

- <sup>1</sup> T. Stroyer-Hansen, *Infrared Phys.* **10**, 159 [1970].
- <sup>2</sup> L. W. Thorpe, D. J. Neale, and G. C. Hayward, *Aspen Internat. Conf. Fourier Spectry.*, 1970, p. 187 (AFCRL-71-0019).
- <sup>3</sup> R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972, p. 63 ff.
- <sup>4</sup> J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 297 [1965].
- <sup>5</sup> E. V. Loewenstein, *Appl. Opt.* **2**, 491 [1953].
- <sup>6</sup> K. Narahari Rao, C. J. Humphreys, and D. H. Rank, *Wavelength Standards in the Infrared*, Academic Press, New York 1966.
- <sup>7</sup> R. T. Hall and J. M. Dowling, *J. Chem. Phys.* **52**, 1161 [1970].
- <sup>8</sup> I. U. P. A. C. Tables of Wavenumbers for Calibration of Infra-Red spectrometers, Butterworths, London 1961.
- <sup>9</sup> M. Tanimoto, K. Kuchitsu, and Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 386 [1971].
- <sup>10</sup> J. H. Callomon and B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **35**, 373 [1957].
- <sup>11</sup> A. Vallance Jones, *J. Chem. Phys.* **20**, 860 [1952].
- <sup>12</sup> G. D. Craine and H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1273 [1953].
- <sup>13</sup> F. A. Miller, D. H. Lemmon, and R. E. Witkowski, *Spectrochim. Acta* **21**, 1709 [1965].
- <sup>14</sup> A. Vallance Jones, *Proc. Roy. Soc. London A* **211**, 285 [1952].
- <sup>15</sup> G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York 1945, p. 16.
- <sup>16</sup> C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, London 1955, p. 33.
- <sup>17</sup> F. W. Loomis and R. W. Wood, *Phys. Rev.* **32**, 223 [1928].
- <sup>18</sup> J. F. Scott and K. Narahari Rao, *J. Mol. Spectr.* **20**, 461 [1966].
- <sup>19</sup> R. T. Hall and J. M. Dowling, *J. Chem. Phys.* **47**, 2454 [1967].
- <sup>20</sup> J. R. Izatt, H. Sakai, and W. S. Benedict, *J. Opt. Soc. Am.* **59**, 19 [1969].

## Der Jahn-Teller-Effekt des $\text{Cu}^{2+}$ -Ions in tetraedrischer Sauerstoffkoordination

### I. Ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen an $\text{Cu}^{2+}$ -haltigen oxidischen Gittern

D. Reinen und J. Grefer

Fachbereich Chemie der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1185–1192 [1973]; eingegangen am 29. März 1973)

*Ligand field spectra of Jahn-Teller-distorted  $\text{CuO}_4$ -tetrahedra in oxidic solids*

The ligand field reflectance spectra of tetrahedrally coordinated  $\text{Cu}^{2+}$ -ions in different oxidic host structures (several spinel compounds,  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , several garnets,  $\text{ZnO}$ ) and at different temperatures (300 °K–4 °K) are analysed. For  $\text{Cu}^{2+}$ -ions in compressed tetrahedra with  $D_{2d}$ -symmetry the two expected bands:  ${}^2\text{B}_2({}^2\text{T}_2) \rightarrow {}^2\text{E}({}^2\text{T}_2)$  [ $t_1$ ] and  ${}^2\text{A}_1({}^2\text{E})$  [ $t_3$ ] respectively were found, while in cases of lower symmetry the transition  ${}^2\text{B}_2({}^2\text{T}_2) \rightarrow {}^2\text{B}_1({}^2\text{E})$  [ $t_2$ ] is observed in addition. For the spinel mixed crystal series  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x]^{(4)}[\text{Cr}_2]^{(6)}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) a first order transition from the cubic to a tetragonal ( $c/a < 1$ ) structure occurs at  $x=0.47$ . The transitions  $t_1$  and  $t_3$  show a remarkable UV-shift for  $x>0.47$ , indicating an increasing Jahn-Teller distortion of the  $\text{CuO}_4$ -tetrahedra with increasing  $x$ . The Jahn-Teller-splitting of the  ${}^2\text{T}_2$ -groundstate [ $t_1$ ] was found to range between  $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$  and  $8500 \text{ cm}^{-1}$  for the different compounds. The bands could be fitted using "angular overlap" parameters  $e_\lambda$  ( $\lambda = \sigma, \pi_\perp, \pi_\parallel$ ). Finally the spectrum of  $\text{Cu}^{2+}$ -doped  $\text{ZnO}$  could be analysed on the basis of trigonally compressed  $\text{CuO}_4$ -tetrahedra with a  ${}^2\text{T}_2$ -groundstate splitting of  $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ .

### I. Einleitung

In mehreren vorangegangenen Veröffentlichungen (l.c. <sup>1–6</sup>) haben wir uns eingehender mit den spektroskopischen und strukturellen Konsequenzen der Jahn-Teller-Instabilität des  ${}^2\text{E}_g$ -Grundterms des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions in vorgegebenen oktaedrischen Umgebungen von Sauerstoff und Stickstoff beschäftigt. In dieser Arbeit möchten wir die Ergebnisse einiger systematischer Untersuchungen am  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion in tetraedrischer Sauerstoffumgebung diskutieren, da über die spek-

trokopischen und strukturellen Aspekte eines Jahn-Teller-Instabilen  $\text{T}_2$ -Terms bisher nur wenige experimentelle Daten vorliegen.

Das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion in tetraedrischer Umgebung besitzt einen bahnentarteten  $\text{T}_2$ -Grundzustand ( $e^4 t_2^5$ ), der im einfachsten Fall durch eine *tetragonale Stauchung* entlang einer  $\text{S}_4$ -Achse oder eine *trigonale Stauchung* entlang einer dreizählige Achse so aufgespalten werden kann, daß – dem Jahn-Teller-Theorem entsprechend – ein neuer *einfacher* Grundzustand resultiert (Abbildung 1). Von den drei möglichen Übergängen in  $D_{2d}$  ist derjenige nach  $\text{B}_1$  symmetrieverboten, während für die  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie beide möglichen Übergänge im Ligandenfeldspektrum zu beobachten sein

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Reinen, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sollten. Unter der für die im folgenden untersuchten Systeme gültigen Voraussetzung, daß die tetragonale Ligandenfeldkomponente gegenüber Spin-Bahn-Effekten energetisch dominiert, führt die Berücksichtigung der LS-Kopplung zu nur unbedeutenderen Feinstrukturkorrekturen (Abbildung 1) <sup>1</sup>.

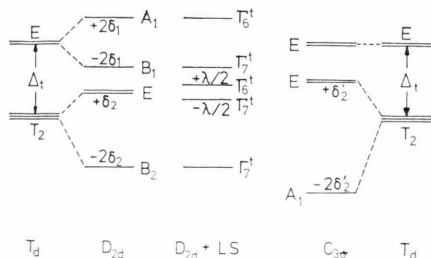


Abb. 1. Termschema eines d<sup>9</sup>-Kations in tetraedrischer (T<sub>d</sub>) und verzerrt tetraedrischer Umgebung (D<sub>2d</sub>, gestaucht; C<sub>3v</sub>, gestaucht). Für die D<sub>2d</sub>-Symmetrie wurde zusätzlich die LS-Kopplung in erster Ordnung berücksichtigt.

Cu<sup>2+</sup>-Ionen wurden in verschiedene oxidische Wirtsgitter eingebaut und die entstandenen Mischkristallpulver röntgenographisch sowie ligandenfeld- und ESR-spektroskopisch untersucht.

## II. Termenergien des Cu<sup>2+</sup>-Ions in tetraedrischer Umgebung

Die Kristallfeldenergien eines d<sup>1</sup>-Systems in einem regulären bzw. entlang einer S<sub>4</sub>-Achse deformierten Tetraeder (Abb. 2) ergeben sich zu

$$\begin{aligned} d_{xy} (b_2) &: 4 a_0^R + (2/5) \Delta + 2 D s + (10/3) D t, \\ d_{xz}, d_{yz} (e) &: 4 a_0^R + (2/5) \Delta - D s - (5/3) D t, \\ d_{x^2-y^2} (b_1) &: 4 a_0^R - (3/5) \Delta + 2 D s - (5/2) D t, \\ d_{z^2} (a_1) &: 4 a_0^R - (3/5) \Delta - 2 D s + (5/2) D t. \end{aligned} \quad (1)$$

Hierbei gelten die Definitionen:

$$\Delta = (5/18) a_4^R (1 + 10 \cos^2 \Theta - 15 \cos^4 \Theta), \quad (2)$$

$$D s = (2/7) a_2^R (1 - 3 \cos^2 \Theta), \quad (3)$$

$$D t = (1/21) a_4^R (5 - 22 \cos^2 \Theta + 21 \cos^4 \Theta).$$

In Analogie zur Behandlung eines d<sup>1</sup>-Kations in oktaedrischer Koordination <sup>6</sup> wurden Δ und D t so definiert, daß für die Term aufspaltungen bei Abweichungen vom Tetraederwinkel Θ<sub>t</sub> = 54° 44' der Schwerpunktsatz gilt. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich die Abstände Zentralion – Ligand (R) bei der tetragonalen Deformation nicht ändern. Die Größen a<sub>i</sub><sup>R</sup> sind die üblichen Radialparameter <sup>6</sup>. Geht man zu einem elektronischen d<sup>9</sup>-System über, so ändern

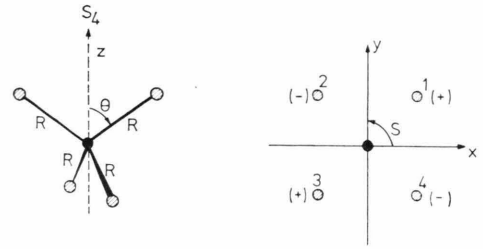


Abb. 2. Tetraeder (T<sub>d</sub>, D<sub>2d</sub>) und Koordinatensystem. Ligandenpositionen (R, Θ, φ): (R, Θ, 45°); (R, 180° – Θ, 135°); (R, Θ, 225°) (R, 180° – Θ, 135°) [T<sub>a</sub>: Θ<sub>T</sub> = 54° 44'; cos<sup>2</sup> Θ<sub>T</sub> = 1/3]. S = φ.

sich die Termenergien (1) wie folgt, wenn auf den Grundzustand der Symmetrie B<sub>2</sub> bezogen wird (vgl. Abbildung 1):

$$\begin{aligned} B_2 \rightarrow E &: 3 D s + 5 D t = 3 \delta_2, \\ \rightarrow B_1 &: \Delta + (35/6) D t = \Delta - 2 \delta_1 + 2 \delta_2, \\ \rightarrow A_1 &: \Delta + 4 D s + (5/6) D t = \Delta + 2 \delta_1 + 2 \delta_2. \end{aligned} \quad (4)$$

Als Extrem einer Stauchung des Tetraeders entlang einer S<sub>4</sub>-Achse ergibt sich eine planquadratische Umgebung (Θ = 90°) und Δ<sub>q</sub>' = (5/18) a<sub>4</sub><sup>R</sup> = (7/6) D t:

$$\begin{aligned} B_2 \rightarrow E &: 3 D s + (30/7) \Delta_q', \\ \rightarrow B_1 &: 6 \Delta_q', \\ \rightarrow A_1 &: 4 D s + (12/7) \Delta_q'. \end{aligned} \quad (5)$$

Die Behandlung eines d-Elektrons in einem entlang einer S<sub>4</sub>-Achse deformierten Tetraeder liefert im „Angular-Overlap“-Modell <sup>6,7</sup> die folgenden elektronischen Energien <sup>8</sup>:

$$\begin{aligned} d_{xy} &: 3(1 - 2 \cos^2 \Theta + \cos^4 \Theta) e_{\sigma}^R + 4(\cos^2 \Theta - \cos^4 \Theta) e_{\pi \perp}^R, \\ d_{xz}, d_{yz} &: 6(\cos^2 \Theta - \cos^4 \Theta) e_{\sigma}^R + 2(1 - 4 \cos^2 \Theta + 4 \cos^4 \Theta) e_{\pi \perp}^R + 2 \cos^2 \Theta e_{\pi \parallel}^R, \\ d_{x^2-y^2} &: 4(1 - \cos^2 \Theta) e_{\pi \parallel}^R, \\ d_{z^2} &: (1 - 6 \cos^2 \Theta + 9 \cos^4 \Theta) e_{\sigma}^R + 12(\cos^2 \Theta - \cos^4 \Theta) e_{\pi \perp}^R. \end{aligned} \quad (6)$$

Hierbei ist ein π<sub>⊥</sub>-Orbital symmetrisch bezüglich der Spiegelung an einer die z-Achse enthaltenden Ebene, ein π<sub>∥</sub>-Orbital antisymmetrisch bezüglich einer solchen Spiegelung. Für ein reguläres Tetraeder (Θ = 54° 44') verschindet die Anisotropie von e<sub>π</sub> und man erhält:

$$\begin{aligned} t_2 &: (4/3) e_{\sigma}^R + (8/9) e_{\pi}^R, \quad e: (8/3) e_{\pi}^R, \\ \text{d. h. } \Delta_t &\equiv (4/3) e_{\sigma}^R - (16/9) e_{\pi}^R \equiv (4/9) \Delta_0. \end{aligned} \quad (7)$$

In Übereinstimmung mit den Angaben (6) reagiert das σ- und π-antibindende t<sub>2</sub>-Niveau stärker auf eine

niedrigersymmetrische Ligandenfeldkomponente als das nur  $\pi$ -antibindende  $e$ -Niveau (vgl. Abb. 9). Für eine  $d^9$ -Konfiguration errechnen sich die folgenden Bandenlagen:

$$\begin{aligned} B_2 \rightarrow E &: 3 e_\sigma (1 - 4 \cos^2 \Theta + 3 \cos^4 \Theta) - 2 e_{\pi_\perp} \\ &\quad (1 - 6 \cos^2 \Theta + 6 \cos^4 \Theta) - 2 e_{\pi_\parallel} \cos^2 \Theta \\ \rightarrow B_1 &: 3 e_\sigma (1 - 2 \cos^2 \Theta + \cos^4 \Theta) + 4 e_{\pi_\perp} \quad (8) \\ \rightarrow A_1 &: 2 e_\sigma (\cos^2 \Theta - \cos^4 \Theta) - 8 e_{\pi_\perp} (1 - \cos^2 \Theta) \end{aligned}$$

die im Extrem einer planquadratischen Umgebung übergehen in:

$$\begin{aligned} B_2 \rightarrow B_1 &: 3 e_\sigma - 4 e_{\pi_\parallel}, \\ \rightarrow E &: 3 e_\sigma - 2 e_{\pi_\perp}, \\ \rightarrow A_1 &: 2 e_\sigma. \end{aligned} \quad (9)$$

Im folgenden sollen die Ligandenfeldspektren durch  $e_k$ -Parameter beschrieben werden, da sich das „Angular-Overlap“-Modell als dem Kristallfeldformalismus überlegen erweist<sup>6</sup> und überdies den Vorteil hat, unmittelbaren Bezug zu Bindungseigenschaften herzustellen.

### III. Ligandenfeldspektroskopische Ergebnisse

Bekanntlich kristallisiert der Normalspinell  $(\text{Cu})^{(4)}(\text{Cr}_2)^{(6)}\text{O}_4$  tetragonal mit  $c/a < 1$ <sup>9</sup>. Diese Makrosymmetrie läßt sich durch eine Jahn-Teller-Verzerrung der Koordinationstetraeder von  $T_d$  nach  $D_{2d}$  (Stauchung entlang der  $S_4$ -Achse) deuten, die sich kooperativ dem Gesamtgitter mitteilt, indem die Stauchungsrichtung der Tetraeder einer Elementarzellenkante parallel verläuft. Wir haben die Mischkristallreihe  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  untersucht, um Informationen über die Jahn-Teller-Verzerrung der  $\text{CuO}_4$ -Polyeder in Abhängigkeit von der Verdünnung durch das nahezu gleich große, im Periodensystem unmittelbar benachbarte  $\text{Zn}^{2+}$  zu gewinnen.

Die Abb. 3 gibt eine Übersicht über die röntgenographischen Untersuchungen und läßt erkennen, daß mit abnehmendem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt die makroskopische Verzerrung des Gesamtgitters abnimmt, bis bei  $x = 0,468$  die kubische Spinellstruktur resultiert. Die  $a$ - und  $c$ -Werte nehmen in Form immer stärker gebogener Kurven ab bzw. zu und lassen auf einen diskontinuierlichen Übergang von der tetragonalen zur kubischen Struktur schließen. Während das  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  selbst bis zur Zersetzungstemperatur (900 °C) seine Struktur nicht ändert, zeigt die Verbindung  $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$  bei 375 °K einen diskontinu-

ierlichen Phasenübergang von tetragonal nach kubisch.

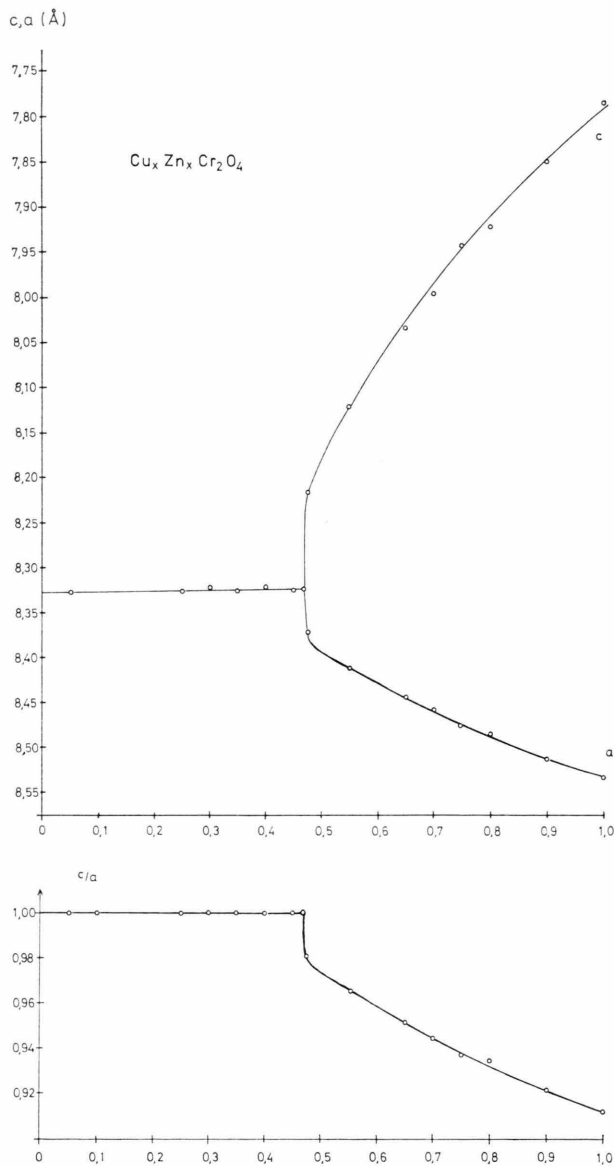


Abb. 3. Gitterkonstanten und  $c/a$ -Werte für die Spinellmischkristallreihe  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

Die Ligandenfeldspektren weisen, wenn man von der oberhalb von ca.  $10\,000\text{ cm}^{-1}$  einsetzenden  $\text{Cr}^{3+}$ -Absorption absieht, das erwartete Zweibanden-Spektrum (Abb. 4) auf. Die erste Bande liegt bei kleinen  $x$  vermutlich unterhalb von  $3000\text{ cm}^{-1}$ , der Grenze des uns meßtechnisch zugänglichen Bereichs, wie man aus dem Anstieg zu kleineren Wellenzahlen entnehmen kann. Das Minimum bei ca.  $3500\text{ cm}^{-1}$

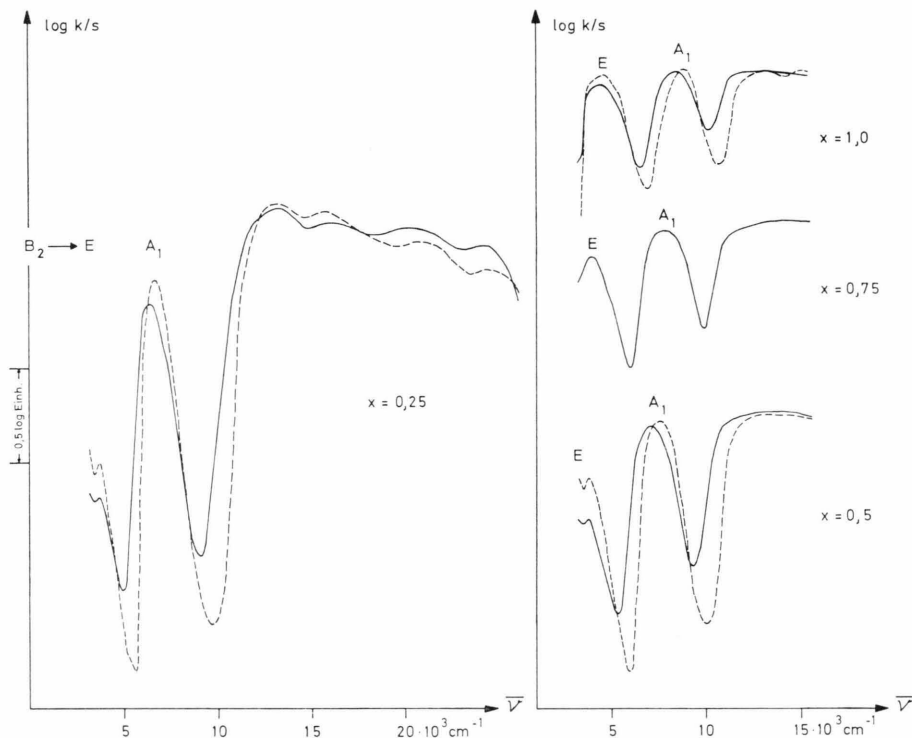


Abb. 4. Remissionsspektren von Spinelmischkristallen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  (— 298 °K — 4 °K) mit Zuordnung der Ligandenfeldübergänge (für jedes  $x$  sind die Intensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur korrekt wiedergegeben).

ist durch Wasser- oder OH-Absorptionen verursacht und dürfte auch noch bei mittleren  $x$  die Lage der ersten Hauptbande verfälschen. Bei großen  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen erscheint diese langwellige Bande mit beachtlicher Intensität oberhalb von  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Wir ordnen sie dem Übergang  $B_2 \rightarrow E$ , die kurzwelligere Bande dem Übergang  $B_2 \rightarrow A_1$  zu. Wir begründen diese Zuordnung damit, daß sich z. B. aus den Bandenlagen der Kurve  $x=0,7$  (ca.  $3800$  und  $7900\text{ cm}^{-1}$ ) und mit einer wegen des Übergangsverbots  $B_2 \rightarrow B_1$  nicht experimentell faßbaren Aufspaltung des tetraedrischen E-Zustandes von ca.  $1400\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 9, 10) mit Hilfe des Schwerpunktsatzes ein  $A_1$  von ca.  $4600\text{ cm}^{-1}$  errechnet. Dieser Wert korrespondiert gut mit für andere  $d^n$ -Kationen in oxidischer Tetraederumgebung gefundenen  $A_1$ -Parametern. Die Messungen der Remissionsspektren bei tiefer Temperatur ( $4\text{ °K}$ ) bringt zwar die erwartete, hier nicht zu diskutierende UV-Verschiebung der Banden<sup>6</sup>, doch keine bessere Auflösung von Feinstrukturen. So ist auch die Frage nicht zu beantworten, ob die erste Bande eine LS-Feinstruktur zeigt oder nicht. Die Zunahme der Bandenintensitäten mit fallender Temperatur ist ein

deutlicher Hinweis, daß es sich um nicht schwingungsinduzierte Übergänge handelt.

In Abb. 5 sind die Lagen der zweiten Bande gegen die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration aufgetragen. Obwohl das Gitter unterhalb von  $x=0,47$  kubisch ist, weisen die Spektren eine tetragonale Jahn-Teller-Komponente aus. Da ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt wie beim  $\text{Cu}^{2+}$  in oktaedrischer Koordination nicht möglich ist<sup>10</sup>, müssen die „komprimierten  $S_4$ -Achsen“ der  $\text{CuO}_4$ -Polyeder im Gitterverband sich statistisch über die drei kristallographischen  $a$ -Richtungen verteilen. Die weitgehend von der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzen-

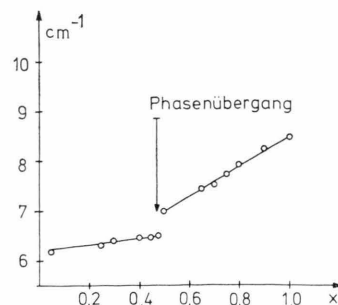


Abb. 5. Lage des Ligandenfeldübergangs  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$  in Abhängigkeit von  $x$  für die Mischkristallreihe  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

tration unabhängige Lage des  $B_2 \rightarrow A_1$ -Übergangs in diesem Bereich deutet auf eine gleichbleibende Verzerrung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Einzelpolyeder hin. Oberhalb von  $x = 0,468$  jedoch kommen kooperativ-elastische Kräfte zwischen den  $\text{CuO}_4$ -Polyedern zum Tragen, die eine Ausrichtung der  $S_4$ -Vorzugsachsen in eine gemeinsame Richtung bewirken und damit zu einer makroskopischen Verzerrung des Gesamtgitters führen. Wie die UV-Verschiebung der Ligandenfeldbanden erkennen läßt, nimmt die Verzerrung der  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder mit steigendem  $x$  zu. Auffallend ist die sprunghafte Änderung der energetischen Lage der  $B_2 \rightarrow A_1$ -Bande am Phasenübergang. Soweit man die erste Bande energetisch fixieren kann, scheint sie sich mit steigender  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration weniger stark zu höheren Energien zu verschieben als

die zweite Bande. Die Mischkristallreihe  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  brachte vergleichbare Ergebnisse. Leider war es nicht möglich, über die ESR-Spektren zusätzliche Informationen zu erhalten, da die starke elektronische Kopplung der  $\text{Cu}^{2+}$ - an die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen die Beobachtung eines  $\text{Cu}^{2+}$ -Signals nicht zuließ.

Der Einbau von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in den Spinell  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  führt infolge der dominierenden „site-preference“ des  $\text{Zn}^{2+}$ -Ions für eine tetraedrische Koordination<sup>11</sup> zu einem rein oktaedrischen Spektrum entsprechend einer Kationenverteilung  $(\text{Zn})^{(4)}(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn})^{(6)}\text{O}_4$ . Wählt man dagegen als Wirtsgitter  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ , so findet sich ein merklicher Prozentsatz an  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen auf Tetraederplätzen. Im Spektrum überlagern sich „tetraedrische“ und „oktaedrische“ Banden<sup>11</sup>, wobei die zweite Tetraeder- und die erste Oktaederbande ( $t_3, o_1$ ) praktisch zusammenfallen (Abbildung 6). Der Einbau von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in den 2,3-Spinell  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  oder  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  führt zu einem vorwiegend tetraedrisch bestimmten Spektrum (Abbildung 6). Nutzt man die starke Präferenz der  $d^{10}$ -konfigurierten  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen für die tetraedrische Koordination aus und wählt  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  als Wirtsgitter, so steigt der relative Prozentsatz an oktaedrisch koordiniertem  $\text{Cu}^{2+}$  wieder an (Abb. 7; III, IV). Auch eine partielle Substitution der  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen durch  $\text{Cd}^{2+}$  im Spinell  $\text{Zn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  drängt offenbar zusätzliche  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in Oktaederpositionen ab (Abb. 7; I, II). Die unterschiedliche Kationenverteilung läßt sich recht gut aus den Intensitäten der Oktaeder- relativ zu den Tetraederbanden ablesen (Abbildungen 6, 7). In allen Fällen liegt die erste Tetraederbande an der Grenze des meßtechnisch zugänglichen Bereichs. Bei einer Analyse der zuletzt diskutierten Spinell-Ligandenfeldspektren sollte man beachten, daß durch das Fehlen eines Symmetriezentrums die Tetraederbanden partiell Laporte-erlaubt sind. Schon sehr geringe Mengen an  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen auf Tetraederplätzen machen sich daher im Spektrum unmittelbar bemerkbar<sup>11</sup>. Die ESR-Spektren dieser Spinellphasen werden ausführlich im zweiten Teil dieser Arbeit<sup>12</sup> diskutiert.

Die Abb. 8 zeigt das Spektrum eines  $\text{Cu}^{2+}$ -haltigen Akermanits ( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ) mit einer bei tiefen Temperaturen gut aufgelösten Doppelbande im Bereich zwischen 8000 und 13 000  $\text{cm}^{-1}$ . Die relativ kurzwelligen Lagen dieser Ligandenfeldbanden weisen eine starke Jahn-Teller-Verzerrung der  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder aus. Der Vergleich mit dem Spektrum des „Ägyptisch-Blau“\* in dem die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen planquadratisch

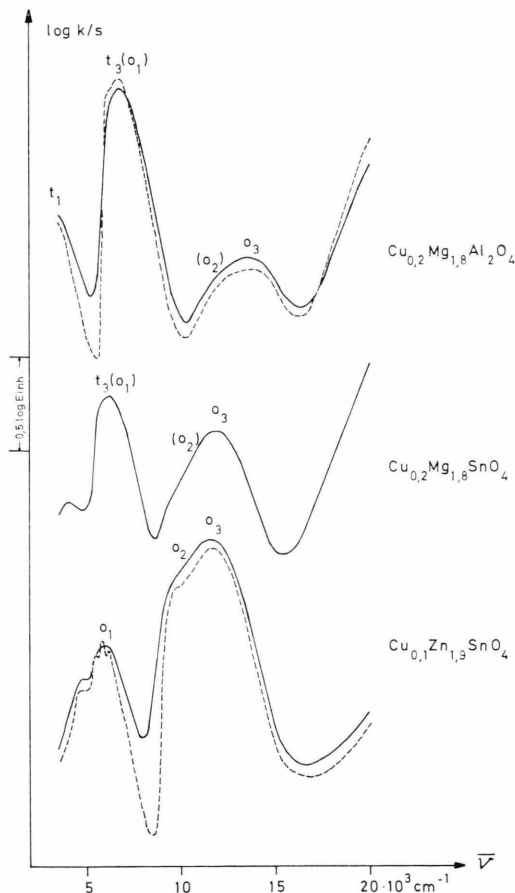


Abb. 6. Remissionsspektren  $\text{Cu}^{2+}$ -haltiger Spinelle (— 298 °K; --- 4 °K). Oktaedrische Absorption:  $B_{2g} \rightarrow A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $E_g \equiv o_1, o_2, o_3$ ; tetraedr. Absorption:  $B_2 \rightarrow E$ ,  $B_1, A_1 \equiv t_1, t_2, t_3$  (für die untere und obere Kurve sind die Intensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur korrekt wiedergegeben; die Bandenschulter bei 5200  $\text{cm}^{-1}$  in der untersten Kurve ist durch  $\text{H}_2\text{O}$ - oder  $\text{OH}$ -Absorption verursacht).

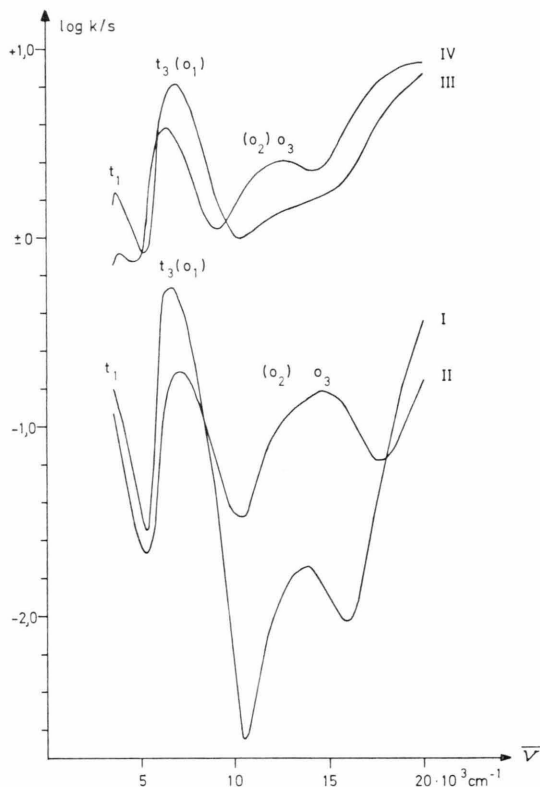


Abb. 7. Remissionsspektren von Spinellen der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8-x}\text{Cd}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x=0$ : I;  $x=0,4$ : II),  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (III) und  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  (IV).

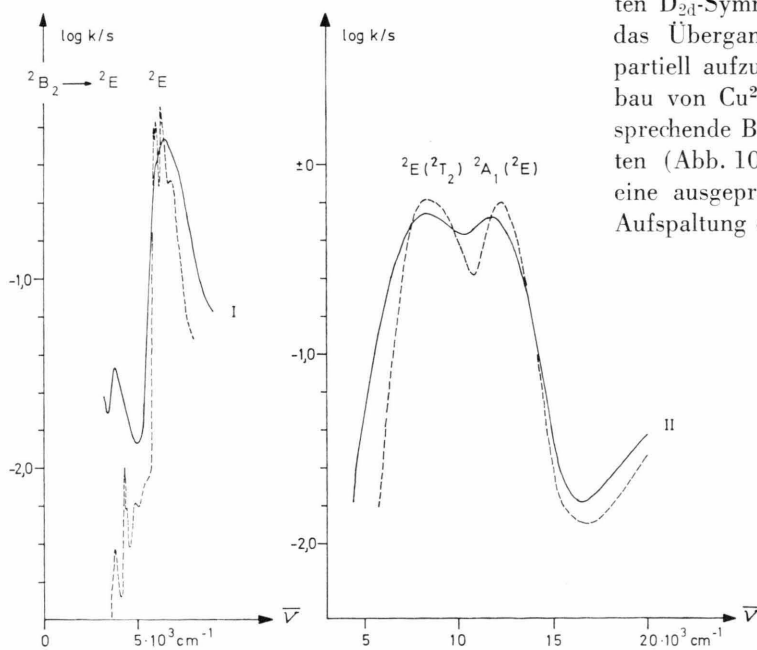


Abb. 8. Remissionsspektren eines  $\text{Cu}^{2+}$ -haltigen Akermanits (II:  $\text{Ca}_2\text{Cu}_{0,03}\text{Zn}_{0,97}\text{Si}_2\text{O}_7$ ; —  $\text{D}_{2d}$ -Ligandenfeld) und von  $\text{Cu}^{2+}$ -dotiertem  $\text{ZnO}$  (I:  $\text{Cu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$  — trigonales Ligandenfeld [— 298 °K; — 4 °K]).

durch Sauerstoff koordiniert sind, macht die getroffene Bandenzuordnung verständlich (Abb. 9). Es ist bekannt<sup>6,8</sup>, daß die Kristallfeldtheorie nicht in der Lage ist, die Spektren von an Sauerstoff gebundenen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in planquadratischer Umgebung adäquat zu beschreiben. Im „Angular-Overlap“-Modell gelingt eine Anpassung und führt zu einer ausgeprägten  $e_\pi$ -Anisotropie.

Aus den Gitterkonstanten des  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  lassen sich die  $\Theta$ -Winkel der gestauchten  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder zu  $\approx 60^\circ$  abschätzen. Der tetraedrische  $\text{CuO}$ -Abstand in Spinellen unterscheidet sich — wie sich aus Abb. 3 ablesen läßt — kaum vom  $\text{ZnO}$ -Abstand, der zu etwa 1,98 Å gefunden wird. Beim Übergang vom  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $a_{\text{CuO}} = 1,91$  Å) zum  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sollten demnach die  $e_\sigma$ - und  $e_\pi$ -Parameter erniedrigt werden. Aus den tabellierten Überlappungsintegralen<sup>8</sup> lassen sich dann die in Abb. 9 für die regulär-tetraedrische Koordination angegebenen  $e_\lambda$ -Parameter abschätzen. Für zwei  $\Theta$ -Winkel im experimentell interessanten Bereich wurden mit vernünftig interpolierten  $e_\lambda$ -Werten Bandenlagen berechnet. Dabei beschreiben die Werte für  $\Theta = 60^\circ$  sehr gut das Spektrum des Mischkristalls  $\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,65}\text{Cr}_2\text{O}_4$  und diejenigen für  $\Theta \approx 68^\circ$  in etwa das Spektrum des  $\text{Cu}^{2+}$ -haltigen Akermanits.

Sorgt man durch die Wahl eines Wirtsgitters mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Lagen niedriger Eigensymmetrie dafür, daß eine Jahn-Teller-Verzerrung zu keiner unverfälschten  $\text{D}_{2d}$ -Symmetrie führt, so sollte es möglich sein, das Übergangsverbot für den  $\text{B}_2 \rightarrow \text{B}_1$ -Übergang partiell aufzuheben. In der Tat läßt sich beim Einbau von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in das Phenakitgitter die entsprechende Bande mit schwacher Intensität beobachten (Abb. 10; I). Bei tiefer Temperatur weist sie eine ausgeprägte Feinstruktur auf. Die gefundene Aufspaltung des angeregten  ${}^2\text{E}$ -Terms entspricht mit



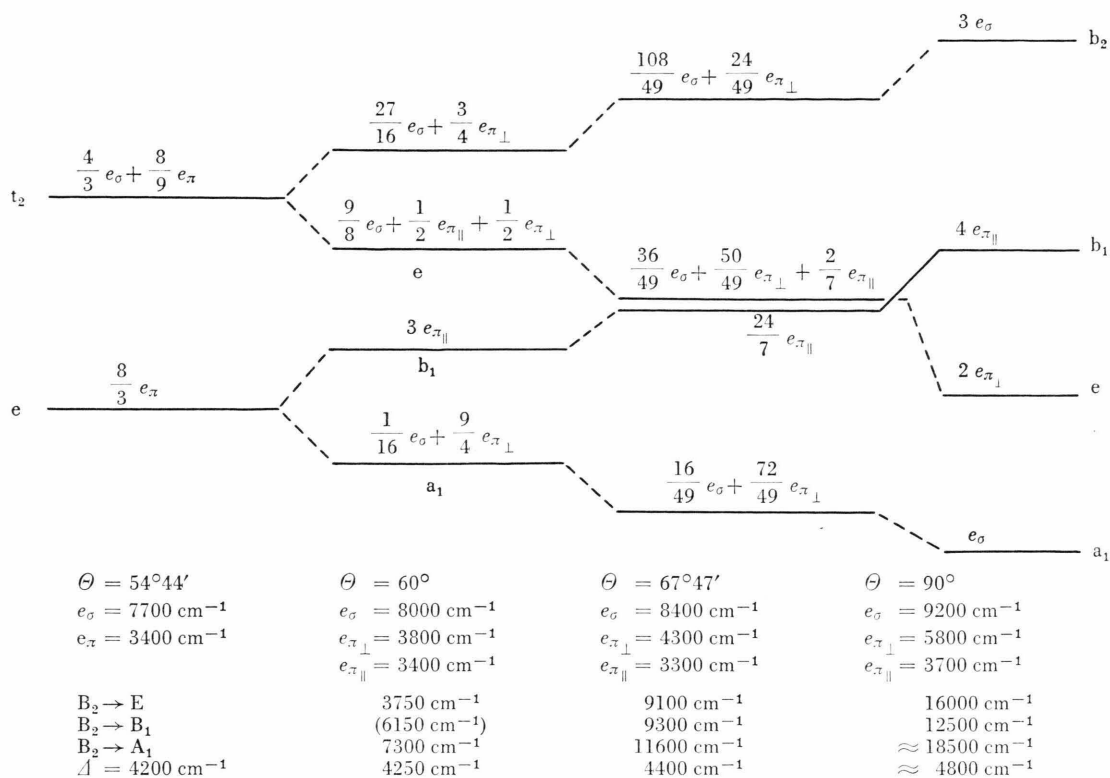


Abb. 9. Termlagen eines  $d^1$ -Kations in tetraedrischer, entlang einer  $S_4$ -Achse gestauchter Umgebung sowie  $e_k$ -Parameter und Bandenlagen für  $\text{CuO}_4$ -Polyeder (die 4. Spalte enthält Bandenlagen und  $e_k$ -Werte für  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ).

$1200 \text{ cm}^{-1}$  den Erwartungen (Abb. 9;  $\Theta = 60^\circ$ ). Vergleichbare Spektren findet man beim Einbau von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in die tetraedrischen Positionen der Granatstruktur (Abb. 10; II, III).

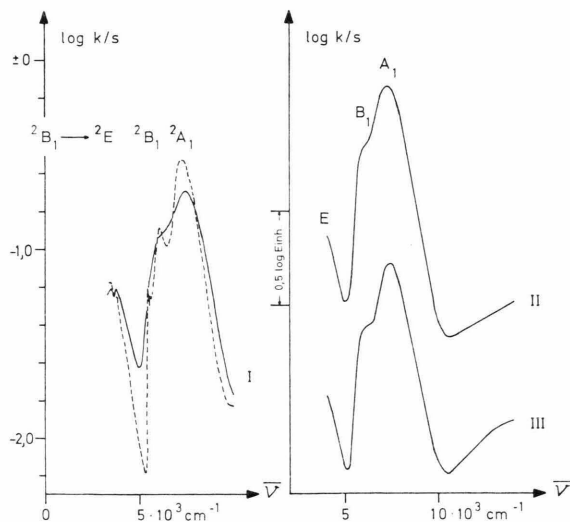


Abb. 10. Remissionsspektren von  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{1.97}\text{SiO}_4$  (I; — 298 °K; - - 4 °K; Phenakitstruktur) sowie von Granatphasen  $[\text{Ca}_3]^{(8)}[\text{Te}_3]^{(6)}[\text{Zn}_{2.9}\text{Cu}_{0.1}]^{(4)}\text{O}_{12}$  (II) und  $[\text{Ca}_3]^{(8)}[\text{Sb}_2]^{(6)}[\text{Ga}_2\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}]^{(4)}\text{O}_{12}$  (III).

Schließlich haben wir auch das Spektrum des  $\text{Cu}^{2+}$ -haltigen  $\text{ZnO}$  erneut vermessen (Abb. 8; I). Im Gegensatz zu Weakliem<sup>13</sup> finden wir neben dem intensitätsstarken Übergang bei  $6600 \text{ cm}^{-1}$  eine zusätzliche schwache Bande um  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , die bei tiefen Temperaturen eine ebenso ausgeprägte Feinstruktur aufweist wie der kurzwelligere Übergang. Da die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen bereits im  $\text{ZnO}$ -Wirtsgitter leicht trigonal gestauchte Tetraeder besetzen, sollte man diese  $C_3$ -Achse auch als Vorzugsrichtung für die Jahn-Teller-Stauchung annehmen dürfen. Wir ordnen die beiden Banden des Spektrums den Übergängen  ${}^2B_2({}^2T_2) \rightarrow {}^2E({}^2T_2)$  und  ${}^2B_2({}^2T_2) \rightarrow {}^2E({}^2E)$  zu (Abb. 1). Unter dieser Annahme errechnet sich mit ca.  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ein vernünftiger  $\Delta$ -Wert. Die Präsenz von trigonal gestauchten  $\text{CuO}_4$ -Tetraedern in diesem Falle ist auch ESR-spektroskopisch sicher gestellt worden<sup>14</sup>.

#### IV. Schlußbemerkung

Wir haben  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in vorgegebene tetraedrische Koordinationen verschiedener oxidischer Wirtsgitter eingebaut und im meßtechnisch zugänglichen Spektralbereich stets den Übergang innerhalb des

Jahn-Teller-instabilen  $T_2$ -Grundzustandes beobachten können. Zumeist ließen sich nur sehr geringe Mengen an  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen isomorph in die Wirtsgitter einbauen ( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ , Granat,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ). Der fragliche Übergang lag mit Ausnahme des Akermanits mit  $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$  an der Grenze des der Remissionsspektroskopie zugänglichen Bereichs und konnte auch darum in seiner Lage nicht genau fixiert werden, da Absorptionseinflüsse von  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{OH}$ -Banden (Oberflächeneffekte an den Pulvern) überlagert waren. Die lückenlose Spinellmischkristallreihe ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x$ )<sup>(4)</sup>( $\text{Cr}_2$ )<sup>(6)</sup> $\text{O}_4$  jedoch erlaubte eine eindeutige Festlegung und Charakterisierung des  $B_2(T_2) \rightarrow E(T_2)$ -Übergangs, da er sich mit steigender  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration zu größeren Wellenzahlen verschob und im Spektrum des  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  schließlich als intensitätsstarke Bande bei  $4500 \text{ cm}^{-1}$  gefunden wird (Abbildung 4). Ebenso ist die Mischkristallbildung in anderen Spinellsystemen lückenlos ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 - \text{CuGa}_2\text{O}_4$ ) oder sehr ausgedehnt (z. B.  $\text{Zn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{SnO}_4$  mit  $0 < x < 1$ ), doch überlagern sich in diesen Fällen tetraedrische und oktaedrische  $\text{Cu}^{2+}$ -Absorptionen<sup>11</sup>. Einige der diskutierten oxidischen Verbindungen wurden bereits von Schmitz-DuMont et al.<sup>15</sup> zwischen  $4500$  und  $25\,000 \text{ cm}^{-1}$  vermessen, so daß auch hier wie bei Weakliem<sup>13</sup> der zur Diskussion stehende Übergang nicht beobachtet werden konnte. Unseres Wissens sind die in dieser Arbeit vorgestellten Ligandenfeldspektren nach der klassischen Untersuchung des gestauchten  $\text{CuCl}_4^{2-}$ -Tetraeders durch Ferguson<sup>16</sup> die ersten weiteren Beispiele für den Jahn-Teller-Effekt des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions in tetraedrischer Koordination. Es wurden für Sauerstoff als Liganden Aufspaltungen des  $T_2$ -Grundzustandes zwischen  $\approx 3000$  und  $8500 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

## V. Experimentelles

Die Darstellung der oxidischen Festkörper geschah wie üblich<sup>1,2</sup> aus den Nitratlösungen. Lediglich Antimon, Tellur, Silicium und Zinn wurden in

einem späten Eindampfungsstadium als festes  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  hinzugesetzt. Die nach dem Eindampfen und Zersetzen der Nitrate erhaltenen feinteilten und reaktionsfähigen Oxidgemische behandelten wir im  $\text{O}_2$ -Strom 2 Tage bei  $900^\circ\text{C}$  und in einem weiteren 4-tägigen Sinterprozeß bei  $1000^\circ\text{C}$  und unterbrachen mehrmals durch homogenisierendes Mörsern. Die Sb- und Te-haltigen Granate wurden in einer vorgeschalteten Sinterung ebenfalls im  $\text{O}_2$ -Strom zunächst über drei Tage von  $400^\circ\text{C}$  auf  $900^\circ\text{C}$  gebracht, um einen Einbau in den höchsten Oxidationsstufen zu gewährleisten. Die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ -Mischkristalle mit  $x > 0,5$  schließlich wurden nur bis  $750^\circ\text{C}$  gesintert, um einer Zersetzung in  $\text{Cu}^+$ -Verbindungen vorzubeugen. Die erhaltenen Festkörper wurden polarisationsmikroskopisch und röntgenographisch auf Einheitlichkeit untersucht, bevor sie spektralphotometrisch in Remission vermessen wurden. Zur Messung diente ein ZEISS-Spektralphotometer PMQ II mit Remissionssatz RA2 (Infrasil-Optik), wobei zwischen  $3000$  und  $15\,000 \text{ cm}^{-1}$  eine PbS-Zelle, zwischen  $15\,000$  und  $26\,000 \text{ cm}^{-1}$  ein Photomultiplier die diffus reflektierte Strahlung registrierte. Der Lichteinfall erfolgte unter  $45^\circ$  zur Pulveroberfläche. Die Meßdaten wurden nach Schuster-Kubelka-Munk in Absorptionswerte  $\log(k/s)$  umgerechnet. Das normalerweise als Weißstandard verwendete  $\text{MgO}$  wurde nur im Bereich von  $8000 \text{ cm}^{-1}$  aufwärts verwendet, da es unterhalb dieser Wellenzahl nicht gleichmäßig remittiert (Hydroxyl- bzw. Wasserbanden). Insbesondere die um  $3000 \text{ cm}^{-1}$  zu findende erste Tetraederbande des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions ist „unverfälschter“ sichtbar, wenn man bis  $8000 \text{ cm}^{-1}$  das perowskitische Wirtsgitter  $\text{Sr}_2(\text{ZnTe})\text{O}_6$  als Weißstandard verwendet. Alle abgebildeten Farbkurven sind oberhalb  $8000 \text{ cm}^{-1}$  auf die jeweiligen farblosen Wirtsgitter oder  $\text{MgO}$ , unterhalb  $8000 \text{ cm}^{-1}$  auf  $\text{Sr}_2(\text{ZnTe})\text{O}_6$  als Weißstandard bezogen.

Frau R. Hennig haben wir für die Präparation der untersuchten Verbindungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln sehr zu danken.

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

<sup>2</sup> V. Propach u. D. Reinen, Z. Anorg. Allg. Chem. **369**, 278 [1969].

<sup>3</sup> C. Friebe u. D. Reinen, Z. Naturforsch. **24 a**, 1518 [1969].

<sup>4</sup> D. Reinen u. V. Propach, Inorg. Nucl. Chem. Letters **7**, 569 [1971].

<sup>5</sup> D. Reinen, C. Friebe u. K. P. Reetz, J. Solid State Chem. **4**, 103 [1972].

<sup>6</sup> J. Grefer u. D. Reinen, Z. Naturforsch. **28 a**, 464 [1973].

<sup>7</sup> C. E. Schäffer u. C. K. Jørgensen, Mol. Phys. **9**, 401 [1965].

<sup>8</sup> D. W. Smith, Structure and Bonding, Vol. **12**, Springer-Verlag, Berlin 1972, S. 49.

<sup>9</sup> F. Bertaut u. C. Delorme, C. R. Acad. Sci. Paris **239**, 504 [1954].

<sup>10</sup> R. Englman, The Jahn-Teller-Effekt in Molecules and Crystals, Verlag John Wiley, New York 1972.

<sup>11</sup> D. Reinen, Structure and Bonding, Vol. **7**, Springer-Verlag, Berlin 1970, S. 114.

<sup>12</sup> C. Friebe, J. Grefer u. D. Reinen, in Vorbereitung.

<sup>13</sup> H. A. Weakliem, J. Chem. Phys. **36**, 2117 [1962].

<sup>14</sup> I. Broser u. M. Schulz, Solid State Comm. **7**, 651 [1969].

<sup>15</sup> O. Schmitz-DuMont, H. Fendel, M. Hassanein u. H. Weisenfeld, Monatsh. Chem. **97**, 1660 [1966].

<sup>16</sup> J. Ferguson, J. Chem. Phys. **40**, 3406 [1964].