



Europäische Festkörperchemietagung in Sheffield^{**}

Timo Sörgel* und Martin Schulz-Dobrick*

Die European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC) findet alle zwei Jahre in den großen europäischen Zentren der Festkörperchemie statt. Nach den Stationen Zürich, Madrid, Oslo und Stuttgart versammelte sich die Fachgemeinde zur zehnten Auflage an der University of Sheffield, die in diesem Jahr ihren 100. Geburtstag feiert. Das Komitee um Anthony West, Derek Sinclair und Neil Hyatt organisierte die Konferenz in Form von neun Vortragssitzungen zu verschiedenen Gebieten der Festkörperchemie sowie einer Posterpräsentation mit knapp 140 Beiträgen. Die meisten der rund 200 Teilnehmer kamen aus Großbritannien, Deutschland, Russland, Frankreich und Spanien.

Das wissenschaftliche Programm eröffnete Sir John Meurig Thomas (University of Cambridge, Großbritannien) mit einem Streifzug durch seine Arbeiten zur Katalyse. Er hob die zunehmende Bedeutung hervor, die der Entwicklung von Katalysatorsystemen mit form-, grüßen-, regio- oder enantioselektiven Eigenschaften zukommt. Eines seiner Konzepte ist die Verankerung von homogenen Katalysatoren in nanoporösem Siliciumdioxid oder Alu-

minumphosphat. Er konnte an mehreren Beispielen zeigen, wie durch diese zusätzliche räumliche Beschränkung die Selektivität des Katalysators erhöht werden kann oder auch neue Reaktionsprodukte zugänglich sind.^[1]

Die bereits von Juza begründete Chemie der Lithiumübergangsmetallnitride erfährt in jüngster Zeit wieder vermehrte Beachtung. Die ternären Nitride $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$ sind als Anodenmaterial in Lithium-Batterien von Interesse. Duncan H. Gregory (University of Nottingham, Großbritannien) beschäftigte sich nicht nur mit diesem Aspekt, sondern auch mit dem schon lange als Ionenleiter bekannten Li_3N . Diese Verbindung geht mit Wasserstoff reversible Reaktionen ein und könnte als leichtes Material zur Wasserstoffspeicherung genutzt werden. Seiner Arbeitsgruppe gelang es, über eine Transportreaktion Li_3N -Nanoröhren zu synthetisieren, die wegen ihrer großen Oberfläche deutlich schneller mit Wasserstoff reagieren als Bulk- Li_3N .

Antoine Maignan (CRISMAT, Caen, Frankreich) berichtete, dass durch leichte Variation des Sauerstoffgehalts in $\text{Sr}_{2/3}\text{Y}_{1/3}\text{CoO}_{8/3+\delta}$ drastische Änderungen des magnetischen und elektrischen Verhaltens hervorgerufen werden. Für $\delta=0.00$ ist die Verbindung ein antiferromagnetischer Isolator, für $\delta=0.04$ führt die gemittelte Oxidationsstufe 3.08 von Cobalt zu einem halbleitenden Ferromagneten. Diese Beobachtung lässt sich durch die von zusätzlich eingeführten O^{2-} -Ionen hervorgerufene Fehlordnung der CoO_4 -Tetraeder erklären.

In der Computerindustrie bleibt der Trend zur weiteren Miniaturisierung bestehen, so auch im Bereich der Festplatten, die heutzutage eine Speicherdichte von etwa 100 Gb/in² aufweisen. Zur Speicherung eines Bits werden dabei 100–300 Kristallite eines Durchmessers von 10–12 nm benötigt. Einer weiteren Miniaturisierung mit der heutigen Technik sind jedoch Grenzen gesetzt. Andrei A. Eliseev (Moscow State University, Russland) führte in seinem Vortrag in die Problematik ein und stellte mehrere Ansätze für neue Materialien vor. Wichtig sei, dass die magnetischen Partikel nicht nur größer als die superparamagnetische Grenze sind, sondern auch ein genügend großes ma-

gnetisches Moment aufweisen, um die gespeicherte Information auch bei höheren Temperaturen zu erhalten. Weiterhin sollten sich benachbarte Domänen untereinander nicht beeinflussen. Eine Lösung dieser Probleme könnte eine abstandskontrollierte Oberflächenbelegung mit stark anisotropen Partikeln sein. Eliseevs Ansatz für die Herstellung eines solchen Materials war die Synthese von nanoskaligen Eisendrähten unter Verwendung von mesoporösem Siliciumdioxid oder porösem Aluminiumoxid als Templat.

Mit Reaktionen zwischen Metallen und gasförmigen Nichtmetallhalogeniden bei Temperaturen über 1000 °C, z.B. von Fe mit SiCl_4 zu FeSi ,^[2] beschäftigte sich Michael Binnewies (Universität Hannover) in seinem Vortrag. Interessanterweise bleibt die Form des Ausgangsmaterials während dieser Reaktionen weitgehend erhalten, und es bilden sich je nach Reaktion poröse oder dichte Produkte. Eine potenzielle Anwendung dieser eleganten Umsetzung von Feststoffen mit Gasen wäre die Produktion von Werkstücken aus schwer bearbeitbaren Hartmaterialien.

Yuri Grin (MPI für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) stellte Ergebnisse aus einem gemeinsamen Projekt von Festkörperchemikern und -physikern vor, das sich der Suche nach neuen Tieftemperatur-Thermoelektrika widmet. Im Fokus stehen hier clathratartige Verbindungen, bei denen Selten Erdionen mittlerer Valenz in großen Ga/Ge-Käfigen eingeschlossen sind.

Weitere Vorträge aus dem Gebiet der Clusterverbindungen von Übergangs- und Hauptgruppenelementen kamen von Jürgen Köhler und Martin Jansen (beide MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, Deutschland). J. Köhler präsentierte eine Verbindungs klasse niedervalenter Platinindiumfluoride, die wie im Fall von $\text{Pt}_2\text{In}_{14}\text{Ga}_3\text{O}_8\text{F}_{15}$ neben $[\text{PtIn}_6]^{10+}$ -Clusterionen auch niedervalentes In^+ enthalten.^[3]

Martin Jansen berichtete von der Silberclusterverbindung $\text{Ag}_{13}\text{OsO}_6$, bei der es sich um innenzentrierte $[\text{Ag}_{13}]^{4+}$ -Ikosaeder handelt, die zusammen mit OsO_6^{4-} -Oktaedern gemäß ihrer Schwerpunkte im CsCl-Typ angeordnet sind. Die Ikosaeder sind entlang ihrer zweifachen Achse mit alternierender 90°-Verdrehung verknüpft. So ergibt

[*] T. Sörgel, M. Schulz-Dobrick
Max-Planck-Institut für
Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1
70569 Stuttgart (Deutschland)
E-mail: T.Soergel@fkf.mpg.de
M.SchulzD@fkf.mpg.de

[**] 10th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC) in Sheffield (Großbritannien) vom 29.08.–01.09.2005.

sich ein dreidimensionales Netzwerk aus subvalentem Silber der Oxidationsstufe +13/4. Der Aufbau aus Clustereinheiten lässt sich anhand einer Oberflächenabtastung durch Rasterkraftmikroskopie nachvollziehen, wobei Stufen mit der Höhe eines $[Ag_{13}]^{4+}$ -Clusters gefunden werden.

Die umfassenden Arbeiten von John E. Greedan (McMaster University, Hamilton, Kanada) an $Nd_{1-x}TiO_3$ führten zu bemerkenswerten Resultaten. Im Bereich von $0 \leq x \leq 1/3$ liegt eine nahezu lückenlose, feste Lösung vor. Interessant sind zwei Phasenübergänge bei $x = 0.1$ und $x = 0.2$, an denen man Metall-Isolator-Übergänge beobachtet, während es sich bei $NdTIO_3$ und $Nd_{2/3}TiO_3$ um einen Mott-Hubbard- bzw. Charge-Transfer-Isolator handelt. Das Einführen von Löchern im Leitungsband und das Erreichen einer kritischen Ladungsträgerkonzentration führt zu einem Verlust der Spinnernordnung, und die antiferromagnetische Wechselwirkung geht in eine paramagnetische Nahordnung über.

Im Rahmen der Vortragsreihe zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in der wichtigen Familie der Perowskite berichtete Evgeny V. Antipov (Lomonosov Moscow State University, Russland) unter anderem von Untersuchungen an $PbVO_3$.^[4] Die Struktur enthält eckenverknüpfte VO_5 -Pyramiden, die sich aus VO_6 -Oktaedern wegen einer ungewöhnlich starken tetragonalen Verzerrung ($c/a = 1.23$) ergeben. Zurückzuführen ist dies auf die Bereitschaft des V^{4+} -Ions, eine quadratisch-pyramidale Koordination einzugehen, und die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares am Pb^{2+} -Ion, das aus der Mitte der Elementarzelle auf eine von zwei $[VO_2]$ -Schichten zugrückt ist (Abbildung 1). Die halbleitenden Eigenschaften von $PbVO_3$ lassen sich auf den dadurch entstandenen zweidimensionalen Charakter zurückführen.

Philip Lightfoot (University of St Andrews, Großbritannien) beschäftigte sich mit der Hydrothermalsynthese von neuen Metallfluoriden und -oxidfluoriden mit strukturdirezierenden, organischen Liganden. Ein Ziel bei diesen Materialien ist es, die Polarität der Baueinheiten makroskopisch im Kristall zu erhalten und damit Materialien mit

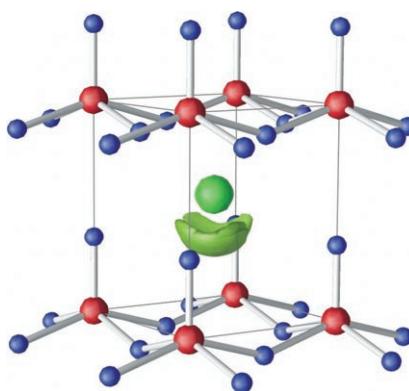


Abbildung 1. Visualisierung der Valenz-ELF in der Umgebung von Pb^{2+} in $PbVO_3$ ($\eta = 0.85$); blau O, rot V, dunkelgrün Pb. Die stereochemische Ausrichtung des freien Elektronenpaares (grün) ist deutlich zu erkennen (zur Verfügung gestellt von E. V. Antipov, Moskau).

SHG-Eigenschaften zu synthetisieren (SHG = second harmonic generation, optische Frequenzverdopplung).

Um eine eher ungewöhnliche Verbindungsklasse, die Metalloxidhydride, ging es im Vortrag von John B. Claridge (University of Liverpool, Großbritannien). Er untersuchte mehrere Zwischenstufen bei der Synthese von $LaSrCoO_3H_{0.7}$, das bis 380 K antiferromagnetische Ordnung aufweist. Er zeigte, dass die magnetischen und elektroni-

schen Eigenschaften durch den Anteil an Oxid- und Hydridionen stark beeinflusst werden.

Oxidsulfide bilden wegen der ganz unterschiedlichen strukturchemischen Anforderungen von O^{2-} - und S^{2-} -Ionen oft Schichtverbindungen, die aus Strukturfragmenten der jeweiligen Oxide und Sulfide aufgebaut sind. Simon J. Clarke (University of Oxford, Großbritannien) konnte zeigen, dass sich die Kupfersulfid-Teilstruktur in einer Serie von Verbindungen $Sr_2MnO_2Cu_{2m-\delta}S_{m+1}$ ($m = 1, 2, 3$) variiert lässt (Abbildung 2). Die Position der Kupferionen ist unterbesetzt, und die CuS_4 -Tetraeder weisen verlängerte Cu-S-Abstände auf, was aus dem Zwang resultiert, sich strukturell den rigiden Sr_2MnO_2 -Schichten anzupassen. Wegen des Kupferdefizits ist Mangan gemischtvalent in den Oxidationsstufen II und III vorhanden, woraus sich interessante magnetische Eigenschaften ergeben. So sind die Verbindungen antiferromagnetisch, während sich die Spins der Mn(III)-Ionen aufeinander folgender Schichten schon bei relativ kleinen Feldern ferromagnetisch anordnen. Das dazu benötigte Feld wird mit zunehmendem m kleiner.

Wolf Bronger (RWTH Aachen) verglich die klassisch bestimmten Volumeninkremente nach W. Biltz und quantenmechanisch berechnete Atom-

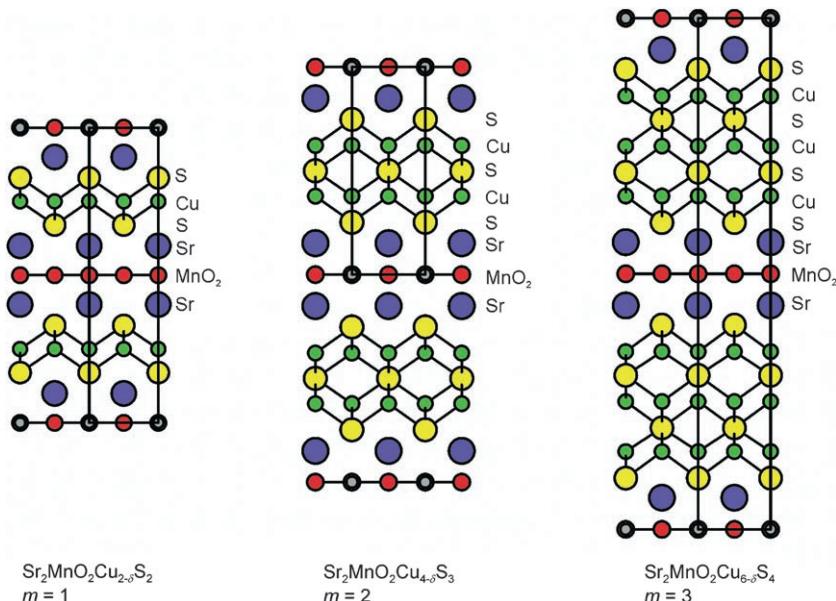


Abbildung 2. Homologe Serie $Sr_2MnO_2Cu_{2m-\delta}S_{m+1}$ mit variabler Kupfersulfid-Schichtdicke ($m = 1, 2, 3$). Die Kupferunterbesetzung spiegelt sich in δ wider. Für alle drei Verbindungen gilt $\delta = 0.5$ (zur Verfügung gestellt von S. J. Clarke, Oxford).

volumina nach R. F. W. Bader oder nach der ELF-Methode (ELF = Elektronenlokalisierungsfunktion) in binären und ternären Metallhydriden. Nach allen drei Konzepten lässt sich der Übergang der Volumenwerte des stark polarisierbaren Hydridions von ionisch aufgebauten Hydriden bis hin zu metallischen Hydriden nachvollziehen.^[5]

Transparente, elektrisch leitende Hauptgruppenmetalloxide finden sich in einer Vielzahl von Anwendungen wieder, wie in Flachbildschirmen, energieeffizienten Fensterbeschichtungen, photovoltaischen Elementen und LEDs. Da sich nicht alle Eigenschaften für die unterschiedlichen Anwendungen in einem Material vereinen lassen, ist die Suche nach neuen TCOs (transparent conducting oxides) und das Verständnis ihrer Eigenschaften von großer aktueller Bedeutung. Entscheidendes Merkmal solcher Verbindungen ist nach Patrick M. Woodward (Ohio State University, Columbus, USA) das Vorliegen eines dispersen, energetisch tief liegenden Leitungsbandes, das von anderen Leitungsbändern separiert ist. Außerdem muss sich eine solche Verbindung so dotieren lassen, dass Ladungsträger in dieses Leitungsband eingeführt werden können, ohne dass sich dies wesentlich auf die Ladungsträgermobilität auswirkt. Strukturmerkmal solcher

Oxide sind kantenverknüpfte Oktaeder, gepaart mit entsprechend hoher, kovalenter Kation-Anion-Wechselwirkung. Woodward fand heraus, dass die physikalischen Eigenschaften dieser Materialien vor allem auf die hochsymmetrische Umgebung von Sauerstoff zurückzuführen sind.^[6]

Im Zuge der Miniaturisierung im GHz-Telekommunikationsbereich sind die Anforderungen an keramische Dielektrika gestiegen. Neben einer hohen relativen Permittivität sind vor allem ein hoher Gütefaktor und eine möglichst geringe Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz die entscheidenden Kriterien. Robert Freer (University of Manchester, Großbritannien) beschäftigte sich in seinem Vortrag mit solchen dielektrischen Keramiken. Er untersuchte anhand mehrerer Systeme, wie die dielektrischen Eigenschaften von den Prozessbedingungen und damit von Korngrößen, Verzwilligungen, Oberflächenphasen oder Punktdefekten abhängen. Das Verständnis dieser Zusammenhänge ist wichtig für die Suche nach verbesserten Materialien.

Gesellschaftlicher Höhepunkt der Konferenz war das Abendessen in der 1832 erbauten und reich dekorierten Cutlers' Hall, in dessen Verlauf sich der Gastgeber Anthony R. West beim Organisationskomitee bedankte und ver-

kündete, dass die elfte ECSSC im französischen Caen stattfinden wird.

Im Laufe der Tagung wurde deutlich, dass sich die Festkörperchemie zu einem spannenden, interdisziplinären Feld entwickelt hat, bei dem die Verzahnung von Chemie, Materialwissenschaften und Physik – in Experiment und Theorie – eine immer wichtigere Rolle spielt.

-
- [1] J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P. A. Midgley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 20–30; J. M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6614–6641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6456–6482.
 - [2] M. Binnewies, A. Meyer, M. Schütte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3801–3803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3688–3690.
 - [3] J. Köhler, J. H. Chang, M. H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2277–2284.
 - [4] R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, A. A. Tsirlin, P. S. Chiznov, D. E. Sklovsky, E. V. Antipov, E. P. Khlybov, V. Pomjakushin, A. M. Balagurov, J. E. Medvedeva, E. E. Kaul, C. Geibel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3267–3273.
 - [5] W. Bronger, R. Kniep, M. Kohout, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 265–271.
 - [6] H. Mizoguchi, P. M. Woodward, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5233–5248.

DOI: 10.1002/ange.200503352