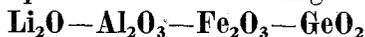


## Röntgenographische Untersuchungen im System



(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 Bedeutung<sup>1-3</sup>. Ferner sind Halbleitereigenschaften wegen des dielektrisch wirksamen  $\text{Li}^+$ -Ions und der zu kooperativen magnetischen Erscheinungen befähigten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in Verbindung mit einer Aluminiumoxid—Germaniumoxid-Matrix in Betracht zu ziehen<sup>4, 5</sup>.

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.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) — etwa 1 g Proben — wurden in Platintiegeln an Luft 30 Min. bei  $1400^\circ$  erschmolzen bzw. gesintert, sodann abgeschreckt und mehrere Stunden zwischen  $900^\circ$  und  $1000^\circ\text{C}$  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  $1400^\circ\text{C}$  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 hinweist<sup>6</sup>. 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  $900^\circ\text{C}$  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 ( $\text{LiAlGeO}_4$ ), 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  $950^\circ\text{C}$  H-Germaniumspodumen<sup>6</sup> ( $\text{H-LiAlGe}_2\text{O}_6$ ), oder bei  $900^\circ\text{C}$  T- $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ <sup>7</sup>.

Die Löslichkeit von  $\text{GeO}_2$  in  $\text{H-LiFeO}_2$ <sup>8</sup> zwischen 1000 und 1200 °C ist äußerst gering. In Übereinstimmung mit dem Befund von *Blasse*<sup>9</sup> 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  $\text{GeO}_2$  (bis etwa 5 : 5 : 90) und  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  (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  $\text{GeO}_2$ -Löslichkeit in den Randverbindungen,  $\text{H-LiAlO}_2$  und  $\text{H-LiFeO}_2$ , 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  $\text{GeO}_2$  gelöst ist. Oberhalb von 1500 °C beeinflusst der Sauerstoffpartialdruck der Ofenatmosphäre bereits die Gleichgewichtszusammensetzung<sup>9-11</sup>.

## 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht (Tab. 3).

Im Teilsystem  $\text{LiAlGeO}_4-\text{LiFeGeO}_4$  reicht der Glasbereich bei 1400 °C von  $\text{LiAlGeO}_4$  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-LiAlGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Germaniumspodumen)b) LiFeGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

| (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 <sup>3</sup> ) | Autor                 |
|--------------------------------------|-------|-------------------|-------|--------|---------------------|-----------------------|
| T-LiAlGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 9,888 | 8,399             | 5,397 | 110,61 | 420,2               | Hahn u. a.            |
|                                      | 9,89  | 8,40 <sub>5</sub> | 5,40  | 110,6  | 421,0               | } diese Arbeit        |
| LiFeGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   | 9,89  | 8,79              | 5,38  | 108,9  | 443,2               |                       |
| LiGaGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   | 9,790 | 5,706             | 5,347 | 108,88 | 431,1               | Hahn u. a.            |
| NaFeGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   | 10,01 | 8,94              | 5,52  | 108,0  | 469,8               | Bakakin <sup>10</sup> |

Tabelle 3. Gitterparameter der Klinopyroxenmischphasen

| a (Å)   | b (Å)                                | c (Å)     | β (in °)    |
|---|--------------------------------------|-----------|-------------|
| Eisenklinopyroxenphase LiAl <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (1400°) (0 < x < 0,5) |                                      |           |             |
| 9,89—9,80   | 8,82—8,72                            | 5,38—5,37 | 109,0—108,5 |
| Eisenklinopyroxenphase LiAl <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (900°)                |                                      |           |             |
| 9,89—9,82 <sub>8</sub>  | 8,79—8,70                            | 5,38—5,37 | 108,9—109,8 |
| Aluminiumklinopyroxenphase LiAl <sub>1-y</sub> Fe <sub>y</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (900°)            |                                      |           |             |
| 9,87 <sub>7</sub> —9,89 <sub>4</sub>  | 8,39 <sub>7</sub> —8,44 <sub>8</sub> | 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<sub>0,83</sub>Fe<sub>0,17</sub>GeO<sub>4</sub> 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 Klinoenstatit<sup>1</sup> und von  $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$  zu Diopsid bzw.  $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ <sup>12</sup> hin. Die Breite der Mischungslücke in den Systemen  $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6-\text{LiGaGe}_2\text{O}_6$ <sup>1</sup> 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  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion ( $r = 0,64 \text{ \AA}$ ) durch das  $\text{Al}^{3+}$ -Ion ( $r = 0,57 \text{ \AA}$ ) weitergehend ersetzbar als das kleinere  $\text{Al}^{3+}$ -Ion in der Aluminiumklinopyroxenstruktur durch das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion.

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

## Literatur

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