

Festkörperchemie 2007

Die anorganische Festkörperchemie erzielte 2007 spektakuläre Ergebnisse: Sechsfach von Sauerstoff koordinierter Kohlenstoff und Phosphor sowie neue Erkenntnisse auf dem mühsamen Weg zu C_3N_4 sind Meilensteine. Für Energieumwandlung und -speicherung werden zunehmend komplexere Strukturen als Ionenleiter und elektrochemische Speichermaterialien untersucht.

Schwarzer Phosphor

◆ Schwarzer Phosphor wird üblicherweise unter hohem Druck aus weißem oder rotem Phosphor dargestellt; alternativ lässt sich Quecksilber oder die Bismut-Flux-Methode einsetzen. Über die Reaktion von rotem Phosphor, Gold, Zinn und SnI_4 in evakuierten Glasampullen bei Temperaturen von 550 bis 650 °C konnte nun ein besserer Weg gefun-

den werden, schwarzen Phosphor in Form großer Kristalle darzustellen (Abbildung 1).¹⁾ Dieser Präparationsweg führt einfacher zu schwarzem Phosphor und vermeidet Flux-Methoden oder giftige Katalysatoren.

Zintl-Ionen

◆ Die Chemie der Zintl-Ionen erlebt derzeit eine Renaissance. So gelang die Darstellung des ersten ligandfreien anionischen Gold-Germanium-Clusters in der Verbindung $[K([2.2.2]crypt)_5[Au_3Ge_{18}]$ (Abbildung 2).²⁾ Durch Variation der Synthesebedingungen kam eine Verbindung $[K([2.2.2]crypt)_8K[Au_3Ge_{45}]$ zustande, die eine neue $\{Ge_{45}\}$ -Einheit enthält (Abbildung 3).³⁾ Die Goldatome übernehmen die Rolle des Bindeglieds zwischen anionischen Clustereinheiten, und ermöglichen Nanostrukturen auf der Basis von Zintl-Ionen (siehe auch Trendbericht Anorganische Molekülchemie, S. 241). Die Anordnungen der Germaniumatome zeigen eine neue Strukturchemie des Elements Germanium, die auch im Hinblick auf die neuartige homoatomare Koordination der Ge-Atome und die unterschiedlichen Bindungstypen in diesen Anionen neue Perspektiven gibt. Im Übrigen handelt es sich hier um die ersten binären Cluster der Elemente Germanium und Gold – interessant deshalb, weil das Pha-

sendiagramm Germanium/Gold bisher nur ein Eutektikum, jedoch keine binären Phasen liefert.

Clathrate

◆ Durch Umsetzung der Elemente Kalium, Bor und Silicium bei 900 °C in einer Tantalampulle gelang die Darstellung von $K_7B_7Si_{39}$. Dies ist das erste Borosilicid mit Clathrat-I-Struktur (Abbildung 4).⁴⁾ Die Substitution von Silicium durch Boratome führt zu einer deutlichen Kontraktion des Clathratgerüsts. Dies begünstigt die Einlagerung kleinerer Atome in die Hohlräume des Gerüsts. Eine weitere Erhöhung des Borgehalts während der Synthese verkleinerte die Gitterparameter nicht. Dagegen führte eine Verringerung des Borgehalts zur Vergrößerung der Gitterparameter. Die Phase besitzt daher vermutlich einen schmalen Homogenitätsbereich, der sich von $K_7B_7Si_{39}$ hin zu höheren Si/B-Verhältnissen erstreckt.

Auf dem Weg zu Kohlenstoffnitrid

◆ Für die Forschung an Kohlenstoffnitriden brachte das vergangene Jahr mehrere hervorragende Arbeiten zur Synthese und Strukturchemie von Kohlenstoffnitriden sowie zu ihren Anwendungen.

Neue Erkenntnisse konnten mit der Aufklärung des Kondensations-

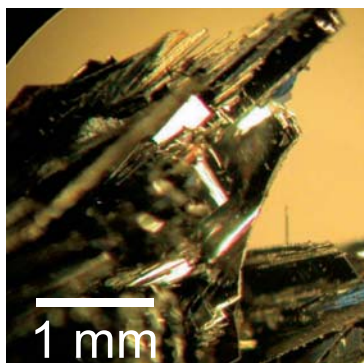
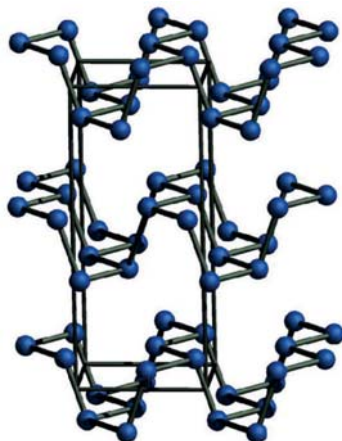


Abb. 1.
Kristalle (oben) und
Kristallstruktur
(unten) von schwarzem
Phosphor.



mechanismus des Melamins, $C_3N_3(NH_2)_3$, einer der typischen Vorstufen in der Kohlenstoffnitridsynthese, gewonnen werden.⁵⁾ Gewährt man der Synthese genügend Zeit, so finden sich in der In-situ-Röntgendiffraktometrie mehrere Umwandlungsschritte des Melamins bei höheren Temperaturen (Schema, S. 260).

Oberhalb von 590 K bildet sich zunächst durch Kondensation Melam, $(H_2N)_2(C_3N_3)NH(C_3N_3)(NH_2)_2$, welches dann ab 650 K unter Abspaltung von Ammoniak zum Melem, $C_6N_7(NH_2)_3$, kondensiert. Während sich das Melam sehr langsam bildet, erfolgt der nächste Schritt zum Melem sehr schnell. Die Strukturaufklärung des Melams gelang anhand der Einkristallröntgendiffraktometrie im Zusammenspiel mit ^{13}C - und ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektroskopie und FTIR-Spektroskopie.

Heizt man Melamin in geschlossenen Quarzglasampullen bis etwa 900 K auf, so findet man das polymere Poly(aminoimino)heptazin, auch Liebigs Melon genannt.⁶⁾ Im konzentrierten Einsatz von Elektronenstreuung, NMR-Spektroskopie und theoretischen Berechnungen ließ sich die zweidimensionale Struktur des Melons aufklären: Diese wichtige Zwischenstufe auf dem Weg zur Synthese von Kohlenstoffnitriden bildet sich aus eindimensionalen Strängen von NH-verbundenen Melem-Monomeren (Abbildung 5, S. 260), welche über Wasserstoffbrücken in einer Schicht organisiert sind. Die Struktur ist innerhalb der einzelnen Schichten streng geordnet; die Stapelung der Schichten aufeinander ist dagegen deutlich weniger streng. Dies führt zu topologischen Fehlern und damit zu einer nicht eindeutig festgelegten dreidimensionalen Struktur. Die Ergebnisse zeigen: Heptazin (Tris-Triazin) ist das bestimmende Strukturmotiv in den unmittelbaren Vorstufen zum wasserstofffreien Kohlenstoffnitrid C_3N_4 .

Vor etwa 20 Jahren war die Vorhersage eines superharten C_3N_4 mit tetraedrisch koordiniertem Kohlenstoff der Auslöser von Forschungsaktivitäten an Kohlenstoffnitriden –

bis heute ist dennoch keine Synthese dieser Verbindung mit eindeutiger Charakterisierung gelungen. Auf dem Weg dorthin ist man allerdings mit der Synthese des Kohlenstoffnitridimids C_2N_2NH einen Schritt weiter gekommen.⁷⁾ Unter Drücken von mehr als 27 GPa lässt sich in der Diamantstempelzelle die molekulare Vorstufe Dicyandiamid bei Temperaturen oberhalb von 1700 °C unter Abspaltung von N_2 und H_2 in die Zielsubstanz überführen. Dabei half wohl ein wenig Glück, denn Einkristalle bilden sich erst nach einer längeren Heizperiode.

Zur Charakterisierung der etwa 1 μm großen Einkristalle musste wiederum ein ganzes Arsenal von Methoden eingesetzt werden. Die tetraedrische Umgebung des Kohlenstoffs und die Hybridisierung des Stickstoffs ließ sich durch Elektronenenergieverlustspektroskopie nachweisen. Den Wasserstoff im Kristall konnte die orts aufgelöste Nano-SIMS (Sekundärionenmassenspektrometrie) quantitativ bestimmen. Die Kombination aus Elektronenstreuung und quantenchemischen Berechnungen beantwortete die Frage nach der Struktur: C_2N_2NH kristallisiert isotyp zum Si_2N_2NH in einem Defekt-Wurtzit-Typ. Formal ist C_2N_2NH ein Hochdruckanalogon des Melons. Es wird sich zeigen, ob die fortführende Kondensationsreaktion zum reinen C_3N_4 unter ähnlichen Bedingungen vollendet werden kann.

Das enorme Anwendungspotenzial der Kohlenstoffnitride demonstrierten zwei weitere Arbeiten exemplarisch. Die erste Studie belegte besondere katalytische Eigenschaften:⁸⁾ Es gelang die Fixierung und Aktivierung von CO_2 für die Oxidation von Benzol zu Phenol in mesoporösem Kohlenstoffnitrid. Das verbliebene CO ließ sich nachfolgend sogar für weitere C-C-Kopplungsreaktionen im Kohlenstoffnitrid nutzen. Die Spekulation, dass sich hier ein erster Schritt zu einer katalysierten Photosynthese auftun könnte, ist sicherlich gerechtfertigt.

Eine zweite Arbeit nutzt mesoporöse Kohlenstoffnitride sowohl als

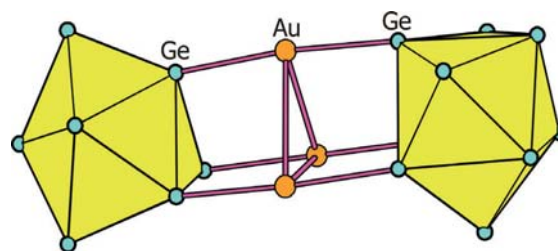


Abb. 2. Struktur des Clusteranions $[Au_3Ge_{18}]^{5-}$ in $[K([2.2.2]crypt)]_5[Au_3Ge_{18}]$.

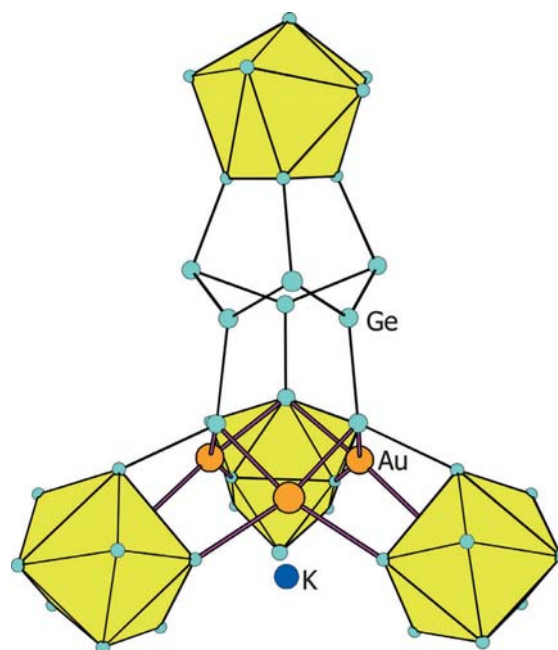


Abb. 3. Struktur des Clusteranions $[Au_3Ge_{45}]^{3-}$ in $[K([2.2.2]crypt)]_8K[Au_3Ge_{45}]$.

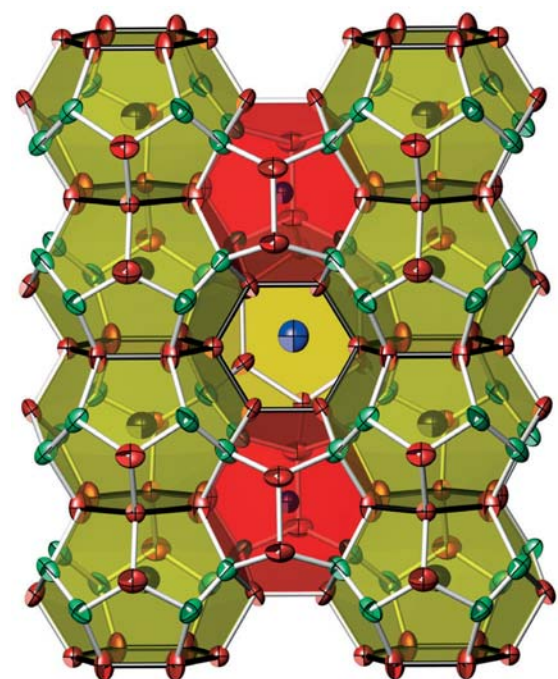


Abb. 4. Kristallstruktur von $K_7B_7Si_{39}$. Grün: (Si + B) auf 16i, rot: Si auf 24k und 6c, blau: K.

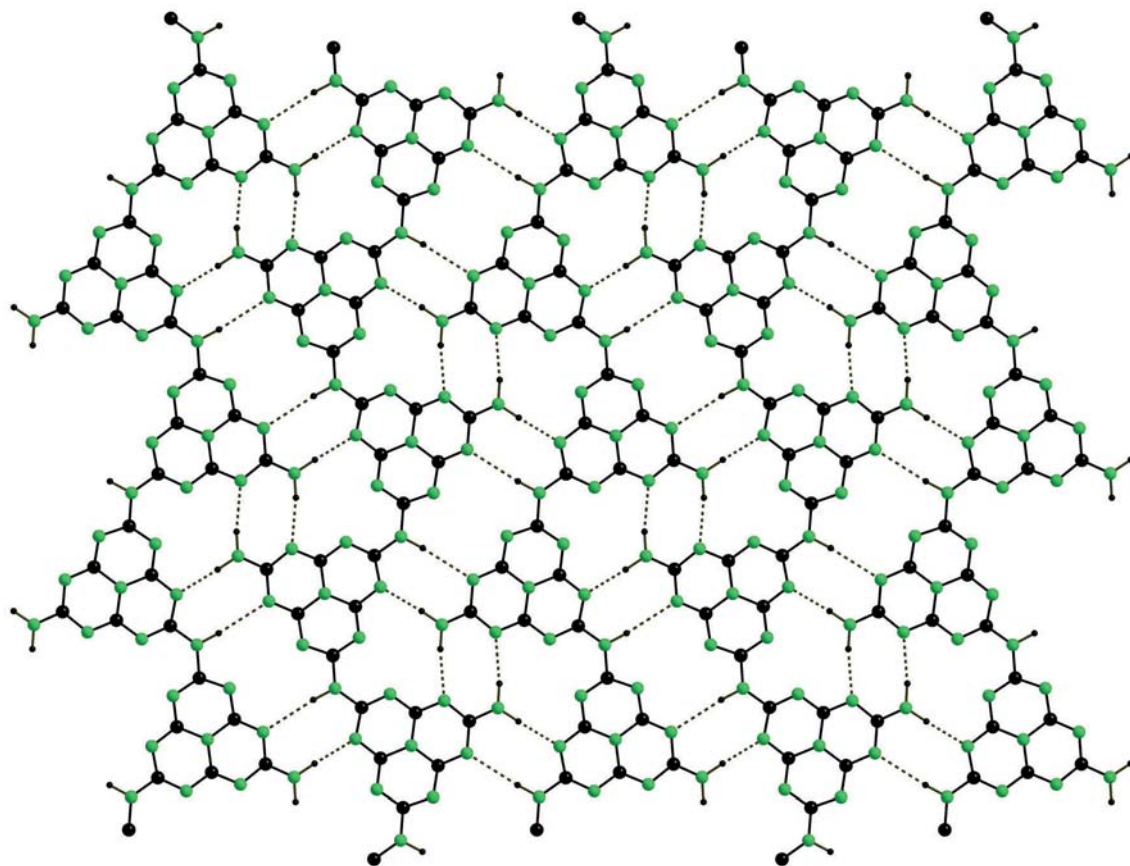


Abb. 5. Planarer Cluster von Melon nach einer Geometrieoptimierung unter periodischen Randbedingungen. Das Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen ist durch Punkte angedeutet. N-Atome sind grün, C schwarz und H klein und grau dargestellt.

Templat als auch als Stickstoff-Reservoir zur Synthese von Metallnitrid-Nanopartikeln.⁹⁾ Zunächst wurde durch einen Sol-Gel-Prozess amorphes Titandioxid innerhalb der mesoporösen Matrix dargestellt. Nach Heizen des Komposits auf 800 °C entstanden dann Titannitrid-Partikel mit einem Durchmesser von 5 bis 7 nm in reiner Form.

Carbodiimide

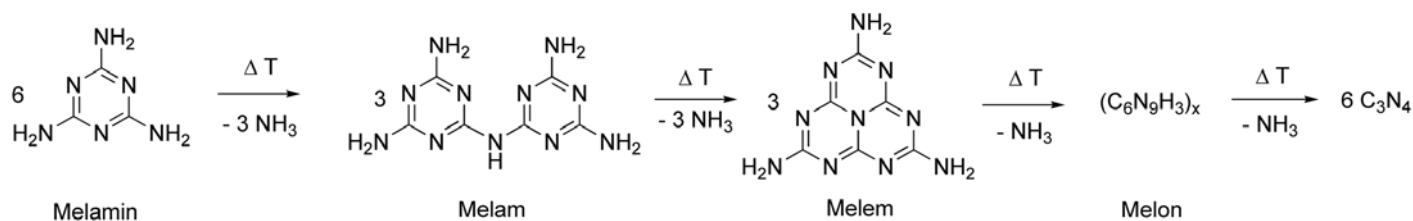
◆ Auch im vergangenen Jahr wurde wieder mit Cyanamid- und Carbodiimidverbindungen experimentiert. Das zeigt ein kontinuierlich starkes Interesse am $[N=C=N]^{2-}$ -Anion. Dabei überwiegen erfolgreiche Synthesen der Carbodiimide, also solcher

Strukturen, in denen die Bindungen zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und den Stickstoffatomen nahezu gleich lang sind.

Mit dem Nitridometallcarbodiimid $(Sr_6N)[CoN_2][CN_2]_2$ gelang die Synthese eines komplexen Festkörpers, der neben $[N=C=N]^{2-}$ -Gruppen auch Nitridocobaltat(I)-Anionen enthält.¹⁰⁾ In der Struktur eckenverknüpfter $N_7Sr_4Sr_{4/2}$ -Stränge bilden diese beiden quasilinearen Einheiten zusätzliche Brücken zwischen den eindimensionalen Strängen. Der Nachweis der niedervalenten Oxidationsstufe des Cobalts wurde dabei mit Röntgenabsorptionsspektroskopie geführt. Magnetische Messungen belegen, dass am Co-Atom ein d^8 -Zustand vorliegt.

Eine zunächst unerwünschte Reaktion des Ausgangsmaterials mit dem Probengefäß war der Hintergrund der Darstellung von $(Ba_6N_{5/6})_2[NbN_4][CN_2]_6$, einem Metallnitrid-nitridometallcarbodiimid mit Skutterudit-Struktur.¹¹⁾ Ausgangsubstanzen waren das hochreaktive Bariumsubnitrid Ba_2N sowie das Carbodiimid $ZnNCN$. In der Niob-Ampulle reagierten die Substanzen mit dem Containermaterial. Die kubische Struktur des Endproduktes besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk kantenverknüpfter $Ba_6N_{5/6}$ -Oktaeder, in dem isolierte $[NbN_4]^{7-}$ - und C_{2v} -symmetrische $[N=C=N]^{2-}$ -Anionen eingelagert sind.

Schema.
Möglicher Weg der thermischen Zersetzung von Melamin zu graphitischem Kohlenstoffnitrid.



Nach mehreren anderen Vertretern der Carbodiimide aus den Übergangsmetallen konnten nun CoNCN und NiNCN dargestellt werden.¹²⁾ Der direkte Weg der Metathese des Metallchlorids mit Cyanamid in wässriger Ammoniaklösung führte nicht zum Ziel. Stattdessen entstand das entsprechende Metallhydrogencyanamid ($M(\text{HCN})_2$) mit Co und Ni. In der zweiten Stufe wurde diese Vorläufersubstanz mit einem Flussmittel (LiCl/KCl) bei milden Bedingungen (400°C) und unter Abspaltung von Melamin in das phasenreine Endprodukt überführt. Die an Einkristallen bestimmten Strukturen der isotypen Verbindungen NiNCN und CoNCN (Abbildung 6) lassen sich auf Basis des NiAs-Typs beschreiben, in welchem die Carbodiimid-Einheit das Arsen ersetzt.

Die beiden neuen Carbodiimide ähneln in Struktur und Magnetismus den entsprechenden Oxiden CoO und NiO – eine schöne Analogie im Sinne des Pseudochalkogen-Konzepts von Jäger. Als einziges Mitglied in der Familie der Übergangsmetalle zwischen Mangan und Kupfer steht jetzt noch das Carbodiimid des Eisens aus – vielleicht kann hiervon im kommenden Jahr berichtet werden.

Das Pseudochalkogen-Konzept findet sich auch im $\text{Y}_2\text{O}_2(\text{NCN})$.¹³⁾ Beide polymorphen Formen, eine trigonale und eine hexagonale Form, ähneln strukturell dem entsprechenden Sulfid $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. Ganz ähnlich sind daher auch die Eigenschaften als Leuchtstoff, wenn man die Verbindung mit Europium dotiert.

Neue Nitride

◆ Setzt man Phosphornitrid mit Strontiumazid bei 1400°C und einem Druck von 5 GPa in einer Multianvil-Hochdruckpresse um, so bildet sich SrP_2N_4 als Pulver mit Partikelgrößen von 200 bis 800 nm.¹⁴⁾ Aufgrund der Größe der Elementarzelle mit 24 Formeleinheiten und einem Volumen von etwa 2000 \AA^3 konnte nur ein konzertierter Ansatz verschiedener Streumethoden (Syn-

chrotron, Neutronen und Elektronen) in Verbindung mit detaillierter Festkörper-NMR-Spektroskopie die Struktur von SrP_2N_4 aufklären. Die Bestimmung von acht kristallographisch unterschiedlichen Phosphorpositionen demonstriert eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit der modernen Festkörper-NMR in der Strukturaufklärung komplexer Systeme.

Die Substanzklasse der Hydridnitride gilt als potenzieller Hydridionenleiter oder Wasserstoffspeicher. Ein neues Hydridnitrid der Zusammensetzung $\text{LiSr}_2\text{H}_2\text{N}$ entstand durch Umsetzung von LiH und Sr_2HN in Tantalampullen.¹⁵⁾ Die Struktur entspricht einer unvollständigen Variante des K_2NiF_4 -Typs, wobei Sr^{2+} und Li^+ die K^+ - bzw. Ni^{2+} -Positionen besetzen und N^{3-} gemeinsam mit den Hydridionen drei von vier F^- -Positionen einnehmen (Abbildung 7).

Hydrierung intermetallischer Phasen

◆ Die intermetallische Phase CeRhSb, die als Kondo-Halbleiter bekannt ist, kann bei 250°C und 4 MPa Wasserstoffdruck bis zu einer Zusammensetzung von $\text{CeRhSbH}_{0,2}$ modifiziert werden.¹⁶⁾ Die Hydrierung übt gleichsam einen negativen Druck auf die Struktur aus, der die Bandstruktur beeinflusst: Neben einer leichten Aufweitung des TiNiSi-

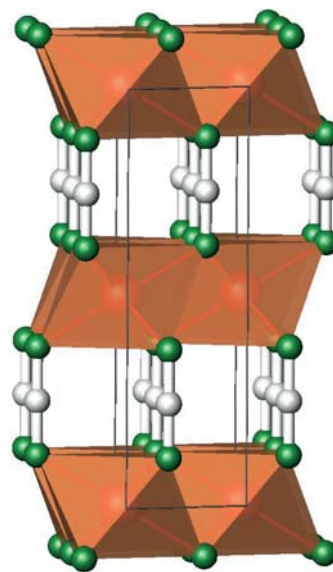


Abb. 6.
Kristallstruktur von CoNCN und NiNCN mit oktaedrischer Stickstoffkoordination (grün) um Co/Ni (rot) und linear koordinierten Kohlenstoffatomen.

Strukturtyps kommt es zu Veränderungen der magnetischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften. So induziert die Hydrierung einen Wechsel des Valenzzustandes des Cers von gemischtvalent hin zu rein dreiwertigem Cer. Unterhalb von 3,6 K ist $\text{CeRhSbH}_{0,2}$ antiferromagnetisch.

Neue Ruddlesden-Popper-Phasen

◆ Die Synthese der beiden Verbindungen $((\text{Ba}_{0,78}\text{Sr}_{0,22})_4\text{O})\text{Bi}_2$ und $((\text{Ba}_{0,62}\text{Sr}_{0,38})_{10}\text{N}_2\text{O})\text{Bi}_4$ zeigt, dass sich unter geeigneten Bedingungen auch inverse Strukturen der Ruddlesden-Popper-Serien bilden (Abbildung 8, S. 262).¹⁷⁾ Das eigentliche Ziel der Arbeit war die Synthe-

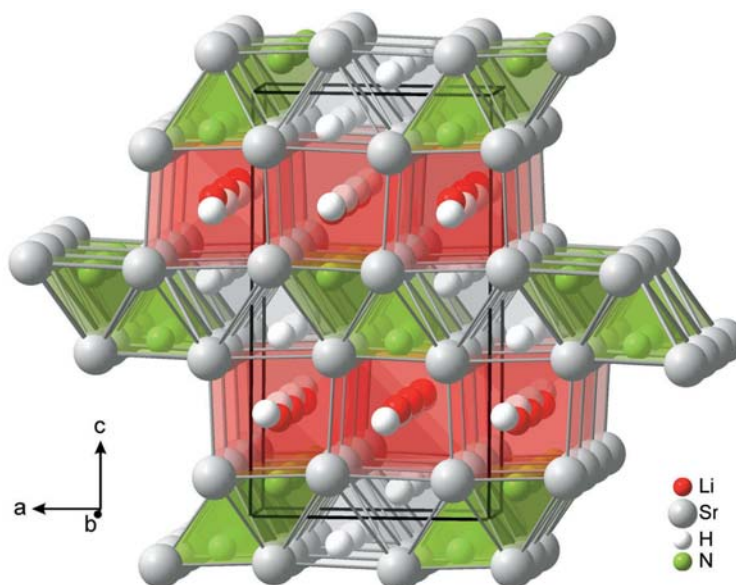


Abb. 7.
Struktur des Hydridnitrids $\text{LiSr}_2\text{H}_2\text{N}$.

se eines reinen Nitrids; dabei schlich sich, wie so oft, Sauerstoff als Unreinheit im Stickstoffgas ein. In der aus Schichten aufgebauten Struktur mischten sich O und N auf den Anionenplätzen; eine Präferenz des jeweiligen Elements für bestimmte Positionen in der Struktur ließ sich aus den Röntgendaten nicht belegen. Analog zur Beschrei-

bung der Ruddlesden-Popper-Phasen lassen sich die beiden Strukturen als Verwachsung einer inversen Perowskitstruktur mit der NaCl-Struktur gemäß der Schreibweise $n(A_3ON_{n-1})Bi \cdot ABi$ (mit $A =$ Erdalkalium) auffassen. Bei den neu schichtstrukturierten Perowskiten gelang die Synthese der Reihenglieder mit $n = 1$ und $n = 3$.

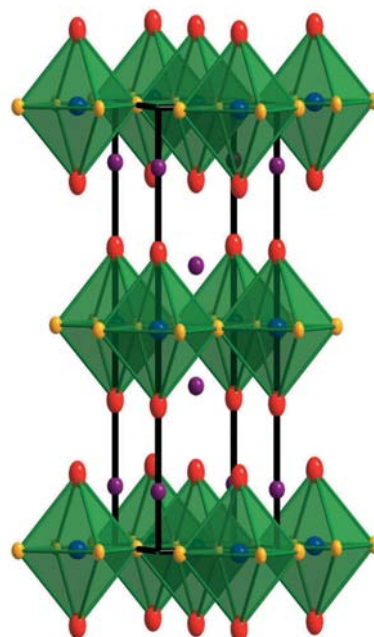
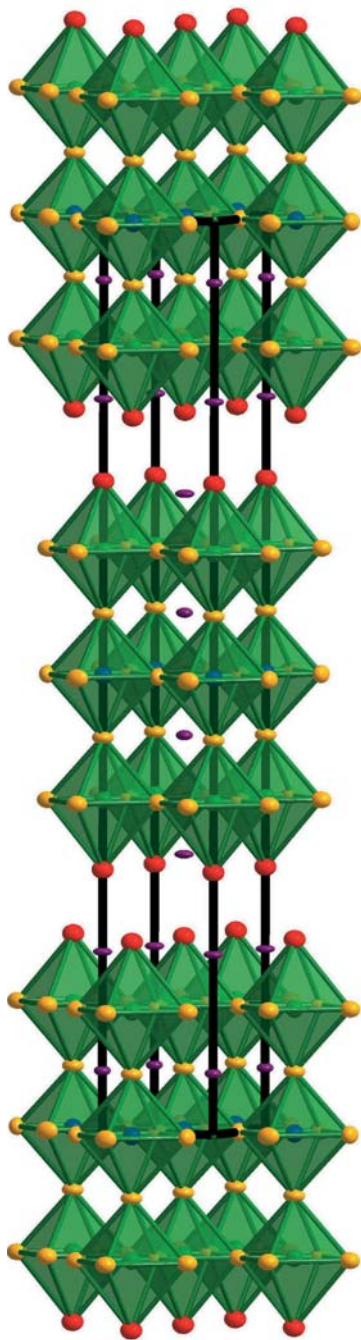


Abb. 8. Kristallstrukturen von $((Ba_{0,78(1)}Sr_{0,22})_4O)Bi_2$ (links) und $((Ba_{0,62(1)}Sr_{0,38})_{10}N_2O)Bi_4$ (rechts). Schichten eckenverknüpfter (A_6Z) Oktaeder mit vollständiger Besetzung der terminalen Positionen durch Barium (rote Ellipsoide) und das Oktaederzentrum besetzt durch $Z = N, O$ (grüne, blaue Ellipsoide). Durch Barium und Strontium gemischt besetzte eckenverknüpfte Positionen der Oktaeder werden durch gelbe Kugeln, Bismut durch kleine violette Ellipsoide repräsentiert.

Laser-Schock-Kompression von Diamant

◆ Die Untersuchung der Schmelzkurven von Elementen ist eine wichtige Domäne der Hochdruckforschung. Eine Reihe dynamischer Hochdruckexperimente mit Laserschockwellen bei extrem hohen Drücken um die 750 GPa zeigten, dass Diamant unter der Einwirkung der Schockwelle zu schmelzen beginnt.¹⁸⁾ Dabei wird in diesem Druckbereich eine negative Volumendiskontinuität beobachtet, die auf eine negative Steigung der Schmelzkurve und auf ein Maximum (zwischen 300 und 500 GPa) in der Schmelzkurve von Diamant hinweist. Somit ändert der Kohlenstoff seinen Aggregatzustand von ei-

ner kovalenten Diamantphase hin zu einer kompakteren Kohlenstoffschmelze. Dies könnte auf eine erhöhte Koordinationszahl des Kohlenstoffs in der Schmelze hinweisen. Die Schmelztemperatur des Diamanten bei 750 GPa wurde auf 8500 K geschätzt – eine Parallele zu Graphit, welcher bei 5,6 GPa und 4790 K ebenfalls ein Maximum in der Schmelzkurve aufweist.

Sechsfach von Sauerstoff koordinierte Kohlenstoffatome in CO_2 -VI

◆ Bei Normalbedingungen ist Kohlendioxid gasförmig – im Gegensatz zum festen Siliciumdioxid. Bei höheren Drücken verschwindet dieser Unterschied. Kohlendioxid transformiert in eine Reihe fester Phasen, die sowohl molekularen als auch kovalenten Charakter zeigen, etwa CO_2 -V mit SiO_2 -analoger Tridymitstruktur. War in diesem Zusammenhang die Koordinationszahl sechs noch dem Silicium in den Hochdruckmodifikationen des SiO_2 vorbehalten, so wurde jetzt auch beim CO_2 über eine stishovitartige Phase CO_2 -VI berichtet.¹⁹⁾ Die Untersuchungen erfolgten in situ in einer Diamantstempelzelle bei einem Druck oberhalb von 50 GPa und einer Temperatur von 530 bis 650 K. Berücksichtigt man die großen Vorkommen an Kohlenstoff, Silicium und Sauerstoff im Erdmantel, lässt ein sechsfach koordinierter Kohlenstoff in CO_2 -VI neue Konzepte für die Geochemie und Mineralogie möglich erscheinen.

$AlPO_4$ mit sechsfach von Sauerstoff koordiniertem Phosphor

◆ Aluminiumphosphat $AlPO_4$ (Berlinit) ist bereits seit langem Gegenstand von Hochdruckuntersuchungen, da es homöotyp zur Siliciumdioxid-Modifikation Quarz ist und ähnliche strukturelle Umwandlungen wie SiO_2 erwarten lässt. $AlPO_4$ hat von allen homöotypen Phasen bezüglich der Dichte und der Größe der Winkel zwischen den Tetraedern die stärkste Ähnlichkeit mit Quarz. Nach einer Reihe von Untersuchun-

gen bezüglich einer reversiblen Druckamorphisierung bei 13 GPa gelang der Zugang zu einer orthorhombischen Phase vom CrVO_4 -Typ. Das Al-Atom ist hier oktaedrisch koordiniert, nicht jedoch das Phosphoratom. Mit laserbeheizten Diamantstempelzellen bei Drücken zwischen 76 und 98 GPa gelang die Umwandlung in eine weitere Modifikation, die der CaCl_2 -analogen SiO_2 -Hochdruckmodifikation ähnelt.²⁰⁾ Hier besitzen auch die Phosphoratom die Koordinationszahl sechs – diese Hochdruckmodifikation ist damit die erste Substanz, in der Phosphor von sechs Sauerstoffatomen koordiniert ist (Abbildung 9). In Analogie zu den Hochdrucksilicaten mit Silicium in sechsfacher Koordination ergeben sich damit auch in der Substanzklasse der Phosphate unter Hochdruckbedingungen völlig neue strukturelle Möglichkeiten.

Borate unter Druck

◆ Bei Boraten konnte im vergangenen Jahrzehnt erstmals das Strukturmotiv kantenverknüpfter BO_4 -Tetraeder über Hochdrucksynthesen realisiert werden. Dabei wiesen ein Drittel der Tetraeder in $\text{RE}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ (RE = Dy, Ho) und ein Zehntel der Tetraeder in $\alpha\text{-RE}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (RE = Sm, Ho) dieses Strukturmotiv auf. Mit der Hochdrucksynthese von HP-NiB₂O₄

aus NiO und B₂O₃ bei 7,5 GPa und 680 °C gelang nun die Synthese eines Hochdruckborates, in welchem alle BO_4 -Tetraeder eine gemeinsame Kante mit einem zweiten Tetraeder besitzen (Abbildung 10).²¹⁾

HP-NiB₂O₄ ist damit eine vielversprechende Substanz für In-situ-Untersuchungen in einer Diamantstempelzelle mit dem Ziel, die Koordinationszahl am Boratom zu erhöhen.

Leuchtstoffe

◆ In den vergangenen Jahren hat die Suche nach Leuchtstoffen für warm-weiße LEDs die Substanzklassen der europriumdotierten Sialone und Nitridosilicate in den Vordergrund treten lassen.

Vielversprechende und teilweise bereits in der Anwendung befindliche Substanzen sind Eu^{2+} -dotiertes α - und β -SiAlON, $\text{M}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba), $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Eu}^{2+}$ oder auch $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ als rote Leuchtstoffe. Eine Hauptschwierigkeit für industrielle Anwendungen ist die Synthese dieser Phasen. So wurde letztere aus luftempfindlichem Ca_3N_2 und den inerten Nitriden AlN und Si_3N_4 dargestellt. Ein anderer Weg zur Darstellung von $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ konnte nun direkt über die Metalle Calcium, Aluminium und Europium gefunden werden, die zunächst im Lichtbogen zu

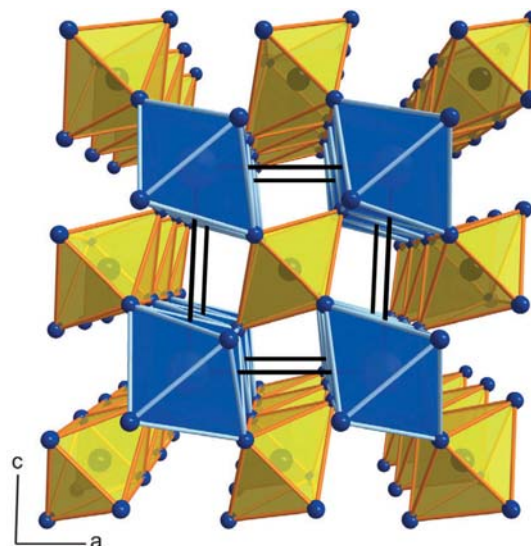


Abb. 9. Struktur von AlPO_4 in einer monoklin verzerrten CaCl_2 -Variante mit sechsfach von Sauerstoff koordiniertem Phosphor (gelbe Polyeder).

$\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlSi}$ zusammengeschnitten wurden.²²⁾ Anschließend wurde der Precursor als feines Pulver im Stickstoffstrom in einem Hochfrequenzofen zu $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ umgesetzt (SHS-Methode: Self-propagating High-temperature Synthesis).

Ein Hybridmaterial, basierend auf Bisphen-Übergangsmetallkomplexen (Cu^+ , Ag^+), zeigt reduktive Eigenschaften, die beim Versuch der Einlagerung von Cu^{2+} und Eu^{3+} zur Reduktion derselben zu Cu^+ und Eu^{2+} führten.²³⁾ Ungewöhnlicherweise weist die Lumineszenz des Eu^{2+} in diesem luftstabilen Hybridmaterial

Abb. 10. Kristallstruktur von HP-NiB₂O₄ entlang [001] (links); Blick auf eine Schicht kantenverknüpfter BO_4 -Tetraeder (rechts).

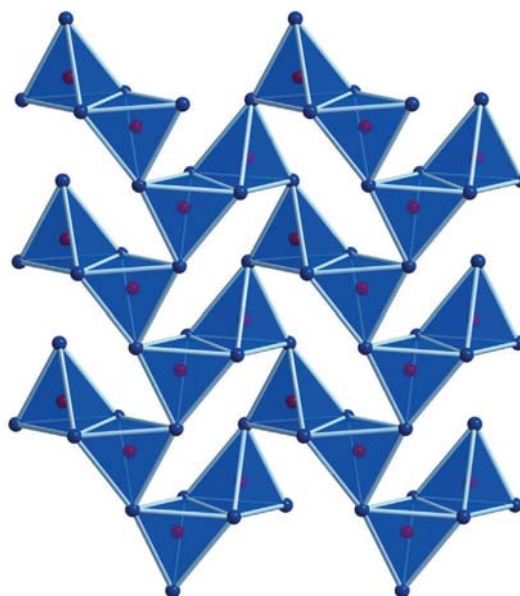
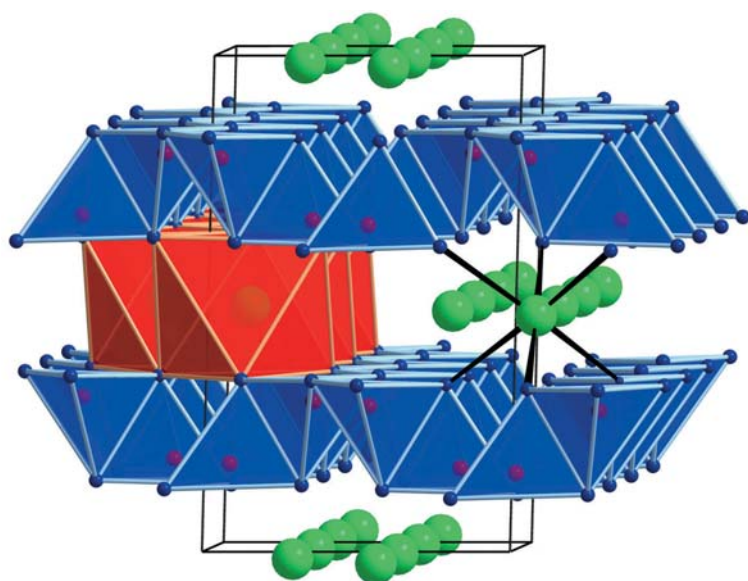
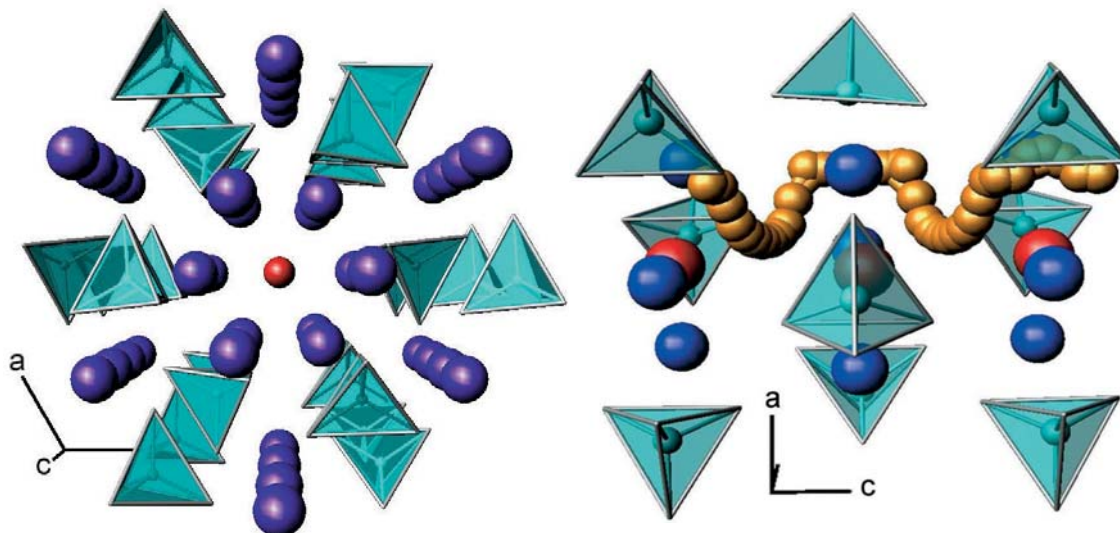


Abb. 11.
Apatitstruktur
 $M_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x}$:
Sicht entlang (links)
und senkrecht zu den
Kanälen (rechts).²⁶⁾
Tetraeder: $(\text{SiO}_4)^{4-}$,
violett/blau: Mn^+ ,
rot: reguläre O^{2-} ,
gelb: Bewegung
eines Zwischen-
gitteroxions.



eine breite Emission im gelben Spektralbereich auf – ein Bereich, der für Anwendungen in LEDs von hohem Interesse ist.

Ab-initio-Rechnungen

◆ In einer Vielzahl der angesprochenen Arbeiten waren theoretische Methoden ein unverzichtbarer Bestandteil der Strukturaufklärung und -charakterisierung, in manchen Fällen sogar der Auslöser für das Experiment. So gab eine Arbeit über die mögliche Existenz von Alkalimetall-Orthocarbonaten Anlass, Experimente unter Hochdruckbedingungen durchzuführen.²⁴⁾ Am Anfang stand eine theoretische Studie der Festkörperreaktion $\text{A}_2\text{O} + \text{A}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{A}_4\text{CO}_4$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), wobei Phasenübergänge in den binären Sub-

systemen mit einbezogen wurden. Als das am besten geeignete Alkalimetall für ein Orthocarbonat erwies sich dabei Rubidium. Hier sagten die Rechnungen bereits bei Drücken zwischen 22 und 32 GPa experimentelle Erfolge voraus.

Vorsicht ist aber geboten, ob die verwendeten Methoden auch die Aussagekraft besitzen, die man von ihnen erwartet. Ein Beispiel hierfür ist Rubidiumssequioxid: Aufgrund seiner schwarzen Farbe hat Rb_4O_6 ($\text{Rb}_4(\text{O}_2^-)_2(\text{O}_2^{2-})$, Strukturtyp: Pu_2C_3) gegenüber regulären Alkalihyperoxiden oder -peroxiden eine Sonderstellung. DFT-Rechnungen mit LSDA-Funktionalen (Local Spin-Density Approximation) ließen einen halbmetallischen Ferromagneten erwarten. Magnetische Messungen zeigten jedoch eine Irreversibilität, was auf

ein magnetisch frustriertes System hinweist, das sich im Magnetfeld nach Art eines Spin-Glases verhält.²⁵⁾ Die Ursache hierfür könnte eine zufällige Ladungsverteilung auf den drei geladenen Disauerstoffmolekülen in jeder Formeleinheit sein. Diese Untersuchungen zeigen, dass die für die Berechnungen verwendeten Methoden die tatsächlichen Verhältnisse nicht korrekt wiedergeben.

Ionenleitende Materialien mit komplexen Strukturen

◆ Je nach Zusammensetzung und Dotierung enthalten Lanthanoid-Apatite $\text{Ln}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ mäßig mobile Sauerstoffleerstellen oder besser beweglichen Zwischengittersauerstoff. Dieser ist parallel zur



Hubert Huppertz, Jahrgang 1967, studierte Chemie in Bayreuth und promovierte 1997 bei Wolfgang Schnick auf dem Gebiet der Nitridosilicate. 2003 habilitierte er sich in anorganischer Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München, wo er seitdem als Hochschuldozent tätig ist. Seine Forschungsinteressen umfassen die präparative Hochdruckchemie im Bereich der Borate, intermetallische Phasen und Gallium-Oxonitride. 2007 erhielt er einen Ruf an die Universität Hannover und einen weiteren Ruf an die Universität Innsbruck, von denen er den Ruf nach Innsbruck annahm.



Peter Kroll, Jahrgang 1966, studierte Physik und Mathematik an der Universität Heidelberg. Er promovierte 1996 am Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt, worauf ein Postdoktorat an der Cornell Universität bis 1999 folgte. 2005 habilitierte er sich in anorganischer Chemie an der RWTH Aachen. Seit Ende 2007 ist er Assistant Professor of Theoretical and Computational Chemistry an der Universität von Texas in Arlington. Seine Forschungsthemen, die er mit computer-gestützten Methoden angeht, sind Hochdruckchemie, amorphe Keramiken und nanostrukturierte Festkörper.

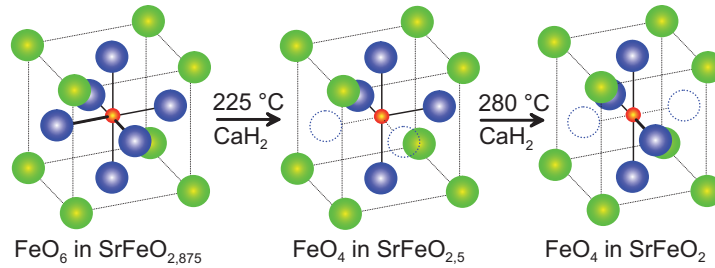


Rotraut Merkle, Jahrgang 1968, studierte Chemie an der Universität Stuttgart und promovierte 1998 in physikalischer Chemie. Nach der Promotion wechselte sie an das Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Ihre Forschungsgebiete reichen von grundlegenden Fragen der Defektchemie bis zu mechanistischen Untersuchungen der Kinetik an Oxidoberflächen. Ihre Arbeitsgebiete umfassen auch Brennstoffzellen, Gassensoren sowie die heterogene Katalyse.

c-Achse (Abbildung 11) relativ leicht beweglich, obwohl der Pfad gewunden ist und auch eine Deformation der SiO_4 -Tetraeder einschließt.²⁶⁾ Die ionische Leitfähigkeit senkrecht zur c-Achse ist nur eine Größenordnung kleiner, die Bewegung erfolgt wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von SiO_5 -Gruppen. Mit steigendem Ln^{3+} -Radius wächst die Leitfähigkeit und übertrifft in $\text{Pr}_{0,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ -Einkristallen parallel zur c-Achse den Wert von $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$.

Als neuer oxidischer Protonenleiter wird LnTaO_4 vorgeschlagen.²⁷⁾ Wassereinbau auf die durch Ca^{2+} -Dotierung auf Ln^{3+} -Plätzen gebildeten Sauerstoffleerstellen erzeugt bewegliche protonische Defekte. Die Leitfähigkeit steigt, je größer das Selteniondion ist, und erreicht $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ für LaTaO_4 (700 °C, 1% Ca, 25 mbar H_2O). Dieser Wert ist kleiner als bei analogen Niobaten (dort kann jedoch ein Phasenübergang stören) und auch kleiner als bei den bekannten H^+ -leitenden Perowskiten. Der Vorteil von LnTaO_4 besteht jedoch in geringeren Sinteremperaturen sowie besserer Stabilität (geringe CO_2 -Toleranz von BaCeO_3 ; mäßige mechanische Stabilität bei BaZrO_3).

Doppelperowskite wie etwa $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ enthalten (BaO)- und (GdO_8)-Schichten, das kleinere Gd^{3+} bevorzugt niedrigere Koordinationszahlen. $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ bildet je nach Darstellungsbedingungen diese Schichtstruktur oder aber eine ungeordnete Perowskitstruktur mit einem deutlich höheren Sauerstoffgehalt.^{28a)} Das Material mit Schichtstruktur erreicht nach pO_2 -Änderung wesentlich schneller den neuen δ -Wert, dabei erfolgt die Sauerstoffdiffusion ausschließlich in den (GdO_8)-Schichten mit einer Aktivierungsenergie von lediglich 0,6 eV. $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -Keramiken zeigen trotz des anisotropen Transports schnellen ^{18}O - ^{16}O -Austausch.^{28b)} Größere Selteniondionen als Gd^{3+} beschleunigen die Sauerstoffaustauschkinetik und könnten zu interessanten Kathodenmaterialien für Festoxidbrennstoffzellen mit verringerter Betriebstemperatur führen.



Die hohe Beweglichkeit von Oxidionen in perowskitverwandten Strukturen selbst bei niedrigen Temperaturen zeigt sich auch während der topotaktischen Reduktion von $\text{SrFeO}_{2,875}$ mit CaH_2 bei 280 °C zum metastabilen SrFeO_2 .²⁹⁾ In der intermediär gebildeten Brownmillerit-Phase $\text{SrFeO}_{2,5}$ ist das Eisen je zur Hälfte oktaedrisch und verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff umgeben, während Fe^{2+} in SrFeO_2 planar koordiniert ist (Abbildung 12). SrFeO_2 weist mit 200 °C eine für Schichtstrukturen erstaunlich hohe Néel-Temperatur auf.

$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (Abbildung 13) wird als neues Kathodenmaterial für wiederaufladbare Batterien vorgeschlagen.³⁰⁾ Im Gegensatz zu LiFePO_4 hat es eine Schichtstruktur, die eine zweidimensionale Beweglichkeit der Na^+ -Ionen erwarten lässt. Auf chemischem Weg lässt sich das Natrium fast vollständig durch Li^+ ersetzen. Allerdings können nur die in Abbildung 13 rot dargestellten Na^+ - und Li^+ -Ionen unter Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} reversibel elektrochemisch ausgebaut werden. Obwohl $\text{Na}_{1,5}\text{FePO}_4\text{F}$ und NaFePO_4F eigene Phasen bilden, ändert sich die Struktur nur minimal; die Volumenänderung ist halb so groß wie im LiFePO_4 -System.

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ weist eine Granatverwandte Struktur auf. Es zeigt eine hohe Leitfähigkeit, welche die Ionenleitfähigkeit von Li_3N übersteigt. Sie wird als überwiegend ionisch beschrieben – die endgültige Bestätigung über Messungen der elektromotorischen Kraft steht aber noch aus.^{31a)} Im Gegensatz zu Li_3N ist $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ an Luft wie auch in geschmolzenem Lithium stabil. Der Leitungsmechanismus des struktu-

rell ähnlichen $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ wurde mit ^6Li - und ^7Li -NMR-Spektroskopie aufgeklärt.^{31b)} Die Verteilung des Li^+ auf tetraedrische und oktaedrische Plätze ändert sich mit den Sinterbedingungen, wobei nur die Li^+ -Ionen auf den teilbesetzten oktaedrischen Plätzen beweglich sind.

In sulfoniertem Poly(phenylensulfon) (Abbildung 14, S. 266), einem neuen polymeren Protonenleiter, sind die Phenylringe erstmals ausschließlich über elektronenziehende SO_2 -Gruppen verknüpft.³²⁾ Die Abwesenheit elektronenspendender Gruppen wie Etherbindungen führt zu erhöhter Acidität und verringerter hydrolytischer Abspaltung der $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen, zu guter thermooxidativer Stabilität und geringerer Quellung. Membranen mit hohem Sulfonierungsgrad erreichen eine höhere Protonenleitfähigkeit als das Referenzmaterial Nafion-117. Aus Wasser/Ethanol-Mischungen nimmt das neue Polymer Wasser bevorzugt auf. Dies ist für einen Einsatz in Direktmethanolbrennstoffzellen von Vorteil. →

Abb. 12. Veränderung der Koordination des Fe (rot) von $\text{SrFeO}_{2,875}$ über $\text{SrFeO}_{2,5}$ zu SrFeO_2 . Sr^{2+} = grün, O^{2-} = blau.

Abb. 13. Struktur von $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$.³⁰⁾ Rot und grün: Na^+ , gelbe Tetraeder = PO_4^{3-} , blaue Oktaeder = $\text{Fe}(\text{O},\text{F})_6$.

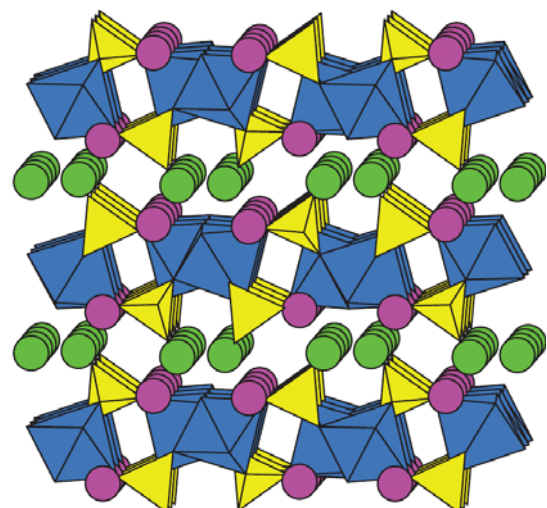
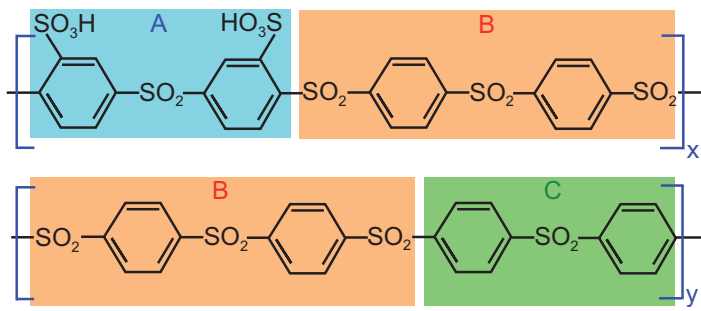


Abb. 14.
Sulfoniertes Poly-
(phenylensulfon).³²⁾
Die Monomer-
einheit B wird mit
Sulfid- statt Sulfon-
gruppen eingesetzt
und erst nach der
Polymerisation
oxidiert.



Nano- und Heterostrukturen

◆ Schichtstrukturen isolierender Perowskite wie LaAlO₃ auf SrTiO₃ zeigen Eigenschaften, die oft von Details der Herstellung abhängen. Proben mit wenig Sauerstoffleerstellen werden trotz ihrer relativ geringen Elektronenkonzentration bei tiefen Temperaturen supraleitend (Abbildung 15a).³³⁾ Daraus folgt, dass die freien Elektronen im SrTiO₃ in einem etwa 10nm dünnen Bereich an der Grenzfläche konzentriert sind. Dies bestätigt die Interpretation, dass Elektronen aus der LaAlO₃-Schicht in den grenzflächennahen Bereich des SrTiO₃ injiziert werden, um das durch die negative Überschussladung an der Vakuum-LaAlO₃-Grenzfläche aufgebaute Dipolmoment abzubauen (Abbildung 15c).

Eine regelmäßige, selbstorganisierte Strukturierung auf der Nanometerskala wurde bei Nd_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃-Perowskiten gefunden.^{34a)} Die dunklen Bereiche in Abbildung 16 sind

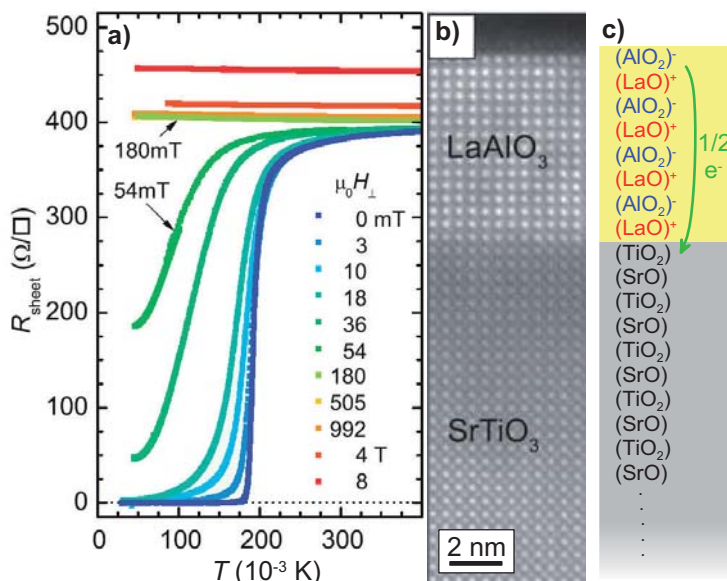
fast lithiumfrei (≈ Nd_{2/3}TiO₃) mit teilbesetzten A-Plätzen, die hellen lithiumreich (≈ (NdLi)Ti₂O₆) mit geordneten Nd- und Li-Lagen. Die Segregation erlaubt innerhalb dieser Domänen optimale Verzerrungsmuster. Zur Energieminimierung tragen aber auch die speziellen Konfigurationen an den Domänengrenzen (Abbildung 17c und 17d) dazu bei. Mg(Mn_{1,5}Fe_{0,5})O₄-Spinelle bilden regelmäßige Nanostrukturen aufgrund einer teilweisen Entmischung der Kationen mit (Mn³⁺) und ohne (Fe³⁺) Jahn-Teller-Verzerrung.^{34b)} Es entstehen kubische, Fe-reiche ferromagnetische sowie tetragonale, Mn-reiche paramagnetische Domänen. Die Abkühlbedingungen verändern die Strukturierung und damit die magnetischen Eigenschaften.

Pyrolytisch hergestellter Kohlenstoff mit einer hierarchischen Porenstruktur von Mikrometer- und Nanometergröße (Abbildung 17a und 17b) kombiniert die hohe Oberfläche der Mesoporen mit schnellem

Stofftransport in den mit Elektrolytlösung gefüllten Makroporen.^{35a)} So erreichen diese Materialien als Li-Batterieanode eine hohe Speicherkapazität auch bei sehr hohen Laderaten. Beim Einsatz von mesoporösem TiO₂ als Li-Speichermaterial ist im Gegensatz zum vorherigen Beispiel dessen elektronische Leitfähigkeit gering. Erst durch innere Verdichtung der Partikel durch perkolierende RuO₂-Nanokristallite (Abbildung 17c und 17d) lässt sich auch hier eine gute Kapazität bei hohen Raten erzielen.^{35b)}

Freistehende Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}-Filme wölben sich bei schnellem Erwärmen aufgrund der thermischen Ausdehnung, bei langsamem Erwärmen oder nach kurzer Haltezeit werden sie jedoch wieder eben (Abbildung 18).³⁶⁾ Dieses erstaunliche Verhalten lässt sich folgendermaßen verstehen: Die hohe Defektkonzentration (Gd³⁺ statt Ce⁴⁺, Sauerstoffleerstellen) führt zu Defektwechselwirkungen. Die Dissoziation/Assoziation von Defektclustern ist mit einer Volumenänderung verbunden und äquilibriert im betrachteten Temperaturbereich in wenigen Minuten. Wegen der hohen Konzentrationen reicht die mit einer geringfügigen Verschiebung der Gleichgewichtslage verbundene Kontraktion aus, um den Film einzuebnen und so den mechanischen Druck abzubauen.

Abb. 15.
LaAlO₃-Schicht auf
SrTiO₃-Einkristall.³³⁾
a) Übergang zur
Supraleitung
bei 0,2 K;
b) HRTEM-Bild;
c) Elektronenüber-
trag ins SrTiO₃ kann
das durch die polare
(AlO₂)⁻-Terminierung
erzeugte Dipolmoment verringern.



Methodische Entwicklungen

◆ Mit Laserstrahlverdampfen (pulsed laser deposition, PLD) auf YSZ(111)-Einkristalle (YSZ = Yttriumstabilisiertes ZrO₂) aufgebrauchte Pt-Filme sind nanokristallin und (111)-orientiert.³⁷⁾ Polfigurmessungen zeigen, dass einige der Pt-Kristallite um 60° verdreht sind, was einem Stapelfehler an der YSZ/Pt-Grenzfläche entspricht. Auslagern bei 750°C heilt diese Fehler aus und ergibt epitaktische Pt-Filme, die kaum noch laterale Korngrenzen zeigen und somit gasdicht sind. So hergestellte Elektroden öffnen neue Möglichkeiten zur Untersuchung der Kinetik an der O₂/Pt/YSZ-Drei-

phasengrenze sowie zur elektrochemischen Veränderung der katalytischen Aktivität des Pt. Pt-Filme auf YSZ(100) sind ebenfalls (111)-orientiert, bleiben aber trotz Auslagerung polykristallin, da vier energetisch äquivalente Anordnungen von Pt(111) auf YSZ(100) möglich sind.

Nichtlineare Impedanzspektroskopie kann für die Untersuchung der Kinetik insbesondere an gemischtleitenden Brennstoffzelektroden hilfreich sein.³⁸⁾ Da meist die Überspannung in einem einzigen Prozess abfällt (Gasaustausch mit der Elektrode), genügen bereits kleine Wechselspannungsamplituden, um das System ins nichtlineare Regime zu bringen. Dort sind die Unterschiede zwischen verschiedenen möglichen Reaktionspfaden und Mechanismen stärker ausgeprägt als in Gleichgewichtsnähe (lineares Regime).

Transportmessungen mit hoher Ortsauflösung sind für das Verständnis von Grenzflächeneffekten wichtig. Wenn an eine oszillierende, leitende AFM-Spitze eine elektrische Spannung angelegt wird, dringt das Feld in einem Bereich von etwa $(40\text{ nm})^3$ in die Probe ein und führt zu einer Ladungsträgerverschiebung. Die Änderung der elektrostatischen Kraft zwischen polarisiertem Probenvolumen und Spitze führt zu einer Resonanzfrequenzverschiebung. Deren Abklingzeit ist durch die Ionenbeweglichkeit bestimmt. In teilkristallisierter LiAlSiO_4 -Glaskeramik wurde so die Ionendynamik in kristallinen und amorphen Bereichen unterschieden.³⁹⁾ Außerdem wurde ein weiterer Prozess mit sehr kleiner Aktivierungsenergie gefunden, der lokalen Ionenbewegungen im Bereich der Grenzfläche amorph/kristallin zugeordnet wird.

Zur Beschreibung der Ionenleitfähigkeit in ungeordneten Festkörpern wie Gläsern mit ihrer charakteristischen Frequenzabhängigkeit hatten sich zwei komplementäre Sichtweisen entwickelt. Im makroskopischen Bild wird die Wechselwirkung der Ionen mit ihrer Umgebung dadurch modelliert, dass die gemittelte Systemantwort auf eine

Störung für längere Zeiten langsamer erfolgt. In der mikroskopischen Sichtweise wird die Wechselwirkung zwischen Ion und Umgebung durch einen Satz von Raten Gleichungen beschrieben. Jetzt konnte gezeigt werden, dass man beide Modelle aufeinander abbilden kann und sie in wichtigen Merkmalen übereinstimmen, wobei das mikroskopische Modell einige Details der gemessenen Leitfähigkeiten besser wiedergibt.⁴⁰⁾

Hubert Huppertz

Ludwig-Maximilians-Universität München

huh@cup.uni-muenchen.de

Peter Kroll

University of Texas, Arlington

Rotraut Merkle

Max-Planck-Institut für

Festkörperforschung, Stuttgart

- 1) S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, Inorg. Chem. 2007, 46, 4028.
- 2) A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, F. Kraus, T. F. Fässler, Angew. Chem. 2007, 119, 1663.
- 3) A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, I. Krossing, U. Preis, Angew. Chem. 2007, 119, 5404.
- 4) W. Jung, J. Lörincz, R. Ramlau, H. Borrmann, Y. Prots, F. Haarmann, W. Schnelle, U. Burkhardt, M. Baitinger, Y. Grin, Angew. Chem. 2007, 119, 6846.
- 5) B. V. Lotsch, W. Schnick, Chem. Eur. J. 2007, 13, 4956.
- 6) B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, Chem. Eur. J. 2007, 13, 4969.
- 7) E. Horvath-Bordon, R. Riedel, P. F. McMillan, P. Kroll, G. Miehe, P. A. van Aken, A. Zerr, P. Hoppe, O. Shebanova, I. McLaren, S. Lauterbach, E. Kroke, R. Boehler, Angew. Chem. 2007, 119, 1498.
- 8) F. Goettmann, A. Thomas, M. Antonietti, Angew. Chem. 2007, 119, 2773.
- 9) A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, Adv. Mater. 2007, 19, 264.
- 10) J. K. Bendyna, P. Höhn, W. Schnelle, R. Kniep, Sci. Tech. Adv. Mater. 2007, 8, 393.
- 11) O. Reckweg, M. Somer, F. J. DiSalvo, Z. Naturforsch. 2007, 62b, 1246.
- 12) M. Krott, X. Liu, B. P. T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, Inorg. Chem. 2007, 46, 2204.
- 13) J. Sindlinger, J. Glaser, H. Bettentrup, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 1686.
- 14) F. W. Karau, L. Seyfarth, O. Oeckler, J. Senker, K. Landskron, W. Schnick, Chem. Eur. J. 2007, 13, 6841.

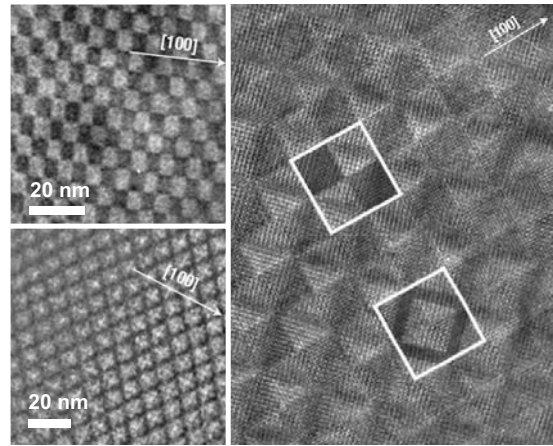


Abb. 16. Nanostrukturen in $\text{Nd}_{0,55}\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_3$.³⁴⁾ Im HRTEM-Bild rechts sind die Grundelemente hervorgehoben, welche die Schachbrett- und Rautenmuster bilden.

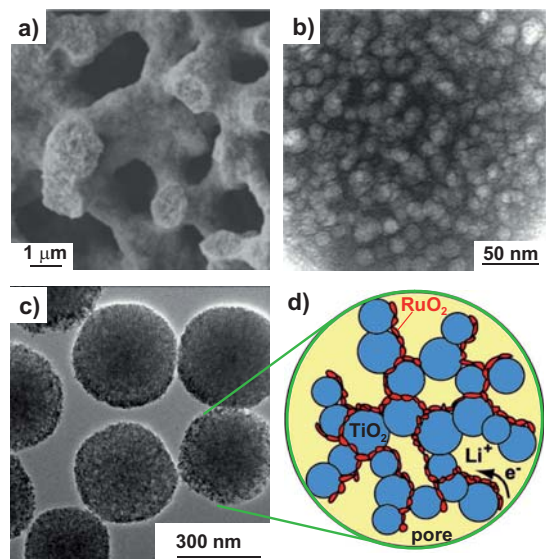


Abb. 17. a) Durch die Struktur des Templats bestimmte Makroporen, b) Mesoporen in pyrolytisch hergestelltem Kohlenstoff,^{35a)} c) Mesoporöse Anataspartikel, d) innere Verdrahtung durch elektronisch leitfähiges RuO_2 .^{35b)}

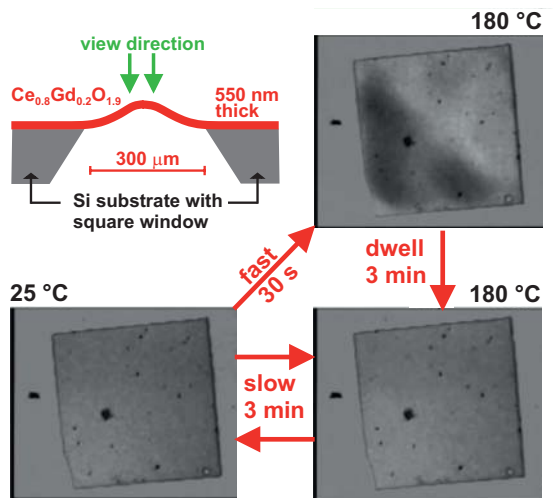


Abb. 18. Freistehender, ebener $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ -Film. Beim langsamen Erwärmen bleibt er flach, schnelles Erwärmen führt zur Aufwölbung, die nach wenigen Minuten durch Defekt-Assoziation/Dissoziation verschwindet.³⁶⁾

- 15) B. Blaschkowski, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 2644.
- 16) B. Chevalier, R. Decourt, B. Heying, F. M. Schappacher, U. C. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, R. Eger, A. Simon, Chem. Mater. 2007, 19, 28.
- 17) F. Gäbler, Y. Prots, R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 93.
- 18) S. Brygoo, E. Henry, P. Loubeyre, J. Eggert, M. Koenig, B. Loupias, A. Benuzzi-Mounaix, M. R. Le Gloahec, Nat. Mater. 2007, 6, 274.
- 19) V. Iota, C.-S. Yoo, J.-H. Klepeis, Z. Jenei, W. Evans, H. Cynn, Nat. Mater. 2007, 6, 34.
- 20) J. Pellicer-Porres, A. M. Saitta, A. Polian, J. P. Itié, M. Hanfland, Nat. Mater. 2007, 6, 698.
- 21) J. S. Knyrim, F. Roeßner, S. Jakob, D. Johrendt, I. Kinski, R. Glaum, H. Huppertz, Angew. Chem. 2007, 119, 9256.
- 22) X. Piao, K. Machida, T. Horikawa, H. Hanzawa, Y. Shimomura, N. Kijima, Chem. Mater. 2007, 19, 4592.
- 23) L. Raehm, A. Mehdi, C. Wickleder, C. Reyé, R. J. P. Corriu, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 12636.
- 24) Ž. P. Čančarevič, J. C. Schön, M. Jansen, Chem. Eur. J. 2007, 13, 7330.
- 25) J. Winterlik, G. H. Fecher, C. Felser, C. Mühle, M. Jansen, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6990.
- 26) E. Kendrick, M. S. Islam, P. R. Slater, J. Mater. Chem. 2007, 17, 3104.
- 27) R. Haugrud, T. Norby, J. Am. Ceram. Soc. 2007, 90, 1116.
- 28) a) A. A. Taskin, A. N. Lavrov, Y. Ando, Prog. Sol. State Chem. 2007, 35, 481;
b) A. Tarancon, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernandez-Ramirez, J. A. Kilner, J. Mater. Chem. 2007, 17, 3175.
- 29) Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus, Nature 2007, 450, 1062.
- 30) B. L. Ellis, W. R. M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill, L. F. Nazar, Nat. Mater. 2007, 6, 749.
- 31) a) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Angew. Chem. 2007, 119, 7925;
b) L. van Wüllen, T. Echelmeyer, H.-W. Meyer, D. Wilmer, Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 3298.
- 32) M. Schuster, K.-D. Kreuer, H. T. Andersen, J. Maier, Macromol. 2007, 40, 598.
- 33) N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Müller, J.-M. Triscone, J. Mannhart, Science 2007, 317, 1196.
- 34) a) B. S. Guiton, P. K. Davies, Nat. Mater. 2007, 6, 586;
b) C. L. Zhang, S. Yeo, Y. Horibe, Y. J. Choi, S. Guha, M. Croft, S.-W. Cheong, S. Mori, Appl. Phys. Lett. 2007, 90, 133123.
- 35) a) Y.-S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 1873;
b) Y.-G. Guo, Y.-S. Hu, W. Sigle, J. Maier, Adv. Mater. 2007, 19, 2087.
- 36) A. Kossov, Y. Feldman, E. Wachtel, I. Lubomirsky, J. Maier, Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 2393.
- 37) G. Beck, H. Fischer, E. Mutuoro, V. Srot, K. Petrikowski, E. Tchernychova, M. Wuttig, M. Rühle, B. Luerßen, J. Janek, Solid State Ionics 2007, 178, 327.
- 38) J. R. Wilson, M. Sase, T. Kawada, S. B. Adler, Electrochem. Solid State Lett. 2007, 10, B81.
- 39) A. Schirmeisen, A. Taskiran, H. Fuchs, H. Bracht, S. Murugavel, B. Roling, Phys. Rev. Lett. 2007, 98, 225901.
- 40) K. Funke, R. D. Banhatti, J. Non-Cryst. Solids 2007, 353, 3845.