

# Zur Kristallchemie der oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter und deren kristallchemischen Verwandten

Von Hanskarl Müller-Buschbaum \*

Professor Wolfgang Hilger zum 60. Geburtstag gewidmet

Noch nie hat in der Geschichte der Menschheit eine chemische Substanz so viele Wissenschaftler unterschiedlichster Fachgebiete zu gemeinsamer Forschung veranlaßt wie der erste oxidische Hochtemperatur( $HT_c$ )-Supraleiter  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . Wenn die einer Stoffklasse zugeschriebene Bedeutung proportional der pro Zeiteinheit publizierten Untersuchungen ist, so halten die neuen Supraleiter mit Sicherheit den Rekord; die Flut an Literatur spiegelt zugleich auch die Erwartungen wider, die man weltweit in diese Stoffklasse setzt. Jeder Tag ist für eine weitere Überraschung gut! Aus den anfänglich zwei bekannten Phasen oxidischer  $HT_c$ -Supraleiter wurde innerhalb von knapp zwei Jahren eine Reihe neuer Stoffe entwickelt, deren gemeinsame Eigenschaft, bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des flüssigen Stickstoffs supraleitend zu werden, sicher eng mit der Kristallchemie der einzelnen Phasen und Verbindungen zusammenhängt. Im vorliegenden Beitrag werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den  $HT_c$ -Supraleitern und ihren kristallchemischen Verwandten aufgezeigt.

## 1. Einführung

Als ich vor zwölf Jahren in dieser Zeitschrift<sup>[1]</sup> die Kristallchemie der Oxometallate mit ebener Koordination zusammenfaßte, ließ ich mir trotz des spekulativen Ausblicks nicht träumen, daß eine dieser Verbindungen,  $La_2CuO_4$ <sup>[2, 3]</sup>, geringfügig modifiziert, eine Revolution auslösen würde<sup>[4]</sup>.

Die ursprünglichen Arbeiten der im  $K_2NiF_4$ -Typ kristallisierenden Verbindungen  $A_2MO_4$  (zur Struktur vgl. Abb. 1 a)

bisch verzerrten Varianten des  $K_2NiF_4$ -Typs, den Verbindungen  $La_2CuO_4$  (vgl. Abb. 1 b) bzw.  $Nd_2NiO_4$ <sup>[5]</sup>. Ist das M-Teilchen in Verbindungen der Formel  $A_2MO_4$  ein Jahn-Teller-aktives Ion, wie z. B.  $Ni^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  und  $Cu^{2+}$ , so zeigen die  $MO_6$ -Oktaeder in Richtung der  $c$ -Achse Elongationen um 15% ( $SrLaNiO_4$ <sup>[6]</sup>), 21% ( $SrNdMnO_4$ <sup>[7]</sup>) und 29% ( $La_2CuO_4$ <sup>[4, 8]</sup>). Ersetzt man in der oktaedrischen Koordination die  $Ni^{3+}$ -,  $Mn^{3+}$ - und  $Cu^{2+}$ -Ionen durch Jahn-Teller-inaktive Elemente wie  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  oder  $Ni^{2+}$ , so zeigt

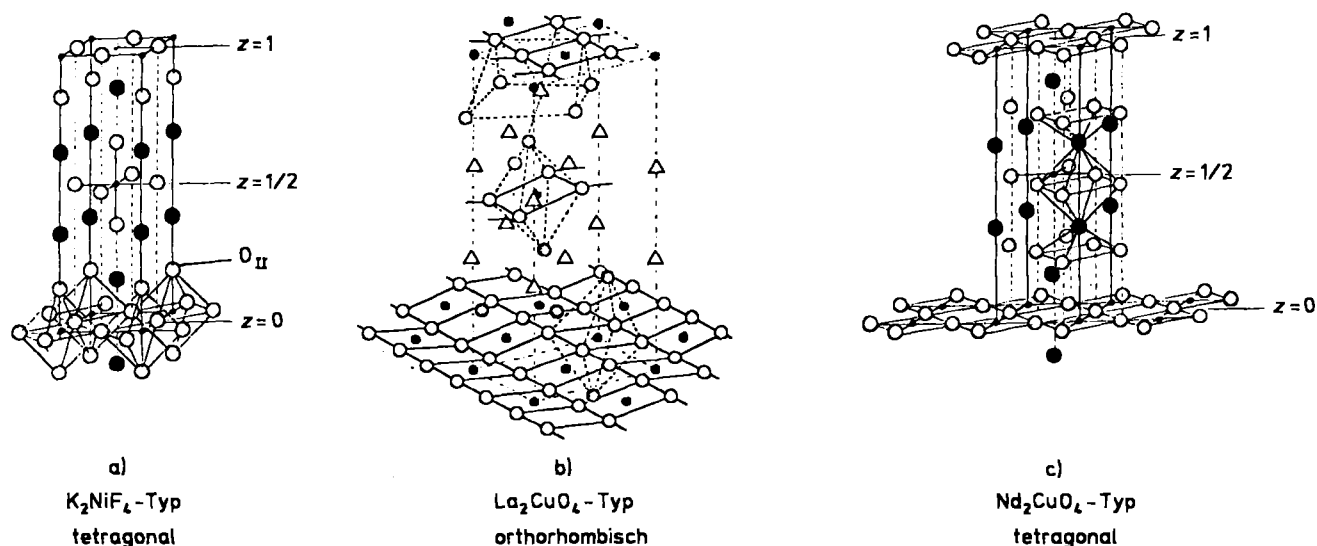


Abb. 1. Aufbau von Verbindungen  $A_2MO_4$ .  $z$  ist ein Ortsparameter. Mit  $O_{II}$  wird Sauerstoff in der Punktlage II (Spitze/Fuß) gekennzeichnet. a)  $K_2NiF_4$ -Typ.  $\bullet = K^+$  ( $\equiv A^+$ ),  $\circ = Ni^{2+}$  ( $\equiv M^{2+}$ ),  $\square = F^-$  ( $\equiv O^{2-}$ );  $2y + x = 8$ . Die Oktaeder um das kleine Teilchen M sind eingezeichnet. b)  $La_2CuO_4$ -Typ.  $\Delta = La^{3+}$ ,  $\bullet = Cu^{2+}$ ,  $\square = O^{2-}$ . Die Oktaeder um Cu sind eingezeichnet (gestrichelt). c)  $Nd_2CuO_4$ -Typ mit planarer  $CuO_4$ -Koordination.  $\bullet = Nd^{3+}$ ,  $\circ = Cu^{2+}$ ,  $\square = O^{2-}$ .

befaßten sich mit der Streckung der  $MO_6$ -Oktaeder entlang der tetragonalen  $c$ -Achse. Eine Verlängerung der Cu-O- bzw. Ni-O-Abstände beobachtete man auch in den orthorhom-

sich, daß auch dann die  $MO_6$ -Oktaeder längs [001] gestreckt sind. Die experimentell gefundenen Werte der Oktaederstreckung (M-O-Abstände längs [001] in Bezug auf die M-O-Abstände in der  $a/b$ -Ebene) betragen für  $SrNdCrO_4$ <sup>[7]</sup> 4%,  $SrNdAlO_4$ <sup>[9]</sup>,  $SrCeAlO_4$ <sup>[9]</sup> und  $SrSmAlO_4$ <sup>[8]</sup> 11%,  $La_2CoO_4$  und  $Sm_2CoO_4$ <sup>[10]</sup> 5–11% und  $Nd_2NiO_4$ <sup>[5]</sup> 11%. Diese Bei-

[\*] Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

spiele zeigen, daß Oxometallate mit  $K_2NiF_4$ -Struktur oder dem orthorhombisch verzerrten  $La_2CuO_4$ -Aufbau eine bautypbedingte Oktaederstreckung aufweisen und daß Jahn-Teller-aktive Ionen die strukturtypische Streckung erheblich verstärken. Dieser Effekt ist bei  $Cu^{2+}$  am stärksten.

Natürlich interessierte der Grund für die bautypbedingte Oktaederstreckung, zumal der relativ weit entfernte Spitze/Fuß-Sauerstoff der  $MO_6$ -Oktaeder ( $O_{II}$  in Abb. 1a) den großvolumigen A-Teilchen (in Verbindungen  $A_2MO_4$ ) viel zu nahe kommt. Hierzu durchgeführte Berechnungen der Gitterenergie in Abhängigkeit vom  $z$ -Parameter von  $O_{II}$  und vom  $z$ -Parameter der A-Teilchen (beide auf der Punktlage 00z) sind in einem Höhenschichtdiagramm in Abbildung 2 zusammengestellt. Man erkennt ein Optimum der Gitter-

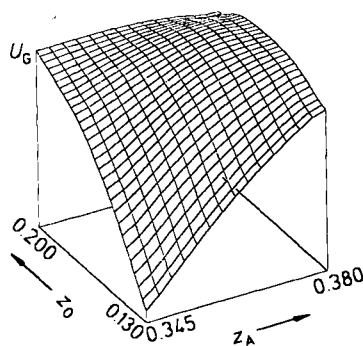


Abb. 2. Berechneter Verlauf der Gitterenergie  $U_G$  in Abhängigkeit von den Ortsparametern  $z_O$  ( $O_{II}$ , siehe Abb. 1a) und  $z_A$  in Verbindungen  $A_2MO_4$  ( $K_2NiF_4$ -Typ).

energie, welches gut mit den experimentell bestimmten  $z$ -Parametern von  $O_{II}$  und den A-Teilchen übereinstimmt. Die früher stets beobachtete Oktaederstreckung ist somit auf die Vergrößerung der Gitterenergie zurückzuführen. Vor der Entdeckung der oxidischen Supraleiter interessierten an den Oxometallaten mit  $K_2NiF_4$ -Struktur ferner die Elektronenstruktur und die magnetischen Eigenschaften<sup>[11–23]</sup> sowie die Bildung dieses Bautyps durch Austausch (Substitution) der A-Teilchen bei gleichzeitigem Valenzwechsel der M-Ionen<sup>[24–30]</sup>.

Ursprünglich ging man anhand von Röntgenbeugungs-Untersuchungen an mikrokristallinem Material davon aus, daß alle Verbindungen der Formel  $Ln_2CuO_4$  ( $Ln =$

Lanthanoide) im  $K_2NiF_4$ -Typ kristallisieren<sup>[31–34]</sup>. Eine Kristallstrukturanalyse an Einkristallen führte aber zu dem überraschenden Ergebnis, daß  $Cu^{2+}$  in  $Nd_2CuO_4$ <sup>[35]</sup> nicht in oktaedrischer, sondern in planarer Koordination vorliegt. Diesen Aufbau zeigt Abbildung 1c im Vergleich zum orthorhombischen  $La_2CuO_4$ - (Abb. 1b) und zum tetragonalen  $K_2NiF_4$ -Typ (Abb. 1a). Angeregt durch diese Untersuchung wurden weitere Verbindungen  $Ln_2CuO_4$  überprüft. Es stellte sich bald heraus, daß alle weiteren Lanthanoid-Elemente (Sm, Eu, Gd), welche solche Verbindungen bilden können, planar koordiniertes  $Cu^{2+}$  enthalten<sup>[4]</sup>. Dies betrifft auch die Mischkristalle wie  $NdGdCuO_4$ ,  $NdSmCuO_4$ <sup>[36]</sup> oder  $LaNdCuO_4$ <sup>[37]</sup>. Erwähnt sei auch eine Arbeit über die magnetischen Eigenschaften von  $Ln_2CuO_4$  (mit  $Ln = Nd, Pr$ )<sup>[38]</sup>. Hier wird erstaunlicherweise davon ausgegangen, daß das stark reduzierend wirkende  $Pr^{3+}$  neben  $Cu^{2+}$  vorliegt. Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die Verbindung  $La_2CuO_4$  innerhalb der Lanthanoid-oxocuprate  $Ln_2CuO_4$  die einzige Ausnahme ist, die  $Cu^{2+}$  in (gestreckt) oktaedrischer Koordination enthält.

## 2. Der erste oxidische $HT_c$ -Supraleiter: $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

Mit der Entdeckung des ersten oxidischen  $HT_c$ -Supraleiters<sup>[39]</sup> begann eine unvorhersehbare Flut von Publikationen über die physikalischen Eigenschaften und ihre Kopplung an Synthese, Zusammensetzung und Aufbau der supraleitenden Phasen  $Ln_{2-x}M_xCuO_4$ . Erste Arbeiten<sup>[40–60]</sup> befaßten sich mit der Substitution der Lanthanoid-Ionen durch gleichgeladene  $M^{3+}$ - und durch Erdalkalimetall-Ionen. Der Bereich des Übergangs zur Supraleitung wurde in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad, von den beteiligten Elementen, vom Sauerstoffpartialdruck und vom Übergang von orthorhombischer Symmetrie ( $La_2CuO_4$ -Struktur) zu tetragonaler Symmetrie ( $K_2NiF_4$ -Struktur) untersucht.  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$  geht bei Temperaturen  $T < 150$  K einen Phasenwechsel von tetragonal nach orthorhombisch ein<sup>[61]</sup>. Beim Ersatz von  $La^{3+}$  in  $La_2CuO_4$  durch zweiwertige Ionen ( $La_{2-x}M_xCuO_4$  mit  $M = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  oder  $Ba^{2+}$ ) geht ein adäquater Anteil  $Cu^{2+}$  in  $Cu^{3+}$  über; bei höherem Dotierungsgrad  $x$  entsteht im Sauerstoffteilgitter ein  $O^{2-}$ -Defizit. Hierzu gibt es bereits eine Arbeit von 1981<sup>[58]</sup>, aber im Zusammenhang mit den supraleitenden



*Hans Karl Müller-Buschbaum wurde 1931 im Thüringer Wald geboren. Das Studium von Chemie und Physik an der Universität Greifswald schloß er 1960 mit der Promotion bei H. Witzmann über UV-Licht-angeregte Boratoluminophore ab. Anschließend arbeitete er in einem Forschungslaboratorium der Firma Siemens in München über harte Supraleiter. Ab 1962 setzte Müller-Buschbaum die Hochschullaufbahn an der Universität Münster bei Wilhelm Klemm fort, wechselte 1965 mit Rudolf Hoppe an die Universität Gießen und habilitierte sich dort 1966 mit einer Arbeit über die Erzeugung hoher Temperaturen mit dem Niederdruck-Hochfrequenzplasmabrenner und seine Anwendung auf Hochtemperatur-Festkörperreaktionen. 1969 nahm er den Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Kiel an. Die Schwerpunkte seiner Arbeit sind festkörperchemische Reaktionen bei hohen Temperaturen unter Berücksichtigung hochfrequenter Plasmaentladungen und die Synthese entropiegestützter metastabiler Stoffe mit der  $CO_2$ -Laser-Technik.*

Phasen  $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ , auch neuere Veröffentlichungen, von denen hier einige als Beispiele aufgeführt seien<sup>[62–66]</sup>. Eine Arbeit aus jüngster Zeit grenzt im System  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$ - $\text{CuO}$  die Phasen bisher beobachteter Stoffe gegeneinander ab<sup>[67]</sup>. Parallel zu diesen Untersuchungen erschienen Berechnungen zur elektronischen Struktur<sup>[68–74]</sup>, ein Beitrag über Elektronen-Elektronen-Korrelation in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ <sup>[75]</sup> sowie einige Arbeiten zum Mechanismus<sup>[76–80]</sup> der Supraleitung im neuen Oxidsystem der Kupferverbindungen.

Ärgerlich bei den ersten Publikationen über  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{M}$  = Erdalkalimetall) war, daß eine Reihe von Autoren bei der Diskussion, ob orthorhombische oder tetragonale Symmetrie vorliegt, völlig außer acht ließen, daß die Spezies mit allen Lanthanoiden außer  $\text{La}^{3+}$  nicht im  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Typ, sondern mit planar koordiniertem Kupfer im  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Typ kristallisieren. Angeregt durch die Vorstellungen<sup>[78, 79]</sup>, die Supraleitung spiele sich im planaren Cu/O-Netz ab, erschien es durchaus zweifelhaft, ob  $\text{Cu}^{2+}$  in den nahezu alchimistisch zusammengesinterten mikrokristallinen Präparaten wirklich eine gestreckt oktaedrische Koordination hat. Wie in Abschnitt 1 ausgeführt wurde, kann die Anwesenheit des Spitze/Fuß-Sauerstoffs  $\text{O}_{\text{II}}$  der  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder nur mit Neutronenbeugung oder Einkristalluntersuchungen eindeutig nachgewiesen werden. Somit lag im Brennpunkt des eigenen Interesses nicht so sehr die Frage nach orthorhombischer Verzerrung der tetragonalen  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur, sondern die Frage, ob  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  in den supraleitenden Phasen planar oder gestreckt oktaedrisch koordiniert ist. Mit der Verbesserung der Präparationsbedingungen gelang es mehreren Autoren<sup>[81–83]</sup>, Einkristalle von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.12$  bis  $0.15$ ) zu züchten und die Lage des strittigen Sauerstoffs ( $\text{O}_{\text{II}}$ , Abb. 1a) eindeutig zu lokalisieren.  $\text{Cu}^{2+}$  befindet sich somit ohne Zweifel in einem relativ stark gestreckten Oktaeder; die Streckung längs  $[001]$  nimmt mit steigendem Einbau von  $\text{Sr}^{2+}$  auf  $\text{La}^{3+}$ -Positionen ab<sup>[83]</sup>. Nicht ganz so einfach ist die Bestimmung der Symmetrie, da schließlich nur noch minimale Abweichungen der Atomparameter von der tetragonalen Punktlage  $00z$  und feine Unterschiede im Temperaturfaktor des Spitze/Fuß-Sauerstoffs für oder wider die höhere tetragonale Symmetrie sprechen. Erwähnt sei, daß es inzwischen gelang, bis zu 10 mm große Einkristalle von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  zu züchten<sup>[84]</sup>.

Zum Zeitpunkt dieses Wissensstandes mußte man sich fragen, weshalb Oxocuprate vom  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Typ keine supraleitenden Eigenschaften haben. Liegt es am paramagnetischen Verhalten der Ionen  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ , am planar koordinierten Kupfer, was einigen der erdachten Mechanismen widersprochen hätte, oder ist der  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Typ energetisch deutlich ungünstiger als die orthorhombische  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Struktur? Zur Abschätzung der Stabilität zweier konkurrierender Kristallstrukturen wurden die Coulomb-Anteile der Gitterenergie (MAPLE<sup>[85, 86]</sup>) für die beiden Bautypen  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  und  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sowie für einen schrittweisen Übergang des Spitze/Fuß-Sauerstoffs ( $\text{O}_{\text{II}}$ , Abb. 1a) aus der Position  $00z$  ( $z = 0.176$ ) des  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typs in die Lage  $0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}$  der  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Struktur berechnet. In Abbildung 3 sind die punktlagenbezogenen MAPLE-Werte der Sauerstoffspezies in Abhängigkeit von den Parametern von  $\text{O}_{\text{II}}$  graphisch dargestellt. Das Ergebnis überrascht, denn die beiden Grenzglieder aus der schrittweisen Verschiebung von  $\text{O}_{\text{II}}$  in der Reihe  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ  $\rightarrow$   $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Typ unterscheiden sich praktisch

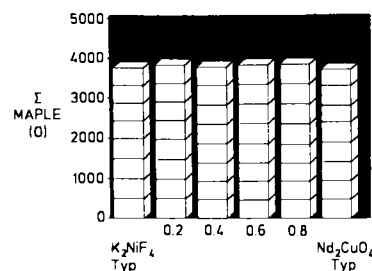


Abb. 3. Coulomb-Terme (MAPLE) der Gitterenergie für  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  vom  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ - und  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Typ sowie für Spezies mit schrittweiser Verschiebung von Spitze/Fuß-Sauerstoff ( $\text{O}_{\text{II}}$ ) von der oktaedrischen in die planare Koordination. Ordinate: Summe der MAPLE-Werte aller Sauerstoffatome; Abszisse: Veränderung des Ortsparameters  $z$  für  $\text{O}_{\text{II}}$ .

nicht im Coulomb-Anteil der Gitterenergie, und die Verschiebung von  $\text{O}_{\text{II}}$  ergibt auch bei den hypothetischen Zwischenwerten keinen Abfall der Coulomb-Terme. Somit ist festzustellen, daß energetische Gründe nicht gegen die planaren Cu/O-Netze im  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Typ sprechen. Es verblieb somit der Schluß, daß all jene Lanthanoid-Ionen, die den  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Typ bilden ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ), durch ihre magnetischen Eigenschaften die Supraleitung unterbinden, oder daß die Supraleitung in Oxocupraten mit ausschließlich planar koordiniertem Kupfer nicht möglich ist.

Offenbar ist aber im Bereich der neuen oxidischen Supraleiter nach kurzer Zeit jede Überlegung überholt, denn soeben erschien ein Beitrag über Supraleitung bei Cer-dotierten Oxocupraten  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ <sup>[87]</sup> ( $\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) mit  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Struktur, d. h. mit planar koordiniertem Kupfer. Diese Beobachtung hebt eine Reihe theoretischer Überlegungen auf, die darauf beruhen, daß planare  $\text{CuO}_4$ -Netze von einem fünften oder sechsten Sauerstoff zu gestreckten tetragonalen Pyramiden bzw. wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zu gestreckten Oktaedern ergänzt werden. Die noch zu besprechenden anderen HT<sub>c</sub>-Supraleiter werden ebenfalls diese 4 + 1- bzw. 4 + 2-Sauerstoffpolyeder um Cu als typische Strukturmerkmale aufweisen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Frage, ob reines  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  auch ein Supraleiter ist, inzwischen positiv entschieden wurde. Schon vor 16 Jahren stellte man fest<sup>[88]</sup>, daß  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ein metallischer Leiter ist. Andere Autoren fanden jedoch nur halbleitende Eigenschaften<sup>[89]</sup>, neuerdings jedoch auch Korngrenzen<sup>[90]</sup> und Bulk-Supraleitung<sup>[91, 92]</sup>. Wird  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  partiell fluoriert und ein Ladungsdefizit im Anionenteilgitter aufgebaut ( $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ), so entsteht ein supraleitendes Präparat mit  $T_c$ -Werten um 35 K<sup>[93]</sup>.

Die Kristallchemie dieser supraleitenden Phasen  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ordnet sich in die Kristallchemie bereits bekannter Verbindungen ein. Diesen Zusammenhang verdeutlicht Abbildung 4. Zentrale Struktur ist der  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ, der bei geringer orthorhombischer Verzerrung zur  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Struktur führt. Dotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  war der erste HT<sub>c</sub>-Supraleiter mit der Zusammensetzung  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ . Im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ in Abbildung 4 sind zwei Sauerstoffpositionen ( $\text{O}_I$  und  $\text{O}_{\text{II}}$ ) markiert. Wird zum Beispiel  $\text{O}_{\text{II}}$  aus  $00z$  ( $z = 0.176$ ) nach  $0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}$  verschoben, so entsteht ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung die  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Struktur mit planaren Cu/O-Netzen. Hiervon leitet sich das neueste Produkt der Supraleiter-Forschung,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , ab ( $T_c = 35$  K). Die planaren Cu/O-Poly-

gone weisen erstmals in einer supraleitenden Substanz keine ergänzenden  $O^{2-}$ -Nachbarn auf. Große Hoffnungsträger für supraleitende Eigenschaften waren zu Beginn der Erforschung oxidischer HT<sub>c</sub>-Supraleiter die Verbindungen  $Sr_2CuO_3$ <sup>[94]</sup> und  $SrCuO_2$ <sup>[95]</sup>. Wird formal in  $La_2CuO_4$  das dreiwertige Lanthan durch  $Sr^{2+}$  ersetzt, fehlen zwei positive Ladungen. Die Natur reagiert darauf unter Umbau des  $K_2NiF_4$ -Typs zur  $Sr_2CuO_3$ -Struktur. Wird der in Abbildung 4 im  $K_2NiF_4$ -Typ markierte Sauerstoff  $O_I$  entfernt, so erhält  $Cu^{2+}$  eine planare Sauerstoffumgebung. Den Kristallverband durchziehen isolierte Ketten eckenverknüpfter planarer Cu/O-Polyeder; dies ist charakteristisch für den  $Sr_2CuO_3$ -Typ. Wird  $Sr_2CuO_3$  formal ein SrO entzogen, entsteht die Verbindung  $SrCuO_2$ <sup>[95]</sup>. Abbildung 4 zeigt, daß

statistisch besetzten Oktaederspitze gestreckt. Wird  $O_{II}$  in Oxometallaten vom  $K_2NiF_4$ -Typ vollständig durch Halogenid-Ionen ersetzt, erhält man zum Beispiel die Halogenooxocuprate(II) der Formel  $Sr_2CuO_2X_2$  ( $X = Cl^-$ <sup>[97]</sup>,  $Br^-$ <sup>[98]</sup>) und  $Ca_2CuO_2X_2$  ( $X = Cl^-$ ,  $Br^-$ <sup>[99]</sup>). Im Zusammenhang mit den oxidischen Supraleitern werden die partiell halogenierten Präparate sicherlich noch Bedeutung erlangen<sup>[93]</sup>, wenn man experimentelle Wege gefunden hat, die Bildung der stabilen Fluorit-Strukturen ( $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ) bei der Umsetzung supraleitender Phasen mit Fluor oder Fluoriden zu vermeiden.

Obwohl Kupfer in den bisher bekannten HT<sub>c</sub>-Supraleitern  $Ln_{2-x}M_xCuO_4$  und  $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$  ein essentieller Bestandteil ist, wurde das Interesse im Zusammenhang mit

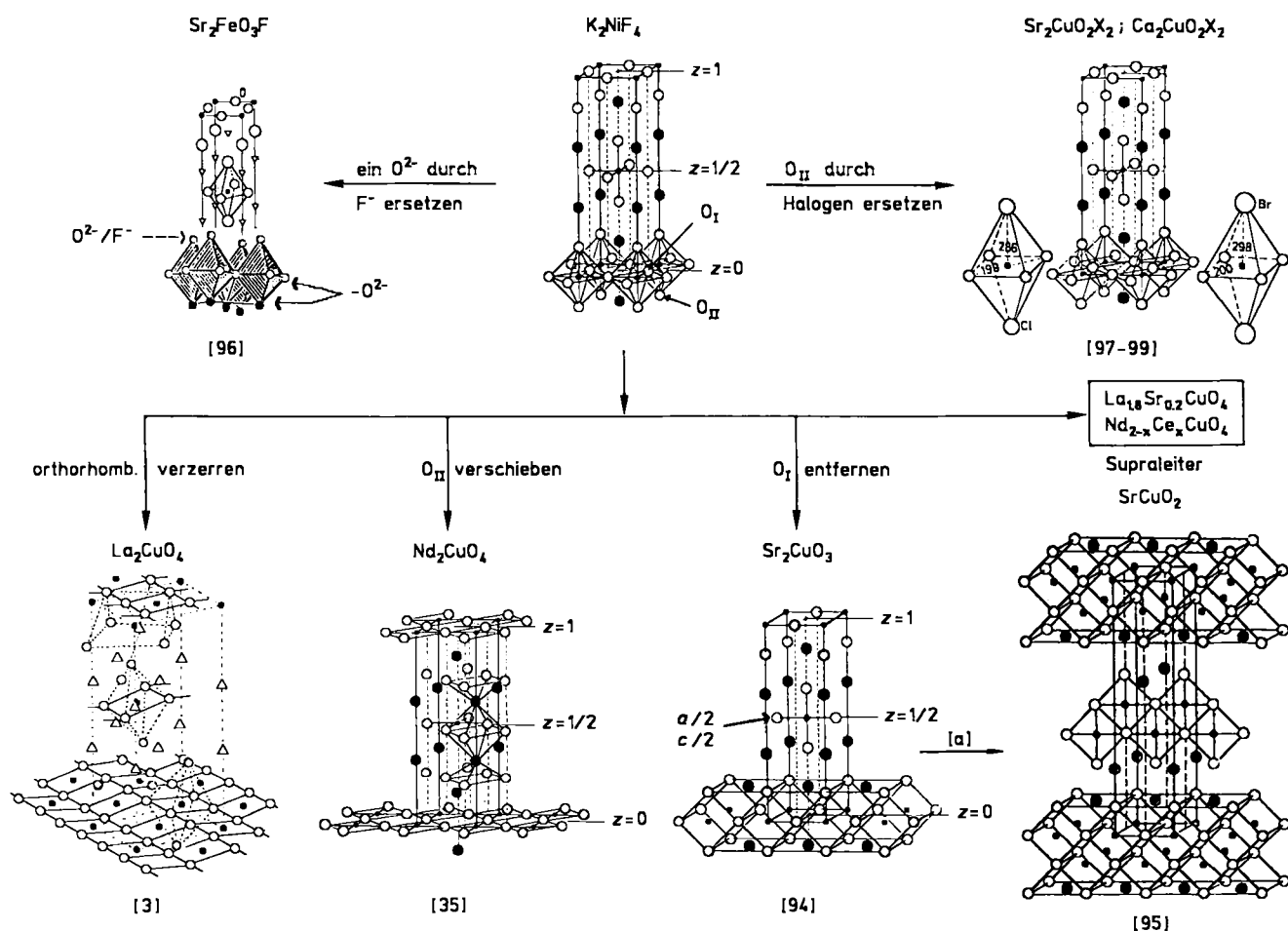


Abb. 4. Zusammenhang des  $K_2NiF_4$ -Typs mit kristallchemisch verwandten Verbindungen. Schritt [a]: SrO entfernen, um  $a/2$  und  $c/2$  verschieben (siehe Text).

beim Wechsel von  $Sr_2CuO_3$  zu  $SrCuO_2$  über eine  $a/2$ -,  $c/2$ -Translation die isolierten  $[CuO_3]_n^{4-}$ -Ketten zu  $[CuO_2]_n^{2-}$ -Doppelketten mit kantenverknüpften  $CuO_4$ -Quadraten verschmelzen.

Vom  $K_2NiF_4$ -Typ leitet sich auch ein schon länger bekanntes Fluorooxoferrat(III) ab<sup>[96]</sup>. In  $Sr_2FeO_3F$  enthält eine der Spitze/Fuß-Sauerstoffposition  $O^{2-}$  und  $F^-$  in statistischer Verteilung. Da Röntgenbeugungsmethoden nicht zwischen  $O^{2-}$  und  $F^-$  zu unterscheiden gestatten, wird die Beweisführung für diese Sauerstoff/Fluor-Verteilung durch Plausibilitätsbetrachtungen gestützt. Interessant an dieser Verbindung ist das einseitig deformierte  $FeO_3F$ -Oktaeder. Dieses ist wiederum in Richtung der  $c$ -Achse bezüglich der

diesen Verbindungen erneut auf die formelgleichen Oxonicoate<sup>[5, 8, 100-103]</sup> gelenkt. Hierbei ging es unter anderem um den Ersatz von  $Cu^{2+}$  durch  $Ni^{2+}$ <sup>[104]</sup>. Eine neue Untersuchung zeigt an  $Nd_2(Cu,Ni)O_4$ -Einkristallen, daß der planare  $Nd_2CuO_4$ -Typ<sup>[105]</sup> zugunsten des orthorhombisch deformierten  $K_2NiF_4$ -Typs verlassen wird.  $Ni^{2+}$  stabilisiert ganz offensichtlich die oktaedrische Koordination, obwohl es als Element mit  $d^8$ -Konfiguration planare Koordinationsphären bevorzugt. Ein vergleichbarer Fall liegt auch in  $Nd_{1.5}Sr_{0.5}(Cu,Al)O_4$ <sup>[105]</sup> vor. Allerdings läßt der Ersatz von  $Cu^{2+}$  durch  $Al^{3+}$  die Bildung der oktaedrischen  $(Cu,Al)O_6$ -Koordination besser verstehen, da eine planare Sauerstoffumgebung um  $Al^{3+}$  eine Sensation wäre. Auch  $Pt^{4+}$  stabili-

siert die oktaedrische Koordination von Cu. Es gelang, Einkristalle von  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Cu}_{0.75}\text{Pt}_{0.25})\text{O}_4$ <sup>[83]</sup> zu züchten, die praktisch im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ kristallisieren, d. h. die orthorhombische Verzerrung ist äußerst gering. Bei eigenen Versuchen, in den Phasen  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  möglichst viel  $\text{La}^{3+}$  durch  $\text{Sr}^{2+}$  zu ersetzen, bestätigten sich die Beobachtungen anderer Autoren<sup>[84]</sup>, daß nur mit großem Überschuß an SrO der Substitutionsgrad  $x$  in Richtung großer Werte verändert werden kann. Wird jedoch auf  $\text{Cu}^{2+}$ -Positionen zugleich auch  $\text{Pt}^{4+}$  eingebaut, so reagiert der in der Reaktionsmischung vorgegebene Anteil an SrO vollständig<sup>[83]</sup>. Dies bekräftigt andere Untersuchungen, die ergaben, daß  $\text{Cu}^{2+}$  beim Ersatz von  $\text{La}^{3+}$  durch  $\text{Sr}^{2+}$  (in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) nur begrenzt in  $\text{Cu}^{3+}$  übergeht<sup>[58, 64, 65]</sup>.

### 3. Die Yttrium-Supraleiter

#### 3.1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Den eigentlichen Durchbruch in der Entwicklung und Entdeckung supraleitender Oxidphasen erbrachte das sehr früh aufgefundene System  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$ <sup>[106, 107]</sup>. Sprungtemperaturen in der Größenordnung von 90–93 K verlagern die Supraleitung erstmals in den Bereich des flüssigen Stickstoffs, der um den Faktor  $10^3$  billiger als flüssiges Helium ist. Viele Physiker und Chemiker sprechen seither vom „Übaku“-Supraleiter oder, wegen der oft gewählten Schreibweise  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , vom 1-2-3-Supraleiter<sup>[\*]</sup> (1 Y, 2 Ba, 3 Cu). Diese Verbindung war es also, die den unvorhersehbaren Zuwachs an wissenschaftlichen Experimenten und Publikationen noch verstärkte. In allen Fällen ging es darum, die Sprungtemperaturen zu noch höheren Temperaturen zu verschieben und das Phänomen der Supraleitung in Oxiden zu verstehen. Aus der Fülle der publizierten Arbeiten kann in diesem Beitrag stets nur eine begrenzte Auswahl zitiert werden. Von den Anfangsarbeiten zum Y 1-2-3-Supraleiter seien einige Beispiele<sup>[108–119]</sup> zitiert, die wiederum auf zahlreiche Literaturstellen verweisen. Einen großen Raum nehmen verständlicherweise jene Untersuchungen ein, die sich mit Substitutionsexperimenten befassen. War man durch vergleichbare Schritte von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  durch Austausch von  $\text{La}^{3+}$  gegen  $\text{Y}^{3+}$  und von  $\text{Sr}^{2+}$  gegen  $\text{Ba}^{2+}$  auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  gestoßen, so bestand die Hoffnung, durch weitere Modifizierung der Zusammensetzung zu noch höheren  $T_c$ -Werten zu kommen. Viele Publikationen berichten über den Ersatz von  $\text{Y}^{3+}$  durch andere dreiwertige Lanthanoid-Ionen<sup>[120–135]</sup>. Wieder andere Untersuchungen versuchen  $\text{Ba}^{2+}$  oder  $\text{Y}^{3+}$  gegen die übrigen Erdalkalimetall-Ionen und  $\text{Cu}^{2+}$  gegen andere Nebengruppenmetall-Ionen auszutauschen<sup>[136–145]</sup>.

Etliche Arbeiten befaßten sich mit dem Zusammenhang von Synthese und Struktur. Es wurde schnell erkannt, daß das Auftreten von Supraleitung, die Schärfe des Übergangs von metallischer Leitung in Supraleitung und die Stromdichteabhängigkeit entscheidend von den Präparationsbedingungen abhängen. So werden im allgemeinen die Ausgangsstoffe ( $\text{BaCO}_3/\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ) zuerst auf relativ hohe Temperaturen (950–1000 °C) erhitzt; anschließend wird die Supraleitung durch Nachbehandlung in sauer-

stoffhaltiger Atmosphäre erzeugt. Hierzu seien einige Arbeiten genannt<sup>[146–164]</sup>, die sich mit der Sauerstoffabgabe bei steigender Temperatur, der Reorganisation des supraleitenden Kristallgitters bei mittleren Temperaturen und einem von der Temperatur und der Zusammensetzung abhängigen Phasenübergang beschäftigen. Supraleitung wird erst beobachtet, wenn in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$   $x > 0.5$  ist. Dies ist nur zu erreichen, wenn ein Teil des zweiwertigen Kupfers dreiwertig wird. Da die Idealzusammensetzung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$  mit einem  $\text{Cu}^{3+}$  nicht ganz erreicht wird und auch die Existenz von  $\text{Cu}^{+}$ -Ionen nachgewiesen wurde, wird zur Wahrung der Elektroneutralität auch einfach negativ geladener Sauerstoff diskutiert. Die Literaturstellen<sup>[165–171]</sup> geben eine Auswahl von Arbeiten über die diskutierten Oxidationsstufen des Kupfers. In Abhängigkeit von der thermischen Behandlung mit Sauerstoff enthält die supraleitende Phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $0.5 < x < 0.93$ ) ein Defizit an Sauerstoff. Aus diesem Grunde interessierte, ob  $\text{O}^{2-}$ -Leerstellen im Sauerstoffgitter geordnet oder ungeordnet auftreten. Verbunden hiermit ist das Problem, daß in der Regel verzwilligte Einkristalle entstehen, die eine Strukturaufklärung mit Beugungsmethoden erschweren. Daher studierte man  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  auch mit hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie<sup>[172–179]</sup>. Eine Übersicht über ältere Beugungsuntersuchungen geben die Zitate<sup>[171, 180–184]</sup>. Die Zwillingsbildung wird an anderer Stelle zusammenfassend beschrieben<sup>[185, 186]</sup>. In den Publikationen<sup>[187–191]</sup> wird über Neutronenbeugung auch in Abhängigkeit von der Temperatur berichtet. Kernpunkt aller Beugungsexperimente ist das Studium der Sauerstoff-Fehlordnung, der Einfluß auf die Kristallstruktur und  $T_c$ <sup>[192–196]</sup>. Kürzlich wurde über Raman-spektroskopische Arbeiten berichtet<sup>[197]</sup>, die eindeutig unverzwilligte Kristallbereiche nachzuweisen gestatteten. Wenig später wurde ein unverzwilligter Einkristall von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  isoliert und bei mehreren Temperaturen<sup>[198]</sup> mit Röntgenbeugungs-Methoden untersucht. Ergänzend hierzu seien zwei Arbeiten über Messungen der Supraleitfähigkeit an Einkristallen<sup>[199, 200]</sup> genannt, die weitere Zitate zu diesem Themenkreis enthalten.

Abbildung 5 zeigt in perspektivischer Darstellung die Koordinationspolyeder um Cu, Y und Ba. In den Abbildungen 5a und 5b sind die tetragonalen Pyramiden, die  $\text{O}^{2-}$  um  $\text{Cu}_\parallel$  aufspannt, schraffiert hervorgehoben. Alle  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden sind über die Ecken der Pyramidengrundflächen zu einem zweidimensional-unendlichen Netz quasiplanarer  $\text{CuO}_4$ -Quadrate verknüpft. Der fünfte Sauerstoff (Pyramiden spitze) längs [001] ist deutlich weiter entfernt, so daß für diese  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen von einer 4 + 1-Koordination gesprochen werden muß. Die Abbildungen 5a und 5b heben ferner die quadratisch-planare Koordination um  $\text{Cu}_\perp$  hervor. In Richtung der  $b$ -Achse durchziehen eindimensional-unendliche Ketten über Ecken verknüpfter  $\text{Cu}/\text{O}$ -Quadrate den Kristallverband, wie man sie früher auch in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  gefunden hatte<sup>[94]</sup>. Viele der zitierten Arbeiten zur Substitution von  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  und besonders  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  befaßten sich mit der Frage, ob der Ersatz von Cu in den isolierten Ketten oder in der 4 + 1-Koordination die supraleitenden Eigenschaften besonders beeinflusst. Eigene Berechnungen des Coulomb-Anteils der Gitterenergie nach dem MAPLE-Verfahren<sup>[85, 86]</sup> zeigen, daß unter der Annahme,  $\text{Cu}^{2+}$  gehe partiell in  $\text{Cu}^{3+}$  über, die  $\text{Cu}^{3+}$ -Ionen in den isolierten Ketten vorliegen sollten.

[\*] Die steigende Zahl supraleitender Systeme führt bei dieser Art der Bezeichnung zwangsläufig zu Irrtümern, es sei denn, man setzt eine systemspezifische Kennzeichnung hinzu, hier zum Beispiel Y 1-2-3-Supraleiter.

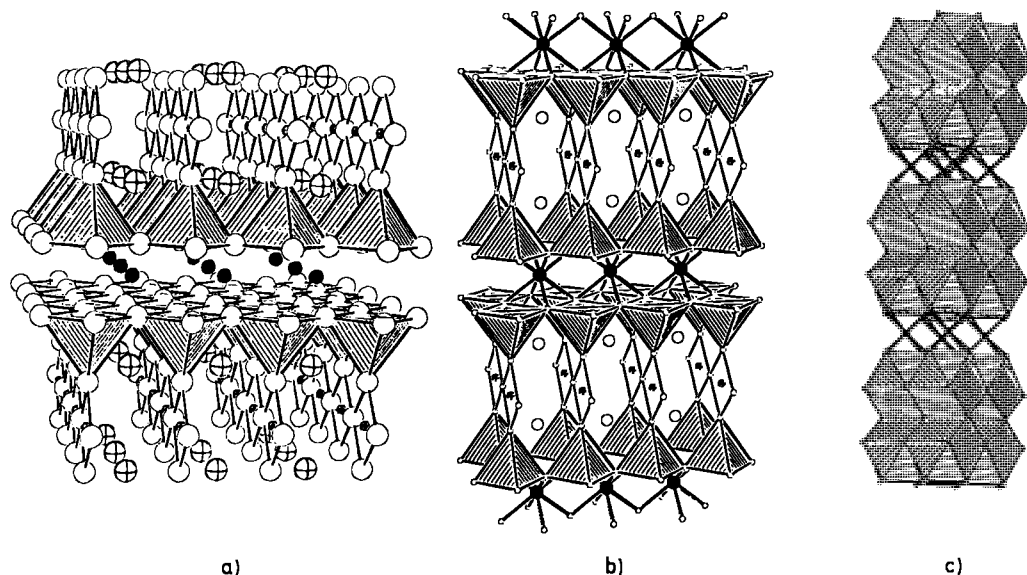


Abb. 5. Aufbau von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . a) Koordination von  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ . Die tetragonalen Pyramiden um  $\text{Cu}_\text{II}$  sind schraffiert.  $\bullet = \text{Y}^{3+}$ ,  $\oplus = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\odot = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ . b) Koordination von  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  wie bei a); zusätzlich sind die  $\text{Y}^{3+}\text{-O}^{2-}$ -Bindungen eingezeichnet.  $\bullet = \text{Y}^{3+}$ ,  $\circ = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\odot = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ . Die isolierten  $\text{CuO}_4$ -Ketten (die die  $\text{Cu}^{3+}$ -Ionen enthalten sollten) sind hervorgehoben. c) Koordination von  $\text{Ba}^{2+}$  (siehe Text).  $\bullet = \text{Y}^{3+}$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ .

Abbildung 5b ist auch die Anordnung von  $\text{Y}^{3+}$  zwischen den  $\text{CuO}_5$ -Pyramidenschichten zu entnehmen. Jedes  $\text{Y}^{3+}$ -Teilchen ist von acht  $\text{O}^{2-}$  in Form eines geringfügig gestreckten Würfels umgeben. Die relativ komplizierte Koordination der großvolumigen  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen ist in Abbildung 5c wiedergegeben.  $\text{Ba}^{2+}$  ist von einem verzerrten quadratischen Antiprisma mit stark differierenden Grundflächen längs [001] umgeben.

Kristallchemisch betrachtet gibt es auch zu diesem  $\text{HTc}$ -Supraleiter verwandte Verbindungen. Unmittelbare Nachbarn sind  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ <sup>[201]</sup>, die Verbindungen und Phasen der Zusammensetzung  $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$  mit  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ <sup>[202]</sup> sowie  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$  mit  $\text{Ln} = \text{Sm-Gd}$ <sup>[203]</sup>. Hierbei

gehören auch die Anfang der achtziger Jahre untersuchten Oxoindate des Bariums. Im System  $\text{BaO-In}_2\text{O}_3$ <sup>[204, 205]</sup> existieren eine Reihe von Verbindungen, deren Aufbau in jüngster Zeit aufgeklärt werden konnte. Unmittelbare Verwandte des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Supraleiters sind  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$ <sup>[206, 207]</sup>,  $\text{Ba}_2\text{SrIn}_2\text{O}_6$ <sup>[208]</sup> und  $\text{BaSr}_2\text{In}_2\text{O}_6$ <sup>[209]</sup>, während die formelgleichen Stoffe  $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{O}_6$ <sup>[210]</sup> und  $\text{SrCa}_2\text{In}_2\text{O}_6$ <sup>[211]</sup> als metastabile Verbindungen eine eigene Kristallchemie aufweisen. Sowohl die Phasen  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$  als auch  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$ , die isotyp zueinander sind, können als Varianten des  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typs<sup>[201]</sup> aufgefaßt werden. Diesen Zusammenhang demonstriert Abbildung 6. Der  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ (Abb. 6a) ist eine Erweiterung der in Abbildung 4 gezeichneten

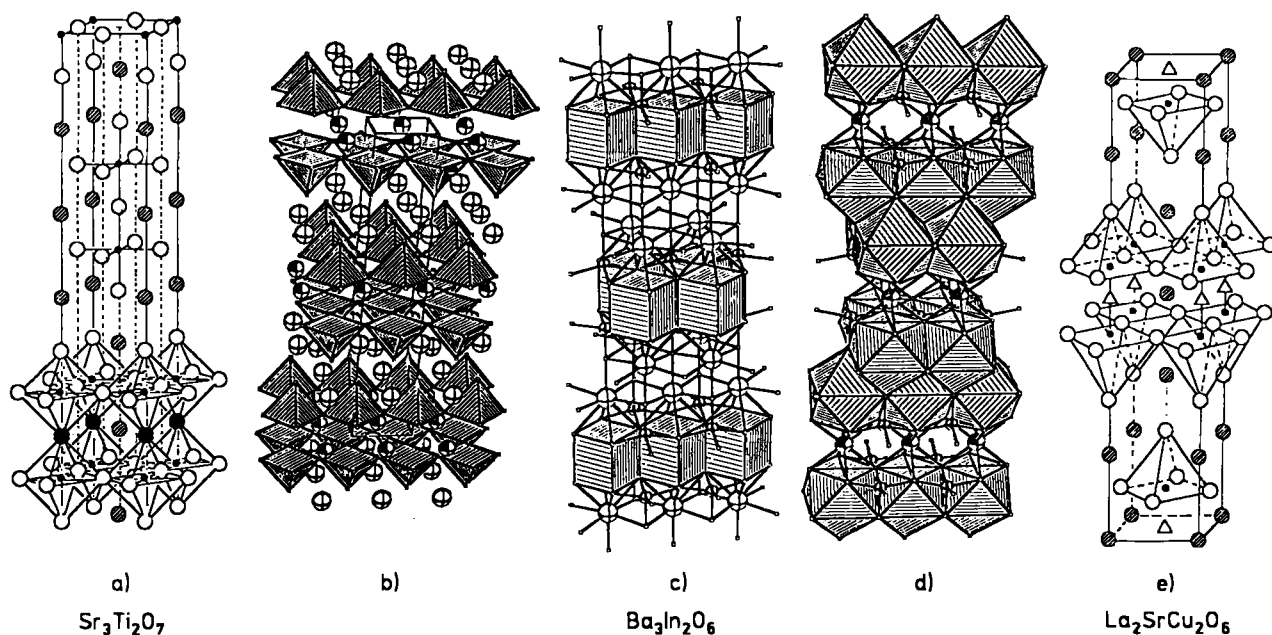


Abb. 6. Übergang vom a)  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ zu b)–d)  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$  und zu e)  $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ; gezeichnet für  $\text{A} = \text{Sr}$ ,  $x = 0$ ) durch Ausbau des schwarz markierten Sauerstoffs  $\text{O}_\text{II}$ . Die  $\text{InO}_5$ - bzw.  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden in b) bzw. e) sind hervorgehoben, ebenso in c) die gestreckten  $\text{BaO}_6$ -„Würfel“ und in d) die überdachten quadratischen Antiprismen. a)  $\odot = \text{Sr}^{2+}$ ,  $\bullet = \text{Ti}^{4+}$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ ; b)  $\oplus = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{InO}_3$ -Pyramiden schraffiert,  $\circ = \text{O}^{2-}$ ; c)  $\oplus = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\odot = \text{In}^{3+}$ ; d)  $\oplus = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\odot = \text{In}^{3+}$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ ; e)  $\odot = \text{La}^{3+}$ ,  $\Delta = \text{Sr}^{2+}$ ,  $\bullet = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ .

ten  $K_2NiF_4$ -Struktur. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Kristallstrukturen besteht darin, daß  $Sr_3Ti_2O_7$  keine einfache Oktaederschicht wie der  $K_2NiF_4$ -Typ, sondern eine Oktaederdoppelschicht aufweist. Die Hohlräume der in Abbildung 6a erkennbaren Oktaederdoppelschichten sind mit Erdalkalimetall-Ionen aufgefüllt (schraffierte Kugeln), d. h. es entsteht in diesem Teilbereich der  $Sr_3Ti_2O_7$ -Struktur eine Perowskit-Schicht, mit  $Sr^{2+}$  in zwölfacher und  $Ti^{4+}$  in oktaedrischer Sauerstoffkoordination. Hieran wird deutlich, weshalb bei den Supraleitern von Perowskit-Verbindungen gesprochen wird. Ersetzt man in  $Sr_3Ti_2O_7$  die beiden  $Ti^{4+}$  durch zwei  $In^{3+}$  und die drei  $Sr^{2+}$  durch drei  $Ba^{2+}$ , so wird das Defizit an positiver Ladung durch Verlust eines  $O^{2-}$  ausgeglichen, und es entsteht die Kristallstruktur von  $Ba_3In_2O_6$  (Abb. 6b–d). Tauscht man zwei  $Sr^{2+}$  und die beiden  $Ti^{4+}$  formal gegen zwei  $La^{3+}$  und zwei  $Cu^{2+}$  aus, so erhält man z. B.  $La_2SrCu_2O_6$  (Abb. 6e)<sup>[202, 203]</sup>. Abbildung 6a ist zu entnehmen, daß der schwarz markierte Sauerstoff zwischen den Oktaederschichten das Kristallgitter verläßt; aus den Oktaedern um  $Ti^{4+}$  in  $Sr_3Ti_2O_7$  werden durch Verlust einer gemeinsamen Oktaederspitze tetragonale Pyramiden um  $In^{3+}$  in  $Ba_3In_2O_6$  (Abb. 6b). Die zwölfache Koordination um die Erdalkalimetall-Ionen in  $Sr_3Ti_2O_7$  erniedrigt sich bei Entfernung des markierten Sauerstoffs auf eine achtfache, die man als gestreckten Würfel bezeichnen kann (Abb. 6c). Völlig unberührt vom Wechsel des  $Sr_3Ti_2O_7$ -

Typs in die  $Ba_3In_2O_6$ -Struktur verbleibt jener Strukturbereich, der auch beim Wechsel vom  $K_2NiF_4$ -Typ zum  $Sr_3Ti_2O_7$ -Typ unverändert übernommen wurde. Somit haben alle großvolumigen Erdalkalimetall-Ionen im Teilbereich dieser Kristallstrukturen, der zwischen den Oktaederschichten liegt, die für den  $K_2NiF_4$ -Typ charakteristische 8 + 1-Koordination.

Die Zusammenhänge zwischen  $Sr_3Ti_2O_7$  und  $La_2SrCu_2O_6$  sowie  $Ba_3In_2O_6$  ermöglichen es, die Verwandtschaft der beiden letztgenannten Stoffe zum Supraleiter,  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , zu zeigen. Abbildung 7 hebt die Schritte hervor, um beispielsweise von der Struktur der Verbindung  $Ba_3In_2O_6$  zum Y1-2-3-HT<sub>c</sub>-Supraleiter,  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , zu kommen. Es konnte gezeigt werden<sup>[209]</sup>, daß in der  $Ba_3In_2O_6/La_2SrCu_2O_6$ -Struktur beim Ersatz von  $Ba^{2+}$  durch  $Sr^{2+}$  der Bautyp erhalten bleibt, die würfelähnlichen Lücken jedoch im Wechselspiel zwischen Ionengröße/Lückengröße und Gitterenergie aufgefüllt werden. In den Verbindungen  $Ba_2SrIn_2O_6$  und  $BaSr_2In_2O_6$  bedeutet dies, daß das kleinere  $Sr^{2+}$ -Ion bevorzugt die Lücken zwischen den  $InO_5$ -Pyramidenschichten besetzt und würfelähnlich koordiniert ist. In  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  treten die gleichen tetragonalen  $CuO_5$ -Pyramidenschichten auf;  $Y^{3+}$  fungiert als verknüpfendes Ion in den würfelähnlichen Polyedern. Ersetzt man in  $Ba_2SrIn_2O_6$  formal alle  $In^{3+}$  durch  $Cu^{2+}$  oder  $Cu^{3+}$  und das  $Sr^{2+}$  durch  $Y^{3+}$ , so ist man dem Aufbau des Y1-2-3-Supra-

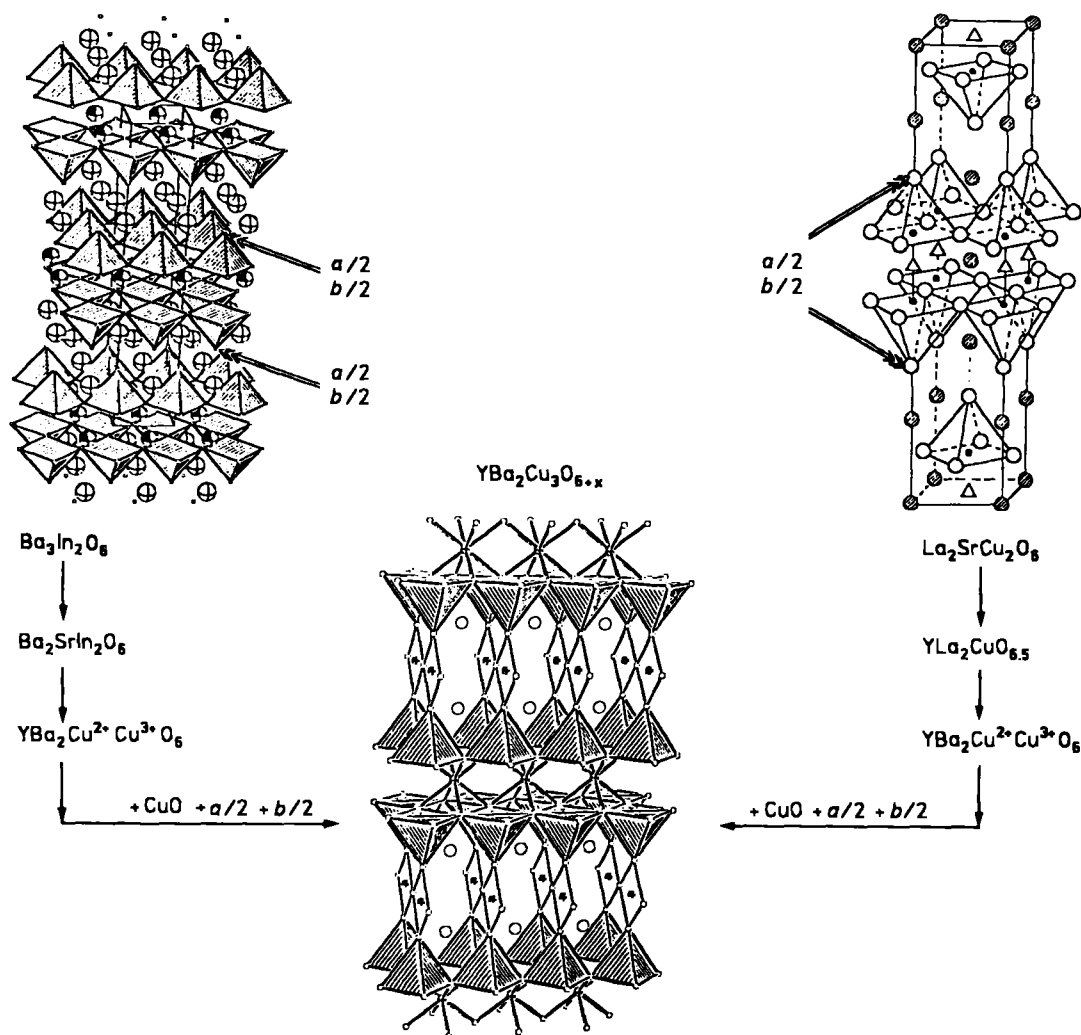


Abb. 7. Kristallchemischer Zusammenhang von  $La_2A_{1+x}Cu_2O_{6-x/2}$  ( $A = Sr, x = 0$ ) und  $Ba_3In_2O_6$  mit dem Supraleiter  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

leiters schon sehr nahe. In den in Abbildung 7 markierten Stellen (Pfeile) wird eine  $\text{CuO}_5$ -Pyramidenschicht um  $a/2$  und  $b/2$  verschoben, so daß sich die Pyramidenspitzen gegenüberstehen. Eine Erweiterung um  $\text{CuO}$  führt zu den quadratisch-planaren Polyedern in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , die unter Verknüpfung der Pyramidenspitzen zu den eingezeichneten isolierten Ketten längs  $[010]$  führen. Man kann erkennen, daß  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$  und  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$  (und  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{In}_2\text{O}_6$ ) unmittelbare Verwandte des  $\text{HTc}$ -Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  sind.

Erwähnt sei hier noch, daß man dem System Ba-Y-Cu-O verstärkte Aufmerksamkeit widmete<sup>[212–215]</sup> und auch spektroskopische Methoden (z. B.<sup>[216–220]</sup>) zum Studium optischer Übergänge oder kalorimetrische Messungen (z. B.<sup>[221]</sup>) zum Nachweis des Antiferromagnetismus einsetzte. Genannt seien auch hier einige Arbeiten zur elektronischen Struktur, Bindung und Valenzfluktuation<sup>[222–226]</sup> sowie zum Mechanismus der Supraleitung<sup>[227–229]</sup> in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Bemerkenswert sind ferner Experimente zur Fluorierung<sup>[230–232]</sup>, die anfangs große Hoffnungen auf wesentlich höhere Sprungtemperaturen ( $T_c > 150 \text{ K}$ <sup>[230, 231]</sup>) weckten.

Eigene Experimente hierzu zeigten die bevorzugte Bildung von  $\text{BaF}_2$ , und zwar auch dann, wenn  $\text{YOF}$  oder  $\text{CuF}_2$  eingesetzt wurde. Die gleichen Beobachtungen gelangen auch anderen Autoren<sup>[233]</sup>, so daß eine Änderung der Oxidationsstufe im Anionenteilgitter durch Einbau von Fluor vorerst wieder für recht unwahrscheinlich gehalten werden muß.

### 3.2. $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$

Im Zusammenhang mit Messungen des Einflusses von Druck und Temperatur auf das quasi-binäre System  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}-\text{O}_2$ <sup>[234]</sup> wurde eine neue Phase der Zusammensetzung  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$  identifiziert. Durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen wurde die Kristallstruktur dieser neuen supraleitenden Phase ( $T_c \approx 40 \text{ K}$ ) aufgeklärt<sup>[235]</sup>. Die Abbildungen 8a und 8b geben die relativ komplizierte Struktur als Kugelmodell bzw. in Form schraffierter Polyeder wieder. Man erkennt die Verwandtschaft zum  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Supraleiter. Auch in dieser neuen Phase ist  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  von  $\text{O}^{2-}$  tetragonal-pyramidal koordiniert. Es gibt Kupfer auf mehreren kristallographischen Lagen.  $\text{Cu}_{\text{III}}$  befindet sich in  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden, die in parallelen Schichten mit gegenüberstehenden Pyramidenspitzen angeordnet sind. Im Gegensatz zu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  sind in  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$  die Pyramidenspitzen um  $b/2$  versetzt. Der wesentliche Unterschied zum Y-1-2-3-Supraleiter sind die für  $\text{Cu}_{\text{IV}}$  in Abbildung 8b erkennbaren Cu/O-Doppelketten, die durch Kantenverknüpfung planarer  $\text{CuO}_4$ -Quadrate zustande kommen. Die mit den Pyramidenspitzen von  $\text{Cu}_{\text{III}}$  verbundenen planaren Ketten entsprechen exakt den Ketten in  $\text{SrCuO}_2$ <sup>[95]</sup> (vgl. Abb. 4); allerdings sind die  $\text{CuO}_4$ -Quadrate hier geringfügig deformiert. Die Pyramidenschichten um  $\text{Cu}_{\text{II}}$  liegen mit den Basisflächen den Schichten um  $\text{Cu}_{\text{III}}$  gegenüber und sind durch  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen verknüpft – eine Anordnung wie in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Aus Abbildung 8a geht hervor, daß  $\text{Cu}_{\text{I}}$  hantelförmig, d. h. linear durch Sauerstoff koordiniert aufgefaßt werden kann. Die O-Cu-O-Hanteln verknüpfen die Pyramidenspitzen der  $\text{Cu}_{\text{II}}\text{O}_5$ -Polyeder. Hantelförmig ist die  $\text{Cu}_{\text{I}}$ -Koordinationsart nur bei Nichtbesetzung der Lagen  $\text{O}_{\text{VIII}}$  und  $\text{O}_{\text{IX}}$ . Nach der Röntgenstruktur-

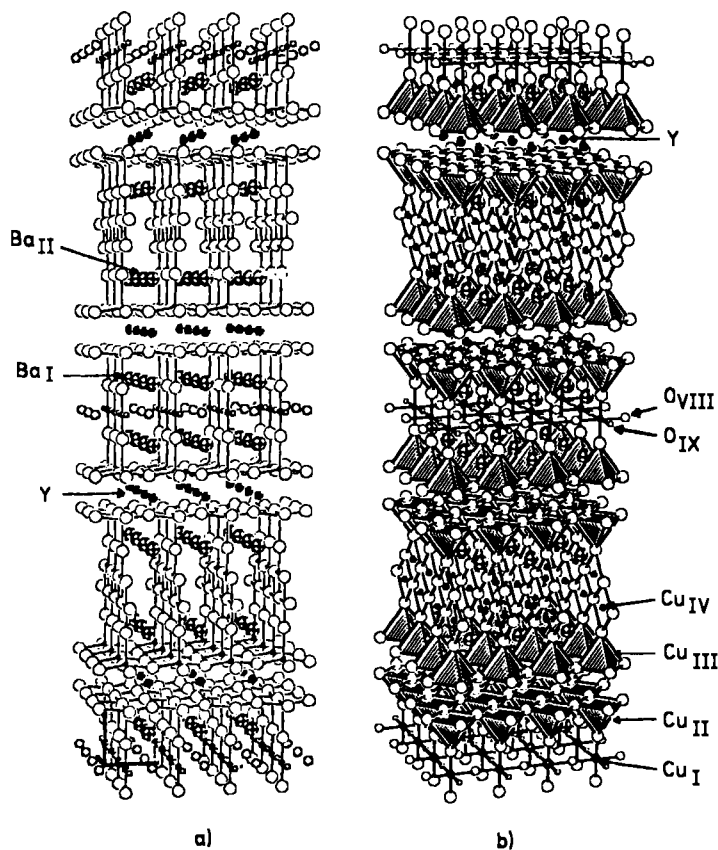


Abb. 8. Aufbau von  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$ . a) Kugelmodell:  $\bullet = \text{Y}^{3+}$ ,  $\circ = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\bullet = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ . b) Polyedermodell: Die Polyeder um  $\text{Cu}_{\text{II}}$  und  $\text{Cu}_{\text{III}}$  sind schraffiert.  $\text{Cu}_{\text{I}}$  ist hier in oktaedrischer Koordination gezeichnet (vgl. Text). Symbole wie bei a).

analyse sind diese Punktlagen jedoch mit 10% bzw. 20% Sauerstoff besetzt. Dies kann so interpretiert werden, daß  $\text{Cu}_{\text{I}}$  im Mikrobereich bei voller Besetzung von  $\text{O}_{\text{IX}}$  und Nichtbesetzung von  $\text{O}_{\text{VIII}}$  quadratisch-planar koordiniert wird. Die so entstehenden Ketten planarer  $\text{CuO}_4$ -Polygone verlaufen senkrecht zu den beschriebenen Doppelketten um  $\text{Cu}_{\text{IV}}$ . Wird der hypothetische Fall einer ausschließlichen Besetzung von  $\text{O}_{\text{VIII}}$  angenommen, so hat  $\text{Cu}_{\text{I}}$  erneut eine quadratisch-planare Koordination; die eckenverknüpften Ketten verlaufen in der gleichen Richtung wie die Doppelketten um  $\text{Cu}_{\text{IV}}$ . Wären beide Lagen  $\text{O}_{\text{VIII}}$  und  $\text{O}_{\text{IX}}$  besetzt, so hätte  $\text{Cu}_{\text{I}}$  die in Abbildung 9b dargestellte oktaedrische Koordination. Die Realität erlaubt somit punktuell die Annahme von Hanteln, planaren Polyedern und Oktaedern in einer statistischen Häufigkeit von 72%, 26% und 2%.

$\text{Y}^{3+}$  ist würfelförmig von acht  $\text{O}^{2-}$  umgeben. Die das  $\text{YO}_8$ -Polyeder aufbauenden  $\text{O}^{2-}$ -Ionen gehören zur Koordinationssphäre von  $\text{Cu}_{\text{II}}$  und  $\text{Cu}_{\text{III}}$ . Diese Umgebung entspricht der  $\text{Y}^{3+}$ -Koordinationsart in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Komplizierter ist das Sauerstoffumfeld der  $\text{Ba}^{2+}$ -Teilchen.  $\text{Ba}_{\text{I}}$  ist bei Nichtbesetzung von  $\text{O}_{\text{VIII}}$  und  $\text{O}_{\text{IX}}$  von acht  $\text{O}^{2-}$  umgeben, die ein quadratisches Antiprisma bilden, wobei  $\text{Ba}^{2+}$  nicht ganz im Zentrum liegt. Sind  $\text{O}_{\text{VIII}}$  und  $\text{O}_{\text{IX}}$  teilweise besetzt, so ist punktuell eine verzerrte zwölfache Koordination einer dichtesten Packung anzunehmen.  $\text{Ba}_{\text{II}}$  liegt zum Beispiel im Bereich der planaren Cu/O-Doppelketten und der Pyramiden der  $\text{Cu}_{\text{III}}$ -Koordinationsart. Es ist zehnfach koordiniert und weist ebenfalls ein quadratisches Antiprisma mit zwei ergänzenden  $\text{O}^{2-}$ -Ionen auf. Die ergänzenden Nachbarn kommen aus der Koordinationssphäre von  $\text{Cu}_{\text{IV}}$ . Die Kristallstruktur



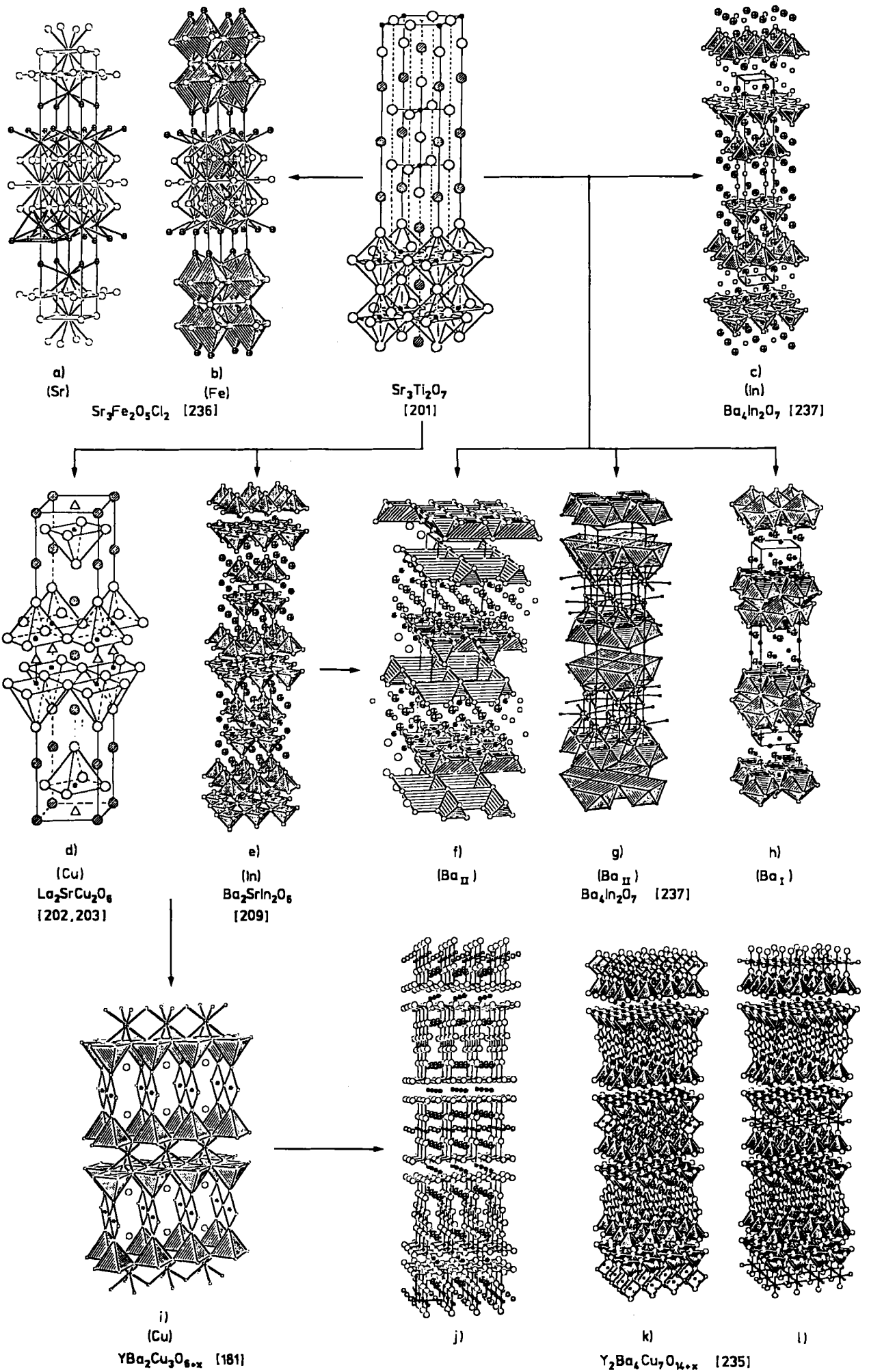


Abb. 9. Zusammenhang des  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typs mit den Supraleitern  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ,  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$ , und kristallchemisch verwandten Verbindungen. a)–l) siehe Text.

von  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$  besteht somit aus Blöcken von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  mit eckenverknüpften planaren  $\text{CuO}_4$ -Ketten und aus Blöcken der Zusammensetzung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ <sup>[235]</sup>, die kantenverknüpfte  $\text{CuO}_4$ -Doppelketten einschließen.

Zum Abschluß der Besprechung der Yttrium-Supraleiter soll die kristallchemische Verknüpfung mit verwandten Kristallstrukturen betrachtet werden. Abbildung 9 zeigt einige Zusammenhänge, ausgehend vom  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ<sup>[201]</sup>. Unmittelbar damit verwandt ist wieder ein Halogenooxoferat,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ <sup>[236]</sup>, welches  $\text{Fe}^{3+}$  in oktaedrischer Koordination enthält (Abb. 9a). Je eine Oktaederspitze längs [001], die nicht gemeinsamer Verknüpfungspunkt in den Oktaederdoppelschichten ist, enthält hier  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die verknüpfende  $\text{O}^{2-}$ -Spitze der Oktaederdoppelschichten gestaucht, die transständige  $\text{Cl}^-$ -Ecke des  $\text{CuO}_5\text{Cl}$ -Oktaeders gestreckt ist. Vom  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ leiten sich die Phasen  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$  (gezeichnet für  $x = 1$ )<sup>[202, 203]</sup> und die Verbindung  $\text{Ba}_2\text{SrIn}_2\text{O}_6$  ab. Wie in Abschnitt 3.1 (Abb. 7) schon angeführt wurde, ist  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Abb. 9i) ein unmittelbarer Verwandter der in Abbildung 9d gezeichneten Phasen und der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{SrIn}_2\text{O}_6$  (Abb. 9e)<sup>[209]</sup>. Wie man den Abbildungen 9j–l entnehmen kann, steht  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$  im engen Bezug zu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Abb. 9i). Formal wird jede zweite planare Cu/O-Kette durch eine Doppelkette ersetzt. Man beachte, daß Abbildung 9k im Gegensatz zu Abbildung 8b Cu<sub>II</sub> in einer im Mikrobereich denkbaren planaren  $\text{O}^{2-}$ -Koordinationsstellung darstellt.

Vom  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ läßt sich auch  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{O}_7$ <sup>[237]</sup> ableiten. Abbildung 9c gibt die In/O-Umgebung wieder.  $\text{In}^{3+}$  hat auch in diesem bariumreichen Oxoindat wieder fünf  $\text{O}^{2-}$ -Nachbarn in Form einer tetragonalen Pyramide. Die Verknüpfung und Einordnung in den Kristallverband entspricht der  $\text{InO}_5$ -Koordinationsphäre von  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$ . Das zusätzlich vorhandene BaO weitet die Pyramidenschichten auf, die einander mit den Flächen gegenüberliegen. Dies ist einer der wesentlichen kristallchemischen Unterschiede im Vergleich zur Aufweitung der Pyramidenschichten in  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$  (vgl. Abb. 9c mit Abb. 9k und 9l). Die Abbildungen 9f–h zeigen die Ba/O-Polyeder in  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{O}_7$ . Diese sind wie immer bei diesen kristallchemisch verwandten Verbindungen von Veränderungen im Kristallgitter unberührt, d. h. Ba<sub>I</sub> zeigt die für den  $\text{K}_2\text{NiF}_4/\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ charakteristische 8 + 1-Koordination (vgl. mit Abb. 5c oder Abb. 6b–d). Ba<sub>II</sub> hat dagegen eine Koordinationsphäre mit einer unterbesetzten Punktlage für Sauerstoff. Dies heißt, im Mikrobereich ist Ba<sub>II</sub> trigonal-prismatisch koordiniert (Abb. 9f). Die aufgeweiteten Prismenkanten sind alternierend parallel zur a- und b-Achse ausgerichtet, womit erklärt wird, weshalb an dieser Stelle die Struktur nicht einfach auseinanderbricht. Wäre die besprochene Punktlage für O<sub>II</sub> voll besetzt, so hätte Ba<sub>II</sub> ein quadratisches Antiprisma aus  $\text{O}^{2-}$  mit einer stark aufgeweiteten quadratischen Fläche um sich<sup>[237]</sup>.

#### 4. Die Bismut-Supraleiter

Die Substitution von  $\text{La}^{3+}$  durch  $\text{Y}^{3+}$  und von  $\text{Sr}^{2+}$  durch  $\text{Ba}^{2+}$  hatte von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ausgehend zur supraleitenden Phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  geführt. So war es fast zwingend, daß in Fortführung solcher Substitutionsreaktionen noch weitere supraleitende Systeme gefunden wurden. Der

erste Supraleiter mit hohen Sprungtemperaturen ohne Yttrium oder Lanthanoide wurde im System Bi-Sr-Cu-O entdeckt<sup>[238]</sup>. Hierbei wurde fast übersehen, daß bereits ein Jahr früher<sup>[189]</sup> im gleichen Komponentengemisch Supraleitung bei etwa 20 K beobachtet worden war. Eine Reihe von Folgearbeiten<sup>[239–252]</sup> bestätigten die ersten Beobachtungen, daß es mindestens zwei supraleitende Phasen mit unterschiedlichen Sprungtemperaturen zwischen etwa 85 K und 108 K gibt. Es wurden große Anstrengungen unternommen, die Abhängigkeit von  $T_c$  von den Darstellungsbedingungen<sup>[253–259]</sup>, Substitutionen<sup>[260–262]</sup> und der Kristallstruktur zu verstehen. So wurden an mikrokristallinem Material sowie an Einkristallen Elektronen- und Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt und wie bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  auch hier die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie eingesetzt<sup>[263–265]</sup>. Relativ früh erschien eine Arbeit<sup>[266]</sup>, die mit Röntgenbeugung an Einkristallen in Kombination mit Neutronenbeugung die beiden supraleitenden Phasen I:  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_{8-y}$  (Bi2-2-1) und II:  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_2\text{O}_{10-y}$  (Bi2-3-2) erschöpfend beschreibt. Abbildung 10 zeigt in perspektivischer Darstellung die Koor-

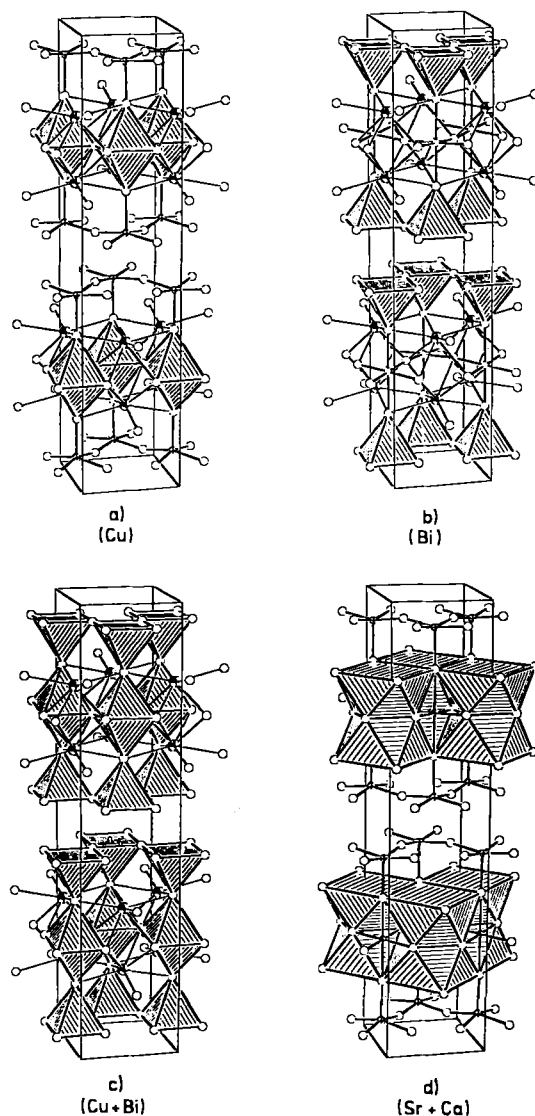


Abb. 10. Koordinationspolyeder im Supraleiter  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_8$  („Phase I“). a) Schraffiert hervorgehobene oktaedrische Koordination um Cu. b) Idealierte  $\text{BiO}_5$ -Polyeder mit Kugeldarstellung der Cu/O-Sphäre. c) Verknüpfung der  $\text{CuO}_4$ -Oktaeder mit idealisierten  $\text{BiO}_5$ -Pyramiden. d) Quadratische Antiprismen um die Erdalkalimetall-Ionen.

dinationspolyeder um Cu, Bi und Sr/Ca in der Phase I. In Abbildung 10a sind die längs [001] gestreckten  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder schraffiert hervorgehoben.  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  hat hier eine Koordination wie in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Die tetragonal-pyramidale Umgebung des Bismuts ist in Abbildung 10b idealisiert dargestellt. Bei der Synthese der Einkristalle von Phase I und II<sup>[266]</sup> war beobachtet worden, daß ohne erkennbaren Einfluß auf die Struktur je nach thermischer Behandlung schwarze bis braune Kristalle entstehen, die gegenüber HCl verschieden stark oxidierend wirken (Freisetzen von  $\text{Cl}_2$ ). Dies wird von den Autoren auf Defekte in der  $\text{Bi}_2\text{O}_{4-\delta}$ -Teilstruktur zurückgeführt, die mit Neutronenbeugung nachgewiesen werden konnten. Somit ist in der Pyramidengrundfläche der  $\text{BiO}_5$ -Polyeder mit einem Defizit an Sauerstoff zu rechnen. In Abbildung 10c ist die typische Eckenverknüpfung

fung der  $\text{BiO}_5$ - $\text{CuO}_6$ - $\text{BiO}_5$ -Polyeder längs [001] dargestellt. Man beachte, daß die Erdalkalimetall-Ionen, d. h. im untersuchten Einkristall  $\text{Sr}^{2+}$ , innerhalb der Cu/Bi/O-Packung angeordnet sind (Abb. 10d) und nicht als verknüpfender Partner zwischen den Pyramidenschichten, wie beispielsweise  $\text{Y}^{3+}$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Die Koordinationspolyeder der Erdalkalimetall-Ionen sind stark deformierte quadratische Antiprismen (vgl. Abb. 10d).

Die zweite supraleitende Phase,  $(\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta})$ , leitet sich im Aufbau von der eben beschriebenen Phase I ab. Die Koordinationspolyeder zeigt Abbildung 11. In perspektivischer Darstellung sind in Abbildung 11a die tetragonalen Pyramiden von  $\text{O}^{2-}$  um  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  und in Abbildung 11b zusätzlich die damit verknüpften tetragonalen Pyramiden um  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  schraffiert hervorgehoben. Man erkennt in der Cu/O-Teilstruktur exakt die gleichen Bauelemente mit gleicher räumlicher Anordnung wie in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$  und den Indaten  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{In}_2\text{O}_6$  (vgl. Abb. 7). Diese Parallele von Phase II mit den genannten Substanzen gilt auch für die zwischen die  $\text{CuO}_5$ -Pyramidenschichten eingelagerten  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, die gemäß Abbildung 11c gestreckt würfelförmig koordiniert sind. Die großen  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen besetzen hier quadratische Antiprismen (vgl. Abb. 11d) mit der gleichen Verzerrung der quadratischen Flächen längs [001], wie sie für den  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ beschrieben wurde.

Auch in der zweiten, Bi-ärmeren Phase II übernimmt Bi je nach Sauerstoffbehandlung den Valenzwechsel, der zu mehr oder minder starkem Defizit an Sauerstoff im Bi/O-Teilgitter führt. Für weitere Einzelheiten bezüglich der Auslenkung von Bi aus der quadratischen Pyramidenfläche in Verbindung mit der orthorhombischen Symmetrie sei auf die Literatur verwiesen<sup>[266]</sup>.

## 5. Die Thallium-Supraleiter

Erwartungsgemäß wurden im Anschluß an die Bismut-Supraleiter auch beim Element Thallium supraleitende Eigenschaften oxidischer Phasen<sup>[267,268]</sup> entdeckt. Es folgten innerhalb weniger Monate eine Reihe von Arbeiten<sup>[191,196,269-284]</sup>, die sehr früh erkennen ließen, daß es mehrere Supraleiter mit Thallium gibt. Die Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften vom Aufbau dieser Phasen führte wiederum zu mehreren Arbeiten über die Kristallstrukturen dieser Stoffe, von denen hier Beispiele zitiert seien<sup>[285-292]</sup>. Erneut wurde die Aufklärung der kristallchemischen Eigenschaften durch hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (vgl.<sup>[293-295]</sup>) unterstützt. Inzwischen sind zwei Serien erkannt worden, aus denen hier einige Beispiele ausgewählt werden.

### 5.1. Supraleiter mit einem Thalliumatom pro Formeleinheit

Zu dieser Stoffgruppe gehören Phasen der allgemeinen Formel  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$  mit  $n = 2, 3$  und  $4$  (vgl.<sup>[283,287-289,292]</sup>). Für die Werte  $n = 2, 3, 4$  ergeben sich Zusammensetzungen, die heute häufig wie folgt abgekürzt werden: 1)  $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7+x} = 1-2-1-2$ ; systemspezifisch gekennzeichnet  $\text{Tl1-2-1-2}$ , 2)  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x} = 1-2-2-3$

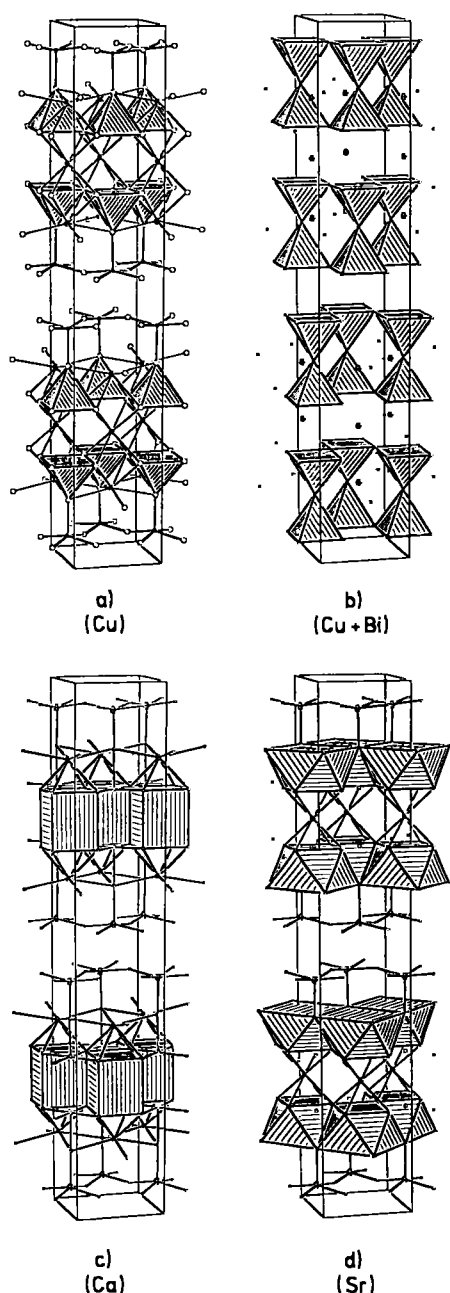


Abb. 11. Koordinationspolyeder im Supraleiter  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{10-x}$  („Phase II“). a) Koordination von  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  durch  $\text{O}^{2-}$  in Form tetragonaler Pyramiden; die  $\text{BiO}_5$ -Umgebung ist in Kugeldarstellung ergänzt. b) Verknüpfung der  $\text{CuO}_5$ - und  $\text{BiO}_5$ -Polyeder. Die  $\text{BiO}_5$ -Pyramiden sind idealisiert dargestellt. c) Koordination von  $\text{Ca}^{2+}$  durch  $\text{O}^{2-}$ . d) Koordination von  $\text{Sr}^{2+}$  durch  $\text{O}^{2-}$ .

(Tl1-2-2-3) und 3)  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10.5+x} = 1-2-3-4$  (Tl1-2-3-4). In diesem Beitrag soll der Tl1-2-2-3-Supraleiter vorgestellt werden. Die Abbildungen 12a–c geben die Koordinationsphären um Kupfer und Thallium wieder. In Abbildung 12a ist die Koordination von Cu hervorgehoben. Man erkennt die tetragonal-pyramidale Umgebung (schraffiert) so-

zerzt. Zu beachten ist, daß die  $\text{TlO}_6$ -Oktaeder in der  $a/b$ -Ebene kantenverknüpft sind und an keiner Stelle unter einem Sauerstoffdefizit leiden.

Die Erdalkalimetall-Ionen sind geordnet im Kristallverband untergebracht.  $\text{Ca}^{2+}$  liegt nur innerhalb des Cu-O-Teilgitters und ist würfelförmig durch acht  $\text{O}^{2-}$  koordiniert. Die

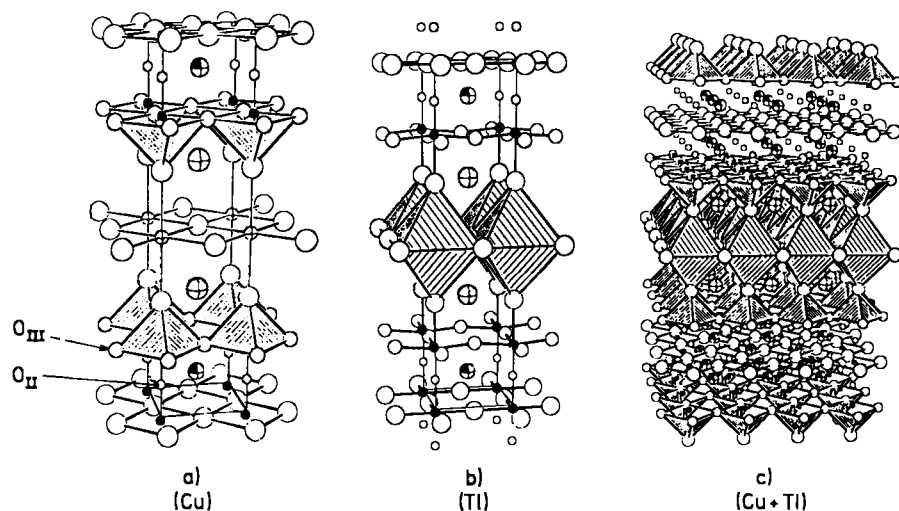


Abb. 12. Koordinationspolyeder im Thallium-Supraleiter  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{9+x}$ . a) Koordination um  $\text{Cu}^{2+}$ . Schraffiert sind die tetragonalen Pyramiden. Die Lage  $\text{O}_{\text{III}}$  ist idealisiert, d. h. voll besetzt wiedergegeben.  $\text{O}_{\text{II}}$ , sehr schwach besetzt, wird als Koordinationspartner ignoriert.  $\circ = \text{Tl}^{3+}$ ,  $\oplus = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\ominus = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\bullet = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ . b) Die Oktaeder um  $\text{Tl}^{1+}$  sind schraffiert hervorgehoben. Symbole wie bei a). c) Verknüpfung der  $\text{Cu/TlO}_6$ -Polyeder. Symbole wie bei a).

wie zu Beginn und am Ende der Elementarzelle eine quadratisch-planare  $\text{CuO}_4$ -Koordination. Die tetragonalen  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden sind mit ihren deformierten Grundflächen parallel zur  $a/b$ -Ebene orientiert und in dieser Ebene allseits eckenverknüpft. Auch hier ist die Pyramidenspitze gegenüber den Abständen in der Basisfläche um rund 11% gestreckt. Die Pyramidenspitze gehört zugleich zur Koordinationssphäre des Thalliums und wird anschließend besprochen. Die planaren  $\text{CuO}_4$ -Vierecke sind ebenfalls parallel zur  $a/b$ -Ebene ausgerichtet und bilden über Eckenverknüpfungen ein zweidimensional-unendliches Netz. Diese Anordnung entspricht den bei Oxocupraten(II) häufig beobachteten Verknüpfungen in einer Ebene, wie zum Beispiel in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[35]</sup>. Diese Beschreibung ist jedoch nicht frei von Willkür, da auch  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$ <sup>[287]</sup> unterbesetzte Sauerstoffpunktlagen aufweist. Ungewöhnlich schwach besetzt ist die in Abbildung 12 hervorgehobene Lage  $\text{O}_{\text{II}}$ . Die ebenfalls markierte Lage  $\text{O}_{\text{III}}$  ist etwa zu 80% besetzt. So ist  $\text{Cu}_{\text{II}}$ , welches in Abbildung 12a als tetragonale Pyramide dargestellt wurde, im Mikrobereich auch oktaedrisch koordiniert, d. h. die  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden können auch senkrecht zur gewählten Zeichnung angeordnet sein.  $\text{Cu}_1$  in der Position  $x = 0; y = 0; z = 0$  ist wegen der partiell besetzten Lage  $\text{O}_{\text{II}}$  im Mikrobereich des Kristallgitters auch pyramidal koordiniert; ein Oktaeder um  $\text{Cu}_1$  hat jedoch wegen der nur etwa zu einem Drittel besetzten Punktlage  $\text{O}_{\text{II}}$  eine geringe statistische Wahrscheinlichkeit.

Wie bereits erwähnt wurde, knüpfen die Polyeder des Thalliums an die tetragonalen Pyramiden der  $\text{CuO}_5$ -Umgebung an. Man entnimmt Abbildung 12b, daß jede Pyramidenspitze zugleich Eckpunkt eines Oktaeders ist, welches  $\text{O}^{2-}$  um  $\text{Tl}^{3+}$  aufbaut. Die  $\text{TlO}_6$ -Oktaeder sind kaum ver-

experimentell bestimmten Besetzungsfaktoren<sup>[287]</sup> zeigen partielle Unterbesetzung der Tl-Positionen und partielle Mitbesetzung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Lagen durch  $\text{Tl}^{3+}$ . Wie Abbildung 12c im größeren Zusammenhang zeigt, liegt  $\text{Ba}^{2+}$  zwischen den Polyedern um Tl und um Cu. Die Koordination ist mit  $8 + 3$  zu beschreiben, da die teilweise unterbesetzte Position  $\text{O}_{\text{III}}$  die Koordination nicht ganz auf eine zwölfache erhöhen kann. Bezüglich dieser Kristallstruktur ist mit Sicherheit noch mit Verbesserungen zu rechnen. Zwei andere, ebenfalls 1988 erschienene Arbeiten<sup>[283, 292]</sup> kommen zu anderen Besetzungen und auch anderen Positionen der leichten Teilchen.

## 5.2. Supraleiter mit zwei Thalliumatomen pro Formeleinheit

Die zweite Serie oxidischer Thallium-Supraleiter ist mit der allgemeinen Formel  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6}$  für  $n = 0, 1$  und 2 zu beschreiben. Bekannt sind bisher zwei Formen für  $n = 0$  mit der Zusammensetzung  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ , die mit o-2-2-0-1 (o-Tl2-2-0-1) und t-2-2-0-1 (t-Tl2-2-0-1) (o = orthorhombisch, t = tetragonal) in der Literatur geführt werden. Abbildung 13a zeigt eine Übersicht aller Atome in mehreren Elementarzellen. Die Koordinationssphäre des Kupfers ist durch Schraffur hervorgehoben. Deutlich ist die rund 39proz. Streckung der  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder zu erkennen. Analog der Cu/O-Koordination in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  sind die  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder zu einer zweidimensionalen Schicht über Ecken miteinander verknüpft. In der orthorhombisch verzerrten Form<sup>[291]</sup> sind die Oktaederspitzen geringfügig ausgelenkt. Abbildung 13b hebt die ebenfalls oktaedrische

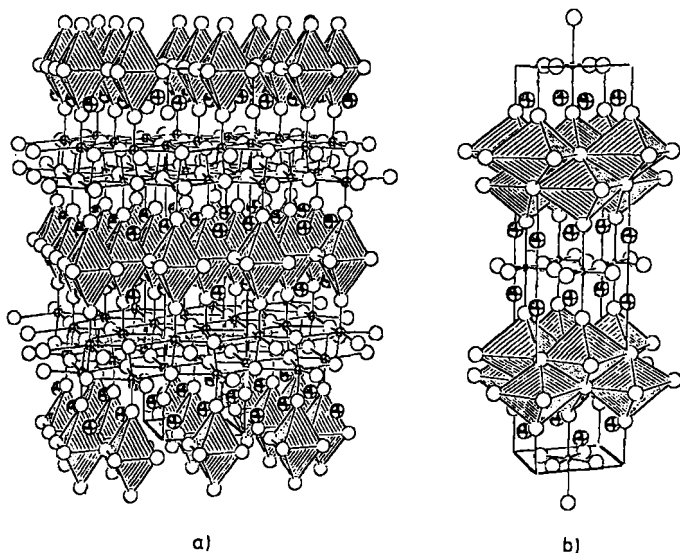


Abb. 13. Koordinationspolyeder in  $\text{Tl}_2\text{BaCuO}_6$ . a) Die Oktaeder um  $\text{Cu}^{2+}$  sind schraffiert hervorgehoben. b) Doppelschichten aus gestauchten  $\text{TlO}_6$ -Oktaedern, schraffiert. In beiden Teilbildern ist  $\oplus = \text{Ba}^{2+}$  und  $\circ = \text{O}^{2-}$ .

Sauerstoffumgebung der  $\text{Tl}^{3+}$ -Ionen hervor.  $\text{Tl}/\text{O}$  bildet Doppelschichten kantenverknüpfter Oktaeder, deren Grundflächen ebenfalls von der Planarität abweichen. Längs [001] sind die  $\text{CuO}_6$ -Oktaederschichten mit den  $\text{Tl}/\text{O}$ -Doppelschichten über gemeinsame Ecken verknüpft. Man beachte, daß gegenüberliegende  $\text{CuO}_6$ - und  $\text{TlO}_6$ -Oktaederbasisflächen um  $45^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Somit entspricht dieser Kristallbereich nicht dem Verknüpfungsmuster der Perowskite. Die Hohlräume im  $\text{Tl}_2\text{CuO}_4^{2-}$ -Gerüst sind mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen aufgefüllt;  $\text{Ba}^{2+}$  hat nach den experimentell bestimmten Abständen eine Koordinationszahl C.N. = 9.

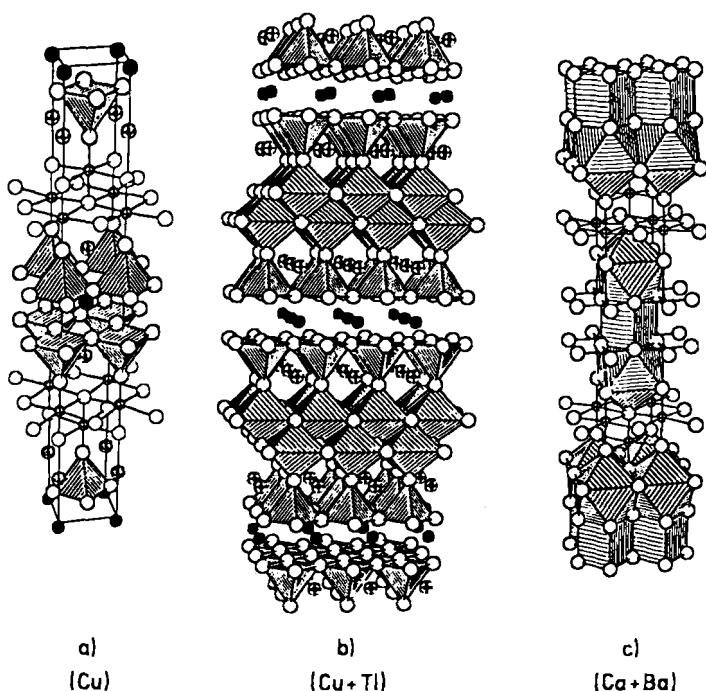


Abb. 14. Koordinationspolyeder in  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ . a) Die tetragonalen Pyramiden um  $\text{Cu}$  sind schraffiert.  $\oplus = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\ominus = \text{Tl}^{3+}$ ,  $\bullet = \text{Ca}^{2+}$ . b) Verknüpfung der  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden mit  $\text{TlO}_6$ -Oktaederschichten. Symbole wie in a). c) Würfelförmige Koordination um  $\text{Ca}^{2+}$  und quadratisch-antiprismatische Koordination mit ergänzenden Nachbarn um  $\text{Ba}^{2+}$ .

Die allgemeine Formel  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6}$  mit  $n = 1$  führt zu  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  ( $\text{Tl2-2-1-2}$ ) mit der in Abbildung 14 abgebildeten Kristallstruktur. Abbildung 14a hebt im Bereich einer Elementarzelle die Koordination um Kupfer hervor. Wieder ist  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  tetragonal-pyramidal von  $\text{O}^{2-}$  umgeben, mit einer bis zu 40% ungewöhnlich großen Streckung der längs [001] orientierten Pyramidenspitze. Die Anordnung der Pyramiden entspricht zum Beispiel derjenigen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Abbildung 14b zeigt über einen größeren Bereich die Verknüpfung der  $\text{CuO}_5$ -Polyeder mit den zu Doppelschichten über Kanten vernetzten  $\text{TlO}_6$ -Oktaedern. Wir finden hier Bereiche im Kristallverband, die mit der in Abbildung 13b dargestellten Kristallstruktur von  $\text{Tl}_2\text{BaCuO}_6$  übereinstimmen. Es sei hervorgehoben, daß  $\text{O}_{\text{III}}$  in Abbildung 14 idealisiert wiedergegeben ist. Die experimentell beobachtete Splitlage ( $16n$ ) mit  $x = 0.104$ ;  $y = 0$ ;  $z = 0.782$  wurde aus Gründen der besseren Überschaubarkeit der Kristallstruktur idealisiert (4e) mit  $x = 0$ ;  $y = 0$ ;  $z = 0.782$  gezeichnet. Abbildung 14c zeigt schließlich die Umgebung der Erdalkalimetall-Ionen. Die Koordination der kleineren  $\text{Ca}^{2+}$ -Teilchen ist würfelförmig wie bei  $\text{Y}^{3+}$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  oder bei  $\text{Sr}^{2+}$  in  $\text{BaSr}_2\text{In}_2\text{O}_6$  (vgl. Abb. 5b und Abb. 6c).  $\text{Ba}^{2+}$  hat eine Koordinationszahl C.N. =  $8 + 1$ , die man als quadratisches Antiprisma mit einem ergänzenden Nachbarn bezeichnen kann.

Die dritte, wohlbekannte Phase bei den thalliumreichen Supraleitern und zugleich auch der Stoff mit der höchsten Sprungtemperatur in dieser Reihe ( $T_c = 125 \text{ K}$ ) hat  $n = 2$ , d. h. die Formel  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  ( $\text{Tl2-2-2-3}$ ). Die Abbildungen 15a–c charakterisieren die Koordinationspolyeder um  $\text{Cu}$ ,  $\text{Tl}$  und  $\text{Ca}$ . In Abbildung 15a ist die tetragonal-pyramidale Koordination um Kupfer schraffiert hervorgehoben. Wie in allen bisher beschriebenen Supraleitern mit  $\text{CuO}_5$ -Polyedern sind auch hier die Pyramidengrundflächen parallel zur  $a/b$ -Ebene ausgerichtet und allseits über Ecken verknüpft. Die Pyramidenspitzen sind ungewöhnlich weit gestreckt (39%), wenn man die Abstände in der Pyramidenbasisfläche als Bezug wählt. In Abbildung 15a sind bei  $z = 0$  und  $z = \frac{1}{2}$  weitere planare  $\text{CuO}_4$ -Polygone angedeutet, die wie bei den Oxocupraten (z. B.  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4^{[35]}$ ) zu zweidimensional-unendlichen Netzen verknüpft sind. Man erkennt, daß innerhalb der Kristallstruktur Kupfer gehäuft auftritt. Die Polyeder um Thallium hebt Abbildung 15b hervor. Es handelt sich um gestauchte Oktaeder, die wie in den anderen  $\text{Tl}$ -Supraleitern zu einer Doppelschicht verknüpft sind.  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden und  $\text{TlO}_6$ -Oktaeder haben längs [001] gemeinsamen Ecksauerstoff und umschließen so die Hohlräume für  $\text{Ca}^{2+}$  (kleine Kugel mit Segment) und  $\text{Ba}^{2+}$  (große Kugel mit Kreuz). Die Erdalkalimetall-Ionen sind geordnet im Kristallverband untergebracht.  $\text{Ba}^{2+}$  hat die schon mehrfach beschriebene  $8 + 1$ -Koordination, wie sie für  $\text{K}^+$  im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ charakteristisch ist.  $\text{Ca}^{2+}$ , ausschließlich im Bereich der  $\text{Cu}/\text{O}$ -Packungen eingelagert, ist wieder gestreckt würfelförmig koordiniert, wie z. B. in den Abbildungen 6b und 11c für  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$  und  $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{10-x}$  hervorgehoben.

Im Aufbau von  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  gibt es Feinheiten, die in Abbildung 15 nicht dargestellt werden können. Die Pfeile deuten auf die (16zählige) Sauerstofflage, die mit nur vier  $\text{O}^{2-}$ -Ionen besetzt ist. Die statistische Verteilung von vier  $\text{O}^{2-}$  auf einer 16zähligen Punktlage führt zu je vier möglichen Plätzen, die sich um den eingezeichneten Schwer-

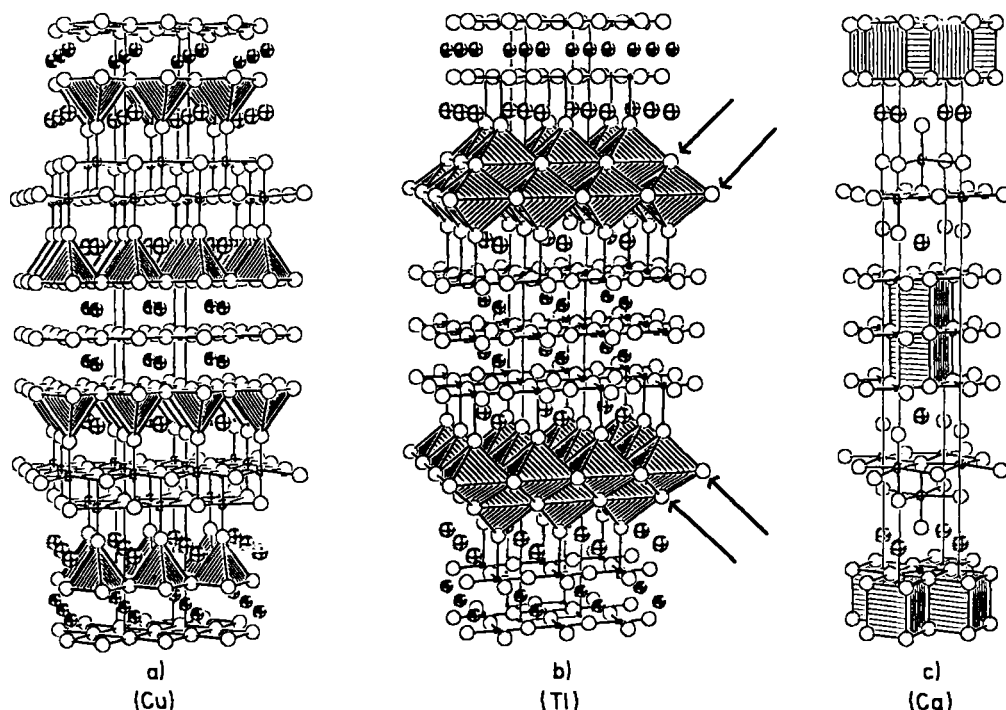


Abb. 15. Koordinationspolyeder in  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ . a)  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden um Cu (schraffiert) und planare Polygone am Anfang und in der Mitte der Elementarzelle.  $\oplus = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\ominus = \text{Ca}^{2+}/\text{Tl}^{3+}$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ . b)  $\text{TiO}_6$ -Oktäederdoppelschichten, schraffiert. Die Pfeile markieren eine nur zu 25% besetzte Sauerstoffpunktlage, die mit idealisierten Parametern gezeichnet ist (siehe Text). Symbole wie bei a). c) Koordinationspolyeder um Ca/Tl. Symbole wie bei a).

punkt platzieren. Die realen Parameter:  $x = 0.100$ ;  $y = 0$ ;  $z = 0.775$  wurden in den Abbildungen 15a–c idealisiert auf  $x = 0$ ;  $y = 0$ ;  $z = 0.775$ . Die experimentell beobachteten Splitpositionen der markierten Sauerstoff-Ionen bewirken eine Verzerrung der  $\text{TiO}_6$ -Polyeder, jedoch ohne Auslenkung aus der  $a/b$ -Ebene.

Die Struktur der Verbindung  $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$ , die mit dem thalliumreichen Supraleiter  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  kristallchemisch verwandt ist, haben wir soeben aufgeklärt<sup>[296]</sup>. Diese Struktur ist in den Abbildungen 16a und 16b wiedergegeben und kann mit der des Supraleiters  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (Abb. 15a) verglichen werden. Das Interessante am Aufbau von  $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$  ist die Zugehörigkeit zur Familie der  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ - und  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Strukturen. Wird letztere um eine Oktäderschicht erweitert, ergibt sich der  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -Typ<sup>[201]</sup>. Dieser ist für Vergleichszwecke in Abbildung 16c aufgeführt. Beim Ersatz von  $\text{Ti}^{4+}$  durch  $\text{In}^{3+}$  und von  $\text{Sr}^{2+}$  durch  $\text{Ba}^{2+}$  in zwei Formeleinheiten  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  gelangt man zur Summenformel  $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$ . In jeder der durch einen Pfeil markierten Oktäederbasisflächen des  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -Typs fehlt pro Elementarzelle  $\frac{1}{2} \text{O}^{2-}$ , so daß in  $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$  im Mikrobereich je Oktäderschicht und je Elementarzelle jeweils zwei  $\text{InO}_5$ -Pyramiden auftreten. Wichtiges Merkmal dieser  $\text{InO}_5$ -Pyramiden ist hier, daß die quadratischen Pyramidenflächen niemals parallel zur  $a/b$ -Ebene orientiert sind. In Abbildung 16a sind die partiell in den Oktäderschichten vorkommenden  $\text{InO}_5$ -Pyramiden nicht eingezeichnet, sondern es ist die hypothetische Formel " $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{20}$ " mit idealisierter Besetzung mit Sauerstoff zugrunde gelegt worden. Deutlich ist zu erkennen, daß das mittlere Oktäeder in  $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$  beidseitig gestreckt ist; dies ist neu in der Indiumchemie. Die an die mittlere Oktäderschicht angrenzenden äußeren Oktäeder sind gestreckt und gestauch, ähnlich wie die  $\text{FeO}_5\text{Cl}$ -Oktäeder in  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ <sup>[236]</sup> (vgl. Abb. 9b). Der Schritt zum thalliumreichen Supraleiter  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (vgl.

Abb. 15a) zeigt, daß der gesamte Cu/O-Bereich z. B. in der Mitte der Elementarzelle aus Dreierschichten eckenverknüpfter Oktäeder (Perowskitblöcke) wie in  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (Abb. 16c) entstanden sein kann. Wird der mittleren Oktä-

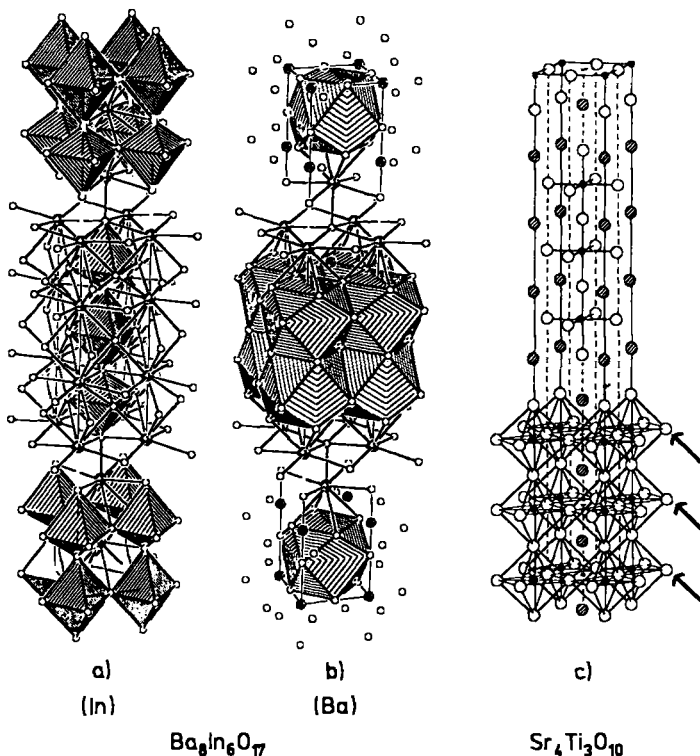


Abb. 16. Zusammenhang des  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -Typs mit  $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$  und dem Supraleiter  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  ( $\text{CuO}_5$ -Pyramiden um Cu im Supraleiter siehe Abb. 15a). a) „ $\text{InO}_5$ “-Polyeder in  $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$ . Die gezeichneten Oktäeder treten nur partiell auf (siehe Text). b) Koordination von  $\text{Ba}^{2+}$  in  $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$  unter der Annahme voll besetzter Sauerstoffpunktlagen. c) Der  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -Typ, unvollständige Elementarzelle. Die Pfeile markieren die  $\text{O}^{2-}$ -Schichten, wo in  $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$  ein Sauerstoffdefizit auftritt.  $\bullet = \text{Sr}^{2+}$ ,  $\ominus = \text{Ti}^{4+}$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ .

ederschicht im  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -Typ der Spitze/Fuß-Sauerstoff entzogen, so entsteht eine planare  $\text{MO}_4$ -Koordination mit zwei angrenzenden Pyramidenschichten. Der Supraleiter  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  läßt sich also vom  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -Typ ableiten, wobei im Gegensatz zu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  zwischen die Pyramidenspitzen der äußeren Oktaederschichten nicht eine Kette aus planaren  $\text{CuO}_4$ -Polygenen, sondern eine Doppeloktaederschicht aus  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern eingeschoben wird. Die in der folgenden Formel in Klammern stehende Teilstruktur  $\text{Ti}_2[\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}\text{O}_3]$  ist praktisch der  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -Typ, wenn  $\text{Cu}^{2+}$  anstelle von  $\text{Ti}^{4+}$  in die Oktaederschichten eingelagert wird. Von  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  über  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  bis  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ <sup>[201]</sup> ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ) wird der Perowskit-Anteil zwar kleiner, doch erkennen wir an diesen Beispielen, daß in vielen supraleitenden Phasen die Natur Bauelemente der Perowskit-Struktur anwendet.

## 6. Der Blei-Supraleiter

Zu den Blei-Supraleitern sollen hier nicht die klassischen Perowskite wie  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ <sup>[297]</sup> und deren Fortentwicklung (z. B.<sup>[298]</sup>) noch die Substitutionsprodukte der Bismut-Supraleiter (z. B.<sup>[299, 300]</sup>) gezählt werden, obwohl im System  $(\text{Bi}_{1.9-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{0.1})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  für  $x = 0.3$  und  $x = 0.4$  Sprungtemperaturen von 132 K<sup>[300]</sup> beschrieben wurden. Aus kristallchemischer Sicht interessant sind  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{ACu}_3\text{O}_{8+x}$  ( $A = \text{Ln}, \text{Ca}, \text{Ln} + \text{Sr}$ ) und die hier vorzustellende Phase  $\text{Pb}_2\text{Sr}_{2.24}\text{Nd}_{0.76}\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ <sup>[301]</sup>, deren  $T_c$  etwa

bisher gezeichnete  $\text{CuO}_5$ -Koordination um die ebenfalls pyramidalen  $\text{PbO}_5$ -Polyeder. Man beachte, daß die  $\text{CuO}_5$ - und die  $\text{PbO}_5$ -Polyeder zwar eine gemeinsame Pyramidenspitze haben, die Grundflächen der beiden Polyederarten jedoch gegeneinander um  $45^\circ$  gedreht sind. Durch diese Drehung ändert sich die Vernetzung zwischen den  $\text{PbO}_5$ -Pyramiden in eine parallel zur  $a/b$ -Ebene allseitige Kantenverknüpfung. In der Mitte der gezeichneten Kristallstruktur, und das ist beim Blei-Supraleiter das Bemerkenswerte, stehen längs  $[001]$  O-Cu-O-Hanteln mit einwertigem Kupfer. Diese für  $\text{Cu}^{+}$  typische Zweierkoordination verbindet die Basisflächen der  $\text{PbO}_5$ -Pyramiden entlang der  $c$ -Achse.  $\text{Sr}^{2+}$  allein besetzt dann als das größte vorhandene Ion die Lücken zwischen den  $\text{CuO}_5$ - und  $\text{PbO}_5$ -Pyramiden. Das gebildete Polyeder um die große Kugel mit Segment ist ein quadratisches Antiprisma mit zwei ergänzenden Nachbarn.

## 7. Nebenprodukte der Supraleiter

Bei den zahllosen Versuchen zur Synthese von Supraleitern sind fast jeder Arbeitsgruppe neue Verbindungen in die Hände gefallen, die zur Wortschöpfung "Superconductor By-Products" führten. Da diese "Nebenprodukte" Konkurrenzprodukte von Supraleitern sind und bei Feststoffreaktionen durch richtige Wahl der Synthesebedingungen ausgeschlossen werden müssen, ist ihre Kenntnis von großer Bedeutung. Hier sollen einige Beispiele aufgeführt werden, die auch kristallchemisch interessante Schlüsse auf  $\text{HT}_c$ -Su-

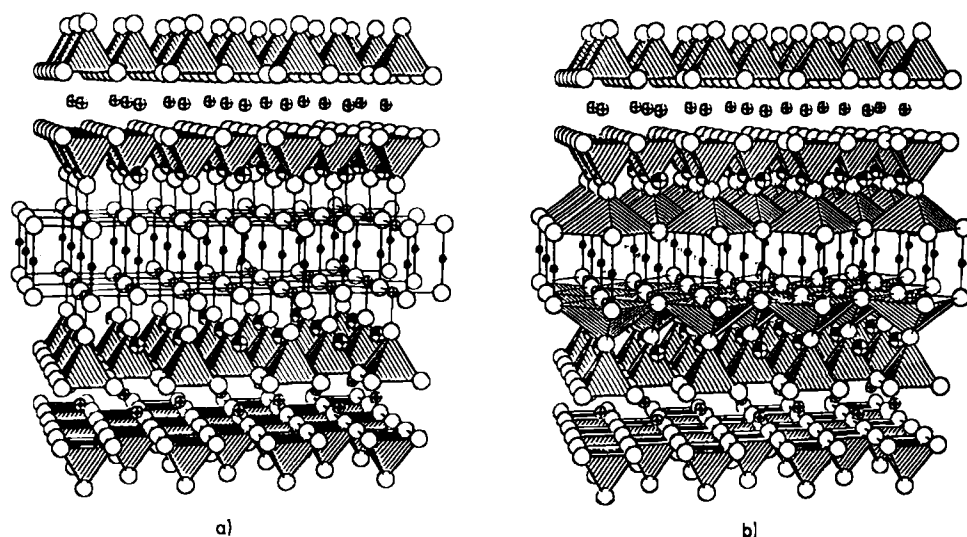


Abb. 17. Koordinationspolyeder in  $\text{Pb}_2\text{Sr}_{2.24}\text{Nd}_{0.76}\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ . a) Tetragonale Pyramiden um Cu, schraffiert.  $\odot = \text{Sr}^{2+}$ ,  $\oplus = \text{Sr}^{2+}/\text{Nd}^{3+}$ ,  $\bullet = \text{Cu}^+$ ,  $\circ = \text{O}^{2-}$ . b)  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden, verknüpft mit  $\text{PbO}_5$ -Pyramiden, beide schraffiert. Die O-Cu-O-Hanteln zwischen den  $\text{PbO}_5$ -Pyramidenflächen sind hervorgehoben. Symbole wie bei a).

bei 68 K liegt. Abbildung 17 a hebt durch Schraffur die tetragonalen Pyramiden um Kupfer hervor. Auch dieser Supraleiter fügt sich in das generell zu beobachtende Konzept der zweidimensional verknüpften  $\text{CuO}_5$ -Polyeder ein. Wie in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  oder z. B.  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  stehen sich die Pyramidenflächen als gekappte Oktaeder spiegelbildlich gegenüber. Alle  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden sind um 18 % gestreckt. Die Positionen zwischen den Pyramidenflächen sind mit Sr/Nd statistisch besetzt. Das Koordinationspolyeder entspricht dem mehrfach gezeigten Würfel. Abbildung 17 b ergänzt die

praleiter zulassen. Es handelt sich in der Regel um Oxocuprate, gelegentlich aber auch um Oxoplatinate, da sich das Gefäßmaterial Platin am Reaktionsgeschehen beteiligt hatte. Aus Platzgründen können diese Konkurrenzprodukte nur in gedrängter Form vorgestellt werden.

### 7.1. Oxocuprate als Supraleiter-Nebenprodukte

Zunächst sei erwähnt, daß im Zusammenhang mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  eine gut bekannte Verbindung, Ba-



$\text{CuY}_2\text{O}_5$ <sup>[302, 303]</sup>, wiederentdeckt<sup>[107, 304]</sup> wurde. Auch die Kristallstruktur von  $\text{BaCuY}_2\text{O}_5$  wurde erneut verfeinert<sup>[305]</sup>. Der ihr zugrunde liegende  $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ -Typ, ausgezeichnet durch isolierte tetragonale  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden, wird über einen weiten Bereich der Lanthanoide gebildet<sup>[304, 306, 307]</sup>. Interessant ist, daß auch  $\text{Ni}^{2+}$ , welches im eigenständigen  $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Typ stets oktaedrisch koordiniert ist, mit den kleinsten Lanthanoid-Ionen  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  ebenfalls im  $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ -Typ<sup>[307–309]</sup> kristallisiert. Anders als bei den Kupferverbindungen ist  $\text{Ni}^{2+}$  in der tetragonalen  $\text{NiO}_5$ -Pyramide von fünf gleich weit entfernten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen umgeben.

### 7.1.1. $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$

Eine überraschende Entdeckung war die Verbindung  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ <sup>[308]</sup>. Die tiefgaue Substanz ist offenbar eine Zwischenphase bei Feststoffreaktionen zwischen  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{CuO}$  unter Bildung der bekannten Verbindung  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ <sup>[94]</sup>. Abbildung 4 zeigt für  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , welches eine Variante des  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typs ist, den charakteristischen Aufbau mit isolierten eindimensional-unendlichen eckenverknüpften Ketten aus planaren Polygonen. Wie aus Abbildung 18 hervorgeht,

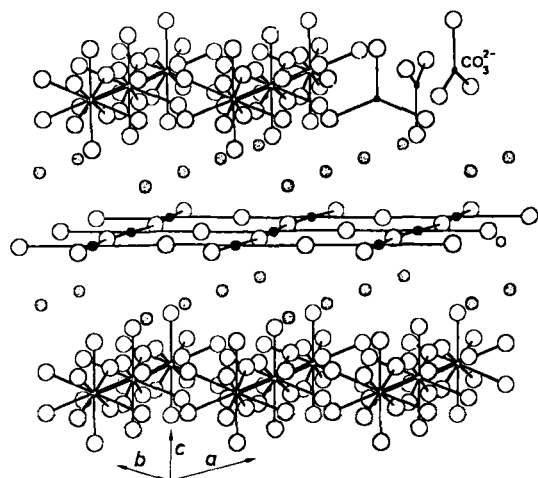


Abb. 18. Koordinationspolyeder in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$  [308]. Die planaren Netze aus  $\text{CuO}_4$ -Quadraten und die Orientierung der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppen sind hervorgehoben.  $\bigcirc = \text{Sr}^{2+}$ ,  $\bullet = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\bigcirc = \text{O}^{2-}$ .

ist  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$  ebenfalls quadratisch-planar koordiniert. Unter Eckenverknüpfung entstehen zweidimensional-unendliche  $[\text{CuO}_2]_n^{2-}$ -Schichten, die mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen, die unterhalb und oberhalb dieser Schichten liegen,  $[\text{Sr}_2\text{CuO}_2]^{2+}$ -Blöcke bilden. Diese Blöcke wiederum werden durch  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppen verbunden. Abbildung 18 ist weiter zu entnehmen, daß die Carbonatgruppen Orientierungsfehlern in Bezug auf vier äquivalente Orientierungen in  $[110]$ -Ebenen aufweisen.

### 7.1.2. $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38-8}$ und $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{39}$

Diese kürzlich untersuchten Kristallstrukturen<sup>[310, 311]</sup> enthalten  $\text{Cu}^{2+}$  in quadratisch-planarer Koordination. Die Gesamtstrukturen lassen sich formal aus einer geschlossenen Rahmenstruktur  $[\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]^{2+}$  mit einer eingelagerten Teilstruktur  $[\text{CuO}_2]_n^{2-}$  zusammensetzen. Abbildung 19 zeigt rechts und links  $\frac{2}{3}[\text{Cu}_2\text{O}_3]_n$ -Netze; das schwarze Quadrat

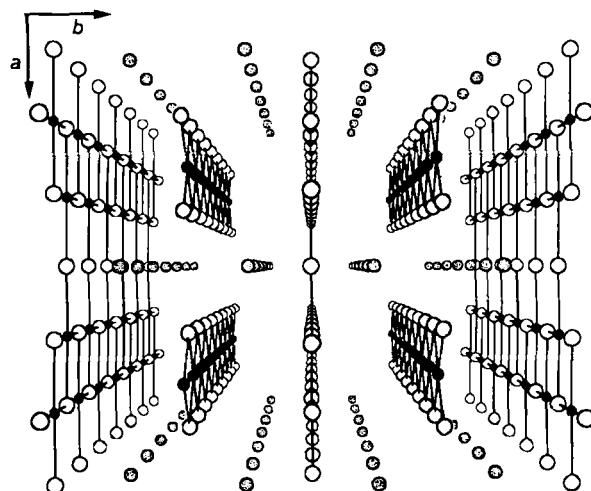


Abb. 19. Perspektivische Darstellung der Struktur von  $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38-8}$ .  $\bigcirc = \text{M}^{2+}$ ,  $\bullet = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\bigcirc = \text{O}^{2-}$ .

kennzeichnet Defekte. Im Inneren dieses Gerüsts sind vier isolierte Ketten von kantenverknüpften  $\text{CuO}_{4-8}$ -Polyedern angeordnet, die gegeneinander phasenverschoben sind. Die Art der Phasenverschiebung bestimmt die Unterschiede zwischen  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38-8}$  und  $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{38}$ . Eine kürzlich erschienene Arbeit<sup>[312]</sup> stimmt mit den bisherigen Befunden gut überein bis auf signifikante Unterschiede in der Stöchiometrie. Bei idealer Besetzung aller  $\text{O}^{2-}$ -Positionen ergibt sich die Formel  $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Es wird nachgewiesen<sup>[312]</sup>, daß der Sauerstoffgehalt im Kristallgitter eine Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bei der Synthese dieser Substanzen ist. So wurden in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, bei sonst gleichen Darstellungsbedingungen, Zusammensetzungen mit unterschiedlich besetztem Sauerstoffteilgitter von  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38}$  bis  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{33}$  erhalten.

### 7.1.3. $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-x/2}$ und $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+x}$

Phasen der Zusammensetzung  $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-x/2}$  wurden vor kurzem für Werte von  $x = 1.28–1.92$  beschrieben<sup>[313]</sup> und auf ihre metallische Leitfähigkeit hin untersucht<sup>[314]</sup>. Einen charakteristischen Ausschnitt aus der Kristallstruktur gibt Abbildung 20 a wieder. Schraffiert hervorgehoben ist die oktaedrische Koordination um Cu, mit interessanterweise um 5% gestauchten Cu-O-Spitze/Fuß-

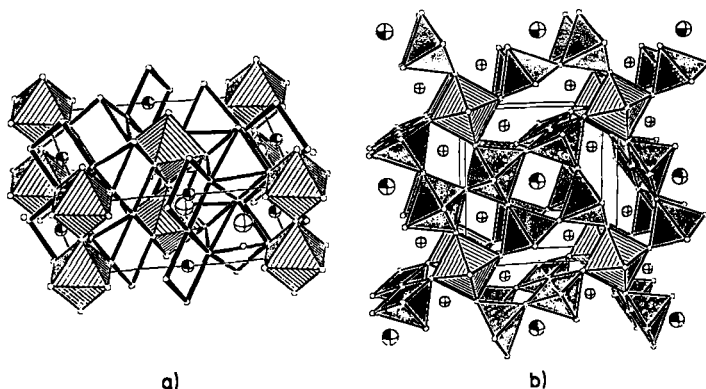


Abb. 20. a)  $\text{Cu}/\text{O}$ -Polyeder in  $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-x/2}$ . Die Oktaeder um  $\text{Cu}^{2+}$  sind schraffiert, die planaren  $\text{CuO}_4$ -Vierecke durch dicke Striche hervorgehoben.  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden in offener Darstellung.  $\oplus = \text{Cu}^{2+}$ . b)  $\text{Cu}/\text{O}$ -Polyeder in  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+x}$ . Die  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder sind schraffiert, die  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden sind grau bis schwarz.



Abständen. Eine zweite kristallographische Kupferlage,  $\text{Cu}_{\text{II}}$ , ist von  $\text{O}^{2-}$  planar koordiniert. Man erkennt an Abbildung 20a, daß auf den Flächenmitten der Elementarzelle, längs [001], aus  $\text{CuO}_4$ -Vierecken aufgebaute eindimensionale Ketten den Kristallverband durchziehen. Die dritte Lage,  $\text{Cu}_{\text{III}}$ , weist die auch bei den Supraleitern oft beobachtete tetragonal-pyramidale  $\text{O}^{2-}$ -Umgebung auf. In Abbildung 20a sind die  $\text{CuO}_5$ -Polyeder durch dickere Linien hervorgehoben. Die Autoren<sup>[31,3]</sup> weisen auf die Verwandtschaft zu  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+x}$ <sup>[315,316]</sup> hin, wo ebenfalls  $\text{CuO}_5$ -Polyeder über Ecken mit  $\text{CuO}_6$ -Oktaedern zu einer Tunnelstruktur vernetzt sind. Zur Veranschaulichung des Aufbaus von  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+x}$  sei auf Abbildung 20b verwiesen. Der markante Unterschied gegenüber  $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-x/2}$  ist das Fehlen der Cu/O-Ketten aus planaren eckenverknüpften Quadraten. Die Festlegung des Sauerstoffdefizits zum Beispiel in einer Phase der Zusammensetzung  $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{19.84}$  ist durch Verfeinerung der Besetzungsfaktoren nicht möglich. Es wird angenommen, daß alle Punktlagen des Anionenteilgitters gleichmäßig am Sauerstoffunterschub beteiligt sind. Für weitere Einzelheiten sei auf die Originalarbeiten<sup>[313,315]</sup> verwiesen.

#### 7.1.4. $\text{M}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$

Eine interessante neue Phase der Zusammensetzung  $\text{Bi}_{0.31}\text{Ca}_{5.64}\text{Sr}_{4.05}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$  wurde bei der Darstellung der Bismut-Supraleiter in Form gut ausgebildeter prismatischer Einkristalle erhalten<sup>[317]</sup>. Es handelt sich im wesentlichen um einen mit Bi dotierten Mischkristall  $\text{M}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$  mit  $\text{M}$  = Erdalkalimetallen. Der Aufbau dieser Substanz ist bezüglich der Cu/O-Koordination in Abbildung 21 wiedergegeben. Man erkennt planar koordiniertes Kupfer, zum Bei-

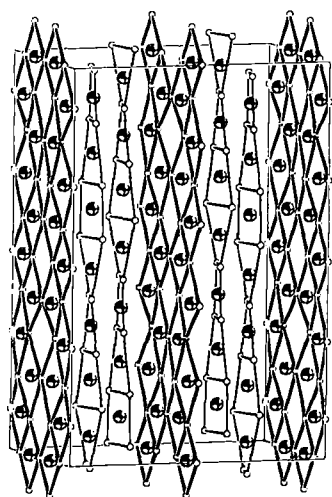


Abb. 21. Cu/O-Koordination in  $\text{M}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$  am Beispiel von  $\text{Bi}_{0.31}\text{Ca}_{5.64}\text{Sr}_{4.05}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ .  $\odot$  = Cu,  $\circ$  =  $\text{O}^{2-}$  (siehe Text).

spiel in isolierten eindimensionalen Ketten kantenverknüpfter  $\text{CuO}_4$ -Vierecke. Solche Baueinheiten treten auch in Alkalimetalloxocupraten<sup>[318–320]</sup> und in Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38-8}$  ( $\text{M}$  = Erdalkalimetalle)<sup>[310–312]</sup> (vgl. Abb. 19) auf. Die Besonderheit dieser Ketten gegenüber den bisher bekannten Oxocupraten ist eine Torsion innerhalb der quadratischen  $\text{CuO}_4$ -Anordnungen, d. h. ein Übergang zu tetraedrischer Koordination.

Der Cu/O-Bereich am Anfang und in der Mitte der Elementarzelle ist mit dem Cu/O-Teilgitter in  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ <sup>[321]</sup> identisch. Somit ist es zweckmäßig, die Formel  $\text{M}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$  nach kristallchemischen Gesichtspunkten in der folgenden Weise aufzuschlüsseln:  $\text{M}_{10}[(\text{CuO}_2)_7][(\text{Cu}_2\text{O}_3)_5]$ . Die großen M-Teilchen besetzen in der Kristallstruktur die Lücken über den in Abbildung 21 offen gezeichneten deformierten Sauerstoffvierecken.

## 7.2. Oxocuprate-platinate und Oxoplatinate als Supraleiter-Nebenprodukte

Supraleitende Phasen nehmen bei ihrer Darstellung in Korundgefäßen leicht  $\text{Al}^{3+}$  auf, welches in der Regel die supraleitenden Eigenschaften verschlechtert. Ein Ausweg sind dann andere Tiegelmateriale, z. B. Platin. Aber auch Platin widersteht Sauerstoff im alkalischen Milieu nur bedingt, so daß es nicht überrascht, daß als Begleitprodukte der Supraleiterforschung eine Reihe platinhaltiger Verbindungen oder reine Oxoplatinate gefunden wurden. Eine dieser Substanzen,  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Cu}_{0.75}\text{Pt}_{0.25})\text{O}_4$ <sup>[83]</sup>, wurde bereits in Abschnitt 2 erwähnt; sie ist hier uninteressant, da sie im gut bekannten  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ kristallisiert.

### 7.2.1. $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{CuPtO}_8$ und $\text{Ba}_2\text{Er}_2\text{Cu}_{1+x}\text{Pt}_{1-x}\text{O}_8$

Beide Substanzen haben den gleichen Aufbau und wurden fast zur gleichen Zeit untersucht<sup>[322,323]</sup>. In Ergänzung zur Zeichnung der Struktur von  $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{CuPtO}_8$  (siehe<sup>[322]</sup>) wird hier in Abbildung 22 die Platin- und Kupferkoordination in anderer Blickrichtung graphisch dargestellt.  $\text{Pt}^{4+}$  ist okta-

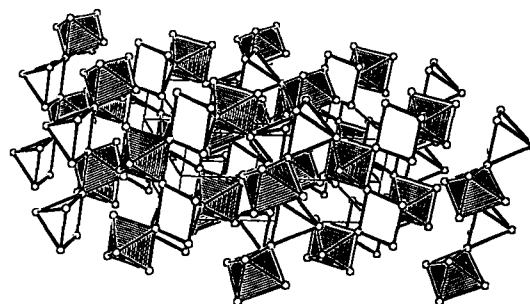


Abb. 22. Cu/O- und Pt/O-Koordination in  $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{CuPtO}_8$  und  $\text{Ba}_2\text{Er}_2\text{Cu}_{1+x}\text{Pt}_{1-x}\text{O}_8$ . Oktaeder (schraffiert) um  $\text{Pt}^{4+}$ , tetragonale Pyramiden (offen) um  $\text{Cu}^{2+}$ .

edrisch von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert; die Oktaeder sind durch Schraffur hervorgehoben. Dies ist eine für  $\text{Pt}^{4+}$  übliche Koordinationssphäre.  $\text{Cu}^{2+}$  ist wieder tetragonal-pyramidal von  $\text{O}^{2-}$  umgeben, wobei auch in dieser Substanz die Pyramide um 6% gestreckt ist.  $\text{Cu}^{2+}$  liegt praktisch in der Grundfläche dieser tetragonalen Pyramiden.  $\text{PtO}_6$ -Oktaeder und  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden sind an den Oktaederecken *cis*-verknüpft und bilden in Richtung der *b*-Achse Doppelketten. In der Literatur<sup>[322]</sup> wird auf die Verwandtschaft zu  $\text{KPtCr}_2\text{F}_9$  verwiesen.

### 7.2.2. $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$ ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}$ )

In Kontakt mit den Wänden eines Platintiegels entstanden aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{CuO}$  (0.5:2:3) an Luft bei etwa 600–700 °C metallisch glänzende Einkristalle, die im Durchlicht

tiefgrün erscheinen<sup>[324]</sup>. Röntgenbeugungsuntersuchungen führten zu einer Kristallstruktur, für die in Abbildung 23 die beteiligten Koordinationspolyeder wiedergegeben werden.

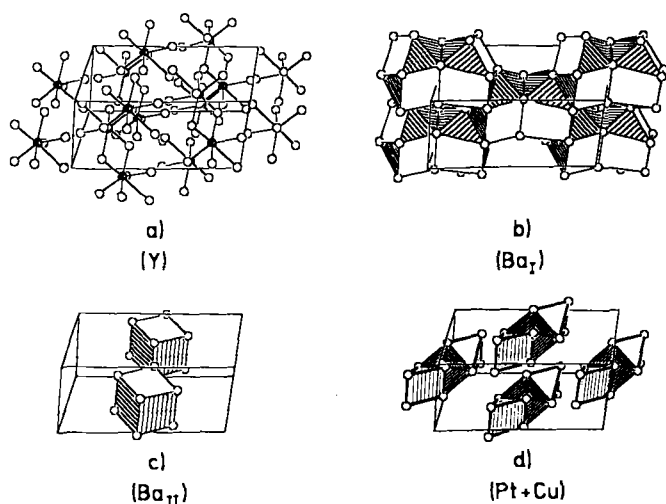


Abb. 23. Einzelpolyederdarstellung für  $\text{Ba}_8\text{Ln}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$ . a) Polyeder um  $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$ . b), c) Polyeder um  $\text{Ba}^{2+}$ . d) Oktaeder (eng schraffiert) um  $\text{Pt}^{4+}$ , tetragonale Pyramiden (offen und weitschraffiert) um  $\text{Cu}^{2+}$ .

Es sind überdachte trigonale Prismen um  $\text{Y}^{3+}$ , eine zwölffache Koordination um  $\text{Ba}_I$ , Würfel um  $\text{Ba}_{II}$  und  $\text{PtO}_6$ -Oktaeder mit  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden in der Reihenfolge der Abbildungen 23 a–d. Die Ecken der Elementarzelle (Abb. 23 c) enthalten wiederum  $\text{Ba}_{II}$  in würfelförmiger Koordination, was hier nicht eingezeichnet wurde. Die Überlagerung aller Teilbilder führt zur Gesamtstruktur. Hier liegt das Gewicht der Betrachtung auf den  $\text{CuO}_5$ -Polyedern, die über Kanten mit den  $\text{PtO}_6$ -Oktaedern verknüpft sind. Dies ist neu und unterscheidet diese Verbindung von anderen Stoffen der Kupfer/Platin-Oxochemie.

### 7.2.3. $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Y}_3\text{O}_{17.5}$

Zum Abschluß sei ein Zufallsprodukt aus der eigenen Forschung erwähnt. Bei der Züchtung von Einkristallen des Yttrium-Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  war beobachtet worden, daß bei 1000 °C innerhalb von 48 h beträchtliche Mengen des Platin-Tiegelmaterials mitreagiert hatten<sup>[325]</sup>. Das Auffällige am Aufbau der neuen Substanz,  $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Y}_3\text{O}_{17.5}$ , ist der Befund, daß  $\text{Pt}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{4+}$  nebeneinander vorliegen. Das zweiwertige Platin vertritt hier im reinen Oxoplatinat das zweiwertige Kupfer, das in den gemischten Oxocupratplatinaten vorliegt, allerdings – anders als bei den Oxocupraten – kompromißlos durch Bildung isolierter planarer Quadrate um  $\text{Pt}^{2+}$ <sup>[326]</sup>. Abbildung 24 (vgl.<sup>[327]</sup>) zeigt die charakteristischen Koordinationspolyeder um  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$ . Die isolierten  $\text{PtO}_4$ -Quadrate befinden sich auf den Flächenmitten der kubischen Elementarzelle. Die Ecken der Elementarzelle sind mit  $\text{Pt}^{4+}\text{O}_6$ -Oktaedern besetzt, und die Kantenmitten nehmen die  $\text{YO}_6$ -Oktaeder auf.

$\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Y}_3\text{O}_{17.5}$  könnte den Perowskiten zugeordnet werden, wenn  $\text{Pt}^{2+}$  ebenfalls oktaedrisch koordiniert und die Mitte der Elementarzelle nicht leer, sondern mit  $\text{Ba}^{2+}$  besetzt wäre. Da  $\text{Pt}^{5+}$  als Bestandteil dieser Verbindung ausgeschlossen werden kann, muß im Sauerstoffteilgitter ein Defizit vorliegen. Auffällig am Aufbau von  $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Y}_3\text{O}_{17.5}$  ist die unbesetzte Mitte der Elementarzelle. Dieser Hohlraum wird

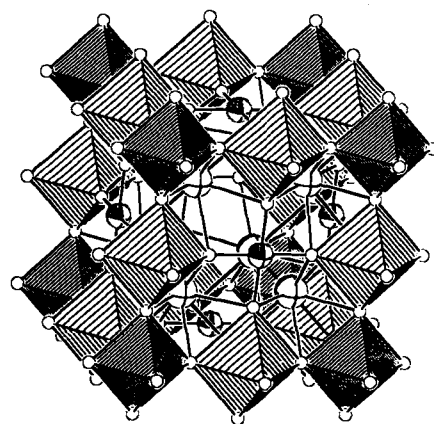


Abb. 24. Koordinationspolyeder in  $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Y}_3\text{O}_{17.5}$ . Oktaeder (schraffiert) um  $\text{Y}^{3+}$ ; Oktaeder (grau) um  $\text{Pt}^{4+}$ ;  $\oplus = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\odot = \text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{O} = \text{O}^{2-}$ .

im wesentlichen durch die planare Koordination von  $\text{Pt}^{2+}$  erzwungen.

## 8. Schlußbemerkung

Die Untersuchungen an den recht unterschiedlich zusammengesetzten oxidischen Supraleitern zeigen, daß alle supraleitenden Stoffe bestimmte Merkmale aufweisen, ohne die das Phänomen der Supraleitung nicht auftritt. Allen gemeinsam ist zum Beispiel die Beteiligung des Elements Kupfer am Aufbau der Kristallstrukturen und – bis auf die Ausnahme  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  – die gestreckt tetragonal-pyramidale (C.N. = 4 + 1) oder gestreckt-oktaedrische (C.N. = 4 + 2) Koordination von  $\text{O}^{2-}$  um  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ . Dies sind für einen Chemiker, der sich mit Oxocupraten beschäftigt, interessante Gesichtspunkte. Vom Standpunkt der Kristallchemie zeigen die oxidischen Supraleiter und eine Reihe der aufgeführten Nebenprodukte  $\text{Cu}^{2+}$  in einem neuen Licht. Bisher haben wir die Auffassung vertreten, daß  $\text{Cu}^{2+}$  in Oxocupraten planar koordiniert ist, wenn es selbst als Bestandteil des anionischen Teilgitters auftritt<sup>[1]</sup>. Sollte es davon abweichend oktaedrisch koordiniert sein, dann mit stark gestrecktem Oktaeder und als kationische Komponente des Oxometallats. Diese Auffassung muß wohl unter Einbeziehung der Supraleiter und der Nebenprodukte revidiert werden. Die oben aufgeführten Kristallstrukturen zeigen, daß Kupfer vergleichbar häufig tetragonal-pyramidal von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert wird. In allen Beispielen mit pyramidalen Koordination sind die Abstände von  $\text{Cu}^{2+}$  zur Pyramidenspitze länger als die Cu-O-Abstände in der quadratischen Pyramidenfläche. Da tetragonale Pyramiden als gekappte Oktaeder aufgefaßt werden können, hat es den Anschein, als könne sich  $\text{Cu}^{2+}$  an seine Rolle in einem Oktaeder mit tetragonaler Jahn-Teller-Verzerrung „erinnern“. Die planare Anordnung von Sauerstoff um Kupfer ist offenbar doch kein Privileg von  $\text{Cu}^{2+}$  mit  $d^9$ -Konfiguration, sondern es hat den Anschein, daß bisher nicht erkannte kleinste Anteile von  $\text{Cu}^{3+}$  ( $d^8$ -Konfiguration) ganz allgemein in Oxocupraten die planare Sauerstoffumgebung induzieren. Die Erforschung der HTc-Supraleiter zeigte auch, daß  $\text{Cu}^{2+}$  nie allein auftritt, sondern gemeinsam mit  $\text{Cu}^{3+}$  (und  $\text{Cu}^+$ ) und somit durch gemischte Valenzen die Eigenschaften dieser Stoffe bestimmt. Diese Erkenntnis legt nahe, den Oxocupraten – einem älteren Gebiet der Kristallchemie – erneute Aufmerksamkeit zu widmen.

Die Frage, wie wohl unsere Welt aussehen würde, wenn sich der Übergang von der metallischen Leitfähigkeit zur Supraleitfähigkeit bis Raumtemperatur verschieben ließe, hat schon viele Ideen beflügelt. Sicher ist der Weg in Richtung höherer Temperaturen noch weit, wenn es nicht sogar nochmals einer sprunghaften Weiterentwicklung bedarf, vergleichbar mit dem Schritt von den älteren metallischen Leitern zu den neuen HT<sub>c</sub>-Supraleitern. Aus den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen ist abzulesen, daß mit steigender Sprungtemperatur die chemischen Stoffe immer komplizierter, empfindlicher und in der Balance zwischen Valenzzuständen der Metallionen und Sauerstoffdefizit diffiziler werden. Es müssen somit neue Methoden gefunden werden, im Bereich der Koordinationsgitter Synthesen nach Maß durchzuführen, wenn man überhaupt eine Chance haben will, im Kristallgitter die für Supraleitung maßgeblichen Bereiche nach Wunsch aufzubauen. Aber auch die Entdeckung eines kupferfreien Supraleiters mit hohen T<sub>c</sub>-Werten wäre für das Verständnis der Supraleitung oxidischer Systeme ein großer Schritt nach vorn.

Selbst wenn man in den neunziger Jahren erkennen muß, daß alle Bemühungen – wie damals in den sechziger Jahren bei den metallischen Supraleitern – an eine obere Grenze stoßen, möchte keiner, der auf diesem Forschungsgebiet mitgearbeitet hat, die erlebte Begeisterung missen. Zu wünschen wäre, daß auch in Zukunft chemische Stoffe gefunden werden, die die Naturwissenschaftler zu einer vergleichbaren weltweiten Zusammenarbeit anregen.

*Der Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und das Bundesministerium für Forschung und Technologie haben einige der hier erwähnten eigenen Untersuchungen unterstützt. Für diese Hilfe bedankt sich der Autor auch im Namen seiner Mitarbeiter. Einigen der Mitarbeiter, den Herren Dipl.-Chem. Gutau, Lalla, Lang, Mader, Herrn Dr. Teske und besonders Herrn cand. chem. Hansen danke ich für die Hilfe bei der Anfertigung der Zeichnungen, die mit einem modifizierten ORTEP-Programm<sup>[328, 326]</sup> am Rechenzentrum der Universität Kiel erstellt wurden.*

Eingegangen am 23. März 1989 [A 739]

- [1] Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* 89 (1977) 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 674.
- [2] J. M. Longo, P. M. Raccach, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 526.
- [3] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 120.
- [4] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 735.
- [5] U. Lehmann, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 389.
- [6] H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 378.
- [7] K. Sander, U. Lehmann, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 480 (1981) 153.
- [8] U. Lehmann, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 447 (1978) 47.
- [9] H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B27* (1972) 888.
- [10] U. Lehmann, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 480 (1980) 59.
- [11] J. B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* 8 (1973) 325.
- [12] J. L. Soubeyrou, P. Courbin, L. Fournes, D. Fruchart, G. Le Flem, *J. Solid State Chem.* 31 (1980) 313.
- [13] N. Nguyen, M. Vlasse, M. Perrin, G. Le Flem, *J. Solid State Chem.* 32 (1980) 1.
- [14] J. C. Bouloux, J. L. Soubeyrou, G. Le Flem, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* 38 (1981) 34.
- [15] J. C. Joubert, A. Collomb, D. Elmaleh, G. Le Flem, A. Daoudi, G. Olivier, *J. Solid State Chem.* 2 (1970) 343.
- [16] J. C. Bouloux, J. L. Soubeyrou, A. Daoudi, G. Le Flem, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 860.
- [17] G. Demazeau, P. Courbin, G. Le Flem, M. Pouchard, P. Hagenmüller, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 171.
- [18] G. Demazeau, M. Pouchard, M. Thomas, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 451.
- [19] J. B. Goodenough, S. Rameshshankar, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 383.
- [20] G. Le Flem, C. R. Seances Acad. Sci. Ser. 2 294 (1982) 29.
- [21] G. Le Flem, G. Demazeau, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* 44 (1982) 82.
- [22] G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* 18 (1976) 159.
- [23] R. Berjoan, J. P. Courtures, G. Le Flem, M. Saux, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 75.
- [24] J. M. Moreau, G. Olivier, *J. Solid State Chem.* 10 (1974) 51.
- [25] A. Daoudi, G. Le Flem, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 57.
- [26] A. F. Reid, A. E. Ringwood, *J. Solid State Chem.* 1 (1970) 557.
- [27] K. Lukaszewicz, *Rocz. Chem.* 33 (1959) 239.
- [28] R. Weiss, R. Faivre, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 248 (1959) 106.
- [29] H. Stoll, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 548 (1987) 165.
- [30] V. A. Fotiev, G. V. Baznev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 26 (1981) 471.
- [31] M. Foex, A. Nancheron, M. Line, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 250 (1960) 3028.
- [32] M. Foex, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 109.
- [33] R. Frushour, K. S. Vorres, A.E.C. Accession No. 46-245 Rept. Bo. T1D-22-207 Paper E (1965); *Chem. Abstr.* 65 (1966) 6697f.
- [34] V. F. Savchenko, Ya. S. Rubinchik, *Vestn. Akad. Nauk Beloruss. SSR Ser. Khim.* 1969, 44; *Chem. Abstr.* 72 (1970) 94051d.
- [35] Hk. Müller-Buschbaum, W. Wollschläger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414 (1975) 76.
- [36] B. Knieriem, *Diplomarbeit*, Universität Kiel 1987.
- [37] O. Harnett, *Diplomarbeit*, Universität Kiel 1988.
- [38] R. Saez Puche, M. Norton, T. R. White, W. S. Glaesinger, *J. Solid State Chem.* 50 (1983) 281.
- [39] J. B. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B Condens. Matter* 64 (1986) 189.
- [40] J. G. Bednorz, M. Takashige, K. A. Müller, *Europhys. Lett.* 3 (1987) 379.
- [41] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 408.
- [42] S. J. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) L1.
- [43] K. Fukuda, M. Sato, S. Shamoto, M. Onoda, S. Hosoya, *Solid State Commun.* 63 (1987) 811.
- [44] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 405.
- [45] C. Politis, J. Geerk, M. Dietrich, B. Obst, *Z. Phys. B Condens. Matter* 66 (1987) 141.
- [46] P. Ganguly, R. A. Mohan Ram, K. Sreedhar, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* 62 (1987) 807.
- [47] I. Felner, *Solid State Commun.* 62 (1987) 791.
- [48] M. Sato, H. Hosoya, S. Shamoto, M. Onoda, K. Imaeda, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* 62 (1987) 85.
- [49] J. G. Bednorz, K. A. Müller, M. Takashige, *Science (Washington, D.C.)* 236 (1987) 73.
- [50] G. M. Phatak, A. M. Umarji, J. V. Yakhmi, L. C. Gupta, K. Gangadharan, *Solid State Commun.* 63 (1987) 905.
- [51] J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, *Solid State Commun.* 63 (1987) 499.
- [52] M. B. Maple, K. N. Yang, M. S. Tarikachvili, J. M. Ferreira, I. J. Neumeier, H. Zhon, Y. Dalichaouch, B. W. Lee, *Solid State Commun.* 63 (1987) 635.
- [53] A. K. Grover, S. K. Dhar, P. L. Paulose, V. Nagarajan, E. V. Sampathkumaran, R. Nagarajan, *Solid State Commun.* 63 (1987) 1003.
- [54] E. Osquiguil, R. Decca, G. Nieva, L. Civalé, F. de la Cruz, *Solid State Commun.* 65 (1988) 491.
- [55] G. Chiodelli, G. Campari-Viganò, V. Massarotti, G. Flor, *Z. Naturforsch. A44* (1989) 26.
- [56] L. Mihály, Gy. Hutiray, S. Pekker, G. Kriza, *Solid State Commun.* 63 (1987) 133.
- [57] W. K. Kwok, G. W. Crabtree, D. G. Hinks, D. W. Capone, J. D. Jorgensen, K. Zhang, *Phys. Rev. B35* (1987) 5343.
- [58] N. Nguyen, J. Choisnet, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 120.
- [59] G. A. Held, P. M. Horn, C. C. Tsuei, S. J. La Placa, J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Solid State Commun.* 64 (1987) 75.
- [60] D. J. Jorgensen, H.-B. Schüttler, D. G. Hinks, D. W. Capone, K. Zhang, M. B. Brodsky, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1024.
- [61] M. Francois, K. Yvon, P. Fischer, M. Decroux, *Solid State Commun.* 63 (1987) 35.
- [62] Y.-C. Zahng, J.-H. Lin, K. Dwight, P. H. Rieger, A. Wold, *Solid State Commun.* 63 (1987) 765.
- [63] K. Sreedhar, T. V. Ramakrishnan, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* 63 (1987) 835.
- [64] M. W. Shafer, T. Penney, B. L. Olson, *Phys. Rev. B36* (1987) 4047.
- [65] E. H. Appelman, L. R. Morss, A. M. Kini, U. Geiser, A. Umezawa, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3237.

- [66] W. Schäfer, J. Meier-Rosenkranz, S. Lösch, R. Kiernel, W. Wischert, S. Kemmler-Sack, H. Kneisel, B. Elschnner, *J. Less-Common Met.* **142** (1988) 25.
- [67] D. M. de Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, G. P. J. Geelen, C. Langereis, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- [68] N. Nücker, J. Fink, B. Renker, D. Evert, C. Politis, P. J. W. Wejss, J. C. Fuggle, *Z. Phys. B Condens. Matter* **67** (1987) 9.
- [69] L. F. Mattheis, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1028.
- [70] M.-H. Whangbo, M. Evain, M. A. Beno, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1829.
- [71] K.-H. Schwarz, *Solid State Commun.* **64** (1987) 421.
- [72] R. A. de Groot, H. Gutfreund, M. Weger, *Solid State Commun.* **63** (1987) 451.
- [73] A. Fujimori, E. Takajama-Muromachi, Y. Uchida, *Solid State Commun.* **63** (1987) 857.
- [74] B. Batlogg, A. P. Ramirez, R. J. Cava, R. B. Van Dover, E. A. Rietman, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 5340.
- [75] R. L. Greene, H. Maletta, T. S. Plaskett, J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Solid State Commun.* **63** (1987) 379.
- [76] H. Aoki, H. Komimura, *Solid State Commun.* **63** (1987) 665.
- [77] R. P. Messmer, *Solid State Commun.* **63** (1987) 405.
- [78] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **22** (1988) 1.
- [79] A. Simon, *Angew. Chem.* **99** (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 579.
- [80] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1273.
- [81] H. H. Wang, U. Geiser, R. J. Thorn, K. D. Carlson, M. A. Beno, M. R. Monaghan, T. J. Allen, R. B. Proksch, D. L. Stupka, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1192.
- [82] G. Collin, R. Comes, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* **304** (1987) 1159.
- [83] Hk. Müller-Buschbaum, A. Teichert, *J. Less-Common Met.*, im Druck.
- [84] C. Chen, B. E. Watts, B. M. Wanklyn, P. Thomas, *Solid State Commun.* **66** (1988) 611.
- [85] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78** (1966) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 95.
- [86] R. Hoppe, *Adv. Fluor. Chem.* **6** (1970) 387.
- [87] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, *Nature (London)* **337** (1989) 345.
- [88] T. Kenjo, S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 1329.
- [89] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandien, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B Condens. Matter* **68** (1987) 421.
- [90] W. Kang, G. Collin, M. Ribault, J. Friedel, D. Jerome, J. M. Bassat, J. P. Coutures, P. Odier, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* **48** (1987) 1181.
- [91] J. Beille, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, J. Etourneau, O. Laborde, C. Michel, P. Lejay, J. Provost, B. Raveau, A. Sulpice, J. L. Tholence, R. Tournier, *Physica B (Amsterdam)* **146** (1987) 307.
- [92] J. Beille, R. Cabanel, C. Chaillout, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, J. Etourneau, P. Lejay, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, A. Sulpice, J. L. Tholence, R. Tournier, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **304** (1987) 1097.
- [93] B. M. Tissue, K. M. Cirillo, J. C. Wright, M. Dacumling, D. C. Labalestier, *Solid State Commun.* **65** (1988) 51.
- [94] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371** (1969) 325.
- [95] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379** (1970) 234.
- [96] F. Galasso, W. Darby, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 1451.
- [97] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **417** (1975) 68.
- [98] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **433** (1977) 152.
- [99] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429** (1977) 88.
- [100] D. J. Buttrey, J. M. Honig, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **64** (1986) 287.
- [101] M. Sayer, P. Odier, *J. Solid State Chem.* **67** (1987) 26.
- [102] J. Choisnet, J. M. Bassat, H. Pilliere, P. Odier, *Solid State Commun.* **66** (1988) 1245.
- [103] Z. L. Ming, G. Demazeau, M. Pouchard, I. M. Dance, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **78** (1989) 46.
- [104] K. K. Singh, P. Ganguly, C. N. R. Rao, *Mater. Res. Bull.* **17** (1982) 493.
- [105] Hk. Müller-Buschbaum, O. Harneit, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [106] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gav, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [107] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remick, E. A. Rietman, S. Zahurak, G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1676.
- [108] C. Michel, F. Deslandes, J. Provost, P. Lejay, R. Tournier, M. Hervieu, B. Raveau, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* **304** (1987) 1059.
- [109] Z.-W. Dong, H. Cheng Li, R. L. Wang, D. Li, *Solid State Commun.* **63** (1987) 197.
- [110] A. M. Kini, U. Geiser, H.-C. J. Kao, K. D. Carlson, H. H. Wang, M. R. Monaghan, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1836.
- [111] J. K. Schuller, D. G. Hinks, M. A. Beno, D. W. Capone II, L. Soderholm, J.-P. Locquet, Y. Bruynseraede, C. U. Segre, K. Zhang, *Solid State Commun.* **63** (1987) 385.
- [112] B. Jayaram, S. K. Agarwal, A. Gupta, A. V. Narlikar, *Solid State Commun.* **63** (1987) 713.
- [113] F. J. Kedves, S. Meszáros, K. Vad, G. Halász, O. Keszei, L. Mihály, *Solid State Commun.* **63** (1987) 991.
- [114] D. W. Murphy, S. Sunshine, R. B. Van Dover, R. J. Cava, B. Batlogg, S. M. Zahnrak, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1888.
- [115] J. Z. Sun, D. J. Webb, M. Naito, K. Char, R. M. Hahn, J. W. P. Hsu, A. D. Kent, D. B. Mitzi, B. Oh, M. R. Beasley, T. H. Geballe, R. M. Hammond, A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1574.
- [116] B. Fisher, E. Polturak, G. Koren, A. Kessel, R. Fisher, L. Harcl, *Solid State Commun.* **64** (1987) 87.
- [117] J. G. Gopalakrishnan, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer, *Nature (London)* **328** (1987) 604.
- [118] X. Cai, R. Joynt, D. C. Larbalestier, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2798.
- [119] E. M. Engler, V. Y. Lee, A. I. Nazzari, R. B. Beyers, G. Lim, P. M. Grant, S. S. P. Parkin, M. L. Ramirez, J. E. Vazquez, R. J. Savoy, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2848.
- [120] C. Michel, F. Deslandes, J. Provost, P. Lejay, R. Tournier, M. Hervieu, B. Raveau, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* **304** (1987) 1169.
- [121] F. Garcia-Alvarado, E. Moran, M. Vallet, J. M. Gonzalez-Calbet, M. A. Alario, M. T. Pérez-Frías, J. L. Vincent, S. Ferrer, E. Garcia-Michel, M. C. Asensio, *Solid State Commun.* **63** (1987) 507.
- [122] K. N. Yang, Y. Dalichaouch, J. M. Ferreira, B. W. Lee, J. J. Neumeier, M. S. Torikachvili, H. Zhou, M. B. Maple, R. R. Hake, *Solid State Commun.* **63** (1987) 515.
- [123] C. Ning, D. Zhanguo, S. Xiuyu, Z. Jiagi, R. Qize, L. Jinxiang, C. Yin-chuan, H. Desen, F. Hui, C. Xichen, G. Weiyan, *Solid State Commun.* **63** (1987) 965.
- [124] G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, C. L. Chin, *Solid State Commun.* **63** (1987) 817.
- [125] Z. Qi-rui, Q. Yi-tai, C. Zu-yao, G. Wei-yan, Z. Yong, Z. Hang, C. Lie-zhao, X. Jian-cheng, P. Guo-qiang, Z. Min-jian, S. Shi-fang, Y. Dao-qi, H. Z. Hui, *Solid State Commun.* **63** (1987) 961.
- [126] M. Hervieu, N. Nguyen, C. Michel, F. Deslandes, B. Raveau, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* **305** (1987) 1063.
- [127] Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami, T. Fujita, *Nature (London)* **328** (1987) 512.
- [128] L. Soderholm, K. Zhang, D. G. Hinks, M. A. Beno, J. D. Jorgensen, S. U. Segre, I. K. Schuller, *Nature (London)* **328** (1987) 604.
- [129] Y. Xu, Z. Li, C. Li, H. Wang, W. Li, X. Lin, *Phys. Status Solidi A* **103** (1987) K 113.
- [130] J. van den Berg, C. J. van der Beek, P. H. Kes, J. A. Mydosh, G. J. Nieuwenhuys, L. J. de Jongh, *Solid State Commun.* **64** (1987) 699.
- [131] X. Obradors, A. Labarta, J. Tejada, F. Garcia-Alvarado, E. Morán, M. Vallet, J. M. González-Calvet, M. A. Alario, *Solid State Commun.* **64** (1987) 707.
- [132] R. J. De Angelis, J. W. Brill, M. Chung, W. D. Arnett, X.-D. Xiang, G. Minton, L. A. Rice, C. E. Hamrin, Jr., *Solid State Commun.* **64** (1987) 1353.
- [133] L. E. Conroy, A. Nørund Christensen, J. Böttiger, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **41** (1987) 501.
- [134] P. Millet, R. Enjalbert, J. Galy, C. Faulmann, P. Cassoux, H. Rakoto, S. Askenazy, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* **306** (1988) 407.
- [135] M. Hervieu, B. Domenges, F. Deslandes, C. Michel, B. Raveau, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* **307** (1988) 1441.
- [136] M. Ausloos, C. Laurent, H. W. Vanderschueren, A. Rulmont, P. Tarte, *Solid State Commun.* **68** (1988) 539.
- [137] S. K. Malik, C. V. Tomy, D. T. Adroja, S. K. Dhar, R. Nagarajan, R. Prasad, N. C. Soni, *Solid State Commun.* **67** (1988) 521.
- [138] S. K. Blower, C. Greaves, *Solid State Commun.* **68** (1988) 765.
- [139] R. F. Jardim, S. Gama, O. F. de Lima, S. Zucarelli, *Solid State Commun.* **68** (1988) 835.
- [140] A. Manthiram, S.-J. Lee, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **73** (1988) 278.
- [141] K. Tsuchida, Y. Miura, H. Tsudo, A. Kato, *J. Less-Common Met.* **146** (1989) L 19.
- [142] E. M. McCarron III, M. K. Crawford, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.* **78** (1989) 192.
- [143] D. Cahen, M. Schwartz, S. Reich, I. Felner, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3653.
- [144] G. Ferey, A. Le Bail, Y. Laligant, M. Hervieu, B. Raveau, A. Sulpice, R. Tournier, *J. Solid State Chem.* **73** (1988) 610.
- [145] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, E. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1891.
- [146] Y. K. Huang, K. Kadowaki, M. van Sprang, A. C. Moleman, A. A. McNovsky, *J. Less-Common Met.* **136** (1987) 169.
- [147] I.-Wei Chen, S. J. Keating, C. Y. Keating, X. Wu, J. Xu, P. E. Reyes-Morel, T. Y. Tien, *Solid State Commun.* **63** (1987) 997.
- [148] P. Strobel, J. I. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio, J. L. Tholence, *Nature (London)* **327** (1987) 306.
- [149] R. Provencher, M. E. Brett, M. G. Townsend, *Phys. Status Solidi A* **103** (1987) K 107.
- [150] C. C. Torardi, E. M. McCarron, P. E. Bierstedt, A. W. Sleight, D. E. Cox, *Solid State Commun.* **64** (1987) 497.
- [151] P. Strobel, J. I. Capponi, M. Marezio, P. Monod, *Solid State Commun.* **64** (1987) 513.
- [152] Z. Gabelica, G. Demortier, G. Deconinck, F. Bodert, A. A. Lucas, M. Renier, P. Lambin, J. P. Vigneron, E. G. Devuane, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1137.
- [153] Z. Gabelica, E. G. Derouane, J. P. Vigneron, P. Lambin, M. Renier,

- A. A. Lucas, G. Deconninck, F. Bodart, G. Demortier, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1221.
- [154] H. Eickenbusch, W. Paulus, E. Gocke, J.-F. March, H. Koch, R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1188.
- [155] S. R. Dharwadkar, V. S. Jakkal, J. V. Yakhmi, I. K. Gopalakrishnan, R. M. Iyer, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1429.
- [156] W. E. Farneth, R. K. Bordia, E. M. McCarron, M. K. Crawford, R. B. Flippin, *Solid State Commun.* **66** (1988) 953.
- [157] G. M. Lin, Q. Z. Huang, J. X. Zhang, G. G. Siu, M. J. Stokes, *Solid State Commun.* **68** (1988) 639.
- [158] S. Kemmler-Sack, R. Kiemel, W. Schäfer, W. Wischert, A. Radak, B. Elschner, *J. Less-Common Met.* **138** (1988) L 21.
- [159] P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, S. A. Sunshine, D. W. Murphy, *Mater. Res. Bull.* **22** (1987) 995.
- [160] H. U. Krebs, R. Wördenweber, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 1642.
- [161] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. A* **43** (1988) 965.
- [162] T. Graf, J. L. Jorda, J. Müller, *J. Less-Common Met.* **146** (1989) 49.
- [163] H. R. Khan, C. J. Raub, *J. Less-Common Met.* **146** (1989) L 1.
- [164] I. Haller, M. W. Shafer, R. Figat, D. B. Goland, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- [165] H. Verweij, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1213.
- [166] D. C. Harries, T. A. Hewston, *J. Solid State Chem.* **69** (1987) 182.
- [167] R. Liu, C. Thomson, M. Cardona, H. J. Mattausch, *Solid State Commun.* **65** (1988) 67.
- [168] D. D. Sarma, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* **65** (1988) 47.
- [169] T. Iwazumi, I. Nakai, M. Izumi, H. Oyanagi, H. Sawada, H. Ikeda, Y. Saito, Y. Abe, K. Takita, R. Yoshizaki, *Solid State Commun.* **65** (1988) 213.
- [170] W. Schäfer, J. Maier-Rosenkranz, R. Kiemel, S. Kemmler-Sack, *J. Less-Common Met.* **138** (1988) L 25.
- [171] A. W. Hewat, J. J. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio, E. A. Hewat, *Solid State Commun.* **64** (1987) 301.
- [172] A. Ourmazd, J. A. Rentschler, J. C. H. Spence, M. O'Keeffe, R. J. Graham, D. W. Johnson, Jr., W. W. Rhodes, *Nature (London)* **327** (1987) 328.
- [173] G. Van Tendeloo, H. W. Zandbergen, T. Okabe, S. Amelinckx, *Solid State Commun.* **63** (1987) 969.
- [174] H. W. Zandbergen, G. Van Tendeloo, T. Okabe, S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi A* **103** (1987) 45.
- [175] C. Boulesteix, M. Ben Salem, R. Mokrani, O. Monnereau, J.-P. Sorbier, B. Dubois, J.-M. Bassat, P. Odier, D. Morin, S. Nitsche, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* **305** (1987) 1059.
- [176] M. Hervieu, B. Domenges, C. Michel, I. Provost, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **71** (1987) 263.
- [177] J.-H. Müller, V. Pliès, R. Gruehn, *Naturwissenschaften* **75** (1988) 194.
- [178] J. Y. Henry, P. Burlet, A. Bourret, G. Roult, P. Bacher, M. J. G. M. Jurgens, J. Rossat-Mignod, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1037.
- [179] L. Ganapathi, A. K. Ganguli, R. A. Mohan Ram, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **73** (1988) 593.
- [180] E. F. Paulus, G. Kämpf, H. Schmidt, W. Höhnle, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [181] G. Calestani, C. Rizzoli, *Nature (London)* **328** (1987) 606.
- [182] M. F. Garbanskas, R. H. Arendt, J. S. Kasper, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3191.
- [183] M. Francois, E. Walker, J.-L. Jorda, K. Yvon, P. Fischer, persönliche Mitteilung (15. April 1989).
- [184] Y. Houdo, R. K. McMullan, J. D. Axe, D. E. Cox, J. Z. Liu, G. W. Crabtree, D. J. Lam, *Solid State Commun.* **64** (1987) 739.
- [185] W. Höhnle, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [186] J. L. Hodeau, C. Chaillout, J. J. Capponi, M. Marezio, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1349.
- [187] M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, J. D. Grace, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 57.
- [188] J. J. Capponi, C. Chahillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J. L. Soubeyrou, J. L. Tholence, R. Tournier, *Europhys. Lett.* **3** (1987) 1301.
- [189] F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe, *J. Appl. Phys.* **26** (1987) L 1193.
- [190] A. Seyneira, H. Rajagopal, L. Ganapathi, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **76** (1988) 235.
- [191] O. K. Antosn, P. E. Hismäki, H. O. Pöyry, A. T. Tiita, K. M. Ullakko, V. A. Trunov, V. A. Ul'yanov, *Solid State Commun.* **64** (1987) 757.
- [192] E. G. Derouane, Z. Gabelica, J.-L. Bredas, J.-M. Andre, P. Lambin, A. A. Lucas, J.-P. Vigneron, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1061.
- [193] A. Renault, J. K. Burdett, J.-P. Pouget, *J. Solid State Chem.* **71** (1987) 587.
- [194] Z. Bukowski, R. Horyn, K. Rogacki, I. Filatow, C. Sulowski, M. Wolcyrz, J. Klamut, *J. Less-Common Met.* **144** (1988) 153.
- [195] C. Chaillout, M. A. Alario-Franco, J. J. Capponi, J. Chenavas, P. Strobel, M. Marezio, *Solid State Commun.* **65** (1988) 283.
- [196] W. L. Lechter, M. S. Osofsky, R. J. Soulen, Jr., V. M. Le Tourneau, E. F. Skelton, S. B. Qadri, W. T. Elam, H. A. Hoff, R. A. Hein, L. Humphreys, C. Skowronek, A. K. Singh, J. V. Gilfrich, L. E. Toth, S. A. Wolf, *Solid State Commun.* **68** (1988) 519.
- [197] C. Thomsen, M. Cardona, R. Liu, B. Gegen, A. Simon, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9860.
- [198] A. Simon, J. Köhler, H. Borrmann, B. Gegenhamer, R. Kremer, *J. Solid State Chem.* **77** (1988) 200.
- [199] L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, T. Siegrist, R. B. Van Dover, L. W. Rupp, B. Batlogg, R. J. Cava, D. W. Murphy, *Nature (London)* **328** (1987) 601.
- [200] T. K. Worthington, W. J. Gallagher, T. R. Dinger, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1160.
- [201] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 54; vgl. auch [27].
- [202] N. Nguyen, L. Er-Rakho, C. Michel, J. Choisnet, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 891.
- [203] N. Nguyen, J. Choisnet, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **17** (1982) 567.
- [204] T. A. Kalinina, L. N. Lykova, L. M. Kovba, M. G. Melnikova, N. V. Porotnikov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **28** (1983) 259.
- [205] L. M. Kovba, L. N. Lykova, T. A. Kalinina, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **25** (1980) 397.
- [206] W. Kwestro, H. C. A. Van Gerven, C. Langereis, *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 157.
- [207] K. Mader, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **559** (1988) 89.
- [208] A. Lalla, *Dissertation*, Universität Kiel 1989.
- [209] A. Lalla, Hk. Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.* **24** (1987) 605.
- [210] R. von Schenck, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **398** (1973) 15.
- [211] Hk. Müller-Buschbaum, W. Muschick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **412** (1975) 209.
- [212] Z. X. Zhao, L. Q. Chen, Q. S. Yang, Y. Z. Huang, G. H. Chen, R. M. Tang, G. R. Liu, C. G. Cui, L. Chen, L. H. Wang, S. Q. Guo, S. L. Li, *Kexue Tongbao* **32** (1987) 661.
- [213] G. C. Che, J. K. Liang, W. Chen, Q. S. Yang, G. H. Chen, Y. M. Ni, *J. Less-Common Met.* **138** (1988) 137.
- [214] H. Fjellvag, P. Karen, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **41** (1987) 283.
- [215] P. H. Hor, L. Gao, R. L. Meng, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, K. Forster, J. Vassiliou, C. W. Chu, M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 911.
- [216] R. Liu, R. Merlin, M. Cardona, H. J. Mattausch, W. Bauhofer, A. Simon, F. Garcia-Alvarado, E. Moran, M. Vallet, J. M. Gonzalez-Calbet, M. A. Alario, *Solid State Commun.* **63** (1987) 839.
- [217] Y. Chang, M. Quellion, D. W. Niles, R. Joynt, G. Margaritondo, N. G. Stoffel, J. M. Tarascon, *Solid State Commun.* **63** (1987) 717.
- [218] R. M. McFarlane, H. Rosen, H. Sek, *Solid State Commun.* **63** (1987) 831.
- [219] L. Genzel, A. Wittlin, J. Kühl, H. J. Mattausch, W. Bauhofer, A. Simon, *Solid State Commun.* **63** (1987) 843.
- [220] M. Cardona, L. Genzel, R. Liu, A. Wittlin, H. J. Mattausch, F. Garcia-Alvarado, E. Garcia-Gonzalez, *Solid State Commun.* **64** (1987) 727.
- [221] J. C. Ho, P. H. Hor, R. L. Meng, C. W. Chu, C. Y. Huang, *Solid State Commun.* **63** (1987) 711.
- [222] L. F. Mattheiss, D. R. Hamann, *Solid State Commun.* **63** (1987) 395.
- [223] M.-H. Wangbo, M. Evain, M. A. Beno, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1834.
- [224] J. Friedel, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* **305** (1987) 543.
- [225] J. Hauck, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1217.
- [226] L. A. Curtiss, T. O. Brun, D. M. Gruen, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1421.
- [227] W. Urland, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1275.
- [228] Z. Goumeng, D. Zhanguo, C. Ning, L. Hongcheng, *Solid State Commun.* **63** (1987) 151.
- [229] V. Bayot, F. Delannay, C. Dewitte, J.-P. Erau, X. Gonze, J.-P. Issi, A. Jonas, M. Kinany-Alaoui, M. Lambrecht, J.-P. Michenaud, J.-P. Minet, L. Piraux, *Solid State Commun.* **63** (1987) 983.
- [230] S. R. Ovshinsky, R. T. Young, D. D. Allred, G. DeMaggio, G. A. Van der Leeden, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2579.
- [231] R. N. Bhargava, S. P. Herku, W. N. Osborne, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1468.
- [232] P. K. Davies, J. A. Stuart, D. White, C. Lee, P. M. Chaikin, M. J. Naughton, R. C. Yu, R. L. Ehrenkauf, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1441.
- [233] H. H. Wang, A. M. Kini, H.-C. I. Kao, E. H. Appelman, A. R. Thompson, R. E. Botto, K. D. Carlson, J. M. Williams, M. Y. Chen, J. A. Schluter, B. D. Gates, S. L. Hallenbeck, A. M. Despotos, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 5.
- [234] J. Karpinski, C. Beeli, E. Kaldis, A. Wisard, E. Jilek, *Physica C (Amsterdam)* **153** (1988) 830.
- [235] P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, E. Kaldis, *Nature (London)* **334** (1988) 596.
- [236] W. Leib, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **518** (1984) 115.
- [237] A. Lalla, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [238] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L 209.
- [239] J.-P. Locquet, J. Vanacken, M. d'Halle, C. Van Haesendonck, Y. Bruynse-raede, J. K. Schuller, *Solid State Commun.* **66** (1988) 393.
- [240] J. B. Torrance, Y. Tokura, S. J. LaPlaca, T. C. Huang, R. J. Savoy, A. I. Nazzari, *Solid State Commun.* **66** (1988) 703.
- [241] S. S. Xie, J. Q. Huang, W. Chen, G. C. Che, J. K. Liang, Y. L. Zhang, X. R. Cheng, Z. X. Zhao, *Solid State Commun.* **66** (1988) 1211.
- [242] J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene,

- W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud, D. M. Hwang, *Phys. Rev. Lett.*, im Druck.
- [243] K. Sugiyama, Y. Waseda, K. Moroishi, A. Inoue, T. Masumoto, *Z. Naturforsch. A43* (1988) 517.
- [244] H. Takagi, H. Eisaki, S. Uchida, A. Maeda, S. Tajima, K. Uchinokura, S. Tanaka, *Nature (London)* 332 (1988) 236.
- [245] Y. Oka, N. Yamamoto, A. Yuba, H. Kitaguchi, J. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1429.
- [246] W. Korczak, S. Z. Korczak, P. Mazurek, K. I. Wysokinski, *Solid State Commun.* 66 (1988) 971.
- [247] J. L. Tallon, R. G. Buckley, P. W. Gilberd, M. R. Presland, I. W. M. Brown, M. E. Bowden, L. A. Christian, R. Goguel, *Nature (London)* 333 (1988) 153.
- [248] Z. Zhanchun, F. Minghu, X. Jiansheng, X. Zhuan, Z. Yong, S. Dunming, C. Zuyao, Q. Vitai, Z. Qirui, *Solid State Commun.* 67 (1988) 101.
- [249] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barbour, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, M. Giroud, *Phys. Rev. B*, im Druck.
- [250] C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 941.
- [251] R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. Angel, N. L. Ross, L. W. Finger, C. G. Hadjidakos, D. R. Veblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1174.
- [252] D. R. Veblen, P. J. Heaney, R. J. Angel, L. W. Finger, R. M. Hazen, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, *Nature (London)* 332 (1988) 334.
- [253] H. Sato, W. Zhu, T. Ishiguro, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 207.
- [254] T. Kajitani, M. Hirabayashi, M. Kikuchi, K. Kusaba, Y. Syono, N. Kabayashi, H. Iwasaki, Y. Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1453.
- [255] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1476.
- [256] Y. Ando, K. Fukuda, S. Kondoh, M. Sera, M. Onoda, M. Sato, *Solid State Commun.* 67 (1988) 815.
- [257] R. L. Meng, P. H. Hor, Y. Y. Sun, Z. J. Huang, L. Gao, Y. Y. Xue, Y. Q. Wang, J. Bechtold, C. W. Chu, R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angle, N. C. Ross, *Mod. Phys. Lett. B2* (1988) 543.
- [258] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdry, A. W. Sleight, *Science (Washington, D.C.)* 239 (1988) 1016.
- [259] S. Jin, R. C. Sherwood, T. H. Tiefel, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, M. E. Eavis, S. M. Zahurak, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1628.
- [260] S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, R. Kiernel, S. Lösch, W. Schäfer, L. Kan, B. Elschner, *J. Less-Common Met.* 144 (1988) L1.
- [261] W. A. Groen, H. W. Zandbergen, *Solid State Commun.* 68 (1988) 527.
- [262] L. Ganapathi, S. Krishna, K. Murthy, R. Vijayaraghavan, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* 67 (1988) 967.
- [263] H. W. Zandbergen, Y. K. Huang, M. J. V. Menken, J. N. Li, K. Kodowaki, A. A. Menovsky, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *Nature (London)* 332 (1988) 620.
- [264] E. A. Hewat, M. Dupuy, P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. L. Hodeau, M. Marezio, *Nature (London)* 333 (1988) 53.
- [265] O. Eibl, *Solid State Commun.* 67 (1988) 703.
- [266] H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettig, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 574.
- [267] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature (London)* 332 (1988) 55.
- [268] S. Kondoh, Y. Ando, M. Onoda, M. Sato, J. Akimitsu, *Solid State Commun.* 65 (1988) 1329.
- [269] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta, R. J. Matson, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 937.
- [270] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature (London)* 332 (1988) 138.
- [271] L. Gao, Z. J. Huang, R. L. Meng, P. H. Hor, J. Bechtold, Y. Y. Sun, C. W. Chu, Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature (London)* 332 (1988) 623.
- [272] Y. C. Zhang, G. C. Che, J. K. Liang, X. R. Chen, Q. S. Yang, D. N. Zheng, J. H. Wang, J. Q. Huang, S. L. Lia, Y. M. Ni, Z. X. Zhao, D. H. Shen, S. S. Xie, *Supercond. Sci. Technol.* 1 (1988) 92.
- [273] M. Sera, S. Kondoh, Y. Ando, K. Fukuda, S. Shamoto, M. Onoda, M. Sato, *Solid State Commun.* 66 (1988) 707.
- [274] S. Sato, I. Nakada, T. Kohara, Y. Oda, *Acta Crystallogr. Sect. C44* (1988) 11.
- [275] Z. Z. Sheng, W. Kiehl, J. Bennett, A. El Ali, D. Marsh, G. D. Mooney, F. Arammarsh, J. Smith, D. Viar, A. M. Hermann, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1738.
- [276] A. M. Hermann, Z. Z. Seng, D. C. Vier, S. Schultz, S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B37* (1988) 9742.
- [277] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadjidakos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. El Ali, A. M. Hermann, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1657.
- [278] M. Zhenghong, C. Luan, C. Xi, C. Shufan, H. Yuzhen, D. Daoyang, X. Zili, Z. Dongning, Z. Zhongxian, *Supercond. Sci. Technol.* 1 (1988) 94.
- [279] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, D. C. Vier, S. Schultz, S. B. Oseroff, D. J. George, R. M. Hazen, *Phys. Rev. B38* (1988) No. 10.
- [280] K. Takahashi, M. Nakao, D. R. Dietrich, H. Kumakura, K. Togano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1457.
- [281] M. Itoh, R. Liang, K. Urabe, T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1672.
- [282] R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, T. Shimomura, H. Ihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1709.
- [283] S. S. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, R. Beyers, S. J. La Placa, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 750.
- [284] C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdry, A. M. Sleight, *Science (Washington, D.C.)* 240 (1988) 631.
- [285] S. S. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy, R. Beyers, S. J. La Placa, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2539.
- [286] M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippen, K. J. Morrissey, U. Chowdry, A. W. Sleight, *Nature (London)* 332 (1988) 420.
- [287] C. Martin, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, *C.R. Acad. Sci. Ser.* 2 307 (1988) 27.
- [288] M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 212.
- [289] P. Haldar, K. Chen, B. Maheswaran, A. Roig-Janicki, N. K. Jaggi, R. S. Markiewicz, B. C. Giessen, *Science (Washington, D.C.)* 241 (1988) 1198.
- [290] H. H. Otto, T. Zetterer, K. F. Renk, *Naturwissenschaften* 75 (1988) 509.
- [291] J. B. Parise, J. Gopalakrishnan, M. A. Subramanian, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 76 (1988) 432.
- [292] M. A. Subramanian, J. B. Parise, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 77 (1988) 192.
- [293] M. Hervieu, C. Michel, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 74 (1988) 428.
- [294] A. K. Ganguli, K. S. N. Swamy, G. N. Subbana, A. M. Umarji, S. V. Bhat, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* 67 (1988) 39.
- [295] M. Hervieu, C. Martin, J. Provost, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 76 (1988) 419.
- [296] K. Mader, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, im Druck.
- [297] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 27.
- [298] M. Hikada, H. Fujii, Y. Horie, S. Mase, *Phys. Status Solidi B145* (1988) 649.
- [299] C. Chen, J. Q. Li, Y. S. Yao, X. M. Huang, Z. X. Zhao, W. K. Wang, *Solid State Commun.* 68 (1988) 749.
- [300] L. Hongbao, C. Liezhav, Z. Ling, M. Zhiqiang, Z. Weijie, L. X. Xiaoxian, Y. Zhidong, X. Bai, M. Xianglei, Z. Guien, R. Yaoyong, C. Zhaojia, Z. Yuheng, *High Tc Update 2*, (1988) Nr. 24.
- [301] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajinski, L. W. Rupp, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. Van Dover, P. Marsh, W. F. Peck, Jr., P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull, P. Trevor, *Nature (London)* 336 (1988) 211.
- [302] C. N. R. Rao, P. Ganguly, A. K. Roychaudhuri, R. A. Moham Ram, K. Sreedhar, *Nature (London)* 326 (1987) 856.
- [303] C. Michel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 43 (1982) 73.
- [304] C. Michel, B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.* 21 (1984) 85.
- [305] S. F. Watkins, F. R. Fronczek, *Acta Crystallogr. Sect. C44* (1988) 3.
- [306] S. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* 117 (1986) 465.
- [307] S. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 540 (1986) 243.
- [308] H.-G. von Schnering, T. Popp, M. Hartweg: *Jahresbericht des MPI für Festkörperforschung Stuttgart* (1988).
- [309] Hk. Müller-Buschbaum, I. Rüter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [310] E. M. McCarron, III, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 1355.
- [311] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, J. V. Waszczak, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 1429.
- [312] T. Popp, M. Hartweg, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 286 (1988) 238.
- [313] L. Er-Rakho, C. Michel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 514.
- [314] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 451.
- [315] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 667.
- [316] C. Michel, L. Er-Rakho, M. Hervieu, J. Pannetier, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 68 (1987) 143.
- [317] K. Kato, E. Takayama-Muromachi, K. Kosuda, Y. Uehida, *Acta Crystallogr. Sect. C44* (1988) 1881.
- [318] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 367 (1969) 249.
- [319] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 367 (1969) 261.
- [320] R. Hoppe, H. Rieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 379 (1970) 157.
- [321] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 370 (1969) 134.
- [322] Y. Laligant, G. Ferey, M. Hervieu, B. Raveau, *Europhys. Lett.* 4 (1987) 1023.
- [323] K. Ukai, T. Shishido, T. Fukuda, *Acta Crystallogr. Sect. C44* (1988) 958.
- [324] U. Geiser, L. C. Porter, H. H. Wang, T. A. Allen, J. M. Williams, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 243.
- [325] W. Gutau, Hk. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 25 (1988) 231.
- [326] K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel 1982.
- [327] W. Gutau, *Dissertation*, Universität Kiel, voraussichtlich 1990.
- [328] C. K. Johnson, *Oak Ridge Nat. Lab. Rep. ORNL-3794* 1965.