

Niederfrequente dielektrische Relaxation von K^+ -Ionen in der zweidimensionalen Tunnel-Struktur von $K_3Sb_5O_{14}$

Günter Schön und Ulrich Staudt

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 30 a, 385–387 [1975];
eingegangen am 25. Januar 1975)

Low-Frequency Dielectric Relaxation of K^+ -Ions in the Two-Dimensional Tunnel Structure of $K_3Sb_5O_{14}$

The compound $K_3Sb_5O_{14}$ was synthesized single-phase and examined by means of dielectric spectroscopy from 30 Hz to 10 MHz. Three separate regions of dielectric absorption with broad distributions of relaxation times have been found. Temperature-dependent measurements up to 200 °C yielded enthalpies of activation between 15 and 20 kcal/mole.

Einleitung

Anomale, d. h. bei niedrigen Frequenzen ablaufende, dielektrische Relaxationsprozesse in Ionenkristallen, die mit Fremdionen unterschiedlicher Ladung dotiert wurden, sind bereits seit längerer Zeit bekannt. Sie werden durch die Wanderung von Ionen oder der durch die Dotierung entstandenen Fehlstellen verursacht. Diese bilden nämlich mit ihren Gegenladungen im Wirtsgitter lokale Dipole, die sich umorientieren können^{1–3}. Das dielektrische Absorptionsspektrum weist bei niedrigeren Frequenzen je nach den strukturellen Gegebenheiten eines oder mehrerer Maxima auf. Wegen der komplizierten Verhältnisse im Festkörper und bei hoher Konzentration der Fremdionen sind solchen Prozessen meist breite Verteilungen von Relaxationszeiten um einen mittleren Wert zugeordnet.

Niederfrequente ionische Relaxationsprozesse wurden in letzter Zeit auch in Festkörpern nachgewiesen, die nicht notwendigerweise Fremdionen enthalten. Es genügt vielmehr, wenn dem beweglichen Ion eine ausreichende Zahl an benachbarten freien energetisch vergleichbaren Gitter- oder Zwischengitterplätzen zur Verfügung steht. Zu diesen Verbindungen gehören die auch technisch interessanten Kationenaustauscher und einige Festkörperelektrolyte. Von diesen wurden bisher Pulverpräparate von Molekularsieben (Zeolithe X und Y)^{4,5}, Einkristalle von glimmerartigen Schichtsilicaten^{6,7} (beide jeweils mit verschiedenen Kationen, mit und ohne Adsorbat) sowie polykristallines β - Al_2O_3 ⁸ mit verschiedenen Kationen mittels dielektrischer Messungen untersucht. Wir fanden nun, daß die Verbin-

dung $K_3Sb_5O_{14}$, die von Hong⁹ strukturell aufgeklärt wurde, ebenfalls ein ionisches dielektrisches Relaxationsverhalten zeigt.

Im $K_3Sb_5O_{14}$ sind jeweils 2 SbO_6 -Oktaeder über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft. Diese Zweiereinheiten sind über gemeinsame Ecken zu einem lockeren Gerüst vernetzt, in dem sich parallel zur *b*- und zur *c*-Achse verlaufende Kanäle kreuzen. In ihnen sitzen die K^+ -Ionen, denen nach den räumlichen Gegebenheiten auch noch eine Reihe von freien benachbarten Zwischengitterplätzen zur Verfügung steht. Die K^+ -Ionen sind in Salzschnmelzen gegen andere Ionen wie Ag^+ , Rb^+ und Tl^+ austauschbar, ein Vorgang, der durch die relativ weiten Kanalquerschnitte und durch die Zwischengitterplätze begünstigt wird.

Experimentelles

a) Präparation

Für die vorliegende Arbeit wurde polykristallines phasenreines $K_3Sb_5O_{14}$ dargestellt⁹. Dazu wurden K_2CO_3 und Sb_2O_3 im Molverhältnis 3:5 in hochreinen α - Al_2O_3 -Tiegeln unter Sauerstoffzutritt bei 850 °C ca. 12 Stunden lang erhitzt. Das so erhaltene Produkt wurde zerrieben und nochmals 48 Stunden lang bei 1100 °C geglüht. Dabei entstand – wie mittels Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen und durch Buerger-Precession-Aufnahmen an ausgelesenen Einkristallen bestätigt wurde – phasenreines, polykristallines $K_3Sb_5O_{14}$, dessen Schmelzpunkt von uns zu 1240 °C bestimmt wurde.

b) Apparatives

Der dielektrische Absorptionskoeffizient $\epsilon''(\omega)$ wurde im Frequenzbereich zwischen 30 Hz und 100 kHz mit einer modifizierten Scheringbrücke DK 05 * und bis zu 10 MHz mit einer speziellen Superpositions- bzw. Substitutionsbrücke DK 06 *, mit einem zur Erhöhung der Frequenzgenauigkeit zusätzlich angeschlossenen Frequenzzähler gemessen. Der Meßkondensator befindet sich in einer thermostatisierten Hochvakuumkammer. Er besteht aus einem Plattenkondensator, dessen Grundlektrode geerdet ist und dessen Gegenelektrode innerhalb einer Teflonführung (ϕ 30 mm) verstellbar ist. Es wurden Pulverpräparate vermessen, die in Scheiben von 0,5 bis 3 mm Dicke gepreßt waren. Bei direkter Messung solcher Präparate ergab sich bei kleinem Betrag des dielektrischen Absorptionskoeffizienten ϵ'' eine gute Empfindlichkeit der An-

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. Günter Schön, Eduard-Zintl-Institut der Techn. Hochschule, Abt. Anorg. Chemie II, D-6100 Darmstadt, Hochschulstraße 4.

* Firma WTW, Wissenschaftlich Technische Werkstätten, Weilheim.

ordnung, bei großen Werten jedoch erfolgte wegen der hohen Leitfähigkeit im niederfrequenten Relaxationsgebiet „Kurzschluß“ zwischen den Elektroden. Daher wurde mit „blocking electrodes“ gearbeitet. Dadurch ergibt sich eine insgesamt herabgesetzte Empfindlichkeit der Meßanordnung. Aus diesem Grunde, wie auch wegen des polykristallinen Materials, können nur Relativwerte des dielektrischen Absorptionskoeffizienten ε'' angegeben werden. Die richtige Lage der kritischen Frequenzen ν_c im dielektrischen Absorptionsspektrum bleibt davon jedoch unberührt (vgl. Abb. 1, Messung bei 111,5 °C bei 10^4 Hz, mit und ohne „blocking electrodes“).

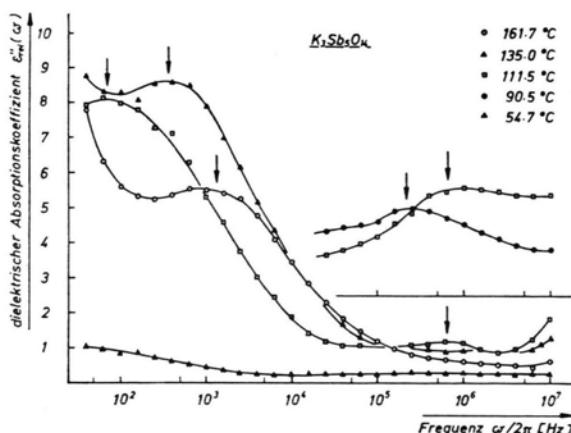


Abb. 1. Dielektrisches Absorptionsspektrum von $K_3Sb_5O_{14}$ bei verschiedenen Meßtemperaturen. Es wurde über den gesamten Frequenzbereich mit „blocking electrodes“ gemessen und zusätzlich bei 10^4 Hz an direkt eingebrachter Substanz mit 2 $\frac{1}{2}$ facher Empfindlichkeit.

Meßergebnisse

Abbildung 1 zeigt das dielektrische Absorptionsspektrum von ε'' gegen die Frequenz $\omega/2\pi$ bei ausgewählten Meßtemperaturen. Bei 54,7 °C ist $K_3Sb_5O_{14}$ ein guter Isolator (Leitfähigkeit $\sigma \approx 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Bei dieser Temperatur ist im vermessenen Frequenzbereich noch kein dielektrisches Absorptionsgebiet zu erkennen. Bei 111,5 °C zeigen sich jedoch bereits deutlich drei getrennte Relaxationsgebiete: Ein intensives Maximum von ε'' bei niedrigsten Frequenzen unter 100 Hz (Relaxation I), ein schwaches im mittleren Frequenzbereich knapp unter 10^6 Hz (Relaxation II) und – wie der Wiederanstieg von ε'' oberhalb $5 \cdot 10^6$ Hz zeigt – ein drittes, hochfrequentes, außerhalb des Meßbereiches liegendes, bei mehr als 10^7 Hz (Relaxation III).

Bei Temperaturerhöhung auf 135 °C und auf 161,7 °C verschiebt sich die Relaxation I zu höheren Frequenzen (Abbildung 1). Bemerkenswert ist das deutliche Wiederabsinken des dielektrischen Ab-

sorptionskoeffizienten bei niederen Frequenzen, welches sich z. B. bei 161,7 °C in einem deutlichen Tal zwischen 10^2 und 10^3 Hz äußert. Dies läßt bei diesen erhöhten Temperaturen auf einen sehr geringen Gleichstromanteil schließen.

Die Relaxation II wird bei höheren Temperaturen wegen der geringeren Empfindlichkeit mit „blocking electrodes“ nicht mehr aufgelöst. Der Wiederanstieg zu der mit wachsender Temperatur nach rechts verschobenen Relaxation III bleibt jedoch erhalten. Im rechten Teil von Abb. 1 wird das Relaxationsgebiet II bei direkter Messung mit etwa 2 $\frac{1}{2}$ facher Empfindlichkeit im Frequenzbereich zwischen 10^4 und 10^7 Hz gezeigt. Dabei wird bei 90,5 °C eine besonders gute Auflösung erzielt. Hingegen zeigt die Messung bei 111,5 °C eine „Aufsattelung“ durch die an Intensität zunehmende Relaxation III auf der hochfrequenten Flanke.

Diskussion

Wegen der Breite der verschiedenen Relaxationsgebiete liegt ihnen eine Verteilung von Relaxationszeiten um einen Mittelwert zugrunde. Die zugehörigen kritischen Frequenzen ν_c lassen sich daher mittels der Fuoss-Kirkwood-Beziehung¹⁰ rechnerisch oder graphisch ermitteln. Sie sind in Abb. 2 in logarithmischer Darstellung für die Relaxationen I und II nach der Arrheniusschen Gleichung gegen $1/T$ aufgetragen. Es ergeben sich Geraden, aus denen für den Relaxationsprozeß I eine Aktivierungsenthalpie

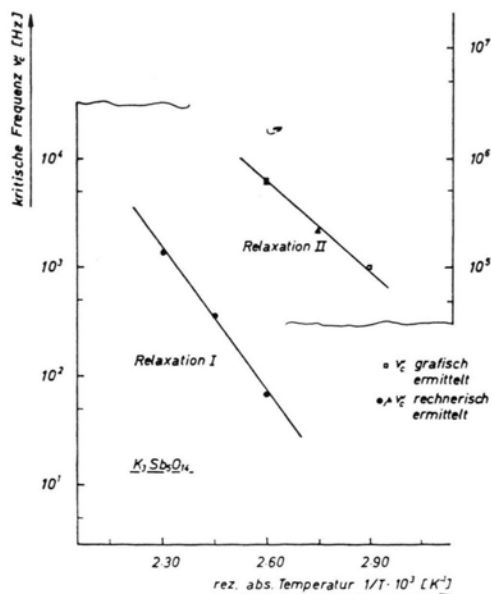


Abb. 2. Arrhenius-Darstellung der kritischen Frequenzen ν_c gegen die reziproke absolute Temperatur $1/T$ für die Relaxationen I und II.

von $\Delta H_A^* = 19,8$ kcal/Mol und für den Relaxationsprozeß II eine solche von $\Delta H_A^* = 16,0$ kcal/Mol ermittelt werden kann.

Obwohl die strukturellen Gegebenheiten bekannt sind, ist es wegen der Messung an polykristallinem Material nicht möglich, das dielektrische Absorptionsspektrum bestimmten Platzwechselforgängen

der K^+ -Ionen im $K_3Sb_5O_{14}$ sicher zuzuordnen. Dazu müssen Messungen an orientierten Einkristallen durchgeführt werden. Wir sind z. Z. bemüht, die dazu notwendigen großen Einkristalle zu ziehen.

Die Autoren sind Herrn Prof. Dr. Herbert Schäfer für seine wohlwollende Unterstützung und für anregende Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet.

¹ R. G. Breckenridge, J. Chem. Phys. **16**, 959 [1948].

² Ch. Kokott u. F. Fischer, Z. Phys. **249**, 31 [1971].

³ J. S. Dryden u. A. D. Wadsley, Trans. Faraday Soc. **54**, 1574 [1958].

⁴ R. A. Schoonheydt u. J. B. Uytterhoeven, Adv. Chem. Ser. **101**, 456 [1971].

⁵ B. Morris, J. Phys. Chem. Solids **30**, 73, 89 u. 103 [1969].

⁶ G. Schön, Z. Naturforsch. **28b**, 721 [1973].

⁷ G. Schön, J. Phys. Chem. Solids, eingereicht.

⁸ R. H. Radzilowski, Y. F. Yao u. J. T. Kummer, J. Appl. Phys. **40**, 4716 [1969].

⁹ H. Y.-P. Hong, Acta Cryst. B **30**, 945 [1974].

¹⁰ R. M. Fuoss u. J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 385 [1941].