

der Seite von **2** läge, ließe sich das Mißlingen der Photodecarbonylierung von **2** einfach erklären. Bei der Bestrahlung von matrixisoliertem **2** in Argon, das mit  $^{13}\text{C}$ -Kohlenmonoxid (99 Atom-%  $^{13}\text{C}$ ; 1.5% CO in Ar) dotiert war, entstand  $^{13}\text{C}$ -markiertes **2a**. Ein ähnliches Experiment, bei dem thermisch erzeugtes **1** in einer mit  $^{13}\text{C}$ -Kohlenmonoxid dotierten Matrix verwendet wurde (99 Atom-%  $^{13}\text{C}$ ; 1.5% CO in Ar), führte bei Bestrahlung ebenfalls zu **2a**. Die Verschiebungen der IR-Banden von **2a** im Vergleich zu denen von **2** (Tabelle 1) stimmen ausgezeichnet mit den entsprechenden Verschiebungen in den Spektren von markiertem und unmarkiertem Diphenylcyclopropenon überein<sup>[10]</sup>.

Tabelle 1. IR-Banden von **2** und **2a** in Argonmatrix bei 12 K.

<b>2</b>	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	<b>2a</b>	$\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
1890 s		1856 s	34
1858 vs		1825 vs	33
1789 s		1775 s	14
1629 s		1619 s	10

Die einzige Enttäuschung im IR-Spektrum von **1** (Abb. 1) ist das Fehlen einer identifizierbaren  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande. Wahrscheinlich liegt sie unter einer der Kohlenmonoxidbanden ( $2139, 2149 \text{ cm}^{-1}$ ), oder sie ist im Vergleich zu anderen Banden sehr schwach und wird deshalb nicht beobachtet<sup>[11]</sup>. Die anderen IR-Banden von **1** werden von Schwingungen hervorgerufen, die denen des Kohlenwasserstoffgerüsts von **2** sehr ähnlich sind. Am auffälligsten sind die Verschiebungen der Banden bei  $684$  und  $643 \text{ cm}^{-1}$  in **2** nach  $445$  und  $405 \text{ cm}^{-1}$  in **1**.

Eingegangen am 22. September 1987 [Z 2437]

CAS-Registry-Nummern:

**1**: 37494-11-4 / **2**: 54283-14-6 / **2a**: 112897-94-6 / **3**: 59129-90-7 / **4**: 37490-74-7 /  $^{13}\text{C}$ CO: 1641-69-6 /  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ : 74-85-1 /  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ : 2431-31-4.

- [1] O. L. Chapman, J. Gano, P. R. West, M. Regitz, G. Maas, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7033.
- [2] M. Suda, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 504.
- [3] Die Photodecarbonylierung von **2** in Argon bei 15 K wurde von Krebs et al. beschrieben. Unsere Ergebnisse zeigen eindeutig, daß das Spektrum, das diese Autoren 1 zugeschrieben hatten, einem unbekannten Photoprodukt zugeordnet werden muß. A. Krebs, W. Cholcha, M. Müller, T. Eicher, H. Pielartzik, H. Schnöckel, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5027.
- [4] **2**: IR (Ar, 12 K):  $\tilde{\nu}=2976$  (s), 2941 (m), 2879 (w), 1890 (s), 1858 (vs), 1842 (m), 1789 (s), 1629 (s), 1463 (w), 1456 (w), 1367 (m), 1205 (m), 1159 (m), 758 (w), 684 (m), 643 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .
- [5] Die thermische Zersetzung von Cyclohexin unter Bildung von Ethylen und Butatrien wurde kürzlich beobachtet: a) J. Tseng, M. I. McKee, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5474; b) A. Runge, W. Sander, unveröffentlicht.
- [6] Tetramethylbutatrien: IR (Ar, 12 K):  $\tilde{\nu}=2998$  (s), 2936 (s), 2914 (vs), 2894 (m), 2873 (m), 2857 (m), 2714 (w), 1664 (w), 1452 (s), 1375 (m), 1365 (s), 1205 (w), 1064 (s), 815 (w), 534 (m), 433 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Das IR-Spektrum (Gasphase) wird diskutiert in: A. Rogstad, *Spectrochim. Acta A* **36** (1980) 131.
- [7] J. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2175.
- [8] a) D. E. Applequist, P. A. Gebauer, D. E. Gwynn, K. H. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4272; b) C. N. Bush, D. E. Applequist, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1076.
- [9] Die photochemische Addition von Kohlenmonoxid an 1,2-Dehydronaphthalin wurde beobachtet: F. Diederich, O. L. Chapman, unveröffentlicht.
- [10] Y. Takehira, F. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 2441.
- [11] Neueste Berechnungen ergaben für die Streckschwingung von unsubstituiertem Cyclohexin eine Frequenz von  $2003 \text{ cm}^{-1}$ : S. Olivella, M. A. Pericás, A. Riera, A. Solé, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4160. Die Intensitäten der Banden wurden nicht berechnet, was einen Vergleich mit experimentellen Werten erschwert. Das IR-Spektrum von **1** zeigt keine IR-Bande im Bereich von 1900 bis  $2100 \text{ cm}^{-1}$ .

## Orientierte Domänen und verzwilligte Bereiche im „tetragonalen“ Supraleiter $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$

Von M. Hervieu\*, B. Domengès, J. Provost, F. Deslandes, B. Raveau, B. Chevalier und J. Etourneau

Eine Untersuchung des Systems La-Ba-Cu-O ermöglichte kürzlich die Isolierung des oxidischen Supraleiters  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  mit einer kritischen Temperatur nahe  $70 \text{ K}$ <sup>[1]</sup>. Eine vorläufige Röntgenbeugungsanalyse<sup>[2]</sup> zeigte, daß sich die Struktur dieses Oxids von der des Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-1/4}$ <sup>[3, 9]</sup> unterscheidet, ihr aber sehr ähnlich ist. Wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  kann auch  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  als Perowskit mit Sauerstoffunterschub beschrieben werden. Seine Struktur unterscheidet sich von der von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Abb. 1) durch

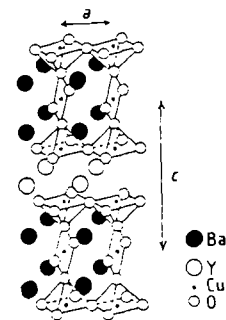


Abb. 1. Idealisierte Darstellung der Struktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

die tetragonale Symmetrie und eine unterschiedliche Anordnung der Sauerstoffeinstellen. Durch hochauflösende Elektronenmikroskopie fanden wir<sup>[10-13]</sup>, daß der orthorhombische Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  zahlreiche verzwilligte Bereiche und Domänen aufweist, die mit der orthorhombischen Symmetrie und dem Phasenübergang orthorhombisch-tetragonal zusammenhängen. Wir vermuteten, daß derartige Bereiche mit den supraleitenden Eigenschaften dieser Oxide in Zusammenhang stehen könnten.  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  sollte sich aufgrund seiner tetragonalen Struktur anders verhalten. Wir berichten hier über erste Ergebnisse einer Elektronenbeugungsuntersuchung dieses Oxids.

$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  wurde wie beschrieben aus  $\text{BaCuO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO}$  hergestellt<sup>[1, 2]</sup> ( $T_c = 70 \text{ K}$ ). Laut Röntgenstrukturuntersuchung ist die Elementarzelle tetragonal mit  $a = 3.895 \text{ Å}$  und  $c = 11.727 \text{ Å}$ . Der Sauerstoffgehalt wurde durch Mikrothermogravimetrie (Gerät: Setaram TAG24) bestimmt. Die Elektronenbeugungsuntersuchung wurde mit einem Jeol-Elektronenmikroskop 120 CX mit seitlichem Goniometer ( $\pm 60^\circ$ ) durchgeführt.

Die meisten Kristalle zeigen eine oder mehrere Grenzen, die den Kristall in sehr große Domänen unterteilen (Abb. 2a). Diese sind meistens groß genug, um durch Ausschnitts-Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie mittlerer Auflösung charakterisiert werden zu können. Die Stapelrichtung der Schichten ( $c$ ) konnte so ermittelt werden. Anhand der Elektronenbeugungsbilder kann sehr oft die Existenz zweier Domänen mit senkrecht aufeinander stehenden  $c$ -Achsen beobachtet werden (Abb. 2b). Die

[\*] Prof. M. Hervieu, Dr. B. Domengès, Dr. J. Provost, Dr. F. Deslandes, Prof. B. Raveau  
Laboratoire de Cristallographie et Sciences  
des Matériaux, ISMRA, Université de Caen, Campus 2  
boulevard du Maréchal Juin, F-14032 Caen Cedex (Frankreich)  
Dr. B. Chevalier, Dr. J. Etourneau  
Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS,  
Université de Bordeaux I  
351 cours de la Libération, F-33400 Talence (Frankreich)

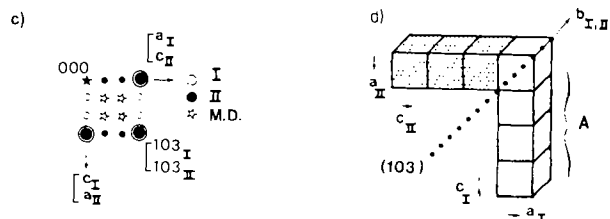
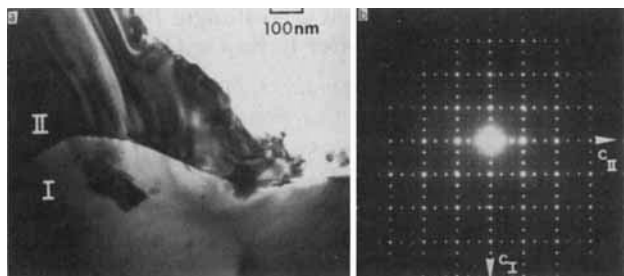


Abb. 2. a) Elektronenmikroskopische Aufnahme geringer Auflösung eines Kristalls von  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ ; zu sehen sind orientierte Domänen. b) Elektronenbeugungsbild. c) Schematische Darstellung der Elektronenbeugungsbilder. d) Relative Orientierungen der Elementarzellen. M.D.=Mehrfachbeugung (multiple diffraction).

schwächeren Reflexe entstehen durch Mehrfachbeugungsphänomene (Abb. 2c). Die dem Elektronenbeugungsbild entnommene  $[103]^*$ -Richtung gehört zu beiden Domänen. Das Bild geringer Auflösung (Abb. 2a) zeigt aber, daß die Grenze zwischen den beiden Bereichen keine wohldefinierte Ebene ist, sondern unregelmäßig durch den Kristall verläuft. Diese Art orientierter Domänen wird entsprechend der Rolle, die diese Gruppe von Flächen spielt, als  $\{103\}$  bezeichnet (Abb. 2d). Diesen Sachverhalt illustriert auch Abbildung 3, wobei 3a, b Elektronenbeugungsbilder

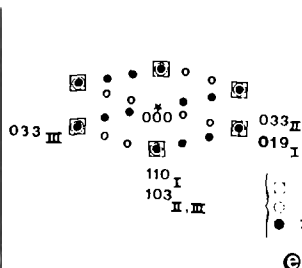
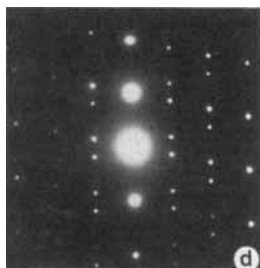
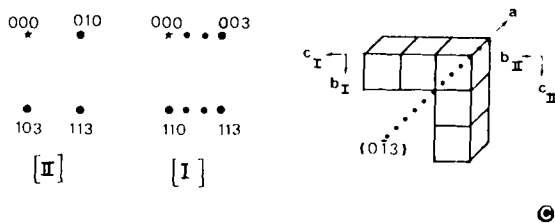
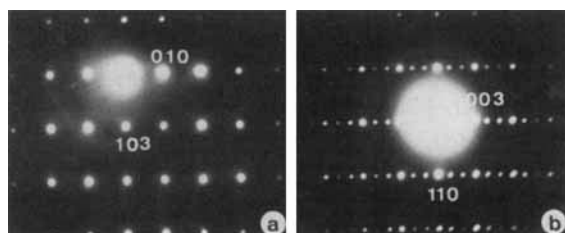


Abb. 3. a) und b) Elektronenbeugungsbilder der Domänen I bzw. II. c) Schematische Darstellung der Bilder (links) und die relative Orientierung der Elementarzellen (rechts). d) Elektronenbeugungsbild und e) schematische Darstellung eines Zwischenbereichs.

der Domänen I und II sind:  $[1\bar{1}0]_I$  bzw.  $[30\bar{1}]_{II}$ . Die schematische Darstellung (Abb. 3c) zeigt, daß  $[(110)_I$  und  $(103)_{II}]$  sowie  $[(003)_I$  und  $(010)_{II}]$  die gleiche Rolle spielen; in diesem Fall gehört die Ebene  $(013)$  zu beiden Domänen I und II. Die Rekonstruktion des reziproken Raums demonstriert, daß das Phänomen komplexer Natur ist. Tatsächlich sprechen das Elektronenbeugungsbild (Abb. 3d) und seine schematische Darstellung (Abb. 3e) für die Anwesenheit von drei Domänen I, II und III, wobei deutlich ist, daß sich die Domänen II und III die Ebene  $(103)$  teilen.

Die relative Orientierung der Elementarzellen und der Flächen zwischen den Domänen sind in Abbildung 4b schematisch dargestellt; das entsprechende Bild geringer Auflösung (Abb. 4a) zeigt die drei Domänen und ihre

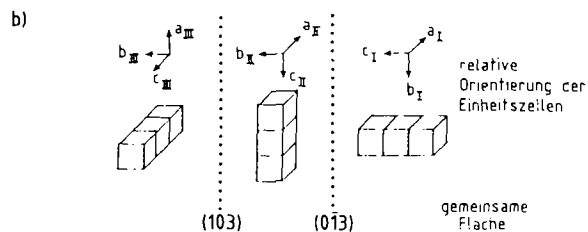
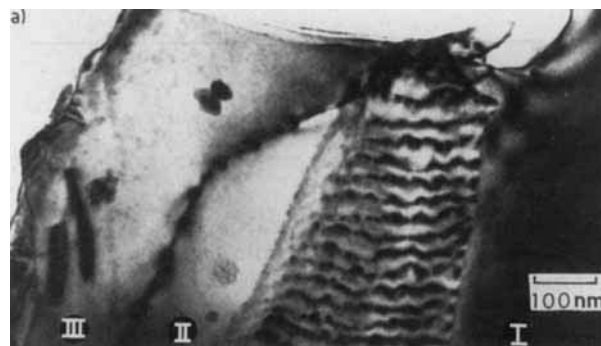


Abb. 4. a) Elektronenmikroskopisches Bild geringer Auflösung vom Kristall und b) relative Orientierung der drei Elementarzellen.

Überschneidungen. Bei der Orientierung des Kristalls, die die Elektronenbeugungsbilder in Abbildung 3a (d.h.  $[30\bar{1}]_{II}$ ) und 3b (d.h.  $[1\bar{1}0]_I$ ) ergab, wird das Beugungsbild der Domäne III von den beiden anderen Bildern überlagert. Derartige orientierte Domänen können bei den vorliegenden speziellen Verhältnissen der Gitterparameter ( $a/b=1$  und  $c/3a \approx 1$ ) leicht auftreten. Sie entsprechen der Bildung einer Überstruktur entlang den drei senkrecht aufeinander stehenden Orientierungsvarianten in bezug auf die kubische Perowskit-Unterzelle. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem des Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , bei dem die Verhältnisse der Parameter deutlich von 1 abweichen<sup>[3-9]</sup>. Diese Phänomene werden jedoch häufig bei Perowskiten beobachtet; insbesondere bei Sauerstoffunterschluß treten lokalisierte Domänen auf<sup>[14-19]</sup>.

In einer großen Anzahl von Kristallen wurde eine zweite Gruppe von Domänen gefunden, die vermuten lassen, daß die entsprechenden Kristalle tatsächlich pseudo-tetragonal sind. Diese Domänen unterscheiden sich von den oben beschriebenen durch ihre geringere Größe (einige 100 Å), d.h. es handelt sich um Mikrodomänen. Sie sind entweder stabil oder verschwinden beim leichten Aufheizen durch den Elektronenstrahl. Bei vielen dieser Domänen handelt es sich offenbar um Mikrozwillinge, die mit einer Verzerrung der Elementarzelle in Verbindung stehen; wichtig ist, daß die Verzerrungsamplitude von Ort zu Ort variiert. Neben Kristallen, die Beugungsbilder mit deutlich erkennba-

rer Reflexaufspaltung ergeben (Abb. 5a), existieren auch Elektronenbeugungs- und Dunkelfeldbilder, die einer leichten Verzerrung der Elementarzelle entsprechen (Abb. 5b bzw. c). Einige Kristalle zeigen eine komplexere Reflexaufspaltung (Abb. 6a); im Bild geringer Auflösung (Abb.

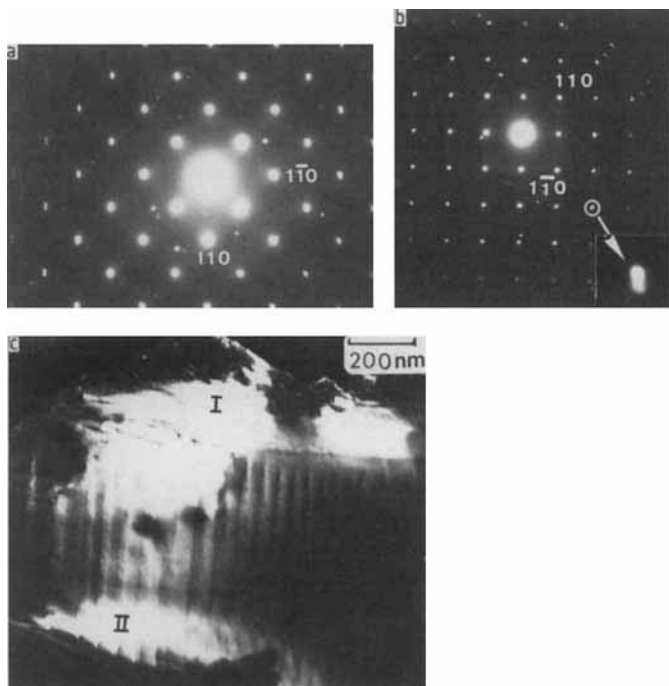


Abb. 5. a) Aufspaltung der Reflexe im [001]-Bild. b) Elektronenbeugungsbild entlang [001] und Vergrößerung des (220)-Reflexes (unten rechts) von einem leicht verzerrten Kristall. c) Zugehörige Dunkelfeld-Aufnahme (der Bereich I ist nicht verzwillingt).

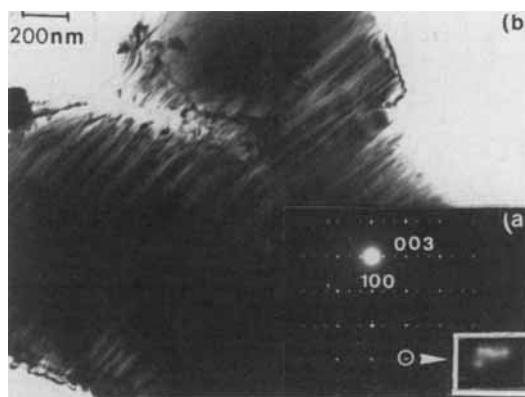


Abb. 6. a) Komplexe Reflexaufspaltung eines [010]-Bildes; der (303)-Reflex ist vergrößert. b) Bild geringer Auflösung.

6b) sind die entsprechenden Mikrodomänen und die leichten Fehlorientierungen, die zwischen den verschiedenen Bereichen der Kristalle beobachtet werden, zu sehen; diese Bereiche verändern sich bei einer leichten Aufheizung durch den Strahl. Die Natur derartiger Bereiche ist nicht ganz klar; selbst wenn sie an eine der charakteristischen Eigenschaften des Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  erinnern, muß doch gesagt werden, daß sie sich anders verhalten und daß eine Vielzahl von Perowskiten diese Art von verzwilligten Bereichen aufweist. Derartige Verzerrungen können von lokalen Unterschieden der Sauerstoffverteilung (insbesondere in der Sauerstoffunterschub-BaO<sub>(1)</sub>-Ebene<sup>[2]</sup>) herrüh-

ren, die zu orientierten Domänen und/oder zu Antiphasengrenzen führen können. Die hochauflösende Elektronenmikroskopie wird für die Klärung dieser Probleme sehr hilfreich sein.

Schließlich zeigen zahlreiche Kristalle beide Phänomene (Abb. 5c); Mikrozwillinge können dann nur in einer der Domänen auftreten (Domäne II). Mikrozwillinge werden in der nicht-supraleitenden Phase  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , die durch eine andere thermische Behandlung erhalten wird (abgeschreckte Probe), nicht mehr beobachtet. Dieser Befund ist vergleichbar mit dem Fehlen von Zwillingsbereichen in der tetragonalen, nicht-supraleitenden Phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ <sup>[12, 20-23]</sup>.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung des Supraleiters  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  hat also ergeben, daß dieses Oxid trotz röntgenographisch ermittelter tetragonaler Symmetrie ebenso wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  durch zahlreiche Domänen charakterisiert ist. In  $\text{BaLa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  liegen zwei Kristallarten vor: streng tetragonale sowie verzerrte, vermutlich orthorhombische Kristalle mit Mikrozwillingen. Diese Abweichung von der tetragonalen Symmetrie, die für viele Kristalle beobachtet wurde und röntgenographisch durch Pulvermessungen nicht erkannt werden kann, ist eine wichtige Information: beide Phänomene – die strukturelle Verzerrung Fehlordnung und die Supraleitung – könnten in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

Eingegangen am 5. Oktober 1987 [Z 2461]

CAS-Registry-Nummer:  
 $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ : 111592-75-7.

- [1] C. Michel, F. Deslandes, J. Provost, P. Lejay, R. Tournier, M. Hervieu, B. Raveau, *C. R. Acad. Sci., Ser. 2* 304 (1987), im Druck.
- [2] M. Hervieu, N. Nguyen, C. Michel, F. Deslandes, B. Raveau, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* 305 (1987) 1244.
- [3] C. Michel, F. Deslandes, J. Provost, P. Lejay, R. Tournier, M. Hervieu, B. Raveau, *C. R. Acad. Sci., Ser. 2* 304 (1987) 1059.
- [4] R. J. Cava, B. Battlog, R. B. Vandover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Reitman, S. Zahurak, G. P. Espinosa, *Phys. Rev.* 58 (1987) 1676.
- [5] Y. Lepage, W. R. McKinnon, J. M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull, D. M. Hwang, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7245.
- [6] T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava, S. M. Zahurak, *Vortr. Frühjahrstagung Appl. Phys. Soc.*, New York, März 1987.
- [7] J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marcizio, N. Nguyen, B. Raveau, J. L. Soubeyrou, J. L. Tholence, R. Tournier, *Europhys. Lett.* 12 (1987) 1301.
- [8] L. Soderlhom, *2nd Int. Conf. Chem. Tech. Lanthanides and Actinides*, Lissabon, 8. April 1987.
- [9] B. Raveau, *2nd Int. Conf. Chem. Tech. Lanthanides and Actinides*, Lissabon, 8. April 1987.
- [10] M. Hervieu, B. Domengès, C. Michel, G. Heger, J. Provost, B. Raveau, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3920.
- [11] G. Roth, D. Ewert, G. Heger, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, F. D'Yvoire, A. Revcolevschi, *Z. Phys. B* 69 (1987) 21.
- [12] G. Roth, B. Renker, G. Heger, M. Hervieu, B. Domengès, B. Raveau, *Z. Phys. B* 69 (1987) 53.
- [13] M. Hervieu, B. Domengès, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 71 (1987), im Druck.
- [14] A. Reller, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, M. K. Uppal, *Proc. R. Soc. A* 394 (1984) 223.
- [15] T. J. White, R. L. Segall, J. C. Barry, J. L. Hutchison, *Acta Crystallogr. B* 41 (1985) 93.
- [16] V. Caignaert, *Dissertation*, Caen 1986.
- [17] V. Caignaert, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 62 (1986) 281.
- [18] V. Caignaert, M. Hervieu, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 1147.
- [19] V. Caignaert, M. Hervieu, J. M. Grenèche, B. Raveau, *Chem. Ser.*, im Druck.
- [20] G. van Tendeloo, H. W. Zandbergen, S. Amelynckx, *Solid State Commun.*, im Druck.
- [21] H. W. Zandbergen, G. van Tendeloo, T. O. Kabe, S. Amelynckx, *Phys. Status Solidi A*, im Druck.
- [22] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu in: *Chemistry of High-Temperature Superconductors (ACS Symp. Ser. 351)* (1987).
- [23] B. Domengès, M. Hervieu, V. Caignaert, B. Raveau, J. L. Tholence, R. Tournier, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, im Druck.