

Darstellung und transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung von Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O-Supraleitern **

Von Jan-Henrik Müller, Martin Schwarz und Reginald Gruehn*

Proben keramischer Hochtemperatur-Supraleiter aus dem System Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O erfordern einen wesentlich größeren Aufwand bei Präparation und Charakterisierung als Proben aus dem System Y-Ba-Cu-O. Um sonst nicht zugängliche Informationen über die Realstruktur zu gewinnen, wurde die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie herangezogen.

Für die Synthese von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12-x}$ (Probe A, dargestellt aus den Oxiden) wurde die von Endo et al.^[1] publizierte Zusammensetzung gewählt (Nominalansatz $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CaCu}_{1.4}\text{O}_x$, $T_c(R=0) = 100 \text{ K}$). Die Phasenreinheit wurde röntgenographisch (Abb. 1 oben) und die Zusammensetzung elementaranalytisch überprüft. Messungen der magnetischen Suszeptibilität an stäbchenförmigen Proben ($2 \times 2 \times 10 \text{ mm}$) ergaben einen überwiegenden supraleitenden Volumenanteil (Abb. 1 unten). Darstellung und

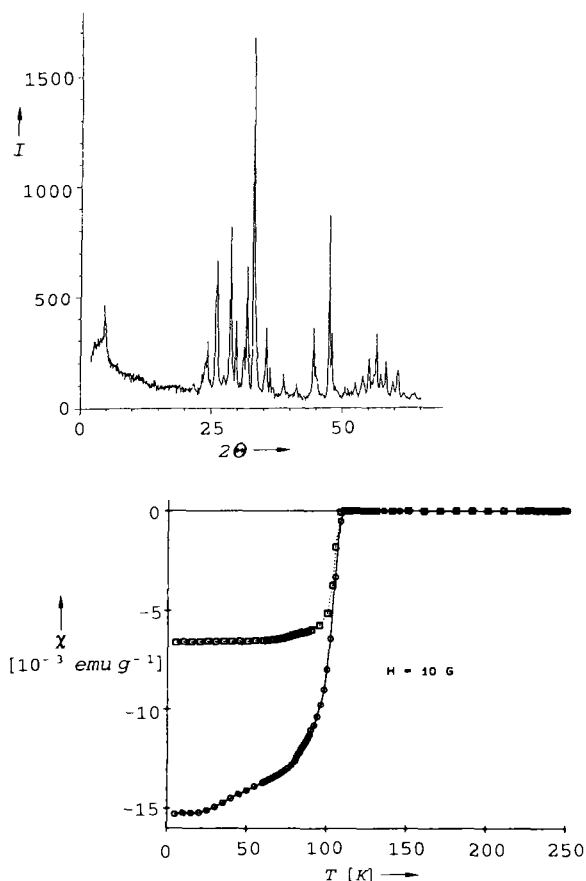


Abb. 1. Charakterisierung der Probe A. Oben Pulverdiffraktogramm; unten: SQUID-Suszeptometer-Messung, Abschirm-Kurve: —○—; Meissner-Kurve: —□— (SQUID-VTS-Suszeptometer der Firma SHE Corp.).

[*] Prof. Dr. R. Gruehn, J.-H. Müller
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen
Dr. M. Schwarz
Hoechst AG
W-6230 Frankfurt am Main 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

Charakterisierung der Proben B (Nominalansatz wie bei Probe A; $T_c(R=0) = 105 \text{ K}$) und D (Nominalansatz $\text{Bi}_{4.3}\text{Sr}_{3.5}\text{Ca}_{3.5}\text{Cu}_6\text{O}_x$; $T_c(R=0) = 95 \text{ K}$) erfolgten ähnlich wie bei Probe A. Probe C (Ansatz $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_x$; $T_c \approx 90 \text{ K}$ (midpoint)^[2]) wurde mit der Guinier-Methode röntgenographisch charakterisiert und besteht zum überwiegenden Teil aus der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$.

Probe A: *Elektronenmikroskopisch* ist bei einer Blickrichtung längs [110] (Durchstrahlungsaufnahme Abb. 2a; dazugehörige Elektronenbeugungsaufnahme Abb. 2b) der aufgrund anderer Untersuchungen^[3] zu erwartende Schichtaufbau deutlich zu erkennen. Die längs [001] versetzt (Abb. 2c) aufeinanderfolgenden Halbzellen (schwarz eingezeichnete Rechtecke) zeigen aber unterschiedliche Längen, die durch die jeweilige Anzahl (2 oder 3; Bildrand) der O-Cu-O-Schichten charakterisiert werden können. Die Kontrastverhältnisse ändern sich drastisch bei einer Variation des Defokus (Abb. 2d, e). Dabei scheinen die hellen, senkrecht

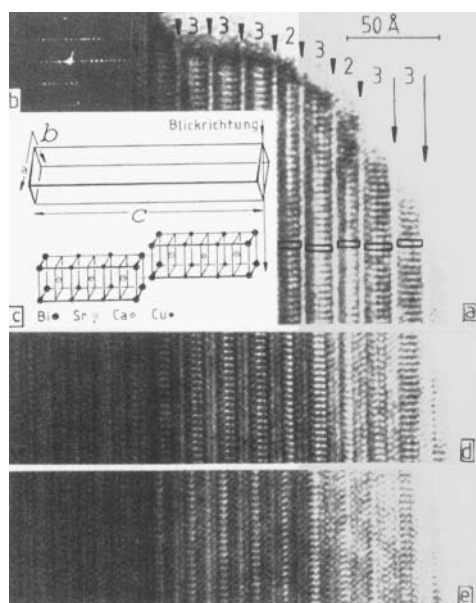


Abb. 2. Kristallbruchstück der Probe A; Blickrichtung längs [110]. a) Durchstrahlungsaufnahme mit eingezeichneten Halbzellen; b) dazugehörige Elektronenbeugungsaufnahme; c) Strukturmodell nach [5], mit je zwei Cu-„Schichten“; d) und e) Durchstrahlungsaufnahmen, jedoch gegenüber a) veränderte Kontrastverhältnisse bei anderem Defokus.

zur *c*-Richtung verlaufenden Linien aufzuspalten. Das Schichtmuster der Abbildung 2a ist in Abbildung 2e am wenigsten ausgeprägt, stattdessen sind feinere Details mit einer Punktauflösung von etwa 3 Å feststellbar. Die Abbildungen 2a, d und e demonstrieren die Problematik der Zuordnung von Strukturelementen (z. B. Halbzellen) oder stark streuenden Schweratomen (Bi) zu den elektronenmikroskopisch gewonnenen Kontrastaufnahmen: Wegen der Abhängigkeit der Kontrastverhältnisse vom Defokus ist eine eindeutige Zuordnung der Strukturdetails nicht immer möglich. Durchstrahlungsaufnahmen können aber zusammen mit der Elektronenbeugung wertvolle Informationen über die Symmetrie der Struktur liefern, wie auch durch Bildsimulationsrechnungen^[4] gezeigt werden konnte.

Eine Abfolge von Halbzellen mit je zwei, drei und vier O-Cu-O-Schichten in einem weiteren Bereich der Probe A (Abb. 3) läßt sich auch als Substitution von drei Dreischicht-Halbzellen auffassen ($3 + 3 + 3 \rightarrow 2 + 3 + 4$). Daran schließen sich weitere Halbzellen mit drei O-Cu-O-Schichten an.

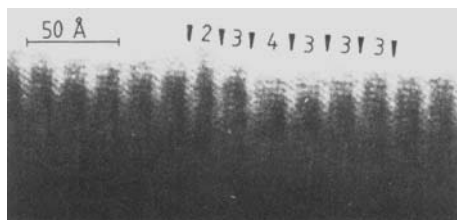


Abb. 3. Durchstrahlungsaufnahme längs [110] (weiteres Kristallbruchstück der Probe A).

Ein Kristallbruchstück der Probe **B** zeigt dagegen (Abb. 4) ausgedehnte Bereiche einer ungestörten Drei-Schicht-Struktur (drei O-Cu-O-Schichten pro Halbzelle); Defekte, wie sie in Abbildung 2 und 3 zu sehen sind, fehlen hier.

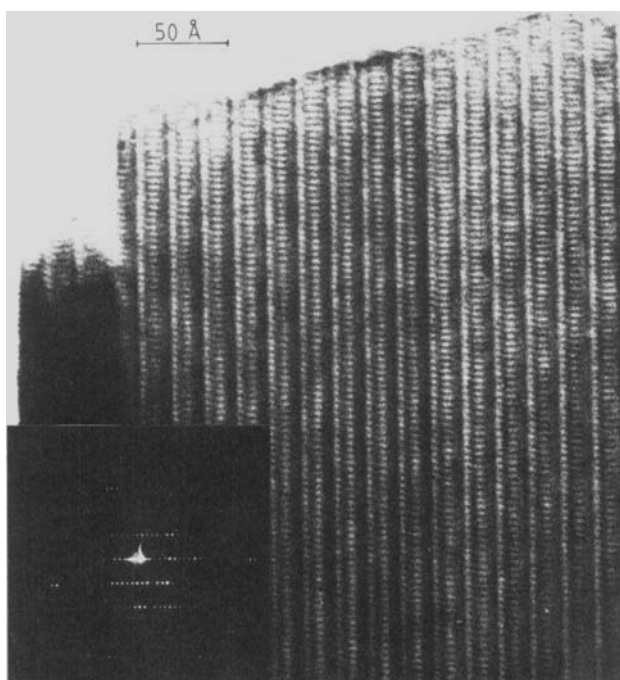


Abb. 4. Durchstrahlungs- und Elektronenbeugungsaufnahmen längs [110] (Probe B).

Bei einer Blickrichtung längs [100] zeigen Durchstrahlungs- und Beugungsaufnahme (Abb. 5a bzw. 5b) eine komplizierte Überstruktur (Probe C). Von den Supraleitern des Typs $(\text{BiO})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ ($n \geq 1$)^[3, 5-7] kennt man Überstrukturen^[8, 9] („Modulation“), die möglicherweise bedingt werden durch Unterschiede in der Besetzung und in der Lage von Sauerstoffpositionen, die den Bi-Schichten benachbart sind. Ein Einfluß auf die Positionen der Metallatome wird angenommen^[10]. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen sich noch nicht hinreichend auswerten, da z.B. die Reflexintensitäten von Elektronenbeugungsaufnahmen (Abb. 5b) nicht in Bezug zu Strukturparametern gesetzt werden können. Der Versuch einer vorläufigen Interpretation der modulierten Struktur ist in [10] wiedergegeben.

Eine hochaufgelöste Durchstrahlungsaufnahme von Probe **D** längs [001] (Abb. 6a) läßt aufgrund besonders geringer Probendicke eine periodische Änderung (Überstruktur mit $5b \approx 27 \text{ Å}$) der Kontrastverhältnisse in Richtung der b -Achse (horizontal im Bild, „Modulation“) erkennen. Nach jeweils fünf Elementarzellen ändert sich der Bildkontrast ge-

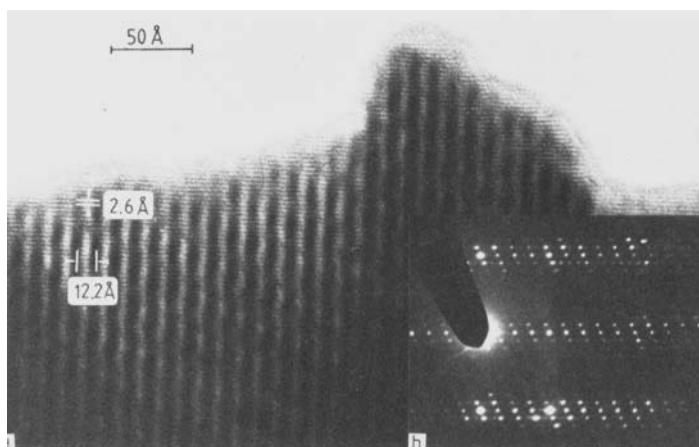


Abb. 5. Kristallbruchstück der Probe C; Blickrichtung längs [100]. a) Durchstrahlungsaufnahme; b) Elektronenbeugungsaufnahme.

ringförmig (Pfeile in Abb. 6a). Periodische Kontraständerungen sind auch vertikal zur b -Achse zu beobachten.

In der Elektronenbeugungsaufnahme (Abb. 6b) sind intensive Reflexe neben sehr schwachen vorhanden, die kreuzweise angeordnet erscheinen. In Abbildung 6c sind die Reflexe herausgezeichnet (unmittelbar benachbarte Reflexe in der Vertikalen wurden weggelassen), die das Muster der Überstruktur in Richtung b^* verdeutlichen. Das Muster (Abb. 6c) läßt sich durch Drehung in der Bildebene um 90° und Überlagerung mit dem ursprünglichen Diagramm erzeugen („verdrehter Zwilling“ in Abb. 6d). Dieser Defektyp, der sich von den Mikroverzerrungen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ^[11] deutlich unterscheidet, wurde häufiger beobachtet. Dies spricht dafür, daß sich *nicht* zwei oder mehrere Kristallplättchen (Blick senkrecht auf $\{110\}$) zufällig um 90° verdreht aufeinandergelegt haben.

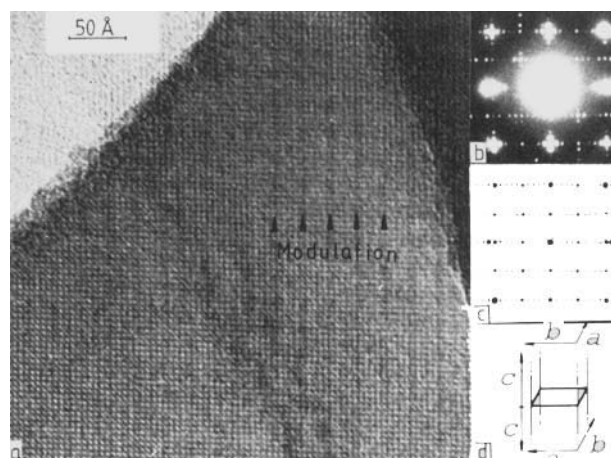


Abb. 6. Kristallbruchstück der Probe D; Blickrichtung längs [001]. a) Durchstrahlungsaufnahme; b) Elektronenbeugungsaufnahme; c) schematische Darstellung der Reflexe von Abbildung 6b (vgl. Text); d) schematische Zeichnung eines „verdrehten Zwillings“.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigt die komplizierte Realstruktur der Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O-Supraleiter. Ein Zusammenhang zwischen den beobachteten Baufehlern und der präparativen Vorgeschichte läßt sich aufgrund der vorliegenden Untersuchungen nicht sicher erkennen, da nur eine kleine Anzahl von „zufällig“ gefundenen Kristallbruchstücken betrachtet wurde. Beispielsweise enthielt Probe A, die röntgenographisch als „Drei-Schicht-Verbindung“

charakterisiert wurde, nach dem elektronenmikroskopischen Befund auch Kristallbruchstücke, die aus der „Ein-Schicht-“ und „Zwei-Schicht-Verbindung“ aufgebaut waren.

Experimentelles

Darstellung von Supraleitern aus dem System Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O: Zur Unterdrückung von Zersetzungsreaktionen wird Sr im geringen Überschuss eingesetzt und ein Teil des Bismuts durch Blei substituiert. Nach Vorreaktion des Reaktionsgemisches bei $T = 800^\circ\text{C}$ wird das Pulver zu einer Tablette gepreßt ($13\text{ mm} \times 3\text{ mm}$; Preßdruck $p = 50\text{ bar}$) und auf einer MgO-Rinne 80 h bei 846°C (Probe D: 870°C) gesintert. Anschließend wurde insgesamt sechsmal abwechselnd jeweils 3 h bei 600 und 846°C (D: 870°C) getempert, dann mit 100 K h^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt. Die leicht zerdrückten, mit Ethanol aufgeschlämmten Proben ließ man auf ein mit Lochfolie [12] überzogenes und mit Kohlenstoff bedampftes Cu-Netzchen absinken.

Elektronenmikroskopische Untersuchung: Die elektronenmikroskopische Untersuchung erfolgte mit einem Philips-EM-400-HMG (LaB₆-Kathode, 120 kV; Primärvergrößerung von 4.4×10^5). Mit Hilfe der Elektronenbeugung wurden geeignete Kristalle so einjustiert, daß eine ausgezeichnete kristallographische Richtung in der Durchstrahlungsrichtung lag. Die Kristallbruchstücke hatten vorwiegend die Form dünner Plättchen (Basisfläche $\{110\}$ [13]), so daß normalerweise nur die dazu senkrechte Blickrichtung $[001]$ eingestellt werden konnte. Schwieriger waren Aufnahmen mit der Blickrichtung längs einer Zelldiagonale zu gewinnen, und nur ausnahmsweise gelang die Beobachtung längs einer der kurzen Achsen.

Eingegangen am 23. Juli 1990 [Z 4086]

CAS-Registry-Nummern:

BiCaCuPbSr-Oxid, 116739-98-1; BiCaCuSr-Oxid, 114901-61-0.

- [1] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 27 (1988) L 1476, L 1891.
- [2] V. Plies, Gießen, persönliche Mitteilung.
- [3] H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 574.
- [4] R. Gruhn, J.-H. Müller, unveröffentlicht.
- [5] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalkrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Science* 239 (1988) 1015.
- [6] 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. B* 37 (1988) 9382.
- [7] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chevenas, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. L. Tholence, D. Tran Qui, *Physica C* 156 (1988) 189.
- [8] Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, M. A. Subramanian, A. W. Sleight, *Science* 241 (1988) 954.
- [9] Y. Le Page, W. R. McKinnon, J.-M. Tarascon, P. Barboux, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 6810.
- [10] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlhoff, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *Physica C* 156 (1988) 325.
- [11] J.-H. Müller, V. Plies, R. Gruhn: *Naturwissenschaften* 75 (1988) 196.
- [12] R. Gruhn, W. Martin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 505.
- [13] Zur Strukturbestimmung vgl. [3]: $(\text{BiO})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ ($n = 1$): $a = 5.392$, $b = 5.394$, $c = 24.537\text{ Å}$; ($n = 2$): $a = 5.395$, $b = 5.392$, $c = 30.628\text{ Å}$; ($n = 3$): $a = 5.407$, $b = 5.411$, $c = 37.054\text{ Å}$.

Aufbau metallstabilisierter, vierfach überbrückter Cyclobutadienophane**

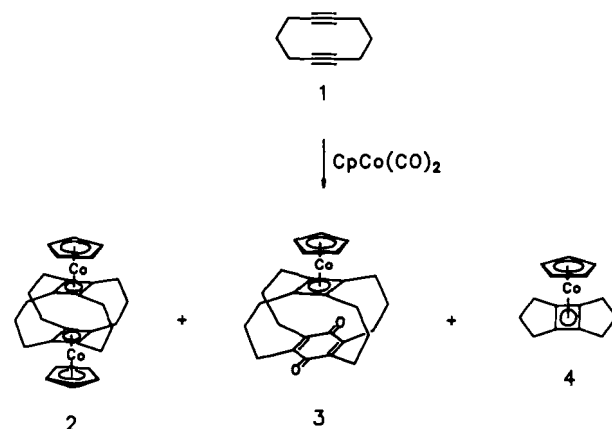
Von Rolf Gleiter* und Volker Schehlmann

Die metallinduzierte $[2+2]$ - und $[2+2+2]$ -Cycloaddition von zwei bzw. drei Dreifachbindungen ist eine der bekannte-

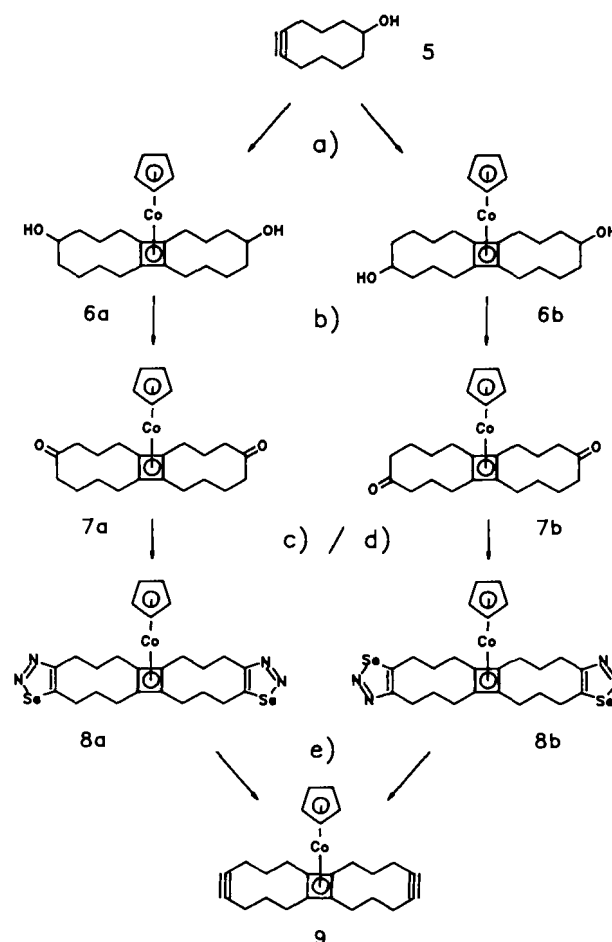
[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. V. Schehlmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 247), der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) gefördert.

sten Methoden, um metallstabilisierte Cyclobutadiene^[1], Arene^[2] oder auch 6 π -Heterocyclen^[3] darzustellen. Verwendet man α,ω -Diene, kann man zu bicyclischen aromatischen Verbindungen gelangen^[2]. Setzt man dagegen carbocyclische Diene mit $[\text{CpCoL}_2]$ um, erhält man tricyclische Cyclobutadien-Komplexe oder ein vierfach überbrücktes Cyclophan des Cyclobutadiens, das auf jeder Seite durch ein CpCo-Fragment stabilisiert ist; so entsteht z. B. aus 1,6-Cyclodecadiin 1 neben 3 und 4 das Superphan 2 als Hauptpro-



dukt^[4, 5a]. Bislang ist es noch nicht gelungen, ein analoges Superphan zu isolieren, wenn andere Cycloalkadiene mittlerer Ringgröße mit $[\text{CpCo(CO)}_2]$ umgesetzt werden^[5b, 6]. Wir



Schema 1. a) $[\text{CpCo(cod)}]$, Decalin, $150-160^\circ\text{C}$, Hochverdünnung, 7 d; b) Oppenauer-Oxidation, Aceton/Toluol, Al(OiPr)_3 , 14 h Rückfluß; c) Semicarbazid $\cdot \text{HOAc}$, Ethanol, 45 min Rückfluß; d) SeO_2 , CH_3COOH , 4-5 h, $30-40^\circ\text{C}$; e) BuLi, THF, -40°C .