

Röntgenographische Untersuchungen im System $\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{GeO}_2$

(Kurze Mitteilung)

Von

F. Haider, K. J. Seifert und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 2. August 1971)

$\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{GeO}_2$ gewinnt als Modellsystem für die Aufklärung glaskeramischer Vorgänge in Silikaten im allgemeinen und wegen der Seltenen-Erd-dotierten Lithiumgermanat-Gläser als Laser im besonderen zunehmende Bedeutung¹⁻³. Ferner sind Halbleitereigenschaften wegen des dielektrisch wirksamen Li^+ -Ions und der zu kooperativen magnetischen Erscheinungen befähigten Fe^{3+} -Ionen in Verbindung mit einer Aluminiumoxid—Germaniumoxid-Matrix in Betracht zu ziehen^{4, 5}.

Nachstehend wird im wesentlichen über die röntgenographische Untersuchung des Al/Fe-Austausches in den Phasen der Dreistoffe, $\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{GeO}_2$ und $\text{Li}_2\text{O}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{GeO}_2$, berichtet.

Gemische der Oxide (bzw. Li_2CO_3) — etwa 1 g Proben — wurden in Platintiegeln an Luft 30 Min. bei 1400° erschmolzen bzw. gesintert, sodann abgeschreckt und mehrere Stunden zwischen 900° und 1000°C getempert. Gitterparameter und Löslichkeit der kristallinen Reaktionsprodukte wurden aus Pulver-, Diffraktometer- und Einkristallaufnahmen ermittelt.

1. Die Dreistoffe $\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{GeO}_2$ und $\text{Li}_2\text{O}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{GeO}_2$

Auf dem Schnitt $\text{H-LiAlO}_2—\text{GeO}_2$ liegt bei 1400°C zwischen $\text{H-Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ und $\text{Li}_{1,33}(\text{Al}_{1,33}\text{Ge}_{0,66})\text{O}_4$ eine tetragonale Mischphase der Zusammensetzung $\text{Li}_{2-x}\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ vor, die auf einen merklichen $\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$ -Austausch hinweist⁶. Im Teilsystem $\text{LiAlGeO}_4—\text{Li}_2\text{GeO}_3—\text{GeO}_2$ bilden sich bei dieser Temperatur ausschließlich Glaskmelzen. Je nach Zusammensetzung kristallisieren bei 900°C aus Gläsern des Bereiches $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{1,33}\text{Ge}_{0,66}\text{O}_4—\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}\text{O}_4$ Germanium-eukryptit (LiAlGeO_4), zwischen $\text{Li}_{0,9}\text{Ge}_{2,1}\text{O}_6$ und $\text{Li}_{1,4}\text{Ge}_{1,6}\text{O}_6$ bei 950°C H-Germaniumspodumen⁶ ($\text{H-LiAlGe}_2\text{O}_6$), oder bei 900°C T-LiAlGe₂O₆⁷.

Die Löslichkeit von GeO_2 in H-LiFeO_2 ⁸ zwischen 1000 und 1200 °C ist äußerst gering. In Übereinstimmung mit dem Befund von *Blasse*⁹ bildet sich an Luft aus stöchiometrischen Ansätzen, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{GeO}_2$, keine dem Germanium-eukryptit analoge Verbindung. Glasbereiche existieren im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ nur unmittelbar in der Nähe von GeO_2 (bis etwa 5 : 5 : 90) und Li_2GeO_3 (bis etwa 40 : 20 : 40 Mol%). Dagegen wird bei 1400 °C eine Verbindung $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ beobachtet, deren homogener Bereich sich von $\text{Li}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Ge}_{1,5}\text{O}_6$ bis $\text{Li}_{0,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Ge}_{2,4}\text{O}_6$ erstreckt. Ihre Struktur ist dem Diopsid verwandt. Tab. 1 zeigt die *d*-Werte von $\text{T-LiAlGe}_2\text{O}_6$ und $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$. Die Gitterparameter der Klinopyroxene wurden aus *Weissenberg*- und Diffraktometeraufnahmen bestimmt. In Tab. 2 sind die bisher bekannten Germanat-klinopyroxene einander gegenübergestellt.

Die Aufteilung der Phasenfelder $\text{Li}_2\text{GeO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Li}_2\text{GeO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (bei 1400 und 900 °C) wird durch die unterschiedliche GeO_2 -Löslichkeit in den Randverbindungen, H-LiAlO_2 und H-LiFeO_2 , mitbestimmt. Z. B. findet man in einer Probe mit der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ bei 1400° die $\text{Li}_{2-x}\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ -Mischphase neben einem geringen Glasanteil, aus dem bei 900 °C Germanium-eukryptit kristallisiert. In der analogen Probe des Dreistoffes $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ tritt bei 1400 °C eine ternäre Lithiumeisenspinellphase neben einer Glasphase auf, aus der sich bei 900 °C Lithiummetagermanat bildet.

Die Probe. 20 : 60 : 20 (Mol%) besteht in beiden Dreistoffen zum größten Teil aus ternären Spinellmischphasen, in denen bei 1400 °C wenig GeO_2 gelöst ist. Oberhalb von 1500 °C beeinflusst der Sauerstoffpartialdruck der Ofenatmosphäre bereits die Gleichgewichtszusammensetzung⁹⁻¹¹.

2. Quaternäre Oxidphasen im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$

Der Al/Fe-Austausch in den Klinopyroxenphasen führt auf das pseudobinäre Teilsystem $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6-\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$, das bei 1400 und 900 °C untersucht wurde. Bei 1400 °C entwickelt sich aus $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ eine quaternäre Oxid-Mischphase $\text{LiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_2\text{O}_6$ (*x* bis 0,50) (Tab. 3). Aluminiumreichere Proben bestehen überwiegend aus Glas, dessen Neigung zur Kristallisation mit steigendem Fe_2O_3 -Gehalt zunimmt. Bei 900°C entmischen sich die Klinopyroxenphasen zwischen $\text{LiAl}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{Ge}_2\text{O}_6$ und $\text{LiAl}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{Ge}_2\text{O}_6$. Eine $\text{H-LiAlGe}_2\text{O}_6$ -Mischphase bildet sich in Gegenwart von Fe_2O_3 nicht (Tab. 3).

Im Teilsystem $\text{LiAlGeO}_4-\text{LiFeGeO}_4$ reicht der Glasbereich bei 1400 °C von LiAlGeO_4 bis etwa $\text{LiAl}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{GeO}_4$, bei höherem Hämatitgehalt kristallisiert eine quaternäre Klinopyroxenmischphase, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_2\text{O}_6$ ($0 < x < 0,5$).

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahme von Klinopyroxenverbindungen

a) $\text{T-LiAlGe}_2\text{O}_6$ (Germaniumspodumen)			b) $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$		
(hkl)	d	I	(hkl)	d	I
(110)	6,220	ss	(110)	6,407	s
(200)	4,628	st	(200)	4,677	st
($\bar{1}$ 11)	4,473	st	($\bar{1}$ 11)	4,501	st
(020)	4,200	st	(020)	4,397	sst
(120)	3,824	sss	(111)	3,615	ms
(111)	3,534	ms	(021)	3,328	st
(021)	3,230	sst	(220)	3,203	ss
(220)	3,110	s	($\bar{2}$ 21)	3,031	100
($\bar{2}$ 21)	2,982	100	($\bar{3}$ 11)	2,967	ss
($\bar{3}$ 11)	2,971	s	(310)	2,939	st
(310)	2,896	sst	(130)	2,797	ss
(202)	2,643	m	($\bar{2}$ 02)	2,620	ss
($\bar{1}$ 12)	2,561	ss	($\bar{1}$ 12)	2,569	ms
(002)	2,526	sst	($\bar{1}$ 31)	2,558	ss
(131)	2,474	s	(002)	2,546	sst
(221)	2,406	sst	(221)	2,475	sst
($\bar{3}$ 12)	2,321	st	(131)	2,357	st
(400)	2,313		(400)	2,338	ss
(311)	2,216	st	($\bar{3}$ 12)	2,303	m
(112)	2,169	mst	(311)	2,264	ms
($\bar{4}$ 21)	2,120	ss	($\bar{2}$ 22)	2,251	ss
($\bar{3}$ 31)	2,100	mst	(112)	2,204	ss
(040)			(040)	2,198	ss
(202)	1,948	ss	($\bar{3}$ 31)	2,146	ss
(041)	1,939	st	(402)	2,091	ss
($\bar{5}$ 11)	1,925	st	(041)	2,018	ms
(240)	1,912	s	($\bar{2}$ 41)	1,946	mst
($\bar{4}$ 22)	1,891	s	($\bar{5}$ 11)	1,927	m
($\bar{2}$ 41)	1,881	st	($\bar{4}$ 22)	1,889	mst
($\bar{3}$ 32)	1,829	ss	(510)	1,830	m
(510)	1,808	st	(132)	1,798	ss
($\bar{5}$ 12)	1,789	st	($\bar{5}$ 12)	1,776	s, d
(113)	1,732	m	(241)	1,772	m
($\bar{3}$ 13)	1,724	m	(312)	1,686	m
(421)	1,708	m	($\bar{2}$ 42)	1,684	
(312)	1,654	sst	(042)	1,664	m
($\bar{2}$ 23)	1,652		($\bar{2}$ 23)	1,659	d
($\bar{2}$ 42)	1,644	ss	($\bar{5}$ 31)	1,638	st
($\bar{5}$ 31)	0,614	st	($\bar{4}$ 41)	1,635	ss
(042)			(440)	1,602	ms
(023)	1,563	s	(511)	1,571	ms
(440)	1,555	s	(350)	1,532	st
(511)	1,541	s	(442)	1,516	ms
($\bar{6}$ 21)	1,532	ss	(060)	1,466	m
($\bar{5}$ 13)	1,520	s	(441)	1,439	sss
(133)	1,496	m	($\bar{3}$ 52)	1,416	ms

Fortsetzung (Tabelle 1)

a) T-LiAlGe₂O₆ (Germaniumspodumen)b) LiFeGe₂O₆

(hkl)	d	I	(hkl)	d	I
(442)	1,491	s	(531)	1,402	sst
(350)	1,475	m	(260)	1,399	sst
(242)	1,428	s	(243)	1,389	m
(060)	1,400	ms	(223)	1,378	m
(711)	1,387	ms	(712)	1,365	st
(422)	1,386		(533)	1,354	mst
(352)	1,379	ms	(550)	1,281	ss
(531)	1,369	st	(062)	1,270	sst
(243)	1,366	s	(352)	1,229	m
(223)	1,353	st			
(533)					
(314)	1,330	st			
(062)	1,224	m			

d = diffus.

Tabelle 2. Gitterparameter einiger Germanate mit Klinopyroxenstruktur

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	V (Å ³)	Autor
T-LiAlGe ₂ O ₆	9,888	8,399	5,397	110,61	420,2	Hahn u. a.
	9,89	8,40 ₅	5,40	110,6	421,0	} diese Arbeit
LiFeGe ₂ O ₆	9,89	8,79	5,38	108,9	443,2	
LiGaGe ₂ O ₆	9,790	5,706	5,347	108,88	431,1	Hahn u. a.
NaFeGe ₂ O ₆	10,01	8,94	5,52	108,0	469,8	Bakakin ¹⁰

Tabelle 3. Gitterparameter der Klinopyroxenmischphasen

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (in °)
Eisenklinopyroxenphase LiAl _x Fe _{1-x} Ge ₂ O ₆ (1400°) (0 < x < 0,5)			
9,89—9,80	8,82—8,72	5,38—5,37	109,0—108,5
Eisenklinopyroxenphase LiAl _x Fe _{1-x} Ge ₂ O ₆ (900°)			
9,89—9,82 ₈	8,79—8,70	5,38—5,37	108,9—109,8
Aluminiumklinopyroxenphase LiAl _{1-y} Fe _y Ge ₂ O ₆ (900°)			
9,87 ₇ —9,89 ₄	8,39 ₇ —8,44 ₈	5,40—5,43	110,6—110,2

Die eisenreichste Probe enthält neben der Eisenklinopyroxenmischphase geringe Mengen von Lithiumeisenspinell. Bei 900 °C kristallisieren aus Glasproben eine quaternäre Germanium-eukryptit-Phase, die bis zur Zusammensetzung LiAl_{0,83}Fe_{0,17}GeO₄ homogen vorliegt, und bei höherem Hämatitgehalt eine quaternäre Eisenklinopyroxenphase.

Diskussion

Chemische Zusammensetzung, Ähnlichkeit der Röntgenmuster und Gitterparameter deuten auf nahe Strukturbeziehungen von $\text{T-LiAlGe}_2\text{O}_6$ zu Klinoenstatit¹ und von $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ zu Diopsid bzw. $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ ¹² hin. Die Breite der Mischungslücke in den Systemen $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6-\text{LiGaGe}_2\text{O}_6$ ¹ und $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6-\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ (900 °C) steht im Zusammenhang mit den strukturellen Unterschieden der ternären Oxide. Je unterschiedlicher die Packungsdichte der Sauerstoffionen in diesen, um so breiter ist offensichtlich die Mischungslücke. Die gegenseitige Löslichkeit im Spinellsystem $\text{LiAl}_5\text{O}_8-\text{LiFe}_5\text{O}_8$, zwischen $\text{Li}(\text{Al}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})_5\text{O}_8$ und $\text{Li}(\text{Al}_{0,79}\text{Fe}_{0,21})_5\text{O}_8$, stimmt bei 900 °C mit jener des Klinopyroxenteilsystems $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6-\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ überein. Die Packungsdichte in den beiden Systemen unterscheidet sich in vergleichbarem Maße. In der Eisenklinopyroxenphase ist das größere Fe^{3+} -Ion ($r = 0,64 \text{ \AA}$) durch das Al^{3+} -Ion ($r = 0,57 \text{ \AA}$) weitergehend ersetzbar als das kleinere Al^{3+} -Ion in der Aluminiumklinopyroxenstruktur durch das Fe^{3+} -Ion.

Wie im System $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ¹³ scheint die Kristallisation der Lithiumaluminiumgermanatgläser in Gegenwart von Fe_2O_3 über eine primär gebildete $\text{Li}(\text{Al,Fe})_5\text{O}_8$ -Spinellmischphase zu verlaufen.

Literatur

- ¹ P. W. McMillan, Glas Ceramics, Academic Press. New York. 1964.
- ² T. I. Barry, D. Clinton, L. A. Lay, R. A. Mercer und R. P. Miller, J. Mater. Sci. **4**, 596 (1969).
- ³ M. Birnbaum und C. W. Fincher, J. Appl. Phys. **41**, 2470 (1970).
- ⁴ J. C. Schottmiller, D. L. Bowman und C. Wood, J. Appl. Phys. **39**, 1663 (1968).
- ⁵ H. F. Mataré, Intern. Elektron. Rdsch. **22**, 163 (1968).
- ⁶ W. H. Ratzenböck, K. J. Seifert und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 867 (1968).
- ⁷ Th. Hahn und M. Behruzi, Z. Krist. **127**, 160 (1968).
- ⁸ M. Brunel und F. de Bergevin, J. Phys. Chem. Solids **29**, 163 (1968).
- ⁹ G. Blasse, Philips Res. Reports **20**, 528 (1965).
- ¹⁰ A. Muan, J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 275 (1958).
- ¹¹ A. Muan, J. Amer. Ceram. Soc. **40**, 420 (1957).
- ¹² L. P. Solovjeva und V. V. Bakakin, Soviet Physics Crystallography **12**, 517 (1968).
- ¹³ L. A. Zhunira, V. N. Sharai, V. F. Tsitko und N. N. Khripkova, in: Catalysed Crystallization of Glass, (E. A. Porai-Koshits u. a., Hrsg.), Vol. 3, S. 193. New York: Consultants Bureau. 1964.