

# ESR-Untersuchungen zum Jahn-Teller-Effekt des Cu<sup>2+</sup>-Ions in oxidischen Perowskiten

C. FRIEBEL und D. REINEN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1518—1525 [1969]; eingegangen am 26. Juli 1969)

The ESR-powder-spectra of the perovskite-mixed-crystals  $M_2^{II}(Cu_xZn_{1-x}W)O_6$  [ $M^{II}$ =Sr, Ba] and  $Sr_2(Cu_xZn_{1-x}Te)O_6$ , which have been investigated by means of conventional X-ray-techniques and ligand-field-spectroscopy<sup>1, 2</sup>, are described and the results extensively discussed. The conclusions can be summarized as follows: (a) At very low  $x$ -values isolated, dynamically Jahn-Teller-distorted  $CuO_6$ -octahedra are present in the cubic matrices, which can be frozen into tetragonally elongated polyhedra at 4.2 °K; (b) At high  $x$ -values the  $CuO_6$ -entities are statically JT-distorted with the long axes lined up along the  $c$ -axis of the macroscopically tetragonal phases; (c) The ESR-spectra around the cubic-tetragonal phase-transition are complex, containing signals of obviously magnetically coupled Cu<sup>2+</sup>-ions; (d) The  $g$ -values "follow" the ligand-field-parameters quantitatively. Comparative data of some other compounds are given.

Wir gingen in einigen neueren Arbeiten<sup>1-3</sup> der Frage nach, inwieweit sich gewisse individuelle elektronische Eigenschaften bestimmter Kationen gegenüber dem geometrischen Zwang einer vorgegebenen Kristallgittermatrix behaupten können. Zu einer derartigen elektronischen Eigenschaft mit sehr starkem Durchsetzungsvermögen gehört z. B. die ausgeprägte Jahn-Teller-Instabilität etwa des  $E_g$ -Grundzustandes einer  $d^9$ -Konfiguration in oktaedrischer Koordination, die sich in einer starken Tendenz zu einer tetragonalen Verzerrung einer derartigen Ligandenumgebung äußert. So interessierte uns speziell das Problem, wie die Umgebung der Cu<sup>2+</sup>-Ionen in einem bestimmten Kristallgittertyp aussieht und wie sie sich in Abhängigkeit von der Cu<sup>2+</sup>-Konzentration im Gitter ändert. In allen Fällen substituierte Cu<sup>2+</sup> das im Periodensystem benachbarte Zn<sup>2+</sup>-Ion, um ausschließlich den gewünschten elektronischen Effekt studieren zu können, während Parameter wie Ionenladung, Größe usw. konstant bzw. fast konstant blieben. Ligandenfeldspektroskopische und röntgenographische Daten wurden bereits für einige oxidische Wirtsgitter vom Perowskit-, Niobit- und Trirutiltyp gesammelt und auf ihre Aussagemöglichkeiten hinsichtlich der Symmetrie und der Stärke der Verzerrung der  $CuO_6$ -Oktaeder im Gitterverband hin ausführlich diskutiert<sup>1, 2</sup>. Aus noch zu erläuternden Gründen war es wünschenswert, zusätzliche spektroskopische Informationen zu erhalten, wobei sich die Elektronenspinresonanz als geeignete Methode er-

wies. Um nun auf isolierte  $CuO_6$ -Polyeder zurückzuführende ESR-Signale bis herab zu 4,2 °K messen zu können, mußten Wirtsgitter gewählt werden, in denen selbst bei hohen Cu<sup>2+</sup>-Konzentrationen keine störenden magnetischen Cu<sup>2+</sup>—Cu<sup>2+</sup>-Wechselwirkungen zu beobachten sind. Perowskitische Mischkristalle ( $Sr_2$ )<sup>(12)</sup>( $Zn_{1-x}Cu_xMe^{VI}$ )<sup>(6)</sup> $O_6$  [ $Me^{VI}$ : W, Te] sind für derartige Untersuchungen in idealer Weise geeignet, da einerseits die Kationenordnung zwischen den zwei- und sechswertigen Kationen in den Oktaederlücken kleine Cu<sup>2+</sup>—Cu<sup>2+</sup>-Entferungen im Gitter nicht zuläßt und andererseits lückenlose Mischarkeit ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) gefunden wurde<sup>1</sup>. Im folgenden soll über die Resultate ESR-spektroskopischer Messungen an derartigen Mischkristallreihen berichtet werden.

## I. Die spektroskopischen $g$ -Faktoren des Cu<sup>2+</sup>-Ions in oktaedrischer Koordination

Die Ligandenfeldspektren der von uns untersuchten Cu<sup>2+</sup>-haltigen Perowskit-Mischkristallreihen<sup>1, 2</sup> zeigten für alle Cu<sup>2+</sup>-Konzentrationen die Präsenz einer tetragonalen Ligandenfeldkomponente als Folge des Jahn-Teller-Effekts. Die in einem ionogenen Kristallfeldbild zu erwartenden, aus ESR-Messungen zugänglichen spektroskopischen  $g$ -Faktoren sind für ein entlang der vierzähligen Achse gestauchtes Oktaeder:

$$g_{||} = 2,0023; \quad g_{\perp} = 2,0023 + \frac{6\lambda_0}{A_3}, \quad (1)$$

<sup>2</sup> V. PROPACH u. D. REINEN, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

<sup>3</sup> C. FRIEBEL u. D. REINEN, Progr. Coord. Chem. (XI. I.C.C.C.) 597 [1968].

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dozent Dr. D. REINEN, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168.

<sup>1</sup> D. REINEN, Z. Naturforsch. **23 a**, 521 [1968].

für ein geweitetes Oktaeder [Aufspaltung des zweifach spin-entarteten  $I^t$ -Grundterms (Kramers-Dublett) im äußeren Magnetfeld (Abb. 1)]:

$$g_{||} = 2,0023 + \frac{8\lambda_0}{A_2}; \quad g_{\perp} = 2,0023 + \frac{2\lambda_0}{A_3} \quad (2)$$

( $\lambda_0$  = LS-Kopplungsparameter;  $\Delta_2 = \Delta + 2\delta_1 - 2\delta_2$  und  $\Delta_3 = \Delta + 2\delta_1 + \delta_2$ , entsprechend den Übergängen II und III in Abb. 1).

Die in diesen Ausdrücken enthaltenen Zusatzglieder zu 2,0023 ergeben sich in einer Störungsrechnung erster Ordnung durch die LS-Wechselwirkung des  $\Gamma_6^t$ -Grundterms mit den aus dem  $^2T_{2g}$ -Niveau hervorgehenden Spaltterminen gleicher Symmetrie (Abb. 1). Es sei angemerkt, daß in vielen Fällen die Glieder zweiter Ordnung<sup>4</sup> noch merklich ins Gewicht fallen können. Im Falle eines regulären Oktaeders ( $E_g$ -Grundterm) liefert die Theorie zwei isotrope g-Faktoren, die etwa für ein zu den vierzähligen Oktaederachsen paralleles Magnetfeld von der Größe

$$g = 2,0023 \quad \text{und} \quad g = 2,0023 + 8 \lambda_0 / \Delta \quad (3)$$

sind. Die experimentellen  $g$ -Faktoren schließen die Möglichkeiten (1) und (3) eindeutig aus (Tab. 1).

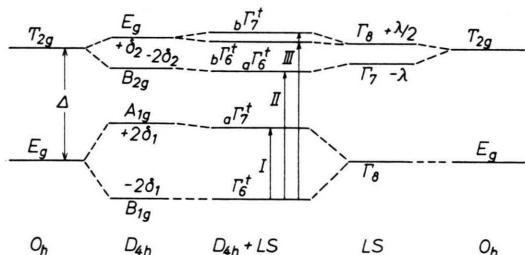


Abb. 1. Termschema des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions in einem tetragonally geweiteten Oktaeder unter Einschluß der  $LS$ -Kopplung

Berücksichtigt man in einer MO-Beschreibung Überlappungen zwischen den Orbitalen des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions und der Liganden, so ändern sich die Ausdrücke (2) zu:

$$g_{\perp} = 2,0023 + \frac{2 \lambda_{\perp} k_{\perp}^{*2}}{\varDelta_3}. \quad (4)$$

Hierin bedeuten  $k_{\parallel}^*$  und  $k_{\perp}^*$  die sogen. "orbital reduction factors"<sup>5,6</sup>. Sie enthalten die MO-Mischungskoeffizienten der tetragonalen  $B_{1g}$ -,  $B_{2g}$ - und  $E_g$ -Zustände (Abb. 1) sowie Zentralion-Ligand- und Ligand-Ligand-Überlappungsintegrale<sup>7</sup>.  $\lambda_{\parallel}$  und  $\lambda_{\perp}$  sind die LS-Kopplungsparameter im Ligandenfeld, die infolge veränderter Radialanteile der Wellenfunktionen des Zentralions („Ausdehnung“ in Richtung auf die Liganden) unter den Wert des „freien Ions“  $\lambda_0$  abgesunken sind. Aus (4) lässt sich ein Ausdruck:

$$Q = \frac{g_{\parallel} - 2,0023}{g_{\perp} - 2,0023} \cdot \frac{\mathcal{A}_2}{\mathcal{A}_3} = \frac{\delta g_{\parallel}}{\delta g_{\perp}} \cdot \frac{\mathcal{A}_2}{\mathcal{A}_3} = 4 \cdot \frac{k_{\parallel}^2}{k_{\perp}^2} \quad (5)$$

gewinnen, wobei gilt:

$$k_{||} = \left( \frac{\lambda_{||}}{\lambda_0} \right)^{1/2} k_{||}^* ; \quad k_{\perp} = \left( \frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_0} \right)^{1/2} \cdot k_{\perp}^* \quad (6)$$

Für den Fall ausschließlicher  $\sigma$ -Bindungen ist  $k_{\parallel}^* = k_{\perp}^*$  sowie  $\lambda_{\parallel} = \lambda_{\perp}$  und Q nimmt den Wert 4 an, ebenso wie für eine rein ionogene Bindung. Die gebräuchliche Näherung

$$k_{\parallel}^* = \alpha_1 \beta_1 \quad \text{und} \quad k_{\perp}^* = \alpha_1 \gamma_1 , \quad (7)$$

worin  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$  die MO-Mischungskoeffizienten der Zentralion-Anteile im  $\sigma$ -antibindenden  $B_{1g}$ - und in den  $\pi$ -antibindenden  $B_{2g}$ - und  $E_g$ -Zuständen (Abb. 1) bedeuten, ist in den meisten Fällen schon nicht mehr gerechtfertigt, da die in diesen Ausdrücken vernachlässigten Zentralion-Ligand-Überlappungsintegrale bereits mit merklichem Gewicht eingehen. Fluor- und wohl auch Sauerstoffkomplexe zweiwertiger Übergangsmetalle sollten jedoch in den Gültigkeitsbereich dieser Näherung fallen. Für  $k^*$  ist wie für  $\lambda$  ein Absinken zu erwarten, wenn die Elektronendelokalisation zunimmt.

Da unsere Versuche zur Darstellung von Einkristallen der erwähnten Cu<sup>2+</sup>-haltigen Perowskite leider fehlschlugen, mußten wir unsere  $g_{\parallel}$ - und  $g_{\perp}$ -Werte auf die übliche Weise<sup>7</sup> ESR-Pulver-Spektren entnehmen, die aus einer Überlagerung aller Orientierungen des Magnetfelds relativ zu den langen und den beiden kurzen Achsen der tetragonal geweiteten CuO<sub>6</sub>-Polyeder bestehen (Abb. 2, 3).

Die ESR-Signale können durch die Wechselwirkung des Spin- und Bahnmoments der Elektronen in den antibindenden MO's mit dem Kupferkernmo-

<sup>4</sup> B. BLEANEY et al., Proc. Roy. Soc. London A **228**, 157, 166 [1955].

<sup>5</sup> M. GERLOCH u. J. R. MILLER, Progr. Inorg. Chem. **10**, 1 [1968].

<sup>6</sup> J. J. SALZMANN u. H. H. SCHMIDTKE, Inorg. Chim. Acta **3**, 207 [1969].

<sup>7</sup> B. R. McGARVEY, Transition Metal Chem. 3, 90 [1966].

ment eine Hyperfeinstruktur zeigen. Während die Abstände zwischen den Hyperfeinstrukturlinien im  $g_{\parallel}$ -Signal näherungsweise durch:

$$A = P(-z - \frac{4}{7} \alpha_1^2 + \delta g_{\parallel} + \frac{3}{7} \delta g_{\perp}) \quad (8a)$$

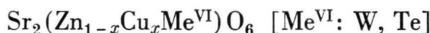
beschrieben werden, ist der entsprechende Parameter für das  $g_{\perp}$ -Signal durch:

$$B = P(-z + \frac{2}{7} \alpha_1^2 + \frac{11}{14} \delta g_{\perp}) \quad (8b)$$

gegeben [ $z$ : Isotoper Anteil der Hyperfein-Wechselwirkung;  $P$ : Radialanteile enthaltende komplexspezifische Konstante<sup>7</sup>; für  $\text{CuO}_6$ -Polyeder ist  $z$  etwa 0,25 bis 0,3 und  $P$  ca.  $0,03 \text{ cm}^{-1}$ <sup>8</sup>].

## II. ESR-Daten zum oktaedrisch koordinierten $\text{Cu}^{2+}$ -Ion in den perowskitischen Mischkristallen $\text{Sr}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Me}^{\text{VI}})\text{O}_6$ [Me<sup>VI</sup>: W, Te]

Die röntgenographische Untersuchung<sup>1</sup> der perowskitischen Verbindungen



ergab oberhalb gewisser Grenzkonzentrationen eine tetragonale Verzerrung des Gitters, während unterhalb dieser Grenzkonzentrationen die (fast) kubische Wirtsgitterstruktur gefunden wurde. Die tetragonale Deformation setzt in einem offenbar lückenlosen Übergang oberhalb von  $x=0,1$  (W) bzw. 0,05 (Te) ein. Im Bereich der tetragonalen Phasen nimmt der  $c/a$ -Wert linear mit steigender  $\text{Cu}^{2+}$ -Kon-

zentration zu. Die Ligandenfeldspektren<sup>1</sup> zeigten für alle  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen die für tetragonal deformierte  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder charakteristische Dreibandenstruktur, wobei die tetragonale Ligandenfeldkomponente – gemessen durch den Parameter  $\delta_1$  – mit steigendem  $x$  zunahm, während der kubische  $\Delta$ -Wert erwartungsgemäß praktisch konstant blieb (Abb. 1, Tab. 1).

Diese Zunahme der tetragonalen Verzerrung der einzelnen  $\text{CuO}_6$ -Polyeder mit steigender  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen den  $\text{Cu}^{2+}$ -Positionen äquivalente Gitterplätze besetzen und ihre Sauerstoffumgebung demzufolge mit verzerrt werden muß. Je weniger  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen vorhanden sind, desto erheblicher können sich die  $\text{CuO}_6$ -Polyeder selbst deformieren.

Zur Charakterisierung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Umgebung im Bereich der  $x$ -Werte unterhalb der genannten Grenzkonzentrationen lassen sich zwei Alternativvorschläge machen: Entweder sind statisch tetragonal deformierte  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder mit statistisch über die drei Raumrichtungen des Gitters verteilten langen Vorzugsrichtungen vorhanden, so daß kein makroskopischer Effekt resultiert, oder aber jedes  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder unterliegt einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt<sup>8–11</sup>. Darunter ist zu verstehen, daß die lange Vorzugsrichtung eines jeden  $\text{CuO}_6$ -Polyeders zwischen den drei vierzähligen Oktaederachsen wechselt, so daß im zeitlichen Mittel ein unverzerrtes Oktaeder

$x$	$\Delta_2$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta_3$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta$ $\text{cm}^{-1}$	$g_{\parallel}$ $77 \text{ K}$	$g_{\perp}$ $77 \text{ K}$	$g_{\parallel}$ $4,2 \text{ K}$	$g_{\perp}$ $4,2 \text{ K}$	$k_{\parallel}$ $77 \text{ K}$	$k_{\perp}$ $77 \text{ K}$	$Q$ $77 \text{ K}$	
a.	1,0 0,015	9200 7800	11800 9500	(6900) 6700	2,44 <sub>2</sub> 2,24	2,07 <sub>2</sub> —	— 2,50 <sub>2</sub>	— 2,10 <sub>0</sub>	0,78 0,77*	0,71 0,75*	4,9 4,2*
b.	1,0 0,8 0,5 0,005	9900 9700 9400 8500	12300 12000 11400 10400	7500 7500 7700 7700	2,41 <sub>2</sub> 2,42 <sub>1</sub> 2,43 <sub>2</sub> 2,22	2,07 <sub>1</sub> 2,07 <sub>4</sub> 2,08 <sub>3</sub> —	— — 2,43 <sub>2</sub> 2,46	— 2,08 <sub>1</sub> 2,09 <sub>1</sub> 2,09	0,78 0,78 0,78 0,77*	0,72 0,73 0,75 0,75*	4,8 4,7 4,4 4,3*
c.	1,0 0,8 0,5 0,3 0,25 0,15 0,02	8800 8600 8300 (8000) (7800) 7600 7200	11200 10900 10200 (6400) (6500) 6400 8800	(6400) (6400) (6400) 9800 (6500) 6400 6300	2,48 <sub>1</sub> 2,49 <sub>7</sub> 2,51 <sub>8</sub> 2,53 <sub>2</sub> 2,53 <sub>4</sub> 2,54 <sub>1</sub> 2,27	2,07 <sub>8</sub> 2,08 <sub>2</sub> 2,09 <sub>0</sub> (2,49 <sub>8</sub> ) (2,09 <sub>6</sub> ) 2,10 <sub>2</sub> 2,55 <sub>8</sub>	— — (2,49 <sub>8</sub> ) (2,09 <sub>6</sub> ) (0,80) (0,79) 2,10	0,80 0,80 (0,80) 0,80 (0,80) 0,79 0,78*	0,80 0,80 0,80 0,75 0,75 0,75 0,73*	0,72 0,73 0,74 (4,6) (4,5) 4,5 4,7*	5,0 4,9 4,8 (4,6) (4,5) 4,5 4,7*

Tab. 1. Ligandenfeld- ( $\Delta$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$ : vgl. Abb. 1) und ESR-spektroskopische Daten ( $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $k_{\parallel}$ ,  $k_{\perp}$ ) von perowskitischen Mischkristallen  $\text{M}_2^{\text{II}}(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{W})\text{O}_6$  [ $\text{M}^{\text{II}}$ :  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ] (a, b) und  $\text{Sr}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Te})\text{O}_6$  (c). [\* 4,2 °K]

<sup>8</sup> R. E. COFFMAN, J. Chem. Phys. **48**, 609 [1968].

<sup>9</sup> M. C. M. O'BRIEN, Proc. Roy. Soc. London A **281**, 323 [1964].

<sup>10</sup> B. BLEANEY u. D. J. E. INGRAM, Proc. Phys. Soc. London A **63**, 408 [1950].

<sup>11</sup> A. ABRAGAM u. M. H. L. PRYCE, Proc. Phys. Soc. London A **63**, 409 [1950].

resultiert. Der Übergang zwischen den drei gleichwertigen Konfigurationen läßt sich durch Pseudo-rotationen um dreizählige Oktaederachsen bewerkstelligen. Eine richtungsabhängige Untersuchungsmethode sollte zwischen diesen Alternativen unterscheiden können, vorausgesetzt, daß der geschilderte

dynamische Wechsel schnell gegenüber der für die spezifische Methodik charakteristischen Meßdauer erfolgt. In der Tat ist das ESR-Signal etwa eines  $\text{Cu}^{2+}$ -dotierten Wolfram-Perowskites bis herab zu 77 °K isotrop (Abb. 2,  $x = 0,015$ ) mit einem  $g$ -Faktor, der sich als arithmetisches Mittel der in (4) angegebe-

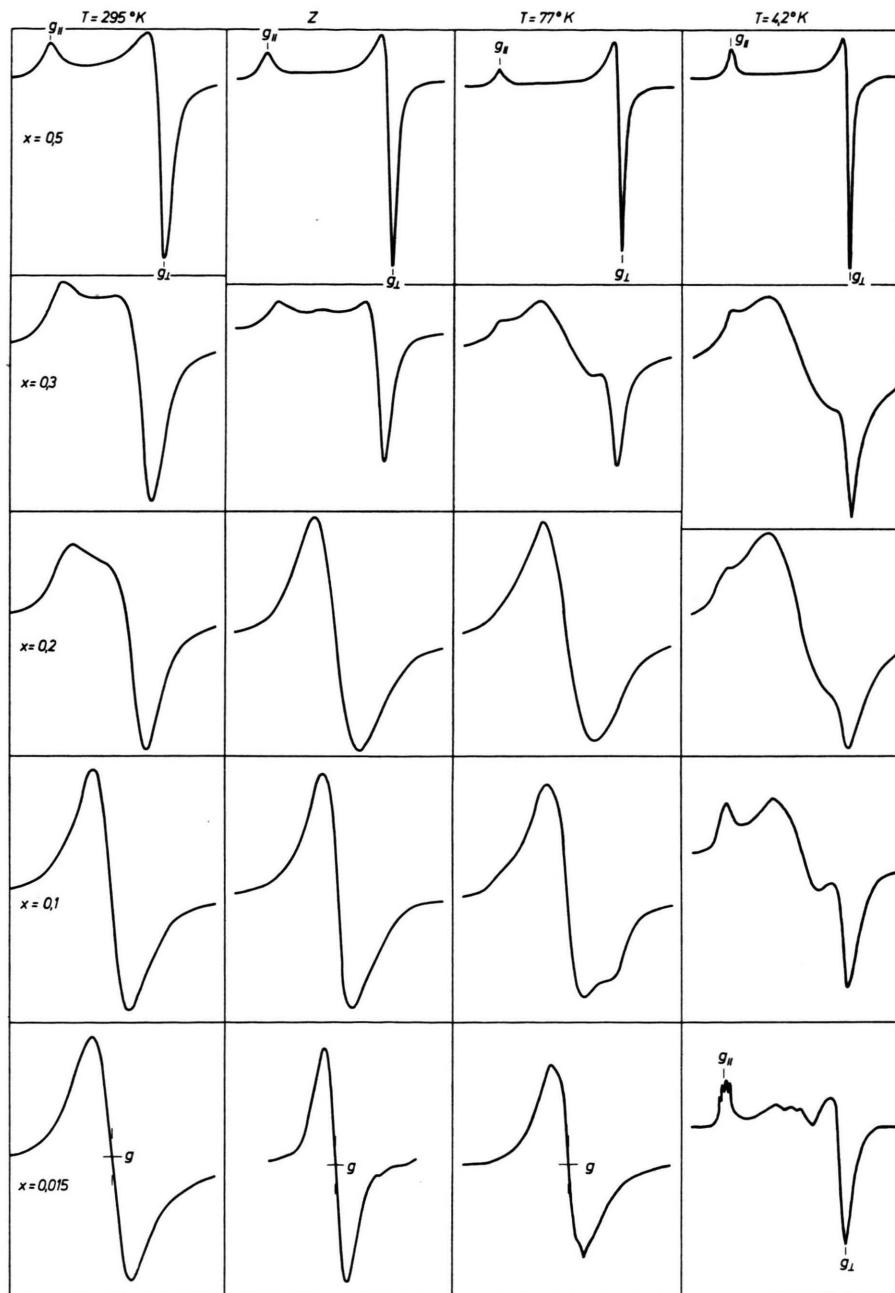


Abb. 2. ESR-Spektren perowskitischer Mischkristalle  $\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{WO}_6$  bei verschiedenen Temperaturen. [Z: Zwischentemperatur während des Abkühlvorgangs von 295 °K auf 77 °K].

nen anisotropen Faktoren ergibt:

$$g = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}). \quad (9)$$

Macht man nun  $kT$  kleiner als die Energieschwelle, die für den Übergang zwischen den drei gleichwertigen Konfigurationen charakteristisch ist, so sollte man eine dieser Konfigurationen einfrieren können<sup>8-11</sup>. Offenbar genügt im betrachteten Beispiel eine Temperatur von  $4,2^{\circ}\text{K}$  dieser Bedingung; das ESR-Signal wird anisotrop mit einer im Bereich des  $g_{\parallel}$ -Werts sauber aufgespaltenen Hyperfeinstruktur (Abb. 2,  $x=0,015$ ; Abb. 4). Nach allem sind bei sehr kleinen  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen die  $\text{CuO}_6$ -Polyeder dynamisch Jahn-Teller-verzerrt. Während also mit der Elektronenresonanz eine Unterscheidung zwischen einem dynamischen und statischen Jahn-Teller-Effekt möglich ist, „sieht“ das Ligandenfeldspektrum auch im dynamischen Fall die einzelnen tetragonalen Konfigurationen, ist also wie bei statischer Verzerrung durch eine Dreibandenstruktur gekennzeichnet.

Bei sehr großen  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen werden bei allen Meßtemperaturen anisotrope ESR-Signale erhalten, statisch Jahn-Teller-verzerrten  $\text{CuO}_6$ -Oktaedern entsprechend (Abb. 2,  $x=0,5$ ). In diesen Phasen sorgen kooperative elastische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kupferpolyedern für eine Ausrichtung der langen Oktaederachsen in eine gemeinsame kristallographische Vorzugsrichtung, so daß eine makroskopische tetragonale Gitterverzerrung mit  $c/a > 1$  resultiert. Für Perowskite mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen oberhalb von  $x \approx 0,6$  verschwindet das ESR-Signal bei  $4,2^{\circ}\text{K}$  im untersuchten Meßbereich. Dieser Befund kann als Folge magnetischer Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen gedeutet werden, wie durch am  $\text{Sr}_2\text{CuWO}_6$  durchgeführte Suszeptibilitätsmessungen nahegelegt wird, die unterhalb von  $77^{\circ}\text{K}$  eine magnetische Anomalie ausweisen<sup>12</sup>.

Die ESR-Spektren im weiteren Bereich um die  $x$ -Werte des Phasenübergangs kubisch nach tetragonal sind komplex und schwer zu deuten. Sie enthalten noch bei  $4,2^{\circ}\text{K}$  zwischen  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  eingeschobene „Zwischensignale“, die selbst bei den kleinsten  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen nicht völlig verschwinden (Abb. 2, 4). Die Ursache für diese Unregelmäßigkeiten ist

sicherlich darin zu sehen, daß neben durch starke kooperative elastische Kräfte verbundenen statisch verzerrten  $\text{CuO}_6$ -Polyedern und weitgehendst isoliert liegenden  $\text{CuO}_6$ -Oktaedern, die einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt unterliegen, in einem weiten Konzentrationsbereich auch Gebilde aus wenigen oder schwächer elastisch gekoppelten  $\text{CuO}_6$ -Einheiten existieren sollten. Während bei den großen  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen eine Ausrichtung der langen Oktaederachsen in eine gemeinsame kristallographische Vorzugsrichtung offenbar die energetisch günstigste Lösung ist, könnten derartige schwächer elastisch gekoppelte  $\text{CuO}_6$ -Polyeder bei tieferen Temperaturen in einer anderen geometrischen Ordnung „einfrieren“ – etwa mit alternierend in den drei kristallographischen Achsen ausgerichteten Vorzugsrichtungen der Kupferpolyeder. Da bekanntlich unterschiedliche geometrische Muster Jahn-Teller-verzerrter  $\text{MeL}_6$ -Oktaeder sehr verschiedene magnetische Ordnungen induzieren<sup>13, 12</sup>, lassen sich die beobachteten „Zwischensignale“ (Abb. 2) auf derartige, bei tieferen Temperaturen magnetisch gekoppelte Gebilde aus schwächer elastisch-kooperativ verbundenen Kupferpolyedern zurückführen, d. h. nicht mehr als ( $S=1/2$ )-Spektren beschreiben. Während die „Zwischensignale“ für die Barium-Wolfram-Mischkristallreihe in einem weiten Konzentrationsbereich beobachtet werden und auch im Falle der Strontium-Wolfram-Verbindungen noch einen relativ weiten  $x$ -Bereich überdecken (Abb. 2), sind sie bei der Strontium-Tellur-Reihe auf die unmittelbare Nähe des makroskopischen Phasenübergangs beschränkt. So sind die ESR-Spektren dieser Mischkristalle bis herab zu  $x=0,15$  „normal“, d. h. anisotrop ohne Zwischensignal (Tab. 1). Für die Korundmischkristallreihe  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  z. B. liegen bereits ESR-Untersuchungsergebnisse an Einkristallen<sup>14</sup> und Pulvern<sup>15</sup> vor. Auch hier werden die Spektren als Überlagerungen von drei Signalen in mit  $x$  wechselnder Stärke interpretiert, als deren Ursprung isolierte, schwach und stark austauschgekoppelte  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen postuliert werden<sup>15</sup>.

Für den zuletzt diskutierten Fragenkomplex ist von Bedeutung, wie „homogen“ die untersuchten Mischkristalle insbesondere im Gebiet des Phasenübergangs sind. Starke Inhomogenitäten etwa durch

<sup>12</sup> G. BLASSE, Philips Res. Rep. **20**, 327 [1965].

<sup>13</sup> J. B. GOODENOUGH, Magnetism and the Chemical Bond, Interscience Publishers Inc., New York 1963, S. 221 ff.

<sup>14</sup> W. GUNSSER, W. HILLE u. A. KNAPPWOST, Z. Phys. Chem. Frankfurt **58**, 316 [1968].

<sup>15</sup> C. J. CARMAN u. W. J. KROENKE, J. Phys. Chem. **72**, 2562 [1968].

Bildung von „Clustern“ aus CuO<sub>6</sub>-Polyedern sehr unterschiedlicher Größe sind jedoch auszuschließen, da sie sich trotz der großen Halbwertsbreiten der Ligandenfeldbanden im Remissionsspektrum<sup>1, 2</sup> hätten niederschlagen müssen. Außerdem sind die Reflexe der Debyeogramme durchweg scharf<sup>1, 2</sup>. Wir sind dabei, andere Untersuchungsmethoden einzusetzen, um die Verhältnisse in den kritischen Mischkristallbereichen besser charakterisieren zu können.

Die gefundenen  $k_{\parallel}$ - und  $k_{\perp}$ -Werte sind in allen Fällen recht unterschiedlich und geben damit einen deutlichen Hinweis auf eine – auch durch andere spektroskopische Messungen nahegelegte<sup>16, 17</sup> – Begünstigung von  $\pi$ -Bindungen im Perowskitgitter. Aus der Tatsache, daß  $k_{\parallel}$  stets merklich größer ist als  $k_{\perp}$  (Tab. 1)<sup>18</sup>, folgt  $\lambda_{\parallel} > \lambda_{\perp}$  und in der Näherung (7):  $\beta_1 > \gamma_1$ , d. h. eine stärkere Elektronendelokalisation der  $\pi$ -Elektronen im Bereich der  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale als im Bereich des  $d_{xy}$ -Orbitals. Da  $k_{\parallel}$  die Verhältnisse in der  $xy$ -Ebene beschreibt,  $k_{\perp}$  jedoch mit der  $z$ - und den  $x$ - sowie  $y$ -Richtungen verhaftet ist, ist diese Aussage durchaus nicht gleichbedeutend mit der Präsenz stärkerer  $\pi$ -Bindungen in der langen  $z$ - verglichen mit den kurzen  $x$ - und  $y$ -Richtungen. Eine solche Annahme wäre schon aus geometrischen Gründen widersinnig.

Wie man der Unabhängigkeit insbesondere der (experimentell zuverlässigeren)  $k_{\parallel}$ -Parameter innerhalb jeder der drei perowskitischen Mischkristallreihen von der Cu<sup>2+</sup>-Konzentration entnehmen kann<sup>18</sup> (Tab. 1), folgen die  $g$ -Werte den Bandenlagen in der von der Theorie [Gl. (4)] geforderten Weise. Mit absinkenden  $\Delta_2$ - und  $\Delta_3$ -Werten steigt insbesondere der  $g_{\parallel}$ -Wert stark an (Abb. 3, 4), um für Cu<sup>2+</sup>-haltiges

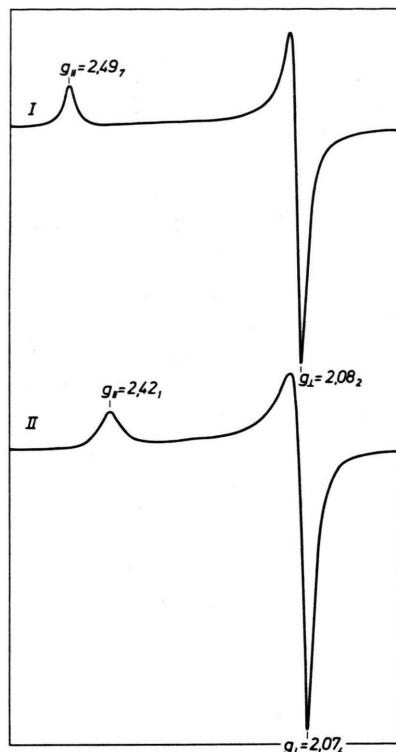


Abb. 3. ESR-Spektren (77 °K) Cu<sup>2+</sup>-haltiger Perowskite Sr<sub>2</sub>Cu<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub> Me<sup>VI</sup>O<sub>6</sub> [Me<sup>VI</sup>: Te (I), W (II)].

Sr<sub>2</sub>ZnTeO<sub>6</sub> mit fast 2,56 sein Maximum zu erreichen. Ein derartig großer Wert ist durch einen sehr kleinen  $\Delta$ -Parameter und eine nur mäßig große tetragonale Ligandenfeldkomponente (Tab. 1, 2) verursacht. Aber auch der Wechsel von einer Mischkristallreihe in eine andere verursacht keine merklichen Änderungen der  $k_{\parallel}$ - und  $k_{\perp}$ -Werte, in Über-

	$\Delta$ (cm <sup>-1</sup> ) Ni <sup>2+</sup>	$\Delta$ (cm <sup>-1</sup> ) Cu <sup>2+</sup>	$B$ (cm <sup>-1</sup> ) Ni <sup>2+</sup>	$k_{\parallel}$ Cu <sup>2+</sup>	$k_{\perp}$ Cu <sup>2+</sup>	$k$ Ni <sup>2+</sup>	$a$ Ni <sup>2+</sup>	$a$ Cu <sup>2+</sup>	$c$
(a)	7400	6800	845	0,78	≈ 0,73	0,88	8,06 <sub>6</sub>	7,87 <sub>2</sub>	8,63 <sub>5</sub>
(b)	8500	7600	865	0,78	≈ 0,74	0,87	≈ 7,90	7,68 <sub>0</sub>	8,46 <sub>5</sub>
(c)	6600	6400	(860)	0,80	≈ 0,74	0,87	≈ 7,88	7,68 <sub>0</sub>	8,42

Tab. 2. Spektroskopische Parameter und Gitterkonstanten in Å für die perowskitischen Verbindungen Ba<sub>2</sub>(Me<sup>II</sup>W)O<sub>6</sub> (a) und Sr<sub>2</sub>(Me<sup>II</sup>Me<sup>VI</sup>)O<sub>6</sub> (b, c) [Me<sup>II</sup>=Ni; Cu; Me<sup>VI</sup>=W, Te].

<sup>16</sup> D. REINEN, Theor. Chim. Acta 5, 312 [1966].

<sup>17</sup> R. G. SHULMAN u. K. KNOX, Phys. Rev. Letters 4, 603 [1960].

<sup>18</sup> Kleine Fehler in der Bestimmung von  $g_{\perp}$  machen sich wegen der Kleinheit von  $\delta g_{\perp}$  prozentual sehr viel stärker bemerkbar als solche in der Festlegung von  $g_{\parallel}$ , so daß  $k_{\perp}$  und  $Q$  [Gl. (5)] relativ stark schwanken (Tab. 1). Immerhin dürfte die Relation  $k_{\parallel} > k_{\perp}$  oder  $Q > 4$  gesichert sein, obwohl die  $g$ -Werte Pulverspektren entnommen sind und

somit kleine systematische Fehler in der Bestimmung von  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  unvermeidbar sind. Es ist inzwischen eine Reihe weiterer Beispiele sauerstoffkoordinierter Cu<sup>2+</sup>-Ionen bekannt, für die ebenfalls  $k_{\parallel} > k_{\perp}$  gefunden wurde<sup>19</sup> (Tab. 3). Möglicherweise ist die Annäherung der  $k_{\perp}$ - an die  $k_{\parallel}$ -Werte mit fallendem  $x$  (Tab. 1) die Folge der abnehmenden tetagonalen Deformation der CuO<sub>6</sub>-Oktaeder.

<sup>19</sup> D. E. BILLING, B. J. HATHAWAY u. P. NICHOLLS, J. Chem. Soc. A 1969, 316.

einstimmung mit den  $k$ -Parametern der entsprechenden  $\text{Ni}^{2+}$ -Perowskite (Tab. 2).

Die  $k$ -Faktoren der  $\text{Cu}^{2+}$ -Perowskite sind kleiner als die  $k$ -Werte der entsprechenden  $\text{Ni}^{2+}$ -Verbindungen, da sie über den MO-Koeffizienten  $\alpha_1$  im wesentlichen mit den Bindungsverhältnissen innerhalb der kurzen Cu–O-Abstände verhaftet sind, während  $k(\text{Ni}^{2+})$  sich auf reguläre  $\text{NiO}_6$ -Oktaeder mit dementsprechend größeren Abständen bezieht. Der für das  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion bestimmbare nephelauxetische Parameter  $B$ <sup>20</sup> ist wie  $\lambda$  und die "orbital-reduction-factors" ein Maß für die Elektronendelokalisation innerhalb einer Bindung, so daß die oftmals beobachtete Parallelität in der Richtung der Variation dieser Größen<sup>6</sup> verständlich erscheint. In der Tat werden  $k$  und  $B$  durch einen Te–W-Austausch gleichermaßen nicht betroffen, während die dritte spektroskopische Größe, der Ligandenfeldstärkeparameter  $A$ , sich sehr erheblich ändert<sup>16</sup> (Tab. 2; b, c). Dieses Resultat leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß sich in  $k^*$ ,  $\lambda$  und  $B$   $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsanteile „addieren“, im Parameter  $A$  hingegen einander entgegenwirken. So läßt sich plausibel machen, daß beim Übergang von der Tellur- zur entsprechenden Wolfram-Verbindung die  $\sigma$ -Anteile der Ni–O-Bindungen verstärkt und die  $\pi$ -Anteile geschwächt werden<sup>16</sup>. In beiden Fällen ist jedoch offenbar das Ausmaß der Elektronendelokalisation, d. h. die „Kovalenz“ der Ni–O-Bindungen gleich.

Bisher steht eine konsistente Interpretation der  $k$ -Faktoren noch aus. Während ein überreichliches ligandenfeldspektroskopisches Material zur Aufstellung der spektrochemischen und nephelauxetischen Reihen mit ihren nützlichen Konsequenzen für den Chemiker<sup>20</sup> führte, war eine analoge Klassifikation nach  $k$  wegen der noch relativ spärlichen experimentellen ESR-Resultate bisher nicht möglich.

Interessant ist schließlich die deutliche Hyperfeinstruktur des  $g_{\parallel}$ -Signals ( $|A| = 0,0063 \text{ cm}^{-1}$ ) im ESR-Spektrum des  $\text{Cu}^{2+}$ -dotierten  $\text{Sr}_2\text{ZnWO}_6$ , während sie im  $g_{\parallel}$ -Maximum des entsprechenden Tellur-Perowskites völlig fehlt (Abb. 4). Vermutlich ist der große Unterschied in den  $\delta g_{\parallel}$ -Werten der beiden Verbindungen (Tab. 1) die Hauptursache. Mit  $P \approx 0,03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha \approx 0,25$  und  $\alpha_1 \approx 0,9$  ergibt sich  $|A|$  im Falle der Wolfram-Verbindung zu  $\approx 0,006 \text{ cm}^{-1}$

<sup>20</sup> C. K. JØRGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, London 1962.

<sup>21</sup> A. PABST, Acta Cryst. **12**, 733 [1959].

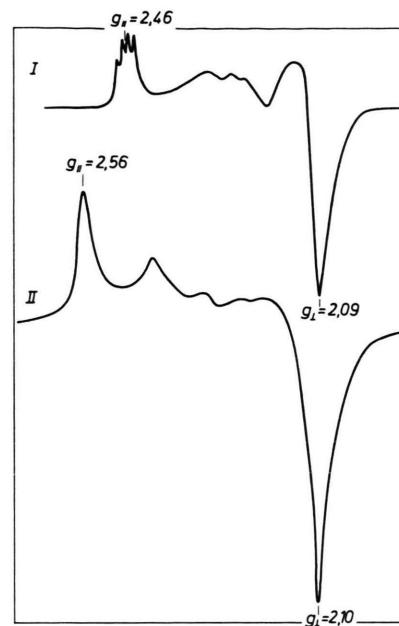


Abb. 4. ESR-Spektren (4,2 °K)  $\text{Cu}^{2+}$ -dotierter Perowskite  $\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_6$  ( $x \approx 0,02$ ) [ $\text{Me}^{\text{VI}} = \text{W}$  (I),  $\text{Te}$  (II)].

und für den Tellur-Perowskit zu  $\approx 0,003 \text{ cm}^{-1}$  [Gl. (8 a, b)]. Offenbar wird im letzteren Falle – ebenso wie in den  $g_{\perp}$ -Signalen ( $|B| < 0,002 \text{ cm}^{-1}$ ) – die Hyperfeinstruktur im Pulverspektrum nicht mehr aufgelöst.

### III. ESR-Daten einiger anderer oxidischer und fluoridischer $\text{Cu}^{2+}$ -Verbindungen

Aus den ESR- und Ligandenfeld-Daten<sup>3</sup> der Verbindungen  $\text{Me}^{\text{II}}\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $\text{Me}^{\text{II}}$ :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) (Gillespit-Typ)<sup>21</sup> errechnet man  $k$ -Werte (Tab. 3), die denen der Perowskite (Tab. 1) fast gänzlich analog sind. Das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion befindet sich in einer planaren Umgebung von Sauerstoffatomen. Die Spektren zeigen eine gut aufgelöste Dreibandenstruktur mit in Abhängigkeit vom Erdalkaliion so gut wie nicht variierenden Bandenlagen (Abb. 5). Es wurde eine von CLARK und BURNS<sup>22</sup> wahrscheinlich gemachte Bandenzuordnung zugrunde gelegt (Tab. 3). Aus dem Befund  $k_{\parallel} > k_{\perp}$  folgt wie bei den Perowskiten  $\lambda_{\parallel} > \lambda_{\perp}$  und nach Gl. (7)  $\beta_1 > \gamma_1$ . Ein weiteres Beispiel für sauerstoffkoordinierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen [ $1,94 \text{ \AA}$  ( $4 \times$ );  $2,77 \text{ \AA}$  ( $2 \times$ )]<sup>23</sup> gibt das  $\text{CuGeO}_3$ , dessen optisches Spektrum eine breite asymmetrische

<sup>22</sup> M. G. CLARK u. R. G. BURNS, J. Chem. Soc. A **1967**, 1034.  
— O. SCHMITZ-DUMONT, H. FENDEL, M. HASSANEIN u. H. WEISSENFELD, Monatsh. Chem. **97**, 1660 [1966] sowie **99**, 1285 [1968]. — A. LUDI u. R. GIOVANOLI, Naturwiss. **54**, 88 [1967].

<sup>1</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> B <sub>2g</sub> ,	<sup>1</sup> E <sub>g</sub> ,	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	<i>g</i> <sub>  </sub>	<i>g</i> <sub>⊥</sub>	<i>k</i> <sub>  </sub>	<i>k</i> <sub>⊥</sub>
CaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	12500	15950	(18500)	2,34 <sup>3</sup>	2,054 <sup>3</sup>	0,80
BaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	12200	15900	(18500)			
Na <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub> *	9800	12200	(ca. 7000)	2,46 <sub>6</sub>	2,09 <sub>6</sub>	0,84
Rb <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub> *	9700	12200	(ca. 7000)	~ 2,47	~ 2,09	~ 0,83
						~ 0,82 ~ 1,90 (2×) ~ 2,25 (2×) ~ 1,95 (2×)

Tab. 3. Bandenlagen in cm<sup>-1</sup>, ESR-Parameter (77 °K) und Strukturdaten (Cu—O- bzw. Cu—F-Abstände in Å) Cu<sup>2+</sup>-haltiger Verbindungen (\* Einkristalluntersuchungen stehen vor dem Abschluß<sup>19</sup>).

Banden — offenbar das Resultat einer Überlagerung der erwarteten drei Übergänge — zeigt (Abb. 5). Leider ist das ESR-Spektrum, möglicherweise infolge der Kantenverknüpfung der CuO<sub>6</sub>-Polyeder in der Ebene der kurzen Abstände, sehr breit und lässt eine Evaluierung von *g*-Werten nicht zu.

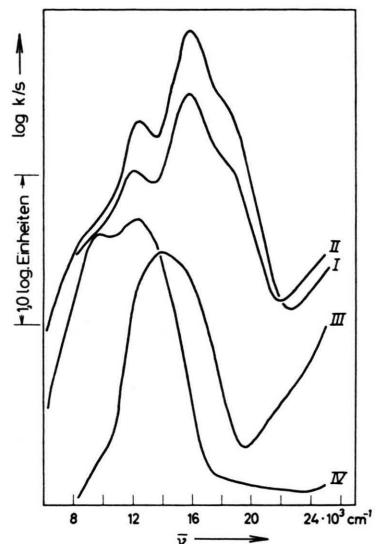


Abb. 5. Remissionsspektren Cu<sup>2+</sup>-haltiger oxidischer und fluoridischer Verbindungen: I, II: Me<sup>II</sup>CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> [Me<sup>II</sup>: Ca, Ba]; III: CuGeO<sub>3</sub>; IV: Na<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub>.

Schließlich sind ergänzend einige optische Pulverdaten von Cu<sup>2+</sup>-Ionen in verzerrten Oktaedern aus F<sup>-</sup>-Ionen in die Tab. 3 aufgenommen worden. Die *g*-Werte deuten in beiden Fällen auf tetragonally geweitete Oktaeder, in Übereinstimmung mit röntgenographischen Untersuchungsergebnissen<sup>24, 25</sup>. Damit ist eindeutig auch für die Verbindungen Rb<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub> (und das isostrukturelle K<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub>), die lange Zeit als einzige Beispiele mit tetragonally gestauchten Cu<sup>2+</sup>-Oktaedern galten<sup>26</sup>, die gestreckte Struktur sicher-

<sup>23</sup> H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN u. H. NOWOTNY, Monatsh. Chem. **98**, 1352 [1967].

<sup>24</sup> D. BABEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **336**, 200 [1965].

<sup>25</sup> D. BABEL, Struct. Bond. **3**, 36 [1967].

<sup>26</sup> K. KNOX, J. Chem. Phys. **30**, 991 [1959].

gestellt. Das auch schon von anderer Seite remissionsspektrometrisch vermessene Na<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub><sup>27, 28</sup> ist durch eine gut aufgelöste Doppelbande mit einer sehr schwachen Schulter im langwelligen Anstieg gekennzeichnet. Die in Tab. 3 angegebene Bandenzuordnung lässt sich wahrscheinlich machen<sup>29</sup>. Zum Unterschied von den oxidischen Gittern liegen die *k*-Werte der Fluoride höher und zeigen keine merkliche Anisotropie (*k*<sub>||</sub> ≈ *k*<sub>⊥</sub>) (Tab. 1, 3), obwohl z. B. auch das Rb<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub> [K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Typ] perowskitähnlich kristallisiert. Da beim Übergang von Sauerstoff- zu Fluor-Liganden der Racah-Parameter *B* zu (nephelauxetische Reihe<sup>20</sup>) und damit die Kovalenz der Cu-Ligand-Bindungen abnimmt, ist somit erneut eine Gleichsinnigkeit in der Änderung von *k* und *B* zu beobachten (Tab. 3).

### Experimentelles

Die Darstellung der untersuchten Cu<sup>2+</sup>-Perowskite erfolgte auf die bereits ausführlich beschriebene Weise<sup>1, 2</sup> durch Reaktion im festen Zustand. Die ESR-Spektren der Tellur-Verbindungen ließen vielfach ein überlagertes sehr schwaches Fremdspektrum erkennen, dessen *g*-Werte (*g*<sub>||</sub> = 2,42; *g*<sub>⊥</sub> = 2,07) unabhängig von der Cu<sup>2+</sup>-Konzentration waren. Die Bildung dieser Fremdstoffsubstanz ist bei Sintertemperaturen oberhalb 1000 °C stark begünstigt, während die unterhalb von 950 °C dargestellten Perowskite ESR-spektroskopisch sauber waren. Die ESR-Spektren wurden mit dem Spektrometersystem V-4502-15 der Fa. Varian im Q-Band-Bereich (35 GHz) im Temperaturbereich zwischen 295° und 4,2 °K aufgenommen. Die Frequenzmessung erfolgte über den eingebauten Frequenzmesser mit einer relativen Genauigkeit von 1,5‰. Zur Magnetfeldelichung diente DPPH (*g* = 2,0037). Die Ligandenfeldspektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Remissionsansatz RA 2 (Infrasil-Optik) gemessen<sup>1, 2</sup>.

Herrn J. GREFER danken wir für die Aufnahme der Remissionsspektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachbeihilfen.

<sup>27</sup> O. SCHMITZ-DUMONT u. D. GRIMM, Z. Anorg. Allg. Chem. **355**, 280 [1967].

<sup>28</sup> D. OELKRUG, Z. Phys. Chem. Frankfurt **56**, 325 [1967].

<sup>29</sup> C. FRIEBEL u. D. REINEN, unveröffentlichte Ergebnisse.