

FORSCHUNGSSCHWERPUNKTE ***RESEARCH HIGHLIGHTS***

Anorganische Chemie <i>Inorganic Chemistry</i>	12
Chemische Metallkunde <i>Chemical Metals Science</i>	18
Festkörperphysik <i>Solid State Physics</i>	24

Anorganische Chemie

Prof. Dr. Rüdiger Kniep

Im Ensemble der Forschungsbereiche unseres Instituts steht der Forschungsbereich Anorganische Chemie für die Entwicklung und Etablierung von Verbindungsklassen und Materialien, bei denen neue chemische und/oder physikalische Eigenschaften zu erwarten sind. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf metall-reichen und intermetallischen Systemen, wobei die Natur der Metall-Metall-Wechselwirkungen mehr und mehr in das Zentrum der Interessen rückt.

Zur theoretischen Behandlung dieser – und auch anderer, eher konventioneller – interatomarer Wechselwirkungen besteht ein gemeinsames Projekt mit dem Forschungsbereich Chemische Metallkunde (*Yuri Grin*), in dem die Volumenchemie in Festkörpern, vor allem aber die sog. ELI-D fortentwickelt und erfolgreich angewendet werden (*Miroslav Kohout und Frank R. Wagner*: s. Beitrag „Theoretical Aspects of Electron Localizability“). Diese Erkenntnisse tragen ganz erheblich zum Verständnis der Bindungssituationen in neuen, zunächst als „ungewöhnlich“ eingestuften Verbindungen bei.

Auf dem Gebiet der intermetallischen Phasen beschäftigt sich *Guido Kreiner* mit Systemen, die selbst in „lediglich binären“ Fällen (wie z. B. in den Systemen Mg-Pd und Mg-Ag) eine erhebliche Komplexität ihrer Kristallstrukturen bei vielfach nur schmalen und eng aufeinander folgenden (nebeneinander liegenden) Existenzbereichen aufweisen (s. Beitrag „Complex Metallic Alloys“). Diese Arbeiten sind eingebunden in das Exzellenz-Netzwerk *Complex Metallic Alloys* (6th Framework Programme Nanosciences-Materials-Processes, EU). Gemeinsam mit dem Forschungsbereich Chemische Metallkunde (*Yuri Grin*) ist *Guido Kreiner* zudem aktiv an der interinstitutionellen Forschungsinitiative der Max-Planck-Gesellschaft zum Thema „The Nature of Laves Phases“ beteiligt (s. Beitrag mit diesem Titel).

Eher zufällig, nämlich auf der Suche nach geeigneten Edukten für die Synthese von phasenreinen, niedervalenten Nitridonickelaten hat *Peter Höhn* die bemerkenswerte intermetallische Verbindung Sr_2Ni_3 entdeckt. Nach allen analytischen und bindungstheoretischen Befunden handelt es sich dabei um ein Subnickelid, in dem das Erdalkalimetall – wie wir früher bereits für Sr_2N , Sr_4N_3 und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{M}_x$ gezeigt haben – nach den einfachen Regeln der Elektronenbilanzierung am besten mit dem Ladungszustand $\text{Sr}^{1.5+}$ zu beschreiben ist (s. Scientific Reports, Max-Planck-Institute for Chemical Physics of Solids, 2001/2002 und 2003 - 2005). Gestützt wird dieses Bild durch die enge Strukturverwandtschaft zwischen Sr_2Ni_3 und Sr_2N sowie über die Rechnungen zur chemischen Bindung (QAIM und ELI-D). Als vereinfachte ionische Grenzformel wird vorgeschlagen: $(\text{Sr}^{1.5+})_2(\text{Ni})_3$ (s. Beitrag „ Sr_2Ni_3 – A Strontium Subnickelide?“).

Gemeinsam mit dem Forschungsbereich Festkörperphysik (*Frank Steglich*) verfolgen wir ein Projekt zu nicht-magnetischen Kondo-Systemen. Dabei stehen Pnictid-Chalkogenide im Vordergrund, die im PbFCl-Strukturtyp (bzw. als Varianten dieses Typs) kristallisieren. Unsere Untersuchungen an $\text{ZrAs}_{1.4}\text{Se}_{0.5}$ (s. Scientific Report, Max-Planck-Institute for Chemical Physics of Solids, 2003 - 2005) haben ergeben, dass diese Verbindungsklasse von Leerstellen in den As-Schichten und Mischbesetzungen As/Se in den benachbarten Anionenschichten dominiert wird. Daraus wird unmittelbar deutlich, dass die Kristallchemie dieser Systeme im Detail bekannt sein muss, um die physikalischen Eigenschaften eindeutig und aussagekräftig interpretieren zu können. Die stoffliche und strukturelle Charakterisierung sollte also an einem Kristallindividuum erfolgen, welches dann auch für die Messungen eingesetzt wird. Dieser Aufgabe haben wir uns mit einer im PbFCl-Typ kristallisierenden ternären Phase des Systems Hf-As-Se gewidmet: Züchtung größerer Einkristalle über Chemischen Transport (*Marcus Schmidt*), analytische Charakterisierung (*Gudrun Auffermann und Ulrich Burkhardt*), Kristallstruktur-

Inorganic Chemistry

Prof. Dr. Rüdiger Kniep

Within the ensemble of research fields at our institute the area Inorganic Chemistry stands for the development and further establishment of new classes of compounds and materials which may meet our mutual demand for novel chemical and/or physical properties. Here, we specifically focus on metal-rich and intermetallic systems, with the nature of metal-metal interactions increasingly moving into the center of interest.

To shed light on these, and also other, rather conventional interatomic interactions from a theoretical point of view a joint project with the research field Chemical Metals Science (*Yuri Grin*) has been commenced within which the volume chemistry in solids—above all, the so-called ELI-D—is further developed and successfully applied (*Miroslav Kohout and Frank R. Wagner*: cf. “Theoretical Aspects of Electron Localizability”). The resulting findings contribute considerably to the understanding of bonding situations in new compounds which are preliminarily graded as “unusual”.

In the field of intermetallic phases, *Guido Kreiner* investigates systems which even in “merely binary” cases (as, e.g., in the Mg-Pd and Mg-Ag systems) exhibit considerable complexity in the crystal structures of their intermediate phases, with often only narrow and closely adjacent ranges of existence (cf. “Complex Metallic Alloys”). This research is incorporated in the network of excellence on the topic of *Complex Metallic Alloys* (6th Framework Program Nanosciences-Materials-Processes, EU). In collaboration with the research field Chemical Metals Science (*Yuri Grin*), *Guido Kreiner* is also actively involved in the inter-institutional research initiative of the Max Planck Society pursuing the topic of “*The Nature of Laves Phases*” (cf. the article of the same title).

In his search for suitable educts for the synthesis of phase-pure, low-valent nitridonickelates, *Peter Höhn* discovered—to some extent unexpectedly—the remarkable intermetallic compound Sr_2Ni_3 .

According to all analytical and theoretical observations on the bonding situation (QTAIM and ELI-D), this compound is a subnickelide. Just as we could previously show for Sr_2N , Sr_4N_3 and $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{M}_x$, the alkaline earth metal is in this case best described (following the simple rules of electron balancing) by a valence state of $\text{Sr}^{1.5+}$ (cf. Scientific Reports, Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, 2001/2002 and 2003 - 2005). This picture is also supported by the close structural relationship between Sr_2Ni_3 and Sr_2N . A simplified ionic formula for this intermetallic compound is then given by: $(\text{Sr}^{1.5+})_2(\text{Ni})_3$ (cf. “ Sr_2Ni_3 – A Strontium Subnickelide?”).

In accord with the research field Solid State Physics (*Frank Steglich*), we are pursuing a project on non-magnetic Kondo systems. Thereby, pnictide-chalkogenides that crystallize in the PbFCl structure type (or as variants of that type) are at the focus of attention. Our studies on $\text{ZrAs}_{1.4}\text{Se}_{0.5}$ (cf. Scientific Report, Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, 2003 - 2005) have shown that this class of compounds is dominated by vacancies in the As layers and by mixed occupancies As/Se in the adjacent layers of anions. This instantaneously calls for a detailed understanding of the crystal chemistry of these systems if the physical properties are to be interpreted unambiguously and meaningfully. Therefore, an individual crystal should be perfectly characterized chemically and structurally, and subsequently be used for measuring its physical properties. To this end, we have devoted our efforts to a ternary phase of the system Hf-As-Se crystallizing in the PbFCl type including growth of larger single crystals via chemical transport (*Marcus Schmidt*), chemical characterization (*Gudrun Auffermann and Ulrich Burkhardt*), crystal-structure determinations (*Rainer Niewa*, TU Munich) and measurement of the physical properties (*Tomasz Cichorek*, Max Planck Partner Group, Wrocław). The findings of these studies are presented in the article on “Crystal Chemistry and Physical Properties of the Non-Magnetic Kondo-Compound $\text{HfAs}_{1.7}\text{Se}_{0.2}$ ”.

tersuchungen (*Rainer Niewa*, TU München), Messung der physikalischen Eigenschaften (*Tomasz Cichorek*, Max-Planck-Partnergruppe, Wrocław). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen schildert der Beitrag „Crystal Chemistry and Physical Properties of the Non-Magnetic Kondo-Compound $\text{HfAs}_{1.7}\text{Se}_{0.2}$ “.

Möglichkeiten zur Modifizierung intermetallischer Systeme und zur Stabilisierung niederer Valenzzustände von Übergangsmetallen (*TE*) verfolgen wir mit unseren Untersuchungen zur Verbindungsbildung in den Systemen *EA-TE-N(C)* und *RE-TE-C* (s. auch Scientific Reports, Max-Planck-Institute for Chemical Physics of Solids, 2001/2002 und 2003 - 2005). In den von *Peter Höhn* bearbeiteten Stickstoff enthaltenden Systemen standen im Berichtszeitraum Nitridocobaltate und -nickelate im Vordergrund: Mit der Kristallstruktur von $\text{Ba}_9\text{Ca}[\text{Co}_2\text{N}_3]_3$ wurde eine komplexe Defektvariante der Perowskit-Struktur gefunden: $\text{Ba}_9(\text{CaCo}_6\Box_2)(\text{N}_9\Box_{18})$. Weiterhin werden in den untersuchten Systemen bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohlenstoff auch Nitridometallat-Carbodiimide gebildet, in denen $[\text{TEN}_2]^{5-}$ Hanteln und $[\text{CN}_2]^{2-}$ Ionen vorliegen. Diese können sowohl in geordneter Weise verteilt sein, als auch gemeinsame Positionen im Sinne von Substitution besetzen (s. Beitrag „Low-Valency Nitridocobaltates of Alkaline-Earth Elements and Related Compounds“). Bei den von *Enkhtsetseg Dashjav* und *Guido Kreiner* untersuchten ternären Carbiden haben sich Verbindungen aus den Fe-Systemen als besonders interessant erwiesen, da sie z. T. Polyanionen enthalten, wie sie auch von Nitridometallaten bekannt sind. Als weitere Besonderheit treten polyanionische Verbände auf, in welche planare Eisencluster integriert sind (s. Beitrag „New Structural Elements in Ternary Carbides“). Die untersuchten Ferrate enthalten ausnahmslos ein- und zweiatomige Kohlenstoffliganden nebeneinander. Es lag daher nahe, zusammen mit *Frank R. Wagner* die C_2 -Einheiten einer genaueren bindungstheoretischen Analyse zu unterziehen, um Möglichkeiten der Ladungszuordnung zu identifizieren (s. Beitrag „Concerning Carbo Compounds: On the Nature of C_2 Units“). Die Untersuchungen an Carboferraten sind nicht zuletzt auch unter dem Gesichtspunkt der Verdünnung/Fragmentierung der Eisen-Elementstruktur zu sehen. Schematisch: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-C} \rightarrow \text{RE-Fe-C}$.

Ein schon länger verfolgtes Ziel im Forschungsbereich Anorganische Chemie besteht darin, Seltenerd-Verbindungen zu synthetisieren, in denen Seltenerd-Kationen durch komplexe Anionen unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung mit „gezielter“ Verteilung in einer Kristallstruktur angeordnet werden können. Hierfür erschien uns die in letzter Zeit von *Stefan Hoffmann* fortentwickelte Verbindungsklasse der Borophosphate geeignet (s. Scientific Reports, Max-Planck-Institute for Chemical Physics of Solids, 2001/2002 und 2003 - 2005). Da alle bisherigen Versuche, Seltenerd-Borophosphate zu synthetisieren, zu wenig erfolgversprechenden Ergebnissen führten, haben wir uns entschieden, den Zugang zu einer weiteren Verbindungsklasse zu suchen. Bei diesen Überlegungen stießen wir auf die Gruppe der unterschiedlich ausgedehnte komplexe Anionenverbände aufbauenden Thio- und Selenoborate, die bisher allerdings – abgesehen von einer Ausnahme: EuB_2S_4 – ausschließlich von Nicht-Seltenerd-Kationen gebildet wird. *Jens Hunger* hat nun präparative Möglichkeiten aufgezeigt, welche die Synthese von phasenreinen Seltenerdthioboraten erlauben. Ein entscheidender Punkt in diesem Zusammenhang bestand in der Auffindung geeigneter Container-Materialien (Reaktivität, Passivierung, Druckstabilität). Erste Strukturbestimmungen von $\text{Nd}[\text{BS}_3]$ ($\text{Pr}[\text{BS}_3]$) sowie $\text{Lu}_6\text{B}_{3.33}\text{S}_{14}$ waren bereits erfolgreich (s. Beitrag „Towards Rare Earth (*RE*) Thio- and Selenoborates“).

Schließlich soll hier noch über zwei längerfristige Projekte berichtet werden, welche von der generellen Zielsetzung unseres Instituts weiter entfernt und den Prinzipien der Biomineralisation/biomimetischen Mineralisation gewidmet sind (s. Scientific Reports, Max-Planck-Institute for Chemical Physics of Solids, 2001/2002 und 2003 - 2005). Auch hier hat sich gezeigt, dass die Unterstützung der experimentellen Arbeiten durch *in silico* Beiträge von Seiten der „Theorie“ von essentieller Bedeutung ist. *Dirk Zahn* beschäftigt sich in unserem Institut mit atomistischen Simulationen komplexer Vorgänge aus den Bereichen Musterbildung, Selbstorganisation und Nukleation (s. Beitrag „From Ions in Solution to Nanocrystals and Composite Materials: Insights from Atomistic Simulations“). Seine Beiträge zum Projekt Morphogenese und Struktur von Apatit-Gelatine Nanokompositen (in biogenen Systemen z. B. als Kno-

In our research on the formation of intermediate phases in the systems *EA-TE-N(C)* and *RE-TE-C* (cf. Scientific Reports, Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, 2001/2002 and 2003 - 2005), we are pursuing possibilities of modifying intermetallic systems and of stabilizing low-valence states of transition metals (TE). In the nitrogen-containing systems investigated by *Peter Höhn*, nitridocobaltates and nitridonickelates have been at the focus of attention during the period under review: Based on the crystal structure of $\text{Ba}_9\text{Ca}[\text{Co}_2\text{N}_3]_3$, a complex defect variant of the perovskite type structure was found: $\text{Ba}_9(\text{CaCo}_6\Box_2)(\text{N}_9\Box_{18})$. Furthermore, in the concurrent presence of carbon, also nitridometallate-carbodiimides are formed in which $[\text{TEN}_2]^{5-}$ dumbbells and $[\text{CN}_2]^{2-}$ ions are present. These complex anions may both be distributed in an ordered arrangement or may occupy common positions in the sense of substitution (cf. “Low-Valency Nitridocobaltates of Alkaline-Earth Elements and Related Compounds”). In the ternary carbides investigated by *Enkhtsetseg Dashjav* and *Guido Kreiner*, intermediate phases of the Fe systems have proven to be of special interest, for they partly contain polyanions which are also known from nitridometalates. As another special feature, polyanionic structures occur in which planar iron clusters are integrated (cf. “New Structural Elements in Ternary Carbides”). The investigated ferrates contain, without any exception, mono- and bi-nuclear carbon ligands side by side. This prompted us, jointly with *Frank R. Wagner*, to study the chemical bonding situation of the C_2 units more closely in order to identify possibilities of a classification scheme with respect to ionic charges (cf. “Concerning Carbo Compounds: On the Nature of C_2 Units”). The investigations of carboferrates are, last but not least, also to be considered under the aspect of dilution/fragmentation of the element structure of iron; schematically: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-C} \rightarrow \text{RE-Fe-C}$.

A long-standing project in the research field Inorganic Chemistry consists in attempting the preparation of rare-earth compounds in which rare-earth cations can be arranged in a controlled fashion. Here, the cation distribution shall be manipulated by the use of complex anions of variable form and size. For this purpose, the family of borophosphates appeared to be suitable a class that has re-

cently been developed further by *Stefan Hoffmann* (cf. Scientific Reports, Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, 2001/2002 und 2003 - 2005). However, all our previous attempts to synthesize rare-earth borophosphates have met with rather limited success. Consequently, we decided to approach this issue via another class of compounds. Our quest led us to the group of thio- and selenoborates. These borates form diversely extended arrangements of complex anions. So far, however, they have exclusively been formed with non-rare-earth cations (the only exception being EuB_2S_4). *Jens Hunger* has now developed preparative routes that permit the synthesis of phase-pure rare-earth thioborates. A crucial point in this advancement pertains to the usage of suitable container materials. First preparations and structure determinations of $\text{Nd}[\text{BS}_3]$ ($\text{Pr}[\text{BS}_3]$) as well as $\text{Lu}_6\text{B}_{3.33}\text{S}_{14}$ have already been successful (cf. “Towards Rare Earth (*RE*) Thio- and Selenoborates”).

Finally, two more long-term projects shall be mentioned here, which, being devoted to the principles of biomineralization/biomimetic mineralization, slightly deviate from our institute’s general objectives (cf. Scientific Reports, Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, 2001/2002 and 2003 - 2005). Here, again, significant support of our experimental work comes from *in silico* contributions. At our institute, *Dirk Zahn* performs atomistic simulations of complex processes ranging from nucleation- via self-organization- to pattern-formation processes (cf. “From Ions in Solution to Nanocrystals and Composite Materials: Insights from Atomistic Simulations”). His contributions to the project morphogenesis and structure of apatite-gelatine nanocomposites (in biogenic systems present as bone and teeth, for example) have resulted in substantial knowledge on, *inter alia*, the nucleation of apatite motifs at/in triple helical protein molecules. This, in turn, enabled *Paul Simon* and *Wilder Carrillo-Cabrera*, by applying TEM methods, to develop a non-classical crystallization mechanism for the formation of mesoscopic composite seeds. The complexity of this nanocomposite system is additionally enlarged by the fact that a mesoscopic fibril pattern is integrated. It develops on the basis of an intrinsic electric dipole field, and obviously increases the electric field in the direction of the subsequent fractal growth process. Jointly with *Jürgen Brickmann*

chen und Zähne) haben u. a. wesentliche Erkenntnisse zur Nukleation von Apatit-Motiven an tripelhelicalen Proteinmolekülen erbracht. Hiervon ausgehend konnten dann *Paul Simon und Wilder Carrillo-Cabrera* mit TEM-Methoden den nichtklassischen Kristallisationsmechanismus zum mesoskopischen Keim entwickeln. Die Komplexität dieses Nanokomposit-Systems wird zudem dadurch erhöht, dass ein mesoskopisches Fibrillenmuster integriert wird. Dieses entwickelt sich auf der Basis eines intrinsischen elektrischen Dipolfeldes und verstärkt offensichtlich die elektrischen Felder in Richtung auf den nachfolgenden fraktalen Wachstumsprozess. Zusammen mit *Jürgen Brickmann* (TU Darmstadt) ist uns kürzlich die Simulation der Entwicklung des Fibrillenmusters in den Anfangsstadien der Morphogenese gelungen. Die Übereinstimmung der Simulationen mit TEM Aufnahmen ist exzellent, so dass zu erwarten ist, dass auch der sich anschließende fraktale Wachstumsmechanismus der Apatit-Gelatine-Nanokomposite in absehbarer Zeit besser zu verstehen ist. Diese neueren Ergebnisse sind zusammengefasst im Beitrag „Apatit-Gelatine-Nanocomposite-Superstructures: New Insights into a Biomimetic System of High Complexity“. Aus den experimentellen Arbeiten an Apatit-Gelatine-Nanokompositen hat sich ein weiteres (neues)

Projekt entwickelt, das auf biomimetische Otoconien (sog. Ohrenstaub; Teil des Sensorapparats für lineare Beschleunigungen im Innenohr) ausgerichtet ist. Die im engen Vergleich mit biogenen (auch menschlichen) Otoconien durchgeführten Untersuchungen lassen erwarten, dass über die biomimetischen Spezies Kenntnisse zur Funktion dieser „Steinchen“ zu erhalten sind. Der Stand der Kenntnis ist zusammengefasst im Beitrag „Biomimetic Morphogenesis and Structure of Calcite Statoliths (Otoconia): An Approach towards Deeper Understanding of a Bio-Sensor and its Function“. Ein weiteres, derzeit in Entwicklung befindliches Projekt zur Biomineralisation ist auf die Formentwicklung von Calciumoxalat-Hydraten (in biogenen Systemen z. B. als Blasen- und Gallensteine) ausgerichtet. Dieses Projekt ist eingebunden in die International Max Planck Research School (*Dynamical Processes in Atoms, Molecules and Solids*) in Dresden.

Alle in unserem Institut laufenden Projekte benötigen die qualifizierte Unterstützung durch eine ausgefeilte Chemische Analytik. Ausbau und Entwicklung der Kompetenzgruppe Analytik (Leitung: *Gudrun Auffermann*) werden durch den Forschungsbereich Anorganische Chemie begleitet.

(TU Darmstadt), we have recently succeeded in simulating the development of the fibril pattern at the initial stage of the morphogenesis. The achieved agreement of these simulations with TEM images is superb and hence, high expectations are raised to soon better understand the subsequent fractal growth mechanism of the apatite-gelatine nanocomposite, too. These very recent findings are summarized in the article on “Apatite-Gelatine Nanocomposite-Superstructures: New Insights into a Biomimetic System of High Complexity”. Another (new) project has evolved from the experimental work on apatite-gelatine nanocomposites within which biomimetic (calcite) otoconia (so-called ear dust; part of the sensory system in the inner ear of mammals responding to linear accelerations) are investigated in more detail. From studies performed in close comparison with biogenic (also human) otoconia we expect, by means of the biomimetic species, to gain insight

into the functionality of these “tiny stones”. The current state of this research is summarized in the article “Biomimetic Morphogenesis and Structure of Calcite Statoliths (Otoconia): An Approach towards Deeper Understanding of a Bio-Sensor and its Function”. An additional project on biomineralization, which is currently being developed, is focused on the shape development of calciumoxalate hydrates (in biogenic systems present as bladder calculus and gallstone, for example). This project is an integral part of the International Max Planck Research School (*Dynamical Processes in Atoms, Molecules and Solids*) in Dresden.

All the various projects being investigated at our institute require and rely on the qualified support of elaborate Chemical Analytics. Expansion and development of the competence group Analytics (headed by *Gudrun Auffermann*) are accompanied by the research field Inorganic Chemistry.

Chemische Metallkunde

Prof. Juri Grin

Als ein Teil des Gebiets *Chemische Physik fester Stoffe* hat sich der Forschungsbereich (FB) *Chemische Metallkunde* gemeinsam mit den Kompetenzgruppen *Struktur* und *Metallographie* neben der *Anorganischen Chemie* (Rüdiger Kniep) und der *Festkörperphysik* (Frank Steglich) auf die Darstellung von neuen intermetallischen Phasen, das Verständnis ihrer Kristallstrukturen, des chemischen und physikalischen Verhaltens, sowie auf die Entwicklung von dazu benötigten experimentellen und theoretischen Werkzeugen und Methoden konzentriert.

Die Präparation von intermetallischen Phasen erfolgt normalerweise aus den Komponenten über die Schmelze oder über langzeitige Festkörperreaktionen. Beide Wege führen meist zu thermodynamisch stabilen Produkten. Metastabile Phasen werden hauptsächlich durch rasches Abkühlen einer Schmelze synthetisiert. Jetzt wurde eine neuartige Präparationsroute für intermetallische Verbindungen auf Basis der heterophasen Oxidation (gas-fest) bei niedrigen Temperaturen entwickelt. Diese Synthesemethode eröffnet insbesondere den Weg zur Darstellung von metastabilen Phasen, die auf traditionelle Weise bisher nicht zugänglich waren. Im Bereich intermetallischer Clathrate wird es damit möglich, graduell aufgefüllte Netzwerke darzustellen und damit elektronische Transporteigenschaften weitgehend zu kontrollieren. Des Weiteren wird der Weg zu neuen Elementmodifikationen mit Kristallstrukturen reduzierter Dichte eröffnet (M. Baitinger, B. Böhme, I. Veremchuk, R. Ramlau, H. Borrmann, U. Burkhardt, W. Schnelle, siehe Beitrag *Intermetallic Clathrates Revisited*).

Die Anwendung hoher Drücke zur chemischen Präparationen wurde weiterentwickelt und erschloss eine große Gruppe von neuen Verbindungen und Elementmodifikationen mit komplexen 3D-Netzwerken aus Silizium und Germanium (U. Schwarz, U. Burkhardt, K. Meier, C. J. Müller, W. Schnelle, A. Wosylus, siehe Beitrag *New Silicon and Germanium Frameworks by High-Pressure Synthesis*).

Die konsequente Anwendung von Gas-Transport-Techniken ermöglichte eingehende Untersuchungen an nicht-magnetischen Kondo-Systemen, wie $\text{HfAs}_{1.7}\text{Se}_{0.2}$ (M. Schmidt in Kooperation mit den Forschungsbereichen *Anorganische Chemie* und *Festkörperphysik* sowie der MPG-Partnergruppe am ITNiBS PAN in Wrocław, Polen) oder Europiumpniktaten EuPnO_4 mit komplexen Anionen (S. Golms, R. Cardoso Gil, A. Ormeci, M. Schmidt, W. Schnelle in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. R. Pöttgen an der Universität Münster). Präzise Festkörperpräparationen erlaubten es, die Einstellung von elektronischen Eigenschaften in metallreichen Boriden und neuen Supraleitern zu realisieren, u. a. in EuPd_3B_x (A. Leithe-Jasper, H. Rosner, R. Gumeniuk, U. Burkhardt, W. Schnelle, W. Carrillo-Cabrera, G. Auffermann, M. Schmitt, Yu. Prots, I. Veremchuk, siehe Beitrag *Tuning the Electron Properties of Metal-Rich Borides*, ein Kooperationsprojekt mit dem Forschungsbereich *Anorganische Chemie*) und $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ (siehe Beitrag *Magnetic, Structural and Superconducting Properties of the Layered AFe_2As_2 Series of Compounds*, ein gemeinsames Projekt von allen drei Forschungsbereichen).

Durch gezielte Anwendung von Festkörperreaktionen gelang die Synthese von unterschiedlichen Gruppen intermetallischer Phasen mit höchst interessanten physikalischen Eigenschaften. So wurde zum ersten Mal ein neuer Zweig der Skutterudit-Familie – Verbindungen $\text{REPt}_4\text{Ge}_{12}$ – dargestellt (RE – Seltenerd-Metall). Diese Materialien weisen supraleitende Eigenschaften auf, die im Falle von $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$ durch die Anwesenheit eines paramagnetischen RE-Kations nicht zerstört wird. Das Projekt *Chemistry and Physics of Filled Skutterudites* ist ein weiteres gemeinsames Forschungsvorhaben aller drei Forschungsbereiche (W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, H. Rosner, R. Gumeniuk, M. Nicklas, M. Baenitz, H. Borrmann, U. Burkhardt, R. Sarkar). Durch Bandstrukturberechnungen wurde im Rahmen dieses Vorhabens die elektronische Struktur detailliert untersucht. Die Richtigkeit der Analyse des elektronischen Aufbaus und seines Einflusses auf die Supraleitung wurde

Chemical Metals Science

Prof. Yuri Grin

The research field *Chemical Metals Science* forms one part within the general direction of research on *Chemical Physics of Solids*, along with the fields *Inorganic Chemistry* (Rüdiger Kniep) and *Solid State Physics* (Frank Steglich). It focussed, together with the competence groups *Structure* and *Metallography*, its efforts on the preparation of new intermetallic phases, the understanding of their crystal structures, their chemical and physical behavior, as well as on the development of the necessary experimental and theoretical methods and tools.

Typically, the preparation of intermetallic phases is performed by melting of the components or by long-time solid state reactions. Both ways lead to thermodynamically stable products in most cases. Metastable phases are mainly produced by fast cooling of melts. A novel preparation route was developed on the basis of heterophase oxidation (gas-solid) at reduced temperatures. This synthetic approach opens up a route specifically to metastable phases which could not be synthesized before. With respect to the intermetallic clathrates it enables the production of partially filled networks and, therefore, the control of electronic transport properties. In addition, the preparation of elemental modifications with crystal structures of reduced density becomes feasible (M. Baitinger, B. Böhme, I. Veremchuk, R. Ramlau, H. Borrmann, U. Burkhardt, W. Schnelle, see contribution *Intermetallic Clathrates Revisited*).

The application of elevated pressures for chemical preparations was further developed and yielded access to a large number of new compounds and elemental modifications with complex 3D networks of silicon and germanium (U. Schwarz, U. Burkhardt, K. Meier, C. J. Müller, W. Schnelle, A. Wosylus, see contribution *New Silicon and Germanium Frameworks by High-Pressure Synthesis*). The systematic application of gas-transport techniques enabled detailed investigations of non-magnetic Kondo systems such as $\text{HfAs}_{1.7}\text{Se}_{0.2}$ (M. Schmidt in cooperation with the Research fields *Inorganic Chemistry* and *Solid State Physics* together with the MPG partner group at ITNiBS

PAN in Wrocław, Poland) or europium pnictates EuPnO_4 with complex anions (S. Golms, R. Cardoso Gil, A. Ormeci, M. Schmidt, W. Schnelle in cooperation with Prof. R. Pöttgen's group at the University of Münster).

Precise control of solid state reactions allowed for fine-tuning of the electronic properties in metal-rich borides, e. g., EuPd_3B_x (A. Leithe-Jasper, H. Rosner, R. Gumeniuk, U. Burkhardt, W. Schnelle, W. Carrillo-Cabrera, G. Auffermann, M. Schmitt, Yu. Prots, I. Veremchuk, see contribution *Tuning the Electron Properties of Metal-Rich Borides*, a cooperative project with the Research field *Inorganic Chemistry*), or in new superconductors such as $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ (see contribution *Magnetic, Structural and Superconducting Properties of the Layered AFe_2As_2 Series of Compounds*, a joint project of all three research fields).

Selective application of solid state reactions enabled the synthesis of several groups of intermetallic phases with highly interesting physical properties. Employing this technique, a new branch of the filled-skutterudite family – $\text{REPt}_4\text{Ge}_{12}$ compounds – was prepared (RE – rare earth metal) for the first time. These materials show superconductivity, which in case of $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$ is not destroyed by the paramagnetic RE cation. All three research fields participate in the project *Chemistry and Physics of Filled Skutterudites* (W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, H. Rosner, R. Gumeniuk, M. Nicklas, M. Baenitz, H. Borrmann, U. Burkhardt, R. Sarkar). The electronic structure of these compounds was investigated by means of band structure calculations. The predictions made on the basis of the computed electronic structure and its influence on the superconducting properties were experimentally confirmed by increasing the transition temperature via gold substitution in $\text{BaPt}_{1-x}\text{Au}_x\text{Ge}_{12}$.

A further example of a successful combination of band structure calculations with efficient chemical preparation methods represent the investigations on the complex interplay of magnetic, spin and structural grades of freedom in low-dimensional spin $\frac{1}{2}$ systems of oxo and fluoro compounds (H.

durch Erhöhung der Sprungtemperatur bei Gold-Substitution in $\text{BaPt}_{1-x}\text{Au}_x\text{Ge}_{12}$ eindrucksvoll experimentell bestätigt.

Ein weiteres Beispiel einer erfolgreichen Kombination von Bandstrukturberechnungen mit effizienter Synthese stellt die Untersuchung des komplexen Wechselspiels zwischen magnetischen, Spin- und Gitterfreiheitsgraden in niederdimensionalen Spin-1/2-Systemen dar, die am Beispiel von Oxo- und Fluoro-Verbindungen durchgeführt wurde (H. Rosner, M. Schmitt, O. Janson, A. Tsirlin, D. Kasinathan, S. Golms, M. Schmidt, W. Schnelle, siehe Beitrag *Competing Interactions in Low-Dimensional Spin 1/2 Systems*, eine Zusammenarbeit mit der Emmy-Noether-DFG-Forschergruppe von H. Rosner).

Weitere Beiträge wurden zum Verständnis druck- und temperaturinduzierter Phasenumwandlungen geleistet. Insbesondere für III-V-Verbindungen wurden neue Transformationswege mit eigenen charakteristischen Nukleations- und Wachstumsmerkmalen gefunden (S. Leoni, S. Boulfelfel, L. Craco, U. Schwarz, siehe Beitrag *Advancements in the Understanding of Pressure and temperature induced Phase Transitions in Solids*).

Ein zentrales Forschungsthema ist die Untersuchung der chemischen Bindung in intermetallischen Verbindungen. Die hierfür notwendigen quantenchemischen Werkzeuge wurden auf Basis des Konzeptes der Elektronenlokalisierbarkeit entwickelt. Durch die Anwendung der so genannten ω -eingeschränkten Raumaufteilung ist es gelungen, verschiedene Maßgrößen für die Elektronenlokalisierbarkeit einzuführen, die ausnahmslos auf der elektronischen Paar-Dichte basieren. Die physikalische Transparenz dieser Varianten des Elektronen-Lokalisierbarkeit-Indikators (ELI) ermöglichte die Entwicklung neuer Werkzeuge zur Untersuchung von speziellen topologischen Eigenschaften von ELI, die für bestimmte Bindungsszenarien charakteristisch sind. Gemeinsam mit dem Kern der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) von R. F. Bader spielen die neuen Werkzeuge eine entscheidende Rolle in der Analyse der chemischen Bindung (M. Kohout, F. R. Wagner, A. I. Baranov, C. Bergner, V. Bezugly, K. Wagner, siehe Beitrag *Theoretical Aspects of Electron Localizability*, gemeinsames Projekt mit dem Forschungsbereich *Anorganische Chemie*).

Durch die systematische Anwendung des neu entwickelten Instrumentariums gelangen essentielle Fortschritte im Verständnis einiger Gruppen intermetallischer Verbindungen. So wurde gezeigt, dass das Basismotiv der Kristallstrukturen von Laves-Phasen hauptsächlich durch Ladungstransfer erzeugt wird (siehe Beitrag *The Nature of Laves Phases*, eine interinstitutionelle MPG-Forschungsinitiative gemeinsam mit dem MPI für Festkörperforschung und dem MPI für Metallforschung in Stuttgart und dem MPI für Eisenforschung in Düsseldorf).

Für die traditionell in der Literatur als Schichtstrukturen beschriebenen Vertreter der Strukturtypen YCrB_4 und Y_2ReB_6 wurden kovalente Zwischenschicht-Bindungen gefunden. Zusätzliche gerichtete Wechselwirkungen zwischen Europium und den Liganden in EuRh_2Ga_8 konnten visualisiert werden. Schließlich wurde die Bildung von isolierten dreiatomigen Gruppen Co-Al-Co in der Kristallstruktur von $\text{o-Co}_4\text{Al}_{13}$, einem Vertreter der Approximant-Strukturen für dekadonale Quasikristalle, durch die Bindungsanalyse mit ELI-D festgestellt. In Kombination mit einer Kristallstrukturbestimmung aus hochaufgelösten Röntgenbeugungsdaten ändern diese Befunde grundsätzlich das Verständnis von allen drei Verbindungsgruppen von Schichtstrukturen hin zu Netzwerkstrukturen. Die Ergebnisse der Bindungsanalyse stehen in Einklang mit experimentellen Resultaten aus verschiedenen Eigenschaftsmessungen (M. Kohout, H. Borrmann, U. Burkhardt, R. Cardoso Gil, F. Haarmann, P. Jeglič, A. Leithe-Jasper, T. Mori, Yu. Prots, W. Schnelle, M. Schmidt, O. Sichevich, I. Veremchuk, F. R. Wagner, siehe Beitrag *Shift of Paradigms in Understanding of Intermetallic Compounds by Analysis of Chemical Bonding within the Electron Localizability Approach*).

Durch die systematische Verwendung von kristallographischen Daten zum Zwecke der Analyse der chemischen Bindung oder zur Interpretation von physikalischen Eigenschaften sind die Ansprüche an die Aussagekraft der Strukturinformation stark gewachsen und die ‚normale‘ Qualität der Diffraktionsdaten reicht dafür nicht mehr aus. Um die Präzision der Kristallstrukturbestimmungen zu erhöhen, wurden in der Kompetenzgruppe Struktur systematische Arbeiten zur Entwicklung von Röntgenoptiken durchgeführt (H. Borrmann, siehe Beitrag *New Optical Devices for X-Rays*).

Rosner, M. Schmitt, O. Janson, A. Tsirlin, D. Kasinathan, S. Golms, M. Schmidt, W. Schnelle, see contribution *Competing Interactions in Low-Dimensional Spin 1/2 Systems*, a cooperation with the DFG Emmy-Nöther research group of H. Rosner).

Further contributions were made to the understanding of pressure- and temperature-induced phase transformations. Especially for the III-V compounds new transformation ways were found which are characterized by nucleation and growth steps (S. Leoni, S. Boulfefel, L. Craco, U. Schwarz, see contribution *Advancements in the Understanding of Pressure and Temperature Induced Phase Transitions in Solids*).

Investigations on the chemical bonding in intermetallic compounds are one of the key topics of our research. The necessary quantum chemical tools were developed on the basis of the electron localizability approach. By use of the so-called ω -restricted space partitioning different measures for the electron localizability were introduced, all of them based on the electron pair density. The physical transparency of these variations of the electron localizability indicator (ELI) enabled the development of new tools for studying special topological features of ELI which are characteristic for distinct bonding situations. In combination with the basic techniques of Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) by R. F. Bader the new tools are playing a central role in the analysis of chemical bonding (M. Kohout, F. R. Wagner, A. I. Baranov, C. Bergner, V. Bezugly, K. Wagner, see contribution *Theoretical Aspects of Electron Localizability*, a joint project with the research field *Inorganic Chemistry*).

Essential progress was achieved in the understanding of several groups of intermetallic compounds by the systematic application of the newly developed quantum chemical tools. In particular, it was shown that the basic motif of the crystal structures of Laves Phases is mainly formed by charge transfer (see contribution *The Nature of Laves Phases*, an inter-institutional MPG research initiative conducted in collaboration with the MPI für Festkörperforschung, the MPI für Metallforschung in Stuttgart and the MPI für Eisenforschung in Düsseldorf).

The representatives of the structure types $YCrB_4$ and Y_2ReB_6 were traditionally described in the literature as layer structures. By means of ELI, direct covalent interactions between the layers

were detected. In case of $EuRh_2Ga_8$, additional interactions between europium and its ligands could be visualized. And, finally, the formation of isolated, three-atomic groups Co-Al-Co was discovered by means of ELI in the crystal structure of $o-Co_4Al_{13}$. This compound is usually considered as an approximant to the decagonal quasicrystals. In combination with the crystal structure determination from high-resolution X-ray diffraction data, these findings changed completely the understanding of all three classes of compounds away from layered structures towards frameworks. Such an interpretation of chemical bonding is in agreement with the results of experimental studies on different properties (M. Kohout, H. Borrmann, U. Burkhardt, R. Cardoso Gil, F. Haarmann, P. Jeglič, A. Leithe-Jasper, T. Mori, Yu. Prots, W. Schnelle, M. Schmidt, O. Sichevich, I. Veremchuk, F. R. Wagner, see contribution *Shift of Paradigms in Understanding of Intermetallic Compounds by Analysis of Chemical Bonding within the Electron Localizability Approach*).

As a result of the systematic use of crystallographic data for the analysis of chemical bonding as well as for the interpretation of physical properties, there are continuously rising demands regarding the explanatory power of the structure information. The 'ordinary' quality of the diffraction data doesn't meet the expectations and requirements anymore. In an effort to increase the precision of the crystal structure determinations, systematic work was performed on the development of the X-ray optics (H. Borrmann, see contribution *New Optical Devices for X-Rays*).

NMR spectroscopy is an essential instrument for studying local phenomena within crystal structures. Especially intermetallic compounds often exhibit deviations from the periodic structure patterns. By means of enhanced NMR tools in combination with band structure calculations the results of the bonding analysis were confirmed impressively in several intermetallic compounds (F. Haarmann, T. Göbel, P. Jeglič, K. Koch, O. Pecher, H. Rosner, see contribution *Quadrupole Coupling – the Key to NMR Spectroscopy of Intermetallic Compounds*).

The improved understanding of the chemical bonding in intermetallic compounds offered new opportunities for their applications. A new route to catalyze the hydrogenation of acetylene to ethylene was discovered in cooperation with the Prof.

Die NMR-Spektroskopie ist ein wesentliches Instrument zur Erforschung der lokalen Phänomene in Kristallstrukturen. Insbesondere intermetallische Verbindungen weisen oft lokale Abweichungen vom periodischen Strukturmuster auf. Mit Hilfe weiterentwickelter NMR-Werkzeuge in Kombination mit Bandstrukturrechnungen wurden insbesondere Ergebnisse von Analysen der chemischen Bindung in vielen Fällen überzeugend bestätigt (F. Haarmann, T. Göbel, P. Jeglič, K. Koch, O. Pecher, H. Rosner, siehe Beitrag *Quadrupole Coupling – the Key to NMR Spectroscopy of Intermetallic Compounds*).

Das verbesserte Verständnis der chemischen Bindung in intermetallischen Verbindungen eröffnete mindestens ein wichtiges neues Anwendungsfeld für diese Substanzen. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. R. Schlögl am Fritz-Haber-Institut der MPG in Berlin wurde ein neuer Weg zur Darstellung von Katalysatoren für die Hydrierung von Acetylen zu Ethylen gefunden.

Stabile Verbindungen mit geordneten Kristallstrukturen im System Ga-Pd erwiesen sich als neuartige Katalysatoren für diesen Prozess. Im Vergleich mit den traditionellen katalytischen Materialien zeigen die Verbindungen Pd₂Ga, PdGa und Pd₃Ga₇ wesentlich höhere Umsätze und eine bessere Langzeitstabilität (M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, siehe Beitrag *Pd-Ga Intermetallic Compounds – A New Approach to Heterogeneous Hydrogenation Catalysis*).

Wesentliche Beiträge zum strukturellen Aufbau, und zur chemischen Bindung komplexer intermetallischer Phasen wurden durch Mitarbeiter der Forschungsbereiche *Chemische Metallkunde* und *Anorganische Chemie* gemeinsam mit den Kompetenzgruppen *Metallographie* und *Struktur* im Rahmen des Europäischen Exzellenznetzwerk ‚Complex Metallic Alloys‘ (Sechstes Rahmenforschungsprogramm der Europäischen Union) geleistet (siehe Beitrag *Complex Metallic Alloys*).

R. Schlögl's group at the Fritz-Haber-Institut der MPG in Berlin. Stable compounds in the system Ga-Pd with well-ordered crystal structures were found to be suitable as novel catalysts for this industrially important process. In comparison with the technically used catalytic materials, the compounds Pd₂Ga, PdGa and Pd₃Ga₇ offer higher conversion rates and improved long-time stability (M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, see contribution *Pd-Ga Intermetallic Compounds – A New Approach to Heterogeneous Hydrogenation Catalysis*).

Significant contributions to the formation, crystal structures and chemical bonding in complex intermetallic phases were made by the members of the research fields *Chemical Metals Science* and *Inorganic Chemistry* in cooperation with the competence groups *Metallography* and *Structure* within the European Network of Excellence "Complex Metallic Alloys" (Sixth Framework Program of the European Union, see contribution *Complex Metallic Alloys*).

Festkörperphysik

Prof. Dr. Frank Steglich

Im Berichtszeitraum konnten die früher begonnenen Kooperationsprojekte mit den Forschungsbereichen Anorganische Chemie und Chemische Metallkunde weitergeführt und erheblich ausgebaut werden. Dies betrifft die gemeinsamen Untersuchungen sowohl von PbFCl-Typ Pniktid-Chalcogenid-Verbindungen (s. „Crystal Chemistry and Physical Properties of Non-Magnetic Kondo-Compounds $\text{HfAs}_{1.7}\text{Se}_{0.2}$ “) als auch von Skutteruditen (s. „Chemistry and Physics of Filled Skutterudites“).

Darüber hinaus konzentrierten sich unsere Forschungsaktivitäten im Zeitraum 2006 - 2008 auf korrelierte Materialien mit Supraleitung (SL), ferromagnetischen (FM) Wechselwirkungen, anti-ferromagnetischen (AF)/neuartigen elektronischen quantenkritischen Punkten (QKPen), niedriger Ladungsträgerkonzentration oder kolossalem Magnetwiderstand. Daneben nahmen methodische Neu- / Weiterentwicklungen einen breiten Raum ein. Folgende Substanzen zeigten besonders interessante, z. T. unerwartete Eigenschaften:

Übergangsmetall-Pniktid-Verbindungen

Mit dem Nachweis der Koexistenz von Ferromagnetismus und Kondo-Effekt in CeRuPO wurden die Seltenerd-Übergangsmetall-Oxypniktide weltweit erstmals mit Blick auf starke elektronische Korrelationseffekte untersucht und damit als eine attraktive Klasse von Verbindungen ins Zentrum der aktuellen Festkörperforschung gerückt [C. Krellner et al., Phys. Rev. B **76**, 104418 (2007)]. In einem weiteren Schritt konnten für SrFe_2As_2 und verwandte Verbindungen ebenfalls erstmalig die starke Kopplung zwischen magnetischer Ordnung und strukturellem Phasenübergang nachgewiesen und die erheblichen Unterschiede zwischen Fe-Pniktid- und Kuprat-Supraleitern herausgearbeitet werden [A. Jesche et al., Phys. Rev. B **78**, 180504 (2008)]. Im Verlauf der Untersuchung von Fe-Pniktiden hat sich eine intensive Kooperation mit den Forschungsbereichen Chemische Metallkunde und Anorganische Chemie entwickelt (s. „Magnetic, Structural and Superconducting Properties of the Layered AFe_2As_2 Series of Compounds“).

Schwere-Fermionen-Metalle mit ferromagnetischen Korrelationen

Die Entdeckung (2003) einer schmalen Yb^{3+} -ESR-Linie in YbRh_2Si_2 weit unterhalb der Kondotemperatur $T_K = 25$ K (s. Forschungsbericht 2003 - 2005) war Ausgangspunkt einer breit angelegten Untersuchung von Schwere-Fermionen (SF)-Verbindungen. Sie ergab, dass FM Korrelationen maßgeblich für die Beobachtung der o.g. ESR-Linie sind [C. Krellner et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 066401 (2008)].

Quantenkritische Verbindung YbRh_2Si_2

Die 2004 in Hall-Effekt-Untersuchungen entdeckte Crossover-Linie $T_{\text{Hall}}(B)$ im Temperatur (T)-Magnetfeld (B)-Phasendiagramm (s. Forschungsbericht 2003 - 2005) konnte einer echten thermodynamischen Energieskala zugeordnet werden, welche vermutlich den Zusammenbruch des Kondo-Effektes und somit das Auseinanderbrechen der schweren („zusammengesetzten“) Quasiteilchen markiert [P. Gegenwart et al. Science **315**, 969 (2007); Nature Phys. **4**, 186 (2008)].

Ce-115-Supraleiter

Die Ergebnisse hochauflösender Hall-Effekt-Messungen belegten die Existenz eines Magnetfeld-induzierten AF QKPes bei $B_N(T \rightarrow 0) < B_{c2}(T \rightarrow 0)$, der von der SL verdeckt wird [S. Singh et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 057001 (2007)]. Untersuchungen von CeIrIn_5 mittels Hall-Effekt und Magnetwiderstand ergaben im B - T -Phasendiagramm eine Vorläufer-Phase zur SL, die an die Pseudogap-Phase der Hoch- T_c -Kupratsupraleiter erinnert [S. Nair et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 137003 (2008)].

Korrelierter Halbleiter FeSb_2

An Einkristallen, die in der Gruppe von Prof. B.B. Iversen (U. Aarhus, Dänemark) hergestellt worden waren, konnte ein kolossaler Seebeck-Effekt von -45 mW/K bei $T \approx 10$ K entdeckt werden, dessen Absolutwert den bisherigen Rekordwert für FeSi um beinahe zwei Größenordnungen übertrifft [A. Bentien et al., Europhys. Lett. **80**, 39901 (2007)].

Solid State Physics

Prof. Dr. Frank Steglich

In the period of 2006 - 2008 our cooperations with the Departments of Inorganic Chemistry and Chemical Metals Science concerning the investigation of both PbFCl-type pnictide-chalcogenide compounds (cf. "Crystal Chemistry and Physical Properties of Non-Magnetic Kondo-Compounds $\text{HfAs}_{1.7}\text{Se}_{0.2}$ ") and skutterudites (cf. "Chemistry and Physics of Filled Skutterudites") have been further intensified.

Beyond this, our research activities were focused on correlated materials exhibiting either superconductivity (SC), ferromagnetic (FM) interactions, antiferromagnetic (AF)/novel electronic quantum critical points (QCPs), low charge-carrier concentration or colossal magnetoresistance. Methodological developments played a key role, too. Below, some of the scientific highlights are listed:

Transition metal-pnictide compounds

By studying the coexistence between long-range FM order and Kondo effect in CeRuPO, the importance of strong electron-electron correlations in the rare earth-transition metal oxypnictides could be demonstrated for the first time. These investigations effectively helped to push this special class of materials into the focus of worldwide condensed-matter research [C. Krellner et al., Phys. Rev. B **76**, 104418 (2007)]. In the next step, for SrFe_2As_2 and related compounds a strong coupling between magnetic order and structural phase transformation could be observed, again for the first time. Equally important, we emphasized in this study substantial differences between the Fe-pnictide and cuprate superconductors [A. Jesche et al., Phys. Rev. B **78**, 180504 (2008)]. The investigation of Fe pnictides has generated an intensive cooperation with the Departments of Chemical Metals Science and Inorganic Chemistry (cf. "Magnetic, Structural and Superconducting Properties of the Layered AFe_2As_2 Series of Compounds").

Heavy-fermion metals with ferromagnetic correlations

Initiated by the 2003 discovery of a narrow Yb^{3+} -ESR line way below the Kondo temperature $T_K = 25$ K in YbRh_2Si_2 (cf. Scientific Report 2003 - 2005), recent studies on a number of heavy-fermion (HF) compounds revealed the prime importance of FM correlations for this feature [C. Krellner et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 066401 (2008)].

Quantum critical compound YbRh_2Si_2

The new crossover line $T_{\text{Hall}}(B)$ in the temperature (T)-magnetic field (B)-phase diagram discovered 2004 in the course of Hall-effect measurements (cf. Scientific Report 2003 - 2005) was found to be related to a true thermodynamic energy scale, which presumably marks the break down of the Kondo effect and the disintegration of the heavy ("composite") quasiparticles [P. Gegenwart et al., Science **315**, 969 (2007); Nature Phys. **4**, 186 (2008)].

Ce-115 superconductors

Results of high-resolution Hall-effect measurements have proven the existence of a magnetic-field induced AF QCP at $B_N(T \rightarrow 0) < B_{c2}(T \rightarrow 0)$, which is masked by SC [S. Singh et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 057001 (2007)]. Hall-effect and magnetoresistance investigations of the B - T -phase diagram of CeIrIn_5 revealed a *precursor* phase to SC, resembling the *pseudogap* phase in the cuprate high- T_c superconductors [S. Nair et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 137003 (2008)].

Correlated semiconductor FeSb_2

Single crystals, grown in Prof. B.B. Iversen's group, U. Aarhus (Denmark), were found to exhibit, at $T \approx 10$ K, a *colossal Seebeck effect* of -45 mW/K, whose absolute value exceeds the record value for FeSi by almost two orders of magnitude [A. Benti et al., Europhys. Lett. **80**, 39901 (2007)].

Manganate mit kolossalem Magnetwiderstand

STS-Untersuchungen an $\text{Pr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, mit $T_C = 210 \text{ K} < T_{\text{MI}} = 255 \text{ K}$, ergaben, dass eine elektronische Phasenseparation (EPS) nur im Temperaturbereich $T_C < T < T_{\text{MI}}$ auftritt (T_C bezeichnet die kritische Temperatur für Ferromagnetismus, T_{MI} die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs). Für alle anderen Manganate (mit $T_C \approx T_{\text{MI}}$) wird dagegen in der Literatur berichtet, dass sich die Existenz von EPS über einen wesentlich weiteren Temperaturbereich erstreckt [S. Rößler et al., *Europhys. Lett.* **83**, 17009 (2008)].

Unter den Materialien, die im Berichtszeitraum Gegenstand eingehender Untersuchungen waren, seien hier außerdem genannt: reines und G-dotiertes CeCu_2Si_2 (s. „Paramagnon-mediated Superconductivity in CeCu_2Si_2 “), paramagnetische SF-Verbindungen mit großer orbitaler Entartung, z. B. $\text{Yb}_2\text{Pt}_6\text{Al}_{15}$ [M. Deppe et al., *New J. Phys.* **10**, 093017 (2008)], korrelierte Halbmetalle, wie z.B. $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ [A.K. Rajarajan et al., *Phys. Rev. B* **76**, 024424 (2007)] und CeRu_4Sn_6 [E.M. Brüning et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **310**, 393 (2007)] sowie frustrierte Quantenspin-Systeme, z. B. $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ [R.C. Nath et al., *Phys. Rev. B* **78**, 064422 (2008)].

Zwischen 2006 und 2008 wurden zahlreiche methodische Neu-/Weiterentwicklungen verzeichnet:

– Aufbau von Messplätzen zur Bestimmung der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstandes in gepulsten hohen Magnetfeldern (60 T, 1 s) am Hochfeldmagnetlabor Dresden (HLD), Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (FZD) (F. Weickert).

– Entwicklung und Test eines Kalorimeters, das die Ermittlung der absoluten Wärmekapazität bei hohen Drücken ($p \leq 2 \text{ GPa}$) und tiefen Temperaturen ($T \geq 50 \text{ mK}$) gestattet (M. Nicklas).

– Realisierung einer hochauflösenden Messzelle zur Aufnahme von thermischer Dilatation und Magnetostriktion im longitudinalen *und* transversalen Magnetfeld ($B \leq 20 \text{ T}$, $T \geq 20 \text{ mK}$) (R. Küchler, M. Brando).

– Inbetriebnahme einer Apparatur zur Bestimmung von thermischer Leitfähigkeit, Thermokraft und Nernst-Effekt im Temperaturbereich $4 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ und bei Magnetfeldern $B \leq 7 \text{ T}$ sowie eines ^3He - ^4He -Mischkryostaten für Messungen von Thermokraft und thermischer Leitfähigkeit bis unterhalb 30 mK. Ein weiterer Mischkryostat wurde mit einem Magnetfeld-Rotator (180° , $B \leq 4 \text{ T}$) zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit in quasi-2D-Verbindungen ausgestattet (N. Oeschler).

– Installation einer effektiven Vibrationsentkopplung am Tieftemperatur-STM (0.35 K, 12 T, zwei UHV-Kammern), wodurch erstmals atomare Auflösung an kompakten Manganatproben möglich wurde (S. Wirth).

– Aufbau eines „Mikro-Hall-Magnetometers“, welches unter Verwendung des 2D-Elektronengases in GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen die hochempfindliche Bestimmung der lokalen magnetischen Induktion erlaubt (J. Müller, S. Wirth).

– Entwicklung und anschließende Anwendung (auf molekulare Metalle) einer „Fluktuationsspektroskopie“, um das niederfrequente Widerstandsrauschen (10 mHz - 100 Hz) zu ermitteln. Diese Methode eröffnet einen neuen Zugang zur intrinsischen Dynamik von Ladungsträgern bei niedrigen Energien (J. Müller).

Die meisten der im Forschungsbericht 2003 - 2005 erwähnten externen Kooperationen wurden im Berichtszeitraum fortgeführt. Zudem arbeiten wir seit 2007 in der neuen DFG-Forschergruppe 960 „Quantum Phase Transitions“ (Augsburg, Dresden, Göttingen, Karlsruhe, Köln, München) mit.

Manganites with colossal magnetoresistance

STS measurements on $\text{Pr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, with $T_C = 210 \text{ K} < T_{\text{MI}} = 255 \text{ K}$, showed that electronic phase separation, commonly regarded as a hall mark of the manganites and to occur in a much wider temperature range, is confined to temperatures $T_C < T < T_{\text{MI}}$ only (T_C denotes the critical temperature for ferromagnetism, T_{MI} the temperature of the metal-insulator transition) [S. Rößler et al., *Europhys. Lett.* **83**, 17009 (2008)].

Further materials under investigation between 2006 and 2008 have been, among others, pure and Ge-doped CeCu_2Si_2 (cf. “Paramagnon-mediated Superconductivity in CeCu_2Si_2 ”), paramagnetic HF compounds with large orbital degeneracy, e.g., $\text{Yb}_2\text{Pt}_6\text{Al}_{15}$ [M. Deppe et al., *New J. Phys.* **10**, 093017 (2008)], correlated semimetals, such as $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ [A.K. Rajarajan et al., *Phys. Rev. B* **76**, 024424 (2007)] and CeRu_4Sn_6 [E.M. Brüning et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **310**, 393 (2007)], as well as frustrated quantum-spin systems, e.g., $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ [R.C. Nath et al., *Phys. Rev. B* **78**, 064422 (2008)].

A number of methodological developments were made between 2006 and 2008, including:

- Assembling set-ups to measure both the specific heat and the electrical resistivity in pulsed high magnetic fields (60 T, 1s) at the Dresden High Magnetic Field Laboratory (HLD), Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (FZD) (F. Weickert).
- Design and test of a calorimeter to determine the *absolute* heat capacity at high pressures ($p \leq 2 \text{ GPa}$) and low temperatures ($T \geq 50 \text{ mK}$) (M. Nicklas).
- Implementation of a high-resolution thermal-expansion and magnetostriction cell to be used both in longitudinal *and* transverse magnetic fields ($B \leq 20 \text{ T}$, $T \geq 20 \text{ mK}$) (R. KÜchler, M. Brando).

- First operation of both an apparatus to determine the thermal conductivity, thermopower and Nernst effect at temperatures $4 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ and magnetic fields $B \leq 7 \text{ T}$ and a ^3He - ^4He dilution refrigerator for measurements of the thermopower and heat conductivity to below 30 mK. Another dilution refrigerator was equipped with a rotator for the magnetic field (180° , 4 T), to be used for future measurements of the thermal conductivity in quasi-2D materials (N. Oeschler).

- Installation of an efficient vibration isolation at the low-temperature STM (0.35 K, 12 T, two UHV chambers), allowing for the first-ever observation of atomic resolution on bulk manganite samples (S. Wirth).

- Assembling a “Micro-Hall Magnetometer” based on the 2D electron gas of GaAs/AlGaAs heterostructures, aimed at determining the local magnetic induction with high sensitivity (J. Müller, S. Wirth).

- Development and subsequent application to molecular metals of a “Fluctuation Spectroscopy” to measure the low-frequency (10mHz - 100 Hz) noise of the electrical resistivity, this way gaining information about the intrinsic dynamics of charge carriers at low energies (J. Müller).

Most of our external cooperations mentioned in the Scientific Report 2003 - 2005 have been continued over the period of the present Report. In addition, we are involved in the DFG-funded Research Group 960 “Quantum Phase Transitions” (Augsburg, Dresden, Göttingen, Karlsruhe, Köln, München).