

Dielektrische Messungen an Lithiumsilikaten und Lithiumgermanaten

Von

H. Bittner und K. Hiebl

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

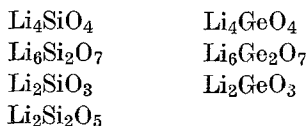
Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Mai 1973)

Dielectric Measurements on Li-silicates and Li-germanates

Dielectric measurements on powdered, crystalized Li-silicates and Li-germanates of composition $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{O}_5$, Li_2MeO_3 , Li_4MeO_4 , and $\text{Li}_6\text{Me}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Si, Ge}$) have been performed within a temperature range from 20 °C to 800 °C for three frequencies. The results are analogous for both silicates and germanates, particularly they are similar to those found in glasses. The activation energies for the silicates and germanates have been determined from the temperature dependence of the dielectric losses. There is a close correlation between the relaxation phenomena and the d.c. conductivity. The activation energy values indicate, that the mobility of the Li-ions in the lattice is responsible for these phenomena.

Aus strukturehemischen Untersuchungen an Lithiumorthosilikat wurde unter anderem auf zwei gleichwertige und wenig voneinander entfernte Atomlagen (etwa 0,8 Å) der Lithiumionen geschlossen¹. Es war deshalb von Interesse zu prüfen, ob diese Doppellage einen Einfluß auf die dielektrischen Eigenschaften ausübt. Insbesondere könnte eine solche Doppellage Anlaß zu ferroelektrischen Erscheinungen geben. Da, von Li-haltigen Gläsern abgesehen, keine *DK*-Messungen und auch nur wenige Leitfähigkeitsmessungen an kristallisierten Li-Silikaten² bestehen, wurden derartige Untersuchungen an einer Reihe von strukturell definierten Li-Silikaten und Li-Germanaten durchgeführt. Die dielektrischen Messungen erfolgten bei 2 kHz, 1 MHz und 10 MHz in einem Temperaturbereich von 20 °C bis etwa 800 °C an Pulverpreßlingen der nachstehenden Verbindungen:



Es sei noch bemerkt, daß die Struktur des Li-Orthogermanats jener des Li-Orthosilikats sehr ähnlich ist, jedoch fehlt hier die Doppellage. Die Kristallstrukturen der genannten Verbindungen sind bekannt^{1, 3-8}.

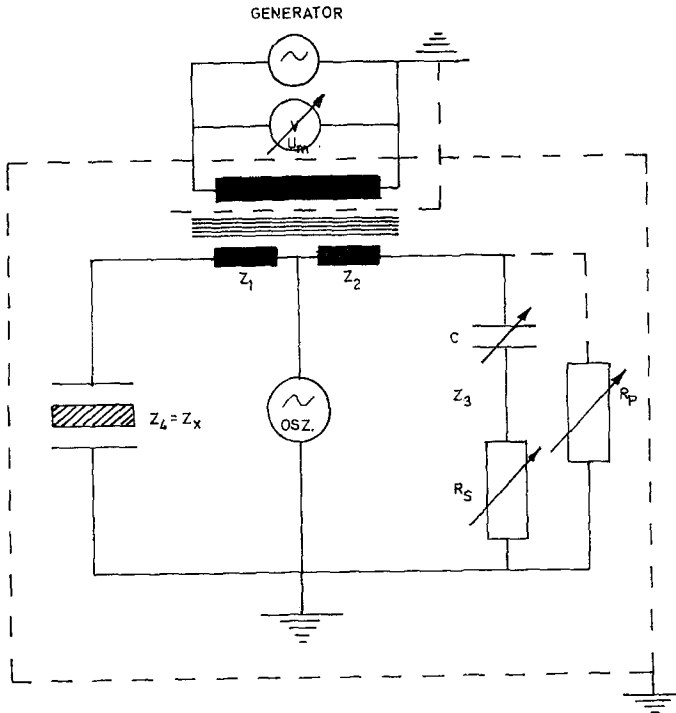


Abb. 1. Aufbau der Meßbrücke

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Lithiumsilikate und -germanate erfolgte aus pulverförmigem Li_2CO_3 (reinst, Merck) und Quarz (p. a., Merck) bzw. GeO_2 (reinst, Fluka), die in den entsprechenden molaren Verhältnissen bei ca. 1300°C im Platintiegel geschmolzen und anschließend zur vollständigen Kristallisation 12 Stdn. bei 800°C getempert wurden. $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ist bei Raumtemp. nicht stabil, kann aber durch Abschrecken der Schmelze von 1300°C erhalten werden. Alle Verbindungen wurden röntgenographisch durch Pulveraufnahmen identifiziert.

Meßmethodik

Für die Messungen bei 2 kHz wurde eine Meßbrücke verwendet, bei der es sich um einen modifizierten Typ⁹ einer *de Sauty*-Brückenschaltung (Abb. 1) handelt.

R_P, R_S Potentiometer
 C Drehkondensator
 Osz Oszillograph PM-3200
 $L_1 = L_2$ Induktivitäten
 C_x Meßzelle

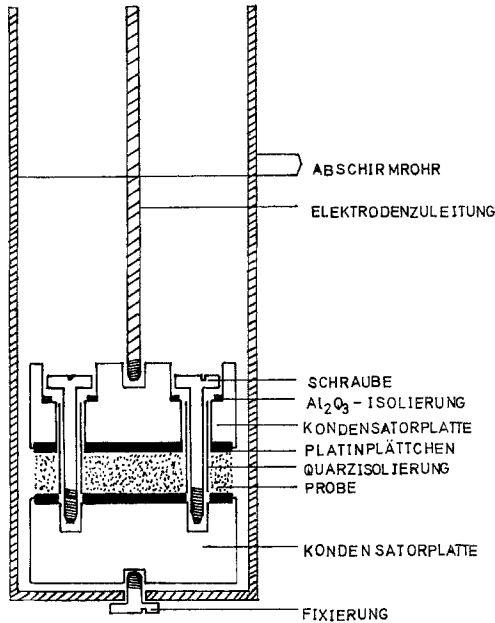


Abb. 2. Meßzelle

Die Messungen bei 1 und 10 MHz wurden nach einer Resonanzmethode durchgeführt. Als Meßzelle hat sich die in Abb. 2 gezeigte Anordnung bewährt.

$$C_{\text{ges}} = C_0 + \bar{C}_{Zy1}$$

$$C_0 = \frac{F}{4 \pi d}$$

$$\bar{C}_{Zy1} = \frac{1}{2 \ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)}$$

Dabei wird die feingepulverte Probe unmittelbar zwischen den beiden Kondensatorplatten zu Scheiben von 1 mm Dicke und 27 mm Durchmesser verpreßt. Der Preßdruck betrug einheitlich 150 atm. Die Kondensatorplatten aus zunderfestem Stahl sind auf der Innenseite mit Platinfolien ausgekleidet und werden durch Schrauben (Abb. 2) zusammengehalten. Die Meßzelle ist, um störende Streufelder abzuschirmen, in ein geerdetes Stahlrohr eingebaut. Meßfehler durch Inhomogenität des elektrischen Feldes zwischen

den Kondensatorplatten, lassen sich durch geringe Dicke (d) der Probe gegenüber dem Durchmesser (D) der Kondensatorplatten klein halten $\left(\frac{d}{D} \leq 0,03\right)$. Der Temperaturgradient des Ofens, der die Meßzelle aufnimmt, betrug etwa $2^\circ\text{C}/\text{cm}$. Die Meßtemperatur (Pt/PtRh-Thermoelement) wurde durch einen Thermoregler eingestellt und konstant gehalten. Die Dielektrizitätskonstante und dielektrischen Verluste wurden bei allen drei Frequenzen jeweils nach Einstellung der Temperatur unmittelbar aufeinanderfolgend gemessen.

Diskussion der Ergebnisse

Lithiumsilikate

In den Abb. 3 bis 9 ist die Dielektrizitätskonstante (strichliert) gegen die Temperatur für die drei Frequenzen aufgetragen.

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: Bei 2 kHz ist ϵ' bis etwa 300°C konstant und nimmt dann mit steigender Temperatur zu. Dagegen bleibt ϵ' bei 1 MHz bis etwa 450°C konstant und bei 10 MHz bis etwa 550°C . Bei noch höheren Temperaturen steigen die Werte für beide Frequenzen nur schwach an.

Li_2SiO_3 : ϵ' beginnt für 2 kHz bereits bei etwa 220°C etwa linear mit der Temperatur zu wachsen. Ab etwa 650°C scheint ϵ' in einen konstanten Wert überzugehen.

Li_4SiO_4 : Hier bleibt ϵ' nur bis etwa 100°C (2 kHz), 150°C (1 MHz) bzw. 200°C (10 MHz) konstant. Außerdem fällt auf, daß der Anstieg in der Folge wesentlich steiler ist als beim Metasilikat.

$\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$: Hier konnte bei 2 kHz ϵ' nicht mehr gemessen werden, weil diese Verbindung bei Raumtemperatur bereits eine Gleichstromleitfähigkeit σ von etwa $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ besitzt. Bei höheren Frequenzen (1 MHz sowie 10 MHz) zeigt ϵ' bei 20°C eine schwache Temperaturabhängigkeit, ab 150°C nimmt dann ϵ' stark zu.

Lithiumgermanate

Die Messungen der DK und des DV an Li-Germanaten zeigen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit jenen an Li-Silikaten.

Li_2GeO_3 : ϵ' ist bei 2 kHz bis etwa 300°C konstant und steigt dann mit zunehmender Temperatur. Bei den hohen Frequenzen findet man einen schwachen Anstieg von ϵ' ab etwa 450°C (1 MHz) bzw. (10 MHz).

Li_4GeO_4 : Wie bei Li_4SiO_4 beobachtet man eine starke Abhängigkeit von der Temperatur ab 250°C .

$\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$: Bei 2 kHz läßt sich im untersuchten Temperaturbereich kein konstanter Wert für ϵ' feststellen; vermutlich liegt er unterhalb Raumtemperatur. Bei 1 MHz und 10 MHz tritt eine relativ starke Temperaturabhängigkeit ab etwa 150°C bzw. 250°C auf.

Man erkennt aus den Abb. 3 bis 9 ferner, daß ϵ' bei Raumtemperatur

für alle drei Meßfrequenzen bei Lithiumdisilikat den gleichen Wert besitzt, dagegen bei den anderen Verbindungen eine geringfügige Abnahme mit zunehmender Frequenz aufweist (Dispersion).

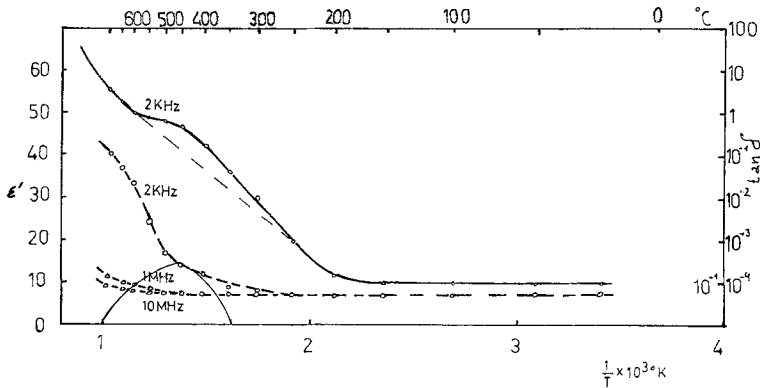


Abb. 3. $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Strichlierte Kurve: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ' von der Temperatur. Ausgezogene Kurve: Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Temperatur

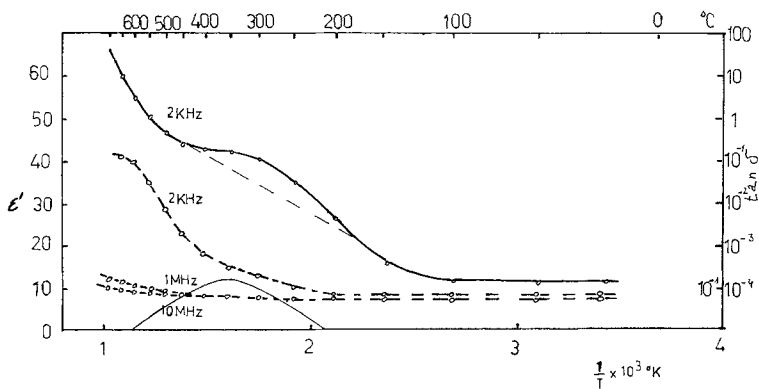


Abb. 4. Li_2SiO_3 . Strichlierte Kurve: Abhängigkeit der $DK \epsilon'$ von der Temperatur. Ausgezogene Kurve: Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Temperatur

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ nimmt ganz allgemein für die verschiedenen Frequenzen mit zunehmender Temperatur bei allen hier gemessenen Verbindungen mehr oder weniger rasch zu. Ein besonderes Merkmal ist dabei das Auftreten eines Buckels („peak“) in der $\tan \delta - 1/T$ (oder T)-Kurve bei einer bestimmten Temperatur. Ein derartiges Verhalten ist bereits

von DK -Messungen an teilweise fehlgeordneten Halogenidkristallen¹⁰ sowie an Silikatgläsern¹¹ bekannt und wird z. B. auf die Relaxation durch Kation-Lücken-Formation zurückgeführt¹². Neben einfachen

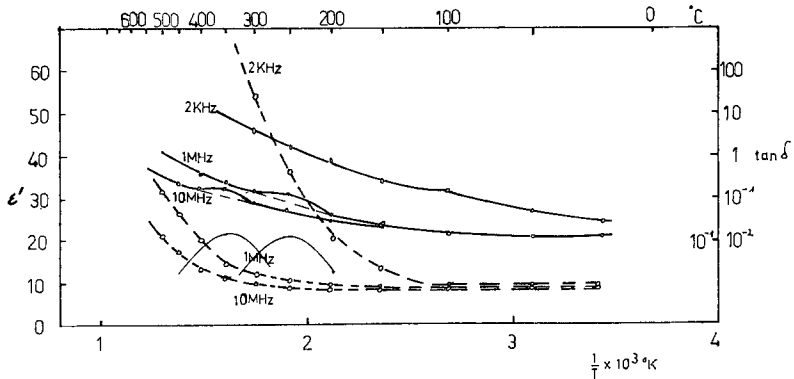


Abb. 5. Li_4SiO_4 . Strichlierte Kurve: Abhängigkeit der DK ϵ' von der Temperatur. Ausgezogene Kurve: Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Temperatur

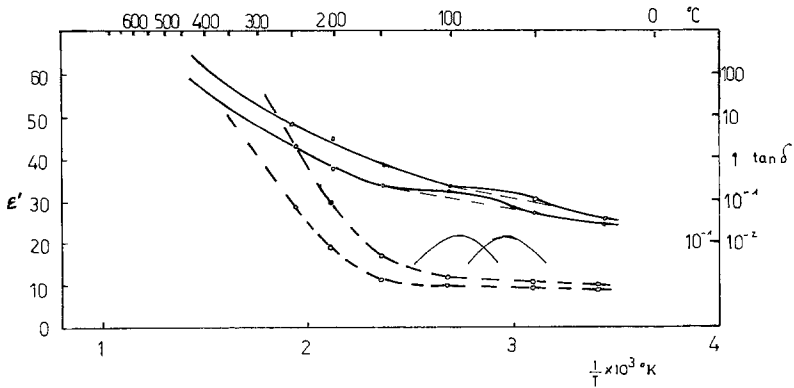


Abb. 6. $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Strichlierte Kurve: Abhängigkeit der DK ϵ' von der Temperatur. Ausgezogene Kurve: Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Temperatur

Leerstellen können natürlich auch Leerstellenpaare oder -komplexe auftreten. Nach dieser Vorstellung sieht man auch unmittelbar, daß ein solcher Relaxationsmechanismus mit der Beweglichkeit: Kation—Lücke, also mit der elektrischen Leitfähigkeit in engem Zusammenhang steht. Die Lage der „peaks“ verschiebt sich mit zunehmender Frequenz zu höheren Temperaturen, was von Breckenridge¹⁰ auch an gedopten Alkalihalogeniden gefunden wurde. Beim Disilikat sowie bei den Metaverbin-

dungen sind die „peaks“ für 2 kHz besonders deutlich ausgeprägt (Abb. 3, 4, 7). Dagegen geht diese Relaxation für 2 kHz bei den Ortho- und Soroverbindungen stark zurück.

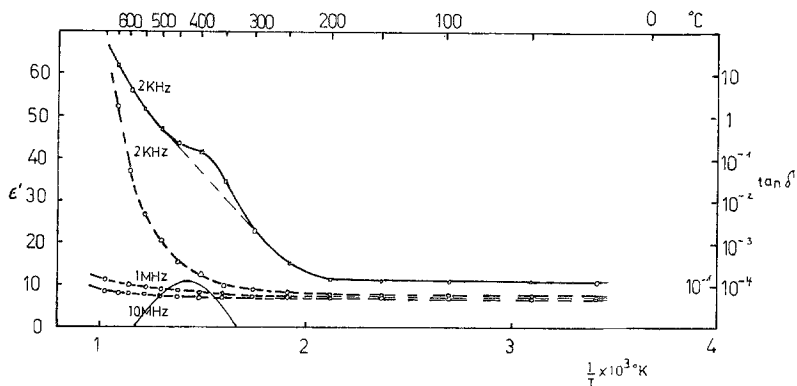


Abb. 7. Li_2GeO_3 . Strichlierte Kurve: Abhängigkeit der DK ϵ' von der Temperatur. Ausgezogene Kurve: Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Temperatur

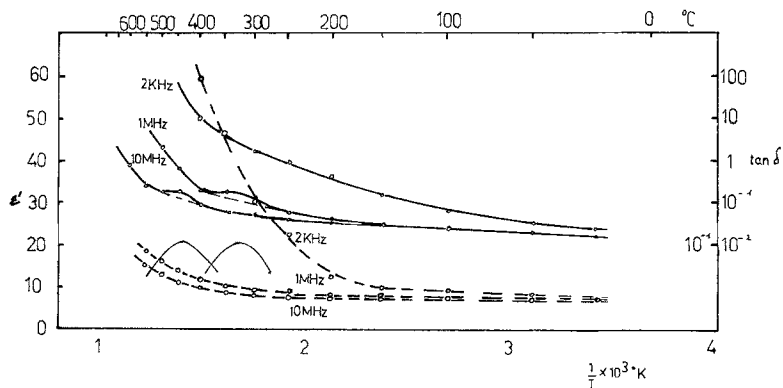


Abb. 8. Li_4GeO_4 . Strichlierte Kurve: Abhängigkeit der DK ϵ' von der Temperatur. Ausgezogene Kurve: Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Temperatur

Der Verlustfaktor besteht aus zwei Beiträgen ($\tan \delta_{DC} + \tan \delta_{AC}$), dem sogenannten Gleichstromverlust (Leitfähigkeitsanteil) und dem eigentlichen Relaxationsverlust. Der erstgenannte ist für das Disilikat und die Metaverbindungen sehr klein, was aus Messungen der Gleichstromleitfähigkeit² hervorgeht ($\sigma = 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 200°C). Bei Gläsern trägt der Leitfähigkeitsanteil wesentlich zum gesamten Verlustfaktor bei. Die Leitfähigkeit¹³ derselben sowie der Ortho-

und Soroverbindungen liegt aber in der gleichen Größenordnung ($\sigma = 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Im Falle des Li-Orthosilikats könnte man unmittelbar die verschiedenen Li-Positionen mit wechselweiser Besetzung und der damit gegebenen Verschiedenheit der Potentialbarrieren für den Relaxationsmechanismus verantwortlich machen. Mit dieser Struktur ließe sich auch die für Gläser, z. B. Li-Silikatgläser, entwickelte Theorie anwenden. Verschiedenartige Sauerstoffumgebung findet das Lithiumion auch in

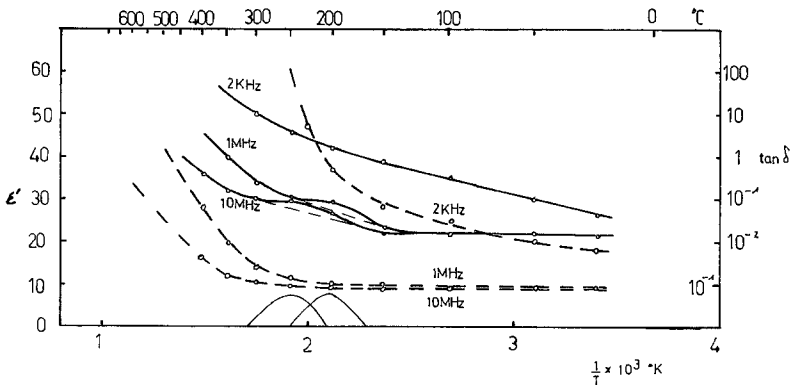


Abb. 9. $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$. Strichlierte Kurve: Abhängigkeit der $DK \epsilon'$ von der Temperatur. Ausgezogene Kurve: Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Temperatur

den Soroverbindungen vor. Hingegen ist dies bei den anderen Verbindungen nicht ohne weiteres ersichtlich.

Unter Annahme einer einzigen Relaxationszeit τ kann die Aktivierungsenergie aus der Beziehung:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U}{kT} \right)$$

U = Aktivierungsenergie,

k = Boltzmannsche Konstante,

T = Absol. Temperatur,

τ_0 = Zeitkonstante ($\sim 10^{-13}$ sec)

berechnet werden. Werden die beobachteten „peaks“ (willkürlich gleich groß eingezeichnet) für die verschiedenen Silikate und Germanate gegen die Temperatur aufgetragen, so erkennt man einheitlich (Abb. 11), daß die Germanate gegenüber den entsprechenden Silikaten jeweils bei höheren Temperaturen den angenommenen Relaxationsmechanismus zeigen.

Nach der *Debyeschen* Theorie muß an der Stelle $\tan \delta_{\max}$ gelten:

$$\omega \tau = 1.$$

Danach muß $\ln \omega$, gegen $1/T$ aufgetragen, eine Gerade ergeben, was für die gemessenen drei Frequenzen immer zutrifft. Die daraus erhaltenen Aktivierungsenergien U_R für den Relaxationsprozeß sind in Tab. 1

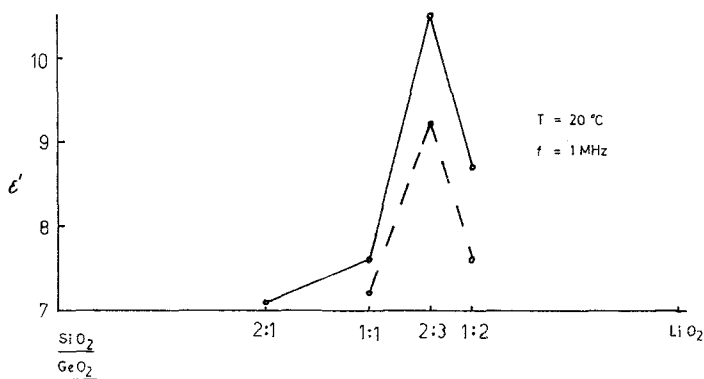


Abb. 10. Abhängigkeit der DK ϵ' von der Zusammensetzung

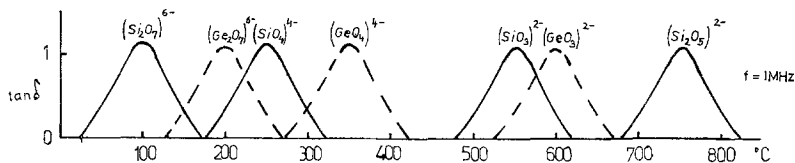


Abb. 11. Relaxationspeaks der einzelnen Verbindungen gegen die Temperatur bei einer Frequenz von 1 MHz

Tabelle 1. Aktivierungsenergien für Relaxation U_R und für Ionenleitfähigkeit U_C

Verbindung	U_R (kcal/Mol)	U_C (kcal/Mol)
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	35,6	33,0
Li_2SiO_3	31,0	30,4
Li_2GeO_3	28,8	28,3
Li_4SiO_4	15,0	18,8
Li_4GeO_4	17,3	20,4
$\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	9,7	11,3
$\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	15,0	18,0

zusammengestellt. Vergleichsweise sind daneben auch die Werte der Aktivierungsenergien $U_C^{(2)}$ für die Gleichstromleitfähigkeit angeführt. Es ist bemerkenswert, daß die Aktivierungsenergien U_R und U_C jeweils etwa gleich groß sind. Damit zeigt sich erneut das analoge Verhalten wie bei Gläsern, wo ebenfalls die Aktivierungsenergien U_R und U_C für ein Glas bestimmter Zusammensetzung etwa gleich groß sind. Bei einem Glas mit 40% Li_2O , 60% SiO_2 findet Charles¹⁴ $U_R = U_C = 13,9$ kcal/Mol.

Ein Vergleich der verschiedenen Li-Silikate und Germanate untereinander läßt erkennen, daß die DK im großen und ganzen mit zunehmendem Li-Gehalt zunimmt. Dies ist ein Beweis dafür, daß vorzugsweise die Li-Ionen für die beobachteten dielektrischen Erscheinungen verantwortlich sind. Auch hierin drückt sich die Ähnlichkeit mit den Gläsern aus. Z. B. nimmt bei Alkalisilikatgläsern die DK ebenfalls mit zunehmendem Alkaligehalt zu. Umgekehrt wie die DK verhält sich die Aktivierungsenergie, die mit zunehmendem Lithiumgehalt kleiner wird. Im Falle der Verbindungen mit Inselstruktur (Ortho- und Sorosilikate bzw. -germanate) spielt möglicherweise nicht das Verhältnis Li/Si oder Li/Ge, sondern das Verhältnis Kation zu Anion, also $(\text{SiO}_4)^{4-}$ bzw. $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ eine Rolle. Außerdem ist, wie schon bemerkt, $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ bei tiefen Temperaturen nur metastabil oder instabil. Gegenüber den kristallisierten Li-Silikaten (Disilikat und Metasilikat) ist der für Li-Silikatgläser ermittelte Wert U_R merklich kleiner, was aus der offenen Glasstruktur leicht verständlich ist.

Die Germanate weisen gegenüber den entsprechenden Silikaten eine um etwa 10% kleinere DK auf; ferner zeigt — wie schon erwähnt — ein Vergleich der Lage für die verschiedenen „peaks“ bei analogen Silikaten und Germanaten eine systematische Verschiebung nach höheren Temperaturen für die Germanate (Abb. 11). Dies steht mit der im allgemeinen höheren Bindungsenergie der Li-Ionen im Germanat gegenüber dem analogen Silikat im Einklang.

Herrn Prof. Dr. H. Nowotny, Wien, danken wir aufrichtig für seine stete Anteilnahme und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ H. Völlenklee, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 1360 (1968).
- ² W. Gratzler, Dissert. Univ. Wien 1970.
- ³ H. Völlenklee, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **100**, 295 (1969).
- ⁴ H. Seemann, Acta Cryst. **9**, 251 (1956).
- ⁵ F. Liebau, Acta Cryst. **14**, 389 (1961).
- ⁶ H. Völlenklee und A. Wittmann, Z. Krist. **128**, 66 (1969).

- ⁷ *M. K. Murthy* und *J. Ip*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 328 (1964).
- ⁸ *H. Völlenkne* und *A. Wittmann*, *Mh. Chem.* **99**, 244 (1968).
- ⁹ *A. Lebrun*, *Colloque Ampère*, Paris 1958, 14.
- ¹⁰ *R. G. Breckenridge*, In: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*. New York: Wiley. 1952.
- ¹¹ *H. E. Taylor*, *J. Soc. Technol.* **43**, 124 (1959).
- ¹² *A. J. Dekker*, *Solid State Physics*, S. 151. London: Macmillan. 1958.
- ¹³ *A. E. Owen*, *J. Soc. Glass Technol.* **43**, 159 (1959).
- ¹⁴ *R. J. Charles*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **46**, 236 (1963).