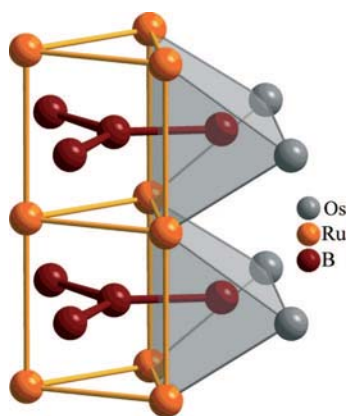
Lorenz Kienle, Jahrgang 1967, studierte Chemie in Stuttgart und promovierte 1998 in Siegen. Von 1999 bis 2005 war er wissenschaftlicher

Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. 2004 schloss er die Habilitation ab, seit 2006 ist er Heisenberg-Stipendiat. Seine wissenschaftlichen Schwerpunkte sind Elektronenmikroskopie, komplexe und fehlgeordnete Feststoffe, Synthese neuer Bulk- und Nanomaterialien sowie Realstruktur-Eigenschafts-Beziehungen.

- 1) F. Karau, W. Schnick, *Angew. Chem.* 2006, 118, 4617.
- 2) A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* 2006, 443, 320.
- 3) a) G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Nature* 2006, 441, 1122; b) G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Science* 2006, 313, 817; c) D. Sun, A. E. Riley, A. J. Cadby, E. K. Richman, S. D. Korlann, S. H. Tolbert, *Nature* 2006, 441, 1126.
- 4) A. Spieckermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* 2006, 118, 3538.
- 5) M. Göbel, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6138.
- 6) P. Höhn, G. Auffermann, R. Ramlau, H. Rosner, W. Schnelle, R. Kniep, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6833.
- 7) V. Smetana, V. Babizhetskyy, G. V. Vajenine, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006, 632, 2114.
- 8) A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature* 2006, 443, 842.
- 9) X.-Y. Yang, A. Vantomme, A. Lemaire, F.-S. Xiao, B.-L. Su, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2117.
- 10) L. Zhao, M. Yosef, M. Steinhart, P. Göring, H. Hofmeister, U. Gösele, S. Schlecht, *Angew. Chem.* 2006, 118, 317.
- 11) a) V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, *J. Solid. State Chem.* 2006, 179, 2150; b) V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, *J. Solid. State Chem.* 2006, 179, 2916.
- 12) V. Smetana, V. Babizhetskyy, G. V. Vajenine, A. Simon, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6197.
- 13) A. Schnepf, C. Schenk, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5499.
- 14) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* 2006, 118, 55271.
- 15) D. Pitzschke, J. Wang, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Bensch, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1327.
- 16) H. Nuss, M. Jansen, *Angew. Chem.* 2006, 118, 4476.



Abb. 1.
Trigonal-planare
 B_4 -Einheiten in der
Struktur von
 $Ti_{1+x}Os_{2-x}RuB_2$.



Neues vom fünften Element

◆ Borverbindungen bleiben weiterhin interessant, sowohl aus strukturchemischer Sicht als auch wegen potentieller Anwendungen. Bismuttriborat BiB_3O_6 ist als wichtiges Material mit nichtlinearen optischen Eigenschaften bekannt. Eine neue nichtzentrosymmetrische Modifikation wurde jetzt unter Hochdruck-/Hochtemperaturbedingungen synthetisiert.¹⁾ δ - BiB_3O_6 kristallisiert

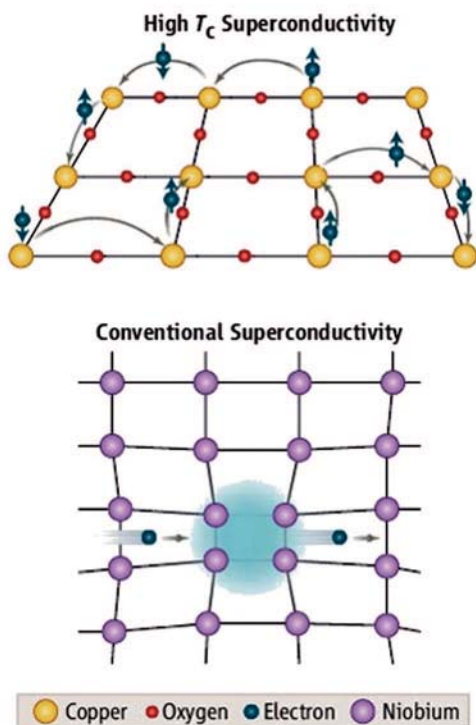
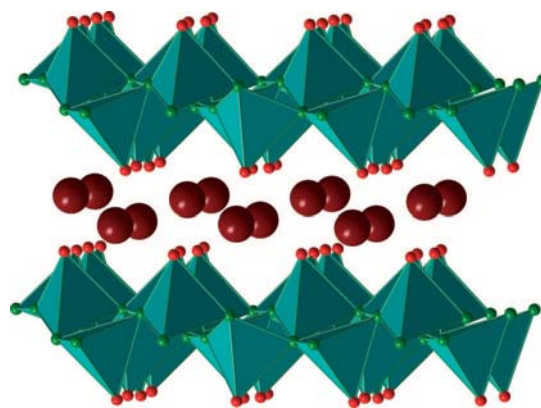


Abb. 3. Anstelle von periodischen Gitterverzerrungen wie in konventionellen Supraleitern (unten) ist ein subtiles Wechselspiel zwischen ungepaarten Elektronen innerhalb der CuO_2 -Ebenen (oben) wahrscheinlich verantwortlich für Hochtemperatursupraleitung.

Abb. 2.
Die Europiumatome (dunkelrot) in $EuSi_2O_2N_2$ liegen zwischen Schichten aus SiN_3O -Tetraedern und sind von sechs Sauerstoffatomen (rot) und einem Stickstoffatom (grün) koordiniert.



isotyp zu γ - CeB_3O_6 , zeigt bereits als Pulver einen beträchtlichen SHG-Effekt (SHG = Second Harmonic Generation) und ist ein potentielles Material zur effektiven Frequenzkonversion von Laserlicht. Das freie Elektronenpaar an Bi^{3+} spielt dabei eine wichtige Rolle für die asymmetrische Koordination.

Die zahlreichen Muster der direkten Verknüpfung von Boratomen in Metallboriden sind um eine Variante reicher. Erstmals gelang die Synthese trigonal-planarer B_4 -Einheiten (Abbildung 1) in der intermetallischen Phase $Ti_{1+x}Os_{2-x}RuB_2$.²⁾ Mit 1,89 Å ist die B-B-Bindung hier nur wenig länger als in α -Bor (1,82 Å). Die starken kovalenten Bindungen innerhalb der B_4 -Gruppe wurden mit quantenchemischen Rechnungen belegt.

Leuchtendes Oxonitridosilicat

◆ Das europiumdotierte Oxonitridosilicat $SrSi_2O_2N_2:Eu^{3+}$ ist ein hocheffizienter Leuchtstoff für moderne LED-Anwendungen. Kristalle von $SrSi_2O_2N_2$ und $EuSi_2O_2N_2$ neigen jedoch stark zu polysynthetischer Verzwilligung. Dies verhinderte bisher die Strukturbestimmung von $SrSi_2O_2N_2$. Jetzt gelang erstmals die Aufklärung der Struktur von $EuSi_2O_2N_2$.³⁾ Eckenverknüpfte SiN_3O -Tetraeder bilden darin Schichten, zwischen denen die Eu^{2+} -Ionen liegen (Abbildung 2). Die Topologie des anionischen Netzwerkes ähnelt der des Minerals Sinoit, Si_2N_2O , das in Meteoritenkratern gefunden wurde.

20 Jahre Hochtemperatursupraleitung

◆ Zwanzig Jahre nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung (HTS) in Kupferoxiden durch Bednorz und Müller 1986 sind die Physiker weiterhin uneinig über den genauen Mechanismus, wie sich Elektronen bei Temperaturen bis zu 138 K zu Cooper-Paaren formieren und widerstandslos durch die Materie gleiten können.⁴⁾ Heute akzeptiert man die Vorstellung, dass die nichtleitende antiferromagnetische Phase (Mott-Isolator) durch Dotierung instabil wird und ein subtiles Wechselspiel zwischen ungepaarten Spins der d^9 - Cu^{2+} -Ionen in den CuO_2 -Schichten zur Supraleitung führt (Abbildung 3). Doch der genaue Mechanismus ist weiterhin unbekannt und wird nach wie vor kontrovers diskutiert.

Wichtige Teile des „physikalischen Puzzles“ HTS liegen wohl im Verständnis des Phasendiagrammes in Abhängigkeit von der Dotierung (Abbildung 4). Besonders umstritten sind die mysteriöse „Pseudogap“-Phase bei geringer Dotierung und die Eigenschaften des anomalen Metalls bei hoher Dotierung oberhalb der kritischen Temperatur (T_c).

Die „Strange-metal“-Phase zeigt einen linearen Verlauf des Widerstandes bei tiefen Temperaturen. Winkelabhängige Messungen des Magnetwiderstandes an hochdotiertem $Tl_2Ba_2CuO_{6-\delta}$ weisen auf eine stark anisotrope Streuung von Leitungselektronen mit dem Winkel φ zwischen dem angelegten Feld und den Cu-O-Cu Bindungen hin.⁵⁾ Da-

raus konnte die Streureate Γ nach $\Gamma = \Gamma_0 + aT^2 + bT \cos^2(2\varphi)$ entwickelt werden. Dies erklärt erstmals den linearen Verlauf. Die Winkelabhängigkeit entspricht zudem einer d-Symmetrie der supraleitenden Energielücke $\Delta = \Delta_0 \cos(2\varphi)$.

Auch bezüglich der „Pseudogap“-Phase gibt es Fortschritte. Winkelaufgelöste Photoemissions-Spektren der nicht-supraleitenden Phase $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 1/8$) zeigen eine Energielücke an der Fermi-Kante.⁶⁾ Die Ergebnisse sind konsistent mit unterdrückter Supraleitung in einem spin- und ladungsgeordneten („Stripe“) Zustand mit nicht phasenkohärenten Paaren. Dies bedeutet, dass Cooper-Paare bereits weit oberhalb der kritischen Temperatur T_C , bei welcher der Übergang in den supraleitenden Zustand stattfindet, existieren, jedoch noch nicht in einem gemeinsamen Quantenzustand „kondensiert“ sind.

Ebenso zentral wie unklar bleibt die Frage nach der Bildung der Cooper-Paare bei HTS und speziell die Rolle der Phononen. Mechanismen ohne Beteiligung der Gitterschwingungen wurden ebenso propagiert wie solche, die nur auf Elektron-Phonon-Kopplung beruhen. Die für einen BCS-Supraleiter enorme T_C von 39 K in MgB_2 hat jedoch das Interesse am phononischen Beitrag stark wiederbelebt.

Reznik et. al.⁷⁾ berichten von einer Anomalie in einer Cu-O-Streck-

schwingung in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, die sehr ähnlich derjenigen ist, welche für die hohe T_C von MgB_2 verantwortlich gemacht wird. Die Anomalie tritt nur in supraleitend dotierten Cupraten auf und ist verknüpft mit Ladungsinhomogenitäten („Stripes“).

Auch das Interesse an MgB_2 selbst bleibt ungebrochen. Die für einen konventionellen Supraleiter zuvor kaum denkbare T_C von 39 K ist gut verstanden, und MgB_2 wurde zur „Königin der Elektron-Phonon-Kopplung“ ernannt.⁸⁾ Aus der Sicht der Festkörperchemiker macht gerade MgB_2 deutlich, wie groß der Einfluss neuer supraleitender Verbindungen auf die Entwicklung theoretischer Modelle ist. Dass umgekehrt die Chemie oft nicht den theoretischen Vorgaben folgt, ist zwar nicht neu, doch liefert MgB_2 hierfür ein gutes Beispiel.

Mit den neuen Erkenntnissen über effektive Elektron-Phonon-Kopplung in den hexagonalen Borschichten von MgB_2 wurde für die isoelektronische und strukturell eng verwandte Verbindung LiBC Supraleitung mit T_C bis über 90 K vorhergesagt, wenn der Lithiumgehalt um 50% auf $\text{Li}_{0,5}\text{BC}$ gesenkt würde. Die Gruppe um Rosseinsky hat nun Li_xBC mit $x = 0,16 - 1$ synthetisiert, die Desintercalation verläuft jedoch nicht unter Erhaltung der BC-Schichten.⁹⁾ Bei starker Verringerung des Li-Gehaltes weicht das System dem Elektronenmangel durch zusätzlichen Einbau von Kohlenstoff aus. Durch diese „chemische Antwort“ verliert das der Vorhersage zugrunde liegende starre Bandmodell seine Gültigkeit. In keiner der Li_xBC -Proben wurde Supraleitung gefunden.

Auf der subtilen Balance zwischen lokalisierten und itineranten Elektronen basiert auch das „Flach-/Steil“-Bandszenario als notwendige Bedingung für Supraleitung. Ein besonderes Beispiel ist der druckinduzierte Phasenübergang von halbleitendem Tellur-I zu metallischem und supraleitendem Tellur-II.¹⁰⁾ Die freien Elektronenpaare am Tellur in Te-I werden als Gitter aus Bosonen verstanden, die nach der Phasen-

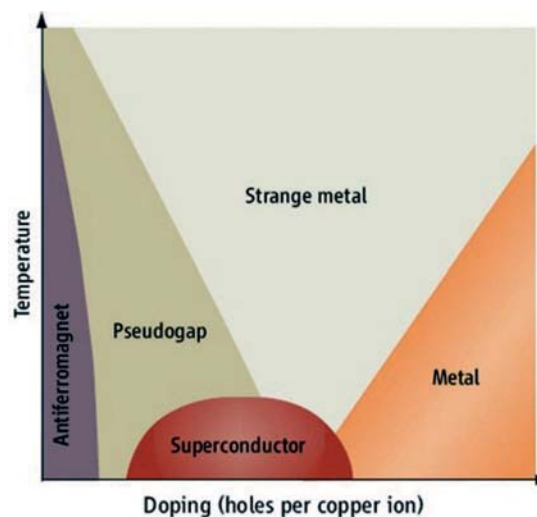
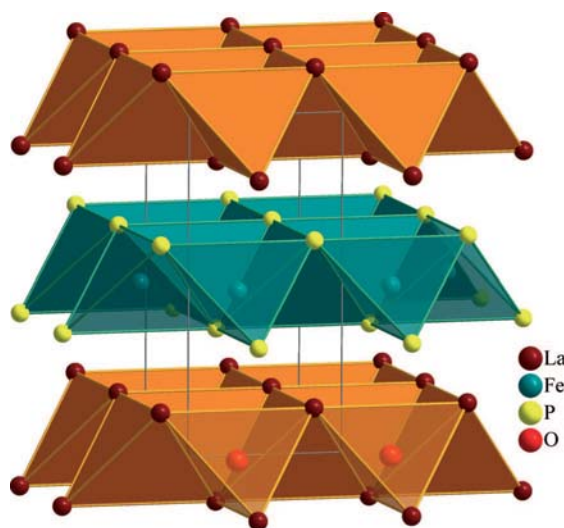


Abb. 4. Terra incognita: Im Verständnis des Phasendiagrammes und der mysteriösen „Pseudogap“- und „Strange metal-Phasen“ liegt möglicherweise ein Schlüssel zur Hochtemperatursupraleitung.

transformation zu Te-II beim Übergang in den supraleitenden Zustand virtuell zu einer Flüssigkeit kondensieren. Dies eröffnet Perspektiven, durch Dotierung von Verbindungen mit freien Elektronenpaaren zu neuen Supraleitern zu kommen.

Solange das Geheimnis HTC nicht gelüftet ist, geht die Suche nach neuen supraleitenden Verbindungen weiter. Zweidimensionale Strukturen scheinen dabei besonders aussichtsreich zu sein und oft lohnt es sich auch, auf Bekanntes zurückzugreifen. Erneut hat sich eine schon lange bekannte Verbindung mit einfacher Struktur als supraleitend erwiesen. Metallisches LaOFeP besteht aus alternierenden $\text{FeP}_{4/4^-}$ und $\text{OLa}_{4/4^-}$ -Tetraederschichten (Abbildung 5) und wird supraleitend bei ~ 5 K.¹¹⁾ Diese Sprungtemperatur ist zwar wenig spektakulär, man hatte jedoch ausgerechnet in Eisenphos-

Abb. 5. Im metallischen Oxidphosphid LaOFeP tritt Supraleitung in den zweidimensionalen $\text{FeP}_{4/4^-}$ -Schichten auf.



Dirk Johrendt, Jahrgang 1963, studierte Chemie an der Universität zu Köln, wo er 1993 bei Albrecht Mewis promovierte.

Anschließend ging er als Postdoc zu Jean Rouxel nach Nantes und habilitierte sich 2001 an der Universität Düsseldorf. Seit 2002 ist er Professor für Anorganische Festkörperchemie an der LMU München. Seine Forschungsinteressen umfassen Synthese und Strukturchemie von Festkörperverbindungen mit ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften, quantenchemische Rechnungen, Magnetismus und Supraleitung.

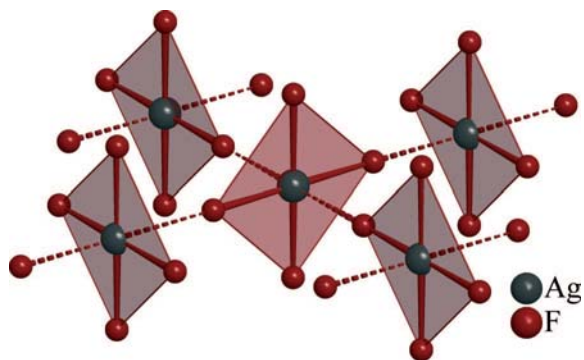


Abb. 6.
Gestreckte
 $\text{AgF}_2\text{F}_{4/2}$ -Oktaeder
als Folge des
kooperativen Jahn-
Teller-Effekts im
Fluoridoargentat(II)
 Cs_2AgF_4 .

phid-Schichten keine Supraleitung erwartet.

Hochkorrelierte Systeme und magnetische Strukturen

◆ Das Verständnis elektronischer Korrelationseffekte ist die Voraussetzung für eine zukünftige spinbasie-

strukturen besonders wichtig. So wurde für das blaue Fluoridoargentat(II) Cs_2AgF_4 bisher die K_2NiF_4 -Struktur isotyp zu La_2CuO_4 (Stammverbindung der HTS) angenommen. Letztere ist antiferromagnetisch, Cs_2AgF_4 ist dagegen trotz sehr ähnlicher struktureller und elektronischer Merkmale ein 2-D-Heisenberg-Ferromagnet.

Durch inelastische Neutronenbeugung wurde der Ferromagnetismus von Cs_2AgF_4 jetzt bestätigt, allerdings nicht im tetragonalen K_2NiF_4 -Strukturtyp, sondern in einer orthorhombisch verzerrten Variante.¹²⁾ Ursache ist ein kooperativer Jahn-Teller-Effekt der $4d^9$ -Kationen, durch den die $\text{AgF}_2\text{F}_{4/2}$ -Oktaeder innerhalb der Ebenen (und nicht axial wie in La_2CuO_4) stark gestreckt sind (Abbildung 6). Der Ferromagnetis-

Nachbarcluster ebenfalls ferromagnetisch gekoppelt (Abbildung 7). Die Intercluster-Korrelation in Richtung b ist antiferromagnetisch ($q = 0\frac{1}{2}0$). Bereits oberhalb der Néel-Temperatur T_N , der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur, ist GeV_4S_8 nicht mehr kubisch, d. h. erneut erfolgt die Spinordnung erst nach dem Ordnen der strukturellen Freiheitsgrade.

Natürlich treten komplexe Spinordnungen auch ohne vorherige Strukturverzerrung auf. Eine kollineare antiferromagnetische Ordnung zeigt das gemischtvalente Oxocobaltat $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$.¹⁴⁾ Innerhalb des tetrameren $\text{Co}_4\text{O}_{10}^{10-}$ -Anions (Abbildung 8) sind die Spins der zwei inneren Co^{3+} -Ionen ferromagnetisch gekoppelt, zu den zwei terminalen Co^{2+} -Ionen hingegen ist die Ausrichtung antiparallel. Wegen des größeren Momentes von Co^{3+} ergeben die Neutronenbeugungsdaten ein Nettomoment von $0,64 \mu_B$ pro Tetramer. Diese bilden dann ferromagnetische Schichten, die senkrecht zur Ebene erneut antiferromagnetisch gekoppelt sind. Trotz dieser Komplexität ist die Spinstruktur innerhalb der chemischen Elementarzelle zu beschreiben. Es kommt zu keiner Vergrößerung der kristallographischen Elementarzelle durch die Ordnung der Spins.

Dirk Johrendt

Ludwigs-Maximilians-Universität

München

dirk.johrendt@cup.uni-muenchen.de

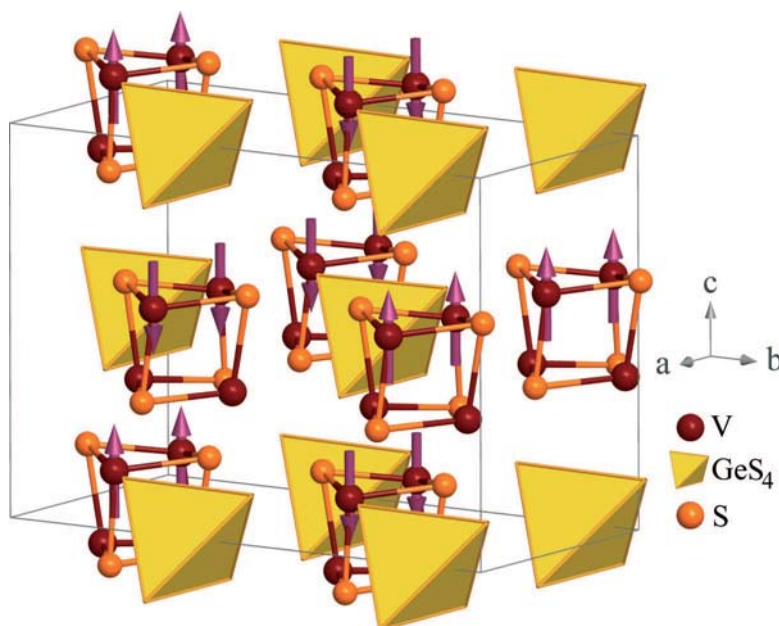


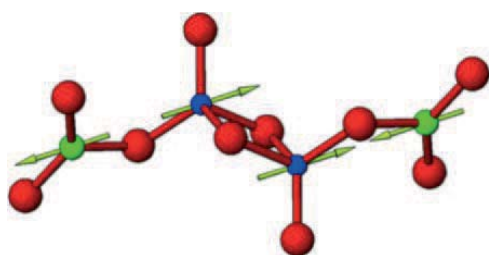
Abb. 7.
Spinstruktur von
 GeV_4S_8 .

Abb. 8.
Spinstruktur im
gemischtvalenten
tetrameren Anion
 $\text{Co}_4\text{O}_{10}^{10-}$ (blau:
 Co^{3+} , grün: Co^{2+}).

rende Elektronik. Magnetische Eigenschaften werden allgemein vom Wechselspiel zwischen Spin-, Ladungs-, Orbital- und Strukturfreiheitsgraden bestimmt. Aus diesem Grund sind hier präzise Kristall-

mus ist das Resultat orbitaler Ordnung der z^2-x^2 - und z^2-y^2 -Orbitale. Für K_2CuF_4 war dieses Szenario schon bekannt.

Ein weiteres Beispiel für das Zusammenspiel zwischen strukturellen und magnetischen Freiheitsgraden ist der Mott-Isolator GeV_4S_8 mit V_4S_4 -Würfeln bei Raumtemperatur. Nach Neutronenbeugungsexperimenten tritt bei 15 K magnetische Ordnung auf.¹³⁾ Die Spins von zwei V-Atomen innerhalb eines V_4 -Clusters sind parallel ausgerichtet und entlang der Achse a mit denen der



- 1) J. S. Knyrim, P. Becker, D. Johrendt, H. Huppertz, *Angew. Chem.* 2006, 118, 8419–8421.
- 2) B. P. T. Fokwa, J. van Appen, R. Dronskowski, *Chem. Commun.* 2006, 4419–4421.
- 3) F. Stadler, O. Oeckler, H. A. Höpfe, M. H. Möller, R. Pöttgen, B. D. Mosel, P. Schmidt, V. Duppel, A. Simon, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 6984–6990.
- 4) A. Cho, *Science* 2006, 314, 1072–1075.
- 5) M. Abdel-Jawad, M. P. Kennet, L. Balicias, A. Carrington, A. P. Mackenzie, R. H. McKenzie, N. E. Hussey, *Nature Physics* 2006, 2, 821–825.
- 6) T. Valla, A. V. Fedorov, J. Lee, J. C. Davis, G. D. Gu, *Science* 2006, 314, 1914–1916.

- 7) D. Reznik, L. Pintschovius, M. Ito, S. Iikubo, M. Sato, H. Goka, M. Fujita, K. Yamada, G. D. Gu, J. M. Tranquada, *Nature* 2006, 440, 1170–1173.
- 8) W. E. Pickett, *Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter* 2006, 1–11, *arXiv:cond-mat/0603428*. *Physica C, im Druck*
- 9) A. M. Fogg, J. Meldrum, G. R. Darling, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 10043–10053.
- 10) S. Deng, J. Köhler, A. Simon, *Angew. Chem.* 2006, 118, 613–617.
- 11) Y. Kamihara, H. Hirahata, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 10012–10013
- 12) S. E. McLain, M. R. Dolgos, D. A. Tennant, J. F. C. Turner, T. Barnes, T. Proffen, B. C. Sales, R. Bewley, *Nature Mater.* 2006, 5, 561–566.
- 13) H. Müller, W. Kockelmann, D. Jöhrendt, *Chem. Mater.* 2006, 18, 2174–2180.
- 14) N. Stüßler, M. Sofin, R. Bircher, H.-U. Güdel, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 5452–5457.

Eigenschaften

Volumeneigenschaften

◆ Auch nach 30 Jahren intensiver Forschung sorgen gemischtleitende Perowskit-Oxide immer noch für Überraschungen. Ein Beispiel hierfür ist $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, das sich in den letzten Jahren als hervorragender Kandidat für Sauerstoffpermeationsmembranen und als Kathode in Festoxidbrennstoffzellen erwiesen hat. Mit Neutronenbeugung stellten McIntosh et al. fest,¹⁾ dass diese Verbindung eine einfache kubische Perowskit-Symmetrie ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) behält, obwohl die Sauerstoffstöchiometrie $3-\delta$ bei $T = 1173\text{ K}$ und $p\text{O}_2 = 0,1\text{ bar}$ einen Wert von weniger als 2,25 erreicht (Abbildung 1). Der erwartete Übergang zu einer Brownmillerit-artigen Struktur ($\text{ABO}_{2,5}$) mit geordneten Sauerstofflückenstellen, wie er bei $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,5}$ zu beobachten ist, findet nicht statt. Dass Barium eine wichtige Rolle spielt, steht fest, der genaue Grund dafür ist aber noch nicht geklärt.

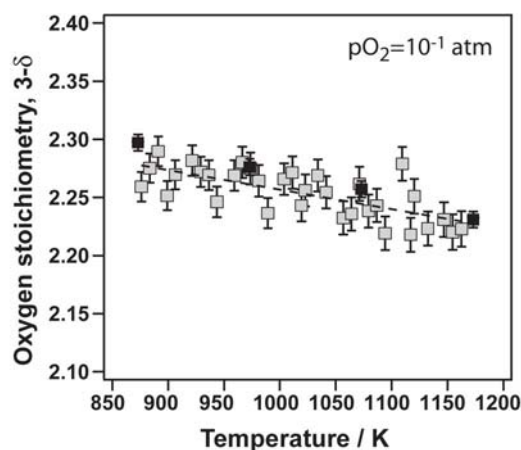
Bemerkenswert ist auch die Reihe der festen Lösungen von SrTiO_3 mit Perowskit-Struktur und $\text{SrFeO}_{2,5}$ mit

Brownmillerit-Struktur. Rothschild et al. untersuchten die elektronische Struktur, die Defektchemie sowie die Transporteigenschaften dieser Systeme.²⁾ Mit zunehmendem Eisen-gehalt nehmen sowohl die Reduktionsenthalpie als auch die Bandlücke dieser festen Lösungen kontinuierlich ab. Letzteres ist durch die Verbreiterung eines Fe-Bands oberhalb des Valenzbands zu erklären.

Zur Entwicklung einer komplett oxidischen Anode für Festoxidbrennstoffzellen setzten Irvine und Mitarbeiter ihre Forschung an den Perowskit-artigen Verbindungen $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ fort.³⁾ Ersetzen von Titan durch Mangan und Gallium ($\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{37,5}$) ergibt die höchste Leistung für eine Festoxidbrennstoffzelle mit einer oxidischen Anode und eine hohe elektrochemische Aktivität, ohne dass es bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Brennstoff zu Kohlenstoffablagerungen kommt.

Möglichkeiten für multifunktionelle, magneto-opto-elektronische Bauteile könnten sich aus der Arbeit von Philip et al. ergeben.⁴⁾ Sie untersuchten dünne Schichten von Cr-dotiertem In_2O_3 , die bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken abgeschieden wurden. Die Schichten mit hohem Sauerstoffdefizit sind ferromagnetische Metalle. Bei einer Absenkung des Sauerstoffdefizits werden sie zu ferromagnetischen Halbleitern. Proben, die fast kein Sauerstoffdefizit haben, sind paramagnetische Isolatoren. Alle Schichten sind im optischen Bereich transparent mit Bandlücken von ca. 3,8 eV. Das bedeutet, dass die elektronischen und magnetischen Eigenschaften eines durchsichtigen Stoffes über die Defektkonzentration eingestellt werden können.

Funke et al. bestimmten die Kristallstruktur der Tieftemperatur- γ -Phase von RbAg_4I_5 .⁵⁾ Damit war es möglich, die beiden Arten von Silberionenbewegungen, die in Breitband-Leitfähigkeits-Spektren erfasst worden waren, mit der Kristallstruktur zu korrelieren. Translatorische Ionenbewegungen benötigen eine Reihe von kristallographischen Plät-



zen, die miteinander verbunden sind. Lokalisierte Bewegungen kommen hingegen in „Inseln“ von teilbesetzten Plätzen vor; sie tragen nicht zur Gleichstromleitfähigkeit bei, sind aber bei Mikrowellenfrequenzen dominierend.

Grenzflächenbestimmte Eigenschaften

◆ Untersuchungen von Grenzflächen und grenzflächenbestimmten Eigenschaften werden immer zahlreicher. Dies liegt nicht nur an den vielen Phänomenen, die bei reduzierten Dimensionen auftreten (Grenzflächen sind viel wichtiger in der „Nanowelt“) sondern auch an den neuen Verfahren zur Präparation, Charakter-

Abb. 1.

Die Sauerstoffstöchiometrie $3-\delta$ der Perowskit-artigen Verbindung $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ bestimmt mit Neutronenbeugung und Thermogravimetrie als Funktion der Temperatur.¹⁾

GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

**WISSENSCHAFTSFORUM
CHEMIE 2007**

ENERGIE
MATERIALIEN
SYNTHESE

16.–19. September 2007
Universität Ulm

www.gdch.de

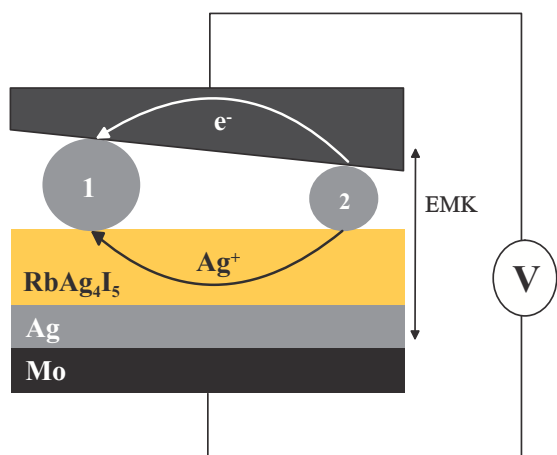


Abb. 2. „Elektrochemische Ostwald-Reifung“ von Ag-Nanoteilchen in schematischer Darstellung. Das größere Ag-Teilchen 1 wächst auf Kosten des kleineren Ag-Teilchens 2 durch getrennte Transportprozesse.

Die Spannung dieser elektrochemischen Zelle verändert sich mit der Zeit.⁶⁾

risierung und Simulation. Neue Erkenntnisse über Oberflächen, Korngrenzen und Heterostrukturen bilden hier den Schwerpunkt.

Mit der elektrochemischen Zelle Mo|nano - Ag|fester Ag^+ - Elektrolyt|makro-Ag|Mo befassten sich Schröder et al.⁶⁾ Die von der Exzess-Freien-Enthalpie der Nanoteilchen verursachte elektromotorische Kraft (EMK) nahm mit der Zeit ab. Ursache für diesen Effekt ist das Wachstum der Ag-Nanoteilchen, das nicht durch Ostwald-Reifung stattfindet, sondern über einen Mechanismus, der „elektrochemische Ostwald-Reifung“ genannt wird. Wie in Abbildung 2 dargestellt, besteht der Transport von Ag^0 von kleineren zu größeren Teilchen aus zwei Teilprozessen: Ag^+ bewegt sich durch den Elektrolyt, e^- durch die Elektrode. Die numerische Modellierung dieses Prozesses unter der Annahme, dass der Ag^+ -Durchtritt von Ag zum Elektrolyt geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt eine Wachstumskinetik, die mit dem gemessenen Zeitverlauf der Zell-EMK übereinstimmt.

Janek und Mitarbeiter berichteten über in situ und räumlich aufgelöste Verfolgung des O_2 -Spillover-Prozesses von einem YSZ-Elektrolyt (YSZ = Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid) auf eine elektrisch polarisierte Pt-Elektrode.⁷⁾ Mit Photoelektronen-Emissionsspektroskopie gelang es ihnen, die elektrochemisch induzierte Diffusionsfront von Sauerstoff auf Platin abzubilden und quantitativ zu analysieren. Weiterhin konnten sie mit Raster-Photoelektronen-Mikroskopie eine elektrochemisch kontrollierte Oberflächenreaktion beobachten. Eine dünne Kohlenstoffschicht, die auf einer Pt-Elektrode abgeschieden worden war, wurde durch elektrochemisches Pumpen von O_2 auf die Elektrode zu CO und CO_2 oxidiert. Wie in Abbildung 3 gezeigt, desorbieren die Oxidationsprodukte und hinterlassen eine saubere Pt-Oberfläche.

Die Kinetik des Einbaus von Sauerstoff in Indium-Zinnoxid (ITO) konnte mit Hochdruck-Photoelektronen-Spektroskopie in situ beobachtet werden.⁸⁾ Nach einer plötzlichen Zugabe von O_2 änderte sich die Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche von ITO-Schichten mit einer Geschwindigkeit, die mit der Elektronenkonzentration an der Oberfläche korrelierte. Je mehr Elektronen vorhanden waren, desto schneller verlief der Einbau. Da die Dissoziation des Sauerstoffs Elektronen benötigt, entspricht eine hohe Elektronenkonzentration einem schnellem Sauerstoffeinbau.

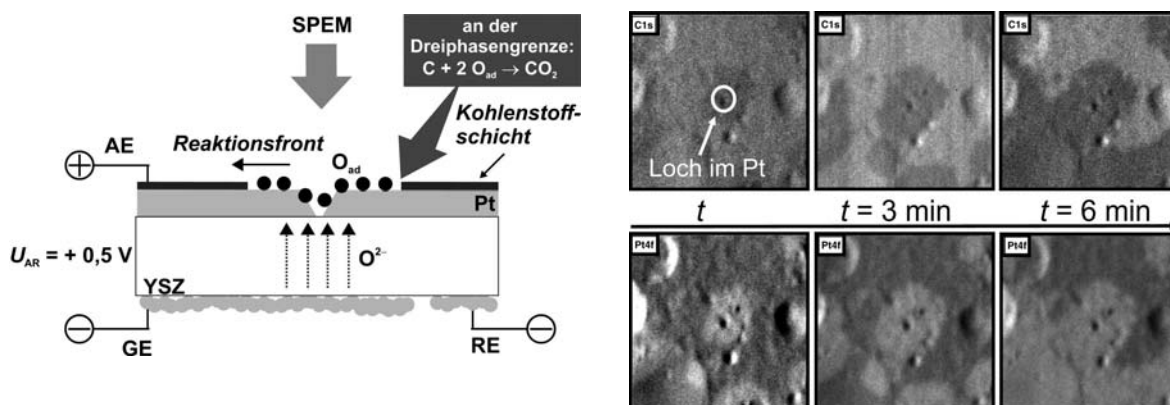
Sato et al. widmeten sich in einer Studie, die elektrische Messungen, Transmissionselektronenmikroskopie

(TEM) und Ab-initio-Berechnungen kombinierte,⁹⁾ der Entstehung von Raumladungszonen an Korngrenzen in elektronenleitendem Zinkoxid ($n\text{-ZnO}$), insbesondere der Rolle von Praseodym in diesem Prozess. Anhand von TEM-Untersuchungen war eine Praseodym-Segregation an der Korngrenze als Pr^{3+} zu detektieren. Folglich konnte Praseodym wegen seiner zusätzlichen positiven Ladung als Ursache für die Entstehung von Verarmungsraumladungszonen in $n\text{-ZnO}$ ausgeschlossen werden. Nach DFT-Berechnungen senkt Praseodym eher die Bildungsenergien für Zinkleerstellen an der Korngrenze, und diese Punktdefekte sind für die Bildung der Verarmungsraumladungszonen entscheidend.

Korngrenzen ohne Fremdphase in Gd-dotiertem CeO_2 , das ein guter Sauerstoffionenleiter ist, weisen einen erhöhten Widerstand auf, der ebenfalls auf die Anwesenheit von Verarmungsraumladungszonen zurückgeht. In diesem Fall wird die Entstehung solcher Zonen der Segregation von Sauerstoffleerstellen an den Korngrenzen zugeschrieben. Um die Korngrenzladung teilweise auszugleichen und damit den Korngrenzwiderstand abzuschwächen, wurde versucht, die Korngrenzen selektiv mit Übergangsmetalloxiden zu dotieren.¹⁰⁾ So senkten Fe und Co den Widerstand um eine Größenordnung ab.

Oxide zeigen ein umfangreiches Spektrum von Eigenschaften. Die Kombination zweier Oxide in einer Heterostruktur kann zu neuen Eigenschaften führen, die in den einzelnen Bestandteilen nicht vorkommen.

Abb. 3. In-situ-Beobachtung einer elektrochemisch kontrollierten Oberflächenreaktion. Links: Schematische Darstellung. Rechts: Raster-Photoelektronen-Mikroskopie-Aufnahme als Funktion der Zeit.⁷⁾



Ein aktuelles Beispiel, das für Aufsehen gesorgt hat, ist eine Heterostruktur aus den Isolatoren SrTiO₃ und LaAlO₃.¹¹⁾ Die Gruppe um Mannhart zeigte, dass das zweidimensionale Elektronengas an der Oxidgrenzfläche durch eine äußere Spannung zwischen einem leitenden und einem isolierenden Zustand umgeschaltet werden kann.

Methodische Entwicklungen

◆ Eine der größten Stärken der NMR-Spektroskopie liegt in der Möglichkeit, die Ionendynamik über mehrere Zeitskalen zu untersuchen. Durch die Anwendung von vier NMR-Methoden konnten Wilkening et al. im zweidimensionalen Ionenleiter Li_{0,7}TiS₂ einen einzigen Li-Diffusionsprozess über ca. zehn Größenordnungen verfolgen.¹²⁾ Insbesondere die ⁷Li „Spin-Alignment-Echo“-(SAE)-Technik erlaubte die direkte Messung von ultralangsamem Li-Sprüngen. Man erwartet, dass diese Technik immer stärkere Anwendung bei der Untersuchung der Li-Dynamik in Materialien für Li-Batterien bei Raumtemperatur finden wird.

Die Beweglichkeit von Atomen in amorphen, kovalenten Festkörpern wie Siliciumnitrid ist sehr niedrig. Bei Diffusionsuntersuchungen kann es vorkommen, dass eine solche metastabile Probe kristallisiert, bevor ein Diffusionsprofil entstanden ist, das man mit Ionenstrahlmethoden wie Sekundärionen-Massenspektrometrie messen kann. Um dieses Problem zu umgehen, haben Schmidt et al. Neutronen-Reflektometrie-Messungen an Si₃¹⁴N₄/Si₃¹⁵N₄-Muschichten durchgeführt. Die Analyse der Bragg-Peaks ergibt Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10⁻²⁰ bis 10⁻¹⁷ cm²·s⁻¹, die mit Diffusionslängen zwischen 1 und 4 nm korrespondieren.¹³⁾

Elektroden in Festoxidbrennstoffzellen haben sehr komplexe Mikrostrukturen. Die Anode ist zum Beispiel ein Verbundstoff aus drei miteinander verbundenen Phasen: Ni-Metall, ionenleitendem YSZ und der Gasphase (Porosität). Wie

die Mikrostruktur der Elektroden und ihre elektrochemische Leistung zusammenhängen, ist aber immer noch Terra incognita. Erste Schritte auf diesem Terrain unternahmen Wilson et al.¹⁴⁾ Sie benutzen einen fokussierten Ionenstrahl, um winzige Scheiben von einer realen Anode abzufräsen, wobei sie nach jedem Fräsvorgang eine REM-Aufnahme der Mikrostruktur anfertigen. Die Serie von 2D-Bildern wurde zusammengefügt, um die 3D-Verteilung der Phasen zu erhalten. Anhand dieser Daten konnten die Autoren mit Finite-Elemente-Berechnungen auch die Diffusion von H₂ und H₂O durch die Poren simulieren.

Roger De Souza
RWTH Aachen

rdesouza@pc.rwth-aachen.de

- 1) S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester, *Chem. Mater.* 2006, 18, 2187.
- 2) A. Rothschild, W. Menesklou, H. L. Tuller, E. Ivers-Tiffée, *Chem. Mater.* 2006, 18, 3651.
- 3) J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, C. Savaniu, D. Marrero-Lopez, W. Z. Zhou, J. T. S. Irvine, *Nature* 2006, 439, 568.
- 4) J. Philip, A. Punnoose, B. I. Kim, K. M. Reddy, S. Layne, J. O. Holmes, B. Satpati, P. R. Leclair, T. S. Santos, J. S. Moodera, *Nature Mater.* 2006, 5, 298.
- 5) K. Funke, R. D. Banhatti, D. Wilmer, R. Dinnebier, A. Fitch, M. Jansen, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 3010.
- 6) A. Schröder, J. Fleig, J. Maier, W. Sitte, *Electrochim. Acta* 2006, 51, 4176; A. Schröder, J. Fleig, D. Gryaznov, J. Maier, W. Sitte, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 12274.



Roger A. De Souza,

Jahrgang 1970, studierte Materialwissenschaften am Imperial College in London und promovierte dort 1996 bei John Kilner. Nach einem Aufenthalt an der Universität Karlsruhe wechselte er 1999 zum MPI für Festkörperforschung in Stuttgart. Seit 2002 arbeitet er am Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen an seiner Habilitation. Er untersucht Transportprozesse in Festkörpern und an deren Grenzflächen experimentell und mit Computersimulationen.

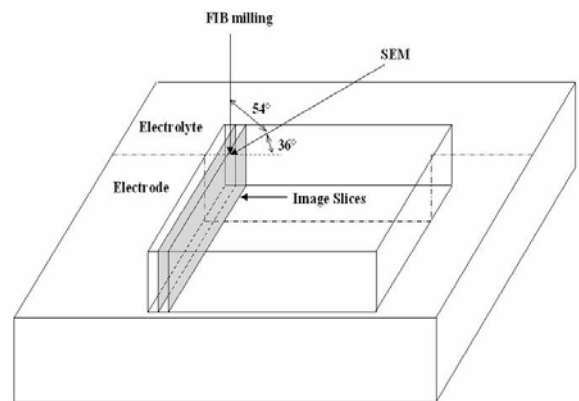


Abb. 4. Oben: Abbildung einer komplexen Anoden-Mikrostruktur mit Ionenstrahlabfräsung und REM-Erfassung in schematischer Darstellung. Unten: Die REM-Aufnahme eines Ionenstrahlgrabens zeigt links den Elektrolyten und rechts die poröse Anode.¹⁴⁾

- 7) B. Luerßen, E. Muturo, H. Fischer, S. Günther, R. Imbihl, J. Janek, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1501.
- 8) Y. Gassenbauer, R. Schafronek, A. Klein, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gerick, R. Schlögl, *Solid State Ionics* 2006, 177, 3123.
- 9) Y. Sato, J. P. Buban, T. Mizoguchi, N. Shibata, M. Yodogawa, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 106802.
- 10) H. J. Avila-Paredas, S. Kim, *Solid State Ionics* 2006, 177, 3075.
- 11) N. Nakagawa, H. Y. Hwang, D. A. Muller, *Nature Mater.* 2006, 5, 204; S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart, *Science* 2006, 313, 1942.
- 12) M. Wilkening, W. Kuchler, P. Heitjans, *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 065901.
- 13) H. Schmidt, M. Gupta, M. Bruns, *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96, 055901.
- 14) J. R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H.-Y. Chen, J. M. Hiller, D. J. Miller, K. Thornton, P. W. Voorhees, S. B. Adler, S. A. Barnett, *Nature Mater.* 2006, 5, 541.