

## Die Substituierbarkeit von Blei in $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ durch Cd, Sr und Ba

Vjatcheslaw Salnikow<sup>a,\*</sup>, Gerhard Banik<sup>b,\*</sup>, Peter Ettmayer<sup>b</sup>  
und Benno Lux<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Stähle und Legierungen, Moskau, UdSSR

<sup>b</sup> Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 6. Oktober 1978. Angenommen 5. Februar 1979)

### *The Substitution of Pb by Cd, Ba, Sr in $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$*

Up to 25% of the lead atoms can be substituted by Sr in  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$  without change in structure. The existence of  $\text{Pb}_3\text{Cd}(\text{Ge}_2\text{O}_7)_3$  with the structure of barysilit has been confirmed in accordance with the literature. A new phase with barysilitstructure was observed in the system  $\text{BaO}/\text{PbO}/\text{GeO}_2$ .

(*Keywords: Crystal structure; Lead germanate*)

### Einleitung

Bleigermanat weist ungewöhnliche physikalische Eigenschaften auf: Ferroelektrizität, optische Aktivität und Pyroelektrizität<sup>2-5</sup>. Mydlar et al.<sup>6</sup> berichten, daß Germanium in Bleigermanat weitgehend durch Silizium substituiert werden kann, und daß auch diese Verbindungen ferroelektrische Eigenschaften aufweisen<sup>7,8</sup>. In der folgenden Arbeit wurde versucht, Mischkristalle mit Bleigermanatstruktur durch Substitution des Bleis in Bleigermanat gegen einige zweiwertige Metalle herzustellen.

### Experimentelles

Oxid-Mischungen wurden entsprechend der Formel  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Me}_x)_3\text{Ge}_2\text{O}_7$  (*Me*: Cd, Ba, Sr) stöchiometrisch eingewogen, wobei wegen der Flüchtigkeit von PbO dieses in 3% Überschuß eingesetzt wurde. Die Mischungen wurden in einem Platintiegel bei einer Maximaltemperatur von 800 bis 900 °C (in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur) in einem Silitrohröfen erschmolzen, eine Stunde auf Temperatur belassen und anschließend mit einer Kühlrate von  $1/10^\circ$  pro min erstarren gelassen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Das System $(\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{Ge}_2\text{O}_7$

Bei der Kristallisation der Proben mit  $x = 0$  wurden hellbraune Einkristalle von Bleigermanat gewonnen. Die Gitterkonstanten  $a = 1,0253$  und  $c = 1,0680$  nm stimmen mit den Literaturdaten überein. Bei Zusatz von Cadmium ( $x > 0$ ) wurden zwei Phasen nachgewiesen: Einkristalle von Bleigermanat und eine zweite Phase, die in durchsichtigen Kristallen in der Form drei- und sechseckiger Prismen auftrat. Bei Untersuchung dieser Kristalle wurde festgestellt, daß die Probe eine hexagonale Zelle mit den Gitterkonstanten  $a = 1,0053$  nm und  $c = 3,3498$  nm besitzt. Diese Werte stimmen gut mit den bereits von *Lajzerowicz*<sup>1</sup> gefundenen Werten für die Verbindung  $\text{CdPb}_8(\text{Ge}_2\text{O}_7)_3$  überein. Diese Verbindung gehört dem Barysilittyp an, und kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Die Substituierbarkeit von Pb durch Cd in  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$  dürfte nach diesen Befunden gering sein, die Gitterkonstanten der Bleigermanatkristalle im Gleichgewicht mit  $\text{CdPb}_8(\text{Ge}_2\text{O}_7)_3$  unterscheiden sich innerhalb der Meßgenauigkeit nicht von denen des reinen Bleigermanates  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Der Schmelzpunkt von  $\text{CdPb}_8(\text{Ge}_2\text{O}_7)_3$  wurde mit Hilfe der DTA mit  $860^\circ\text{C}$  bestimmt.

### Das System $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Ge}_2\text{O}_7$

Der Strontiumgehalt der Proben betrug  $x = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3$ . Bis zu einem Strontiumgehalt von  $x = 0,25$  entstanden einphasige Produkte. Die Kristalle waren drei- bzw. sechseckige Prismen. Strontiumgehalte über  $x = 0,25$  bewirkten die Entstehung einer zweiten Phase mit nadeligem Habitus. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß die Proben bis  $x = 0,25$  isotyp zu Bleigermanat sind. Es tritt eine vollständige Mischkristallbildung durch Substitution von Pb durch Sr in Bleigermanat ein. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Gitterparameter von der Zusammensetzung der Mischkristalle. In Übereinstimmung mit den röntgenographischen Befunden zeigen auch die Schmelzpunkte der Sr-substituierten Mischkristalle einen stetigen Verlauf, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist. Die Schmelzpunkte nehmen kontinuierlich von  $730^\circ\text{C}$  für  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$  bis  $650^\circ\text{C}$  für  $(\text{Pb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_3\text{Ge}_2\text{O}_7$  ab.

### Das System $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Ge}_2\text{O}_7$

Bei der Kristallisation der Proben in diesem System mit  $x = 0,05, 0,10$  und  $0,15$  entstanden zwei Phasen mit ähnlichem Aussehen. Die Analyse des Beugungsdiagrammes der zweiten Phase zeigte erwartungsgemäß, daß es sich ähnlich wie bei Bleicadmiumgermanat um eine

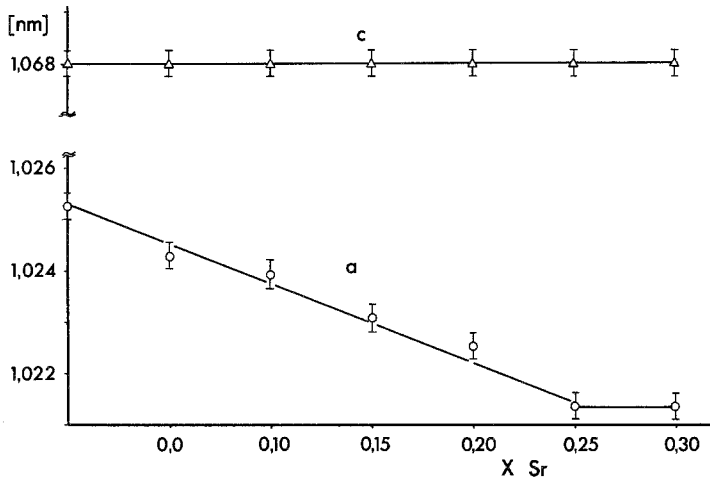


Abb. 1. Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung der Mischkristalle im System  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Ge}_2\text{O}_7$

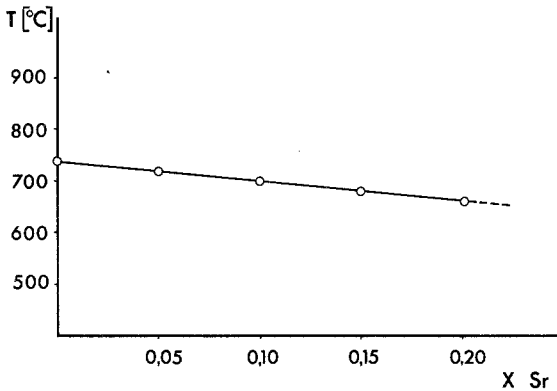


Abb. 2. Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Zusammensetzung der Mischkristalle im System  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Ge}_2\text{O}_7$

Barysilitstruktur handelt. In der Arbeit von *Lajzerowicz*<sup>1</sup>, in der Verbindungen mit Barysilitstruktur untersucht wurden, wurde allerdings die Verbindung Bleibariumgermanat nicht erwähnt. Tab. 1 faßt die *d*-Werte und Intensitäten der Reflexe für das synthetisierte Bleibariumgermanat mit  $x = 0,20$  zusammen. Bei etwa  $x = 0,20$  wurde die neue Phase fast rein beobachtet. Dies führt zu der Zusammensetzung

Tabelle 1. Netzebenenabstände und Intensitäten des Beugungsmusters von Blei-Bariumgermanat  $(\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x})_3\text{Ge}_2\text{O}_7$  mit Barysilitstruktur

Nr.	$d$ (Å)	$I$	Nr.	$d$ (Å)	$I$
1	5,185	13	14	2,439	6
2	4,866	16	15	2,401	12
3	4,396	30	16	2,231	14
4	4,112	13	17	2,205	8
5	3,706	26	18	2,189	7
6	3,407	50	19	2,119	13
7	3,386	55	20	2,054	36
8	3,349	73	21	1,993	23
9	3,136	95	22	1,957	38
10	2,996	100	23	1,936	30
11	2,930	87	24	1,886	7
12	2,836	90	25	1,832	9
13	2,487	13	26	1,806	25

$\text{Ba}_2\text{Pb}_7(\text{Ge}_2\text{O}_7)_3$ . Die Gitterkonstante der hexagonalen Zelle wurde mit  $a = 1,037$  nm und  $c = 4,061$  nm ermittelt. Die Schmelztemperatur wurde mit DTA mit  $750^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Substituierbarkeit von Pb in  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$  durch Ba dürfte ähnlich wie im System  $\text{PbO}/\text{CdO}/\text{GeO}_2$  gering sein.

Herrn Dr. O. Baumgartner und Herrn Dr. H. Mayer wird für ihre Unterstützung gedankt.

### Literatur

- <sup>1</sup> P. Lajzerowicz, Acta Cryst. **20**, 357 (1965).
- <sup>2</sup> H. Iwasaki, K. Sugii, T. Yamada und N. Niiseki, Appl. Phys. Lett. **18**, 444 (1971).
- <sup>3</sup> M. Pentegova, V. Salnikow und Yu. Tomaschpolsky, Kristallografia **19**, 820 (1974).
- <sup>4</sup> H. Iwasaki, K. Sugii und H. Toyoda, Ferroelectrics **3**, 155 (1972).
- <sup>5</sup> V. Salnikow und S. Stephanovitsch, Ferroelectrics **8**, 491 (1974).
- <sup>6</sup> M. Mydlar, H. Nowotny und K. Seifert, Mh. Chem. **100**, 191 (1969).
- <sup>7</sup> V. Salnikow, M. Pentegova, Yu. Tomaschpolsky und Yu. Venevtsev, Isv. AN. SSR. Neorg. Materialj **2**, 1897 (1974).
- <sup>8</sup> W. Eysel, R. Wolfe und R. Newnham, J. Amer. Cer. Soc. **56**, 185 (1973).