

# Festkörperchemie 2008

Angela Möller, Peer Schmidt, Martin Wilkening

*Unkonventionelle Supraleitung, Symbiose von Theorie und Experiment und detaillierte Untersuchungen von Transporteigenschaften – die Festkörperchemie präsentierte sich im vergangenen Jahr in bester Form.*

## Hochtemperatur-Supraleitung in der Eisenzeit

◆ Zu den Highlights der Festkörperchemie zählen die neuen Hochtemperatur-Supraleiter. Überraschend sind dabei die – in der Festkörperchemie bereits seit langer Zeit bekannten – magnetischen Eisen-Pnictid-Oxide in den Fokus der Forschung geraten. In einem Übersichtsartikel berichten Pöttgen und Johrendt von der Synthese und strukturellen Einordnung sowie über die physikalischen Eigenschaften von Vertretern des ZrCuSiAs-Typs (Abbildung 1).<sup>1)</sup>

LaFeAsO zeigt in reiner Form einen strukturellen Phasenübergang, der aufgrund des metallischen Verhaltens als Spin-Density-Wave (SDW) mit antiferromagnetischer Ordnung aufzufassen ist. Die Unterdrückung dieses Phasenübergangs durch Dotierungen, wie sie Kamihara et al. beschreiben, führt bei La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs (mit  $x = 0,05 - 0,12$ ) zu hohen Sprungtemperaturen ( $T_c \approx 26$  K).<sup>2)</sup> Dem schichtartigen Aufbau entspricht die formale, ionische Grenzformel La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]<sup>+(1+x)</sup>[FeAs]<sup>-(1+x)</sup> (Elektronen-Dotierung der FeAs-Schichten). Basierend auf strukturellen Analogieprinzipien folgerten Johrendt und Mitarbeiter, dass BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Typ) – demzufolge als Ba<sup>2+</sup>[AsFe<sub>2</sub>As]<sup>2-</sup> zu beschreiben (Abbildung 1) – durch Loch-Dotierung der FeAs-Schichten ebenfalls supraleitend sein sollte.<sup>3a,b)</sup>

Der Nachweis gelang dieser Arbeitsgruppe mit der Serie Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ( $x = 0 - 1$ ) und der darin enthaltenen Phase Ba<sub>0,6</sub>K<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> mit  $T_c = 38$  K.<sup>3a)</sup> Zudem wird hier an einem weiteren System die Unterdrückung der strukturellen Phasenumwandlung

und der SDW-Anomalie mit dem Auftreten von Supraleitung belegt. Zahlreiche, in rascher Folge eingereichte Arbeiten zu AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> mit A = Ca, Sr, Eu und den dotierten Mutterverbindungen bestätigen diese Erkenntnis.<sup>3c,d)</sup> →

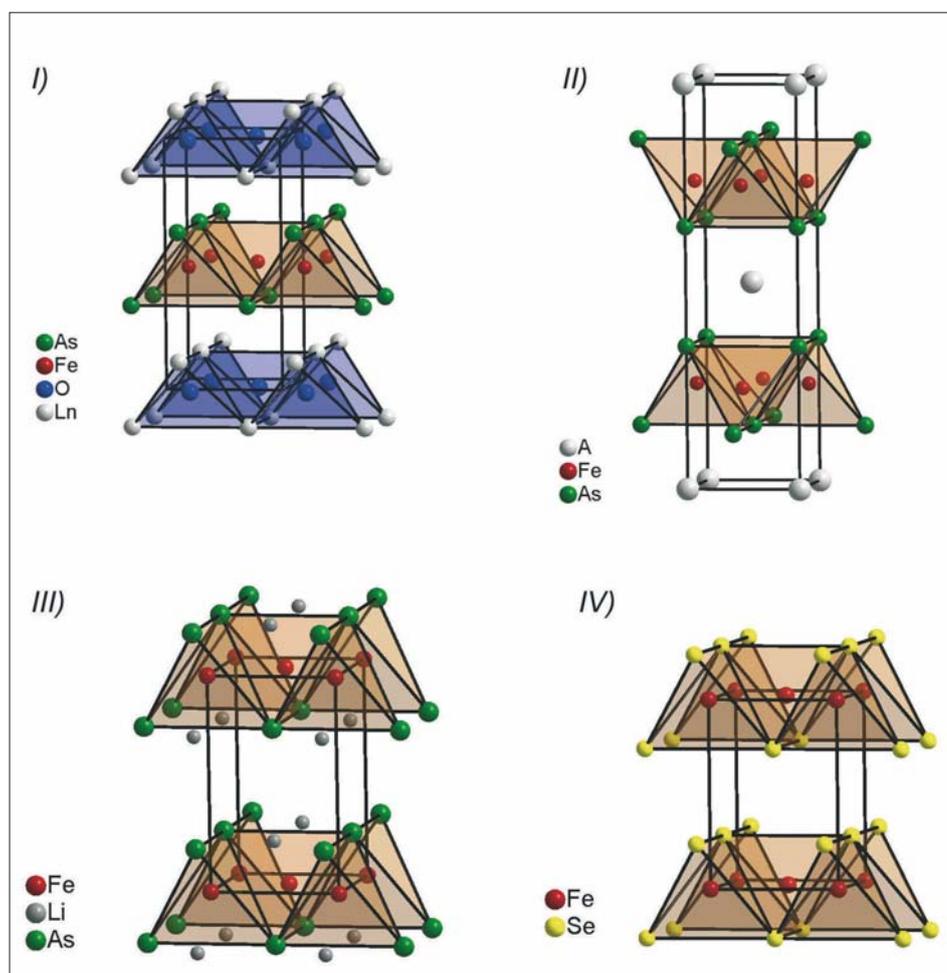


Abb. 1. Die Strukturvertreter der neuen Klasse der Hochtemperatur-Supraleiter mit dem gemeinsamen Schicht-Motiv  $\infty$  [AsFe<sub>2</sub>As]<sup>2-</sup> bzw.  $\infty$  [SeFe<sub>2</sub>Se]<sup>0</sup>: I) LnOFeAs (ZrCuSiAs-Typ), II) AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Typ), III) LiFeAs (Cu<sub>2</sub>Sb-Typ) und IV)  $\alpha$ -FeSe (PbO-Typ).

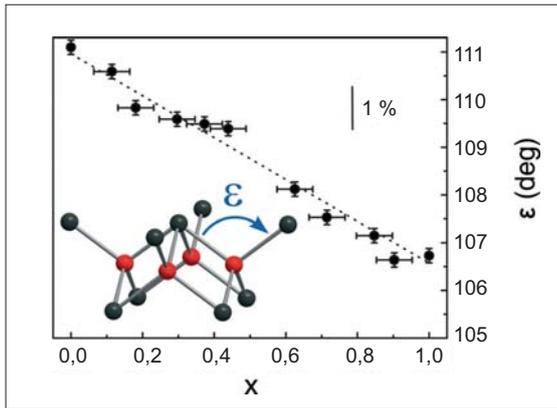


Abb. 2. Der strukturelle Einfluss der Dotierung auf die [AsFe<sub>2</sub>As]-Schichten für die Reihe Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>.

Außerdem konnte an Beispielen gezeigt werden, dass undotierte Verbindungen unter hydrostatischem Druck supraleitend werden (z. B. BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> mit T<sub>c</sub> = 29 K bei 40 kbar).<sup>4)</sup> Chemischer Druck (Einsatz kleinerer Seltenerdionen, Ln = Nd, Sm, Tb, Dy) auf die Vertreter der Serien Ln[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs und Ln[O<sub>1-x</sub>]FeAs beeinflusst die Sprungtemperaturen, die im Fall von Ln = Sm etwa 55 K erreichen.<sup>5a-d)</sup> Hieran knüpft auch die Frage nach der Darstellung und Charakterisierung der zu LaFeAsO analogen Fluoride wie CaFeAsF<sub>1-x</sub>.<sup>5e)</sup> Eine weitere experimentelle Variante und einen Beitrag zum theoretischen Verständnis liefert die interne Dotierung der FeAs-Schichten, über die eine Arbeit zu SrFe<sub>(2-x)</sub>Co<sub>x</sub>As<sub>2</sub> berichtet.<sup>6)</sup>

Das große Interesse an diesen eher metallischen sowie magnetischen Schichtsystemen ergibt sich aus der Tatsache, dass keine konventionelle Supraleitung nach der BCS-Theorie vorliegt und die Analogien zu den HT<sub>c</sub>-Cupraten beschränkt sind. Damit erschließt sich eine neue Klasse unkonventioneller Hochtemperatur-Supraleiter. Sie umfasst eine große Anzahl von Kandidaten und lässt sich somit umfangreich untersuchen und auf Modellvorstellungen überprüfen. Strukturchemisch interessant ist die Korrelation des Auftretens von Supraleitung bei optimierter Dotierung (Ba<sub>0,6</sub>K<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) mit einem (As-Fe-As)-Winkel (ε) nahe 109,5° sowie den daraus folgenden, verkürzten Fe-Fe-Abständen innerhalb der Schichten (Abbildung 2).<sup>7a)</sup>

Mit Bezug auf quantenmechanische Rechnungen vermutet man, dass das Verschwinden des magnetischen Moments des Fe(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)-Bandes an der Fermi-Kante in dotierten LnFeAsO bzw. AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Verbindungen entscheidend zur Supraleitung beiträgt.<sup>6,7)</sup> Hieraus resultiert die Diskussion über schwaches Nesting an der Fermi-Grenze, das zusammen mit einem Paarungsmechanismus durch Spin-Fluktuationen zum supraleitenden Zustand führt. Im Gegensatz dazu erwartet man bei starkem Fermi-Surface-Nesting eine Sta-

bilisierung der SDW, demzufolge magnetische Ordnung und die Unterdrückung der Supraleitung (Abbildung 3).

Das Forschungsgebiet entwickelt sich rasant, zu den erwähnten kommen noch weitere (supraleitende) Schichtsysteme mit analogem Verknüpfungsmotiv wie α-FeSe (PbO-Typ) oder LiFeAs (Cu<sub>2</sub>Sb-Typ) hinzu (Abbildung 1, S. 239).<sup>8)</sup>

Die günstigen Materialeigenschaften der metallischen Verbindungen verschaffen nichtkeramischen Supraleitern ein großes Potenzial für Anwendungen – umso mehr, wenn sich die Sprungtemperatur auf über 77 K steigern ließe.

### Tuning magnetischer Eigenschaften

◆ Zunehmend beschäftigt sich die Festkörperchemie mit magnetischen Systemen. Im letzten Jahr gab es basierend auf strukturchemischen Grundlagen insbesondere Beiträge zu Spin-Gläsern und niedrigdimensionalen Spinsystemen:

Durch Li-Intercalation in Cr<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> wandelt sich die monokline in eine trigonale Phase der Zusammensetzung Li<sub>0,62</sub>Cr<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,75</sub>Se<sub>2</sub> um. Hiermit ist ein signifikanter Wechsel von dominant antiferromagnetischen zu ferromagnetischen Korrelationen verbunden. Wontcheu et. al. leiten anhand von Bandstrukturrechnungen ab, dass der Ladungstransfer durch Li-Intercalation hauptsächlich die d-Zustände des Cr modifiziert.<sup>9)</sup> Somit ist die Kationenverteilung von Cr und Ti ein wichtiger Aspekt, um über die magnetischen Korrelationen, die wesentlich von der Anordnung der Cr-Kationen geprägt sind, eine Aussage zu treffen. Mit der durch Li-NMR-Untersuchungen verifizierten Kationen-Unordnung lässt sich der experimentelle Befund eines Spin-Glas-Verhaltens unterhalb von 20 K verstehen.

Eine neue Substitutionsvariante des Zn<sub>11</sub>Rh<sub>18</sub>B<sub>8</sub>-Strukturtyps führt zu einer niedrigdimensionalen Anordnung magnetisch relevanter Atome (Abbildung 4). Die magnetischen

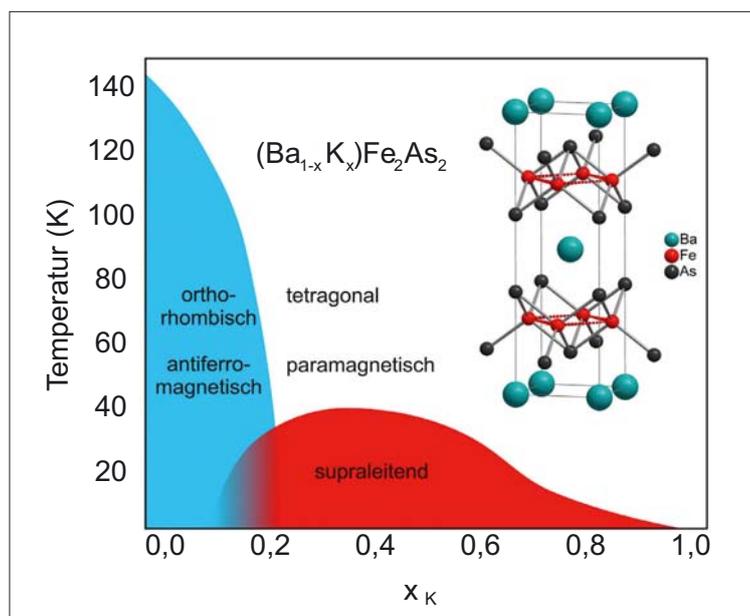


Abb. 3. Phasendiagramm für Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: Bei kleinen Dotierungen existieren antiferromagnetische Ordnung und supraleitender Zustand nebeneinander.

Eigenschaften von  $\text{Ti}_9\text{Fe}_2\text{Ru}_{18}\text{B}_8$  werden in einer Arbeit von Fokwa et al. durch Betrachtung spinpolarisierter quantenmechanischer Rechnungen dargelegt.<sup>10)</sup> Die dominante Wechselwirkung zwischen leiterartig angeordneten Eisenatomen besteht in den Sprossen mit einem effektiven magnetischem Moment, das dem berechneten Triplet-Grundzustand einer  $\text{Fe}_2$ -Hantel entspricht. Die ferromagnetischen Wechselwirkungen unterhalb von 200 K werden auf die Interaktion entlang der Holme zurückgeführt.

Weitere Trends bei den magnetischen Eigenschaften von Festkörpern zielen auf niedrigdimensionale Spin-Systeme mit geometrischer Frustration. Dabei spielen Aspekte der Verknüpfung der elektrischen Polarisierung mit den magnetischen Eigenschaften (Multiferroika) eine immer größere Rolle.

### Polymorphie – zwischen Berg und tiefem Tal

◆ Prognosen darüber, ob eine kristalline Phase in einem chemischen System existiert, erfordern die Kenntnis der globalen Energielandschaft des Systems. Aufgrund des

großen rechnerischen Aufwands wurden bisher zunächst Analysen zu ausreichend stabilen Minima auf der Basis empirischer Potenziale und Low-cost-Funktionen durchgeführt. Danach folgte eine lokale Optimierung auf Ab-initio-Ebene. Das barg das Risiko, wichtige Modifikationen in der Energielandschaft zu übersehen. Doll et al.<sup>11a)</sup> beschreiben ein Konzept zur Strukturvorhersage mit Ab-initio-Funktionen während der globalen Energieoptimierung am Beispiel von LiF. Dabei können grundsätzlich die gleichen Minima wie in früheren Rechnungen auf der Basis empirischer Potenziale bestimmt werden. Hochgenaue Ab-initio-Rechnungen liefern durch nachfolgende lokale Optimierung die Hauptkandidaten.

Ein Übersichtsartikel zu den Alkalimetallhalogeniden weist insbesondere die Bereiche thermodynamisch stabiler Modifikationen als Funktion des Drucks aus.<sup>11b)</sup> Darüber hinaus führt die Übersicht auch die möglichen metastabilen Strukturkandidaten auf. Für die einzelnen Systeme werden die Phasenumwandlungen entsprechend der Druck-Homologen-Regel quantifiziert.

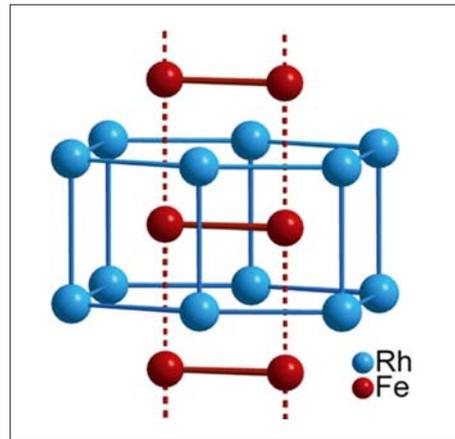


Abb. 4. Anordnung magnetisch relevanter  $\text{Fe}_2$ -Hanteln, eingebettet in hexagonale Prismen aus Ru-Atomen in  $\text{Ti}_9\text{Fe}_2\text{Ru}_{18}\text{B}_8$ . Das Leiter-Motiv wird durch gestrichelte Linien verdeutlicht.

Für LiBr konnte die vorausgesagte metastabile Modifikation nun auch experimentell belegt werden.<sup>11c)</sup> LiBr ( $\beta$ -Polymorph) kristallisiert in der hexagonalen Wurzit-Struktur bei Abscheidungs-temperaturen aus der Gasphase von etwa  $-50^\circ\text{C}$  bei etwa  $10^{-4}$  mbar. Bei der Umwandlungstemperatur beträgt der Volumenunterschied zur thermodynamisch stabilen Modifikation (NaCl-Typ) in Übereinstimmung mit auf Ab-initio-Rechnungen basierenden Vorhersagen etwa 20 Prozent. →

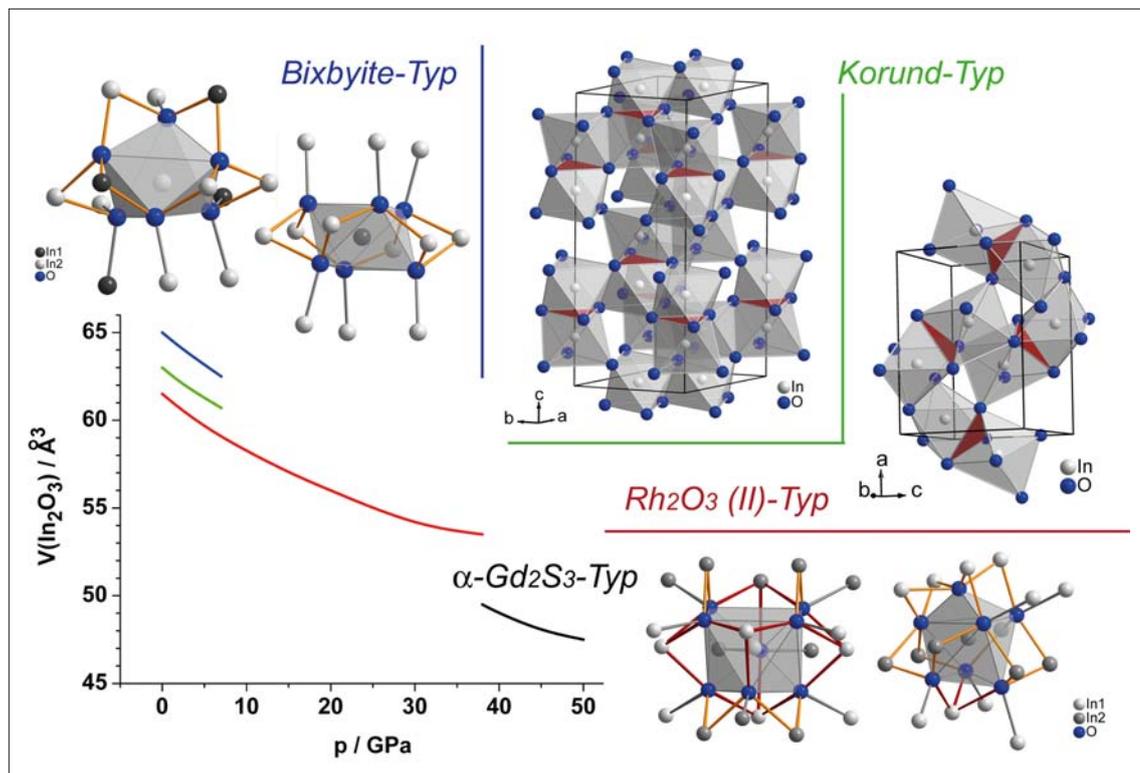


Abb. 5. Modifikationen von  $\text{In}_2\text{O}_3$  unter Druck. (Daten zu p-V-Diagramm aus Lit.<sup>12c)</sup>)

Ähnlich ist die Polymorphie von  $\text{In}_2\text{O}_3$  theoretisch und experimentell untersucht worden:  $\text{In}_2\text{O}_3$  kristallisiert unter Normalbedingungen im Bixbyite-Typ. Experimentelle Arbeiten unter verschiedenen Synthesebedingungen belegen den Korund-Typ als metastabile Modifikation. Ab-initio-Rechnungen deuten nun darauf hin, dass letztere Modifikation im gesamten Enthalpie-Druck-Phasendiagramm instabil ist. Ferner wird für Drücke um etwa 10 GPa ein weiteres Polymorph (isotyp zum orthorhombischen  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -II-Strukturtyp) vorhergesagt.<sup>12a)</sup> Nach neusten Untersuchungen können die Umwandlungen beider bisher bekannten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Modifikationen in den  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -II-Typ bei hohen Drücken und laserinduzierter Wärmezufuhr

beobachtet werden.<sup>12b)</sup> Oberhalb von 40 GPa wird für  $\text{In}_2\text{O}_3$  statt des erwarteten  $\text{CaIrO}_3$ -Typs der  $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ -Typ als weitere Hochdruck-Modifikation erhalten und mit In-situ-Röntgendiffraktometrie nachgewiesen.<sup>12c)</sup> Der vergleichsweise große Volumensprung bei etwa 40 GPa spiegelt die Änderung der Koordinationszahl des Indiums von Sechs auf Sieben oder Acht wider. Sie geht einher mit einer Zunahme der Flächenverknüpfungen der Polyeder untereinander (Abbildung 5, S. 241).

### Elementares vom Phosphor

◆ Selbst über Elemente gibt es immer wieder Neues zu berichten. Nava und Ahlrichs informieren über die energetische und thermodynamische

Stabilität von Phosphor- und Arsen-Clustern mit 18 bis 168 Atomen.<sup>13)</sup> Auf Basis quantenchemischer Rechnungen (MP2 sowie DFT mit BP86- und B3LYP-Funktionalen) gelingt die Vorhersage einer ganzen Familie von eindimensionalen Polymeren  $\text{X}_{18+12n}$  mit jeweils  $2^{n-1}$  Isomeren praktisch identischer Energie. Durch Abstraktion der  $\text{X}_8$ -Endgruppen erfolgt der Ringschluss zu Einheiten der Reihe  $\text{X}_{10n}$  und  $\text{X}_{24n}$  mit  $D_{nh}$  bzw.  $D_{nd}$  Symmetrie. Ringe von  $\text{X}_{120}$  bis  $\text{X}_{200}$  gelten als stabiler als die entsprechenden Ketten. Absolute Stabilitätsinseln finden sich bei ringförmigen Clustern  $\text{X}_{24n}$  mit  $n = 4$  (nur für Arsen), 5, 6, und 7 ( $\text{As}_{96}$ ,  $\text{X}_{120}$ ,  $\text{X}_{144}$  und  $\text{X}_{168}$ ; evtl. auch  $\text{X}_{192}$ ).

Der effiziente experimentelle Zugang zur thermodynamisch stabilen Elementmodifikation des Phosphors – dem schwarzen Phosphor – gelingt nach Nilges et al. durch Zugabe eines Mineralisators ( $\text{SnI}_4$ ); die Reaktion führt nach kurzer Reaktionsdauer zur quantitativen Umsetzung mit bis zu 1 cm großen Kristallen.<sup>14a)</sup> Die Weiterführung des Mineralisatorkonzepts erweist sich als ein tragfähiges Syntheseprinzip in der Polyphosphidchemie.<sup>14b)</sup> Mit  $\text{CuI}$  gelingt die Darstellung von  $\text{Cu}_2\text{P}_{20}$  – dem ersten Beispiel eines Polyphosphids mit komplett erhaltener tubulärer Anionenteilstruktur  $[\text{P}_{20}]^{2-}$ . Die  $[\text{P}_{20}]^{2-}$ -Baueinheiten, ein Fragment der Polymerstruktur des violetten oder faserförmigen Phosphors, sind parallel zueinander gestapelt und über tetraedrisch koordinierte  $\text{Cu}^+$ -Ionen miteinander verbunden.

### Elementares vom Germanium

◆ Eine gezielte Darstellung von  $\text{Ge}(tP12)$  und der Nachweis des neuen Allotrops des Germaniums  $\text{Ge}(hR8)$  gelang Schwarz et al. durch Hochdruckexperimente.<sup>15)</sup> Sie erhielten die tetragonale Modifikation  $\text{Ge}(tP12)$  erstmals in einkristalliner Form ausgehend von  $\text{Ge}(cF8)$  über eine Dekompression von  $\text{Ge}(tI4)$  unterhalb von 11 GPa bei Temperaturen zwischen 1200 und 1500 K. Die atomare Anordnung von

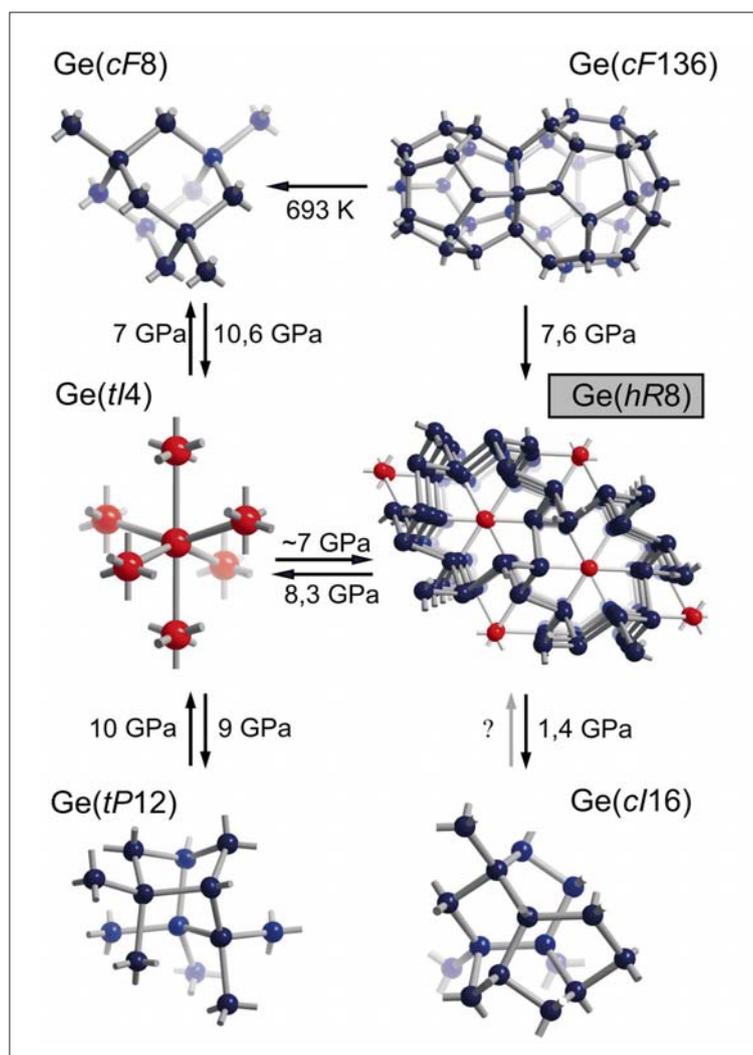


Abb. 6. Netzwerke in Germanium-Modifikationen: Bei moderaten Drücken bilden sich Allotrope, die nicht mit  $\text{Ge}(cF8)$ , Diamantstruktur, sondern mit  $\text{Ge}(tI4)$  oder  $\text{Ge}(hR8)$  in Beziehung stehen. (Der systematische Name der neuen Phase ist grau unterlegt.)

Ge(*tP12*) als verknüpfte Spiralketten, zeigt eine ausgeprägte strukturelle Ähnlichkeit mit dem Hochdruck-Allotrop S(*tI16*).<sup>15a)</sup>

Ausgehend von der clathratartigen Phase  $\square_{24}\text{Ge}_{136}$ , Ge(*cF136*), entsteht bei Drucksteigerung oberhalb von 7,6 GPa die neue Phase Ge(*hR8*), die sich bei etwa 12,7 GPa vollständig in die Ge(*tI4*)-Struktur umwandelt.<sup>15b)</sup> Bei Druckabsenkung unter etwa 6 GPa erhält man wieder die neue Modifikation bis sich schließlich unterhalb von 1,4 GPa Ge(*cI16*) als Hauptphase bildet (Abbildung 6). Eine eindeutige Bestätigung des neuen Germanium-Allotrops, Ge(*hR8*) erhielten die Autoren in einer zweiten Versuchsreihe, ausgehend von reinem Ge(*tP12*). Die räumliche Anordnung der Germaniumatome im neuen Allotrop Ge(*hR8*) ist aus der des kubischen Ge(*cI16*) durch Symmetriereduktion (*t4*, translationsgleicher Übergang vierter Ordnung) herleitbar. Sie ist isotyp zur Hochdruckphase Si(*hR8*). Zwei kristallographisch unterscheidbare, in vierfacher oder (4+1)-facher Koordination vorliegende Germaniumatome bilden dabei ein Netzwerk.

### Gefüllt und leer: exzellente Cluster

◆ Strukturen germaniumreicher Cluster vorherzusagen, gelingt mit DFT-Rechnungen auf Hybrid-B3LYP-Niveau.<sup>16)</sup> Die relative Energie der Strukturen möglicher Zehneck-Cluster  $M@Ge_{10}^z$  mit drei-, vier- oder fünfzähliger Symmetrie hängt dabei von der Anzahl der Gerüstelektronen und der Art des zentralen Metallatoms ab: Übereinstimmend mit experimentellen Daten ergeben die DFT-Rechnungen zu  $M@Ge_{10}$ -Clustern mit 20 Gerüstelektronen für  $Ni@Ge_{10}$  ein vierfach überkapptes, trigonales Prisma – analog zum isoelektronischen  $Ni@In_{10}^{10-}$  – während  $Zn@Ge_{10}^{2+}$ , isoelektronisch mit  $Zn@In_{10}^{8-}$  ein zweifach überkapptes, quadratisches Antiprisma ausbildet. Für die Cluster mit 22 Gerüstelektronen  $Ni@Ge_{10}^{2-}$ ,  $Cu@Ge_{10}^{-}$  und  $Zn@Ge_{10}$  werden im Einklang mit den Wade-Mingos-Regeln jeweils

zweifach überkappte, quadratische Antiprismen vorhergesagt; die Cluster  $Ni@Ge_{10}^{4-}$ ,  $Cu@Ge_{10}^{3-}$  und  $Zn@Ge_{10}^{2-}$  mit 24 Gerüstelektronen sollten aus Polyedern mit vierfach überkappten, trigonalen Prismen bestehen. Die Repräsentanten der Cluster mit 26 Gerüstelektronen werden im Falle von  $Cu@Ge_{10}^{5-}$  und  $Zn@Ge_{10}^{4-}$  als pentagonale Antiprismen vorhergesagt, dagegen kehrt sich die Stabilität für das isoelektronische  $Ni@Ge_{10}^{6-}$  um, so dass das vierfach überkappte, trigonale Prisma das globale Minimum repräsentiert.

Einen bemerkenswerten Widerspruch zu den Wade-Mingos-Regeln zeigen die intermetallischen Cluster mit endohedralen Kupferatomen,  $[Cu@Sn_9]^{3-}$  und  $[Cu@Pb_9]^{3-}$ .<sup>17)</sup> Anstelle der erwarteten nido-Anordnung für die 22-Elektronen-Systeme dieser  $[E_9]^{4-}$ -Cluster bilden sich jeweils dreifach überkappte, trigonale Prismen mit nahezu idealer sphärischer Umgebung des Kupfers. DFT-Rechnungen zur Strukturoptimierung (B3LYP/aug-cc-pVDZ-PP) differenzieren die Strukturen mit  $D_{3h}$ -Symmetrie für  $[Cu@Sn_9]^{3-}$ ,  $[Sn_9]^{3-}$  und  $[Sn_9]^{2-}$  von der für  $[Sn_9]^{4-}$  mit  $C_{4v}$ -Symmetrie.

Einen der größten ungefüllten einschaligen Metallcluster präsentieren Wahl et al. mit dem bimetalischen Polykation  $[Bi_{10}Au_2]^{6+}$  in der Verbindung  $[Bi_{10}Au_2](SbBi_3Br_9)_2$ .<sup>18)</sup> Diese ist eine einzigartige Kombination von Struktur und Bindung: Das Polykation weist signifikante Wismut-Gold-Wechselwirkungen auf. Darüber hinaus besitzt es seltene kovalente Interpnikogenbindungen zwischen Wismut und Antimon sowie komplexe Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen den anionischen Kappen  $(SbBi_3Br_9)^{3-}$  und dem Polykation (Abbildung 7). Das zentrale  $[Bi_{10}Au_2]$ -Heteroikosaeder sollte nach den Regeln von Wade und Mingos ein closo-Cluster mit 26 Gerüstelektronen sein. Abstrahiert man gedanklich zwei  $Au^+$ -Ionen, gelangt man zum arachno-Cluster  $[Bi_{10}]^{4+}$ , der mit 26 Gerüstelektronen ebenfalls stabil und mit Ab-initio-Rechnungen auf Hartree-Fock und DFT-

Niveau vorhergesagt wurde. Eine Besonderheit erschwerte die Strukturbestimmung. Die fünfzählige Symmetrie des Heteroikosaeders  $[Bi_{10}Au_2]$  ( $D_{5d}$ ) ist mit der dreizähligen Symmetrie der zwei Kappen  $(EBi_3X_9)_2$  ( $C_{3v}$ ) nicht verträglich und führt somit zu Drillingskristallen.

Bei den Seltenerd-Clustern wurde ein bisher fehlender Baustein mit einfach überkappter, trigonal pris-

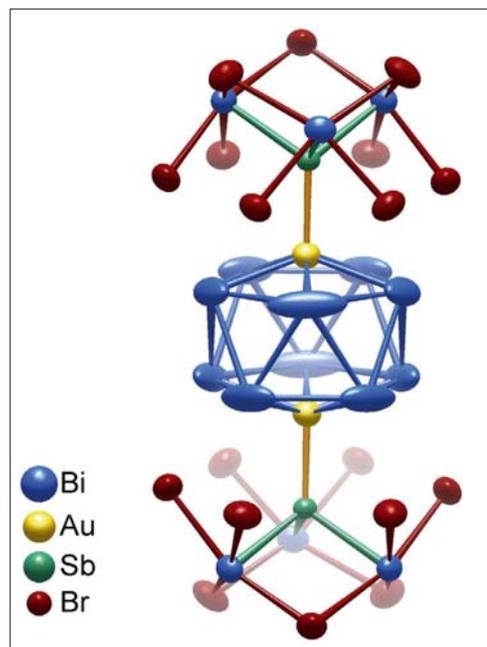


Abb. 7. Das Molekül  $[Bi_{10}Au_2](SbBi_3Br_9)_2$ .

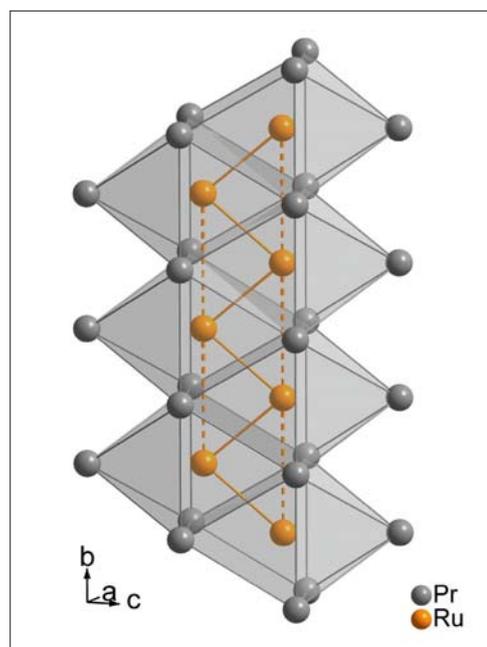


Abb. 8.  $\{RuPr_3\}Cl_3$ : eine eindimensionale Clustereinheit mit einfach überkappter, trigonal-prismatischer Koordination des endohedralen Atoms. Hervorgehoben ist das Motiv einer Zick-Zack-Ketten-Anordnung.

matischer Koordination eines endohedralen Übergangsmetallatoms in  $\{\text{RuPr}_3\}\text{Cl}_3$  erhalten.<sup>19)</sup> Strukturchemisch interessant ist die als geometrisch frustrierte Zickzackkette zu beschreibende Anordnung der endohedralen Ru-Atome in den durch Halogenatome separierten Pr-Clustersträngen (Abbildung 8, S. 243). Betrachtet man die Ru-Ru-Wechselwirkungen basierend auf Extended-Hückel-Rechnungen, so werden die bindenden Beiträge von den antibindenden nahezu aufgehoben.

Bekannt sind endohedrale Fullerene, die mit einem oder mehreren Metallatomen, Nitriden  $(\text{M}_3\text{N})_3$  oder Carbiden  $(\text{M}_2\text{C}_2)_4$  gefüllt sind. Bislang gab es jedoch keine Hinweise auf eine Besetzung des Käfigs mit oxidischen Einheiten. Dies ist bemerkenswert, da bei der Synthese der Fullerene meist metalloxidierte Graphitstäbe verwendet werden. Stevenson et al. berichten nun über die Entdeckung des ersten endohedralen Fullerenes mit einem oxidischen Cluster:  $\text{Sc}_4(\mu_3\text{-O})_2@I_h\text{-C}_{80}$  (in der Verbindung  $\text{Sc}_4(\mu_3\text{-O})_2@I_h\text{-C}_{80} \cdot \text{Ni}^{\text{II}}(\text{OEP}) \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ), der darüber hinaus die bislang größte endohedrale Einheit auf diesem Gebiet der Fullerene überhaupt ist.<sup>20)</sup> Die Synthese geht, unterstützt durch  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , von Graphitstäben aus, die mit  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  umhüllt sind und unter einem mit Sauerstoff vermischem Heliumstrom verdampfen. Die Isolierung

und Reinigung des Produkts gelingt aus einem Gemenge von  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$  sowie den Spezies  $\text{Sc}_3\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ ,  $\text{Sc}_3\text{N}@D_{3h}(5)\text{-C}_{78}$  und  $\text{Sc}_3\text{N}@D_3(6140)\text{-C}_{68}$ . Ein verzerrtes Tetraeder aus Scandiumatomen bildet den Kern des oxidischen Clusters, dessen Dreiecksflächen zur Hälfte asymmetrisch durch Sauerstoffatome überkappt sind (Abbildung 9). Innerhalb des  $\text{C}_{80}$ -Käfigs ist diese Einheit in drei verschiedenen Orientierungen fehlgeordnet.

### Auf der Spur: Synthesewege

◆ Carbodiimide der Seltenen Erden gehören zu den Materialien, die sich prinzipiell für Leuchtstoffe eignen. Sie werden daher intensiv untersucht. Die Synthese wasserfreier Dioxo-mono-carbodiimide der Lanthanoide gelingt mit Precursoren. Über eine – auf der Oxophilie der Seltenen Erden beruhende – Insertionsreaktion an  $\text{Cp}_2\text{ErNH}_2$  in superkritischem  $\text{CO}_2$  berichten Zeuner et al.<sup>21)</sup> Dabei bildet sich  $[\text{Er}_2(\text{O}_2\text{CN}_2\text{H}_4)\text{Cp}_4]$  als ein Single-source-Precursor, der sich dann durch eine Ammonolyse bei  $700^\circ\text{C}$  zu  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  (trigonale Form) abbauen lässt.

Das kürzlich von Glaser und Meyer beschriebene Tetracyanamidodisilicat  $[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]^{4-}$ , eine neue Stoffklasse, entsteht in einer Festkörpermetathesereaktion. Dabei setzen sich Seltenerdchloride ( $\text{LnCl}_3$ )

mit  $\text{A}_2\text{SiF}_6$  in Gegenwart von Lithiumcarbodiimid ( $\text{Li}_2\text{CN}_2$ ) zu  $\text{ALn}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$  um.<sup>22)</sup> Derartige Metallsalze mit heteropolaren komplexen Anionen können mit  $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$  und  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$  erhalten werden. Strukturchemische Unterschiede gibt es in  $\text{ALa}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$ : Während in der Kalium-Verbindung (orthorhombisches Kristallsystem, Abbildung 10) die Koordinationszahl des Alkalimetalls gegenüber N lediglich 6 beträgt, erhöht sie sich in der Rubidiumverbindung (tetragonal) auf 12. In beiden Fällen liegt um das Lanthanatom eine trigonal verzerrte dodekaedrische Umgebung vor.

Ob für LED oder Solarzellen – die Forschung an Zinkoxid, vor allem in dünnen Schichten und kleinen Partikeln, boomt. Als Folge sind auch große, hochreine Zinkoxidkristalle wieder gefragt. Ihre Züchtung gestaltet sich aber aufgrund der thermochemischen Eigenschaften äußerst schwierig. So hat ZnO am Tripelpunkt bei  $1975^\circ\text{C}$  bereits einen Zersetzungsdruck von 1,06 bar ( $p(\text{O}_2)=0,35$  bar). Klimm et al. zeigen, wie man entsprechende Synthesewege durch thermodynamische Modellierung ermitteln und optimieren kann.<sup>23a)</sup> Ihre Berechnungen erfassen sowohl das Tiegelmateriale (lr) als auch die Prozessführung für eine, sich bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks selbststürierende Gas-

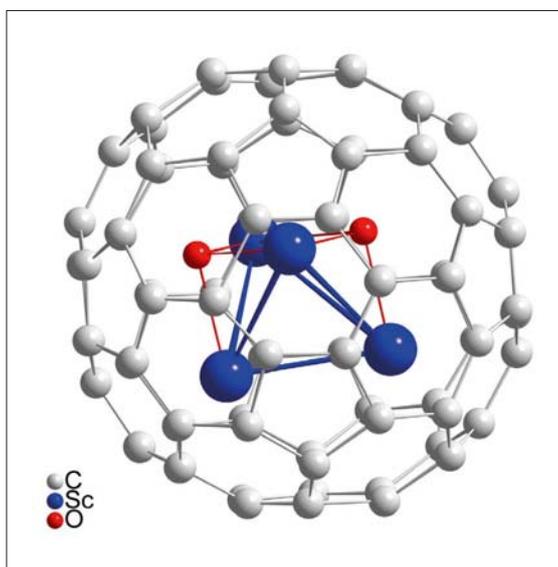


Abb. 9. Endohedrale Einheit  $\text{Sc}_4(\mu_3\text{-O})_2@I_h\text{-C}_{80}$ .

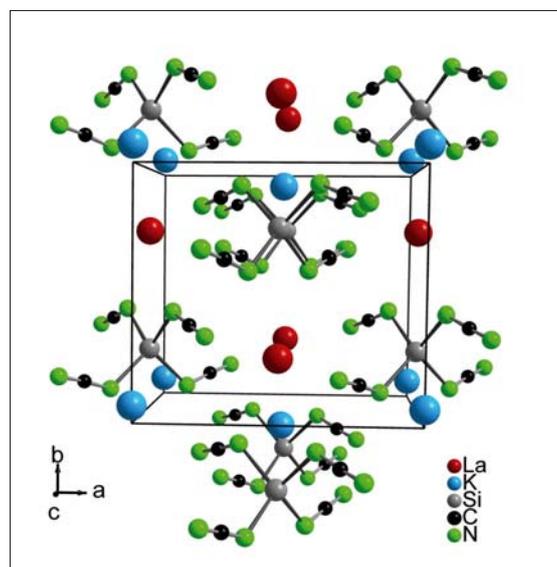


Abb. 10. Struktur von  $\text{KLa}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$ .

phase, so dass das System ZnO/Ir/O<sub>2</sub> im gesamten Schmelz- und Abkühlungsprozess (Bridgman-Verfahren) stabil bleibt (Abbildung 11). Die Autoren erhalten Einkristalle im Durchmesser von 33 mm und bis zu 50 mm Länge. Annähernd gleich große Kristalle (30×38×8 mm) entstehen sonst lediglich durch Hydrothermalsynthesen aus KOH, LiOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>23b)</sup>

### Vom Modell zur Lösung: Kristallstrukturen

◆ Selbst die Strukturaufklärung einer so trivial erscheinenden Verbindung wie Calciumoxalat birgt noch Geheimnisse, die kombinatorische Fähigkeiten fordern: Wie im Lehrbuch bildet sich das wasserfreie Oxalat durch thermische Zersetzung aus dem Mono- oder Dihydrat. Versuche der Indizierung des Pulverdiffraktogramms schlagen jedoch fehl, wie Hochrein et al. berichten.<sup>24)</sup> Das Strukturmodell erhielten sie schließlich mit Ab-initio-Molekulardynamik-Rechnungen (GGA) einer In-silico-Dehydrierung des Monohydrats und durch Vergleich der berechneten Diffraktogramme der optimierten Konfigurationen mit den experimentellen Daten. Die Kristallstrukturen der wasserfreien Form und des Monohydrats von Calciumoxalat stehen in engem Zusammenhang; sie enthalten jeweils entlang [100] gestapelte Schichten von sechsfach mit Calcium koordinierten Oxalat(1)- sowie vierfach von

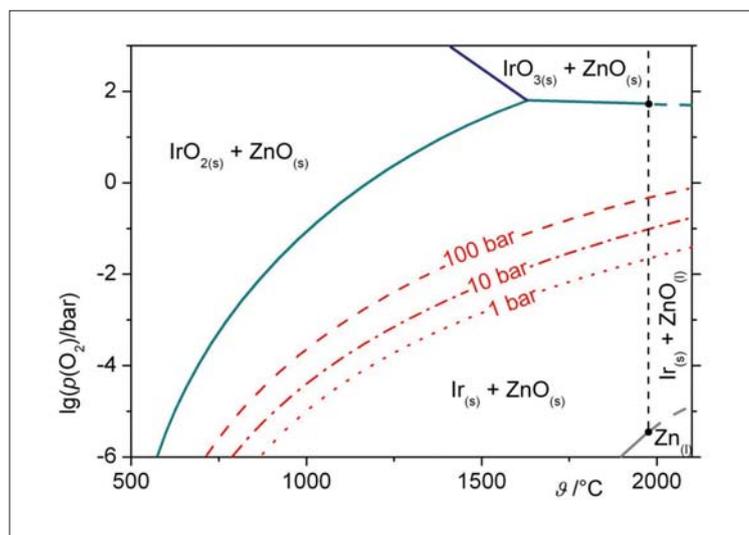


Abb. 11. Zustandsdiagramm des Systems Zn/Ir/O mit den von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängigen Stabilitätsbereichen (nach Lit.<sup>22a)</sup>). Die gestrichelten Linien geben den resultierenden Sauerstoffpartialdruck bei 1, 10 und 100 bar CO<sub>2</sub> an.

Calcium umgebenen Oxalat(2)-Anionen. Beim Monohydrat sind zwei zusätzliche Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen mit der Oxalat(2)-Schicht verknüpft.

Durch eine Kombination von Theorie und experimentellen Ergebnissen aus der Feinkantenanalyse (ELNES = energy loss near edge structures) gelang es Hofmann et al., die Struktur des Berylliumdiboridcarbids Be<sub>2</sub>C<sub>2</sub> aufzuklären.<sup>25)</sup> Die Autoren zeigten, dass mehrere mögliche Strukturmodelle durch moderne, DFT-gestützte Berechnungen von Feinkantenstrukturen der B<sub>K</sub>-Ionisationskanten in EEL-Spektren (EEL = Electron energy loss) unterscheidbar sind. Für Be<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ließ sich aus den Berechnungen der ELNES für unter-

schiedliche Atomanordnungen ein sinnvolles Strukturmodell ableiten und auf Basis des Pulverdiffraktogramms verfeinern. Die Struktur von Be<sub>2</sub>C<sub>2</sub> weist Sechsringe analog zu den in Graphit gegeneinander verschobenen 6<sup>3</sup>-B/C-Schichten auf, die Berylliumatome sind η<sup>6</sup>, η<sup>1</sup>-koordiniert (Abbildung 12). Vergleichende DFT-Berechnungen zur Strukturoptimierung bestätigten das Modell.

### Neues vom Galliumoxid

◆ Nagarajan et al. berichten von einem Isolator-Metall-Übergang in nicht stöchiometrischem, amorphem Galliumoxid GaO<sub>1,2</sub>, das mit gepulster Laserabscheidung auf einkristallinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgebracht wur-

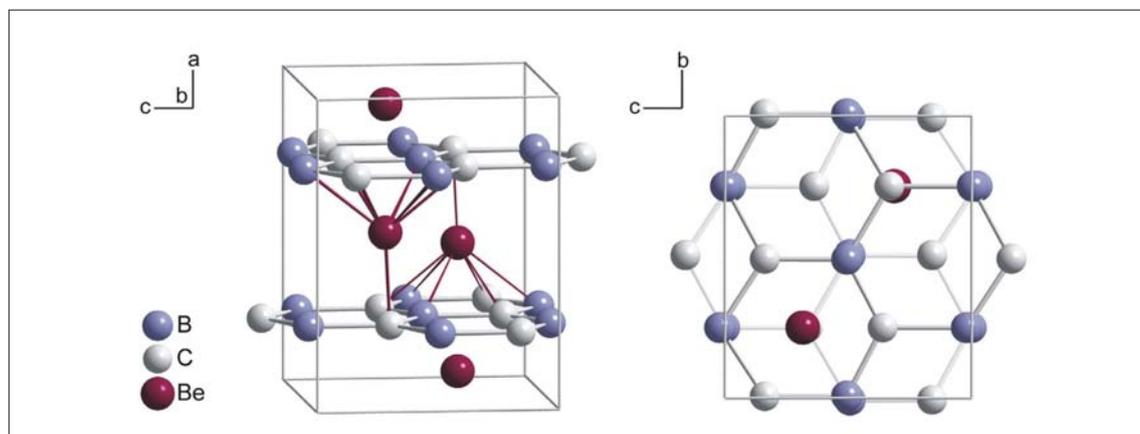


Abb. 12. Projektion der Elementarzelle von Be<sub>2</sub>C<sub>2</sub> entlang der kristallographischen b- (links) und a-Achse (rechts).

de.<sup>26)</sup> GaO<sub>1,2</sub> kann formal als stark donatordotierter Halbleiter mit von Ga besetzten Zwischengitterplätzen und/oder Sauerstofflücken aufgefasst werden. Etwas unterhalb der Isolator-Metall-Übergangstemperatur  $T_{IM}$  zeigen die chemisch vollkommen homogenen Oxide Halbleiterverhalten. Bei  $T_{IM}=663\text{ K}$  nimmt jedoch die DC-Leitfähigkeit der in Ar-Atmosphäre abgeschiedenen Filme um sieben Größenordnungen zu. Den Leitfähigkeitssprung von  $10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bis  $10^3\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  löst die partielle Kristallisation von stöchiometrischem  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  aus, die knapp unterhalb von  $T_{IM}$  beginnt und mit In-situ-Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) und Feinbereichsbeugung (SAED) studiert wurde. In der amorphen Oxidmatrix reichert sich Ga

an, so dass sich die Bandlücke stetig verkleinert, bis sie sich dann bei einer kritischen Donator-Konzentration schließt. Dieser neue Mechanismus, den eine heterogene Festkörperreaktion steuert und der einer Disproportionierung gleichkommt, deren Triebkraft in der hohen thermodynamischen Stabilität von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  begründet liegt, wird durch DFT-Bandstrukturberechnungen und In-situ-Messungen der optischen Absorption von Ga-O(N)-Filmen bestätigt. Abbildung 13 zeigt die Korrelationen zwischen Struktur, Ga-Überschuss, elektrischer Leitfähigkeit und der Bandstruktur. Der Effekt ist möglicherweise für permanente Datenspeicher nutzbar, die aufgrund der enormen Unterschiede in Leitfähigkeit und optischem Kontrast eine extrem hohe Auslesegenauigkeit hätten.

**Zum Abspeichern: Phasenwechselmaterialien**

◆ Bekannte Phasenwechselmaterialien (PCMs) für optische Datenspeicher sind binäre und ternäre Chalkogen-Legierungen wie GeTe und Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>.<sup>27a,b)</sup> Sie zeichnen sich u. a. durch einen starken optischen Kontrast ihrer (metastabil) kristallinen und amorphen Phasen aus. Mit einem fokussierten Laserpuls kann schnell und reversibel zwischen beiden Phasen hin- und her geschaltet werden (Abbildung 14). PCMs könnten sich deshalb für Speicherbausteine (Random Access Memories, RAM) eignen. Dotierungen – beispielsweise mit Sn, Bi oder In – helfen dabei, die Übergangstemperaturen zu beeinflussen und tragen zum atomistischen Verständnis des Zusammenhangs zwischen Struktur und Eigen-

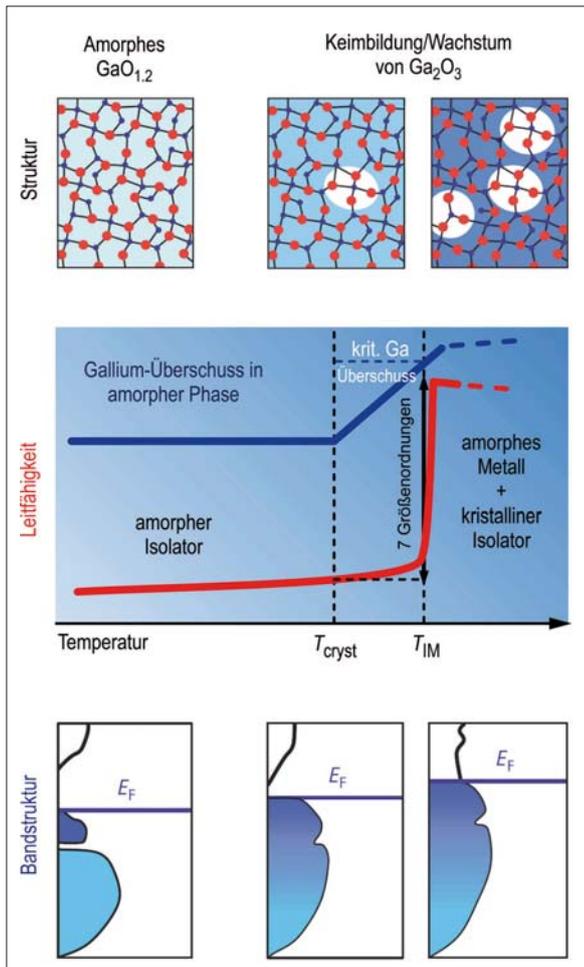


Abb. 13. In nichtstöchiometrischem, amorphem Galliumoxid GaO<sub>1,2</sub> beobachten Nagarajan et al. eine enorme Erhöhung der Leitfähigkeit. Oben: schematische Struktur. Mitte: Leitfähigkeitsverlauf mit zunehmender Temperatur. Unten: zugehörige Bandstrukturen. (Nach Lit.<sup>26)</sup>)

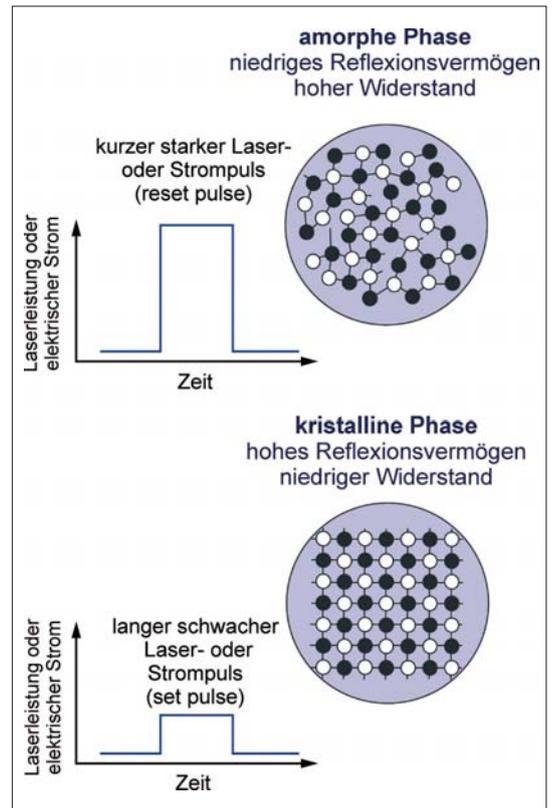


Abb. 14. Prinzip von Phasenwechselmaterialien (PCMs) für die optische Datenspeicherung. (Nach Lit.<sup>27)</sup>)

schaften bei.<sup>27b)</sup> Ein weiterer Kandidat für den Einsatz als PCM scheint SnSe<sub>2</sub> zu sein, das Chung et al. mit Rasterkraftmikroskopie und Röntgenreflektometrie studiert haben.<sup>27c)</sup>

Welche genaue Rolle Leerstellen und lokale Verzerrungen während des Schaltens von PCMs spielen, ist in Einzelheiten bisher kaum bekannt. Wuttig et al. haben an ternären Ge-Sb-Te-Legierungen erstmals Leerstellendichte und Grad der strukturellen Verzerrung mit den elektronischen und optischen Eigenschaften von PCMs korrelieren können.<sup>27d)</sup> Dazu verglichen sie ein auf DFT-Rechnungen basierendes mikroskopisches Modell mit experimentellen Ergebnissen.

### Alltäglich und überall: Lithiumbatterien

◆ Die Suche nach Materialien mit verbesserten Eigenschaften für Li-Sekundärbatterien geht weiter.

Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I) ist eine neue, interessante Klasse von kristallinen Li-reichen Festkörpern. Deiseroth et al. haben die Struktur der Verbindungen mit Einkristallröntgendiffraktometrie und MAS-NMR studiert.<sup>28)</sup> Die Ionenleiter leiten sich strukturell vom Mineral Argyrodit (Ag<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub>) ab, dessen Ag<sup>+</sup>-Ionen hochmobil sind. Statische <sup>7</sup>Li-NMR-Linienformmessungen deuten auf eine hohe Diffusivität in den Li-Analoga hin.

Mit welcher Präzision die NMR-Spektroskopie Li-Sprungraten aus mikroskopischer Sicht erfassen kann, ist modellhaft an glasigem LiPO<sub>3</sub> gezeigt worden. Faske et al. haben stimulierte NMR-Echos erzeugt, um <sup>6</sup>Li-Zwei-Zeiten-Sprungkorrelationsfunktionen aufzuzeichnen, aus denen sich u. a. direkt die Li-Sprungraten bestimmen lassen.<sup>29a)</sup> Letztere stimmen sehr gut mit Resultaten aus DC-Leitfähigkeitsmessungen überein, welche den Ionentransport auf makroskopischer Längenskala erfassen. Ähnliche Messungen<sup>29b)</sup> sind u. a. an dem schnellen Ionenleiter Li<sub>3</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> durchgeführt worden [s. *Nachr. Chem.* 2007, 56, 258] und werden auch in Zukunft direkte Informatio-

nen über den atomaren Transport in Li-Ionenleitern liefern.

In der Entwicklung von Li-Ionen- oder Li-Luftbatterien richtet sich das Augenmerk bei der Suche nach Elektroden und katalytisch wirkenden Materialien nun noch stärker auf nanostrukturierte und mesoporöse Festkörper<sup>30a)</sup> mit immer ausgefeilteren Morphologien – etwa in Form von Nanodrähten und -stäbchen oder miteinander säulenartig verwobenen Nanoelektrodenarchitekturen. Neben den umweltverträglichen Übergangsmetallen Mn (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Fe (LiFePO<sub>4</sub>) oder Ti (TiO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) geraten zunehmend auf Si basierende Nanolegierungen in den Blickpunkt. In Zukunft werden sich energie- und ressourcenschonende Herstellungs- und Recyclingverfahren wahrscheinlich auch organische und biomimetische Prinzipien bei der Konzeption

von Batteriesystemen<sup>30b)</sup> sowie der Gewinnung von H<sub>2</sub> zu Nutze machen (müssen).<sup>30c)</sup>

### YSZ: der Klassiker unter den Sauerstoffionenleitern

◆ Yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ) ist wegen seiner hohen Konzentration von Sauerstoffleerstellen, hervorgerufen durch die aliovalenten Yttrium-Kationen, nach wie vor einer der schnellsten Sauerstoffionenleiter. Den Einfluss von Korngrößen auf die Sauerstoffdiffusion in (dichtem, nicht porosem) nano-YSZ untersuchten De Souza et al. mit der <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O-Austausch- und Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS).<sup>31)</sup> Interessanterweise fanden sie keine Hinweise darauf, dass in nano-YSZ die Diffusion gegenüber der in YSZ-Einkristallen erhöht ist, so wie es

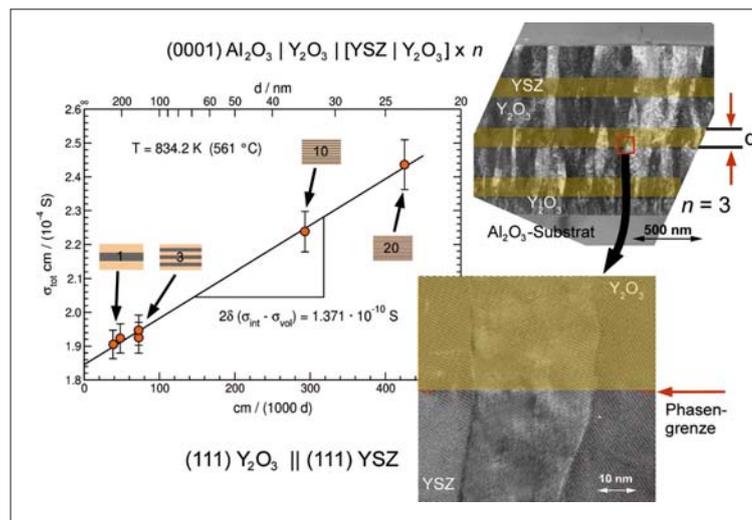


Abb. 15. Die Fehler perfekt studiert: Lineare Zunahme der Leitfähigkeit mit der Grenzflächendichte in Isolator/Ionenleiter (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:YSZ)-Heteroschichten. (Nach Lit.<sup>33)</sup>)

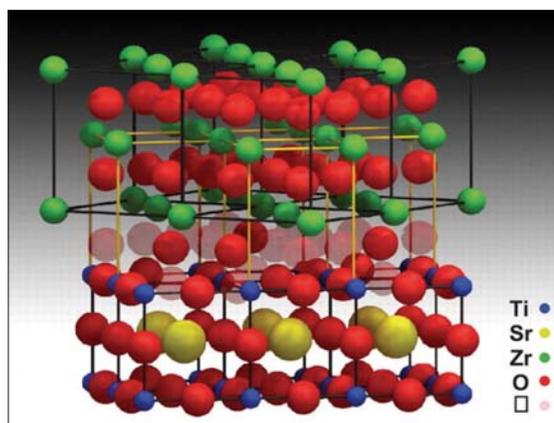


Abb. 16. Hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit entlang der defektreichen Phasengrenze von YSZ: SrTiO<sub>3</sub>.<sup>34)</sup>

z. B. in anderen, lithiumionenleitenden, nanokristallinen Keramiken oft der Fall ist. Vielmehr zeigt die Analyse der experimentellen Daten, dass sich Korngrenzen in reinem nano-YSZ eher hinderlich auf den gesamten Transportprozess auswirken.

Dass Grenzflächen aber auch oft schnelle Transportpfade darstellen, ist u. a. durch sich bildende Raumladungszonen zu erklären. Mit einer neuen Variante der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Austausch-Massenspektrometrie, kombiniert mit Sekundärionen-Massenspektrometrie gelang es, eine solche Zone kontaktfrei und räumlich aufgelöst am Beispiel von mit Fe dotiertem  $\text{SrTiO}_3$  zu charakterisieren.<sup>32)</sup> Der quantitative Vergleich von experimentellen mit berechneten Isotopenprofilen ermöglichte schließlich erstmalig die Bestimmung des Raumladungszonenpotenzials der Gas-Festkörper-Grenzfläche eines kristallinen Oxids.

Korte et al. haben an den mit Transmissionselektronenmikrosko-

pie strukturell gut charakterisierten Phasengrenzen zwischen YSZ und dem Isolator  $\text{Y}_2\text{O}_3$  die Sauerstoffleitfähigkeit studiert (Abbildung 15, S. 247).<sup>33)</sup> Die Phasengrenze ist in diesem Modellsystem bei passender Orientierung nahezu kohärent und die Leitfähigkeit parallel zu den Grenzflächen nimmt bei Erhöhung der Grenzflächendichte nur etwa um 25% zu. Bei stark fehlgeordneten, inkohärenten Phasengrenzen ist jedoch die Leitfähigkeitssteigerung deutlich größer. Die Autoren haben an diesem und anderen Multischichtsystemen präzise die Korrelation zwischen der Grenzflächenstruktur und der ionischen Leitfähigkeit erfasst.

Hochleitende und strukturell fehlgeordnete Grenzflächen in epitaktisch abgeschiedenen YSZ: $\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen mit Schichtdicken von wenigen Nanometern sind offenbar auch die Ursache für den von der Arbeitsgruppe um Santamaria beobachteten gewaltigen Anstieg der Sauerstoffionenleitfähigkeit in diesen ul-

tradünnen Filmen.<sup>34)</sup> Die Autoren berichten, dass bei 357 K die Leitfähigkeit  $0,014 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  beträgt. Dies entspricht einer Steigerung um acht Größenordnungen gegenüber der Bulk-Leitfähigkeit von YSZ und könnte die Sensoren- und Brennstoffzellentechnik revolutionieren. Die Kombination der beiden Klassiker YSZ (Fluorit-Struktur) und  $\text{SrTiO}_3$  (Perowskit-Struktur) als dünne Filme zeigt, dass YSZ verzerrt und bezüglich der c-Achse um  $45^\circ$  gedreht auf  $\text{SrTiO}_3$  aufwächst.<sup>34)</sup> In dieser Konfiguration kann sich offenbar eine  $\text{O}^{2-}$ -leerstellenreiche Grenzfläche mit schnellen Diffusionspfaden ausbilden (Abbildung 16, S. 247).

Wie gut sich  $\text{SrTiO}_3$  als Modellsubstanz zur Untersuchung des Sauerstoffeinbaus in ein Oxid eignet, zeigen Merkle und Maier:<sup>35)</sup> Die Kombination von Experiment und Theorie hilft in beispielhafter Weise, den gesamten Prozess von der Oberflächenreaktion bis hin zum Volumentransport phänomenologisch und mechanistisch zu verstehen.

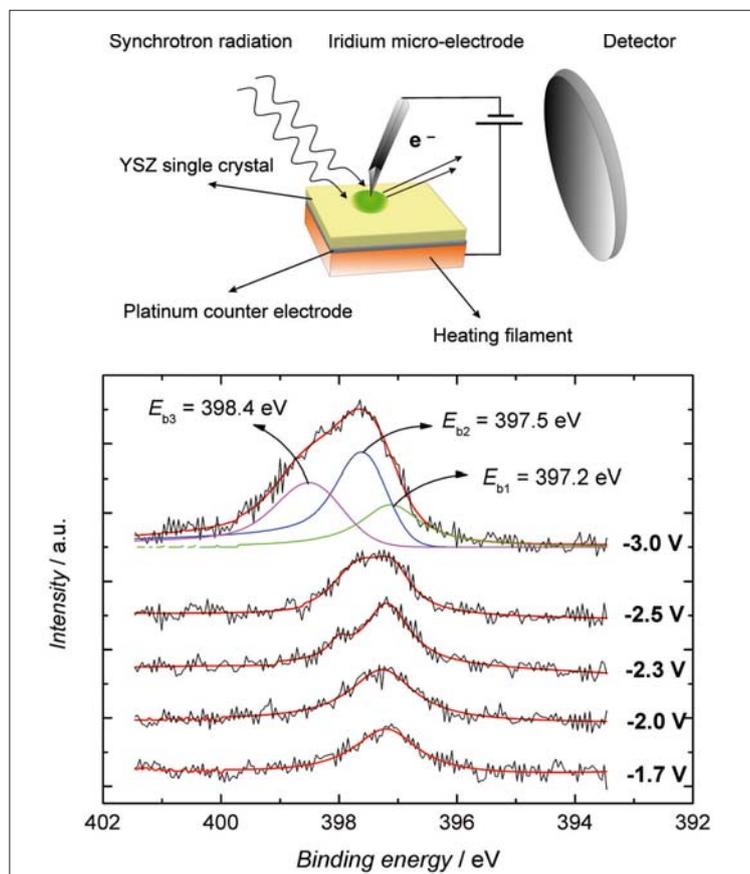


Abb. 17. Oben: Aufbau der elektrochemischen Polarisationsmessungen an der ESCA-Beamline in Triest/Italien. Unten: N-1s-Röntgen-Photoelektronenspektren bei unterschiedlichen Potenzen;  $p(\text{N}_2) = 10^{-5} \text{ Pa}$ ,  $T = 500^\circ \text{C}$ . (Aus Lit.<sup>36)</sup>)

### Der stille Begleiter

◆ Ist molekularer Stickstoff wirklich elektrochemisch inaktiv bei stark reduzierend wirkenden Reaktionsbedingungen? An der ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis)-Beamline in Elettra, Triest/Italien, gelang Valov et al. die elektrochemisch kontrollierte Reduktion von  $\text{N}_2$  an einer Iridium-Mikroelektrode.<sup>36)</sup> Mit In-situ-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Rasterphotoelektronenmikroskopie (SPEM) haben die Autoren bei hohen Kathodenpotenzialen die Inkorporation von unterschiedlich geladenen Stickstoffspezies in einem YSZ-Einkristall nachgewiesen (Abbildung 17).<sup>36)</sup> Die Experimente dürften hilfreich sein für die Entwicklung von  $\text{N}_2$ -Sensoren und stickstoffionenleitenden Festelektrolyten.

### Transportmechanismen in quaternärem $\text{LaBaGaO}_4$

◆ Durch die Kombination aus Neutronenpulverbeugungsdaten und

der rechnergestützten Modellerstellung gelang Kendrick et al. ein Einblick in die mikroskopischen Leitungsmechanismen von  $H^+$  und  $O^{2-}$  in quaternärem  $La_{1-x}Ba_xGaO_{3.9}$ .<sup>37)</sup> Offenbar verläuft die Sauerstoff-Ionenleitung über einen kooperativen Cog-wheel-Prozess, bei dem  $Ga_2O_7$ -Einheiten aufgebrochen und neu gebildet werden und der so zu einem langreichweitigen Transfer der  $O^{2-}$ -Ionen führt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Protonenleitung ist dagegen die Wanderung um einen  $GaO_4$ -Tetraeder (Abbildung 18). Beide Mechanismen sind ungewöhnlich für Oxidkeramiken.

### Kationenaustausch in Olivinen

◆ Mit Hilfe von platz- und ionenselektiver optischer Spektroskopie haben Shi und Becker die Co-Mg-Kationenaustauschkinetik zwischen den M1- und M2-Plätzen im Co-haltigen Olivin  $(Co_{0.6}Mg_{0.4})_2SiO_4$  in situ bei Temperaturen von 770 bis 870 K direkt verfolgen können.<sup>38)</sup> Die Kationenumverteilung wird dabei durch einen lokalen Temperatur sprung mit einem  $CO_2$ -Laser induziert und die anschließende Relaxation anhand eines kinetischen Modells ausgewertet, das eine einfach-exponentielle Zeitabhängigkeit zugrunde legt. Die Aktivierungsenergie für diesen elementaren Sprungprozess beträgt etwa  $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .<sup>38)</sup> Die gute Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Interdiffusionsmessungen bei höheren Temperaturen ( $> 1370 \text{ K}$ ) am gleichen Material und für andere divalente Kationen in Fe-dotierten Olivinen legt nahe, dass der gleiche Transportmechanismus über einen weiten Temperaturbereich effektiv ist.

### Gläser – alles klar

◆ Bei tiefen Temperaturen durchläuft die ionische Leitfähigkeit in Na-armen Natriumboratgläsern ein lokales Maximum auf der Temperaturskala, bevor sie aufgrund thermischer Aktivierung stark ansteigt.<sup>39a)</sup> Die Ursache dafür liegt an

streng lokalisierten, Flip-Flop-artigen Bewegungen miteinander wechselwirkender ionischer Ladungen. Derartige lokale Umlagerungen führen zu dem lange unverstandenen gebliebenen NCL (nearly constant loss), der sich in vielen ungeordneten Ionenleitern beobachten lässt. Im Allgemeinen wird NCL-Verhalten mit einem linearen Anstieg der ionischen Leitfähigkeit mit der Messfrequenz gleichgesetzt. Funke und Bahhatti zeigen, dass bei niedrigeren Frequenzen eine quadratische Abhängigkeit der NCL-artigen Leitfähigkeit zu erwarten ist.<sup>39b)</sup> An den Natriumboratgläsern konnte nun genau dieses Verhalten experimentell nachgewiesen werden. Es bildet die Grundlage für die beobachteten Leitfähigkeitsmaxima.<sup>39a)</sup>

An einer Serie von Natriumborophosphatgläsern mit konstanter Kationenladungsträgerdichte haben Zielniok et al. den Einfluss des Netzwerkbildnerverhältnisses ( $B_2O_3$  zu  $P_2O_5$ ) auf die Ionendynamik studiert (mixed network former effect).<sup>40)</sup> Sie konnten zeigen, dass das mittlere Verschiebungsquadrat der mobilen Na-Ionen auf kurzen Längenskalen nicht nur stark mit den makroskopischen Transporteigenschaften korreliert, sondern auch eindeutig durch die mikroskopische Struktur, nämlich die Anzahl von  $BO_4$ -Tetraedern im Glas, festgelegt ist. Die absolute Zahl der strukturellen Baueinheiten in den Gläsern konnte aus  $^{11}B$ - und

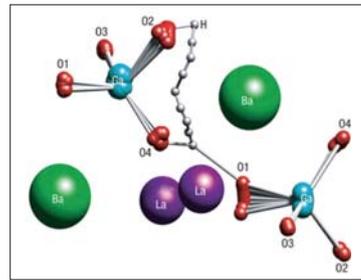


Abb. 18. Auf DFT-Niveau berechneter mikroskopischer (gekrümmter) Transportpfad der Protonen in  $La_{1-x}Ba_xGaO_{3.9}$ . (Aus Lit.<sup>37)</sup>)

$^{31}P$ -NMR-Spektren abgeleitet werden.<sup>40b)</sup>

Über die Möglichkeiten und Perspektiven, der Ionendynamik in ungeordneten Ionenleitern mit nicht-linearer Leitfähigkeitsspektroskopie auf die Spur zu kommen, berichten Røling et al.<sup>41)</sup> Die Autoren zeigen u. a., dass es möglich ist, Leitfähigkeitsspektren 3. Ordnung frequenzabhängig zu messen. Der Vergleich von experimentellen Daten mit theoretischen Ansätzen liefert Informationen über die Potenziallandschaften, denen die mobilen Ionen ausgesetzt sind.

### Kleiner als klein, aber dennoch hochpräzise

◆ Urban und Mitarbeitern gelang mit Hilfe neuer Methoden in der ultrahochauflösenden Elektronenmikroskopie der Vorstoß in den Pikometerbereich.<sup>42a,b)</sup> So stellt sich z. B. heraus, dass in den orthogonalen Korngrenzen des Supraleiters

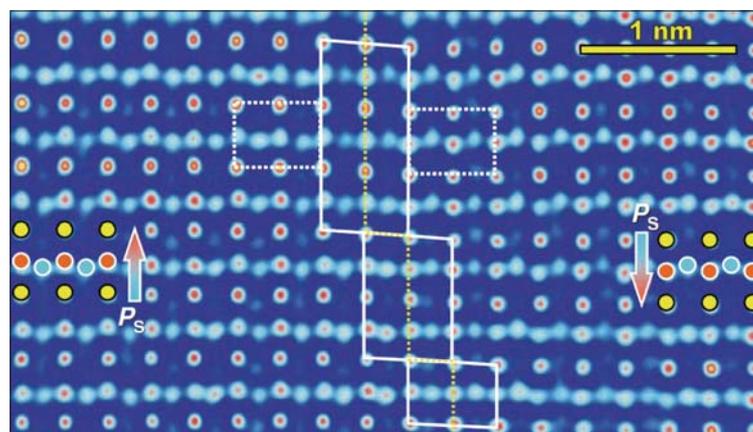


Abb. 19. Präzision auf den Pikometer genau durch den Einsatz von fehlerkorrigierten Linsen: Bereiche unterschiedlicher elektrischer Polarisation in ferroelektrischem PZT. Die Verschiebungen der Sauerstoffatome (hellblaue Kreise) gegenüber den Ti/Zr-Atomreihen (rote Kreise) sind gut zu erkennen. (Aus Lit.<sup>42b)</sup>)

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  die Kationen aus ihren idealen Lagen systematisch um wenige Pikometer verschoben sind und die Sauerstoffanionen dieser Verschiebung folgen. Das ist für den verlustfreien Stromtransport unerwünscht, nützt aber beispielsweise bei der Konstruktion von supraleitenden Quanteninterferenzdetektoren zur Messung kleinster magnetischer Felder etwa in der Magnetoenzephalographie. Der Einfluss der lokalen atomaren Struktur auf die elektrischen Eigenschaften von Festkörpern ist am Beispiel von epitaktisch abgeschiedenen  $\text{SrTiO}_3/\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$  (PZT)/ $\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen studiert worden. Mit großer Genauigkeit ließen sich die lokalen Atomverschiebungen in ferroelektrischem PZT vermessen (Abbildung 19, S. 249), die zur Symmetrierniedrigung und somit zur elektrischen Polarisierung führen.<sup>42c)</sup> PZT wird z.B. in Chipkarten zur Datenspeicherung eingesetzt. In ähnlicher Weise untersuchten Muller et al. durch Rastertransmissionselektronenmikroskopie lokale Bindungszustände auf atomarer Längenskala in  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Multischichten.<sup>42d)</sup> Bemerkenswert ist die enorm schnelle Datenaufnahme der EELS-Bilder bei gleichzeitiger Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses um den Faktor 10 bis 100.

**Angela Möller**, Jahrgang 1965, ist seit dem Jahr 2007 außerplanmäßige Professorin an der Universität zu Köln. Sie studierte Chemie an der Universität Hannover, wo sie 1993 bei Gerd Meyer promovierte. Es folgten Postdoc-Aufenthalte bei Rudolf Hoppe in Gießen und Michael A. Hitchman in Hobart (Australien). Im Jahr 2002 habilitierte sie sich in Köln. Ihre Forschungsinteressen liegen auf den Gebieten der festkörperchemischen Synthese und Strukturchemie sowie der physikalischen Eigenschaften korrelierter Systeme. [angela.moeller@uni-koeln.de](mailto:angela.moeller@uni-koeln.de)



**Peer Schmidt**, Jahrgang 1969, habilitierte sich 2007 an der TU Dresden im Fach anorganische Chemie. Er studierte von 1990 bis 1995 in Dresden Chemie. Nach einem wissenschaftlichen Aufenthalt bei Elkem Research (Norwegen) promovierte er von 1997 bis 1999 mit einem FCI-Stipendium bei Heinrich Oppermann und schloss ein Postdoktorat in Moskau an. Seine Forschungsinteressen umfassen thermodynamische Analysen der Phasenbildung in Festkörpern und deren experimentellen Nachweis. [peer.schmidt@chemie.tu-dresden.de](mailto:peer.schmidt@chemie.tu-dresden.de)

**Martin Wilkening**, Jahrgang 1977, studierte Chemie an der Universität Hannover und promovierte Mitte 2005 bei Paul Heitjans. In seiner Habilitation beschäftigt er sich mit dem Studium von Diffusionsprozessen in amorphen und (nano-)kristallinen Fluor- und Lithium-Ionenleitern. Zum Methodenrepertoire gehören neben der Impedanzspektroskopie insbesondere neu entwickelte Festkörper-NMR-Echo-Verfahren. [wilkening@pci.uni-hannover.de](mailto:wilkening@pci.uni-hannover.de)



#### Literatur

- a) R. Pöttgen, D. Johrendt, Z. Naturforsch. 2008, 63b, 1135; b) D. Johrendt, R. Pöttgen, Angew. Chem. 2008, 120, 4860.
- Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3296.
- a) M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. 2008, 101, 107006; b) M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen, Phys. Rev. B 2008, 78, 020503(R); vgl. hierzu z.B.: c) K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y. Y. Xue, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 2008, 101, 107007; d) N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kreyssig, S. Nandi, G. E. Rustan, A. I. Goldman, S. Gupta, J. D. Corbett, A. Kracher, P. C. Canfield, Phys. Rev. B 2008, 78, 014507.
- P. L. Alireza, J. Gillett, Y. T. C. Ko, S. E. Sebastian, G. G. Lonzarich, J. Phys. Cond. Matter 2009, 21, 012208.
- a) Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-G. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao, Europhys. Lett. 2008, 82, 57002; b) Y. Takabayashi, M. T. McDonald, D. Papanikolaou, S. Margadonna, G. Wu, R. H. Liu, X. H. Chen, K. Prassides, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 9242; c) J. W. G. Bos, G. B. S. Penny, J. A. Rodgers, D. A. Sokolov, A. D. Huxley, J. P. Attfield, Chem. Commun. 2008, 31, 3634; d) Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao, Europhys. Lett. 2008, 83, 17002; e) S. Matsuishi, Y. Inoue, T. Nomura, H. Yanagi, M. Hirano, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 14428.
- A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, C. Geibel, H. Rosner, Phys. Rev. Lett. 2008, 101, 207004.
- a) M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, D. Johrendt, Angew. Chem. 2008, 120, 8067; b) C. Krellner, N. Caroca-Canales, A. Jesche, H. Rosner, A. Ormeci, C. Geibel, Phys. Rev. B 2008, 78, 100504(R).
- a) Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano, Appl. Phys. Lett. 2008, 93, 152505; b) M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli, S. J. Clarke, Chem. Commun. 2008, 45, 5918.
- J. Wontcheu, W. Bensch, M. Wilkening, P. Heitjans, S. Indris, P. Sideris, C. Grey, S. Mankovsky, H. Ebert, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 288.
- B. P. T. Fokwa, G. D. Samolyuk, G. J. Miller, R. Dransowski, Inorg. Chem. 2008, 47, 2113.
- a) K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 9, 6128; b) Z. Èanèarevià, J. C. Schön, M. Jansen, Chem. Asian J. 2008, 3, 561; c) Y. Liebold-Ribeiro, D. Fischer, M. Jansen, Angew. Chem. 2008, 120, 4500.
- a) A. Gurlo, P. Kroll, R. Riedel, Chem. Eur. J. 2008, 14, 3306; b) A. Gurlo, D. Dzivenko, P. Kroll, R. Riedel, Phys. Stat. Sol. (RRL) 2008, 2, 269; c) H. Yusa, T. Tsuchiya, Y. Tsuchiya, N. Sata, Y. Ohishi, Phys. Rev. B 2008, 78, 092107.
- P. Nava, R. Ahlrichs, Chem. Eur. J. 2008, 14, 4039.
- a) T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeiffer, J. Solid State Chem. 2008, 181, 1707; b) S. Lange, M. Bawohl, R. Wehrich, T. Nilges, Angew. Chem. 2008, 120, 5736.
- a) A. Wosylus, Y. Prots, W. Schnelle, M. Hanfland, U. Schwarz, Z. Naturforsch. 2008, 63b, 608; b) U. Schwarz, A. Wosylus, B. Böhme, M. Baitinger, M. Hanfland, Y. Grin, Angew. Chem. 2008, 120, 6895.
- R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, M.-M. Utà, Chem. Eur. J. 2008, 14, 4542.
- S. Scharfe, Th. Fässler, S. Stegmaier, S. Hoffmann, K. Ruhland, Chem. Eur. J. 2008, 14, 479.

### GDCh-Kurs

Grundlagen der Anorganischen und Allgemeinen Chemie für Mitarbeiter aus Produktion und Technik (948/09)

5. - 8. Mai 2009, Bad Dürkheim  
Leitung: Dr. Jürgen Hocker und/oder OStR Rüdiger Hocker

#### Highlights:

Arbeitssicherheit  
Umweltschutz  
Eindrucksvolle Experimente  
Verständnis für chemische Zusammenhänge  
Chemische Vorkenntnisse nicht notwendig

#### Anmeldung/Information:

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.  
Fortbildung  
Tel.: 069/7917-291, Fax: 069/7917-475  
[fb@gdch.de](mailto:fb@gdch.de), [www.gdch.de/fortbildung2009](http://www.gdch.de/fortbildung2009)

- 18) a) B. Wahl, L. Kloo, M. Ruck, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3996;  
 b) B. Wahl, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634, 2267.
- 19) N. Herzmann, A. V. Mudring, G. Meyer, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 7954.
- 20) S. Stevenson, M. A. Mackey, M. A. Stuart, J. P. Phillips, M. L. Easterling, C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 11844.
- 21) M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 1524.
- 22) J. Glaser, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7658.
- 23) a) D. Klimm, S. Ganschow, D. Schulz, R. Fornari, *J. Cryst. Growth* 2008, 310, 3009;  
 b) C. Zhanga, W.-N. Zhoua, Y. Hangb, Z. Lu, H.-D. Houa, Y.-B. Zuo, S.-J. Qina, F.-H. Lua, S.-L. Guc, *J. Cryst. Growth* 2008, 310, 1819.
- 24) O. Hochrein, A. Thomas, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634, 1826.
- 25) K. Hofmann, X. Rocquefelte, J.-F. Halet, C. Bähz, B. Albert, *Angew. Chem.* 2008, 120, 2333.
- 26) L. Nagarajan, R. A. De Souza, D. Samuelis, I. Valov, A. Börger, J. Janek, K.-D. Becker, P. C. Schmidt, M. Martin, *Nat. Mater.* 2008, 7, 391.
- 27) a) M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* 2007, 6, 824;  
 b) K. Wang, C. Steimer, D. Wamwangi, S. Ziegler, M. Wuttig, J. Tomforde, W. Bensch, *Microsyst. Technol.* 2007, 13, 203;
- c) K.-M. Chung, D. Wamwangi, M. Woda, M. Wuttig, W. Bensch, *J. Appl. Phys.* 2008, 103, 083523;  
 d) W. Wuttig, D. Lüsebrink, D. Wamwangi, W. Welnic, M. Gilleßen, R. Dronskowski, *Nat. Mater.* 2008, 6, 122.
- 28) H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiß, M. Schlosser, *Angew. Chem.* 2008, 120, 767.
- 29) a) S. Fasje, H. Eckert, M. Vogel, *Phys. Rev. B* 2008, 77, 10;  
 b) B. Koch, M. Vogel, *Solid State Nucl. Magn. Res.* 2008, 34, 37.
- 30) a) P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem.* 2008, 120, 2972;  
 b) M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* 2008, 451, 652;  
 c) J.-M. Tarascon, *ChemSusChem* 2008, 1, 777.
- 31) R. A. De Souza, M. J. Pietrowski, U. Anselmi-Tamburini, S. Kim, Z. A. Munir, M. Martin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 2067.
- 32) R. A. De Souza, M. Martin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 2356.
- 33) C. Korte, A. Peters, J. Janek, D. Hesse, N. Zakharov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 4623.
- 34) J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, E. Iborra, C. Leon, S. J. Pennycook, J. Santamaria, *Science* 2008, 321, 676.
- 35) R. Merkle, J. Maier, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3936.
- 36) I. Valov, B. Luerssen, E. Mutoro, J. Janek, S. Günther, A. Barinov, P. Dudin, L. Gregoratti, *ELETTA Research Highlights* 2008, 57.
- 37) E. Kendrick, J. Kendrick, K. S. Knight, M. S. Islam, P. R. Slater, *Nat. Mater.* 2007, 6, 871.
- 38) J. Shi, K.-D. Becker, *Chem. Phys. Lett.* 2007, 444, 56.
- 39) a) K. Funke, R. D. Banhatti, D. Laughman, M. Mutke, M. D. Ingram, *Eur. Phys. J. Special Topics* 2008, 161, 65;  
 b) K. Funke, R. D. Banhatti, *Solid State Sci.* 2008, 10, 790.
- 40) a) D. Zielniok, H. Eckert, C. Cramer, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 035901;  
 b) D. Zielniok, C. Cramer, H. Eckert, *Chem. Mater.* 2007, 19, 3162.
- 41) B. Roling, S. Murugavel, A. Heuer, L. Lühning, R. Friedrich, S. Röthel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 29, 4211.
- 42) a) M. Bar Sadan, L. Houben, S. G. Wolf, A. Enyashin, G. Seifert, R. Tenne, K. Urban, *Nano Lett.* 2008, 8, 891;  
 b) K. Urban, *Science* 2008, 321, 506;  
 c) C. L. Jia, S. B. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe, D. Hesse, *Nat. Mater.* 2008, 7, 57;  
 d) D. A. Muller, L. Fitting Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby, O. L. Krivanek, *Science* 2008, 319, 1073.

**STELLENANGEBOTE, VERANSTALTUNGEN, INFORMATIONEN**

**RUND UM STUDIUM,  
BERUF UND KARRIERE**

**GDCh-Karriereservice  
und Stellenmarkt  
Varrentrappstraße 40-42  
60486 Frankfurt am Main**

Tel. 0 69/7917-665  
 Fax 0 69/7917-322

E-Mail [karriere@gdch.de](mailto:karriere@gdch.de)  
[stellenmarkt@gdch.de](mailto:stellenmarkt@gdch.de)

**KARRIERESERVICE • STELLENMARKT**