

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($H{T_c}$)-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 $H{T_c}$ -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 $H{T_c}$ -Supraleitern und ihren kristallchemischen Verwandten aufgezeigt.

1. Einführung

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

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 ^[5]. 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% ($SrLaNiO_4$ ^[6]), 21% ($SrNdMnO_4$ ^[7]) und 29% (La_2CuO_4 ^[4, 8]). 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

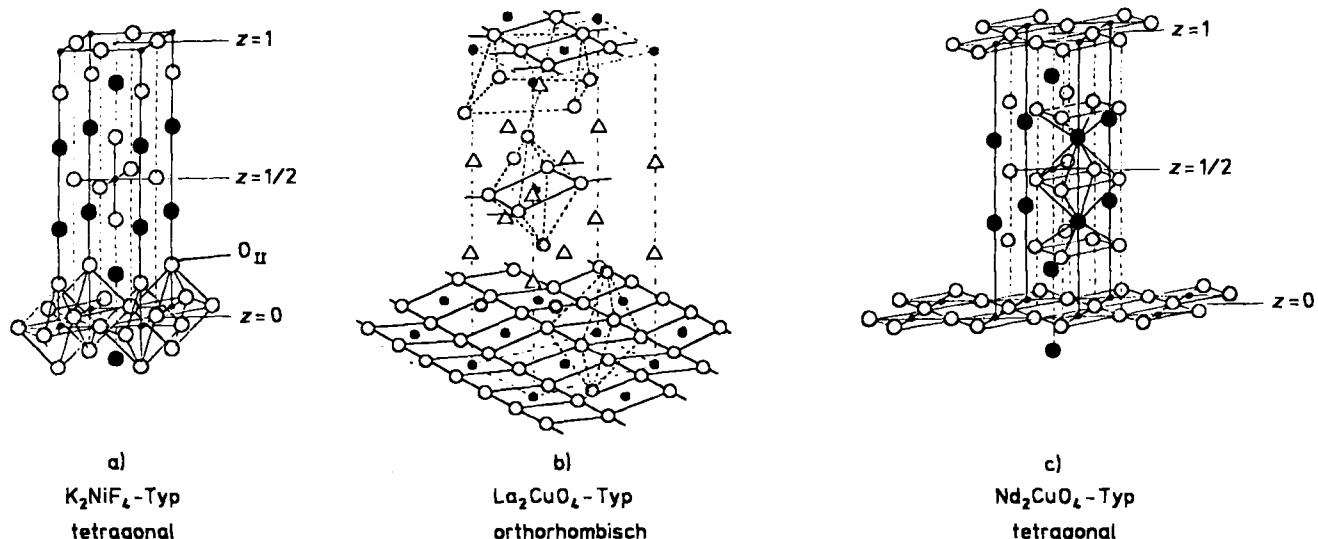


Abb. 1. Aufbau von Verbindungen A_2MO_4 . z ist ein Ortsparameter. Mit O_{II} wird Sauerstoff in der Punktlage II (Spitze/Fuß) gekennzeichnet. a) K_2NiF_4 -Typ. ● = K^+ ($\equiv A^{3+}$), ● = Ni^{2+} ($\equiv M^{3+}$), ○ = F^- ($\equiv O^{2-}$); $2y + x = 8$. Die Oktaeder um das kleine Teilchen M sind eingezeichnet. b) La_2CuO_4 -Typ. △ = La^{3+} , ● = Cu^{2+} , ○ = O^{2-} . Die Oktaeder um Cu sind eingezeichnet (gestrichelt). c) Nd_2CuO_4 -Typ mit planarer CuO_4 -Koordinierung. ● = Nd^{3+} , ● = Cu^{2+} , ○ = 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 $SrNdCrO_4$ ^[7] 4%, $SrNdAlO_4$ ^[9], $SrCeAlO_4$ ^[9] und $SrSmAlO_4$ ^[8] 11%, La_2CoO_4 und Sm_2CoO_4 ^[10] 5–11% und Nd_2NiO_4 ^[5] 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-

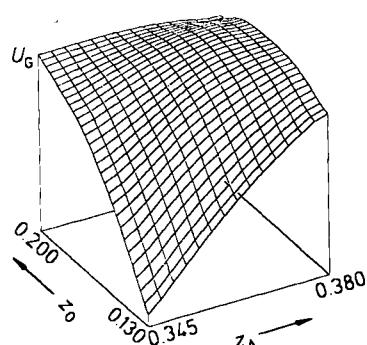


Abb. 2. Berechneter Verlauf der Gitterenergie U_G in Abhängigkeit von den Ortsparametern z_O (O_{II} , siehe Abb. 1a) und z_A in Verbindungen A_2MO_4 (K_2NiF_4 -Typ).

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^[11–23] sowie die Bildung dieses Bautyps durch Austausch (Substitution) der A-Teilchen bei gleichzeitigem Valenzwechsel der M-Ionen^[24–30].

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

Lanthanoide) im K_2NiF_4 -Typ kristallisieren^[31–34]. Eine Kristallstrukturanalyse an Einkristallen führte aber zu dem überraschenden Ergebnis, daß Cu^{2+} in Nd_2CuO_4 ^[35] 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^[14]. Dies betrifft auch die Mischkristalle wie $NdGdCuO_4$, $NdSmCuO_4$ ^[36] oder $LaNdCuO_4$ ^[37]. Erwähnt sei auch eine Arbeit über die magnetischen Eigenschaften von Ln_2CuO_4 (mit $Ln = Nd$, Pr)^[38]. 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^[39] begann eine unvorhersehbare Flut von Publikationen über die physikalischen Eigenschaften und ihre Koppelung an Synthese, Zusammensetzung und Aufbau der supraleitenden Phasen $Ln_{2-x}M_xCuO_4$. Erste Arbeiten^[40–60] 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 tetragональner 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^[61]. 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^[58], aber im Zusammenhang mit den supraleitenden



Hanskarl 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 Boratuminophore 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 $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$, auch neuere Veröffentlichungen, von denen hier einige als Beispiele aufgeführt seien^[62-66]. Eine Arbeit aus jüngster Zeit grenzt im System La_2O_3 -SrO-CuO die Phasen bisher beobachteter Stoffe gegeneinander ab^[67]. Parallel zu diesen Untersuchungen erschienen Berechnungen zur elektronischen Struktur^[68-74], ein Beitrag über Elektronen-Elektronen-Korrelation in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ^[75] sowie einige Arbeiten zum Mechanismus^[76-80] der Supraleitung im neuen Oxidsystem der Kupferverbindungen.

Ärgerlich bei den ersten Publikationen über $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (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 La^{3+} nicht im La_2CuO_4 -Typ, sondern mit planar koordiniertem Kupfer im Nd_2CuO_4 -Typ kristallisieren. Angeregt durch die Vorstellungen^[78, 79], die Supraleitung spiele sich im planaren Cu/O-Netz ab, erschien es durchaus zweifelhaft, ob 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 Spitz/Fuß-Sauerstoffs O_{II} der 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 K_2NiF_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^[81-83], 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 (O_{II} , Abb. 1a) eindeutig zu lokalisieren. Cu^{2+} befindet sich somit ohne Zweifel in einem relativ stark gestreckten Oktaeder; die Streckung längs [001] nimmt mit steigendem Einbau von Sr^{2+} auf La^{3+} -Positionen ab^[83]. 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 Spitz/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^[84].

Zum Zeitpunkt dieses Wissensstandes mußte man sich fragen, weshalb Oxocuprate vom Nd_2CuO_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 Nd_2CuO_4 -Typ energetisch deutlich ungünstiger als die orthorhombische La_2CuO_4 -Struktur? Zur Abschätzung der Stabilität zweier konkurrierender Kristallstrukturen wurden die Coulomb-Anteile der Gitterenergie (MAPLE^[85, 86]) für die beiden Bautypen K_2NiF_4 und La_2CuO_4 sowie für einen schrittweisen Übergang des Spitz/Fuß-Sauerstoffs (O_{II} , Abb. 1a) aus der Position $00z$ ($z = 0.176$) des K_2NiF_4 -Typs in die Lage $0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}$ der Nd_2CuO_4 -Struktur berechnet. In Abbildung 3 sind die punktlagenbezogenen MAPLE-Werte der Sauerstoffspezies in Abhängigkeit von den Parametern von O_{II} graphisch dargestellt. Das Ergebnis überrascht, denn die beiden Grenzglieder aus der schrittweisen Verschiebung von O_{II} in der Reihe K_2NiF_4 -Typ \rightarrow Nd_2CuO_4 -Typ unterscheiden sich praktisch

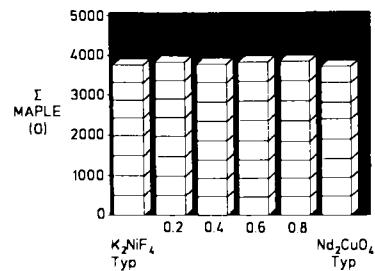


Abb. 3. Coulomb-Terme (MAPLE) der Gitterenergie für Ln_2CuO_4 vom K_2NiF_4 - und Nd_2CuO_4 -Typ sowie für Spezies mit schrittweiser Verschiebung von Spitz/Fuß-Sauerstoff (O_{II}) von der oktaedrischen in die planare Koordination. Ordinate: Summe der MAPLE-Werte aller Sauerstoffatome; Abszisse: Veränderung des Ortsparameters z für O_{II} .

nicht im Coulomb-Anteil der Gitterenergie, und die Verschiebung von O_{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 Nd_2CuO_4 -Typ sprechen. Es verblieb somit der Schluß, daß all jene Lanthanoid-Ionen, die den Nd_2CuO_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 $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[87] ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) mit Nd_2CuO_4 -Struktur, d.h. mit planar koordiniertem Kupfer. Diese Beobachtung hebt eine Reihe theoretischer Überlegungen auf, die darauf beruhen, daß planare CuO_4 -Netze von einem fünften oder sechsten Sauerstoff zu gestreckten tetragonalen Pyramiden bzw. wie in La_2CuO_4 zu gestreckten Oktaedern ergänzt werden. Die noch zu besprechenden anderen HT_c-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 La_2CuO_4 auch ein Supraleiter ist, inzwischen positiv entschieden wurde. Schon vor 16 Jahren stellte man fest^[88], daß La_2CuO_4 ein metallischer Leiter ist. Andere Autoren fanden jedoch nur halbleitende Eigenschaften^[89], neuerdings jedoch auch Korngrenzen^[90] und Bulk-Supraleitung^[91, 92]. Wird La_2CuO_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^[93].

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 K_2NiF_4 -Typ, der bei geringer orthorhombischer Verzerrung zur La_2CuO_4 -Struktur führt. Dotiertes La_2CuO_4 war der erste HT_c-Supraleiter mit der Zusammensetzung $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$. Im K_2NiF_4 -Typ in Abbildung 4 sind zwei Sauerstoffpositionen (O_I und O_{II}) markiert. Wird zum Beispiel O_{II} aus $00z$ ($z = 0.176$) nach $0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}$ verschoben, so entsteht ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung die Nd_2CuO_4 -Struktur mit planaren Cu/O-Netzen. Hieraus 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_c -Supraleiter die Verbindungen Sr_2CuO_3 ^[94] und $SrCuO_2$ ^[95]. 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 $SrCuO_2$ ^[95]. 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 $Sr_2CuO_2X_2$ ($X = Cl^-$ ^[97], Br^- ^[98]) und $Ca_2CuO_2X_2$ ($X = Cl^-$, Br^- ^[99]). Im Zusammenhang mit den oxidischen Supraleitern werden die partiell halogenierten Präparate sicherlich noch Bedeutung erlangen^[93], 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_c -Supraleitern $Ln_{2-x}M_xCuO_4$ und $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ ein essentieller Bestandteil ist, wurde das Interesse im Zusammenhang mit

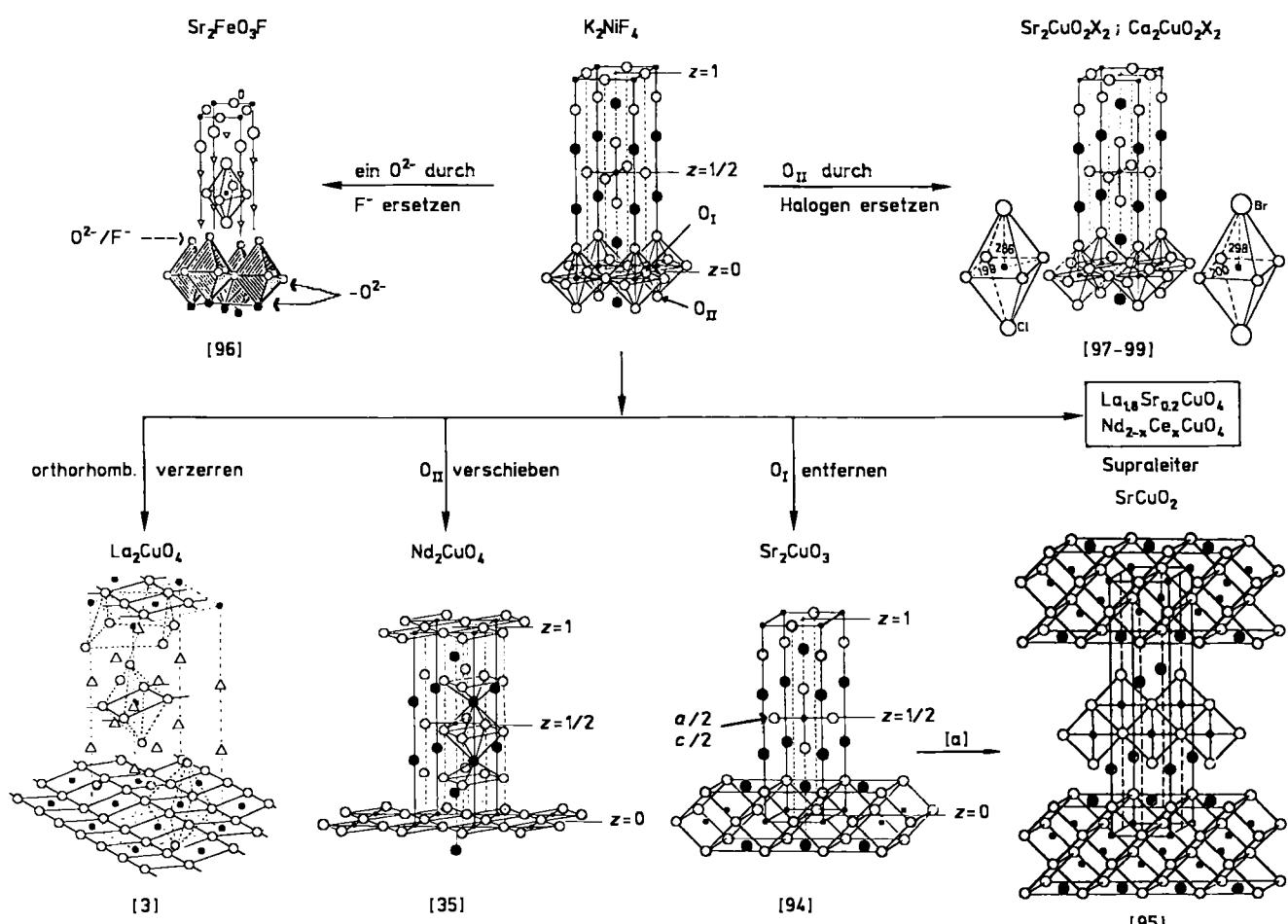


Abb. 4. Zusammenhang des K_2NiF_4 -Typs mit kristallchemisch verwandten Verbindungen. Schritt [a]: SrO entfernen, um $a/2$ und $c/2$ verschieben (siehe Text).

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

Vom K_2NiF_4 -Typ leitet sich auch ein schon länger bekanntes Fluorooxoferrat(III) ab^[96]. 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 Oxonate^[5, 8, 100-103] gelenkt. Hierbei ging es unter anderem um den Ersatz von Cu^{2+} durch Ni^{2+} ^[104]. Eine neue Untersuchung zeigt an $Nd_2(Cu, Ni)O_4$ -Einkristallen, daß der planare Nd_2CuO_4 -Typ^[105] 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 $Nd_{1.5}Sr_{0.5}(Cu, Al)O_4$ ^[105] 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, Ein-kristalle von $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Cu}_{0.75}\text{Pt}_{0.25})\text{O}_4$ ^[83] zu züchten, die praktisch im K_2NiF_4 -Typ kristallisieren, d. h. die orthorhomatische Verzerrung ist äußerst gering. Bei eigenen Versuchen, in den Phasen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ möglichst viel La^{3+} durch Sr^{2+} zu ersetzen, bestätigten sich die Beobachtungen anderer Autoren^[84], daß nur mit großem Überschuß an SrO der Substitutionsgrad x in Richtung großer Werte verändert werden kann. Wird jedoch auf Cu^{2+} -Positionen zugleich auch Pt^{4+} eingebaut, so reagiert der in der Reaktionsmischung vorgegebene Anteil an SrO vollständig^[83]. Dies bestätigt andere Untersuchungen, die ergaben, daß Cu^{2+} beim Ersatz von La^{3+} durch Sr^{2+} (in La_2CuO_4) nur begrenzt in Cu^{3+} übergeht^[58, 64, 65].

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 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$ ^[106, 107]. 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 „Übau“ – Supraleiter oder, wegen der oft gewählten Schreibweise $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, vom 1-2-3-Supraleiter^[*] (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^[108–119] 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 La^{3+} gegen Y^{3+} und von Sr^{2+} gegen 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 Y^{3+} durch andere dreiwertige Lanthanoid-Ionen^[120–135]. Wieder andere Untersuchungen versuchen Ba^{2+} oder Y^{3+} gegen die übrigen Erdalkalimetall-Ionen und Cu^{2+} gegen andere Nebengruppenmetall-Ionen auszutauschen^[136–145].

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 ($\text{BaCO}_3/\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Y_2O_3 , 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^[146–164], 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 Cu^{3+} nicht ganz erreicht wird und auch die Existenz von Cu^{+} -Ionen nachgewiesen wurde, wird zur Wahrung der Elektroneutralität auch einfach negativ geladener Sauerstoff diskutiert. Die Literaturstellen^[165–171] 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 O^{2-} -Leerstellen im Sauerstoffteilgitter 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^[172–179]. Eine Übersicht über ältere Beugungsuntersuchungen geben die Zitate^[171, 180–184]. Die Zwillingsbildung wird an anderer Stelle zusammenfassend beschrieben^[185, 186]. In den Publikationen^[187–191] 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 ^[192–196]. Kürzlich wurde über Raman-spektroskopische Arbeiten berichtet^[197], 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^[198] mit Röntgenbeugungs-Methoden untersucht. Ergänzend hierzu seien zwei Arbeiten über Messungen der Supraleitfähigkeit an Einkristallen^[199, 200] 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 O^{2-} um Cu_i aufspannt, schraffiert hervorgehoben. Alle CuO_5 -Pyramiden sind über die Ecken der Pyramidengrundflächen zu einem zweidimensional-unendlichen Netz quasiplanaerer CuO_4 -Quadrate verknüpft. Der fünfte Sauerstoff (Pyramiden spitze) längs [001] ist deutlich weiter entfernt, so daß für diese Cu^{2+} -Ionen von einer 4 + 1-Koordination gesprochen werden muß. Die Abbildungen 5a und 5b heben ferner die quadratisch-planare Koordination um Cu_i hervor. In Richtung der b-Achse durchziehen eindimensional-unendliche Ketten über Ecken verknüpfter Cu/O -Quadrate den Kristallverband, wie man sie früher auch in Sr_2CuO_3 gefunden hatte^[94]. Viele der zitierten Arbeiten zur Substitution von Y^{3+} , 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^[85, 86] zeigen, daß unter der Annahme, Cu^{2+} gehe partiell in Cu^{3+} über, die 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.

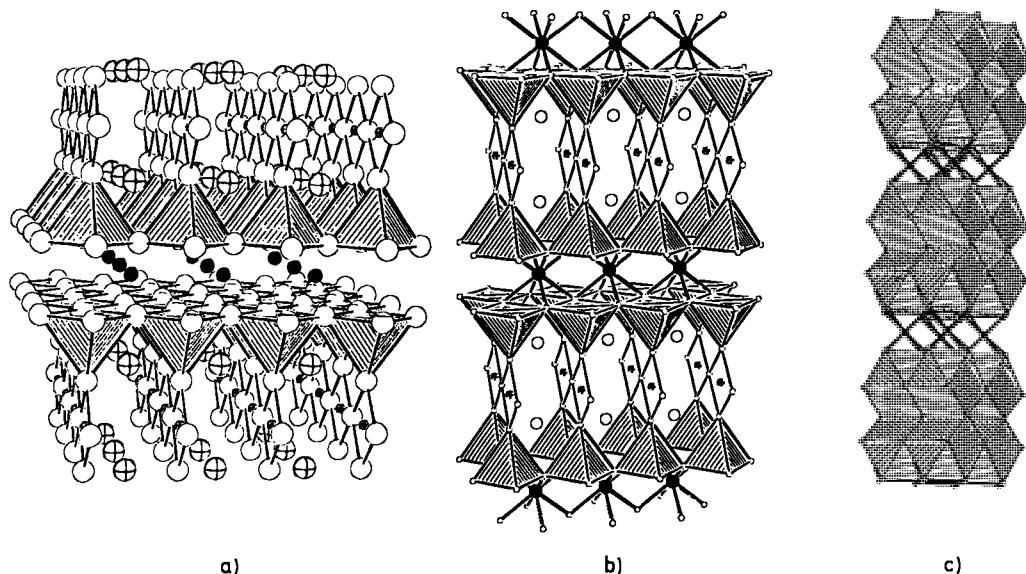


Abb. 5. Aufbau von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. a) Koordination von $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$. Die tetragonalen Pyramiden um Cu_{II} sind schraffiert. ● = Y^{3+} , ⊕ = Ba^{2+} , ⊖ = Cu^{2+} , ○ = O^{2-} . b) Koordination von $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ wie bei a); zusätzlich sind die $\text{Y}^{3+}\text{-O}^{2-}$ -Bindungen eingezeichnet. ● = Y^{3+} , ○ = Ba^{2+} , ⊕ = Cu^{2+} , ⊖ = O^{2-} . Die isolierten CuO_4 -Ketten (die die Cu^{3+} -Ionen enthalten sollten) sind hervorgehoben. c) Koordination von Ba^{2+} (siehe Text). ● = Y^{3+} , ○ = O^{2-} .

Abbildung 5b ist auch die Anordnung von Y^{3+} zwischen den CuO_5 -Pyramidenschichten zu entnehmen. Jedes Y^{3+} -Teilchen ist von acht O^{2-} in Form eines geringfügig gestreckten Würfels umgeben. Die relativ komplexe Koordination der großvolumigen Ba^{2+} -Ionen ist in Abbildung 5c wiedergegeben. Ba^{2+} ist von einem verzerrten quadratischen Antiprisma mit stark differierenden Grundflächen längs [001] umgeben.

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

gehören auch die Anfang der achtziger Jahre untersuchten Oxoindate des Bariums. Im System $\text{BaO}-\text{In}_2\text{O}_3$ ^[204, 205] 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 $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$ ^[206, 207], $\text{Ba}_2\text{SrIn}_2\text{O}_6$ ^[208] und $\text{BaSr}_2\text{In}_2\text{O}_6$ ^[209], während die formelgleichen Stoffe $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{O}_6$ ^[210] und $\text{SrCa}_2\text{In}_2\text{O}_6$ ^[211] 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^[201] 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

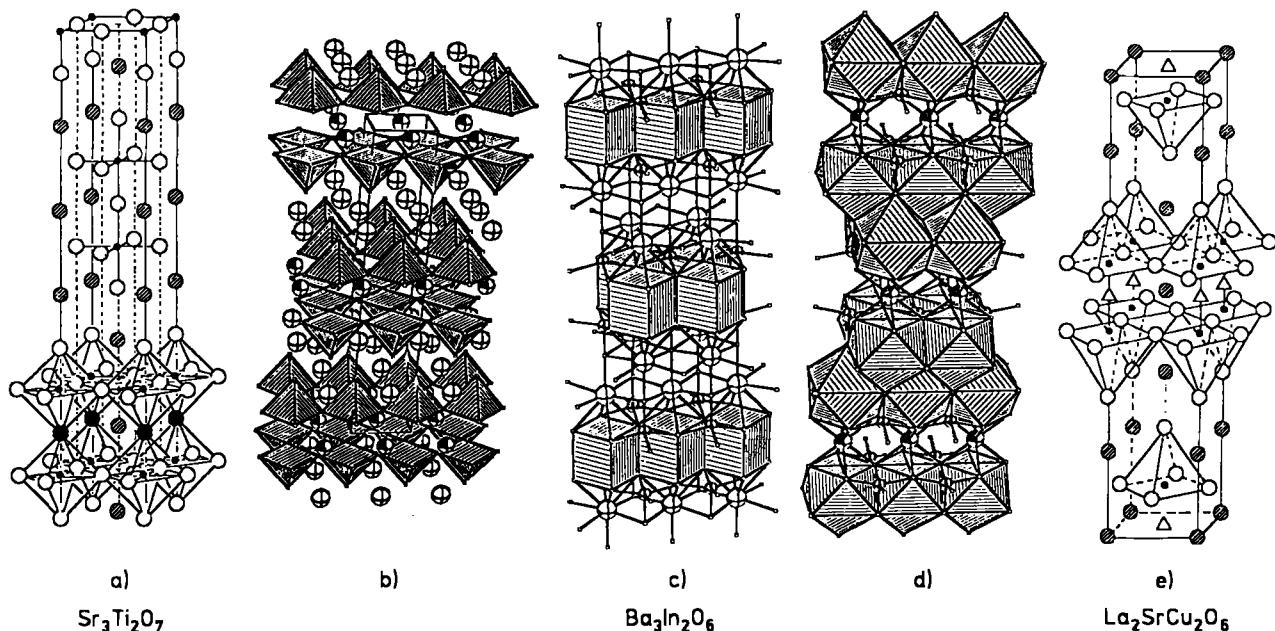


Abb. 6. Übergang vom a) $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ zu b)–d) $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$ und zu e) $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$; gezeichnet für $\text{A}=\text{Sr}, x=0$) durch Ausbau des schwarz markierten Sauerstoffs O_{II} . Die InO_5 - bzw. CuO_5 -Pyramiden in b) bzw. e) sind hervorgehoben, ebenso in c) die gestreckten BaO_8 -„Würfel“ und in d) die überdeckten quadratischen Antiprismen. a) ⊕ = Sr^{2+} , ● = Ti^{4+} , ○ = O^{2-} ; b) ⊕, ⊖ = Ba^{2+} , InO_5 -Pyramiden schraffiert, ○ = O^{2-} ; c) ⊕ = Ba^{2+} , ⊖ = In^{3+} ; d) ⊕ = Ba^{2+} , ○ = In^{3+} , ○ = O^{2-} ; e) ⊕ = La^{3+} , △ = Sr^{2+} , ● = Cu^{2+} , ○ = 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 zwölffacher 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) [202, 203]. 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 zwölffache 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 Y 1-2-3-HT_c-Supraleiter, $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, zu kommen. Es konnte gezeigt werden [209], daß in der $Ba_3In_2O_6/La_2SrCu_2O_6$ -Struktur beim Ersatz von Ba^{2+} durch Sr^{2+} der BaTyp erhalten bleibt, die würfelähnlichen Lücken jedoch im Wechselspiel zwischen Ionengröße/Lükengröße 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 Y 1-2-3-Supra-

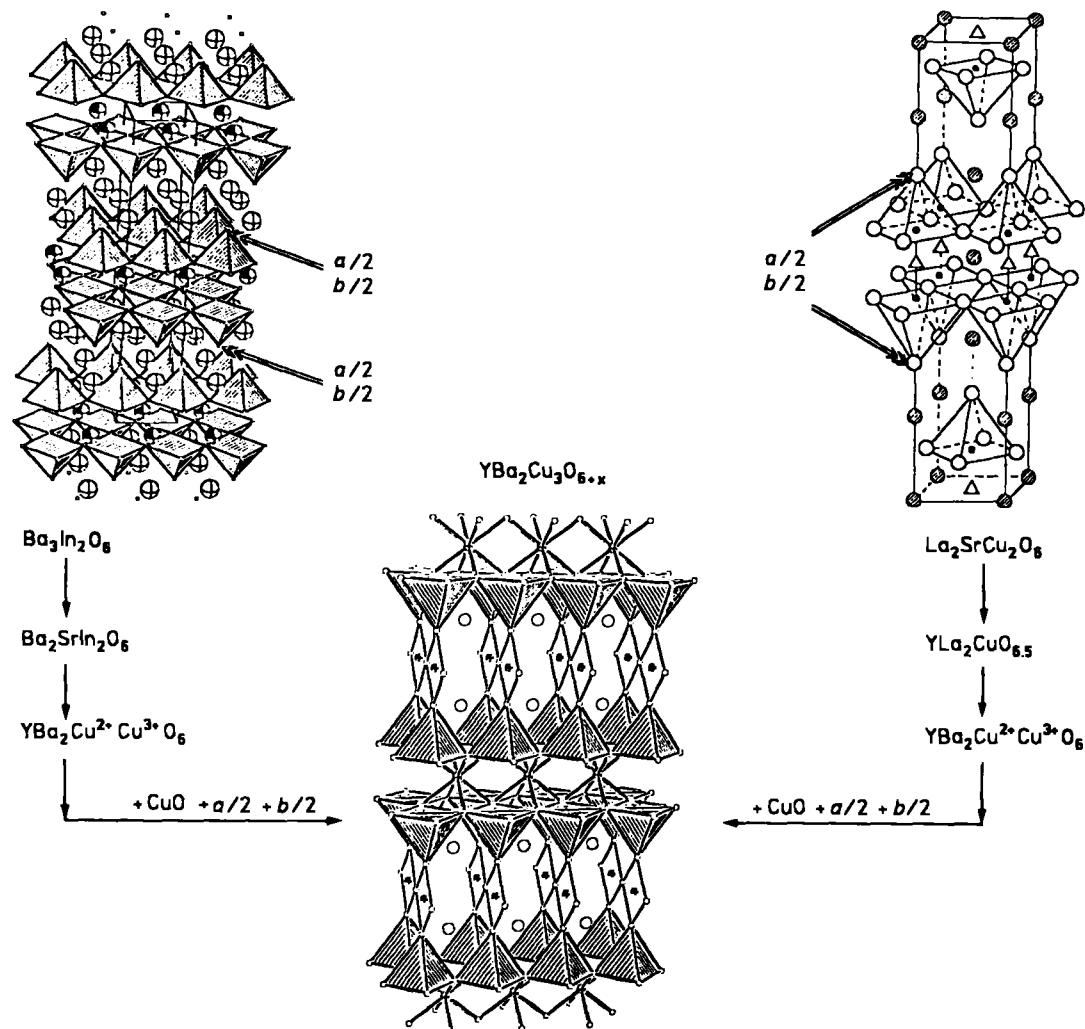


Abb. 7. Kristallchemischer Zusammenhang von $La_{2-x}A_1+xCu_2O_{6-x/2}$ ($A = Sr, x = 0$) und $Ba_3In_2O_6$ mit dem Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.

leiters schon sehr nahe. In den in Abbildung 7 markierten Stellen (Pfeile) wird eine CuO_5 -Pyramidenschicht um $a/2$ und $b/2$ verschoben, so daß sich die Pyramidenspitzen gegenüberstehen. Eine Erweiterung um 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 HT_c-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^[212–215] und auch spektroskopische Methoden (z. B.^[216–220]) zum Studium optischer Übergänge oder kalorimetrische Messungen (z. B.^[221]) zum Nachweis des Antiferromagnetismus einsetzte. Genannt seien auch hier einige Arbeiten zur elektronischen Struktur, Bindung und Valenzfluktuation^[222–226] sowie zum Mechanismus der Supraleitung^[227–229] in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Bemerkenswert sind ferner Experimente zur Fluorierung^[230–232], die anfangs große Hoffnungen auf wesentlich höhere Sprungtemperaturen ($T_c > 150 \text{ K}$ ^[230, 231]) weckten.

Eigene Experimente hierzu zeigten die bevorzugte Bildung von BaF_2 , und zwar auch dann, wenn YOF oder CuF_2 eingesetzt wurde. Die gleichen Beobachtungen gelangen auch anderen Autoren^[233], 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}\text{-O}_2$ ^[234] 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^[235]. 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 O^{2-} tetragonal-pyramidal koordiniert. Es gibt Kupfer auf mehreren kristallographischen Lagen. Cu_{III} befindet sich in 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 Cu_{IV} in Abbildung 8b erkennbaren Cu/O-Doppelketten, die durch Kantenverknüpfung planarer CuO_4 -Quadrate zu stande kommen. Die mit den Pyramidenspitzen von Cu_{III} verbundenen planaren Ketten entsprechen exakt den Ketten in SrCuO_2 ^[95] (vgl. Abb. 4); allerdings sind die CuO_4 -Quadrate hier geringfügig deformiert. Die Pyramidenschichten um Cu_{II} liegen mit den Basisflächen den Schichten um Cu_{III} gegenüber und sind durch Y^{3+} -Ionen verknüpft – eine Anordnung wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Aus Abbildung 8a geht hervor, daß Cu_{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 Cu_{I} -Koordination nur bei Nichtbesetzung der Lagen O_{VIII} und O_{IX} . Nach der Röntgenstruktur-

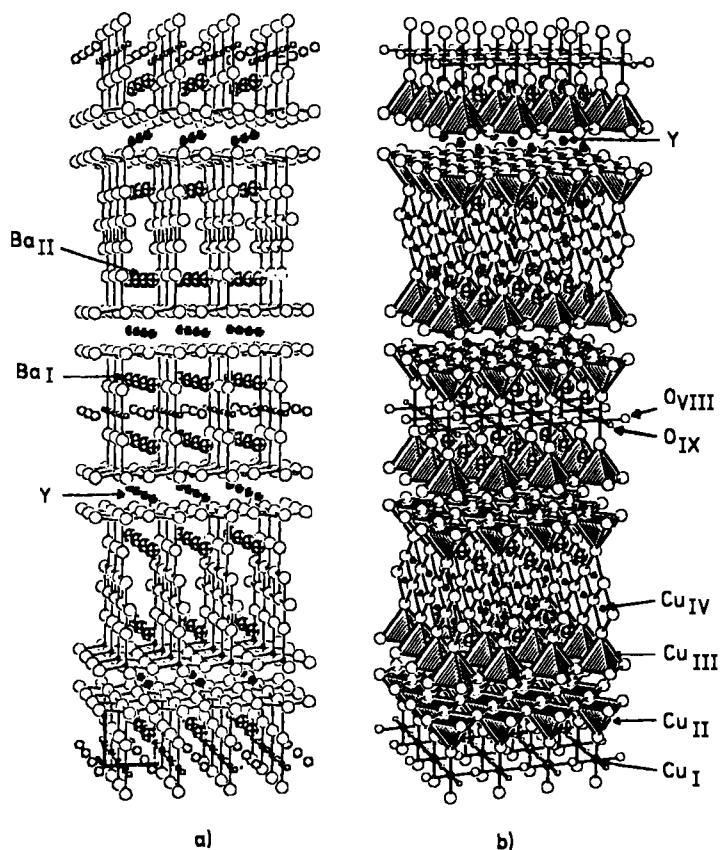


Abb. 8. Aufbau von $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$. a) Kugelmodell: ● = Y^{3+} , ◻ = Ba^{2+} , ▲ = Cu^{2+} , ○ = O^{2-} . b) Polyedermodell: Die Polyeder um Cu_{II} und Cu_{III} sind schraffiert. Cu_{I} ist hier in oktaedrischer Koordination gezeichnet (vgl. Text). Symbole wie bei a).

analyse sind diese Punktlagen jedoch mit 10% bzw. 20% Sauerstoff besetzt. Dies kann so interpretiert werden, daß Cu_{I} im Mikrobereich bei voller Besetzung von O_{IX} und Nichtbesetzung von O_{VIII} quadratisch-planar koordiniert wird. Die so entstehenden Ketten planarer CuO_4 -Polygone verlaufen senkrecht zu den beschriebenen Doppelketten um Cu_{IV} . Wird der hypothetische Fall einer ausschließlichen Besetzung von O_{VIII} angenommen, so hat Cu_{I} erneut eine quadratisch-planare Koordination; die eckenverknüpften Ketten verlaufen in der gleichen Richtung wie die Doppelketten um Cu_{IV} . Wären beide Lagen O_{VIII} und O_{IX} besetzt, so hätte Cu_{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%.

Y^{3+} ist würfelförmig von acht O^{2-} umgeben. Die das YO_8 -Polyeder aufbauenden O^{2-} -Ionen gehören zur Koordinationssphäre von Cu_{II} und Cu_{III} . Diese Umgebung entspricht der Y^{3+} -Koordination in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Komplizierter ist das Sauerstoffumfeld der Ba^{2+} -Teilchen. Ba_{I} ist bei Nichtbesetzung von O_{VIII} und O_{IX} von acht O^{2-} umgeben, die ein quadratisches Antiprisma bilden, wobei Ba^{2+} nicht ganz im Zentrum liegt. Sind O_{VIII} und O_{IX} teilweise besetzt, so ist punktuell eine verzerrte zwölffache Koordination einer dichtesten Packung anzunehmen. Ba_{II} liegt zum Beispiel im Bereich der planaren Cu/O-Doppelketten und der Pyramiden der Cu_{III} -Koordination. Es ist zehnfach koordiniert und weist ebenfalls ein quadratisches Antiprisma mit zwei ergänzenden O^{2-} -Ionen auf. Die ergänzenden Nachbarn kommen aus der Koordinationssphäre von Cu_{IV} . Die Kristallstruktur

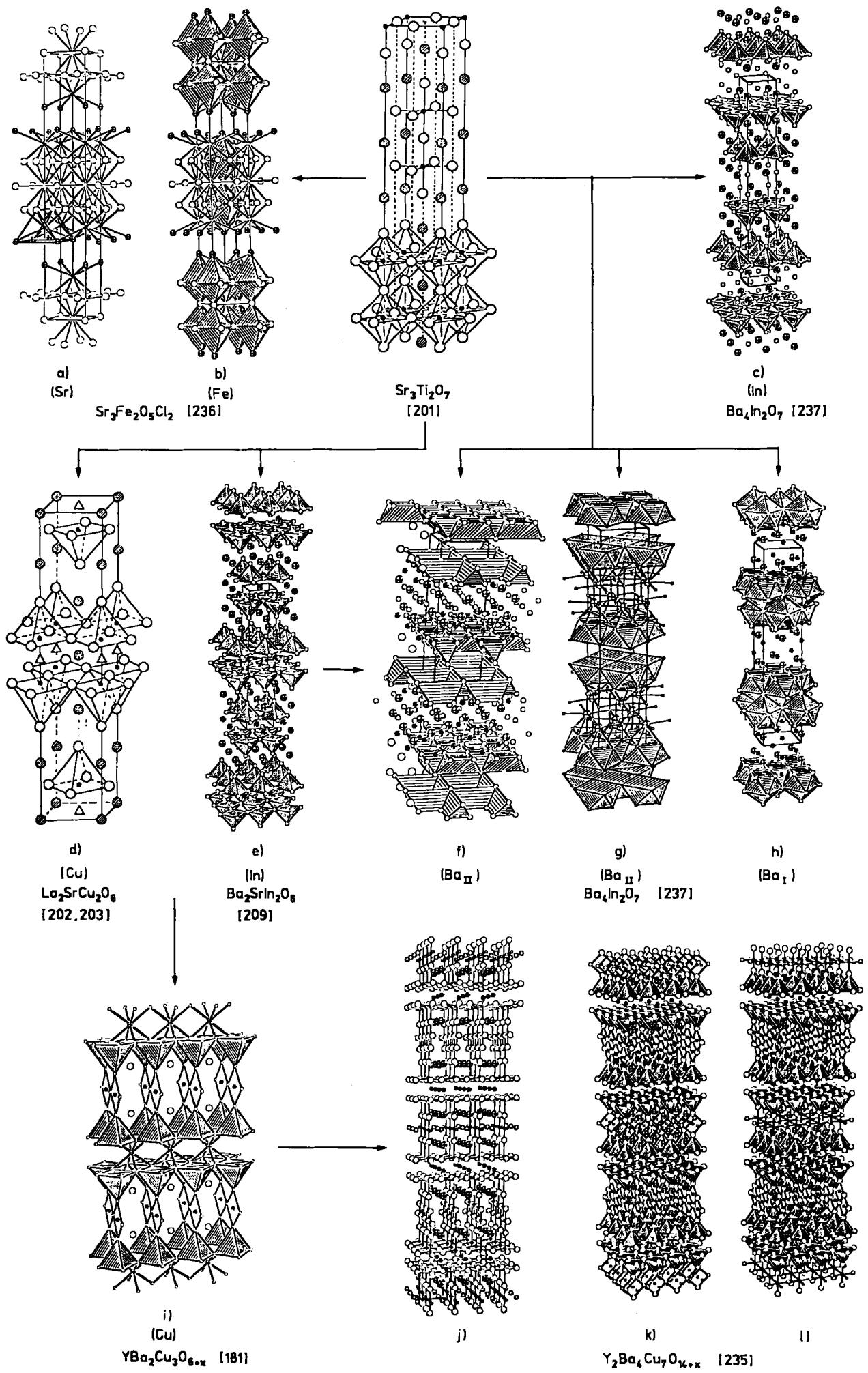


Abb. 9. Zusammenhang des Sr₃Ti₂O₇-Typs mit den Supraleitern YBa₂Cu₃O_{6+x}, Y₂Ba₄Cu₇O_{14+x} und kristallchemisch verwandten Verbindungen. a)–l) siehe Text.

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 CuO_4 -Ketten und aus Blöcken der Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ^[235], die kantenverknüpfte 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^[201]. Unmittelbar damit verwandt ist wieder ein Halogenooxoferrat, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ^[236], welches Fe^{3+} in oktaedrischer Koordination enthält (Abb. 9a). Je eine Oktaederspitze längs [001], die nicht gemeinsamer Verknüpfungspunkt in den Oktaederdoppelschichten ist, enthält hier Cl^- -Ionen. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die verknüpfende O^{2-} -Spitze der Oktaederdoppelschichten gestaucht, die transständige Cl^- -Ecke des CuO_5Cl -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 $x = 1$)^[202, 203] 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)^[209]. 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 Cu₁ in einer im Mikrobereich denkbaren planaren O^{2-} -Koordination darstellt.

Vom $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ läßt sich auch $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{O}_7$ ^[237] ableiten. Abbildung 9c gibt die In/O-Umgebung wieder. In³⁺ hat auch in diesem bariumreichen Oxoindat wieder fünf O^{2-} -Nachbarn in Form einer tetragonalen Pyramide. Die Verknüpfung und Einordnung in den Kristallverband entspricht der InO_5 -Koordinationssphäre 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. Ba₁ zeigt die für den K_2NiF_4 -/ $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ charakteristische 8 + 1-Koordination (vgl. mit Abb. 5c oder Abb. 6b–d). Ba_{II} hat dagegen eine Koordinationssphäre mit einer unterbesetzten Punktlage für Sauerstoff. Dies heißt, im Mikrobereich ist Ba_{II} 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_{II} voll besetzt, so hätte Ba_{II} ein quadratisches Antiprisma aus O^{2-} mit einer stark aufgeweiteten quadratischen Fläche um sich^[237].

4. Die Bismut-Supraleiter

Die Substitution von La³⁺ durch Y³⁺ und von Sr²⁺ durch Ba²⁺ 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^[238]. Hierbei wurde fast übersehen, daß bereits ein Jahr früher^[89] im gleichen Komponentengemisch Supraleitung bei etwa 20 K beobachtet worden war. Eine Reihe von Folgearbeiten^[239–252] 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^[253–259], Substitutionen^[260–262] 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^[263–265]. Relativ früh erschien eine Arbeit^[266], die mit Röntgenbeugung an Einkristallen in Kombination mit Neutronenbeugung die beiden supraleitenden Phasen I: $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_{8-y}$ (Bi 2-2-1) und II: $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_2\text{O}_{10-y}$ (Bi 2-3-2) erschöpfend beschreibt. Abbildung 10 zeigt in perspektivischer Darstellung die Ko-

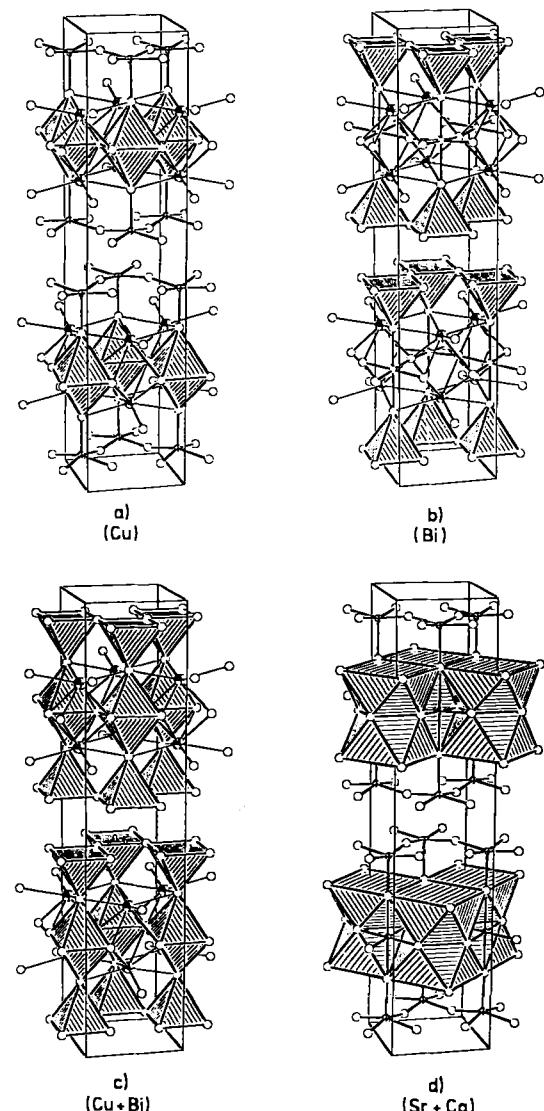


Abb. 10. Koordinationspolyeder im Supraleiter $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{Ca})_2\text{CuO}_8$. a) Schraffiert hervorgehobene oktaedrische Koordination um Cu. b) Idealierte BiO -Polyeder mit Kugeldarstellung der Cu/O-Sphäre. c) Verknüpfung der CuO_6 -Oktaeder mit idealisierten BiO_5 -Pyramiden. d) Quadratische Antiprismen um die Erdalkalimetall-Ionen.

dinationspolyeder um Cu, Bi und Sr/Ca in der Phase I. In Abbildung 10a sind die längs [001] gestreckten 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-pyramidalen Umgebung des Bismuts ist in Abbildung 10b idealisiert dargestellt. Bei der Synthese der Einkristalle von Phase I und II^[266] 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 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 BiO_5 -Polyeder mit einem Defizit an Sauerstoff zu rechnen. In Abbildung 10c ist die typische Eckenverknüpf-

fung der BiO_5 - CuO_6 - BiO_5 -Polyeder längs [001] dargestellt. Man beachte, daß die Erdalkalimetall-Ionen, d. h. im untersuchten Einkristall Sr^{2+} , innerhalb der Cu/Bi/O-Packung angeordnet sind (Abb. 10d) und nicht als verknüpfender Partner zwischen den Pyramidenenschichten, wie beispielsweise 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 zeigen Abbildung 11. In perspektivischer Darstellung sind in Abbildung 11a die tetragonalen Pyramiden von 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 Parallelen von Phase II mit den genannten Substanzen gilt auch für die zwischen den CuO_5 -Pyramiden eingeschalteten Ca^{2+} -Ionen, die gemäß Abbildung 11c gestreckt würfelförmig koordiniert sind. Die großen Sr^{2+} -Ionen besetzen hier quadratische Antiprismen (vgl. Abb. 11d) mit der gleichen Verzerrung der quadratischen Flächen längs [001], wie sie für den K_2NiF_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^[266].

5. Die Thallium-Supraleiter

Erwartungsgemäß wurden im Anschluß an die Bismut-Supraleiter auch beim Element Thallium supraleitende Eigenschaften oxidischer Phasen^[267, 268] entdeckt. Es folgten innerhalb weniger Monate eine Reihe von Arbeiten^[191, 196, 269–284], 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^[285–292]. Erneut wurde die Aufklärung der kristallchemischen Eigenschaften durch hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (vgl.^[293–295]) 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.^[283, 287–289, 292]). Für die Werte $n = 2, 3, 4$ ergeben sich Zusammensetzungen, die heute häufig wie folgt abgekürzt werden: 1) $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7+x} = 1\text{-}2\text{-}1\text{-}2$; systemspezifisch gekennzeichnet Tl1-2-1-2 , 2) $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x} = 1\text{-}2\text{-}2\text{-}3$

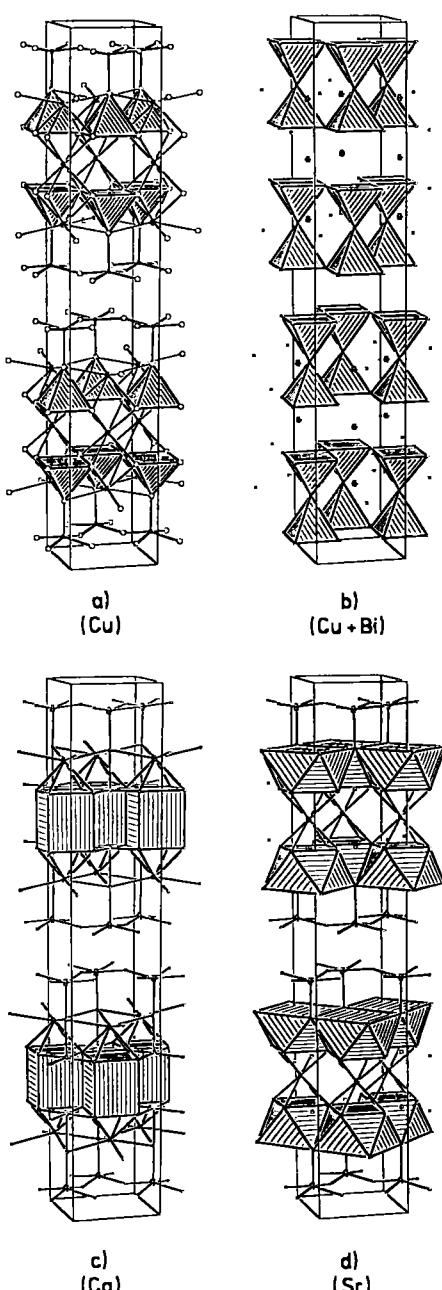


Abb. 11. Koordinationspolyeder im Supraleiter $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{10-x}$ („Phase II“). a) Koordination von $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ durch O^{2-} in Form tetragonal-pyramidalen; die BiO_5 -Umgebung ist in Kugeldarstellung ergänzt. b) Verknüpfung der CuO_5 - und BiO_5 -Polyeder. Die BiO_5 -Pyramiden sind idealisiert dargestellt. c) Koordination von Ca^{2+} durch O^{2-} . d) Koordination von Sr^{2+} durch O^{2-} .

(Tl1-2-2-3) und 3) $TlBa_2Ca_3Cu_4O_{10.5+x}$ = 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 Koordinationssphären um Kupfer und Thallium wieder. In Abbildung 12a ist die Koordination von Cu hervorgehoben. Man erkennt die tetragonal-pyramidalen Umgebungen (schraffiert) so-

zerrt. Zu beachten ist, daß die 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. Ca^{2+} liegt nur innerhalb des Cu-O-Teilgitters und ist würfelförmig durch acht O^{2-} koordiniert. Die

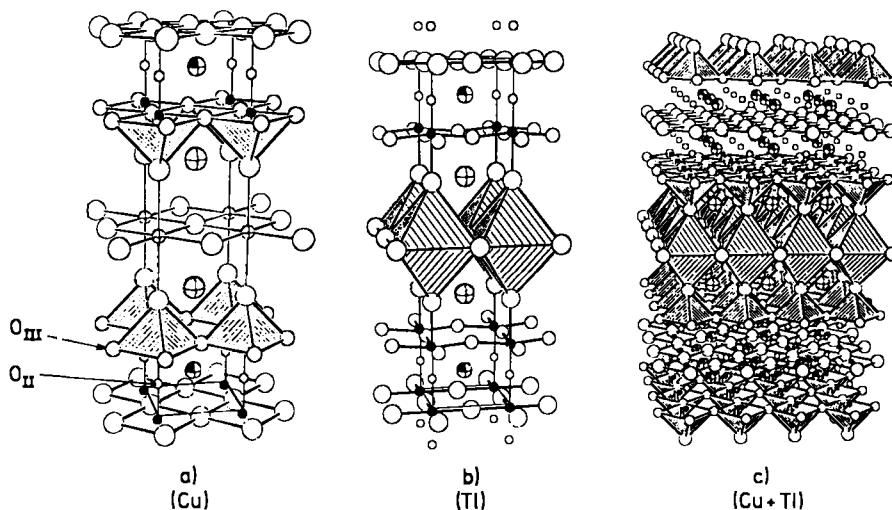


Abb. 12. Koordinationspolyeder im Thallium-Supraleiter $TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+x}$. a) Koordination um Cu^{2+} . Schraffiert sind die tetragonalen Pyramiden. Die Lage O_{III} ist idealisiert, d.h. voll besetzt wiedergegeben. O_{II} , sehr schwach besetzt, wird als Koordinationspartner ignoriert. $\circ = Tl^{3+}$, $\oplus = Ba^{2+}$, $\ominus = Ca^{2+}$, $\bullet = Cu^{2+}$, $O = O^{2-}$. b) Die Oktaeder um Tl^{3+} sind schraffiert hervorgehoben. Symbole wie bei a). c) Die Verknüpfung der Cu/TlO_2 -Polyeder. Symbole wie bei a).

wie zu Beginn und am Ende der Elementarzelle eine quadratisch-planare CuO_4 -Koordination. Die tetragonalen 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 Koordinationsphäre des Thalliums und wird anschließend besprochen. Die planaren 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 Nd_2CuO_4 ^[35]. Diese Beschreibung ist jedoch nicht frei von Willkür, da auch $TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+x}$ ^[287] unterbesetzte Sauerstoffpunktlagen aufweist. Ungewöhnlich schwach besetzt ist die in Abbildung 12 hervorgehobene Lage O_{II} . Die ebenfalls markierte Lage O_{III} ist etwa zu 80% besetzt. So ist Cu_{II} , welches in Abbildung 12a als tetragonale Pyramide dargestellt wurde, im Mikrobereich auch oktaedrisch koordiniert, d.h. die CuO_5 -Pyramiden können auch senkrecht zur gewählten Zeichnung angeordnet sein. Cu_I in der Position $x = 0; y = 0; z = 0$ ist wegen der partiell besetzten Lage O_{II} im Mikrobereich des Kristallgitters auch pyramidal koordiniert; ein Oktaeder um Cu_I hat jedoch wegen der nur etwa zu einem Drittel besetzten Punktlage O_{II} eine geringe statistische Wahrscheinlichkeit.

Wie bereits erwähnt wurde, knüpfen die Polyeder des Thalliums an die tetragonalen Pyramiden der CuO_5 -Umgebung an. Man entnimmt Abbildung 12b, daß jede Pyramidenspitze zugleich Eckpunkt eines Oktaeders ist, welches O^{2-} um Tl^{3+} aufbaut. Die TlO_6 -Oktaeder sind kaum ver-

experimentell bestimmten Besetzungs faktoren^[287] zeigen partielle Unterbesetzung der Tl -Positionen und partielle Mitbesetzung der Ca^{2+} -Lagen durch Tl^{3+} . Wie Abbildung 12c im größeren Zusammenhang zeigt, liegt Ba^{2+} zwischen den Polyedern um Tl und um Cu . Die Koordination ist mit 8 + 3 zu beschreiben, da die teilweise unterbesetzte Position O_{III} die Koordination nicht ganz auf eine zwölffache erhöhen kann. Bezuglich dieser Kristallstruktur ist mit Sicherheit noch mit Verbesserungen zu rechnen. Zwei andere, ebenfalls 1988 erschienene Arbeiten^[283, 292] 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 $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{n+1}O_{2n+6}$ für $n = 0, 1$ und 2 zu beschreiben. Bekannt sind bisher zwei Formen für $n = 0$ mit der Zusammensetzung $Tl_2Ba_2CuO_6$, 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 39 proz. Streckung der CuO_6 -Oktaeder zu erkennen. Analog der Cu/O-Koordination in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ sind die CuO_6 -Oktaeder zu einer zweidimensionalen Schicht über Ecken miteinander verknüpft. In der orthorhombisch verzerrten Form^[291] sind die Oktaederspitzen geringfügig ausgelenkt. Abbildung 13b hebt die ebenfalls oktaedrische

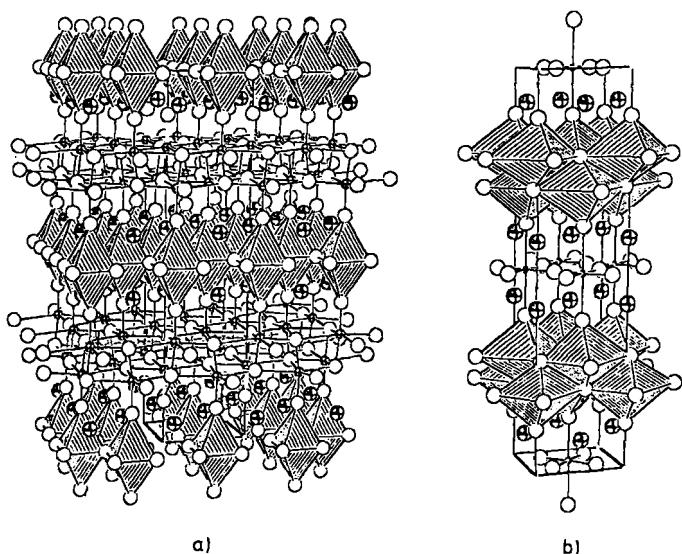


Abb. 13. Koordinationspolyeder in Tl_2BaCuO_6 . a) Die Oktaeder um Cu^{2+} sind schraffiert hervorgehoben. b) Doppelschichten aus gestauchten TiO_6 -Oktaedern, schraffiert. In beiden Teilbildern ist $\ominus = Ba^{2+}$ und $\circ = O^{2-}$.

Sauerstoffumgebung der Tl^{3+} -Ionen hervor. Tl/O bildet Doppelschichten kantenverknüpfter Oktaeder, deren Grundflächen ebenfalls von der Planarität abweichen. Längs [001] sind die CuO_6 -Oktaederschichten mit den Tl/O -Doppelschichten über gemeinsame Ecken verknüpft. Man beachte, daß gegenüberliegende CuO_6 - und TiO_6 -Oktaederbasisflächen um 45° gegeneinander verdreht sind. Somit entspricht dieser Kristallbereich nicht dem Verknüpfungsmuster der Perowskite. Die Hohlräume im $Tl_2CuO_6^{4-}$ -Gerüst sind mit Ba^{2+} -Ionen aufgefüllt; Ba^{2+} hat nach den experimentell bestimmten Abständen eine Koordinationszahl C.N. = 9.

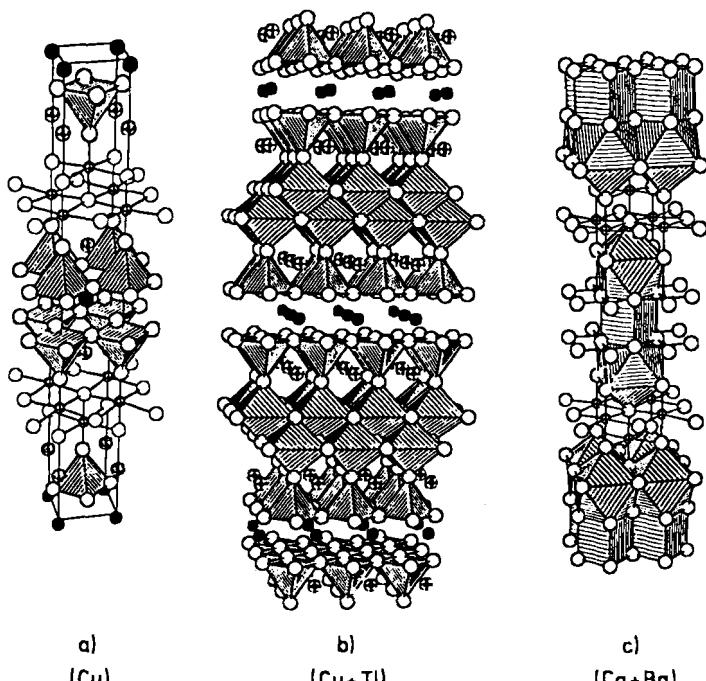


Abb. 14. Koordinationspolyeder in $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$. a) Die tetragonalen Pyramiden um Cu sind schraffiert. $\oplus = Ba^{2+}$, $\ominus = Tl^{3+}$, $\bullet = Ca^{2+}$. b) Verknüpfung der CuO_5 -Pyramiden mit TiO_6 -Oktaederdoppelschichten. Symbole wie in a). c) Würfelförmige Koordination um Ca^{2+} und quadratisch-antiprismatische Koordination mit ergänzenden Nachbarn um Ba^{2+} .

Die allgemeine Formel $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{n+1}O_{2n+6}$ mit $n = 1$ führt zu $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+x}$ (Tl_2 -2-1-2) mit der in Abbildung 14 abgebildeten Kristallstruktur. Abbildung 14a hebt im Bereich einer Elementarzelle die Koordination um Kupfer hervor. Wieder ist Cu^{2+}/Cu^{3+} tetragonal-pyramidal von 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 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Abbildung 14b zeigt über einen größeren Bereich die Verknüpfung der CuO_5 -Polyeder mit den zu Doppelschichten über Kanten vernetzten TiO_6 -Oktaedern. Wir finden hier Bereiche im Kristallverband, die mit der in Abbildung 13b dargestellten Kristallstruktur von Tl_2BaCuO_6 übereinstimmen. Es sei hervorgehoben, daß O_{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 Ca^{2+} -Teilchen ist würfelförmig wie bei Y^{3+} in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ oder bei Sr^{2+} in $BaSr_2In_2O_6$ (vgl. Abb. 5b und Abb. 6c). 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 ($T_c = 125$ K) hat $n = 2$, d.h. die Formel $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ (Tl_2 -2-2-3). Die Abbildungen 15a-c charakterisieren die Koordinationspolyeder um Cu, Tl und Ca. In Abbildung 15a ist die tetragonal-pyramidale Koordination um Kupfer schraffiert hervorgehoben. Wie in allen bisher beschriebenen Supraleitern mit 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 CuO_4 -Polygone angedeutet, die wie bei den Oxocupraten (z.B. $Nd_2CuO_4^{[35]}$) 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 Tl -Supraleitern zu einer Doppelschicht verknüpft sind. CuO_5 -Pyramiden und TiO_6 -Oktaeder haben längs [001] gemeinsamen Ecksauerstoff und umschließen so die Hohlräume für Ca^{2+} (kleine Kugel mit Segment) und Ba^{2+} (große Kugel mit Kreuz). Die Erdalkalimetall-Ionen sind geordnet im Kristallverband untergebracht. Ba^{2+} hat die schon mehrfach beschriebene 8 + 1-Koordination, wie sie für K^+ im K_2NiF_4 -Typ charakteristisch ist. Ca^{2+} , ausschließlich im Bereich der Cu/O-Packungen eingelagert, ist wieder gestreckt würfelförmig koordiniert, wie z.B. in den Abbildungen 6b und 11c für $Ba_3In_2O_6$ und $Bi_2(Sr,Ca)_3Cu_2O_{10-x}$ hervorgehoben.

Im Aufbau von $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ gibt es Feinheiten, die in Abbildung 15 nicht dargestellt werden können. Die Pfeile deuten auf die (16zählige) Sauerstofflage, die mit nur vier O^{2-} -Ionen besetzt ist. Die statistische Verteilung von vier O^{2-} auf einer 16zähligen Punktlage führt zu je vier möglichen Plätzen, die sich um den eingezeichneten Schwer-

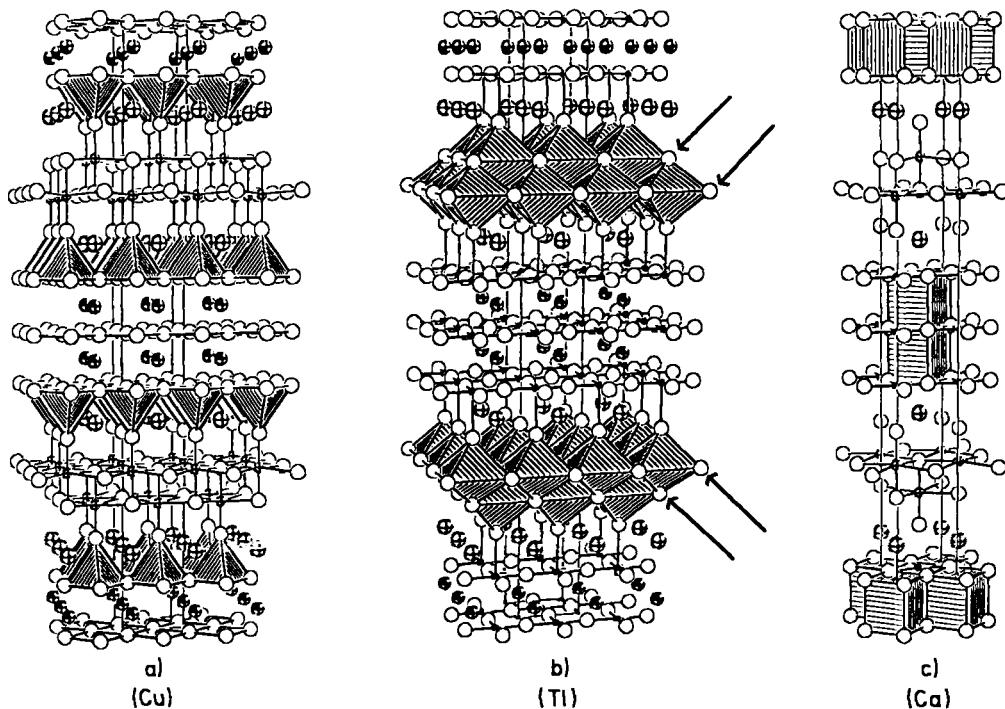


Abb. 15. Koordinationspolyeder in $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$. a) CuO_5 -Pyramiden um Cu (schraffiert) und planare Polygone am Anfang und in der Mitte der Elementarzelle. $\oplus = Ba^{2+}$, $\ominus = Ca^{2+}/Tl^{3+}$, $O = O^{2-}$. b) TiO_6 -Okttaederdoppelschichten, schraffiert. Die Pfeile markieren eine nur zu 25% besetzte Sauerstoffpunktllage, die mit idealisierten Parametern gezeichnet ist (siehe Text). Symbole wie bei a). c) Koordinationspolyeder um Ca/Tl. Symbole wie bei a).

punkt plazieren. 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 TiO_6 -Polyeder, jedoch ohne Auslenkung aus der a/b -Ebene.

Die Struktur der Verbindung $Ba_8In_6O_{17}$, die mit dem thalliumreichen Supraleiter $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kristallchemisch verwandt ist, haben wir soeben aufgeklärt^[296]. Diese Struktur ist in den Abbildungen 16a und 16b wiedergegeben und kann mit der des Supraleiters $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (Abb. 15a) verglichen werden. Das Interessante am Aufbau von $Ba_8In_6O_{17}$ ist die Zugehörigkeit zur Familie der K_2NiF_4 - und $Sr_3Ti_2O_7$ -Strukturen. Wird letztere um eine Oktaederschicht erweitert, ergibt sich der $Sr_4Ti_3O_{10}$ -Typ^[201]. Dieser ist für Vergleichszwecke in Abbildung 16c aufgeführt. Beim Ersatz von Ti^{4+} durch In^{3+} und von Sr^{2+} durch Ba^{2+} in zwei Formeleinheiten $Sr_4Ti_3O_{10}$ gelangt man zur Summenformel $Ba_8In_6O_{17}$. In jeder der durch einen Pfeil markierten Oktaederbasisflächen des $Sr_4Ti_3O_{10}$ -Typs fehlt pro Elementarzelle $\frac{1}{2} O^{2-}$, so daß in $Ba_8In_6O_{17}$ im Mikrobereich je Oktaederschicht und je Elementarzelle jeweils zwei InO_5 -Pyramiden auftreten. Wichtiges Merkmal dieser 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 Oktaederschichten vorkommenden InO_5 -Pyramiden nicht eingezeichnet, sondern es ist die hypothetische Formel " $Ba_8In_6O_{20}$ " mit idealisierter Besetzung mit Sauerstoff zugrunde gelegt worden. Deutlich ist zu erkennen, daß das mittlere Oktaeder in $Ba_8In_6O_{17}$ beidseitig gestreckt ist; dies ist neu in der Indiumchemie. Die an die mittlere Oktaederschicht angrenzenden äußeren Oktaeder sind gestreckt und gestaucht, ähnlich wie die FeO_5Cl -Oktaeder in $Sr_3Fe_2O_5Cl_2$ ^[236] (vgl. Abb. 9b). Der Schritt zum thalliumreichen Supraleiter $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (vgl.

Abb. 15a) zeigt, daß der gesamte Cu/O-Bereich z. B. in der Mitte der Elementarzelle aus Dreierschichten eckenverknüpfter Oktaeder (Perowskitblöcke) wie in $Sr_4Ti_3O_{10}$ (Abb. 16c) entstanden sein kann. Wird der mittleren Okta-

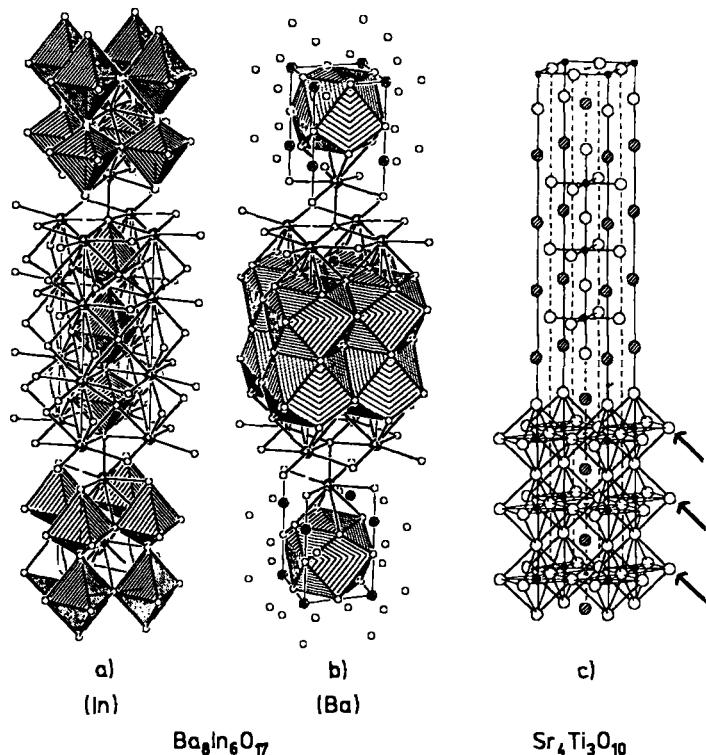


Abb. 16. Zusammenhang des $Sr_4Ti_3O_{10}$ -Typs mit $Ba_8In_6O_{17}$ und dem Supraleiter $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$. a.) InO_6 -Polyeder in $Ba_8In_6O_{17}$. Die gezeichneten Oktaeder treten nur partiell auf (siehe Text). b.) Koordination von Ba^{2+} in $Ba_8In_6O_{17}$ unter der Annahme voll besetzter Sauerstoffpunktllagen. c.) Der $Sr_4Ti_3O_{10}$ -Typ, unvollständige Elementarzelle. Die Pfeile markieren die O^{2-} -Schichten, wo in $Ba_8In_6O_{17}$ ein Sauerstoffdefizit auftritt. $\oplus = Sr^{2+}$, $\bullet = Ti^{4+}$, $O = O^{2-}$.

ederschicht im $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -Typ der Spitze/Fuß-Sauerstoff entzogen, so entsteht eine planare MO_4 -Koordination mit zwei angrenzenden Pyramidenenschichten. 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 Pyramiden spitzen der äußeren Oktaederschichten nicht eine Kette aus planaren CuO_4 -Polygonen, sondern eine Doppeloktaederschicht aus 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 Cu^{2+} anstelle von 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 Sr_2TiO_4 ^[201] (K_2NiF_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 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ^[297] und deren Fortentwicklung (z. B.^[298]) noch die Substitutionsprodukte der Bismut-Supraleiter (z. B.^[299, 300]) 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^[300] beschrieben wurden. Aus kristallchemischer Sicht interessant sind $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{ACu}_3\text{O}_{8+x}$ ($\text{A} = \text{Ln}, \text{Ca}, \text{Ln} + \text{Sr}$) und die hier vorzustellende Phase $\text{Pb}_2\text{Sr}_{2.24}\text{Nd}_{0.76}\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ ^[301], deren T_c etwa

bisher gezeichnete CuO_5 -Koordinationspolyeder um die ebenfalls pyramidalen PbO_5 -Polyeder. Man beachte, daß die CuO_5 - und die PbO_5 -Polyeder zwar eine gemeinsame Pyramiden spitze haben, die Grundflächen der beiden Polyederarten jedoch gegeneinander um 45° gedreht sind. Durch diese Drehung ändert sich die Vernetzung zwischen den 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 Cu^{2+} typische Zweierkoordination verbindet die Basisflächen der PbO_5 -Pyramiden entlang der c -Achse. Sr^{2+} allein besetzt dann als das größte vorhandene Ion die Lücken zwischen den CuO_5 - und 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 HT_c-Su-

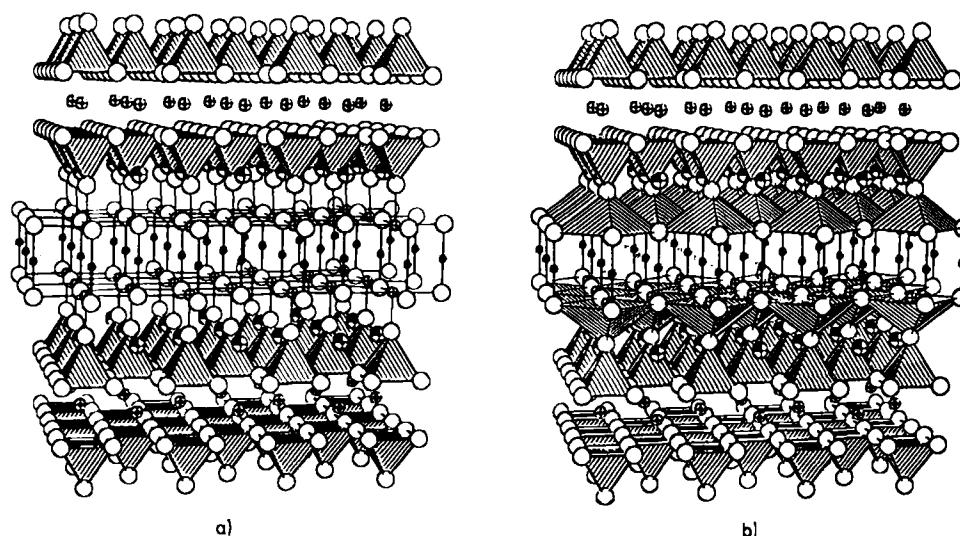


Abb. 17. Koordinationspolyeder in $\text{Pb}_2\text{Sr}_{2.24}\text{Nd}_{0.76}\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$. a) Tetragonale Pyramiden um Cu^{2+} schraffiert. $\bigcirc = \text{Sr}^{2+}$, $\square = \text{Cu}^{2+}/\text{Nd}^{3+}$; $\bullet = \text{Cu}^{2+}$; $\circ = \text{O}^{2-}$. b) CuO_5 -Pyramiden, verknüpft mit PbO_5 -Pyramiden, beide schraffiert. Die O-Cu²⁺-O-Hanteln zwischen den PbO_5 -Pyramidenflächen sind hervorgehoben. Symbole wie bei a).

bei 68 K liegt. Abbildung 17a hebt durch Schraffur die tetragonalen Pyramiden um Kupfer hervor. Auch dieser Supraleiter fügt sich in das generell zu beobachtende Konzept der zweidimensional verknüpften CuO_5 -Polyeder ein. Wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ oder z. B. $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ stehen sich die Pyramidenflächen als gekappte Oktaeder spiegelbildlich gegenüber. Alle 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 17b ergänzt die

Supraleiter zulassen. Es handelt sich in der Regel um Oxocuprate, gelegentlich aber auch um Oxoplatinate, da sich das Gefäßmaterial Platin am Reaktionsgeschehen beteiligt hat. 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, $\text{Ba}-$

CuY_2O_5 ^[302, 303], wiederentdeckt^[107, 304] wurde. Auch die Kristallstruktur von BaCuY_2O_5 wurde erneut verfeinert^[305]. Der ihr zugrunde liegende $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ -Typ, ausgezeichnet durch isolierte tetragonale CuO_5 -Pyramiden, wird über einen weiten Bereich der Lanthanoide gebildet^[304, 306, 307]. Interessant ist, daß auch Ni^{2+} , welches im eigenständigen $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Typ stets oktaedrisch koordiniert ist, mit den kleinsten Lanthanoid-Ionen Yb^{3+} und Lu^{3+} ebenfalls im $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ -Typ^[307–309] kristallisiert. Anders als bei den Kupferverbindungen ist Ni^{2+} in der tetragonalen NiO_5 -Pyramide von fünf gleich weit entfernten O^{2-} -Ionen umgeben.

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

Eine überraschende Entdeckung war die Verbindung $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ ^[308]. Die tiefgraue Substanz ist offenbar eine Zwischenphase bei Feststoffreaktionen zwischen SrCO_3 und CuO unter Bildung der bekannten Verbindung Sr_2CuO_3 ^[94]. Abbildung 4 zeigt für Sr_2CuO_3 , welches eine Variante des K_2NiF_4 -Typs ist, den charakteristischen Aufbau mit isolierten eindimensional-unendlichen eckenverknüpften Ketten aus planaren Polygonen. Wie aus Abbildung 18 hervorgeht,

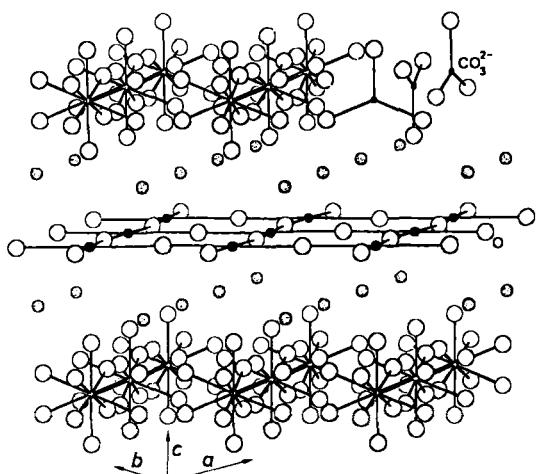


Abb. 18. Koordinationspolyeder in $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ [308]. Die planaren Netze aus CuO_4 -Quadraten und die Orientierung der CO_3^{2-} -Gruppen sind hervorgehoben. $\circ = \text{Sr}^{2+}$, $\bullet = \text{Cu}^{2+}$, $\square = \text{O}^{2-}$.

ist Cu^{2+} in $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ ebenfalls quadratisch-planar koordiniert. Unter Eckenverknüpfung entstehen zweidimensional-unendliche $[\text{CuO}_4]^{2-}$ -Schichten, die mit Sr^{2+} -Ionen, die unterhalb und oberhalb dieser Schichten liegen, $[\text{Sr}_2\text{CuO}_2]^{2+}$ -Blöcke bilden. Diese Blöcke wiederum werden durch CO_3^{2-} -Gruppen verbunden. Abbildung 18 ist weiter zu entnehmen, daß die Carbonatgruppen Orientierungsfehlordnungen in Bezug auf vier äquivalente Orientierungen in [110]-Ebenen aufweisen.

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

Diese kürzlich untersuchten Kristallstrukturen^[310, 311] enthalten 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 $[\text{CuO}_{2-\delta}]^{2-}$ zusammensetzen. Abbildung 19 zeigt rechts und links $[\text{Cu}_2\text{O}_3\square]$ -Netze; das schwarze Quadrat

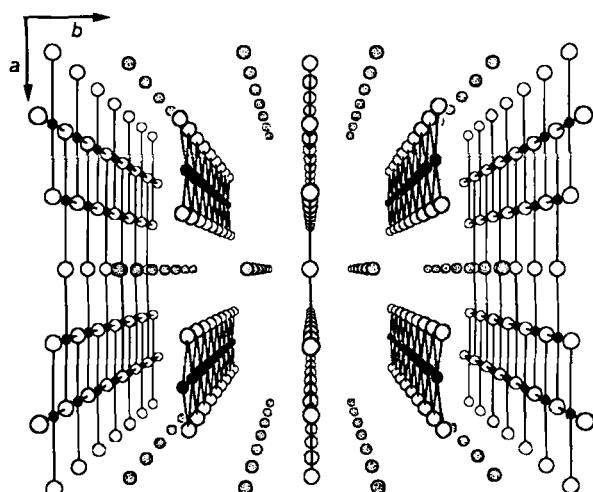


Abb. 19. Perspektivische Darstellung der Struktur von $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38-\delta}$. $\circ = \text{M}^{2+}$, $\bullet = \text{Cu}^{2+}$, $\square = \text{O}^{2-}$.

kennzeichnet Defekte. Im Inneren dieses Gerüsts sind vier isolierte Ketten von eckenverknüpften $\text{CuO}_{4-\delta}$ -Polyedern angeordnet, die gegeneinander phasenverschoben sind. Die Art der Phasenverschiebung bestimmt die Unterschiede zwischen $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38-\delta}$ und $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{39}$. Eine kürzlich erschienene Arbeit^[312] stimmt mit den bisherigen Befunden gut überein bis auf signifikante Unterschiede in der Stöchiometrie. Bei idealer Besetzung aller O^{2-} -Positionen ergibt sich die Formel $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Es wird nachgewiesen^[312], 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^[313] und auf ihre metallische Leitfähigkeit hin untersucht^[314]. 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-

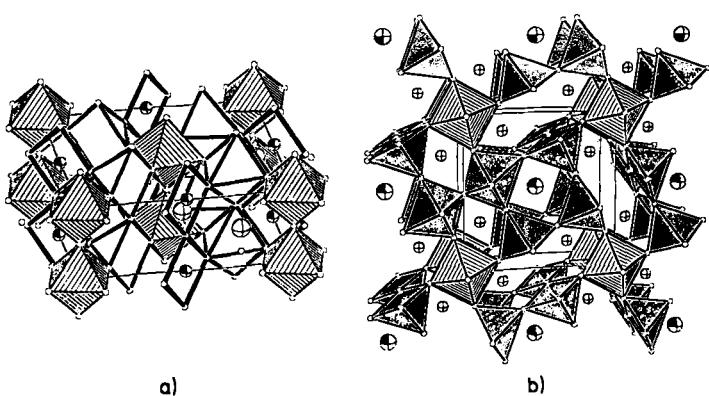


Abb. 20. a) Cu/O-Polyeder in $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-x/2}$. Die Oktaeder um Cu^{2+} sind schraffiert, die planaren CuO_4 -Vierecke durch dicke Striche hervorgehoben. CuO_6 -Pyramiden in offener Darstellung. $\oplus = \text{Cu}^{2+}$. b) Cu/O-Polyeder in $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+x}$. Die CuO6-Oktaeder sind schraffiert, die CuO6-Pyramiden sind grau bis schwarz.

Abständen. Eine zweite kristallographische Kupferlage, Cu_{II}, ist von O²⁻ planar koordiniert. Man erkennt an Abbildung 20a, daß auf den Flächenmitten der Elementarzelle, längs [001], aus CuO₄-Vierecken aufgebaute eindimensionale Ketten den Kristallverband durchziehen. Die dritte Lage, Cu_{III}, weist die auch bei den Supraleitern oft beobachtete tetragonal-pyramidal O²⁻-Umgebung auf. In Abbildung 20a sind die CuO₅-Polyeder durch dickere Linien hervorgehoben. Die Autoren^[313] weisen auf die Verwandtschaft zu La₄BaCu₅O_{13+x}^[315, 316] hin, wo ebenfalls CuO₅-Polyeder über Ecken mit CuO₆-Oktaedern zu einer Tunnelstruktur vernetzt sind. Zur Veranschaulichung des Aufbaus von La₄BaCu₅O_{13+x} sei auf Abbildung 20b verwiesen. Der markante Unterschied gegenüber La_{8-x}Sr_xCu₆O_{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 La_{6.4}Er_{1.6}-Cu₈O_{19.84} ist durch Verfeinerung der Besetzungs faktoren nicht möglich. Es wird angenommen, daß alle Punktlagen des Anionenteilgitters gleichmäßig am Sauerstoffunderschuss beteiligt sind. Für weitere Einzelheiten sei auf die Originalarbeiten^[313, 315] verwiesen.

7.1.4. M₁₀Cu₁₇O₂₉

Eine interessante neue Phase der Zusammensetzung Bi_{0.31}Ca_{5.64}Er_{4.05}Cu₁₇O₂₉ wurde bei der Darstellung der Bismut-Supraleiter in Form gut ausgebildeter prismatischer Einkristalle erhalten^[317]. Es handelt sich im wesentlichen um einen mit Bi dotierten Mischkristall M₁₀Cu₁₇O₂₉ mit M = Erdalkalimetallen. Der Aufbau dieser Substanz ist bezüglich der Cu/O-Koordination in Abbildung 21 wiedergegeben. Man erkennt planar koordiniertes Kupfer, zum Bei-

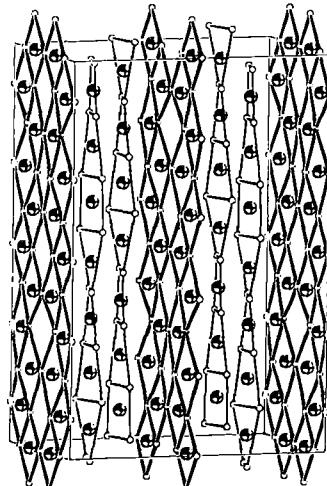


Abb. 21. Cu/O-Koordination in M₁₀Cu₁₇O₂₉ am Beispiel von Bi_{0.31}Ca_{5.64}Er_{4.05}Cu₁₇O₂₉. ⊙ = Cu, o = O²⁻ (siehe Text).

spiel in isolierten eindimensionalen Ketten kantenverknüpfter CuO₄-Vierecke. Solche Baueinheiten treten auch in Alkalimetallocupraten^[318-320] und in Verbindungen der Zusammensetzung M₁₄Cu₂₄O_{38-δ} (M = Erdalkalimetalle)^[310-312] (vgl. Abb. 19) auf. Die Besonderheit dieser Ketten gegenüber den bisher bekannten Oxocupraten ist eine Torsion innerhalb der quadratischen CuO₄-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 CaCu₂O₃^[321] identisch. Somit ist es zweckmäßig, die Formel M₁₀Cu₁₇O₂₉ nach kristallchemischen Gesichtspunkten in der folgenden Weise aufzuschlüsseln: M₁₀[(CuO₂)₇][(Cu₂O₃)₅]. Die großen M-Teilchen besetzen in der Kristallstruktur die Lücken über den in Abbildung 21 offen gezeichneten deformierten Sauerstoffvierecken.

7.2. Oxocuprate-platinat und Oxoplatinat als Supraleiter-Nebenprodukte

Supraleitende Phasen nehmen bei ihrer Darstellung in Korundgefäßen leicht Al³⁺ auf, welches in der Regel die supraleitenden Eigenschaften verschlechtert. Ein Ausweg sind dann andere Tiegelmaterialien, 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, La_{1.5}Er_{0.5}(Cu_{0.75}Pt_{0.25})O₄^[83], wurde bereits in Abschnitt 2 erwähnt; sie ist hier uninteressant, da sie im gut bekannten K₂NiF₄-Typ kristallisiert.

7.2.1. Ba₂Y₂CuPtO₈ und Ba₂Er₂Cu_{1+x}Pt_{1-x}O₈

Beide Substanzen haben den gleichen Aufbau und wurden fast zur gleichen Zeit untersucht^[322, 323]. In Ergänzung zur Zeichnung der Struktur von Ba₂Y₂CuPtO₈ (siehe^[322]) wird hier in Abbildung 22 die Platin- und Kupferkoordination in anderer Blickrichtung graphisch dargestellt. Pt⁴⁺ ist okta-

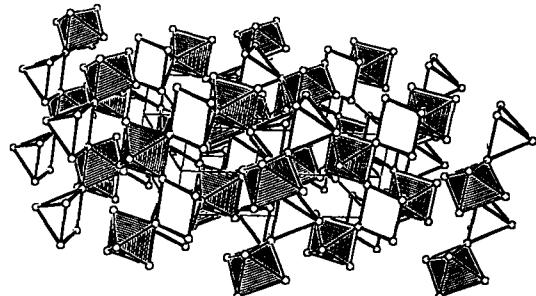


Abb. 22. Cu/O- und Pt/O-Koordination in Ba₂Y₂CuPtO₈ und Ba₂Er₂Cu_{1+x}Pt_{1-x}O₈. Oktaeder (schraffiert) um Pt⁴⁺, tetragonale Pyramiden (offen) um Cu²⁺.

edrisch von O²⁻ koordiniert; die Oktaeder sind durch Schraffur hervorgehoben. Dies ist eine für Pt⁴⁺ übliche Koordinationssphäre. Cu²⁺ ist wieder tetragonal-pyramidal von O²⁻ umgeben, wobei auch in dieser Substanz die Pyramide um 6% gestreckt ist. Cu²⁺ liegt praktisch in der Grundfläche dieser tetragonalen Pyramiden. PtO₆-Oktaeder und CuO₅-Pyramiden sind an den Oktaederecken cis-verknüpft und bilden in Richtung der b-Achse Doppelketten. In der Literatur^[322] wird auf die Verwandtschaft zu KPbCr₂F₉ verwiesen.

7.2.2. Ba₃Ln₂PtCu₂O₁₀ (Ln = Y, Ho)

In Kontakt mit den Wänden eines Platintiegels entstanden aus Y₂O₃, BaCO₃ und CuO (0.5:2:3) an Luft bei etwa 600–700 °C metallisch glänzende Einkristalle, die im Durchlicht

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

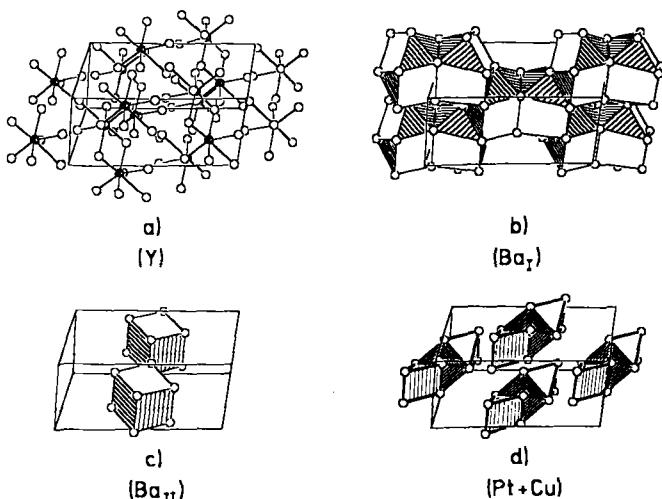


Abb. 23. Einzelpolyederdarstellung für $\text{Ba}_x\text{Ln}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$. a) Polyeder um $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$. b), c) Polyeder um Ba^{2+} . d) Oktaeder (eng schraffiert) um Pt^{4+} , tetragonale Pyramiden (offen und weit schraffiert) um Cu^{2+} .

Es sind überdachte trigonale Prismen um Y^{3+} , eine zwölffache Koordination um Ba_1 , Würfel um Ba_{11} und PtO_6 -Oktaeder mit CuO_5 -Pyramiden in der Reihenfolge der Abbildungen 23 a – d. Die Ecken der Elementarzelle (Abb. 23c) enthalten wiederum Ba_{11} in würfelförmiger Koordination, was hier nicht eingezeichnet wurde. Die Überlagerung aller Teilbilder führt zur Gesamtstruktur. Hier liegt das Gewicht der Betrachtung auf den CuO_5 -Polyedern, die über Kanten mit den 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ war beobachtet worden, daß bei 1000°C innerhalb von 48 h beträchtliche Mengen des Platin-Tiegelmaterials mitreagiert hatten^[325]. Das Auffällige am Aufbau der neuen Substanz, $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Y}_3\text{O}_{17.5}$, ist der Befund, daß Pt^{2+} und 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 Pt^{2+} ^[326]. Abbildung 24 (vgl.^[327]) zeigt die charakteristischen Koordinationspolyeder um Y^{3+} , Pt^{4+} und Pt^{2+} . Die isolierten PtO_4 -Quadrate befinden sich auf den Flächenmitteln der kubischen Elementarzelle. Die Ecken der Elementarzelle sind mit Pt^{4+}O_6 -Oktaedern besetzt, und die Kantenmitten nehmen die YO_6 -Oktaeder auf.

$\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Y}_3\text{O}_{17.5}$ könnte den Perowskiten zugeordnet werden, wenn Pt^{2+} ebenfalls oktaedrisch koordiniert und die Mitte der Elementarzelle nicht leer, sondern mit Ba^{2+} besetzt wäre. Da 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

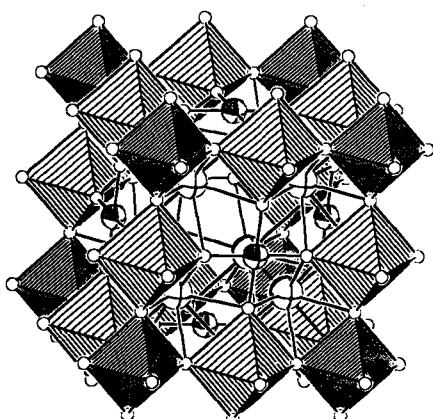


Abb. 24. Koordinationspolyeder in $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Y}_3\text{O}_{17.5}$. Oktaeder (schräffiert) um Y^{3+} ; Oktaeder (grau) um Pt^{4+} ; $\oplus = \text{Ba}^{2+}$, $\ominus = \text{Pt}^{2+}$, $\text{O} = \text{O}^{2-}$.

im wesentlichen durch die planare Koordination von 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-pyramidalen (C.N. = 4 + 1) oder gestreckt-oktaedrische (C.N. = 4 + 2) Koordination von 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 Cu^{2+} in einem neuen Licht. Bisher haben wir die Auffassung vertreten, daß Cu^{2+} in Oxocupraten planar koordiniert ist, wenn es selbst als Bestandteil des anionischen Teilgitters auftritt^[11]. 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 O^{2-} koordiniert wird. In allen Beispielen mit pyramidaler Koordination sind die Abstände von Cu^{2+} zur Pyramiden spitze 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 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 Cu^{2+} mit d^9 -Konfiguration, sondern es hat den Anschein, daß bisher nicht erkannte kleinste Anteile von Cu^{3+} (d^8 -Konfiguration) ganz allgemein in Oxocupraten die planare Sauerstoffumgebung induzieren. Die Erforschung der HT_C-Supraleiter zeigte auch, daß Cu^{2+} nie allein auftritt, sondern gemeinsam mit Cu^{3+} (und 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 beflogen. 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_c-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_c-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^[328, 326] 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. Raccah, *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. B* 35 (1980) 389.
- [6] H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* 34 (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. B* 27 (1972) 888.
- [10] U. Lehmann, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 480 (1980) 59.
- [11] J. B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pauchard, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* 8 (1973) 325.
- [12] J. L. Souheyroux, 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. Souheyroux, G. Le Flem, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* 38 (1981) 34.
- [15] J. C. Joubert, A. Collomb, D. Elmalem, G. Le Flem, A. Daoudi, G. Olivier, *J. Solid State Chem.* 2 (1970) 343.
- [16] J. C. Bouloux, J. L. Souheyroux, 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. Ramesh, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 383.
- [20] G. Le Flem, *C. R. Séances 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. Lukashevics, *Roczn. Chem.* 33 (1959) 239.
- [28] R. Weiss, R. Faivre, C. R. Hebd. Séances 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. Séances 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. TID-22-207 Paper E* (1965); *Chem. Abstr.* 65 (1966) 6697f.
- [34] V. F. Savshenko, 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. Kniepniemi, *Diplomarbeit*, Universität Kiel 1987.
- [37] O. Harneit, *Diplomarbeit*, Universität Kiel 1988.
- [38] R. Saez Puche, M. Norton, T. R. White, W. S. Glausinger, *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. Feiner, *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. Umariji, 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. Sampathkumar, R. Nagarajan, *Solid State Commun.* 63 (1987) 1003.
- [54] E. Osquigui, R. Decca, G. Nieva, L. Civale, F. de la Cruz, *Solid State Commun.* 65 (1988) 491.
- [55] G. Chiadelli, G. Campari-Viganò, V. Massarotti, G. Flor, *Z. Naturforsch. A* 44 (1989) 26.
- [56] L. Miháti, 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. Jorgenson, K. Zhang, *Phys. Rev. B* 35 (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. Jorgenson, 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. B* 36 (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. Kiennel, W. Wischert, S. Kemmler-Sack, H. Kneisel, B. Elschner, *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. Weijns, J. C. Fuggic, *Z. Phys. B Condens. Matter* **67** (1987) 9.
- [69] L. F. Mattheis, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1028.
- [70] M.-H. Wangho, 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. Gutfrund, 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. Gcisler, 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. Labordc, 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. Daeumling, 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. Choisnel, J. M. Bassat, H. Pilliere, P. Odier, *Solid State Commun.* **66** (1988) 1245.
- [103] Z. L. Ming, G. Demazeau, M. Pouchard, J. M. Dance, P. Hagemuller, *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. Gao, 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. Bruynseraeed, 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. Mihaly, *Solid State Commun.* **63** (1987) 991.
- [114] D. W. Murphy, S. Sunshine, R. B. Van Dover, R. J. Cava, B. Batlogg, S. M. Zahnak, *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. Harci, *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. Nazzal, 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-Friaz, 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-ru, 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-q, 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 Beck, 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. Nørlund 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. Grcaves, *Solid State Commun.* **68** (1988) 765.
- [139] R. F. Jardin, S. Gama, O. F. de Lima, S. Zacarelli, *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. Fericy, 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. Menovsky, *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. J. 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. Torrardi, E. M. McCarron, P. E. Bierstedt, A. W. Sleight, D. E. Cox, *Solid State Commun.* **64** (1987) 497.
- [151] P. Strobel, J. J. 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. Devuane, 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. Schollhorn, *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. Eischner, *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, Hj. 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. Montereau, 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. Plies, R. Gruehn, *Naturwissenschaften* **75** (1988) 194.
- [178] J. Y. Henry, P. Burlet, A. Bourret, G. Rouit, 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. Hoydoo, 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 Schnerring, *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. Jorgenson, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, J. D. Grace, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 57.
- [188] J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J. L. Soubeiryroux, 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. Seyneca, H. Rajagopal, L. Ganapathi, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **76** (1988) 235.
- [191] O. K. Antson, P. E. Hiiismäki, 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. Vigner, *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. Sulkowski, M. Wolczyz, 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. Waszcza, 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. Riddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr. B* **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, Hj. Mattausch, W. Bauhofer, A. Simon, F. Garcia-Alvarado, E. Moran, M. Vallet, J. M. Gonzales-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, Hj. Mattausch, W. Bauhofer, A. Simon, *Solid State Commun.* **63** (1987) 843.
- [220] M. Cardona, L. Genzel, R. Liu, A. Wittlin, Hj. 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. Erauw, X. Gonze, J.-P. Issi, A. Jonas, M. Kinany-Alaoui, M. Lambrecht, J.-P. Michenaud, J.-P. Minet, L. Piriaux, *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. Ehrenkaufer, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1441.
- [233] H. H. Wang, A. M. Kini, H.-C. J. Kao, E. H. Appelman, A. R. Thompson, R. E. Botto, K. D. Carlson, J. M. Williams, M. Y. Chen, J. A. Schlueter, B. D. Gates, S. L. Hallenbeck, A. M. Despotes, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 85.
- [234] J. Karpinski, C. Beeli, E. Kaldas, A. Wisard, E. Jilek, *Physica C (Amsterdam)* **153** *1* (1988) 830.
- [235] P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, E. Kaldas, *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. Fukotomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L 209.
- [239] J.-P. Locquet, J. Vanacken, M. d'Halle, C. Van Haesendonck, Y. Bruynsema, 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. Nazzal, *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. A* 43 (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. Dumming, C. Zuyao, Q. Vitai, Z. Qirui, *Solid State Commun.* 67 (1988) 101.
- [249] J. M. Taraseon, W. R. McKinnon, P. Barboux, 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. Hadidiacos, 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. B* 2 (1988) 543.
- [258] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippin, 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. Kiemel, 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 Schnerring, 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. Zahng, G. C. Che, J. K. Liang, X. R. Chen, Q. S. Yang, D. N. Zheng, J. H. Wang, J. Q. Huang, S. L. Iia, 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. C* 44 (1988) 11.
- [275] Z. Z. Sheng, W. Kichl, 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. B* 37 (1988) 9742.
- [277] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, 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. Lquan, 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. B* 38 (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. Flippin, 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. Gorham, 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. Flippin, 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. Mahreswaran, 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. Masc, *Phys. Status Solidi B* 145 (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. Yaozhong, C. Zhaojia, Z. Yuheng, *High Tc Update 2*, (1988) Nr. 24.
- [301] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajenski, 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. Fronczeck, *Acta Crystallogr. Sect. C* 44 (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 Schnerring, 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 Schnerring, *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. C* 44 (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. C* 44 (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.