

ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN UND STRUKTURELLE VARIATIONEN IN
CORDIERIT ZWISCHEN 200 UND 800°C

von

P.W. Mirwald¹ & E. Schmidbauer²

MinPet 98

¹Institut für Mineralogie & Petrographie
Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck

²Institut für Angewandte Geophysik
Universität München, Theresienstraße 41, D-80333 München

Einleitung

Cordierite ($[\text{Mg,Fe}]_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot n[\text{Na,H}_2\text{O,CO}_2, \text{etc}]$) ist eine wichtige und interessante Mineralphase in granulitischen Metapeliten und aluminösen sauren Magmatiten. Breite Anwendung findet er als hochfeuerfestes Keramikmaterial. In struktureller Hinsicht wird Cordierit von $(\text{Si,Al})_6\text{O}_{18}$ Ringelementen charakterisiert, die in der kristallographischen c-Richtung gestapelt, Kanalelemente formen. Diese werden ihrerseits von SiO_4 bzw. AlO_4 -Tetraedern seitlich so verknüpft, daß sich daraus eine gerüstsilikatische Struktur ergibt. Während zweiwertige Kationen in oktaedrischer Koordination in dieser Gerüststruktur eingebunden sind, finden sich einwertige Kationen - vorwiegend Na - in den Ringzentren positioniert. Diese Kationen haben eine blockierende Funktion für H_2O , CO_2 , Edelgase etc., die als schwach an die Struktur gebundene Fluidkomponenten die hohlraumartigen Erweiterungen in den Kanälen zwischen den Sechseringen einnehmen. Diese strukturellen Kanalelemente bedingen, daß viele physikalischen Eigenschaften von deutlicher Anisotropie gekennzeichnet sind, wie z.B. elektrische Eigenschaften, welche Gegenstand dieser Untersuchung sind.

Ähnlich den meisten Silikaten ist Cordierit ein elektrischer Isolator bei Raumtemperatur. Er entwickelt jedoch zu höheren Temperaturen halbleitende Eigenschaften. In einer früheren Hochtemperaturuntersuchung (SCHMIDBAUER & MIRWALD, 1993) sind Wechselstrom-Leitfähigkeitsmessungen an einem Fe-armen Einkristall (White Well, Australien) mittels Impedanzspektroskopie im Temperaturbereich zwischen 200 und 830 °C durchgeführt worden.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurden nun Kapazitätsmessungen an diesem Material ausgeführt. Diese Untersuchungen wurden auch mit dem zusätzlichen Ziel unternommen durch eventuell auftretendes diskontinuierliches Verhalten dieses Parameters Hinweise auf strukturelle Veränderungen bei Cordierit zu erhalten. Anlaß hierzu gaben frühere Hochdruck-Hochtemperaturuntersuchungen an Cordierit (MIRWALD, 1981a,b).

Experimentelles

Ein klarer, weißlich-farbloser Cordierit-Einkristall von der Lokalität White Well, Australien mit den Abmessungen $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ wurde für diese Hochtemperatur-Untersuchungen verwendet. Zur Absicherung des makroskopischen Befunds wurde das Material unter dem Mikroskop, IR-spektroskopisch, mittels Elektronenstrahlmikrosonde sowie mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie überprüft. Die Wechselstrommessungen wurden mit Hilfe der sog. 4-Punkt-Methode im Frequenzbereich zwischen $25 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ mit einem Testsignal von 1 Volt durchgeführt. Die Hochtemperaturmessungen an der elektrisch sorgfältig abgeschirmten Probe wurden in einem Rohofen ausgeführt, der kontinuierlich mit hochreinem Stickstoffgas (99.999 % N_2) gespült wurde. Weitere experimentelle Details geben SCHMIDBAUER & MIRWALD (1993).

Daten und Diskussion

1) Der bemerkenswerteste Befund der vorangegangenen Studie von SCHMIDBAUER & MIRWALD (1993) war die ausgeprägte Anisotropie der Leitungseigenschaften zwischen der kristallographischen [001]- und [100]-Richtung, die mit drei verschiedenen Leitungsprozessen verbunden sind, deren Aktivierungsenergien im Bereich von 0.8 eV liegen.

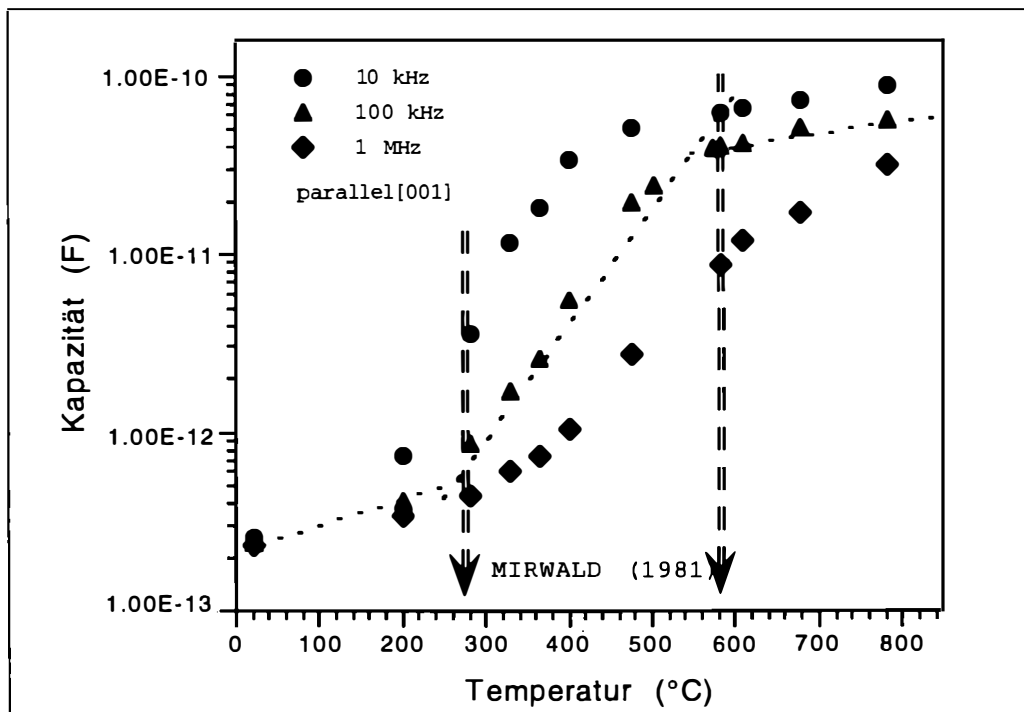


Abb. 1

Kapazitätsdaten von White Well-Cordierit in der kristallographischen c -Richtung [100] bei drei verschiedenen Frequenzen (10 kHz, 100 kHz und 1 MHz) über den Temperaturbereich 200 bis 800°C. Vertikale Pfeile markieren zwei Diskontinuitäten im Temperaturverlauf der Kapazität.

2) Die nun ausgeführten Kapazitätsmessungen bestätigen die ausgeprägte Anisotropie zwischen der [001]- und [100]-Richtung. Während in der [001]-Richtung zwischen 200 und 800°C ein ungewöhnlich großer Anstieg in der Kapazität um zwei Größenordnungen zu beobachten ist, vergrößert sich die Kapazität in der [100]-Richtung lediglich um den Faktor drei. Dieser Befund läßt annehmen, daß in der [001]-Richtung die dielektrische Konstante ϵ der entscheidende Faktor für die Zunahme der Kapazität ist und, daß möglicherweise bei sehr hohen Temperaturen ferroelektrisches Verhalten auftritt.

3) Ein weiterer wichtiger Befund ist, daß die Kapazitätsmessungen sowohl in [100], aber insbesondere in [001] diskontinuierliches Verhalten bei 250 und 550°C erkennen lassen. In Abb. 1 sind die Kapazitätsdaten in [001] für die Frequenzen 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz dargestellt, wobei die beiden Diskontinuitäten in den Messungen bei 100 kHz am ausgeprägtesten sind. Die aufgefundenen Diskontinuitäten im Kapazitätsverhalten lassen sich mit Ergebnissen vergleichen, die bei Untersuchungen des Kompressions- und thermischen Expansionsverhalten (MIRWALD, 1981a, 1981b) gewonnen worden sind. Abb. 2 zeigt das thermische Ausdehnungsverhalten der Gitterparameter von synthetischen Mg-Cordierit. Bei 275 und 550°C sind deutliche Änderungen im thermischen Ausdehnungsverhalten zu erkennen, die mit diskontinuierlichen Veränderungen in der Cordieritstruktur interpretiert werden.

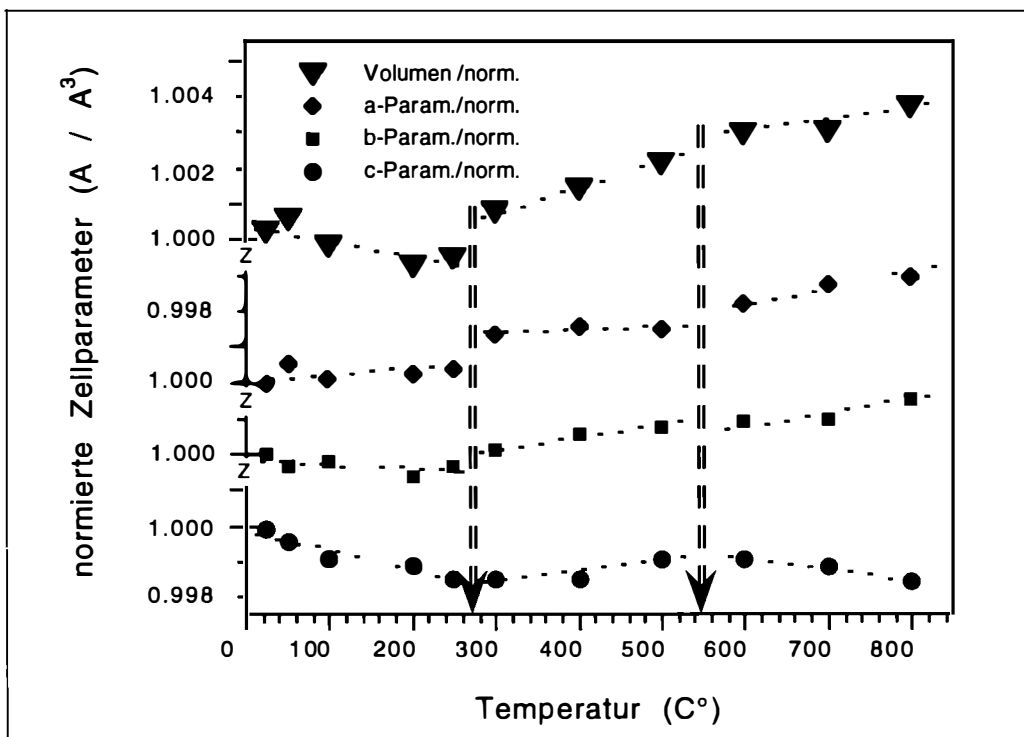


Abb. 2

Gitterkonstanten und Elementarzellvolumen von synthetischem, wasserfreiem Mg-Cordierit zwischen 25 und 800 °C mit Diskontinuitäten (Markierungspfeile) bei 275 und 550°C (MIRWALD, 1981b). Gitterparameter bei Raumtemperatur: $a = 17.064(3) \text{ \AA}$, $b = 9.721(2) \text{ \AA}$, $c = 9.340(3) \text{ \AA}$

Literatur

- MIRWALD, P.W. (1981a): Phasenübergänge im Cordierit bei hohen Drucken und Temperaturen. Fortschr. Mineral., 59, Beih. 1: 129-130.
- MIRWALD, P.W. (1981b): Thermal expansion of anhydrous Mg-cordierite between 25 and 950°C. - Phys. Chem. Minerals, 7: 268-270.
- SCHMIDBAUER, E. & MIRWALD, P.W. (1993): Electrical conductivity of cordierite. - Mineralogy and Petrology, 48: 201-214.