

Festkörperphysik

Prof. Dr. Frank Steglich

Die Aktivitäten des Forschungsbereiches Festkörperphysik konzentrieren sich auf Untersuchungen an emergenten Materialien, die überwiegend im MPI CPfS (Forschungsbereiche *Anorganische Chemie und Chemische Metallkunde*, Kompetenzgruppe *Materialentwicklung*) präpariert, zum Teil aber auch von auswärtigen Gruppen zur Verfügung gestellt werden. Wir interessieren uns vor allem für stark korrelierte Elektronensysteme in Metallen mit Schweren Fermionen, Übergangsmetall-Pniktid- und -Chalcogenid-Verbindungen, Halbleitern mit sehr kleinen Bandlücken und intermetallische Verbindungen der PbFCl-Struktur. An diesen Materialien ließen sich im Berichtszeitraum offene Fragestellungen zu ganz unterschiedlichen Themenkreisen beantworten.

Der Untersuchung von Schwere-Fermionen-Verbindungen kam im Berichtszeitraum besondere Bedeutung zu. Dabei ging es u. a. um die grundsätzliche, kontrovers diskutierte Frage nach der Hierarchie der zugrunde liegenden Energieskalen: lokale Kondoabschirmung ($k_B T_K$) versus Ausbildung des kohärenten Kondogitter-Zustands ($k_B T_K$). Jüngste Ergebnisse zur Rastertunnelspektroskopie am prototypischen Kondogitter-System YbRh_2Si_2 können hier Klarheit schaffen [S. Ernst et al., *Nature* 474, 362 (2011)]. Sie führen zu dem eindeutigen Schluss, dass die Einzelionen-Kondotemperatur $T_K = 80 \text{ K} - 100 \text{ K}$ erheblich größer ist als die Kondogittertemperatur $T_L \approx 30 \text{ K}$ [siehe Beiträge *Structural and Magnetotransport Properties of YbRh₂Si₂ and its Co- and Ir-Substituted Derivates Yb(Rh_{1-y}Ir_y)₂Si₂ and Yb(Rh_{1-x}Co_x)₂Si₂*, S. Wirth et al. (Seite 146), und *Spin Resonance of Heavy Electrons: Investigations of Collective Spin Modes at High Pressures and Low Temperatures*, J. Sichelschmidt et al. (Seite 106)].

Mehrere Arbeiten widmeten sich dem Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus. So gelang durch Kombination von Neutronenbeugungs- und Magnetotransportmessungen der Nachweis, dass langreichweitige antiferromagnetische (AF) Ordnung und Schwere-Fermionen-Supraleitung in Cd-dotiertem CeCoIn_5 auf mikroskopischer Skala koexistieren. Im Unterschied zu den kanonischen „magnetischen Supraleitern“, wie z. B. Chevrel-Phasen und Borokarbid, ist bei den Schwere-Fermionen-Metallen nur eine Spezies von Elektronen

(4f/5f-Elektronen) für die Ausbildung dieser beiden kollektiven Phänomene verantwortlich [S. Nair et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107, 9537 (2010), siehe Beitrag *Interplay of Structural, Magnetic and Superconducting Properties in the Compounds CeCoIn₅ and CeIrIn₅*, S. Wirth et al. (Seite 137)].

Die theoretische Vorhersage, wonach Schwere-Fermionen-Supraleitung durch Austausch AF Spinfluktuationen entstehen kann [s. z. B. D.J. Scalapino et al., *Phys. Rev. B* 34, 8190 (1986)], wurde mittels inelastischer Neutronenstreuungen an einem hochwertigen CeCu_2Si_2 -Einkristall (vom „Typ S“) erstmals verifiziert. In Übereinstimmung mit der o.g. theoretischen Vorhersage fungieren (quantenkritische) Fluktuationen der an einem CeCu_2Si_2 -Einkristall vom „Typ A“ bereits früher beobachteten Spindichte-Welle (SDW) als „supraleitender Kitt“. Diese magnetischen Anregungen erscheinen in den Neutronenstreuenspektren als überdämpfte, dispersive Mode [O. Stockert et al., *Nature Phys.* 7, 119 (2011), siehe Beitrag *Spin Fluctuations in the Normal and Superconducting States of the Prototypical Heavy-Fermion Compound CeCu₂Si₂*, O. Stockert et al. (Seite 157)].

Breiten Raum nahmen im Berichtszeitraum Untersuchungen von quantenkritischen Phänomenen ein. Der magnetfeldinduzierte AF quantenkritische Punkt (quantum critical point, QCP) in der tetragonalen Verbindung YbRh_2Si_2 diente dabei als bevorzugtes Studienobjekt. Neue Magnetotransport-, aber auch Thermokraftmessungen bestätigen überzeugend frühere Ergebnisse, wonach der Kondo-Effekt am QCP „zusammenbricht“ [S. Friedemann et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107, 14547 (2010); S. Hartmann et al., *Phys. Rev. Lett.* 104, 096401 (2010)]. Charakteristisch dafür ist ein thermisch verbreiteter Sprung bei $T^*(B)$, der im isotherm als Funktion des Magnetfeldes B gemessenen Hall-Koeffizienten registriert wird. Neu ist die Beobachtung, dass die „Sprungbreite“ des Hall-Koeffizienten proportional zur Temperatur anwächst. Dies wird als direkter Beweis für einen neuen Typ *elektronischer* quantenkritischer Fluktuationen gewertet, die bei tiefen Temperaturen und kleinen Magnetfeldern gegenüber den Fluktuationen des magnetischen Ordnungsparameters dominieren. Wegen des Zusammen-

Solid State Physics

Prof. Dr. Frank Steglich

Our research focuses on strongly correlated electron systems which exist in different emerging classes of materials, such as heavy-fermion metals, transition-metal pnictide and chalcogenide compounds, semiconductors with very small band gaps and intermetallics of structure type PbFCl. We are interested in the phenomena superconductivity, quantum criticality, thermoelectricity and magnetic as well as non-magnetic Kondo effect. High-quality (poly- and single-crystalline) samples used for our investigations are prepared at MPI CPFS, i.e., in the Departments *Inorganic Chemistry* and *Chemical Metals Science* as well as the Competence Group *Materials Development*, and by several external groups.

Much effort has been devoted to exploring the properties of rare-earth-based heavy-fermion compounds. A hotly debated issue in this field is the hierarchy of the fundamental energy scales crossed upon cooling the system: Local Kondo screening of the 4f-derived magnetic moments ($k_B T_K$) versus formation of the spatially coherent Kondo-lattice state ($k_B T_K$). Very recent results of scanning tunneling spectroscopy on the prototypical Kondo-lattice system YbRh_2Si_2 could solve this issue [S. Ernst et al., *Nature* 474, 362 (2011)]. They clearly show that the single-ion Kondo temperature $T_K = 80 \text{ K} - 100 \text{ K}$ largely exceeds the Kondo-lattice temperature $T_L \approx 30 \text{ K}$ [see contribution *Structural and Magnetotransport Properties of YbRh_2Si_2 and its Co- and Ir-Substituted Derivates $\text{Yb}(\text{Rh}_{1-y}\text{Ir}_y)_2\text{Si}_2$ and $\text{Yb}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$* , S. Wirth et al. (page 146) and *Spin Resonance of Heavy Electrons: Investigations of Collective Spin Modes at High Pressures and Low Temperatures*, J. Sichelschmidt et al. (page 106)].

Special emphasis has been put on the interplay between superconductivity and magnetism. For example, by combining neutron-diffraction and magnetotransport measurements we could show that in Cd-doped CeCoIn_5 long-range antiferromagnetic (AF) order and heavy-fermion superconductivity coexist on a microscopic scale. In contrast to canonical “magnetic superconductors” like Chevrel phases and borocarbides, in heavy-fermion metals both magnetic order and superconductivity are caused by the same (4f/5f) electrons [S. Nair et al.,

Proc. Natl. Acad. Sci. USA 107, 9537 (2010), see report *Interplay of Structural, Magnetic and Superconducting Properties in the Compounds CeCoIn_5 and CeIrIn_5* , S. Wirth et al. (page 137)].

The theoretical prediction of AF spin-fluctuation mediated superconductivity of heavy fermions [cf., e.g., D. J. Scalapino et al., *Phys. Rev. B* 34, 8190 (1986)] could be verified for the first time: Inelastic neutron-scattering results on a high-quality CeCu_2Si_2 single crystal (of “S type”) revealed that nearly quantum critical fluctuations of the spin-density-wave order, which had been detected earlier on an “A-type” single crystal, act as “superconducting glue”. These magnetic excitations are documented in the neutron-scattering spectra as an overdamped, dispersive mode [O. Stockert et al., *Nature Phys.* 7, 119 (2011), see report *Spin Fluctuations in the Normal and Superconducting States of the Prototypical Heavy-Fermion Compound CeCu_2Si_2* , O. Stockert et al. (page 157)].

A main focus of our research activities have been unconventional quantum critical phenomena. The magnetic-field-induced AF quantum critical point (QCP) in tetragonal YbRh_2Si_2 , studied by thorough measurements of magnetotransport and thermopower, was found to coincide with a breakdown of the Kondo effect [S. Friedemann et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107, 14547 (2010); S. Hartmann et al., *Phys. Rev. Lett.* 104, 096401 (2001)]. As a key signature of the latter, a thermally broadened jump in the isothermal Hall coefficient as a function of magnetic field B has been established at $T^*(B)$. Our observation of the width of this Hall crossover being proportional to temperature has been considered a direct proof for a new kind of *electronic* quantum critical fluctuations which predominate over the common magnetic order-parameter fluctuations at low temperatures and low magnetic fields. This *unconventional* QCP of YbRh_2Si_2 is located at $T = 0$ and $B_N = 60 \text{ mT}$ ($B \perp c$). The afore-mentioned electronic quantum-critical fluctuations are most probably also responsible for the unusual critical scaling behavior found in the temperature dependence of the specific heat at the classical Néel transition ($T_N = 70 \text{ mK}$, $B = 0$) [C. Krellner et al., *Phys. Rev. Lett.* 102, 196402 (2009),

bruchs des Kondo-Effekts wird der QCP im YbRh_2Si_2 bei $T = 0$ und $B_N = 60$ mT ($B \perp c$) als *unkonventionell* bezeichnet. Die in seiner Umgebung wirksamen elektronischen kritischen Fluktuationen sind vermutlich auch der Grund für das ungewöhnliche Skalenverhalten, das im Temperaturverhalten der spezifischen Wärme am klassischen Néel-Übergang ($T_N = 70$ mK, $B = 0$) entdeckt wurde [C. Krellner et al., Phys. Rev. Lett. 102, 196402 (2009), siehe Beitrag *Structural and Magnetotransport Properties of YbRh_2Si_2 and its Co- and Ir-Substituted Derivates $\text{Yb}(\text{Rh}_{1-y}\text{Ir}_y)_2\text{Si}_2$ and $\text{Yb}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$* , S. Wirth et al. (Seite 146)].

Angesichts der Koinzidenz von AF QCP und Zusammenbruch des Kondo-Effekts stellt sich die Frage, ob sich durch Variation eines zusätzlichen experimentellen Parameters die magnetische von der elektronischen Instabilität separieren lässt. In der Tat gelingt dies bei Änderung des Volumens. Partielle Substitution von Rh durch die isoelektronischen Dopanden Co bzw. Ir bewirkt eine Kompression bzw. Expansion des gemittelten Zellvolumens. Für das komprimierte Gitter schneidet die $T^*(B)$ -Linie die magnetische Phasengrenze $T_N(B)$; bei hinreichender Volumenexpansion sind beide voneinander getrennt [S. Friedemann et al., Nature Phys. 5, 465 (2009), s. S. Friedemann et al., Forschungsbericht 2006–2008, S. 99]. Das aus diesem Experiment gewonnene „globale“ Volumen-Magnetfeld-Phasendiagramm (für $T = 0$) eröffnet die faszinierende Möglichkeit, in Zukunft zwei völlig neuartige Quantenphasenübergänge untersuchen zu können, nämlich einen zwischen *lokalem Antiferromagnetismus und itineranter (SDW) Ordnung* im Co-dotierten System sowie einen anderen zwischen *metallischer Spinflüssigkeit lokaler 4f-Momente und Fermiflüssigkeit schwerer Quasiteilchen* im Ir-dotierten YbRh_2Si_2 .

Erstmals wurde *ferromagnetische* Quantenkritikalität an einer 4f-Verbindung nachgewiesen [siehe Beitrag *Ferromagnetic Quantum Criticality in the New Quasi-One-Dimensional Heavy-Fermion Metal YbNi_4P_2* , C. Krellner et al. (Seite 93)]. Ein komplexes Wechselspiel von 4f- und 3d-Magnetismus konnte am Beispiel des P-dotierten CeFe-AsO-Systems eingehend untersucht werden.

Die bereits im letzten Forschungsbericht beschriebenen Untersuchungen an Supraleitern ohne Inversionszentrum [C. F. Miclea, S. 108] wurden in Zusammenarbeit mit E. Bauer, TU Wien, M. Sigrist

(ETH Zürich) u.a. auf die prototypische Verbindung CePt_3Si ausgedehnt [siehe Beitrag *Aspects of Superconducting State in the Non-Centrosymmetric Superconductor CePt_3Si* , M. Nicklas et al. (Seite 121)]. Zusätzliche Untersuchungen an nicht-zentrosymmetrischen Supraleitern erfolgen neuerdings auch in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Q. Yuan an der Zhejiang University in Hangzhou, China, wo im Mai 2010 eine Max-Planck-Partnergruppe unseres Instituts eingerichtet wurde. Bei Abwesenheit eines Inversionszentrums kann die antisymmetrische Spin-Bahn-Wechselwirkung zur Mischung von Spin-Singulett- und Spin-Triplett-Komponenten des supraleitenden Ordnungsparameters führen. Eine mögliche unkonventionelle Paarung in Phononen-induzierten Supraleitern wie LaRhSi , LaIrSi und $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$ wird gegenwärtig in der Partnergruppe mittels Messungen der Londonschen Eindringtiefe und der spezifischen Wärme untersucht [siehe Report *Towards Understanding the Non-Centrosymmetric Superconductors – New Max Planck-Partner Group established at Zhejiang University*, H. Q. Yuan et al. (Seite 124)].

In Zusammenarbeit mit den Forschungsbereichen *Chemische Metallkunde* (Yuri Grin) und *Physik korrelierter Materie* (Liu Hao Tjeng) wurde mit einer eingehenden Untersuchung der Fe-Chalcogenid-Supraleiter vom Typ „11“ begonnen [siehe Beitrag *Synthesis, Characterization, and Physical Properties of Iron Chalcogenides Fe_xSe , Fe_xTe and $\text{Fe}_x(\text{Se}, \text{T})$* , S. Rößler et al. (Seite 111)].

Unsere Aktivitäten auf dem Gebiet der Halbleiter mit kleiner Bandlücke sowie zur Thermoelektrizität konzentrierten sich im Berichtszeitraum auf CeRu_4Sn_6 [siehe Beitrag *Low-Temperature Properties of CeRu_4Sn_6 from NMR and Specific Heat: Heavy Fermions Emerging from a Kondo-Insulating State*, M. Baenitz et al. (Seite 63)]. Darüber hinaus standen in Kooperation mit dem Forschungsbereich *Chemische Metallkunde* (Juri Grin) neue intermetallische Verbindungen, speziell Lanthanoid-basierte Skutterudite, im Fokus unserer Untersuchungen, letztere auch in Zusammenarbeit mit dem Forschungsbereich *Physik korrelierter Materie* (Liu Hao Tjeng) [siehe Beiträge *Intermetallic Phases as Thermoelectrics*, C. Gandolfi et al. (Seite 49), und *Structural, Electronic and Superconducting Properties of Filled Skutterudites $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)*, W. Schnelle et al. (Seite 59)]. FeSb_2 mit kolossalem Seebeck-Effekt [s. P. Sun, Forschungsbericht 2006–2008, S. 37]

see report *Structural and Magnetotransport Properties of YbRh₂Si₂ and its Co- and Ir-Substituted Derivates Yb(Rh_{1-y}Ir_y)₂Si₂ and Yb(Rh_{1-x}Co_x)₂Si₂*, S. Wirth et al. (page 146)].

In view of the competition between of the AF and Kondo-breakdown QCPs in pure YbRh₂Si₂ the question arose whether these two instabilities could be detached by varying the additional control parameter volume. This was indeed observed in YbRh₂Si₂ single crystals, in which Rh was in part isoelectronically substituted by either Co or Ir. Under volume compression (Co doping) the crossover line of the Kondo breakdown, $T^*(B)$, intersects the magnetic phase boundary, $T_N(B)$. In contrast, under volume expansion (Ir doping) both are separated from each other [S. Friedemann et al., *Nature Phys.* 5, 465 (2009), cf. S. Friedemann et al., *Scientific Report* 2006–2008, p. 99]. The so obtained “global” ($T = 0$) volume-magnetic field phase diagram yields the promise to investigating two novel types of quantum phase transitions, i.e., one from *local AF to itinerant (SDW) order* in the moderately Co-doped system and another one from *metallic spin liquid of local 4f-derived magnetic moments to Fermi liquid of heavy quasiparticles* in YbRh₂Si₂ moderately doped with Ir.

For the first time ever, ferromagnetic quantum criticality could be demonstrated on a 4f compound [see report *Ferromagnetic Quantum Criticality in the New Quasi-One-Dimensional Heavy-Fermion Metal YbNi₄P₂*, C. Krellner et al. (page 93)]. A complex interplay between 4f- and 3d-derived magnetism was thoroughly studied with the exemplary P-doped material CeFeAs_{1-x}P_xO.

Our previous studies on non-centrosymmetric superconductors (C. F. Miclea et al., *Scientific Report* 2006–2008, p. 108) were extended, in cooperation with E. Bauer (TU Vienna), M. Sigrist (ETH Zürich) et al., to investigations on the prototypical compound CePt₃Si [see report *Aspects of Superconducting State in the Non-Centrosymmetric Superconductor CePt₃Si*, M. Nicklas et al. (page 121)]. In these materials, the spin is no longer a good quantum number and the tie between spatial symmetry and the Cooper-pair spin may be broken. The absence of inversion symmetry along with the parity-violating antisymmetric spin-orbit coupling allows admixture of spin-singlet and spin-triplet components. Unconventional behavior, including zeroes in the superconducting gap function, is then possible –

even if the pairing wave function exhibits the full spatial symmetry of the crystal. Together with our new Max-Planck Partner Group at Zhejiang University, Hangzhou, China (Prof. H. Q. Yuan) which was established in May 2010, we intend to reveal the unique pairing states, the vortex dynamics and the possible exotic magnetic states arising from the anti-symmetric spin-orbit coupling due to the lack of inversion symmetry. A few non-centrosymmetric superconductors, e.g., LaRhSi, LaIrSi and Mo_{1-x}W_xP have already been synthesized by the Partner Group. Characterizations of the superconducting pairing states in these compounds, using measurements of both the magnetic penetration depth and the specific heat, are under way [see report *Towards Understanding the Non-Centrosymmetric Superconductors – New Max Planck-Partner Group established at Zhejiang University*, H. Q. Yuan et al. (page 124)].

In addition, jointly with the Research Areas *Chemical Metals Science* (Yuri Grin) and *Physics of Correlated Matter* (Liu Hao Tjeng), we have started a thorough study on the new 1:1 Fe-chalcogenide superconductors [see report *Synthesis, Characterization, and Physical Properties of Iron Chalcogenides Fe_xSe, Fe_xTe and Fe_x(Se, T)*, S. Röbber et al. (page 111)].

Our research activities devoted to semiconductors with small band gap and to thermoelectricity have been concentrated on CeRu₄Sn₆ [see report *Low-Temperature Properties of CeRu₄Sn₆ from NMR and Specific Heat: Heavy Fermions Emerging from a Kondo-Insulating State*, M. Baenitz, A. M. Strydom, R. E. Walstedt et al. (page 63)]. New intermetallics, in particular rare-earth-based skutterudites, were explored along with the Research Area *Chemical Metals Science* (Yuri Grin) and, in the case of lanthanide-based skutterudites, also with the Research Area *Physics of Correlated Matter* [see report *Intermetallic Phases as Thermoelectrics*, C. Gandolfi et al. (page 49), and *Structural, Electronic and Superconducting Properties of Filled Skutterudites MPt₄Ge₁₂ (M = Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)*, W. Schnelle et al. (page 59)]. Further on, we enjoyed a close collaboration on the “colossal-Seebeck material” FeSb₂ with B. B. Iversen’s group, U. Aarhus (Denmark) and the Research Area *Physics of Correlated Matter* (Liu Hao Tjeng) [see report *Magnetism and Spin States of FeSb₂*, P. Sun et al. (page 56)].

war Gegenstand intensiver Interaktion mit der Arbeitsgruppe von B. B. Iversen, U. Aarhus (Dänemark) und dem Forschungsbereich *Physik korrelierter Materie* [siehe Report *Magnetism and Spin States of FeSb₂*, P. Sun et al. (Seite 56)].

Zusammen mit dem Forschungsbereich *Anorganische Chemie* (Rüdiger Kniep) und unserer Max-Planck-Partnergruppe am W. Trzebiatowski Institut der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Wrocław (T. Cichorek) haben wir die mikroskopischen Ursachen des sog. nichtmagnetischen Kondo-Effekts in Zr-Verbindungen vom Typ PbFCI studiert und dabei auch Supraleitung bei $T_c \approx 3.5$ K in $ZrP_{1.54}S_{0.46}$ -Einkristallen gefunden [siehe Beitrag *Non-Magnetic Quantum Impurities and Resultant Two-Channel Kondo Effect in $ZrAs_{1.58}Se_{0.39}$* , T. Cichorek et al. (Seite 101)].

Im Zentrum einer weiteren Kooperation mit dem Forschungsbereich *Anorganische Chemie* (Rüdiger Kniep) standen ternäre Lavesphasen mit Übergangsmetallen [siehe Report *Phase Stability and Magnetism of Ternary Laves Phases*, A. Kerkau et al. (Seite 116)]. Eines der interessantesten Systeme hier ist $Ta(V_{1-x}Fe_x)_2$. Für kleine V-Konzentrationen befindet sich das System in unmittelbarer Nähe einer antiferromagnetischen Instabilität. Hier treten

starke ferro- und antiferromagnetische Fluktuationen auf. Im Unterschied zu anderen Systemen lassen sich in $Ta(V,Fe)_2$ kritische Fluktuationen ohne externen Druck beobachten.

Ein neues interdisziplinäres Projekt zwischen den Forschungsbereichen *Chemische Metallkunde* (Yuri Grin) und Festkörperphysik widmet sich der Suche nach neuen Wismut-Kobalt (Nickel)-Verbindungen. Das erstmals unter Druck synthetisierte $CoBi_3$ zeigt Volumen-Supraleitung unterhalb von $T_c \approx 0.45$ K [siehe Beitrag *The First Binary Compound of Cobalt with Bismuth*, S. Tencé et al. (Seite 72)].

Auch in diesem Berichtszeitraum wurde der Weiterentwicklung hochauflösender Messverfahren breiter Raum gewidmet. Insbesondere gelangen Durchbrüche bei der Bestimmung des Koeffizienten der Magnetostriktion unter extremen Bedingungen (hohe Magnetfelder, tiefe Temperaturen) [siehe Beiträge *Thermodynamic Measurements in Pulsed Magnetic Fields*, R. Daou et al. (Seite 150), sowie *Angular Dependent Magnetostriction Measurements of Bismuth Close to the Quantum Limit*, R. Küchler et al. (Seite 155)].

In a joint project with both the Research Area *Inorganic Chemistry* (Rüdiger Kniep) and our Max-Planck Research Group at the W. Trzebiatowski Institute, Polish Academy of Sciences, Wrocław (T. Cichorek) we have explored the microscopic nature of the “non-magnetic Kondo effect” in Zr-based intermetallic compounds of PbFCl type. Interestingly, in the course of these investigations superconductivity at $T_c \approx 3.5$ K was discovered in $\text{ZrP}_{1.54}\text{S}_{0.46}$ single crystals [see contribution *Non-Magnetic Quantum Impurities and Resultant Two-Channel Kondo Effect in $\text{ZrAs}_{1.58}\text{Se}_{0.39}$* , T. Cichorek et al. (page 101)].

Another joint project with the Research Area *Inorganic Chemistry* (Rüdiger Kniep) was devoted to exploring ternary Laves phase compounds containing transition-metal elements close to a magnetic QCP [see contribution *Phase Stability and Magnetism of Ternary Laves Phases*, A. Kerkau et al. (page 116)]. One of the most promising candidates is $\text{Ta}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$. At low vanadium content the system is close to an AF instability at $T = 0$ where strong AF and FM spin fluctuations are present. This system

offers the great opportunity to study quantum criticality in itinerant magnets at ambient pressure.

In cooperation with the Research Area *Chemical Metals Science* (Yuri Grin) we have recently begun to search for new Bi-Co(Ni) compounds. For the first time, CoBi_3 could be synthesized under pressure. This compound shows bulk superconductivity at $T_c \approx 0.45$ K [see report *The First Binary Compound of Cobalt with Bismuth*, S. Tencé et al. (page 72)].

The development of experimental techniques with high resolution has continued to play an important role in the Research Area *Solid State Physics*. Remarkable breakthroughs could be achieved in determining the coefficient of magnetostriction under extreme conditions, i.e., at high magnetic fields and low temperatures [see reports *Thermodynamic Measurements in Pulsed Magnetic Fields*, R. Daou et al. (page 150), and *Angular Dependent Magnetostriction Measurements of Bismuth Close to the Quantum Limit*, R. Küchler et al. (page 155)].

Anorganische Chemie

Prof. Dr. Rüdiger Kniep

Der konzeptionellen Ausrichtung unseres Institutes entsprechend widmet sich der Forschungsbereich *Anorganische Chemie* der Entwicklung und Etablierung von Verbindungsklassen und Materialien mit neuen chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften. Gemeinsame Projekte mit den Forschungsbereichen *Chemische Metallkunde* (Yuri Grin), *Festkörperphysik* (Frank Steglich) und *Physik korrelierter Materie* (Liu Hao Tjeng) sind auf Fragestellungen ausgerichtet, die das Potential für grundlegend neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Chemischen Physik fester Stoffe beinhalten.

Im Berichtszeitraum war das stoffliche Spektrum des Forschungsbereichs *Anorganische Chemie* auf folgende Verbindungsklassen ausgerichtet: Ternäre Lavesphasen, Komplexe Intermetallische Phasen, Metallide, Nitridometallate, Carbometallate, Pniktidchalkogenide, Borophosphate, Chalkogenoborate und anorganisch-organische Kompositsysteme. Die Kompositsysteme führten schließlich auch zu Beiträgen zur nicht-klassischen Kristallisation und Musterbildung. Die experimentellen Arbeiten werden durch theoretische Untersuchungen zur Chemischen Bindung sowie durch atomistische Simulationen gestützt.

Über die Grundlagenforschung hinausgehende, eher anwendungsorientierte Arbeiten sind in überregionale Projekte eingebunden: SFB/Transregio 79 „Werkstoffe für die Geweberegeneration an systemisch erkrankten Knochen“ und BMBF-Verbundprojekt „Resourceneffiziente Alkan-Selektiv-Oxidation (ReAlSelOx) an neuen kristallinen Festkörpern“.

Qualifizierte Materialforschung benötigt eine ausgefeilte chemische Analytik. Ausbau und Entwicklung der Kompetenzgruppe *Analytik* (Leitung: Gudrun Auffermann) werden durch den Forschungsbereich *Anorganische Chemie* begleitet.

Die nachfolgenden Kurzbeschreibungen von Projekten mit Ursprung im Forschungsbereich *Anorganische Chemie* vermitteln einen ersten Eindruck über Motivation und Entwicklungsstand der Arbeiten. Details (einschließlich Nennung aller Autoren) finden sich im Abschnitt *Forschungsergebnisse*.

Ternäre Lavesphasen mit Übergangsmetallen

Guido Kreiner und Manuel Brando (Festkörperphysik)

Die Modellierung von Phasengleichgewichten und Kristallstrukturen stellt insbesondere in intermetallischen Systemen auch heute noch eine erhebliche Herausforderung dar. Neben einem Vergleich von berechneten und experimentellen kristallographischen Parametern von $\text{Nb}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ wird über die Stabilitätsbereiche von $\text{Nb}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ und $\text{Ta}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ als Funktion der chemischen Zusammensetzung berichtet. Besonders interessant ist das magnetische Verhalten von $\text{Ta}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$, welches erlaubt, kritische Fluktuationen auch bei Normaldruck zu untersuchen [siehe Beitrag *Phase Stability and Magnetism of Ternary Laves Phases* (Seite 116)].

Ternäre Phasen im System Al-Mg-Zn

Guido Kreiner

Komplexe intermetallische Phasen bilden eine faszinierende Materialklasse mit riesigen Einheitszellen, inkommensurabel modulierten Strukturen und Quasikristallen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das ternäre System Al-Mg-Zn mit komplexen intermetallischen Phasen, die z. T. als Approximanten für Quasikristalle zu beschreiben sind. Die bisherigen Untersuchungen der Phasengleichgewichte im ternären System sind widersprüchlich, und die Kristallstrukturen einiger Phasen sind zweifelhaft bzw. ungelöst. Mit der vorliegenden Arbeit wird versucht, einige der offenen Probleme zu klären [siehe Beitrag *Complex Metallic Alloy Phases in the Al-Mg-Zn System* (Seite 154)].

Stark reduzierte Metallate

Peter Höhn, Frank Wagner und Stefano Agrestini (*Physik korrelierter Materie*)

Auf dem Weg von Nitridometallaten zu Carbometallaten ist festzustellen, dass die Übergangsmetalle in den komplexen Anionen bevorzugt in niedrigeren Oxidationsstufen vorliegen. Diese Beobachtung führte zur Untersuchung von Systemen, die Kohlenstoff und Stickstoff nebeneinander enthalten. Dabei gelang die Darstellung der isotypen Verbindungen $\text{Sr}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$, in denen Cobalt nach XPS- und XAS-Untersuchungen mit geschlossener $3d^{10}$ Konfiguration vorliegt. Die

Inorganic Chemistry

Prof. Dr. Rüdiger Kniep

With respect to the conceptional orientation of our institute the research field *Inorganic Chemistry* is focused on the development and establishment of classes of compounds and materials with new chemical and/or physical properties. Joint projects with the research fields *Chemical Metals Science (Yuri Grin)*, *Solid State Physics (Frank Steglich)* and *Physics of Correlated Matter (Liu Hao Tjeng)* are based on issues, which encompass the potential for fundamental new knowledge in the area of Chemical Physics of Solids.

In the period under review, the materials spectrum of the research field Inorganic Chemistry was oriented towards the following compound classes: Ternary Laves Phases, Complex Metallic Alloys, Metalides, Nitridometalates, Carbometalates, Pnictide Chalcogenides, Borophosphates, Chalcogenoborates and Inorganic-Organic Composite Systems. The composite systems finally brought us to contributions on non-classical crystallisation and principles of pattern formation. The experimental investigations are supported by theoretical investigations in chemical bonding as well as atomistic simulations.

Projects going beyond the scope of basic research, and including aspects of application, are linked to trans-regional projects: SFB/Transregio 79 “Materials for tissue regeneration of systemically diseased bone” and BMBF joint project “Resource-efficient alkane-selective-oxidation (ReAlSelOx) on new crystalline solids”.

Qualified materials research calls for sophisticated chemical analytics. The structure and development of the competence group Chemical Analytics (leadership: Gudrun Auffermann) is accompanied by the research field *Inorganic Chemistry*.

The following short descriptions of projects originating from the research field *Inorganic Chemistry* give an initial impression on the motivation and development stage of the investigations. Details (including citing of all authors) are included in the section *Research Reports*.

Ternary Laves Phases of Transition Metals

Guido Kreiner and Manuel Brando (*Solid State Physics*)

The modelling of phase equilibria and crystal structures even today represents a considerable challenge, particularly in intermetallic systems. Apart from the comparison of calculated and experimental crystallographic parameters of $\text{Nb}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, the contribution reports on the stability ranges of $\text{Nb}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ and $\text{Ta}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ as a function of chemical composition. Of particular interest is the magnetic behaviour of $\text{Ta}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$, which allows critical fluctuations to be investigated, even at normal pressure [see report *Phase Stability and Magnetism of Ternary Laves Phases* (page 116)].

Ternary Phases in the System Al-Mg-Zn

Guido Kreiner

Complex intermetallic phases form a fascinating class of materials with giant unit cells, incommensurably modulated structures and quasicrystals. A well-known example of this is the ternary system Al-Mg-Zn with complex intermetallic phases, some of which can be described as approximants for quasicrystals. Investigations to date of phase equilibria in the ternary systems are contradictory, and the crystal structures of certain phases are questionable or unsolved. With the present work an effort is made to clarify some of the outstanding issues [see report *Complex Metallic Alloy Phases in the Al-Mg-Zn System* (page 154)].

Highly Reduced Metalates

Peter Höhn, Frank Wagner and Stefano Agrestini (*Physics of Correlated Matter*)

In going from nitridometalates to carbometalates the transition metals in the complex anions tend to be stabilized in lower oxidation states. This observation led to the investigation of systems containing nitrogen and carbon. In the quaternary systems Sr/Ba-Co-C-N we obtained the isotopic compounds $\text{Sr}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$ and $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$, in which XPS and XAS investigations have shown cobalt to exist with a closed shell ($3d^{10}$) configuration. The bond length in the CN ligands is significantly enlarged in comparison to cyano groups. Quantum chemical calculations confirm a higher negative charge of the CN groups in the isotopic alkaline-earth compounds.

Bindungslänge in den CN-Liganden ist im Vergleich zu Cyano-Gruppen signifikant aufgeweitet. Quantenchemische Rechnungen bestätigen eine höhere negative Ladung der CN-Gruppen. Insgesamt ergibt sich für die komplexen Anionen die durch Mesomerie stabilisierte Form $[\text{Co}^{1-}(\text{CN})^3-(\text{CN})_2]^{6-}$. Diese Beobachtungen haben konzeptionelle Auswirkungen auch auf Carbonylmetallate [siehe Beitrag $\text{Sr}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$ and $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$: *Highly Reduced Cobaltates* (Seite 66)].

SE-Ketten in Carboferraten

Enkhtsetseg Dashjav

Nach Entwicklung eines chemischen Konzepts für die Klasse der Carbometallate (Verbindungen mit komplexen Anionen und einatomigen C^{4-} -Liganden) standen im Berichtszeitraum ternäre Ferrate im Vordergrund, deren Kristallchemie allerdings von zweiatomigen Liganden (C_2^{n-}) dominiert wird. Als Kationen dienten weiterhin Seltenerd-Elemente. In diesem Zusammenhang haben wir ternäre Verbindungen mit bemerkenswerten Kanalstrukturen erhalten. Der rigide Teil dieser Strukturen wird aus den komplexen Anionen und der Mehrzahl der Seltenerd-Elemente gebildet. Die Verteilung des kleineren Teils der Seltenerd-Elemente in den Kanälen führt zur Ausbildung von Überstrukturen bzw. zur Modulation der Ketten. Hinweise bestehen auf mögliche – wenn auch nur geringe – Phasenbreiten durch Besetzungsvariationen in den Kanälen. Es wird angenommen, dass der Ladungsausgleich über die „elektronische Flexibilität“ der C_2 -Liganden erfolgt [siehe Bericht *Rare-Earth Metal Chains in the Crystal Structures of Dicarboferrates* (Seite 90)].

Nichtmagnetischer Kondo-Effekt

in Zr-Verbindungen vom PbFCI Strukturtyp

Tomasz Cichorek (Max-Planck-Partnergruppe, Wrocław), Marcus Schmidt (*Chemische Metallkunde*) und Michael Baenitz (*Festkörperphysik*)

Dieses Projekt basiert auf der Strategie, möglichst alle Untersuchungen (chemische, strukturelle und physikalische Charakterisierung) an ein und demselben Einkristall (zumindest aber Teilen desselben) durchzuführen. Die mikroskopischen Ursachen des nicht-magnetischen Kondo-Effekts in $\text{ZrAs}_{1.58}\text{Se}_{0.39}$ werden offensichtlich durch Oszillationen von As-As-Bindungen innerhalb der ausschließlich von Arsen (und Leerstellen) gebildeten Schichten der Kristallstruktur hervorgerufen. $\text{ZrAs}_{1.58}\text{Se}_{0.39}$ wird bei tiefen Temperaturen ($T_c \approx 0.14$ K) supraleitend. Entsprechende Beobachtungen werden auch für die mit den nächst niederen Homologen substituierte Phase

$\text{ZrP}_{1.54}\text{S}_{0.46}$ ($T_c \approx 3.5$ K) gemacht. Die Systeme zeigen sich extrem empfindlich gegenüber geringsten Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung [siehe Beitrag *Non-Magnetic Quantum Impurities and Resultant Two-Channel Kondo-Effect in $\text{ZrAs}_{1.58}\text{Se}_{0.39}$* (Seite 101)].

Auf der Suche nach SE-Borophosphaten

Stefan Hoffmann, Jörg Sichelschmidt (Festkörperphysik) und Jing-Tai Zhao (Max-Planck-Partnergruppe, Shanghai)

Die Vielfalt der bereits bekannten oligomeren und polymeren Borophosphat-Verknüpfungen legt die Eignung dieser Teilstrukturen als „Separatoren“ für physikalisch aktive Baugruppen nahe. Versuche zur Darstellung von Borophosphaten mit Seltenerd-Elementen (SE) waren lange nicht erfolgreich. In einem ersten Schritt gelang es uns, das SE-Borat-Phosphat $\text{K}_3\text{Yb}[\text{OB}(\text{OH})_2]_2[\text{HOPO}_3]_2$ mit einer bemerkenswerten Schichtstruktur darzustellen, die für Interkalationsreaktionen geeignet erscheint. Schließlich war auch ein SE-Borophosphat über eine zweistufige Reaktionsroute zugänglich. In der Kristallstruktur von $\text{K}_6\text{SE}_3[\text{BP}_3\text{O}_{13}(\text{X}^+)\text{O}_{13}\text{P}_3\text{B}]$ sind die SE-Atome raumerfüllend in Form von flächenverknüpften Rhombendodekaedern angeordnet. Probleme bereitet noch die signifikante Elektronendichte zwischen zwei benachbarten BP_3O_{13} -Gruppen. Diese als (X^+) bezeichnete Position könnte von BO -, $\text{B}(\text{OH})_2$ - und/oder PO_2 -Gruppen eingenommen werden [siehe Bericht *In Search for Rare-Earth Borophosphates* (Seite 82)].

Von Chalkogenboraten zu einem molekularen Ufosan-Heterokäfig

Jens Hunger

Während Thioborate der Seltenen Erden über Hochdruck-Hochtemperatur-Synthesen aus den Elementen zugänglich sind, gelingt die Darstellung entsprechender Selenoborate auf diesem Weg nicht. Bei Versuchen, molekulare Vorstufen mit B-Se-Verknüpfungen zu präparieren, erhielten wir die bisher nicht bekannte Molekülverbindung $(\text{B}_4\text{Se}_7)\text{I}_4$ mit Ufosan-analogenem Heterokäfig (B_4Se_7) . Topologische Zusammenhänge mit den Zintl-Anionen $[\text{Pn}_{11}]^{6-}$, $\text{Pn}=\text{P}$ oder As , werden im Detail diskutiert [siehe Bericht *$(\text{B}_4\text{Se}_7)\text{I}_4$: A Molecule with Ufosane-Type Hetero-Cage* (Seite 193)].

3D-Supergitter aus PbS-Nanokristallen mit bevorzugter Orientierung

Paul Simon, Wilder Carrillo-Cabrera, Elena Rosseva und Stephan G. Hickey (TU-Dresden)

The overall outcome for the complex anions leads to the formula $[\text{Co}^{1-}(\text{CN})^3-(\text{CN})_2]^{6-}$ stabilized by mesomeric effects. These observations also have conceptual consequences on the interpretation of the chemical bonding in carbonyl metalates [see report *Sr₃[Co(CN)₃] and Ba₃[Co(CN)₃]: Highly Reduced Cobaltates* (page 66)].

SE-Chains in Carboferrates

Enkhtsetseg Dashjav

After the development of a chemical concept for the class of carbometalates (compounds with complex anions and monoatomic C^+ ligands), we focused our work on ternary ferrates during the period under review, the crystal chemistry of which, however, is dominated by diatomic ligands C_2^{n-} . Rare earth elements served as cations. In this context, we obtained ternary compounds with notable channel structures. The rigid part of these structures is formed from the complex anions and the multitude of the rare earth elements. The distribution of the smaller portion of rare earth elements within the channels leads to the formation of superstructures or to modulation of the homoatomic chains. Evidence is given for possible – albeit low – phase widths due to varying SE-occupancies within the channels. It is assumed that charge balance is enabled via the “electronic flexibility” of the C_2 ligands [see report *Rare-Earth Metal Chains in the Crystal Structures of Dicarboferrates* (page 90)].

Non-Magnetic Kondo Effect in Zr-Compounds with PbFCI Structure Type

Tomasz Cichorek (Max-Planck Partner Group, Wrocław), Marcus Schmidt (*Chemical Metals Science*) and Michael Baenitz (*Solid State Physics*)

This project is based on the strategy of conducting as many investigations as possible (chemical, structural and physical characterization) on one sole single crystal (or at least parts thereof). The microscopic origins of the non-magnetic Kondo effect in $\text{ZrAs}_{1.58}\text{Se}_{0.39}$ are obviously attributed to oscillations of As-As bonds within the layers exclusively formed from arsenic (and vacancies) in the crystal structure. At low temperatures ($T_c \approx 0.14$ K), $\text{ZrAs}_{1.58}\text{Se}_{0.39}$ is superconducting. Corresponding observations are also made for $\text{ZrP}_{1.54}\text{S}_{0.46}$ ($T_c \approx 3.5$ K), consisting of the next lower homologues. The systems prove to be extremely sensitive against smallest deviations in chemical composition [see report *Non-Magnetic Quantum Impurities and Resultant Two-Channel Kondo-Effect in ZrAs_{1.58}Se_{0.39}* (page 101)].

In Search of SE-Borophosphates

Stefan Hoffmann, Jörg Sichelschmidt (*Solid State Physics*) and Jing-Tai Zhao (Max-Planck Partner Group, Shanghai)

The variety of known oligomer and polymer borophosphate complexes suggests the suitability of these partial structures to act as “separators” for physically active assemblies. Attempts to synthesise borophosphates with rare earth elements (SE) have long been in vain. In an initial step, we were able to prepare the SE-borate-phosphate $\text{K}_3\text{Yb}[\text{OB}(\text{OH})_2]_2[\text{HOPO}_3]_2$ with a notable layered structure, which appears suitable for intercalation reactions. Finally, an SE-borophosphate was also accessible via a two-stage reaction route. In the crystal structure of $\text{K}_6\text{SE}_3[\text{BP}_3\text{O}_{13}(\text{X}^+)\text{O}_{13}\text{P}_3\text{B}]$, the SE-atoms are arranged in a space-filling manner in the form of face-sharing rhombic dodecahedra. A remaining problem concerns the significant electron density between two neighbouring BP_3O_{13} groups. These items denoted as (X^+) can be occupied by BO -, $\text{B}(\text{OH})_2$ - and/or PO_2 groups [see report *In Search of Rare Earth Borophosphates* (page 82)].

From Chalcogenoborates to a Molecular Ufosane-Type Hetero Cage

Jens Hunger

While thioborates of rare earth elements are obtained from the elements by high-pressure high-temperature routes, this method is not successful for the preparation of corresponding selenoborates. During attempts to prepare molecular precursors with B-Se interconnections, we obtained the previously unknown molecular compound $(\text{B}_4\text{Se}_7)\text{I}_4$ with Ufosane-Type Hetero Cage (B_4Se_7) . Topological relations to zintl anions $[\text{Pn}_{11}]^{6-}$, $\text{Pn} = \text{P}$ or As , are discussed in detail [see report *(B₄Se₇)I₄: A Molecule with Ufosane Type Hetero Cage* (page 193)].

3D-Superlattice of PbS Nanocrystals with Preferred Orientation

Paul Simon, Wilder Carrillo-Cabrera, Elena Rosseeva and Stephan G. Hickey (TU-Dresden)

PbS nanocrystals stabilised with oleic acid and trioctylphosphine form macroscopic crystals with cubic symmetry. The nanocrystals (truncated octahedra) form an fcc-superlattice, whereby the collective of nanocrystals is not arbitrary, but arranged with a preferred orientation [see article *PbS (OA/TOP)-Mesocrystals: Relationship between Nanocrystal Orientation and Superlattice Array* (page 186)].

Mit Oleinsäure und Trioctylphosphin stabilisierte PbS-Nanokristalle bilden makroskopische Einkristalle mit kubischer Symmetrie. Die Nanokristalle ((100)-gekapselte Oktaeder) bilden ein fcc-Supergitter, wobei das Kollektiv der Nanokristalle nicht beliebig, sondern mit bevorzugter Orientierung angeordnet ist [siehe Beitrag *PbS (OA/TOP)-Mesocrystals: Relationship between Nanocrystal Orientation and Superlattice Array* (Seite 186)].

**Ähnliche Formenentwicklung ↔
Verschiedene Mechanismen**

Elena Rosseeva

Das Phänomen der Aufspaltung bzw. Verzweigung von Kristallen unter Bildung von Sphäroliten ist weit verbreitet. Die Ursache der Sphärolitenbildung wird auf Defekte, Spannungen, Übersättigung und die Wachstumskinetik von Flächen zurückgeführt. Letztendlich sind die Aufspaltungen Zufallserscheinungen und verlaufen ohne definierte Kontrolle. Intrinsisch kodierte Verzweigungen sind dagegen bei einem Fluorapatit-Gelatine-Nanokomposit zu beobachten [siehe Beitrag: *Crystal Branching and Spherulite Formation: Similar Shapes – Different Mechanisms* (Seite 181)].

**Palaeobiologie und Experimente
im Laboratorium**

Elena Rosseeva

Wie das Beispiel der Hartgewebe von Conodonten zeigt, werden in frühen Stadien der Evolution (vor etwa 525 Millionen Jahren) Apatit-basierte Funktionsmaterialien von vergleichsweise geringer Komplexität gebildet. Tatsächlich handelt es sich

bei den Elementen des Fressapparates von Conodonten um ein nanostrukturiertes Komposit aus Carbonat-haltigem Fluorapatit und organischen Komponenten (Proteinen). Detaillierte Untersuchungen zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung von Conodont-Hartgeweben mit durch Doppeldiffusion von wässrigen Ionenlösungen in Gelatinegele erhaltenen Fluorapatit-Gelatine-Nanokompositen. Lassen sich also frühe Stadien der Evolution besonders „einfach“ im Laboratorium nachahmen [siehe Beitrag *Evolution and Complexity of Dental (Apatite-based) Biominerals: Mimicking the Very Beginning in the Laboratory* (Seite 171)]?

**Materialeigenschaften
und Atomistische Simulationen**

Dirk Zahn und Gotthard Seifert (TU-Dresden)

Die in den vergangenen Jahren erfolgte rasante Entwicklung auf dem Gebiet der atomistischen Simulationen hat entscheidend zum Verständnis von homogenen und heterogenen Nukleationsprozessen beigetragen. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür ist sicher die Fixierung von charakteristischen Motiven der Apatit-Kristallstruktur in/an Kollagen-Tripelhelices. Im Berichtszeitraum gelang nun ein weiterer Schritt, in dem an einem Apatit-Kollagen-Modell (mehr als 200.000 Atome!) gezeigt werden konnte, wie sich plastische Deformationen auf das Komposit auswirken, und welche besonderen Selbstheilungsprozesse ablaufen [siehe Bericht *Bottom-to-Top: Understanding Ion Association, Crystal Nucleation and Growth, the Formation of Hierarchical Composites and Materials Properties from Atomistic Simulations* (Seite 177)].

Similar Shape Developments ↔ Different Mechanisms

Elena Rosseeva

Splitting or branching of crystals and the formation of spherulites is a widespread phenomenon. The scenario of spherulite development is attributed to defects, internal stress, supersaturation and the growth kinetics of faces. Ultimately, the splitting events are accidental and proceed without defined control. Intrinsically coded branchings, in contrast, can be observed with fluorapatite-gelatine-nanocomposites [see report *Crystal Branching and Spherulite Formation: Similar Shapes Different Mechanisms* (page 181)].

Palaeobiology and Experiments in the Laboratory

Elena Rosseeva

As shown by the example of hard tissue of conodonts, during earlier evolutionary stages (around 525 million years ago) apatite-based functional materials were formed with comparatively low complexity. In fact, the elements of the feeding apparatus of conodonts represent a nanostructured composite made up of carbonate-containing fluorapatite and organic components (proteins). Detailed examinations show a notable agreement of con-

odont hard tissue with fluorapatite-gelatine-nanocomposites obtained via double diffusion of aqueous ionic solutions in gelatine gel matrices. Does this mean the early stages of evolution can be reproduced particularly “easy” in the laboratory [see report *Evolution and Complexity of Dental (Apatite-based) Biominerals: Mimicking the Very Beginning in the Laboratory* (page 171)]?

Materials Properties and Atomistic Simulations

Dirk Zahn and Gotthard Seifert (TU-Dresden)

The rapid development of recent years in the field of atomistic simulations has made a decisive contribution to the understanding of homogenous and heterogeneous nucleation processes. One significant example is surely the fixation of characteristic motifs of the apatite crystal structure in/at collagen triple helices. During the period under review, a next step succeeded on an apatite collagen model (more than 200,000 atoms!), where it was shown how plastic deformations affect the composite, and how specific self-healing processes go off [see report *Bottom-to-Top: Understanding Ion Association, Crystal Nucleation and Growth, the Formation of Hierarchical Composites and Materials Properties from Atomistic Simulations* (page 177)].

Chemische Metallkunde

Prof. Juri Grin

Bei der Umsetzung des Institutskonzepts *Chemische Physik fester Stoffe* konzentrierte sich der Forschungsbereich *Chemische Metallkunde* auf die Präparation neuer Klassen intermetallischer Verbindungen, das vertiefte Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Organisation von Kristallstrukturen und den atomaren Wechselwirkungen sowie deren Einfluss auf das chemische und physikalische Verhalten dieser Substanzen. Dazu wurden bei einigen Studien neue experimentelle und theoretische Techniken entwickelt. Vielfach wurden diese ambitionierten Projekte gemeinsam mit den bereits etablierten Kompetenzgruppen *Struktur, Metallographie* und der später eingerichteten Gruppe *Chemische Bindung* sowie den Forschungsbereichen *Anorganische Chemie* (Rüdiger Kniep), *Physik Korrelierter Materie* (Liu Hao Tjeng) und *Festkörperphysik* (Frank Steglich) bearbeitet.

Verschiedene Aspekte dieser Studien werden unmittelbar am Beispiel der intermetallischen Clathrate deutlich. Diese Gruppe anorganischer Verbindungen ist seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt, aber bis jetzt blieben viele Fragen bezüglich des chemischen und physikalischen Verhaltens offen. Die „Wiederentdeckung“ dieser Substanzen wurde insbesondere durch die Weiterentwicklung von Präparationsverfahren eingeleitet. Ein neuer Typ von Clathrat (BaGe_3) und die bis jetzt noch nicht bekannte Käfigverbindungen ($\text{Cs}_{8-x}\text{Si}_{46}$ und $\text{Cs}_{8-x}\text{Ge}_{44+y}$) wurden synthetisiert und umfassend chemisch und physikalisch charakterisiert. Die Anwendung von Redoxreaktionen ermöglichte die Synthese von Bariumsilicid $\text{Ba}_{8-x}\text{Si}_{46}$ bei Normalbedingungen; bisher konnte diese Verbindung nur durch Hochdruck-Hochtemperatursynthesen dargestellt werden. Die Durchführung von Redoxreaktionen mit Hilfe von Gleichstrom führte sogar zur Präparation millimetergroßer Einkristalle und letztlich zur Verifizierung von theoretischen Vorhersagen über die Eigenschaften von $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ – des ersten in der Literatur bekannten intermetallischen Clathrates vom Typ II. Und schließlich zeigte die dargestellte Clathrat-I Phase $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Ge}_{46-x}$ spezielle Merkmale der chemischen Bindung (Ba-Au-Wechselwirkung) und vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften. Die Studien zur vielfältigen chemischen und physikalischen Natur

intermetallischer Clathrate entwickelten sich zu einem Institutsforschungsvorhaben im wahrsten Sinne des Wortes. An der Realisierung waren Mitarbeiter aller vier Forschungsbereiche, von vier Kompetenzgruppen sowie der *MPG-CAS Partnergruppe* am Shanghai Institute of Ceramics der Chinesischen Akademie der Wissenschaften (Jing Tai Zhao) beteiligt [siehe Beiträge *New Developments in Clathrate Research*, M. Baitinger et al. (Seite 44) und *The Role of Ionic Liquids in the Preparation of Intermetallic Clathrates and Related Element Modifications*, B. Böhme et al. (Seite 75)].

Das Phänomen der Thermoelektrizität und speziell thermoelektrische Materialien werden gegenwärtig sehr lebhaft im Zusammenhang mit der Suche nach erneuerbaren Energieressourcen diskutiert. In Kooperation mit dem Forschungsbereich *Festkörperphysik*, den Kompetenzgruppen sowie der *MPI-CAS Partnergruppe* in Shanghai wurden drei Gruppen intermetallischer Phasen hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften untersucht: Vertreter des Strukturtyps FeGa_3 , Zintl-Phasen AM_2Sb_2 sowie Clathrate des Bariums. Insbesondere die beiden letzten Gruppen zeigen merkwürdige thermoelektrische Aktivität [siehe Beitrag *Intermetallic Phases as Thermoelectrics*, C. Gandolfi et al. (Seite 49)].

Weiterentwicklungen im Bereich der Hochdruck-Hochtemperatur-Synthesetechniken schufen die Grundlagen zur Darstellung der *ersten* binären Verbindung im System Bi-Co Bi_3Co , die zusätzlich supraleitende Eigenschaften aufweist [siehe Beitrag *The First Binary Compound of Cobalt with Bismuth*, S. Tence et al. (Seite 72)].

Verbindungen $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$ ($M = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ und Eu) mit einer Kristallstruktur vom sogenannten gefüllten Skutterudittyp wurden mit Hilfe verschiedener Techniken zum ersten Mal in polykristalliner und sogar einkristalliner Form dargestellt. Die Materialien wurden auch detailliert physikalisch charakterisiert. Die Studie wurde in Zusammenarbeit mit den Forschungsbereichen *Festkörperphysik* und *Physik Korrelierter Materie* durchgeführt. In Hinblick auf die chemische Bindung sind diese Substanzen sehr interessant, weil sie sich bei niedrigeren Elektronenkonzentrationen als die typischen

Chemical Metals Science

Prof. Yuri Grin

Implementing the Institute's roadmap *Chemical Physics of Solids*, the Research Field *Chemical Metals Science* concentrated on the preparation of new classes of intermetallic compounds, on elaborating an enhanced understanding of the relationship between the organisation of crystal structures and their atomic interactions plus their influence on the chemical and physical properties of these materials. Some of these studies involved the development of new experimental and theoretical techniques. In many cases, these ambitious projects were tackled in concert with the existing Competence Groups *Structure, Metallography* and the later established unit *Chemical Bonding* besides the already established Research Fields *Inorganic Chemistry* (Rüdiger Kniep), *Solid State Physics* (Frank Steglich) and *Physics of Correlated Matter* (Liu Hao Tjeng).

Different aspects of such investigations become immediately obvious when considering the example of intermetallic compounds. Although this group of inorganic compounds is known since the 60ties of the last century, many questions concerning the chemical and physical behaviour remain still unanswered. The "re-discovery" of these materials was especially triggered by the advancement of preparation processes. A new type of clathrate (BaGe_5) as well as novel clathrates ($\text{Cs}_{8-x}\text{Si}_{46}$ and $\text{Cs}_{8-x}\text{Ge}_{44+y}$) were recently prepared, and comprehensively characterized concerning their chemical and physical properties. The application of redox processes yielded the barium silicide $\text{Ba}_{8-x}\text{Si}_{46}$ at ambient conditions; until now this compound required the application of high-temperature high-pressure conditions. Realisation of redox reactions by utilizing dc currents resulted even in the preparation of millimetre-sized single crystals and, thus, in the eventual verification of theoretical predictions concerning the physical properties of $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ - the first known type-II clathrate. And, finally, the prepared clathrate-I phase $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Ge}_{46-x}$ exhibited special features of the chemical bonding (Ba-Au interaction) and promising thermoelectric properties. The studies on the rich chemical and physical nature of intermetallic clathrates developed literally into a project that recently involves much of the whole institute. Members of all four Research Fields, four competence groups of our institute as well as the *MPG-CAS*

partner group (Jing Tai Zhao) at the Shanghai Institute of Ceramics of the Chinese Academy of Sciences contributed to its realisation [see contributions *New Developments in Clathrate Research*, M. Baitinger et al. (page 44) and *The Role of Ionic Liquids in the Preparation of Intermetallic Clathrates and Related Element Modifications*, B. Böhme et al. (page 75)].

The phenomenon of thermoelectricity and thermoelectric materials in particular are currently intensely discussed in the quest for renewable energy resources. In cooperation with the Research Field *Solid State Physics*, the competence groups and the *MPG-CAS partner group* in Shanghai, thermoelectric properties of three groups of intermetallic compounds were studied: representatives of the FeGa_3 structure type, Zintl Phases AM_2Sb_2 and barium-containing clathrates. Especially the two latter groups exhibit remarkable thermoelectric activity [see contribution *Intermetallic phases as thermoelectrics*, C. Candolfi et al. (page 49)].

Further development of the high-pressure high-temperature preparation techniques laid the basis for the preparation of the first binary compound in the system Bi-Co Bi_3Co which, in addition, exhibits superconducting properties [see contribution *The First Binary Compound of Cobalt with Bismuth*, S. Tence et al. (page 72)].

The compounds $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$ ($M = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ and Eu) with crystal structures of the so-called filled skutterudite type were synthesized for the first time in poly- and single-crystalline form by means of different preparation techniques. These materials were also characterized in some detail concerning their physical properties. The study was realized in cooperation with the Research Fields *Solid State Physics* and *Physics of Correlated Matter*. These compounds are interesting from the point of view of chemical bonding because they form at much lower electron counts than the 72 electrons per unit cell as required for the usual representatives of this class. Nevertheless, they still realize all of the covalent interactions in the crystal structure (Pt-Ge and Ge-Ge). These bonding features apparently allow for a wide spectrum of physical properties: from uncon-

Vertreter dieser Verbindungsklasse (72 Valenzelektronen pro Formeleinheit) bilden und trotzdem alle kovalenten Wechselwirkungen im System (Pt-Ge und Ge-Ge) realisieren. Diese Bindungscharakteristiken scheinen ein breites Spektrum von physikalischen Eigenschaften zu ermöglichen: von der unkonventionellen Supraleitung für $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$ und einem zwischenvalenten Zustand von Ce in $\text{CePt}_4\text{Ge}_{12}$ bis zu exotischem Schwer-Fermionen-Verhalten in $\text{SmPt}_4\text{Ge}_{12}$ [siehe Beitrag *Structural, Electronic and Superconducting Properties of Filled Skutterudites $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$* , W. Schnelle et al. (Seite 59)].

Ausgereifte Syntheseverfahren wurden effizient für neue Präparationen eingesetzt. Speziell die Anwendung von ausgefeilten Präparationsmethoden wie der chemischen Transportreaktionen ermöglichte unsere gemeinsamen Untersuchungen mit dem Forschungsbereich *Physik Korrelierter Materie* an supraleitenden Eisenchalkogeniden Fe_xSe , Fe_xTe und $\text{Fe}_x(\text{Se},\text{Te})$ [siehe Beitrag *Synthesis, Characterisation and Physical Properties of Iron Chalcogenides Fe_xSe , Fe_xTe and $\text{Fe}_x(\text{Se},\text{Te})$* , S. Rößler et al. (Seite 111)]. Durch die Verwendung der Zentrifugen-Filtrationstechnik bei hohen Temperaturen gelang die Darstellung und anschließende strukturelle Aufklärung von drei neuen binären Phasen im System Mn-Ga (α -, β - und γ - Mn_6Ga_9), sowie einer weiteren binären Phase, PtGa_5 , im System Pt-Ga [siehe Beitrag *Low-temperature Chemistry in the Binary Systems of Pt and Mn with Gallium*, I. Antonyshyn et al. (Seite 152)]. Ein weiteres zentrales Forschungsthema ist die Untersuchung der chemischen Bindung in intermetallischen Verbindungen. Weitere Fortschritte im Verständnis des Aufbaus und der Eigenschaften werden durch die Analyse der atomaren Wechselwirkungen erzielt. Eine wichtige Rolle in diesen Studien spielen quantenchemische Techniken der Bindungsanalyse im Realraum. Neben den etablierten Methoden der topologischen Untersuchungen der Elektronendichte (gemäß der Quantum Theory of Atoms In Molecules) werden auch neue Techniken in der Kompetenzgruppe *Chemische Bindung* entwickelt. Insbesondere die Lokalisierungs- und Delokalisierungsindices öffnen einen Weg zur Definition von Bindungsordnung oder Bindungspolarität durch den Austausch von Elektronenpaaren zwischen definierten Bereichen von Kristallstrukturen oder Molekülen [siehe Beitrag *Quantum Chemical Tools for Bonding Analysis*, M. Kohout et al. (Seite 127)]. Die systematische und konsequente Anwendung dieser neuentwickelten Werkzeuge in Kombination mit

modernsten quantenmechanischen Berechnungen erschließt bis jetzt unbekannte Zusammenhänge zwischen verschiedenen Substanzklassen. So konnte gezeigt werden, dass die Organisation chemischer Wechselwirkungen zwischen Seltenerd- und Übergangsmetallatomen und deren Umgebung in der metallorganischen Verbindung $\text{Cp}_2\text{Re-LaCp}^*$ (dargestellt in der Arbeitsgruppe von Prof. R. Kempe an der Universität Bayreuth) und in der intermetallischen Verbindung Y_2ReB_6 eine derart ausgeprägte Ähnlichkeit aufweist, dass man diese Situation als einen „Evolutionsübergang“ zwischen der metallorganischen Chemie und der Chemie intermetallischer Verbindungen verstehen kann [siehe Beitrag *Revealing Unusual Bonding Situations*, F. R. Wagner et al. (Seite 130)].

Durch die Analyse der chemischen Bindung wurde auch die ungewöhnliche strukturelle Umwandlung von TiGePt im Detail charakterisiert. Die Transformation von der kubischen Tieftemperatur-Modifikation (LT- TiGePt , MgAgAs -Typ) in die orthorhombische Hochtemperatur-Modifikation (HT- TiGePt , TiNiSi -Typ) ist – entgegen der gängigen Vorstellungen – mit einer Volumenreduktion von 10% verknüpft. Überdies geht die Phasenumwandlung mit einem Isolator-Metall-Übergang einher. Die Analyse mit Hilfe des Elektronen-Lokalisierungs-Indikators zeigte, dass in HT- TiGePt – im Vergleich zu LT- TiGePt – zusätzliche Ti-Ge-Wechselwirkungen entstehen, welche die Volumenkontraktion und Änderungen der Bandstruktur verursachen [siehe Beitrag *An Unusual Insulator-metal Transition in the Intermetallic Compound TiGePt* , S. Ackerbauer et al. (Seite 39)].

Eine neue Facette der intermetallischen Phasen stellt deren katalytische Aktivität dar. Kenntnisse über die chemische Bindung ermöglichten die Entwicklung einer neuen Gruppe von Katalysatoren, insbesondere für die technisch relevante Semihydrierung von Acetylen, auf Basis strukturell geordneter intermetallischer Verbindungen. Diese Studien werden in Kooperation mit der Abteilung *Anorganische Chemie* des Fritz-Haber-Instituts der MPG (Prof. R. Schlögl) durchgeführt und resultierten schon – neben zahlreichen Publikationen – in einigen Patenten [siehe Beitrag *Enhancing the Catalytic Activity – Taking the Next Step in the Knowledge-based Development of Hydrogenation Catalysts*, M. Armbrüster et al. (Seite 143)]. Die Entwicklung neuer Katalysatoren wird durch Gefügestudien in Hinblick auf die Zwillingsbildung dieser Materialien unterstützt, die in der Kompe-

ventional superconductivity in $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$ and an intermediate valence state of Ce in $\text{CePt}_4\text{Ge}_{12}$ to exotic heavy-fermion behaviour in $\text{SmPt}_4\text{Ge}_{12}$ [see contribution *Structural, Electronic and Superconducting Properties of Filled Skutterudites $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$* , W. Schnelle et al. (page 59)].

The already established sophisticated synthesis techniques were efficiently used for new preparations. In particular, precisely controlled crucible and chemical transport reactions formed the basis for our first studies on superconducting iron chalcogenides Fe_xSe , Fe_xTe and $\text{Fe}_x(\text{Se},\text{Te})$ performed in cooperation with the Research Field *Physics of Correlated Matter* [contribution *Synthesis, Characterisation and Physical Properties of Iron Chalcogenides Fe_xSe , Fe_xTe and $\text{Fe}_x(\text{Se},\text{Te})$* , S. Rößler et al. (page 111)]. Use of the *high-temperature centrifugation-aided filtration* technique resulted in the preparation and structural description of three new binary phases in the system Mn-Ga (α -, β - und γ - $\text{Mn}_6\text{Ga}_{29}$), as well as that of a further binary phase – PtGa_5 – in the system Pt-Ga [see contribution *Low Temperature Chemistry in the Binary Systems of Pt and Mn with Gallium*, I. Antonyshyn et al. (page 152)].

Another focus in the research topics was the study of chemical bonding in intermetallic compounds. Further progress in the understanding of building principles and properties was achieved by analysing the atomic interactions. Essential components of these studies are the quantum-chemical techniques of bonding analysis which operate in real space. Beside the well established methods of topological studies of the electron density (according to the Quantum Theory of Atoms In Molecules), new techniques were developed in the Competence Group *Chemical Bonding*. In particular, localisation and delocalisation indices pave the way to a definition of bond order and bond polarity in real space by the exchange of electron pairs between defined regions of the crystal structure or the molecule [see contribution *Quantum Chemical Tools for Bonding Analysis*, M. Kohout et al. (page 127)]. Systematic and consequent application of the recently developed tools – in combination with state-of-the-art quantum mechanical calculations – reveals hitherto unknown relationships between different classes of chemical compounds. It was shown that the organisation of chemical interactions between the rare-earth and the transition metal atoms and their environment in the metal-organic compound $\text{Cp}_2\text{Re-LaCp}^*$ (obtained

in the group of Prof. R. Kempe at the University Bayreuth) and in the intermetallic compound Y_2ReB_6 is highly similar, to an extent that this situation may be understood as an “evolutional transformation” between metal-organic chemistry and chemistry of intermetallic compounds [see contribution *Revealing Unusual Bonding Situations*, F. R. Wagner et al. (page 130)].

Analysis of the chemical bonding threw light also on the unusual structural transformation of TiGePt . The transition from the cubic low-temperature modification (LT- TiGePt , MgAgAs type) into the orthorhombic high-temperature (HT) modification (TiNiSi type) is – in contrast to the conventional conception – associated with a volume contraction of 10%. Moreover, the change is associated with an insulator-to-metal transition. Bonding analysis by the Electron-Localizability-Indicator revealed that in HT- TiGePt – in comparison to LT- TiGePt – additional Ti-Ge interactions are formed which cause the volume contraction and changes in the band structure [see contribution *An Unusual Insulator-metal Transition in the Intermetallic Compound TiGePt* , S. Ackerbauer et al. (page 39)].

A new facet of intermetallic compounds is represented by their catalytic activity. Deploying the knowledge of the chemical bonding facilitates the development of a new group of catalyst – in particular for the semi-hydration of acetylene which is of technical importance – on basis of structurally ordered intermetallic compounds. These studies were performed in a close cooperation with the department *Inorganic Chemistry* of the Fritz-Haber Institute of the MPG (Prof. R. Schlögl) and already resulted – beside numerous publications – in several patents [see contribution *Enhancing the Catalytic Activity – Taking the Next Step in the Knowledge-based Development of Hydrogenation Catalysts*, M. Armbrüster et al. (page 143)]. The development of new catalyst is strongly supported by the studies of the microstructure of these materials, especially of the twinning formation, realized in the Competence Group *Metallography* [see contribution *Metallographic Characterisation of Twinning and Other Microstructure Defects in $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$* , U. Burkhardt et al. (page 134)].

Further possibilities of enhancing the quality of diffraction experiments were investigated and found in the Competence Group *Structure* by means of optimizing the strategy of data collection [see contribu-

tenzgruppe *Metallographie* durchgeführt werden [siehe Beitrag *Metallographic Characterisation of Twinning and Other Microstructure Defects in Fe₄Al₁₃*, U. Burkhardt et al. (Seite 134)].

Weitere Möglichkeiten der Qualitätsverbesserung von Diffraktionsexperimenten wurden in der Kompetenzgruppe *Struktur* mittels optimierter Strategien der Datensammlung untersucht und gefunden (siehe Beitrag *Experimental Strategies for Better Diffraction Data*, M. Wedel und H. Borrmann (Seite 190)]. Diese Strategien wurden im Zusammenhang mit hochauflösenden Beugungsexperimenten ent-

wickelt und verwendet. Auf Basis der mit dieser verbesserten Methode gesammelten Daten wurden extrem feine strukturelle Variationen (kristallographische Unordnung) in den schweren Fermionen-Supraleitern CeIrIn₅ und YbRh₂Si₂ gefunden und in Einklang mit Ergebnissen anderer Studien gebracht [siehe Beiträge *Interplay of Structural, Magnetic and Superconducting Properties in the Compounds CeCoIn₅ and CeIrIn₅* (Seite 137) und *Structural and Magnetotransport Properties of YbRh₂Si₂ and its Co- and Ir-substituted Derivatives Yb(Rh_{1-x}Ir_x)₂Si₂ and Yb(Rh_{1-x}Co_x)₂Si₂*, S. Wirth et al. (Seite 146)].

tion *Experimental Strategies for Better Diffraction Data*, M. Wedel and H. Borrmann (page 190)]. These strategies were developed in course of, and applied for, high-resolution diffraction experiments. The data collected by this improved method allowed for the recognition of extremely subtle structural variations (crystallographic disorder) in heavy-fermion superconductors CeIrIn₅ and YbRh₂Si₂ be-

ing in agreement with the results of other investigations [see contributions *Interplay of Structural, Magnetic and Superconducting Properties in the Compounds CeCoIn₅ and CeIrIn₅* (page 137) and *Structural and Magnetotransport Properties of YbRh₂Si₂ and its Co- and Ir-substituted Derivatives Yb(Rh_{1-x}Ir_x)₂Si₂ and YbYb(Rh_{1-x}Co_x)₂Si₂*, S. Wirth et al. (page 146)].

Physik Korrelierter Materie

Prof. Dr. Liu Hao Tjeng

Die Einrichtung unseres Forschungsbereiches *Physik korrelierter Materie* (PKM) in den Jahren 2009/2010 ergänzt die bestehenden Forschungsaktivitäten des MPI-CPfS mit einer neuen Komponente: die Untersuchung der elektronischen Struktur der Materie durch eine breite Palette an elektronenspektroskopischen Untersuchungsmethoden, wie zum Beispiel Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) mit weicher Röntgenstrahlung, winkelaufgelöste Photoemissionspektroskopie (ARPES), Photoelektronenspektroskopie mit weicher/harter Röntgenstrahlung (XPS/HAXPES) und auch resonante/nicht-resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS/NRIXS). Unser Forschungsbereich bringt auch neue Aspekte in Bezug auf Materialien ein: die Forschung des MPI-CPfS in korrelierten Oxiden wird erheblich verstärkt.

Unsere Forschungsaktivitäten konzentrieren sich auf die Untersuchung der elektronischen Struktur von Übergangsmetall- und Selten-Erd-Verbindungen. Diese Klasse von Materialien zeigt eine Fülle von spektakulären Phänomenen wie Supraleitung, Riesen-Magneto-Widerstand (MR) oder Metall-Isolator-Übergänge (MIT). Charakteristisch für diese Materialien ist, dass die für die Eigenschaften relevante Bewegung der Elektronen stark korreliert und daher sehr komplex werden kann. Um die entsprechenden quantenmechanischen Zustände zu charakterisieren, benötigt man eine breite Palette moderner elektronenspektroskopischer Techniken an Synchrotronstrahlungsquellen. Welche Technik wir einsetzen, hängt stark von dem Material und den entsprechenden Fragestellungen ab. Versucht man zum Beispiel, die Eigenschaften neu synthetisierter korrelierter Oxide zu verstehen, ist es häufig nötig, mehr über die Rolle der enthaltenen Übergangsmetallionen zu wissen. Hierbei gibt die polarisationsabhängige Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) einen detaillierten Einblick in die lokale elektronische Struktur, insbesondere die Wertigkeit, den Orbital- und Spinzustand der Ionen. Bei der Untersuchung von Materialien mit stärkerem Bandcharakter nutzen wir Photoelektronenspektroskopie und die Abhängigkeit der Spektren von der Photonenenergie und Polarisation zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen partiellen Zustandsdichten, aus denen sich das Valenzband zusammensetzt. Für Einkristalle können wir die k -Dispersion der Valenzzustände und der Fermi-Fläche mit ARPES bestimmen.

Eines der wichtigsten Themen unseres Forschungsbereiches betrifft Schichtstrukturen aus Kobalt-Oxid-Materialien. Diese Stoffklasse wird in den letzten zehn Jahren weltweit intensiv untersucht, da man nicht nur Supraleitung, Riesen-Magnetowiderstand, Metall-Isolator und magnetisches „Cross-over“ Verhalten findet, sondern auch zu hoffen ist, neue Phänomene wie den sogenannten Spin-Blockade-Mechanismus zu entdecken. Ein wesentlicher Aspekt der Kobaltate ist, dass diese im Gegensatz zu den geschichteten Cu, Ni und Mn-Oxiden einen Freiheitsgrad der Spin-Zustände der Co^{3+} und Co^{4+} -Ionen besitzen: die Ionen können in einem Low-Spin, einem High-Spin und vielleicht sogar in einem Intermediate-Spin Zustand auftreten. Darüber hinaus kann die lokale Symmetrie der Co-Ionen niedriger sein als die der Cu-, Ni- oder Mn-Ionen. All dies hat weitreichende Konsequenzen für das komplizierte Wechselspiel zwischen Ladungs-, Bahn- und Spinfreiheitsgraden der $3d$ -Elektronen in den Kobaltaten. Genau diese Aspekte sind Gegenstand einer intensiven wissenschaftlichen Debatte in der relevanten Literatur. Wir haben die elektronische Struktur von Na_xCoO_2 mit XAS untersucht und konnten die $3d$ -Orbital-Besetzung bestimmen und feststellen, dass das $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ -Verhältnis gut mit dem Soll-Na-Gehalt übereinstimmt [Lin et al., PRB 81, 115138 (2010)]. Für das supraleitende $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ hingegen haben wir beobachtet, dass die Co-Wertigkeit nicht mit dem Na-Gehalt korreliert, sondern einen Wert nahe 3,3+ wie in nicht hydriertem $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ annimmt [Ohta et al., PRL 107, 066404 (2011)]. Das hat erhebliche Konsequenzen für das Verständnis des Phasendiagramms und die Modellierung der Supraleitung. Wir haben den Metall-Isolator-Übergang in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ mit XAS und XPS untersucht und entdeckt, dass nur eine sehr moderate Änderung des Spin-Zustands der oktaedrischen Co-Ionen auftritt, und dass stattdessen ein Spin-Zustand Ordnungs-/Unordnungsphänomen für den Metall-Isolator-Übergang verantwortlich ist [siehe Beitrag *Surprising Cobaltates: A Spectroscopic Perspective* (Seite 78)].

Die Frage der Orbitalpolarisierung und Orbitalordnung spielt eine wichtige Rolle für viele Übergangsmetall-Oxid-Materialien. Mit polarisationsabhängiger Röntgenabsorption (XAS) konnten wir die Kristallfelder und die Orbitalbesetzung in multiferroischen Verbindungen bestimmen, z. B. in MnWO_3

Physics of Correlated Matter

Prof. Dr. Liu Hao Tjeng

The recent implementation of our research field *Physics of Correlated Matter* (PCM) in 2009/2010 adds a new component to the existing research activities of the MPI-CPfS: the study of the electronic structure of matter is strengthened by a wide range of electron spectroscopic investigations, such as soft-X-ray absorption (XAS), angle resolved photoemission (ARPES), X-ray and hard-X-ray photoelectron spectroscopy (XPS/HAXPES), and also resonant/non-resonant inelastic X-ray scattering (RIXS/NRIXS). Our research field also brings in new aspects in terms of materials: the research of the MPI-CPfS in correlated oxides has also been substantially intensified.

Our research activities are focussed on the study of the electronic structure of transition metal and rare earth compounds. This class of materials shows a wealth of spectacular phenomena, including superconductivity, giant magneto-resistance (MR) and metal-insulator transitions (MIT). Characteristic for these materials is that the motion of the electrons responsible for the properties could be highly correlated and therefore very complex. To unravel the relevant quantum mechanical states, a wide range of modern synchrotron-based electron spectroscopic techniques is needed. Which technique we apply depends very much on the material and the issues to be addressed. In trying to understand the properties of newly synthesized correlated oxides, for example, one often needs to know first of all the role of the constituting transition metal ions. For this, polarization dependent XAS can provide a detailed look into the local electronic structure in terms of valence, orbital and spin state of the ions. In studying more band like materials, we utilize photoelectron spectroscopy and the dependence of the spectra on the photon energy and polarisation to quantitatively determine the different partial densities of states making up the valence band. And in case of single crystals, we can map the k -dispersion of the valence states and the Fermi surface using ARPES.

One of the main topics studied in our research field concerns the class of layered cobalt-oxide based materials. This material class has attracted increasing interest worldwide in the last decade since not only one can find superconductivity, giant magneto resistance, metal-insulator and magnetic cross-over

behaviour, but also one may hope to discover new phenomena like the so-called spin-blockade mechanism. One key aspect of the cobaltates that distinguishes them clearly from the layered Cu, Ni, and Mn oxides is the spin state degree of freedom of the Co^{3+} and Co^{4+} ions: the ions can be low spin, high spin, and perhaps even intermediate spin. Moreover, the local coordination for the Co ions can be lower in symmetry than that for the Cu, Ni or Mn. All this has far reaching consequences for the intricate interplay between the charge, orbital and spin degrees of freedom of the 3d electrons in the cobaltates. It is, however, also precisely these aspects that cause considerable debate in the literature. We have studied the electronic structure of Na_xCoO_2 using XAS and we have been able to determine the 3d orbital occupation and to establish that the $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ ratio agrees well with the nominal Na content [Lin et al., PRB 81, 115138 (2010)]. For the superconducting $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ on the other hand, we have observed that the Co valence does not match the Na content, rather it has a value close to 3.3+ like in the non-hydrated $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ [Ohta et al., PRL 107, 066404 (2011)], with substantial consequences for the phase diagram and the modelling of the superconductivity. We have investigated the MIT in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ using XAS and XPS, and we have discovered that there is only a very moderate change of the spin-state of the octahedral Co ions, and that instead a spin-state order/disorder phenomenon is responsible for the MIT [see contribution *Surprising Cobaltates: A Spectroscopic Perspective* (page 78)].

The issue of orbital polarization and orbital ordering plays an important role for many transition metal oxide materials. Using polarization dependent XAS we were able to determine the crystal fields and orbital occupation in multiferroic compounds MnWO_3 [Hollmann et al., PRB 82, 184429 (2010)], and DyMnO_3 [Chen et al., PRB 81, 201102(R) (2010)]. For DyMnO_3 and its Sr-substituted single crystals, detailed investigations of phase transitions as well as the magnetic structure and magnetic aging effects have been conducted [S. Harikrishnan et al., J. Phys.: Condens. Matter 21, 012168 (2009); *ibid.* 22, 346002 (2010)]. Scanning Tunneling Microscopy (STM) has been used to study the surface topography of manganites. We succeeded in preparing

[Hollmann et al., PRB 82, 184429 (2010)] und DyMnO_3 [Chen et al., PRB 81, 201102 (R) (2010)]. Für DyMnO_3 und Sr-substituierte Einkristalle wurden detaillierte Untersuchungen der Phasenübergänge sowie der magnetischen Struktur und magnetischer Alterungseffekte durchgeführt [S. Harikrishnan et al., J. Phys. Cond. Matter 21, 012168 (2009); ibid. 22, 346002 (2010)]. Rastertunnelmikroskopie (STM) wurde verwendet, um die Oberflächentopographie in Manganaten zu studieren. Es ist uns gelungen, Einkristalle des Perowskits $\text{Pr}_{0,68}\text{Pb}_{0,32}\text{MnO}_3$ für atomar aufgelöste rastertunnelmikroskopische Messungen herzustellen. Der gemischtvalente Zustand dieses Materials führt zu (im STM Bild) deutlich aufgelöster Koexistenz verschiedener Oberflächenstrukturen [S. Rößler et al., APL 96, 202512 (2010)]. Darüber hinaus haben wir das Auftreten von Jahn-Teller-Verzerrungen in dem $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ System nachgewiesen, einer neu synthetisierten gemischtvalenten Verbindung aus Kagome- und trigonalen Schichten mit für Fe^{2+} -Ionen ungewöhnlicher tetraedrischer Koordination [Hollmann et al., PRB 83, 180405 (R) (2011)]. Wir haben auch entdeckt, dass die Fe^{2+} -Substitution in MgO zu lokalen Jahn-Teller-Verzerrungen führt, was darauf hinweist, dass diese Verzerrungen dynamischer Natur sind, da die Fe-Ionen kubische Plätze in dem Oxid besetzen, das selbst eine stabile Steinsalz-Kristallstruktur besitzt [Haupt et al., PRB 82, 035120 (2010)]. Darüber hinaus konnten wir mit Hilfe der anomalen Beugung weicher Röntgenstrahlung das Auftreten von Orbitalordnung im Fe-3d t_{2g} Band in Fe_3O_4 nachweisen, eine Erklärung für die sogenannte (00 1/2) Überstruktur [Chang et al., PRB 83, 073105 (2011)].

Einer der Eckpfeiler der Forschungsaktivitäten des MPI-CPfS ist das Design und die Untersuchung von Schwere-Fermion- und Kondo-Systemen. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Dr. A. Severing der Universität zu Köln hat unsere Abteilung eine Initiative gestartet, um die Möglichkeiten der Verwendung von Röntgenstrahlen zur Bestimmung der Kristallfeldwellenfunktionen auszuloten. Ziel ist es, Informationen komplementär zu Neutronenstreuung und anderen Techniken zu bieten und damit einen besseren Einblick in die elektronische Struktur faszinierender Materialien zu erhalten, die im Forschungsbereich Festkörperphysik (Frank Steglich) und der Kompetenzgruppe *Werkstoffentwicklung* (C. Geibel) studiert werden. Wir haben eine Debatte über die Grundzustand Wellenfunktionen der unkonventionellen Schwere-Fermionen Supraleiter CeMIn_5 ($M = \text{Co, Ir, Rh}$) mit polarisations- und temperaturab-

hängiger Ce $M_{4,5}$ XAS entschieden [Willers et al., PRB 81, 195114 (2010)]. Um die XAS-Analyse zu unterstützen und die charakteristische Temperatur T^* zu bestimmen, haben wir hierbei auch Neutronenstreuung verwendet. Mit hohen Magnetfeldern waren wir in der Lage, Röntgen-Dichroismus in der kubischen Verbindung YbInNi_4 zu induzieren, und dabei die langjährige Debatte darüber zu entscheiden, ob der Grundzustand ein Quartett, ein Dublett oder ein quasi-Quartett ist. Wir haben diese Studie durch Neutronenstreu- und Magnetisierungsmessungen bei tiefen Temperaturen ergänzt, um eine umfassendere Sicht auf die überraschenden Phänomene zu erhalten, die mit der vierfachen Entartung des Grundzustands assoziiert sind [siehe Beitrag *Attempt to Probe the Ground State by New Spectroscopic Techniques* (Seite 88)].

Die Suche und Entwicklung neuer Materialien ist eine zentrale Aktivität der Forschungsbereiche *Chemische Metallkunde* (Yuri Grin) und *Anorganische Chemie* (Rüdiger Kniep). Von diesen Materialien mit neuen Kristallstrukturen und neuen Zusammensetzungen müssen auch die physikalischen Eigenschaften bestimmt werden. Die Analyse der zugrunde liegenden elektronischen Strukturen ist notwendig, nicht nur um die Stabilität der Verbindungen zu untersuchen, sondern auch um deren physikalische Eigenschaften zu verstehen und darüber hinaus einen Weg für Modifikationen und damit mögliche Verbesserungen dieser Eigenschaften zu finden. So haben wir Photoelektronenspektroskopie mit weichen Röntgenstrahlen benutzt, um das Valenzband des supraleitenden Skutterudits $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ zu untersuchen. Mit Hilfe der Abhängigkeit der Photoionisationsquerschnitte der Ge 4s, 4p- und Pt-5d-Elektronen von der Photonenenergie konnten wir die entsprechenden partiellen Zustandsdichten bestimmen und im Detail die Vorhersagen von Bandstrukturrechnungen überprüfen [Rosner et al., PRB 80, 075114 (2009)]. Auch für TiPtGe konnten wir den Beitrag der verschiedenen partiellen Zustandsdichten zum Valenzband bestimmen und so detaillierte Informationen zum Metall-Isolator-Übergang bei der strukturellen Transformation in die Hochtemperaturphase erhalten [siehe Beitrag *An Unusual Insulator-Metal Transition in the Intermetallic Compound TiPtGe* (Seite 39)]. Ein Rumpfniveau-Photoemissions Experiment an der neu synthetisierten $\text{Sr}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$ -Verbindung aus dem Forschungsbereich *Anorganische Chemie* ergab, dass die Co-Ionen eine geschlossene 3d-Schale haben. Dies ist außerordentlich ungewöhnlich, aber es bestätigt die Hypothese der Materialentwickler (P. Höhn

single crystals of the perovskite $\text{Pr}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{MnO}_3$ for atomically resolved STM. The mixed-valent nature of this material resulted in the clearly resolved coexistence of different surface structures [S. Rößler et al., *APL* 96, 202512 (2010)]. Furthermore, we have found the presence of Jahn-Teller distortions in the $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ system, a newly synthesized mixed valent compound consisting of Kagome and trigonal layers with all Fe ions having the tetrahedral coordination which is very unusual for Fe^{2+} [Hollmann, *PRB* 83, 180405(R) (2011)]. We have also discovered that the Fe^{2+} impurities in MgO are experiencing Jahn-Teller distortions, indicating that these distortions are dynamic in nature since the Fe impurities are occupying cubic sites in the oxide with the stable rock salt crystal structure [Hauptprich et al., *PRB* 82, 035120 (2010)]. Furthermore, using anomalous soft-X-ray diffraction we were able to confirm the presence of orbital order in the Fe 3d t_{2g} sub-band in Fe_3O_4 as explanation for the appearance of the so-called $(00\frac{1}{2})$ superstructure [Chang et al., *PRB* 83, 073105 (2011)].

One of the corner stones of the research activities of the MPI-CPfS is the design and investigation of heavy-fermion and Kondo systems. Our research field, in collaboration with the group of Dr. A. Severing of the University of Cologne, has made an initiative to explore the possibilities of using X-rays to determine the crystal field wave functions. The objective is to provide information complementary to neutron scattering techniques, and to obtain a better insight to the electronic structure underlying the fascinating phenomena studied by the research field *Solid State Physics* (Frank Steglich) and the competence group *Materials Development* (C. Geibel). We have clarified a discussion about the ground state wave functions of the heavy-fermion unconventional superconductors CeMIn_5 ($M = \text{Co}, \text{Ir}, \text{Rh}$) using polarization and temperature dependent Ce $M_{4,5}$ XAS [Willers et al., *PRB* 81, 195114 (2010)]. Hereby we also have used neutron scattering to support the XAS analysis and to determine the characteristic temperature T^* . Using high magnetic fields, we have been able to induce X-ray dichroism in the cubic YbInNi_4 compound, and in doing so, to resolve a long-standing debate about whether or not the ground state is a quartet, a doublet, or a quasi-quartet. We have complemented this study with neutron scattering and low-temperature magnetization experiments to obtain a more complete view on the surprising phenomenon associated with the quartet degeneracy [see the contribution *Attempt to Probe*

the Ground State by New Spectroscopic Techniques (page 88)].

The search for and design of new materials is a central activity in the research fields *Chemical Metal Science* (Yuri Grin) and *Inorganic Chemistry* (Rüdiger Kniep). The physical properties of those materials with new crystal structures and new compositions need to be determined. Their underlying electronic structures have also to be analyzed in order not only to study the stability of the compounds but also to understand the properties and even to find a path for possible modifications to improve the properties. We have applied soft-X-ray photoelectron spectroscopy to investigate the valence band of the superconducting skutterudite $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$. Using the photon energy dependence of the photo-ionization cross-sections of the Ge 4s, 4p and Pt 5d electrons, we were able to unravel the corresponding partial densities of states and to verify in detail the predictions of band structure calculations [Rosner et al., *PRB* 80, 075114 (2009)]. Also for TiPtGe we were able to disentangle the different partial density of states contributing to the valence band, thereby obtaining detailed information about the metal-insulator transition associated with the structural transformation of the high temperature phase to the low temperature one [see report *An Unusual Insulator-Metal Transition in the Intermetallic Compound TiPtGe* (page 39)]. We have carried out a core-level photoemission experiment on the newly synthesized $\text{Sr}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$ compound and have observed that the Co ion has a closed 3d shell configuration. This is extraordinarily unusual, yet it confirms the hypothesis of the material designers (P. Höhn and R. Kniep) that the transition metal ions in such cyanometallates should have unprecedented extremely low oxidation states [see section *$\text{Sr}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$ and $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$: Highly Reduced Cyanocobaltates?* (page 66)]. In addition, we engaged in the preparation and investigation of new Fe-based superconductors. For $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ single crystals we studied the influence of excess Fe which causes electronic localization and phase separation effects [S. Rößler et al., *PRB* 82, 144523 (2010) and see contribution *Synthesis, Characterization, and Physical Properties of Iron Chalcogenides Fe_xSe , Fe_xTe and $\text{Fe}_x(\text{Se}, \text{Te})$* (page 111)].

Thin film research belongs also to the portfolio of our department. It allows us to modify material properties by making use of the influence of the substrate, or to prepare materials which in bulk form

und R. Kniep), dass die Übergangsmetallionen in solchen Cyano-Metallaten beispielsweise niedrige Oxidationsstufen haben können [siehe Beitrag *Sr₃[Co(CN)₃] and Ba₃[Co(CN)₃]: Highly Reduced Cyanocobaltates?* (Seite 66)]. Darüber hinaus waren wir in der Synthese und Untersuchung von neuen eisenbasierten Supraleitern tätig. An Fe_{1+y}Te_{0.5}Se_{0.5} Einkristallen untersuchten wir den Einfluss von überschüssigem Eisen, die elektronische Lokalisierung und die Phasenseparation [S. Rößler et al., PRB 82, 144523 (2010) und Beitrag *Synthesis, Characterization and Physical Properties of Iron Chalcogenides Fe_xSe, Fe_xTe and Fe_x(Se,Te)* (Seite 111)].

Forschung an dünnen Schichten gehört auch zum Portfolio unseres Forschungsbereiches. Sie ermöglicht uns, Materialeigenschaften durch die Wahl des Substrats gezielt zu ändern oder Materialien zu studieren, die in kristalliner Form nur schwer zu synthetisieren sind. Dünne Schichten gestatten uns auch die Anwendung der verschiedenen Formen der Elektronenspektroskopie auf Materialien, die in kristalliner Form nicht untersucht werden können (z. B. wegen des schlechten Ladungstransports bei Isolatoren oder wegen starker magnetischer Streufelder bei ferromagnetischen Materialien). Im Rahmen unseres langfristigen Projekts an dünnen Filmen von EuO haben wir kürzlich die Sauerstoff defizitäre Stöchiometrie in Eu-reichen EuO Filmen untersucht und entdeckt, dass eine Phasenseparation auftritt und dass nur ein kleiner Bruchteil der Sauerstoff-Fehlstellen zum Metall-Isolator-Übergang bei der Curie-Temperatur beiträgt [Altendorf et al. PRB (eingereicht 2011)]. Das Vorhandensein dieser Fehlstellen wurde auch in einer STM-Studie von der Michely Gruppe der Universität zu Köln, in Zusammenarbeit mit uns, sichtbar gemacht [Förster et al., PRB 83, 045424 (2011)].

In einem anderen Projekt untersuchten wir die elektronische Struktur von „verdünntem“ NiO, also von einzelnen Ni-Atomen in einer Matrix aus MgO. MgO ist ein Isolator und verursacht deshalb bei der Photoemissionsspektroskopie schwere Aufladungsprobleme. Es kann daher nur als dünne Schicht auf einem leitfähigen Substrat gemessen werden. Wir haben eine dünne Schicht aus MgO (mit Ni) so auf einem Ag-Metallsubstrat (= leitfähiges Substrat) aufgebracht, dass damit Photoemissionsmessungen möglich wurden. Das so ermittelte spektrale Gewicht des Ni 3d-Bands zeigt, dass einige grundlegende Aspekte der elektronischen Struktur von NiO (einem Benchmark-System der korrelierten Festkörperphysik) bisher

übersehen und nicht richtig verstanden wurden, [siehe Beitrag *Local Correlations, Non-Local Screening, Multiplet Effects and Band Formation in NiO* (Seite 204)].

Photoelektronenspektroskopie ist eine etablierte Technik in der Erforschung kondensierter Materie und ist auch weit verbreitet, um die chemische Zusammensetzung der Materie und die Wertigkeiten der Ionen zu untersuchen. Allerdings ist die Sondierungstiefe der Standard-Photoemission nur in der Größenordnung von 5 Å – 15 Å, was bedeutet, dass nur die oberflächennahen Bereiche einer Probe untersucht werden können. Die Oberfläche kann jedoch im Gegensatz zum Inneren sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, außerdem können dort zusätzlich Verunreinigungen und unterschiedliche chemische Zusammensetzungen auftreten. Unsere Bemühungen zielen daher darauf ab, die Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen (HAXPES) technisch weiter zu entwickeln. Dank der hohen kinetischen Energie der Photoelektronen, welche mit dem Einsatz von 6 keV – 10 keV Röntgenstrahlung verbunden ist, kann mit HAXPES (je nach Werkstoff) eine Sondierungstiefe im Bereich von 80 Å – 200 Å erreicht werden. Wir haben insbesondere auch die Möglichkeit untersucht, die Polarisationsabhängigkeit der Spektren zur Bestimmung der Beiträge der verschiedenen Orbitale zum Valenzband zu nutzen, [siehe Beitrag *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: New Opportunities for Chemical and Physical Analysis* (Seite 97)]. Wichtig ist, dass HAXPES uns z. B. erlauben wird, die Hochtemperaturphasen oxidischer Materialien zu untersuchen, da der mögliche Verlust des Sauerstoffs in den oberflächennahen Bereichen wegen der höheren Sondierungstiefe keine signifikanten Auswirkungen auf die Spektren hat.

Um die angesprochenen Forschungsvorhaben jetzt und in Zukunft erfolgreich durchzuführen, haben wir neue Elektronen-Analysatoren angeschafft, sowohl für die XPS-Systeme in unserem Labor in Dresden als auch für das Upgrade unserer HAXPES Endstation am Spring-8 Synchrotron in Japan. Ein neues Elektronenlinsensystem ist für unser ARPES Spektrometer am National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC) in Taiwan vorgesehen, um die Akzeptanzwinkel bis 34° zu vergrößern. Neu gekauft und installiert wurden ein Spiegelofen für die Zucht einer Vielzahl von Oxid-Einkristallen, sowie eine Laue-Kamera und ein Messsystem für physikalische Eigenschaften (PPMS) zur Charakterisierung der hergestellten Proben.

would have been difficult to synthesize. Thin films also allow us to facilitate the application of various forms of electron spectroscopy on materials which in bulk form would not have been possible, e.g. avoiding charging problems for insulating materials and avoiding strong stray magnetic fields for ferromagnetic materials. As part of our long-term project on EuO thin films, we have recently investigated the issue of oxygen off-stoichiometry in Eu-rich EuO films and discovered that there is phase separation and that only a small fraction of the oxygen vacancies contributes to the metal-insulator transition at the Curie temperature [Altendorf et al., PRB (submitted 2011)]. The presence of these vacancies was also made visible in a STM study done by the Michely group [*II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Zùlpicher Straße 77, D-50937 Köln, Germany*] in collaboration with us [Förster et al., PRB 83, 045424 (2011)]. In another project we have investigated the electronic structure of dilute NiO, i.e. isolated Ni atoms in a matrix of MgO. MgO is an insulator causing severe charging problems in photoemission spectroscopy and it can be measured reliably only as a thin film on a conducting substrate. We have prepared a thin film of MgO (with Ni impurities) on a Ag metal (= conducting) substrate in order to enable photoemission experiments. The Ni 3d spectral weight that we have managed to collect reveals that several fundamental aspects of the electronic structure of bulk NiO, a bench mark system in correlated solid state physics, have been overlooked and not properly understood [see section *Local Correlations, Non-Local Screening, Multiplet Effects and Band Formation in NiO* (page 204)].

Photoelectron spectroscopy is a well established technique in condensed matter research and is also widely used to study the chemical composition of matter and the valences of ions. However, the prob-

ing depth in standard photoemission is only of the order of 5 Å – 15 Å, meaning that only the surface region of a sample is probed. The surface region, however, may have very different properties than the bulk, in addition to having contaminants and different chemical compositions. We therefore have put efforts to help developing the hard-X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) technique by which the probing depth can be as high as 80Å – 200 Å (depending on the material) thanks to the high kinetic energies of the outgoing photoelectrons associated with the use of 6 keV – 10 keV X-rays. We have investigated in detail also the possibility to utilize the polarization dependence for disentangling the various orbital contributions to the valence band [see *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: New Opportunities for Chemical and Physical Analysis* (page 97)]. Important is that HAXPES will now allow us to investigate, for example, the high temperature phases of oxide materials, since the possible loss of oxygen in the surface region close to the vacuum will not affect the spectra significantly thanks to the larger probing depth.

In order to pursue our scientific goals we have acquired new electron analyzers to upgrade the XPS system in our home laboratory in Dresden as well as our HAXPES end-station at Spring-8 synchrotron in Japan. A new electron lens system has been implemented for our ARPES spectrometer at the National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC) in Taiwan to enlarge the acceptance angle to 34 degrees. A new mirror optical floating zone furnace has been purchased and installed for the growth of a wide range of oxide single crystals, as well as a Laue camera and a physical properties measurement system (PPMS) for the characterization of the samples prepared.