



**HAL**  
open science

## Mécanismes de la non-stœchiométrie dans les nouveaux supraconducteurs à haute T<sub>c</sub>

M. Hervieu, Christine Michel, Christine Martin, M. Huvé, G. van Tendeloo, A. Maignan, D. Pelloquin, F. Goutenoire, B. Raveau

► **To cite this version:**

M. Hervieu, Christine Michel, Christine Martin, M. Huvé, G. van Tendeloo, et al.. Mécanismes de la non-stœchiométrie dans les nouveaux supraconducteurs à haute T<sub>c</sub>. *Journal de Physique III*, 1994, 4 (11), pp.2057-2067. 10.1051/jp3:1994258 . jpa-00249242

**HAL Id: jpa-00249242**

**<https://hal.science/jpa-00249242v1>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification  
Physics Abstracts  
81.00 — 74.70

## Mécanismes de la non-stœchiométrie dans les nouveaux supraconducteurs à haute $T_c$

M. Hervieu, C. Michel, C. Martin, M. Huvé, G. Van Tendeloo (\*), A. Maignan, D. Pelloquin, F. Goutenoire et B. Raveau

Laboratoire CRISMAT, CNRS URA 1318, ISMRa, Université de Caen, Boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France

(Reçu le 3 février 1994, révisé le 25 mai 1994, accepté le 1<sup>er</sup> juin 1994)

**Résumé.** — Deux nouvelles familles de supraconducteurs ont récemment vu le jour : « les oxydes à base de mercure » et les « oxycarbonates ». Les caractéristiques essentielles des mécanismes structuraux ont été étudiées par microscopie électronique haute résolution. Les nombreux phénomènes ordre-désordre observés tant sur le réseau des cations que sur celui des anions sont exposés.

**Abstract.** — Two new families of high  $T_c$  superconductors have been recently discovered : « the mercury based oxides » and the « oxycarbonates ». The main characteristics of the structural mechanisms were studied by high resolution electron microscopy. This paper deals with the description of the numerous order-disorder phenomena which have been observed on the cation and anion networks.

### Introduction.

Depuis la révolution de 1986 dans les supraconducteurs, une abondante littérature est consacrée aux cuprates. La quête d'une température critique toujours plus haute et la compréhension des relations entre les propriétés physiques et la structure ont été bien sûr les moteurs de cette recherche. La synthèse de nouveaux matériaux n'est cependant pas triviale et, il y a un an encore, quatre grandes familles seulement avaient été isolées (Pb-Tl-Bi et terres rares). Très récemment deux nouvelles familles ont vu le jour, les « supraconducteurs au mercure » et les « oxycarbonates » ; elles résultent de deux mécanismes structuraux différents, rendus possibles par la grande flexibilité de la structure des cuprates en couches. Nous présentons ici les caractéristiques essentielles de ces deux mécanismes.

---

(\*) On leave from the University of Antwerp (RUCA) Groenenborgerlaan B-2020 Antwerpen, Belgium.

### Les supraconducteurs à base de mercure.

Le premier mécanisme peut être considéré comme « classique » dans la mesure où il est comparable à celui décrit pour les oxydes de thallium  $TlA_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+3}$ . Les structures de ces cuprates peuvent être décrites comme des intercroissances régulières de 2 couches de type NaCl et  $m$  couches de type pérovskite déficitaire. Après la découverte du nouveau supraconducteur  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  (1), le mercure est apparu comme un élément susceptible d'améliorer la supraconductivité dans les cuprates. Pour générer de nouveaux oxydes, il faut considérer que le mercure peut assurer la jonction entre des couches pyramidales ou octaédriques de cuivre par la formation de couches  $[HgO_\delta]_\infty$  où le mercure est en coordinence II ; de telles couches sont très déficitaires en oxygène mais peuvent cependant accepter de l'oxygène supplémentaire donnant ainsi accès au contrôle de la densité de porteurs. La grande souplesse des structures en couches des cuprates permet d'introduire d'autres cations à côté du mercure dans les couches intermédiaires, simultanément à l'excès d'oxygène. C'est ainsi que quatorze composés nouveaux ont été synthétisés et caractérisés (voir article de C. Michel *et al.*). Tous peuvent être décrits à l'aide des structures de base 1201, 1212 et 2212 dans lesquelles les couches intermédiaires de type  $[Hg_{1-x}A_xO_\delta]_\infty$  avec  $A = Pb, Bi, Pr, Cu, Sr$  sont entourées de deux couches  $[BaO]_\infty$  ou  $[SrO]_\infty$ .

La complexité des formulations pose bien sûr le problème de l'homogénéité de la répartition des cations au sein d'une couche et/ou d'une couche à l'autre. Des nombreuses observations que nous avons effectuées, certaines caractéristiques structurales de ces matériaux peuvent être dégagées.

- L'empilement des couches selon l'axe  $c$  est remarquablement régulier. Dans tous nos composés, très peu de défauts d'intercroissance ont été détectés. Ce comportement est en accord avec celui observé dans les autres cuprates supraconducteurs [2] où il a été montré que pour les faibles valeurs de  $m$  ( $m = 1, 2$ ) les variations de l'épaisseur des couches pérovskites est un défaut peu fréquent.

- Pour  $A = Pb, Bi$  et  $Cu$ , une distribution statistique des atomes de mercure et cations  $A$  est observée dans une maille de symétrie quadratique. La mise en évidence d'une distribution statistique ou ordonnée de deux types d'atomes peut être aisément détectée sur les images de microscopie électronique haute résolution (HREM) où les positions des atomes apparaissent comme des points noirs ou blancs selon la valeur de défocalisation ; une différence de contraste résulte alors de la différence du facteur de diffusion des atomes et de la variation dans l'environnement des oxygènes qui résulte de cette mise en ordre. Ainsi par exemple, sur les images [100] et [010] du composé  $Hg_{0,5}Bi_{0,5}Sr_{2-x}La_xCuO_{4+\delta}$  (Fig. 1) les atomes métalliques apparaissent comme des points noirs et la nature des différentes couches peut alors être identifiée ; au niveau de la couche  $[(Hg, Bi)O_\delta]$ , le contraste très régulier observé selon l'axe  $b$  atteste de la distribution statistique des atomes Hg et Bi.

- Pour  $A = Pr$  et  $Sr$ , une mise en ordre des atomes s'établit dans la couche intermédiaire, réduisant la symétrie de quadratique à orthorhombique, voire même monoclinique. Cette mise en ordre se traduit sur les images HREM, au niveau de la couche mixte Hg/Pr, par une alternance de points noirs très denses avec des points plus gris ; cette alternance conduit à une nouvelle périodicité  $a = 2a_p$ . Les images calculées montrent sans ambiguïté que ces surstructures résultent d'une mise en ordre des atomes de mercure et de praséodyme. Il apparaît ainsi que, au sein d'une couche (Hg, Pr), la mise en ordre est la même pour tous les composés : les atomes de Pr et de Hg alternent le long de l'axe  $a_p$ , détruisant ainsi la symétrie quadratique. Cette mise en ordre est présentée sur une image [010] du composé 1212 (Fig. 2) où les atomes lourds apparaissent comme des taches sombres.

Les trois nouveaux membres de la famille 1201, 1212 et 1222, présentent la même composition de la couche intermédiaire  $[Hg_{0,4}, Pr_{0,6}, O_\delta]_\infty$ . Dans le composé 1201, la

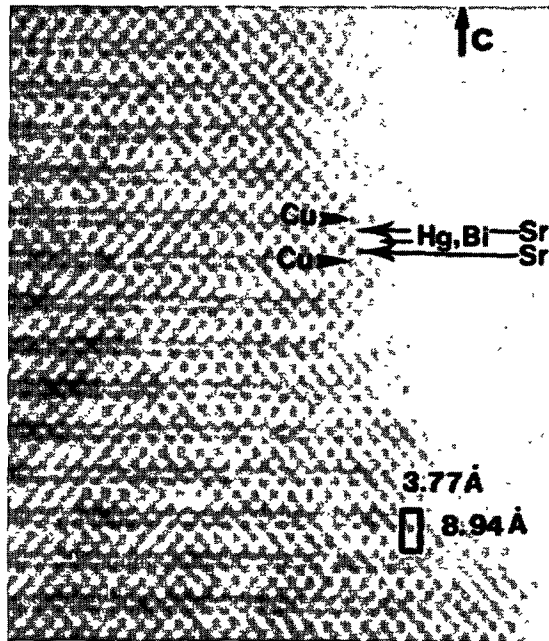


Fig. 1. — Image [100] de  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ .

[ [100] image of  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ . ]

surstructure  $O_1$  qui résulte de la mise en ordre peut être décrite par la nouvelle maille :  $a_1 = 2 a_p$ ,  $b_1 = a_p$  et  $c_1 = c_{1201}$ . Dans le composé 1212, deux nouvelles surstructures sont observées :  $O_1$  avec  $a_1 = 2 a_p$ ,  $b_1 = a_p$ , et  $c_1 = c_{1212}$  et  $O_{II}$  avec  $a_{II} = 2 a_p$ ,  $b_{II} = a_p$  et  $c_{II} \sim 2 c_{1212}$ . Dans le composé 1222, la mise en ordre est souvent à courte distance et le grand nombre de défauts de translation réduisent souvent la symétrie de la maille à triclinique [3]. En considérant les structures 1201-1212 ou 1222, la distance entre les plans  $(\text{Hg}, \text{Pr})\text{O}_8$  augmente et la corrélation entre ces plans diminue de telle sorte que la mise en ordre est de moins en moins parfaite ; ainsi, pour la structure 1222, la corrélation est pratiquement totalement perdue.

- Lorsque le rapport Hg/Pr s'éloigne de 1, comme dans la phase 2212 riche en mercure (Hg/Pr = 5), aucun phénomène de mise en ordre n'est détectable par microscopie électronique haute résolution.

Dans ces composés à base de mercure, la nature du cation associé au mercure et le rapport entre ces deux atomes apparaissent comme deux paramètres importants dans l'établissement des mises en ordre.

### Les oxycarbonates.

Le deuxième mécanisme est beaucoup plus original et peut être décrit par la substitution ordonnée de polyèdres de cuivre par des groupements carbonates ou de rangées  $[\text{CuO}_2]_\infty$  par des rangées  $[\text{CO}]_\infty$ .

### Les oxycarbonates de type 123.

La substitution partielle du cuivre a été observée dans des oxydes de type 123 où différents types de mise en ordre ont été caractérisés ; la description du mécanisme structural [4] a permis

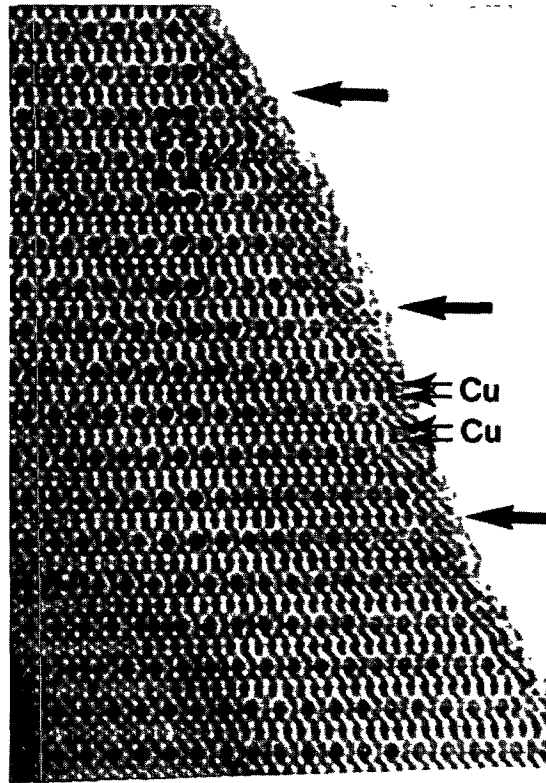


Fig. 2. — Image haute résolution [010] du composé  $\text{Hg}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ . La maille de type  $\text{O}_{11}$  est dessinée.

[[010] high resolution image of  $\text{Hg}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ .]

de proposer, pour ces nouveaux matériaux, une formulation générale du type  $(\text{Y}, \text{Ca})_n(\text{Ba}, \text{Sr})_{2n}\text{Cu}_{3n-1}\text{CO}_3\text{O}_{7n-3}$ . La substitution des groupements  $\text{CuO}_4$  par les groupements carbonates conduit, en général, à la formation d'oxydes non supraconducteurs ; le remplacement partiel de ces groupements  $\text{CO}_3$  par des groupements  $\text{NO}_3$  de même géométrie et de même taille mais au caractère plus oxydant a permis d'isoler un nouveau supraconducteur  $\text{YCaBa}_4\text{Cu}_5(\text{NO}_3)_{0.3}(\text{CO}_3)_{0.7}\text{O}_{11}$  avec une  $T_c$  de 82 K [5]. Une surstructure  $2 a_{123} \times b_{123} \times 2 c_{123}$  est bien établie au sein des cristaux (Fig. 3a).

Les images haute résolution correspondantes (Fig. 3b) et les simulations d'images montrent sans ambiguïté que pour certaines valeurs de la focalisation la position des groupements  $\text{CO}_3$  et/ou  $\text{NO}_3$  peut être nettement mise en évidence. Il apparaît que les groupements substituent un atome de cuivre  $\text{Cu}(1)$  sur deux dans les couches intermédiaires, alors que selon la direction  $\mathbf{a}$ , cette substitution est translaturée de  $a_p$  dans le motif « 123 » adjacent, conduisant au modèle structural proposé en figure 4a.

Les mécanismes de non-stœchiométrie dans ces phases sont essentiellement liés à la distribution des groupements carbonates et nitrates dans la matrice [6]. A teneur en carbone (ou azote) constante, de nombreux domaines orientés à  $90^\circ$  ont été caractérisés, qui résultent de la mise en ordre  $\text{Cu}/\text{C}$  (ou  $\text{N}$ ) selon l'une ou l'autre des directions équivalentes de la sous-maille quadratique. La taille des domaines varie de quelques angströms à plusieurs dizaines de nanomètres. Pour des teneurs locales en carbone (ou azote) variables, deux types de

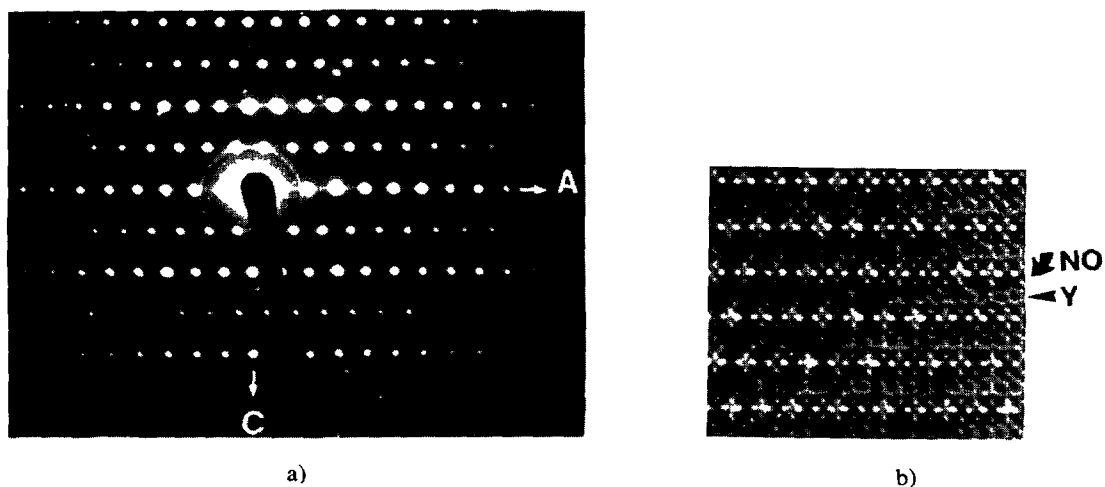


Fig. 3. — a) Cliché de diffraction électronique [010] de l'oxycarbonite. b) Image haute résolution [010].

[a) [010] electron diffraction pattern of the oxycarbonite. b) [010] high resolution image.]

phénomènes ont été caractérisés. Les premiers correspondent à une variation de la périodicité de la surstructure selon  $a$ ,  $a = n \times a_p$  avec  $n$  variant de 1 à 6 (Fig. 4b) ; ils se décrivent par la séquence de  $n = 1$  atome de cuivre et un atome C (ou N) selon cette direction. Le second type de phénomène, plus rare, correspond à une variation de l'empilement des couches selon  $c$  ; la périodicité de type 123 est perdue au profit d'une intercroissance des motifs 123 avec une structure de type  $(\text{Ba, Sr})_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$  (Fig. 4c).

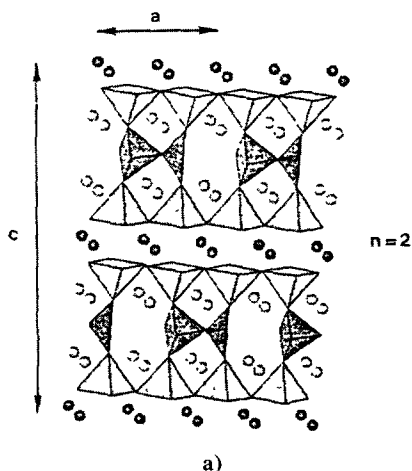


Fig. 4. — a) Modèle idéalisé de la structure de l'oxycarbonite  $n = 2$ . b) Zone de distribution aléatoire de termes  $n$  et modèle idéalisé du terme  $n = 6$ . c) Exemple d'intercroissance de structures 123 avec la structure  $\text{Ba}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$  (flèche courbée) et modèle idéalisé du défaut.

[a) Idealized drawing of the structure of the oxycarbonite  $n = 2$ . b) Area where the members  $n$  are aleatory distributed. c) Example of intergrowth between the « 123 » and «  $\text{Ba}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$  » structures (curved arrow) and idealized drawing of the defect.]

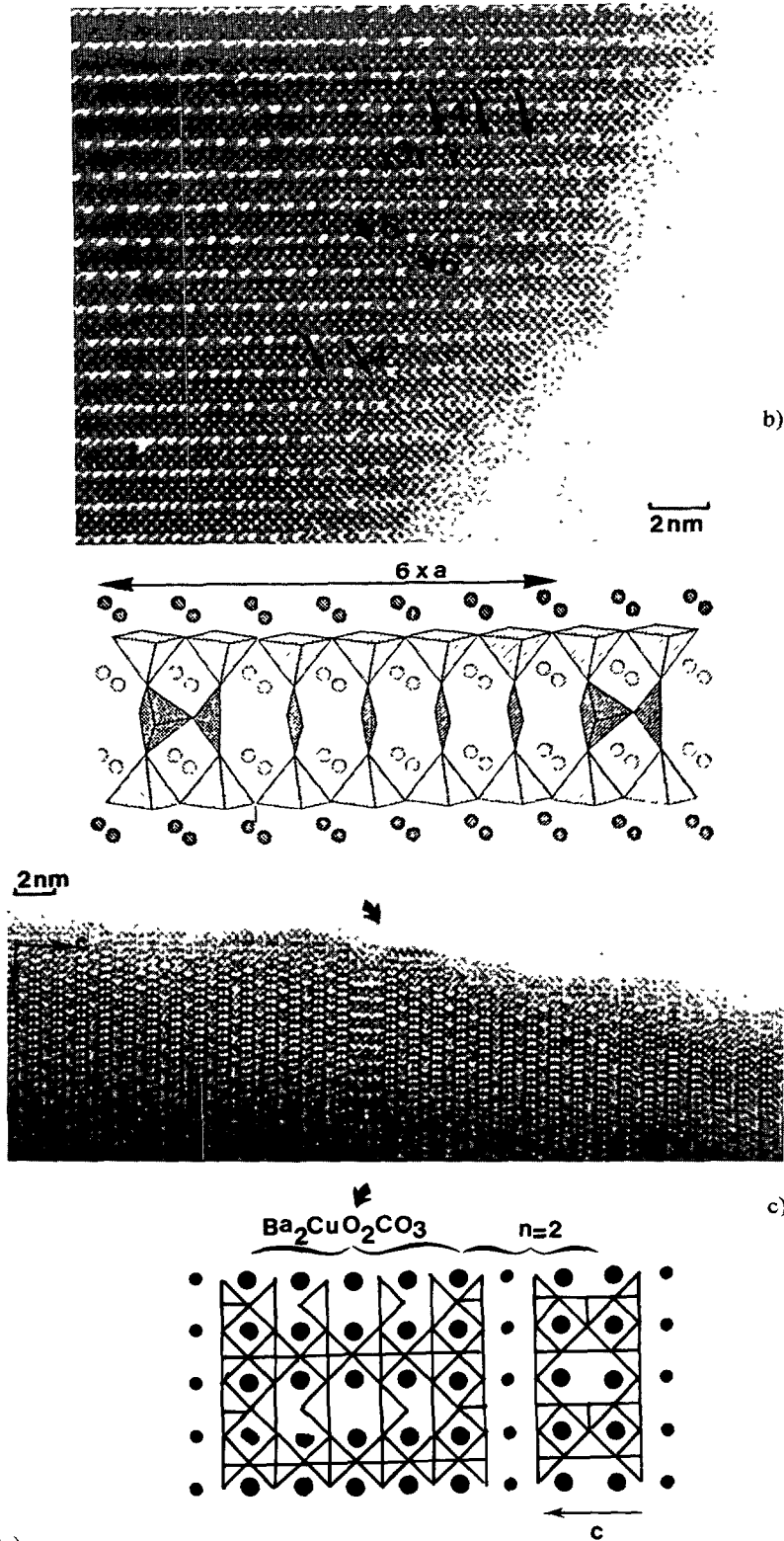


Fig. 4 (suite).

**Les oxycarbonates de thallium.**

La formation de structures en couches construites à partir de couches de groupements carbonates connectées à des couches de type pérovskite dans les cuprates de thallium a permis d'isoler deux nouveaux supraconducteurs  $Tl_{1-x}A_xSr_4Cu_2CO_3O_7$ ,  $A = Pb, Bi$  avec des  $T_c$  de 70 et 55 K respectivement [7-9]; la symétrie de la maille est quadratique avec  $a \sim 3,8 \text{ \AA}$  et  $c \sim 16,5 \text{ \AA}$ .

Les images haute résolution (Fig. 5) permettent d'identifier la séquence d'empilement des couches selon l'axe  $c$ , Sr-Tl-Sr-Cu-Sr-C-Sr-Cu, et de proposer un modèle structural (Fig. 6). Ce nouvel oxycarbonate peut en effet être décrit comme l'intercroissance, selon l'axe  $c$ , de motifs 1201  $[Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_2CuO_5]_\infty$  et  $[Sr_2CuO_2CO_3]_\infty$ . Une telle structure correspond au membre  $n = 1, m = 1$  d'une large famille  $[Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_2CuO_5]_n [Sr_2CuO_2CO_3]_m$ . L'existence du terme 2 avec des doubles couches « carbonates »,  $n = 1, m = 2$ , a été observée sous la forme de défauts étendus.

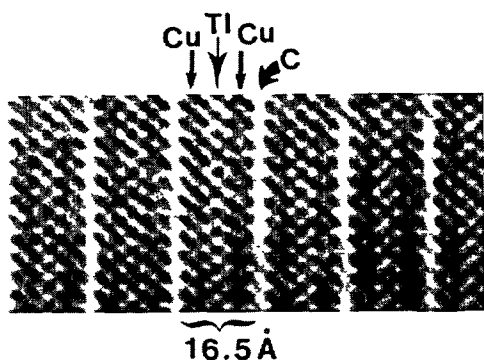


Fig. 5.

Fig. 5. — Image [100] de l'oxycarbonate  $Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_4Cu_2CO_3O_7$ .

[ [100] image of the oxycarbonate  $Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_4Cu_2CO_3O_7$ . ]

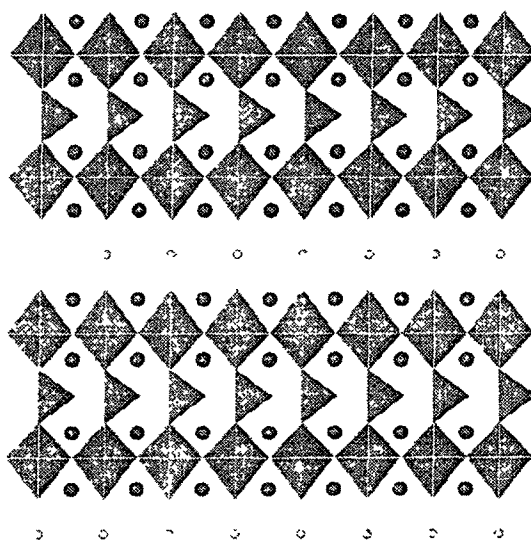


Fig. 6.

Fig. 6. — Structure de l'oxycarbonate  $Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_4Cu_2CO_3O_7$ .

[ Structure of the oxycarbonate  $Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_4Cu_2CO_3O_7$ . ]

La substitution du strontium par le baryum dans l'oxycarbonate conduit à la formation d'une phase originale  $TlSr_{4-x}Ba_xCu_2CO_3O_7$  [10], présentant une maille orthorhombique  $a = 3,8 \text{ \AA}$ ,  $b = 30,51 \text{ \AA}$  et  $c = 16,73 \text{ \AA}$ . L'examen des images haute résolution (Fig. 7) a permis de comprendre l'arrangement des atomes. Le motif structural de l'oxycarbonate Tl/Pb demeure inchangé sur une largeur de 4 octaèdres mais se trouve systématiquement translaté de  $(b/2 + c/2)$ , impliquant la formation de couches mixtes  $[(TlO)_4(CO)_4]_\infty$ . La structure du nouvel oxycarbonate peut donc être décrite comme une structure de type 1201 où la couche  $[TlO]_\infty$  est remplacée par une couche mixte  $[TlO/CO]_\infty$  (Fig. 8).



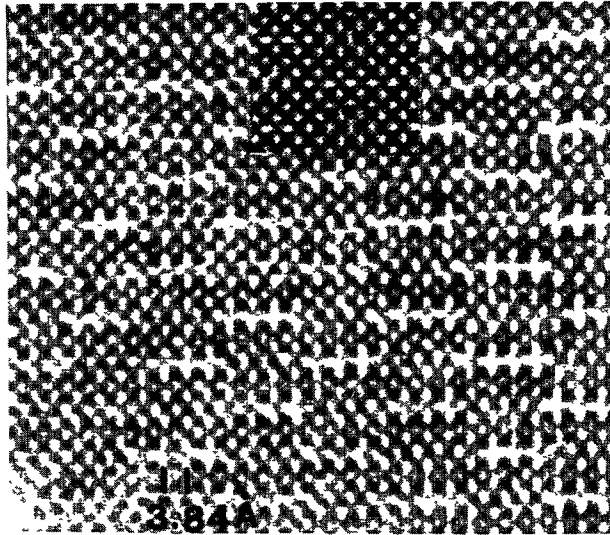


Fig. 7. — Image haute résolution de l'oxyde  $\text{TlBa}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_7$ .  
 [High resolution image of the  $\text{TlBa}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_7$ .]

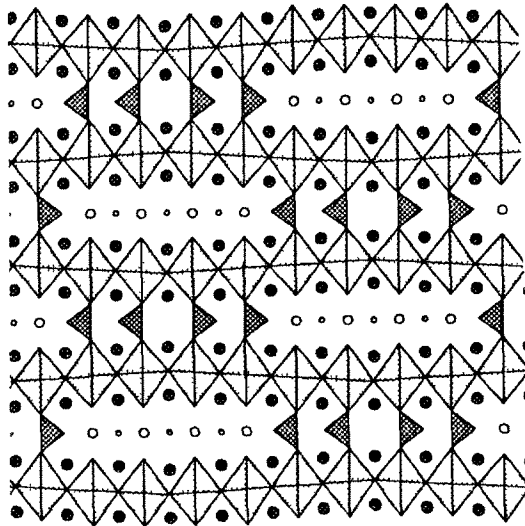


Fig. 8. — Structure de l'oxycarbonate  $\text{TlBa}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_7$ .  
 [Structure of the oxycarbonate  $\text{TlBa}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_7$ .]

Un des points remarquables de ces oxycarbonates supraconducteurs, qui présentent des  $T_c$  de l'ordre de 50-70 K, est qu'ils sont formés à partir de deux structures mères,  $[\text{1201}]$  et  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ , qui ne présentent que peu ou pas de supraconductivité.

### Les oxycarbonates de bismuth.

Les trois nouveaux oxycarbonates à base de bismuth,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$  [11, 12]  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{3.5}\text{Cu}_2(\text{CO}_3)\text{O}_8$  [13, 14] et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{6-x}\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_{10}$  [15] peuvent également être décrits comme les termes  $m = 1$ ,  $n = 1$  et  $m = 1$ ,  $n = 2$  d'une large famille  $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6]_m [\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3]_n$ . La structure des deux premiers consiste en l'intercroissance d'un motif 2201 avec un motif  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$  tandis que celle de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{6-x}\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_{10}$  est construite sur l'intercroissance du même motif 2201 avec un double motif  $\text{Sr}_2\text{CuCO}_3\text{O}_2$  (Figs. 9, 10). Ces oxycarbonates présentent des  $T_c$  de 30 K et 40 K respectivement qui, une fois encore, sont supérieures à celles des structures mères.

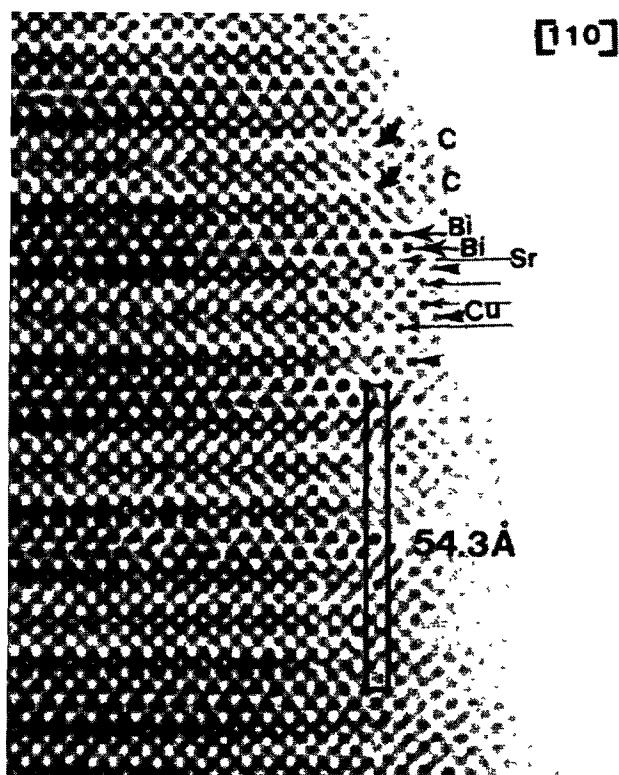


Fig. 9. — Image haute résolution de l'oxycarbonate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{6-x}\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_{10}$ .

[High resolution image of the oxycarbonate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{6-x}\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_{10}$ .]

Deux types de mécanismes de non-stœchiométrie ont été principalement observés dans ces matériaux. Le premier est un mécanisme d'intercroissances aléatoires qui conduit à la formation de termes  $m$ ,  $n$  différents de la composition nominale ; ainsi, si la valeur de  $m$  reste faible ( $m = 1, 2$ ), la valeur de  $n$  peut croître jusqu'à 10 (Fig. 11). Le deuxième est un mécanisme de cisaillement, semblable à celui observé dans les structures de type 2201 et dans les oxycarbonates de thallium ; il conduit à l'interconnexion de couches différentes.

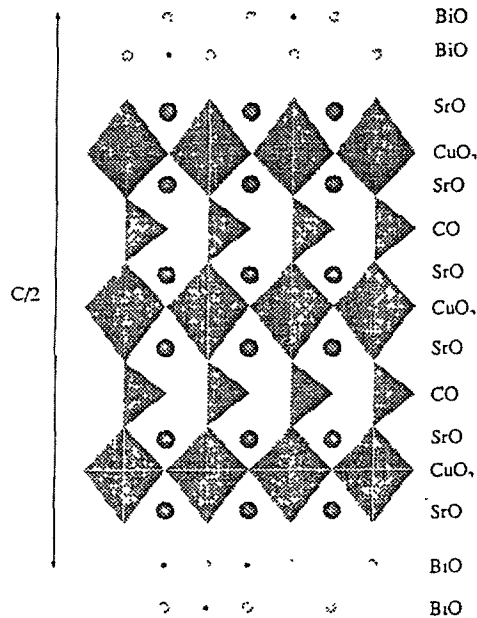


Fig. 10. — Structure du terme  $m = 1$ ,  $n = 2$  des oxycarbonates de bismuth.  
 [Structure of the  $m = 1$ ,  $n = 2$  member of the bismuth oxycarbonate.]

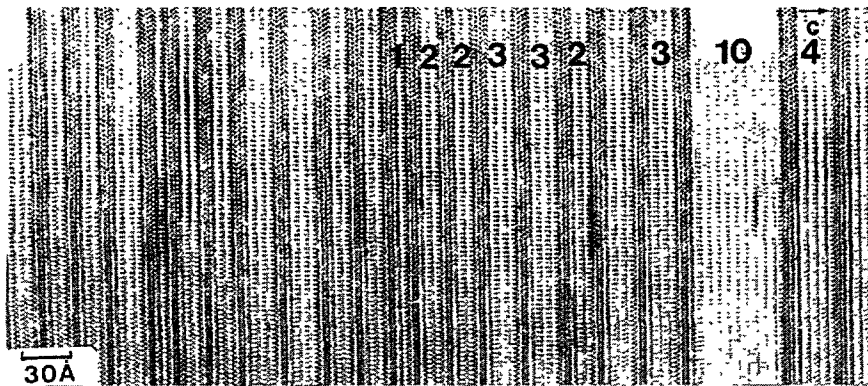


Fig. 11. — Exemple d'intercroissances de termes  $n = 1$  à 10. Les rangées de groupements carbonates apparaissent comme des rangées de points blancs.

[Example of intergrowth of members from 1 to 10. The carbonate rows are imaged as rows of bright dots.]

Tous ces oxycarbonates de bismuth présentent des structures modulées, caractéristiques des cuprates de Bi et de Bi/Pb [14] qui évoluent avec les compositions nominales et, particulièrement, la teneur en plomb.

La synthèse de ces nouveaux supraconducteurs montre, si besoin était, comment la grande flexibilité de la structure des cuprates lui permet de s'adapter à des couches de natures très différentes.

## Bibliographie

- [1] Putilin S. N., Antipov E. V., Chmaissem O. and Marezio M., Superconductivity at 94 K in  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , *Nature* **362** (1993) 226.
- [2] Hervieu M., Michel C. and Raveau B., Classification and analysis of the non stoichiometry features in the layered lead and thallium cuprates, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **109** (1990) 1.
- [3] Van Tendeloo G., Hervieu M., Zhang X. F. and Raveau B., Ordering principles and defect structures of « 1201 », « 1212 » and « 1222 » type (Hg, Pr)-Sr-(Sr-Ca-Pr)-Cu-O superconductors. *J. Solid State Chem.*, in press.
- [4] Raveau B., Huvé M., Maignan A., Hervieu M., Michel C., Domengès B. and Martin C., Copper oxycarbonates with a layered structure, new promising high  $T_c$  superconductors, *Physica C* **209** (1993) 163.
- [5] Maignan A., Hervieu M., Michel C. and Raveau B., Introduction of nitrate groups in the « 123 structure », *Physica C* **208** (1993) 116.
- [6] Hervieu M., Michel C. and Raveau B., New Extended defects in the superconductive 123 oxycarbonate, *Chem. Mater.* **5** (1993) 1126.
- [7] Hervieu M., Michel C., Huvé M., Martin C., Maignan A. and Raveau B., HREM study of the high  $T_c$  superconductor  $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_7$ , *Microsc. Microanal. Microstruct.* **4** (1993) 41.
- [8] Huvé M., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Martin C. and Raveau B., A 70 K Superconductor. The oxycarbonate  $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_7$ , *Physica C* **205** (1993) 219.
- [9] Maignan A., Huvé M., Michel C., Hervieu M., Martin C. and Raveau B., A 55 K superconducting copper oxycarbonate  $\text{Tl}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_7$ , *Physica C* **208** (1993) 149.
- [10] Goutenoire F., Hervieu M., Maignan A., Michel C., Martin C. and Raveau B., A 62 K superconductor with an original structure  $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{TlCu}_2\text{CO}_3\text{O}_7$ , *Physica C* **210** (1993) 359.
- [11] Pelloquin D., Caldès M., Maignan A., Michel C., Hervieu M. and Raveau B., The bismuth oxycarbonate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$ . A new superconductor with a  $T_c$  of 30 K, *Physica C* **208** (1993) 121.
- [12] Hervieu M., Caldès M., Michel C., Pelloquin D. and Raveau B., HREM study of the 30 K superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$ , *J. Solid State Chem.* **108** (1994) 346.
- [13] Pelloquin D., Caldès M., Michel C., Maignan A., Hervieu M. and Raveau B., Lead substitution in the 30 K superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{4-y}\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_{8-\delta}$ , *Physica C* **217** (1993) 27.
- [14] Zhang Z. F., Van Tendeloo G., Amelinck S., Pelloquin D., Michel C., Hervieu M. and Raveau B., Structural aspects of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_{8-\delta}$  for  $0 \leq x \leq 0.75$ , an electron microscopy study, submitted to *J. Solid State Chem.*
- [15] Pelloquin D., Maignan A., Caldès M., Hervieu M., Michel C. and Raveau B., The bismuth oxycarbonate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{6-x}\text{Cu}_3\text{O}_{10}(\text{CO}_3)_2$ . A new 40 K superconductor, *Physica C* **212** (1993) 199.