

Synthese und Eigenschaften von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$, einer Phase mit perowskitverwandter Schichtstruktur

Udo Steiner^a, Werner Reichelt^{a*}, Marcus Schmidt^b und Walter Schnelle^b

Dresden, ^a Institut für Anorganische Chemie der Technische Universität, ^b Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 2003.

In memoriam Professor Peter Böttcher

Inhaltsübersicht. Die neue Schicht-Perowskit-Phase $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ wurde durch Festkörperreaktion unter Verwendung eines Zn/ZnO-Sauerstoffpuffers dargestellt. Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte an Pulver-Röntgenbeugungsdaten mit der Rietveld-Methode. Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der

Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139) mit den Gitterkonstanten $a = 3.9631(3) \text{ \AA}$, $c = 20.583(1) \text{ \AA}$. Das gemessene Sauerstoffdefizit $\delta \approx 0.25$ weist auf Vorliegen von gemischtvalentem Molybdän (Mo^{4+} , Mo^{6+}) hin.

Synthesis and Properties of the Layered Perovskite Phase $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$

Abstract. The new layered perovskite phase $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ was synthesized by solid state reaction using a Zn/ZnO oxygen buffer. The crystal structure was refined from X-ray powder pattern by the Rietveld method. The compound crystallizes tetragonal in the space group $I4/mmm$ (no. 139) with the lattice parameters $a = 3.9631(3) \text{ \AA}$, $c = 20.583(1) \text{ \AA}$. An oxygen deficiency corresponding

to $\delta \approx 0.25$ was determined, indicating the presence of molybdenum in mixed valence (Mo^{4+} and Mo^{6+}).

Keywords: Strontium; Molybdenum; Perovskites (layered); Crystal structure

Einleitung

Ternäre Strontium-Übergangsmetalloxide mit Perowskitstruktur bzw. mit davon abgeleiteter Schicht-Perowskit-Struktur wurden in den letzten 15 Jahren vielfältig untersucht, nicht zuletzt aufgrund der elektrischen und magnetischen Eigenschaften und der strukturellen Ähnlichkeit zu den Kuprat-Supraleitern. Besonders interessant waren in diesem Zusammenhang die zuerst im System Sr/Ti/O [2] beschriebenen *Ruddlesden-Popper*-Phasen der allgemeinen Formel $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, welche durch eine regelmäßige Abfolge von (AO)- und Perowskit-Schichten $(\text{ABO}_3)_n$ charakterisiert sind. Verbindungen mit Perowskit- und K_2NiF_4 -Struktur [3] können mit $n = \infty$ bzw. $n = 1$ ebenfalls in diese Reihe eingeordnet werden. In einer Übersicht der Strontium-Perowskitverbindungen von Grey [1] sind, neben einer umfangreichen Liste von Strontium-Perowskiten, auch eine Übersicht zu ternären Sr-Oxiden mit K_2NiF_4 -Struktur sowie einige wenige Beispiele für *Ruddlesden-Popper*-Phasen mit $n = 2$ ($\text{A} = \text{Ti, Ir, Zr, Cr, Fe}$) und $n = 3$ ($\text{A} = \text{Ti, Ir, Zr}$) zusammengestellt. Ausführlich untersucht wurde das System Sr/V/O, wobei die Phasen $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($n = 2$) [4, 5] und

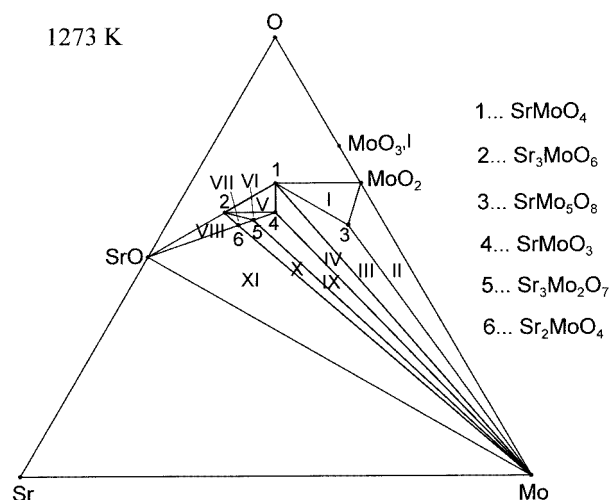


Abb. 1 Isothermer Schnitt des Phasendiagramms Sr/Mo/O bei 1273 K [8].

$\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($n = 3$) [6, 7] synthetisiert und charakterisiert werden konnten.

Im System Sr/Mo/O waren lange Zeit nur die Verbindungen SrMoO_3 und Sr_2MoO_4 bekannt. Bei unseren Untersuchungen zum Phasendiagramm des Systems (siehe Abbildung 1) konnte zusätzlich die Existenz der Phase $\text{Sr}_3\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) nachgewiesen werden [8]. Im Anschluss veröffentlichte Arbeiten von Shirakawa und Ikeda [9, 10] zur Syn-

* Doz. Dr. W. Reichelt
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
MommSENstraße 13
D-01062 Dresden
Fax: 0351/463 37287
E-mail: werner.reichelt@chemie.tu-dresden.de

these ternärer Verbindungen im System Sr/Mo/O und deren magnetische und elektrische Eigenschaften bestätigten dieses Resultat. Aufgrund der sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung ist die Synthese röntgenographisch phasenreiner Proben der Verbindungen $\text{Sr}_{n+1}\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$) schwierig. Man erhält meist mehrphasige Produkte, die auch nach Temperzeiten von mehreren Wochen und mehrmaligem Homogenisieren zwischendurch noch wesentliche Anteile von SrMoO_3 und SrO enthalten. Ein erfolgversprechender Weg zur Darstellung phasenreiner Proben ist die Synthese unter exakt definiertem Sauerstoffpartialdruck, wie am Beispiel Sr_2MoO_4 gezeigt werden konnte [8, 9]. Für $\text{Sr}_3\text{Mo}_2\text{O}_7$ waren entsprechende Versuche allerdings bislang nicht erfolgreich. Dagegen gelingt mit einem Zn/ZnO-Sauerstoffpuffer die röntgenographisch phasenreine Darstellung einer Verbindung $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0.25$), bei der auf 25% der B-Plätze Mo^{4+} durch Zn^{2+} ersetzt ist.

Experimentelles

Synthese

MoO_3 (Merck, p.a., zur Reinigung umsublimiert), Mo (Heraeus, 99.9+) und SrO wurden im Molverhältnis 2:1:6 vermengt und zu Tabletten gepresst. Das SrO wurde durch Temperung an Luft (48 h, 1473 K) aus SrCO_3 (Alfa Aesar, 99.99%) dargestellt und sofort weiterverarbeitet. Die Tabletten wurden zusammen mit einem Überschuss eines Gemenges von Zn (STREM, 99.9%) und ZnO (Alfa, 99.99%) im Molverhältnis etwa 10:1 in einer evakuierten Quarzglasampulle 24 h bei 873 K und anschließend 72 h bei 1273 K getempert. Die Ausgangsstoffe und das Zn/ZnO-Gemenge waren dabei durch Quarzeinlagen räumlich voneinander getrennt, so dass nur eine Reaktion über die Gasphase erfolgen konnte. Röntgenbeugungsuntersuchungen des abgeschreckten und pulverisierten Reaktionsproduktes zeigten neben der Hauptphase $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ noch Sr_2MoO_4 als Nebenbestandteil. Da kein flüchtiges MoO_3 und nur eine sehr geringe Reaktion der Probe mit der Quarzglasampulle beobachtet wurde, ist sichergestellt, dass das eingewogene Sr:Mo-Verhältnis im Verlauf der Synthese erhalten bleibt. Nach einem zweiten Temperschritt (72 h, 1273 K) mit Zn/ZnO im Überschuss, war kein Sr_2MoO_4 mehr nachweisbar. Das restliche Zn und ZnO scheidet sich an der kühleren Stelle der Ampulle ab und kann leicht von den Tabletten des Reaktionsproduktes abgetrennt werden.

Die erhaltenen Pulverproben von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ besitzen eine blau-schwarze Farbe und sind unter Luftatmosphäre nicht beständig. Nach mehrtägiger Lagerung an Luft ebenso wie nach längerer Aufbewahrung (mehrere Monate) im Exsikkator ist eine deutliche Verbreiterung der Beugungsreflexe zu beobachten und erste Fremdreiflexe unidentifizierter Zersetzungsprodukte geben sich röntgenographisch zu erkennen. Bereits nach kurzer Auslagerung an Luft (wenige Tage) zeigen die Proben bei den DTA/TG-Messungen im Luftstrom im Vergleich zu frisch präparierten Proben deutlich geringere Massezunahmen, was auf die Aufnahme von H_2O und/oder CO_2 hinweist. Die Verbindung wurde deshalb in evakuierten Quarzglasampullen bzw. unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

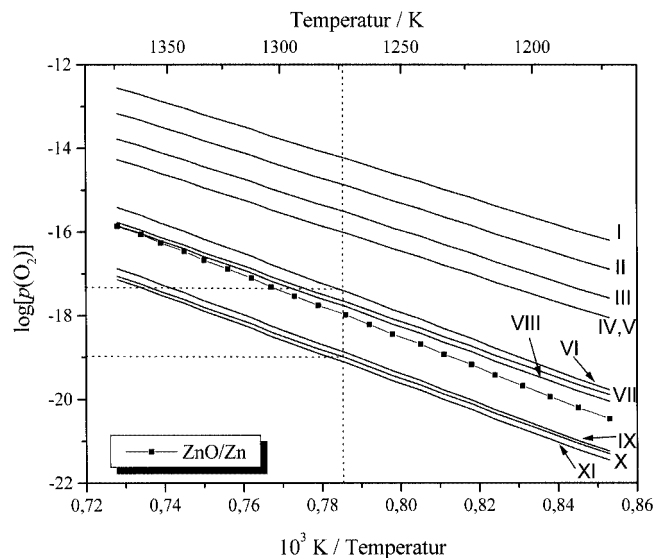


Abb. 2 p - T -Diagramm des Systems Sr/Mo/O [8]. Die Bezeichnung der Sauerstoffkoexistenzersetzungsdruckkurven entspricht der Nummerierung der Koexistenzgebiete in Abb. 1.

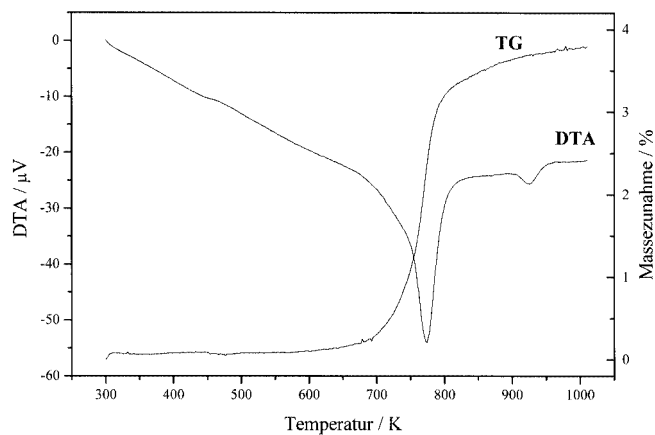


Abb. 3 DTA/TG-Messkurven der Oxidation von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ an Luft.

Bestimmung der Sauerstoffgehalts

Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Probe erfolgte durch DTA/TG-Messungen (Netzsch STA 409, Heizrate 5 K/min, Einwaage jeweils etwa 100 mg) im Luftstrom (100 ml/min) und durch Bestimmung der Masseänderung beim Erhitzen auf 1273 K im offenen Tiegel (Einwaage jeweils etwa 500 mg) unter der Annahme, dass Molybdän am Reaktionsende vollständig als Mo^{6+} vorliegt (Oxidationsanalyse). Wie die DTA/TG-Messungen zeigen (Abb. 3), beginnt die Oxidation der Probe im Luftstrom bei etwa 700 K und ist bei 900 K praktisch abgeschlossen. Das Oxidationsprodukt besitzt eine hellgelbe Farbe, röntgenographisch konnten die Verbindungen $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$, Sr_3MoO_6 und SrMoO_4 nachgewiesen werden. Neben einem starken exothermen DTA-Signal zwischen 750 K und 800 K, das der Oxidation

Tabelle 1 Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts

Proben-Nr.	TG		Oxidationsanalyse	
	$\Delta m/\%$	δ	$\Delta m/\%$	δ
1	3.4	0.15	3.45	0.18
2	3.8	0.29	3.7	0.25
3	3.45	0.18	3.45	0.18
4	3.9	0.32	3.85	0.31
5	3.5	0.19	—	—
6	3.65	0.24	—	—

der Probe zugeordnet werden kann, tritt ein weiteres schwaches exothermes DTA-Signal oberhalb 900 K auf, welches vermutlich der Festkörperreaktion zu den Phasen $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$, Sr_3MoO_6 und SrMoO_4 , die auf dem sauerstoffreichsten quasiternären Schnitt $\text{SrO}/\text{ZnO}/\text{MoO}_3$ koexistieren, entspricht. Zusätzlich durchgeführte Reduktionsanalysen (Reduktion im H_2 -Strom bei 1273 K zu Mo, Zn und SrO) bestätigten ebenfalls die Ergebnisse der Oxidationsanalysen, eine exakte, quantitative Auswertung ist aber wegen der Flüchtigkeit des elementaren Zinks nicht möglich.

Weiterhin wurde eine Pulverprobe von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ chemisch analysiert (ICP-Emissionsspektroskopie für Sr, Mo und Zn, Trägergas-Heißextraktionsverfahren für O): Sr $46.45 \pm 0.11\%$, Mo $25.18 \pm 0.26\%$, Zn $6.30 \pm 0.02\%$, O $19.61 \pm 0.38\%$. Damit ergibt sich für die Verbindung ein Molverhältnis von Sr 2.98 ± 0.01 : Mo 1.48 ± 0.02 : Zn 0.54 ± 0.01 : O 6.89 ± 0.14 . Der geringfügig zu hohe Zink-Anteil könnte auf Spuren des Zn/ZnO-Puffers in der Probe zurückzuführen sein. Ursache für den im Vergleich zu anderen Bestimmungsmethoden etwas zu hohen Sauerstoffgehalt ist vermutlich die Aufnahme von Feuchtigkeit durch die Probe. Darauf weist auch der gemessene Masseanteil von Wasserstoff ($0.046 \pm 0.003\%$) hin.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Von der Titelverbindung wurde ein Röntgendiffraktogramm ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, Transmissionsgeometrie) mit dem Pulverdiffraktometer STOE Stadi-P aufgenommen. Die Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode erfolgte mit dem Programm Fullprof [11]. Als Startmodell dienten die Strukturdaten der isotypen Verbindung $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ [4]. Weitere Einzelheiten und die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Weitere Untersuchungsmethoden

Die XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) Untersuchungen wurden an der Mo K-Kante durchgeführt. Die Messungen erfolgten am HASYLAB des DESY (Hamburg) an der Beamline X1 in Transmission. Die experimentelle Anordnung (Si(111) Monochromator) und das simultane Messen von Probe und Standard (Mo-Folie) erlauben eine Auflösung von 1 eV.

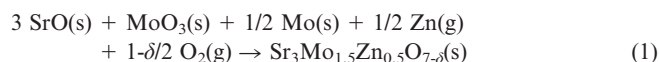
Zum Vergleich wurden Messungen an elementarem Molybdän (Mo-Folie; als Standard verwendet), an Mo^{4+} (MoO_2), an Mo^{6+}

(MoO_3) und an einem Gemenge aus Mo^{4+} und Mo^{6+} (50 % MoO_2 / 50 % MoO_3) durchgeführt.

Der elektrische Widerstand wurde in einer zylindrischen Messzelle aus Saphir an einer komprimierten Pulverprobe nach der van-der-Pauw Methode mit Gleichstrom zwischen 5 K und 320 K bestimmt. Die Magnetisierungsmessungen erfolgten bei Feldern 70 kOe, 35 kOe, 1 kOe und 0 Oe im Temperaturbereich zwischen 1.8 und 400 K (MPMS-XL 7, Quantum Design).

Resultate und Diskussion

Die Synthese der Verbindung erfolgt nach folgender Gleichung:



Der Sättigungsdampfdruck von Zn(g) über einem Bodenkörper von Zn(l) beträgt bei 1273 K etwa 2.4 bar, weshalb eine zügige Reaktion des gasförmigen Zinks mit dem vorgelegten Ausgangsstoffgemenge möglich ist. Der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ in der Syntheseampulle wird durch das im Überschuss zugegebene Zn/ZnO-Gemenge bestimmt:



Wie das p - T -Diagramm des ternären Randsystems Sr/Mo/O [8] in Abbildung 2 zeigt, liegt der für (2) berechnete Sauerstoffpartialdruck bei der Synthesetemperatur im Existenzbereich der Phase $\text{Sr}_3\text{Mo}_2\text{O}_7$, welcher sich zwischen den Zersetzungsdruckkurven der Koexistenzgebiete VI und X erstreckt (bei 1273 K etwa von $p(\text{O}_2) = 10^{-17}$ bar bis $p(\text{O}_2) = 10^{-19}$ bar). Der Stabilitätsbereich der Zinkhaltigen Verbindung $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ wird bei ähnlichen $p(\text{O}_2)$ -Werten angenommen. Demnach dient der Zn/ZnO-Überschuss nicht nur als Lieferant des zur Synthese benötigten Zinks und Sauerstoffs entsprechend Gleichung (1), sondern auch als $p(\text{O}_2)$ -Puffer. Außerdem wird durch das Vorliegen einer reaktiven Gasphase die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht. Dies zeigen auch wenig erfolgreiche Versuche zur Synthese von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ aus stöchiometrischen Gemengen von SrO, MoO_3 , Mo und ZnO: Stets wurden nur mehrphasige Produkte beobachtet, was auf eine langsame Gleichgewichtseinstellung hinweist. Ähnliche Ergebnisse erbrachten Versuche zur Darstellung Zink-reicher bzw. -ärmerer Verbindungen entsprechend einer möglichen Mischkristallreihe $\text{Sr}_3\text{Mo}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$. Ob eine solche Reihe existiert und die synthetisierte Verbindung $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ eventuell die Zink-reiche Grenzzusammensetzung darstellt, kann deshalb nach unseren Ergebnissen nicht entschieden werden.

Die Einzelheiten und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ können den Tabellen 2 und 3 sowie Abbildung 4 entnommen werden. Die Verbindung besitzt Schicht-Perowskit-Struktur und kristallisiert im $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ (Abbildung 5). Die Besetzungsfaktoren der Mo(Zn)-Position wurden während der Verfeinerung entsprechend der Zusammensetzung im Verhältnis Mo:Zn 3:1 festgehalten. Zuletzt wurden die Besetzungsfak-

Tabelle 2 Messbedingungen und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung

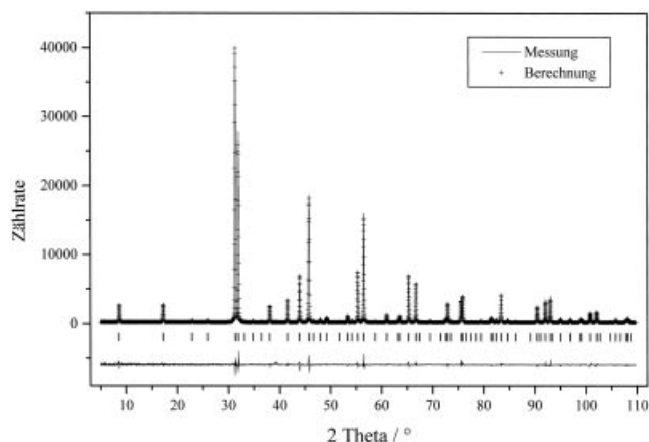
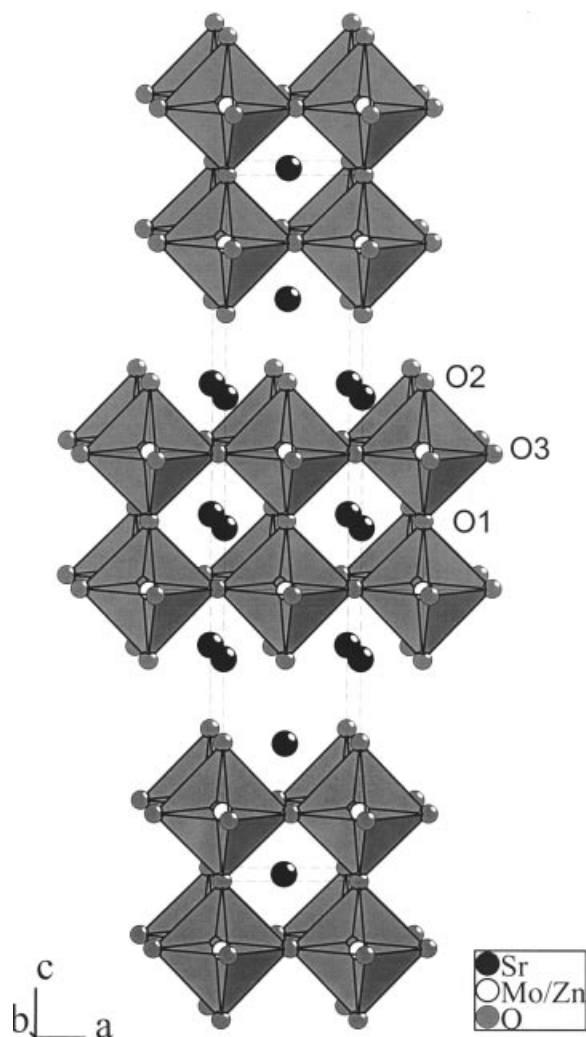
Summenformel	$\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7.75}$
Molmasse	547.45 g/mol
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Z	2
Gitterparameter	$a = 3.9631(3) \text{ \AA}$ $c = 20.583(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$323.27(1) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	5.61 g/cm^3
Messtemperatur	293 K
Strahlung / Monochromator	$\text{CuK}\alpha_1 / \text{Ge}$
Messbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$
Anzahl Datenpunkte	5250
Verfeinerte Parameter	30
Anzahl Reflexe	88
R_{Bragg}	0.031
R_{p}	0.087
R_{wp}	0.130

Tabelle 3 Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$

Atom	Wyckoff-symbol	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$	sof
Sr1	2b	0	0	1/2	0.94(6)	1.0
Sr2	4e	0	0	0.3147(1)	0.93(5)	1.0
Mo	4e	0	0	0.0982(1)	0.44(4)	0.75
Zn	4e	0	0	0.0982(1)	0.44(4)	0.25
O1	2a	0	0	0	1.0(5)	0.91(2)
O2	4e	0	0	0.1966(4)	0.7(3)	1.0
O3	8g	0	1/2	0.0956(4)	0.7(2)	0.94(1)

toren der Sauerstoffpositionen verfeinert. Dabei zeigte sich, dass für O1 und O3 eine geringe Unterbesetzung beobachtet wird, während die Position O2 vollbesetzt bleibt. Die berechneten Besetzungsfaktoren ändern sich auch nicht signifikant, wenn für alle Sauerstoffatome ein gemeinsamer Temperaturfaktor ($B = 0.8(1) \text{ \AA}^2$) angepasst wird. Eine Konzentration der Sauerstofflücken auf den Positionen O1 und O3 erscheint auch sinnvoll, da diese Atome die $\text{Mo}(\text{Zn})\text{O}_6$ -Oktaeder der Perowskitschichten über Ecken verknüpfen (Abb. 5) und jeweils an zwei Atome Molybdän bzw. Zink ($d \approx 2.0 \text{ \AA}$) gebunden sind, während die Atome der Sorte O2 jeweils eine Bindung zu Strontium ($d \approx 2.4 \text{ \AA}$) und zu Molybdän bzw. Zink ($d \approx 2.0 \text{ \AA}$) besitzen. Aus den Besetzungsfaktoren (Tabelle 3) ergibt sich mit $\delta = 0.33 \pm 0.06$ eine befriedigende Übereinstimmung zu den mittels Oxidationsanalyse und TG ermittelten Werten.

Da ein Teil des vierwertigen Molybdäns in $\text{Sr}_3\text{Mo}_2\text{O}_7$ durch Zn^{2+} ersetzt wird, muss aufgrund des Ladungsausgleiches mit dem Auftreten von Sauerstofflücken gerechnet werden. Bei der Zusammensetzung $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ (1/4 des Mo^{4+} durch Zn^{2+} ausgetauscht) ist ein Wert von $\delta = 0.5$ zu erwarten. Die Messungen zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ (Tabelle 1) ergaben allerdings Werte zwischen $\delta = 0.2$ und $\delta = 0.3$ mit einem Mittelwert $\delta = 0.23 \pm 0.06$. Da Zink und Strontium die Oxidationsstufe +2 besitzen, bleibt als sinnvolle Erklärung,

**Abb. 4** Gemessenes und berechnetes Pulver-Röntgendiffraktogramm von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ mit Reflexlagen und Differenzkurve nach der Rietveld-Verfeinerung.**Abb. 5** Schicht-Perowskit-Struktur von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$.

dass ein Teil des Molybdäns in der Verbindung als Mo^{6+} vorliegt, bei $\delta = 0.25$ wäre das 1/6 des Molybdäns.

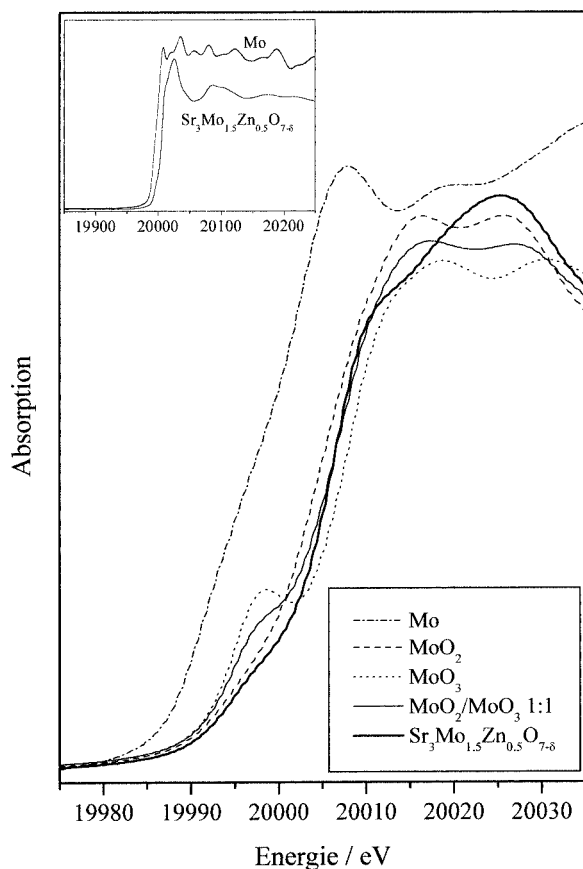


Abb. 6 XANES-Messung (Mo K-Kante) von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ im Vergleich mit Messungen an elementarem Mo, MoO_2 und MoO_3 .

Um Hinweise zu den Oxidationsstufen des offensichtlich gemischtvalenten Molybdäns in $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ zu erlangen, wurde die Röntgen-Absorptionsspektroskopie (XANES) herangezogen. Die Abbildung 6 zeigt die normalisierten K-Kanten von elementarem Molybdän, von Mo^{4+} (MoO_2), von Mo^{6+} (MoO_3) und einem Gemenge aus Mo^{4+} und Mo^{6+} (50 % MoO_2 / 50 % MoO_3) im Vergleich zur Mo K-Kante von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$. Die Absorptionen bei 20000.0 eV (Mo), 20007.4 eV (MoO_2), 20008.3 eV ($\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$), 20008.6 eV (MoO_2 / MoO_3) und 20009.8 eV (MoO_3) können der Anregung eines Mo 1s-Elektrons in das 5p-Niveau zugeordnet werden. MoO_3 bzw. das MoO_3 enthaltende Gemenge zeigen einen ausgeprägten Vorkantenpeak, der für einen $1s(\text{Mo}) \rightarrow 4d(\text{Mo})$ -Übergang charakteristisch ist. Die Lage der Absorptionskante von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$, sowohl gegenüber den Absorptionen von MoO_2 und MoO_3 als auch im Vergleich zu einem Gemenge aus 50 % MoO_2 und 50 % MoO_3 , belegt eindeutig die Anwesenheit von Mo^{4+} und Mo^{6+} in $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$. Da die Auswertung der Spektren an der Grenze der apparativen Auflösung erfolgt, wurde von einer quantitativen Abschätzung der Mo^{4+} - und Mo^{6+} -Anteile Abstand genommen. Die Anwesenheit wesentlicher Anteile von Mo^{5+} kann aufgrund der gemessenen magnetischen Eigenschaften der Verbindung ausgeschlossen werden.

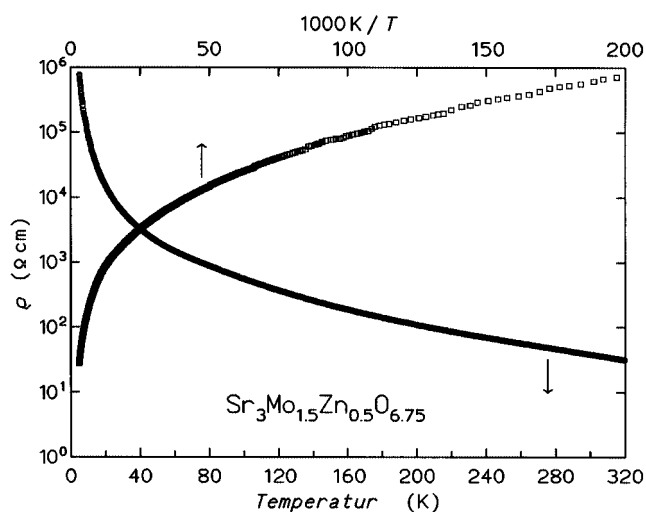


Abb. 7 Der spezifische Widerstand von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ aufgetragen über der Temperatur (untere Skale) bzw. der reziproken Temperatur (obere Skale).

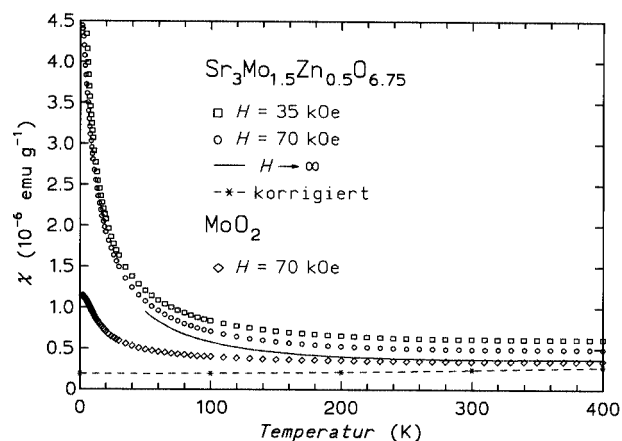


Abb. 8 Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ und MoO_2 . Die extrapolierten Daten ($H \rightarrow \infty$) und der Term $\chi_0 + \chi_2 \cdot T^2$ (korrigiert) sind ebenfalls dargestellt.

Der spezifische Widerstand von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ liegt bei 300 K etwa bei $40 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ und steigt mit sinkender Temperatur stark an (Abb. 7). Eine eindeutige Energielücke kann nicht bestimmt werden, was vermutlich auf Defekte und die Messung eines Pulvers zurückzuführen ist. Die Substanz ist damit als Isolator zu bezeichnen.

Die beobachteten magnetischen Eigenschaften von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ (Abb. 8) sind denen der Verbindungen SrMoO_3 und Sr_2MoO_4 [10] sehr ähnlich. Die Probe von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ enthielt vermutlich geringfügige Verunreinigungen, wenn nicht im magnetischen Verhalten der Verbindung selbst geringe ferromagnetische und Curie-paramagnetische Anteile enthalten sind. Auf ferromagnetische Verunreinigungen (die einem Eisen-Gehalt von maximal 80 ppm entsprechen) wurde durch Extrapolation von $\chi(1/H)$ für $1/H \rightarrow 0$ (d. h. $H \rightarrow \infty$) korrigiert. Die verbleibende

Suszeptibilität $\chi_{\infty}(T)$ läßt sich mit der Summe $C/T + \chi_0 + \chi_2 \cdot T^2$ beschreiben, wobei C/T die paramagnetischen Anteile modelliert. Für $\chi_0 + \chi_2 \cdot T^2$ bei 300 K findet sich so der Wert $0.24 \cdot 10^{-6}$ emu/g, für χ_0 wird $0.19 \cdot 10^{-6}$ emu/g angepasst. Zum Vergleich wurden zwei Einkristalle von MoO_2 vermessen (siehe Abb. 8), welches nur sehr geringe paramagnetische Anteile zeigten. Die Messwerte ($\chi_0 = 0.30 \cdot 10^{-6}$ emu/g) sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [13].

Bei etwa 4 K in kleinen Magnetfeldern zeigte die untersuchte Probe von $\text{Sr}_3\text{Mo}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ ein schwaches supraleitendes Signal, welches einem Volumenanteil von weniger als 1% der Gesamtprobe entspricht. Eine ähnliche Erscheinung wurde von Shirakawa und Ikeda [9] an Proben im System Sr/Mo/O beobachtet und mit dem Vorhandensein von Spuren des Molybdäncarbids Mo_2C erklärt. Eine Bestätigung dafür liefern die Röntgenbeugungsuntersuchungen unserer Proben, bei denen häufig bei etwa $2\theta = 39.4^\circ$ ein sehr schwacher Doppelreflex (stets weniger als 1% der maximalen Intensität) beobachtet wird, der den beiden intensitätsstärksten Reflexen der unterhalb 1523 K stabilen orthorhombischen Modifikation von Mo_2C [12] zugeordnet werden kann. Der Kohlenstoff entstammt vermutlich dem zur Synthese eingesetzten SrO, das möglicherweise noch geringe Mengen unzersetztes SrCO_3 enthielt bzw. bildete, wenn während der Probenpräparation CO_2 aufgenommen wurde. In der Literatur [14] wurde zur Zurückdrängung dieses Effekts empfohlen, SrO aus frisch gefälltem $\text{Sr}(\text{OH})_2$ darzustellen.

Die Autoren danken Herrn Dr. Z. Hu (II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln) für die Unterstützung bei der Interpretation der XANES Messungen sowie dem Beamline-Betreuer am DESY Hamburg Herrn Dr. N. Haack. Weiterhin gilt unser Dank Frau Dipl. Chem. U. Schmidt, Herrn R. Koban und Frau H. Wagner für die Durchführung der chemischen Analyse und der magnetischen Messungen bzw. für die Probenpräparation.

Literatur

- [1] T. J. Gray, *J. Power Sources* **1981**, 6, 121.
- [2] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 538.
- [3] D. Balz, K. Plieth, *Z. Elektrochem.* **1955**, 59, 545.
- [4] N. Suzuki, T. Noritake, N. Yamamoto, T. Hioki, *Mat. Res. Bull.* **1991**, 26, 1.
- [5] J.-G. Lee, K.V. Ramanujachary, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.* **1995**, 118, 292.
- [6] W. Gong, J. S. Xue, J. E. Greedan, *J. Solid State Chem.* **1991**, 91, 180.
- [7] N. Suzuki, T. Noritake, N. Yamamoto, T. Hioki, *Mat. Res. Bull.* **1991**, 26, 75.
- [8] U. Steiner, W. Reichelt, *Z. Naturforschung* **1998**, 53b, 110.
- [9] N. Shirakawa, S. I. Ikeda, *Physica C* **2000**, 341–348, 783.
- [10] S. I. Ikeda, N. Shirakawa, *Physica C* **2000**, 341–348, 785.
- [11] J. Rodriguez-Carvajal, *Program Fullprof 2000*, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS).
- [12] T. Epicier, J. Dubois, C. Esnouf, G. Fantaozzi, P. Convert, *Acta Met.* **1988**, 36, 1903.
- [13] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, System-Nr. 53 (Mo), Ergänzungsband B1, 8. Auflage, **1975**.
- [14] B. Lindblom, E. Rosen, *Acta Chemica Scand. A* **1986**, 40, 452.