

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

НЕСТЕРОВ ОЛЕКСІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 536.425, 537.226.8, 537.311.32

КРИСТАЛІЗАЦІЯ АМОРФНОЇ ФАЗИ
ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дніпропетровськ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Трубіцин Михайло Павлович,
Дніпропетровський національний
університет імені Олеся Гончара,
завідувач кафедри фізики твердого тіла та оптоелектроніки.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Лагута Валентин Володимирович,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України, провідний науковий співробітник відділу функціональних оксидних матеріалів;

доктор фізико-математичних наук, професор
Лисенко Олександр Борисович,
Дніпродзержинський державний технічний університет,
завідувач кафедри фізики конденсованого стану.

Захист відбудеться « 10 » червня 2016 р. о 14¹⁵ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 при Дніпропетровському національному університеті імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпропетровськ, пров. Науковий, 9, корпус 12, ауд. 512.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпропетровськ, вул. Казакова, 8.

Автореферат розісланий « 28 » квітня 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.051.02
канд. фіз.-мат. наук



Галдіна О.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Створення гетерогенних систем є одним з ефективних способів отримання нових функціональних матеріалів. Посилення ролі поверхні і розмірні ефекти для ряду об'єктів дозволяють отримати більш високі значення необхідних параметрів, а в деяких випадках призводять до виникнення якісно нових фізичних явищ. Зокрема, даний підхід використовується при отриманні склокерамічних систем шляхом термічної обробки і кристалізації вихідної аморфної фази. Відомо, що в процесі кристалізації максимуми зростання кількості кристалічних зародків і збільшення їх розмірів не співпадають за температурою. Це означає, що підбір режимів термічної обробки вихідного скла дозволяє отримувати високодисперсні стани, для яких значна частина об'єму зайнята впорядкованими нанорозмірними областями. Подальшим охолодженням можливо стабілізувати подібні дисперсні стани і отримати матеріали, властивості яких істотно відрізняються від характеристик просторово-однорідних середовищ. Синтез і вивчення властивостей наноструктурованих багатофазних сполук є актуальним завданням і визначає один із стратегічних напрямків розвитку фундаментальної та прикладної фізики твердого тіла.

Зокрема, наноструктурування успішно використовується при отриманні діелектриків з високим іонним внеском в електричну провідність. Зменшення розмірів структурних неоднорідностей в твердих електролітах дозволяє в межах одного хімічного складу отримувати перехід від непровідного стану до такого, що проводить струм, стимулювати перетворення в суперіонну фазу, змінювати механізм перенесення заряду від аніонного до катіонного, від міжвузольного до вакансійного. Останнім часом зростає інтерес до просторово-неоднорідних твердих електролітів, які складаються з більш ніж однієї фази. В якості фаз розглядаються області різного хімічного складу, структурні фази або по-різному орієнтовані кристаліти однієї речовини. Окрім хімічного складу і структури фаз, для гетерогенних матеріалів істотними чинниками є відносний об'єм і розміри однорідних областей, характер їх просторового розподілу. При отриманні склокерамічних систем варіювання стехіометрії і температурних режимів дозволяють контролювати хімічний склад, структуру і морфологію впорядкованих областей і міжфазного простору.

Для отримання сполук з високою іонною провідністю перспективні представники сімейства літєвих германатів $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, провідність яких визначається рухом мобільних іонів Li. Відомо, що діоксид германію GeO_2 є добрим склоутворювачем і стекла на його основі мають високу технологічність процесів отримання та обробки. З урахуванням наявних даних по вивченню кристалів, представляє інтерес отримати склокераміку літєвих германатів, дослідити структуру, склад, морфологію та електричні властивості скла та фазових станів, які виникають при кристалізації аморфної фази сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана в рамках державних програм фундаментальних досліджень, які проводилися на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпропетровського національного університету ім. Олеся Гончара в період з 2010 по 2015 рр. Основні результати отримані в ході виконання держбюджетних тем: «Функціональні неоднорідності у

кристалах активних діелектриків» (2009-11 рр., МОН України, № держ. реєстрації 0109U000162); «Фізичні принципи підвищення оптичної якості кристалів для функціональної електроніки» (2012-14 рр., МОН України, № держ. реєстрації 0114U006333); «Мікро- та наносегнетоелектричні кристали з просторовою неоднорідністю. Монокристали, скло-кераміка, тонкі плівки з особливими електрофізичними властивостями» (2015-17 рр., МОН України, № держ. реєстрації 0115U002389).

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи – встановити закономірності процесів кристалізації аморфної фази, виявити механізми впливу фазового складу і морфології на електричні властивості сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.

Для досягнення поставленої мети виконувалися наступні завдання:

- провести термічний аналіз процесу кристалізації стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$;
- розробити технологію отримання склокераміки сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$;
- дослідити структуру і морфологію фазових станів, що виникають при кристалізації стекол;
- вивчити електричні властивості аморфних і склокерамічних зразків;
- дослідити динаміку іонів літію в монокристалах, склі і склокераміці $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$;
- провести порівняльний аналіз макроскопічних результатів, отриманих при вивченні електричних властивостей, з даними дослідження локальної динаміки іонів літію.

Об'єктом дослідження є електричні явища в аморфних і склокерамічних діелектриках.

Предмет дослідження – перенесення заряду та об'ємно-зарядова поляризація в аморфних і гетерофазних сполуках $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.

Методи дослідження. Процеси розклування і кристалізації досліджувалися за допомогою диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Структура фаз, що виникають в результаті термічної обробки скла, визначалася за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА). Морфологія отриманих зразків вивчалася методом атомної силової мікроскопії (АСМ). Процеси перенесення заряду і об'ємно-зарядової поляризації досліджувалися методами діелектричної та імпедансної спектроскопії. Спектри імпедансу описані на основі методу еквівалентних схем заміщення. Локальна динаміка і рухливість іонів літію вивчалися за спектрами ядерного магнітного резонансу (ЯМР) і температурними залежностями швидкості спін-гратової релаксації.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертації вперше:

- визначено морфологію гетерофазних станів, отриманих при кристалізації стекол $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$;
- встановлено, що кристалізація скла відбувається в об'ємі зразків і пригнічена в приповерхневих областях;
- встановлено, що термічна обробка стекол дозволяє отримати сполуки $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5$) в метастабільному нанокристалічному стані, який характеризується підвищеною електропровідністю в порівнянні з аморфною і мікрокристалічною фазами. Нанокристалічний стан можна стабілізувати шляхом охолодження нижче температури розклування T_g ;

- методом імпедансної спектроскопії вивчено перенесення заряду у впорядкованих областях і аморфному міжфазному просторі склокерамічних сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Зафіксовано ефекти об'ємно-зарядової поляризації в результаті накопичення носіїв заряду на межах впорядкованих областей;
- шляхом виміру спектрів ЯМР і спін-гратової релаксації ядер ^7Li вивчено термічно активований рух іонів Li^+ , переміщення яких визначає перенесення заряду в сполуках $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблена технологія термічної обробки стекол і отримання склокераміки $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ може бути використана для створення високодисперсних середовищ, електричні властивості яких істотно відрізняються від просторово-однорідних матеріалів того ж хімічного складу.

На прикладі склокераміки сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ показана ефективність отримання нанодисперсних гетерофазних середовищ для підвищення іонної провідності діелектриків. Продемонстровано, що літій-германієві оксиди є перспективними для створення матеріалів з високою іонною провідністю.

Отримані результати є типовими для явищ перенесення заряду і об'ємно-зарядової поляризації в просторово-неоднорідних діелектриках. Експериментальні дані дисертації можуть використовуватися при викладанні дисциплін «Фізика твердого тіла», «Фізика нанорозмірних систем», «Функціональні та інтелектуальні матеріали», які входять в програму підготовки бакалаврів і магістрів за спеціальностями «Фізика та астрономія», «Прикладна фізика та наноматеріали» в ДНУ ім. Олеся Гончара.

Особистий внесок автора. Напрямок досліджень запропонував науковий керівник проф. Трубіцин М.П. Зразки монокристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ надані проф. Волнянським М.Д. Зразки скла і склокераміки отримані автором. Експериментальні дослідження, результати яких представлені в опублікованих роботах, проведені автором особисто або при його безпосередній участі.

Автором розроблена технологія термічної обробки і контрольованої кристалізації стекол. Дослідження теплових властивостей [1-3, 7, 9] проводилося на Павлоградському хімічному заводі спільно із зав. лаб. Майорською Т.А. Рентгенограми [3, 8, 10] отримані за участю інж. Головка В.А. і доц. Рябцева С.І. на кафедрі металофізики ДНУ ім. Олеся Гончара. Морфологія склокерамічних зразків вивчалася методом АСМ [13] у КНУ ім. Тараса Шевченка, спільно з проф. Неділько С.Г. Електропровідність [2, 4, 9, 12] і спектри імпедансу [5, 6, 14] досліджувалися автором разом з проф. Волнянським М.Д. і доц. Плякой С.М. на кафедрі фізики твердого тіла і оптоелектроніки ДНУ ім. Олеся Гончара. Дослідження ЯМР [11] проведені у Технічному університеті м. Дармштадт (Німеччина) спільно з проф. Фогелем М. і к.х.н. Петровим О.В. Обробка усіх отриманих результатів здійснена особисто автором. Разом з науковим керівником і співавторами публікацій здобувач брав безпосередню участь в обговоренні та інтерпретації отриманих результатів, формулюванні висновків і написанні статей.

Ступінь достовірності наукових результатів. Достовірність отриманих результатів визначається комплексним характером проведених досліджень, використанням сучасних експериментальних методів, узгодженістю результатів, що мають

макроскопічний і локальний характер. Обробка експериментальних даних проведена на підставі сучасних підходів з використанням комп'ютерних технологій. Результати дисертації узгоджуються з існуючими літературними даними, пройшли апробацію на міжнародних конференціях, опубліковані в реферованих наукових журналах.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на наступних конференціях: Всеросійська конференція з фізики сегнетоелектриків (ВКС-XIX, Москва, Росія, 20-23 червня 2011 р.); 11-й Міжнародний симпозиум з сегнетоелектричних доменів, мікро- і наноскопічних структур (ISFD-11, Єкатеринбург, Росія, 20-24 серпня 2012 р.); Українсько-Польсько-Литовська конференція з фізики сегнетоелектриків (UPL-2012, Львів, Україна, 10-13 вересня 2012 р.); 13-а міжнародна конференція з сегнетоелектриків (IMF-13, Краків, Польща, 2-6 вересня 2013 р.); Конференція по застосуванню полярних діелектриків (ЕСAPD-2014, Вільнюс, Литва, 7-11 липня 2014 р.); Міжнародний симпозиум з п'єзовідгуку в силовій мікроскопії та нанорозмірним явищам в полярних матеріалах (PFM-2014, Єкатеринбург, Росія, 14-17 липня 2014 р.); 7-ма міжнародна конференція з матеріалознавства та фізики конденсованого стану (MSCMP-14, Чісінау, Молдова, 16-19 вересня 2014 р.); Міжнародна конференція з функціональних матеріалів і нанотехнологій (FM & NT-2015, Вільнюс, Литва, 5-8 жовтня 2015 р.); підсумкових наукових конференціях ДНУ ім. Олеся Гончара (2010-15 рр.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 14 друкарських робіт, у тому числі 6 статей в спеціалізованих наукових журналах, 4 з яких входять до наукометричної бази даних «Scopus», а також тези 8 доповідей у збірках міжнародних наукових конференцій.

Структура дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків і списку літератури. Загальний об'єм дисертації складає 133 стор., включаючи основний текст на 118 стор., 42 малюнка, 7 таблиць і список літератури зі 132 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, визначений зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовані мета і завдання роботи, вказані наукова новизна і практична цінність отриманих результатів. Представлена інформація про особистий вклад автора, апробацію результатів дослідження, кількість публікацій за темою дисертації, структуру і об'єм роботи.

Перший розділ включає оглядову інформацію про структуру і властивості літієвих германатів $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Детально розглянуті кристали тетрагерманата $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і гептагерманата $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ літію. Обговорюються слабополярна сегнетоелектрика і електричні властивості кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Узагальнені літературні дані по вивченню іонної провідності в кристалах, стеклах і склокераміці сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. З урахуванням особливостей кристалічної ґратки суперіонних провідників, обґрунтовується, що каркасна структура літієвих германатів задовольняє умовам високої мобільності іонів Li. Показано, що отримання і дослідження електричних властивостей скла і склокераміки літієвих германатів є актуальними для фундаментальної фізики твердого тіла і прикладного матеріалознавства.

У **другому розділі** представлений опис технології отримання скла і склокераміки літєвих германатів. Приведена інформація про методики експериментальних вимірів. Стекла $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ складів $x=2.7, 7, 11.5$ і 18 були отримані з розплаву методом швидкого загартування. Склокерамічні і полікристалічні зразки готувалися подальшою термічною обробкою вихідного скла.

Кристалізація стекол при нагріванні вивчалася в інтервалі $300\text{--}900\text{ K}$ методом ДСК на установці MettlerSTAR[®]SW. Фазовий склад гетерогенних зразків, отриманих в процесі кристалізації, визначався методом РФА на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням випромінювання Cu-K_α . Характер просторового розподілу фаз, а також розміри зародків з впорядкованою структурою були визначені за допомогою АСМ, для вимірів використовувався мікроскоп IntegraPrimaBasic NT-MDT.

Електропровідність σ стекол, склокераміки та полікристалів вимірювалася мостовим методом в змінному полі. Механізми переносу заряду вивчалися за допомогою спектроскопії комплексного імпедансу ρ^* . Виміри проведені з використанням імпедансметра TESLA IMPEDANCEMETER-BM 507 в частотному діапазоні $10\text{--}5\cdot 10^5$ Гц та інтервалі температур $600\text{--}700\text{ K}$. Для отримання інформації про носії заряду та локальну динаміку іонів літію проведені вимірювання спектрів ЯМР і спінової релаксації ядер ізоотопу ^7Li .

У **третьому розділі** представлені результати вивчення процесів кристалізації стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. На рис. 1 наведені криві ДСК, отримані для першого циклу нагріву зразків вихідного скла. На зображеннях зафіксовані екзотермічні аномалії, що свідчать про розкльовання при T_g і наступну кристалізацію аморфної фази. Видно, що для складу $x=2.7$ на кривій ДСК має місце один максимум при температурі T_1 , тоді як кристалізація стекол з $x=7, 11.5$ та 18 відбувається поетапно. Для зразків скла з $x=7$ спостерігається два піки ДСК при T_1 і T_2 , для зразків з $x=11.5, 18$ з'являється третій пік при T_3 . Максимуми на кривих ДСК реєструються тільки при першому циклі нагріву і для наступних циклів охолодження та нагрівання відсутні.

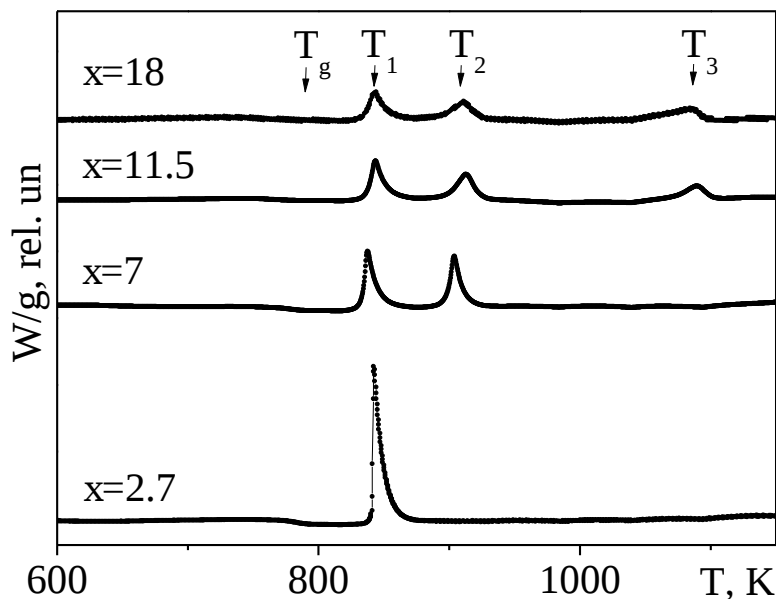


Рис. 1. Криві ДСК, отримані при нагріванні стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Аномалії зафіксовано при $T_g=780(5)\text{ K}$, $T_1=842(5)\text{ K}$, $T_2=915(5)\text{ K}$ і $T_3=1088(5)\text{ K}$. Швидкість нагріву 20 K/хв

Структура стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ і фазових станів, отриманих у процесі їх кристалізації, вивчалася методом РФА. Для складів $x=7$ і 11.5 були приготовлені: зразки

вихідного скла; зразки в проміжному стані, нагріті до температур між T_1 та T_2 і потім охолоджені; зразки, нагріті вище T_2 (без перегріву вище T_3 для складу $x=11.5$) і потім охолоджені. Рентгенограми, які вимірювались при кімнатній температурі, представлено на рис. 2. Можна бачити, що для скла спостерігається типове гало. При нагріванні вище T_1 у проміжному стані на фоні гало виникають рефлекси, що свідчать про появу впорядкованих областей зі структурою тетрагерманату літія $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x=4$) і гептагерманату літія $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($x=7$). Нагрівання вище T_2 супроводжується зникненням зародків $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і кристалізацією термодинамічно стійкої фази $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Підкреслимо, що третій пік на кривій ДСК при T_3 спостерігається для складів, які мають надлишок GeO_2 відносно стехіометрії гептагерманату літія ($x=7$), що дозволяє віднести цю аномалію до кристалізації діоксиду германію. Тому скло $x=11.5$ при нагріванні до температур між T_2 і T_3 трансформується в склокераміку, що складається з кристалітів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, оточених аморфною матрицею GeO_2 .

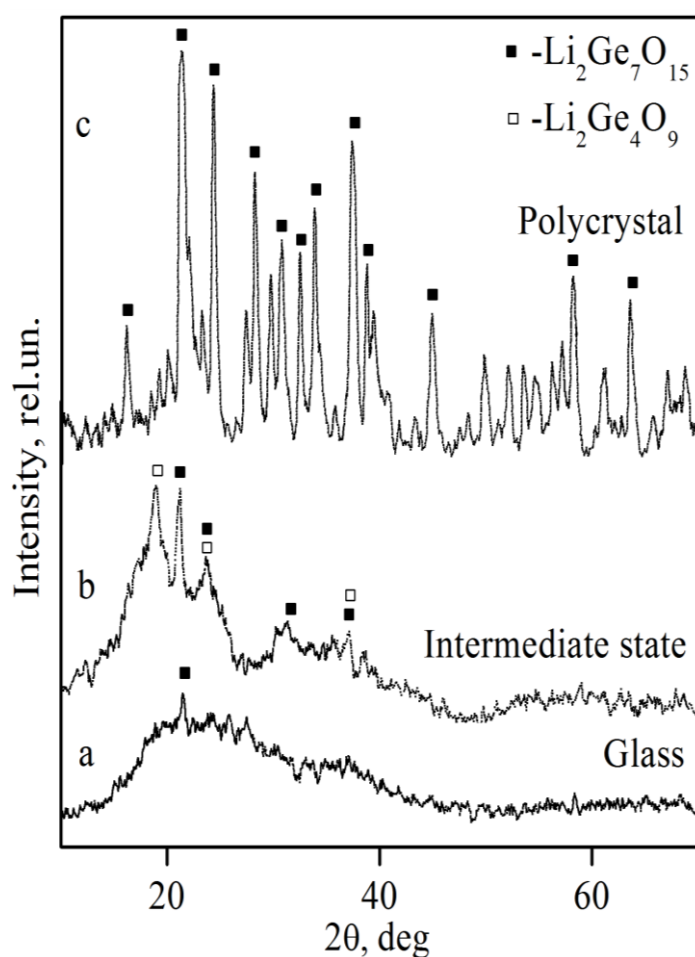


Рис. 2. Дифрактограми для $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ в фазі скла (а), в проміжному (b) та полікристалічному (c) станах

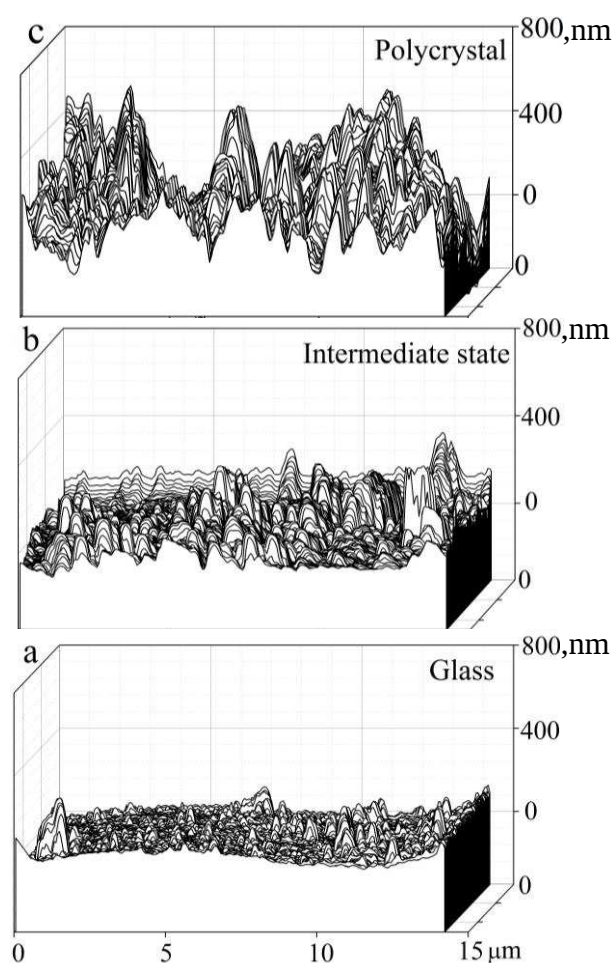


Рис. 3. Знімки, отримані методом АСМ для $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$: скло (а), проміжний стан (b), полікристал (c)

Морфологія отриманих зразків для складу $x=7$ була досліджена методом АСМ (рис. 3). Після проведення термічної обробки поверхня скла була приготувана для зразків скла, проміжної та полікристалічної фази. Обробка знімків АСМ дозволила

отримати інформацію про розподіл, геометрію і середній розмір впорядкованих областей. Зіставлення рис. 2 і 3а показало, що невелику частину об'єму зразків у фазі скла займають впорядковані області зі структурою гептагерманату літія і середнім лінійним розміром $d=35\pm 15$ нм. У проміжному стані розмір зародків становить $d=75\pm 30$ нм (рис. 3b), при цьому впорядковані області займають близько 75% об'єму зразка. У полікристалічних зразках середній розмір кристалітів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ знаходиться в мікрометровому діапазоні ($d=0.30\pm 0.12$ мкм) (рис. 3c), що дозволяє визначити цю фазу як мікрокристалічну. Описані вище результати АСМ були отримані для випадку, коли спочатку проводилася термообробка зразків, а потім готувалися площини відколу. Відповідно, знімки АСМ на рис. 3 відображують морфологію об'єму зразків в досліджуваних фазових станах.

Інформацію про механізм кристалізації було отримано при вивченні знімків АСМ для скла, термообробка якого проводилася за іншою процедурою. Спочатку для аморфних зразків ($x=7$) готувалися поверхні відколу, потім здійснювалася термообробка і зразки переводилися до проміжного нанокристалічного та мікрокристалічного станів. З'ясувалося, що в такому режимі виникнення впорядкованих областей в проміжній і мікрокристалічній фазах не фіксується. Даний результат свідчить, що процеси розклування аморфної фази $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ поблизу поверхні виявляються пригніченими, кристалізація стекол відбувається в об'ємі середовища.

У **четвертому розділі** наведені результати вивчення електричних властивостей сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. На прикладі стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ показано, що електропровідність σ залежить від хімічного складу і помітно зростає з підвищенням частки оксиду літію в стехіометрії. Такий зв'язок підтверджує ствердження про домінуючий внесок мобільних іонів Li^+ у процеси переносу заряду в літієвих германатах.

Представлено дані вивчення температурної залежності σ при розклуванні та кристалізації аморфної фази $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Відомо, що термічно активоване збільшення $\sigma(T)$ при нагріванні описується співвідношенням

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де E_a – енергія активації електропровідності, k_B – постійна Больцмана. Коефіцієнт $A = nq^2\delta^2\nu/(zk_B)$ в (1) залежить від концентрації n , заряду q і довжини «стрибка» δ носіїв, частоти гратових коливань ν , числа найближчих доступних квазістійких позицій z . Залежність $\sigma(T)$ було виміряно при різних режимах нагрівання та охолодження в інтервалі температур, що включає аномалії, зареєстровані методом ДСК (рис. 1). Отримані дані представлені на рис. 4. Видно, що при нагріванні вихідного скла залежність електропровідності в координатах Арреніуса має лінійний вигляд аж до температури T_g (залежність 1 на рис. 4). Поблизу T_g нахил графіка $\sigma(1/T)$ помітно збільшується і при нагріванні до температури між T_1 і T_2 спостерігається перехід до залежності 2 (рис. 4), яка характеризується більшими значеннями σ і реєструється при наступних циклах охолодження і нагрівання для $T < T_2$. При нагріві до температур вище T_2 спостерігається стрибкоподібне і незворотне зменшення електропровідності, поведінку $\sigma(1/T)$ в процесі нагрівання та охолодження представлено залежністю 3

на рис. 4. Різке зменшення σ відображає завершення процесу формування мікрокристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, які аж до температури T_3 (рис. 1) в зразках складу $x=11.5$ оточені аморфною фазою GeO_2 .

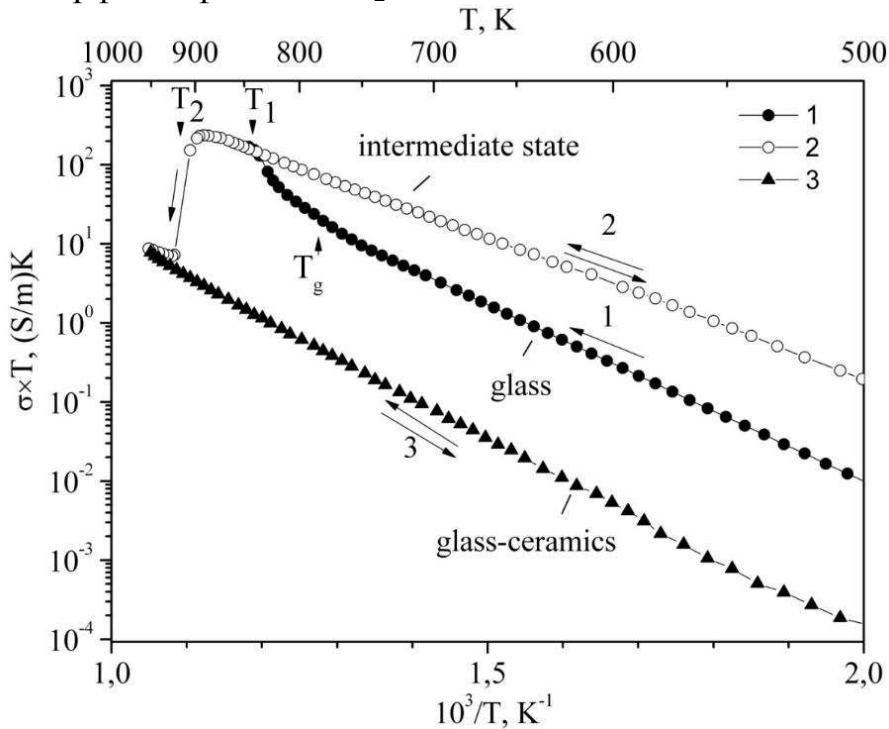


Рис. 4. Залежності $\sigma(1/T)$, що вимірювалися в процесі кристалізації аморфної фази складу $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ для різних режимів нагрівання та охолодження (див. текст): 1 – вихідне скло; 2 – проміжний нанокристалічний стан; 3 – склокераміка, що складається з мікрокристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ і скла GeO_2 . Частота вимірювального поля $f = 1\text{кГц}$

З отриманих даних видно, що для інтервалу температур від 500 К до T_g електропровідність проміжного нанокристалічного стану (залежність 2 на рис. 4) на порядок перевищує значення σ для скла (залежність 1) і на два порядки вище σ для склокерамічних зразків, у яких відбулася повна кристалізація фази $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (залежність 3). Зауважимо також, що енергія активації електропровідності для нанокристалічного стану ($E_a=0.79\text{ eV}$) помітно нижче величин E_a для скла (0.94 eV) і мікрокристалічної склокераміки (1.03 eV). Ймовірно, що упорядкування на відстанях порядку довжини «стрибка» носіїв δ в склі та мікрокристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ є подібним, і носії заряду рухаються в схожому потенційному рельєфі. Перенесення заряду в нанокристалічному стані супроводжується подоланням потенційних бар'єрів меншої висоти, що говорить про суттєву відміну структури проміжної фази від будови скла і склокераміки. Зауважимо, що залежність, аналогічну зображених на рис. 4, було отримано і для складу з $x=7$.

На прикладі складу з $x=11.5$ показано, що кристалізація фази $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в стеклах $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ може бути здійснена як нагріванням вище певних температур, так і шляхом ізотермічної витримки в інтервалі між T_g та T_1 . Оскільки при T_g відбувається розм'якшення скла, а пік при T_1 вказує на зростання об'єму зародків з впорядкованою структурою, можна вважати, що точка максимального зростання числа зародків знаходиться в інтервалі температур від T_g до T_1 . Таким чином, підбором температури і часу витримки в інтервалі між T_g та T_1 можна контролювати частку впорядкованої фази та середній розмір зародків. Шляхом вимірювання електропровідності показано, що обидва способи термообробки, – нагрів та ізотермічна витримка, дозволяють отримати зразки в проміжному нанокристалічному стані з близькими значеннями електропровідності.

У розділі обговорюються причини підвищення електропровідності в проміжному стані. Оскільки збільшення σ має місце для зразків одного хімічного складу, його причини можна пов'язати з розмірами і структурою впорядкованих областей, а також з характером розподілу фаз. Можливості підвищення провідності неоднорідних систем за рахунок малого розміру зародків і посилення ролі поверхні, а також формування високопровідної фази, обговорюються в літературі і реалізуються в різних системах. Як показано вище (рис. 2), в проміжному стані наявні впорядковані області нанометрового розміру зі структурами тетрагерманату $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і гептагерманату $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ літію. Обидві сполуки мають подібні структури, що робить можливим перетворення нерівноважних зародків $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в термодинамічно стійкі області $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ при нагріванні вище T_2 (рис. 1, 2). Існуючі дані дозволяють вважати, що електропровідність кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ є близькою за величиною. Крім того, оцінки, зроблені на підставі даних РФА (рис. 2), показали, що в проміжному стані зародки фаз $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ і $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ мають зіставні відносні об'єми. Тому зростання σ у проміжному стані пов'язується з наявністю великого числа впорядкованих областей нанометрового розміру (рис. 3). Відомо, що механізми перенесення заряду в об'ємі і поблизу поверхні твердих тіл можуть відрізнятися. Якщо в проміжному стані середній розмір зародків виявляється менше характерної товщини приповерхневого шару, то перенесення заряду в значній частині об'єму відповідає провідним властивостям поблизу поверхні.

У **п'ятому розділі** досліджується механізм провідності в аморфних і склокерамічних сполуках $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, $x=7, 11.5$ на підставі вимірювання спектрів комплексного імпедансу $\rho^*(\omega)$ і даних ЯМР.

Для вивчення $\rho^*(\omega)$ зразки складів $x=7, 11.5$ були приготовлені в трьох фазових станах шляхом швидкого охолодження розплаву (скло), а також нагріванням скла до температур в інтервалі між T_1 і T_2 (проміжний нанокристалічний стан) і вище T_2 (мікрокристалічна фаза). Результати вимірювання імпедансу представлені у вигляді діаграм на комплексній площині ($\rho'-\rho''$). Відзначимо, що для гетерогенних зразків в проміжному і мікрокристалічному станах дійсна ρ' і уявна ρ'' частини питомого імпедансу являють собою ефективні величини, усереднені за об'ємом впорядкованих областей і міжзеренного простору. Годографи для аморфної і мікрокристалічної фаз складів $x=7, 11.5$ являють собою дуги одного півкола, центр якого зміщений вниз щодо осі абсцис ρ' . Зазначені діаграми описані імпедансом одного паралельного RC-кола на підставі методу еквівалентних схем заміщення.

Спектри $\rho^*(\omega)$ для проміжного нанокристалічного стану приведені на рис. 5. Видно, що годографи складу $x=7$ (рис. 5a) є дугами двох напівкіл, тоді як на діаграмах складу $x=11.5$ має місце тільки одна дуга (рис. 5b). Експериментальні годографи описані еквівалентними схемами, що складаються з двох послідовно з'єднаних паралельних RC-кіл і одного паралельного RC-кола (вставки на рис. 5a,b). Зміщення центрів дуг вниз відносно осі ρ' пояснюється розподілом часів релаксації $\tau=RC$ і описано заміною в RC-колах ємностей C на узагальнені ємності $C_n^*=B \cdot (i\omega)^{n-1}$, де ω – циклічна частота зовнішнього поля, $0 \leq n \leq 1$. Імпеданс окремого RC_n^* -кола розраховувався за допомогою виразу

$$\rho^*(\omega) = (S/d) \cdot (R^{-1} + B(i\omega)^n)^{-1}, \quad (2)$$

де S і d – площа обкладинок і товщина зразка. При описі годографа з двох дуг (рис. 5а) імпеданс еквівалентної схеми (вставка на рис. 5а) приймався у вигляді $\rho^*(\omega) = \rho_1^*(\omega) + \rho_2^*(\omega)$, де $\rho_{1,2}^*$ визначалися виразами виду (2). Результати розрахунків зображено суцільними лініями на рис. 5.

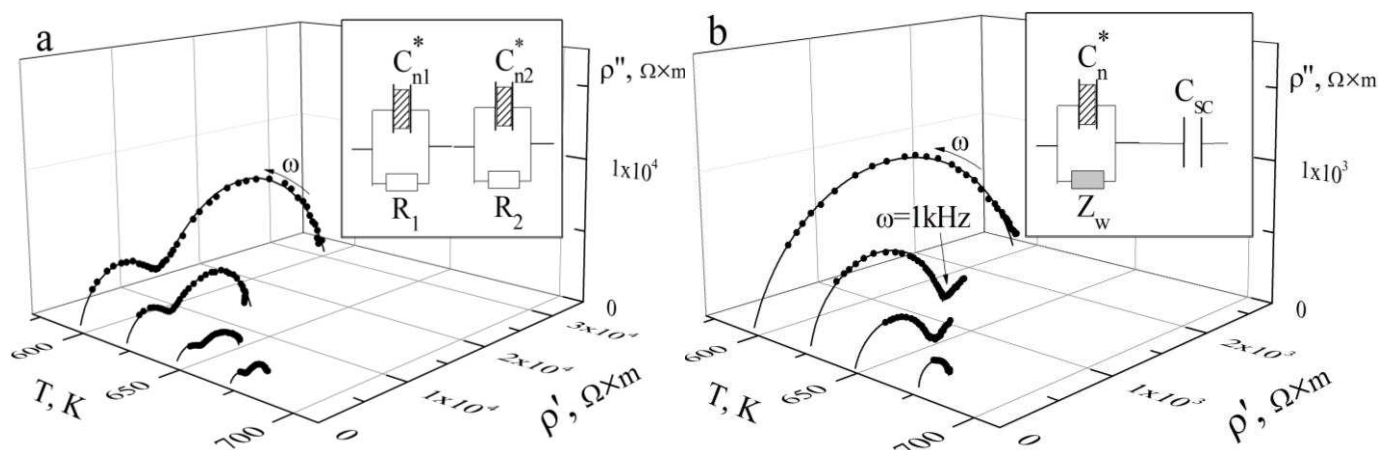


Рис. 5. Спектри імпедансу $\rho^*(\omega)$, представлені у вигляді діаграм на комплексній площині (ρ' - ρ'') для складів $x=7$ (а) і $x=11.5$ (б). Кružками зображені експериментальні дані, суцільними лініями – результати розрахунків, які отримано з використанням еквівалентних схем, що наведені на вставках

Відомо, що спектри ρ^* для гетерогенних матеріалів залежать від електропровідності і просторового розподілу фаз. Згідно з даними АСМ (рис. 3), зразки $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5$) в проміжному стані містять впорядковані області $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ і $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, які розділені аморфною матрицею. Раніше, при вивченні полі- та монокристалів було показано, що провідність сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ визначається рухом мобільних іонів Li . Тому годографи на рис. 5 обговорюються з урахуванням просторового розподілу іонів Li в об'ємі гетерофазного проміжного стану.

У складі $x=7$ нанообласті зі структурами $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ і $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ оточені аморфним середовищем, яке містить іони Li в дещо меншій концентрації щодо вихідної стехіометрії через виникнення зародків тетрагерманата літію ($\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9 + 3\text{GeO}_2$). Враховуючи, що гептагерманат і тетрагерманат літію мають подібний структурний мотив, високочастотна дуга на годографі рис. 5а пов'язується з переносом заряду всередині зародків, а низькочастотна дуга – з провідністю в навколишній аморфній матриці.

Склад $x=11.5$ містить надлишок GeO_2 щодо стехіометрії $x=7$ стійкої структури $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Тому утворення зародків $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ і $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в склі $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ відбувається за рахунок акумулювання Li всередині впорядкованих областей. Потенційна енергія Li в зародках нижча, ніж у міжзеренному просторі і рух іонів літію виявляється обмеженим всередині впорядкованих областей. Аморфна фаза, що оточує зародки, у зразках складу $x=11.5$ практично не містить іонів Li і не дає внеску в спектри імпедансу. Єдина дуга на діаграмах рис. 5b (склад $x=11.5$) відповідає високочас-

тотній дузі годографів на рис. 5а (склад $x=7$) і відображає рух іонів Li всередині впорядкованих областей. Таким чином, наявність двох дуг і однієї дуги на годографах рис. 5а і b визначається відмінним просторовим розподілом іонів літію в гетерофазних проміжних станах складів $x=7$ і 11.5.

З точок перетину дуг з віссю абсцис на діаграмах рис. 5 був визначений імпеданс $\rho'(\omega=0)$ і електропровідність $\sigma(\omega=0)=1/\rho'(\omega=0)$ у постійному полі. Аналіз температурної поведінки $\sigma(\omega=0)$ показав, що висока електропровідність проміжного стану визначається великою швидкістю релаксації τ^{-1} . Вважаючи, що τ^{-1} характеризує стрибковий механізм провідності, збільшення $\sigma(\omega=0)$ пов'язується з більш високою рухливістю іонів Li в проміжному стані в порівнянні зі склом і мікрокристалічним станом. Зіставлення радіусів півкіл на годографах (рис. 5) свідчить, що електропровідність зародків істотно вища відносно величин $\sigma(\omega=0)$ для міжзеренного аморфного простору.

Окрім характерних дуг, які відповідають стрибковій провідності, в низькочастотній області годографів проміжного стану для складу $x=11.5$ видно похилі промені (рис. 5b, $T \geq 623$ K). Подібні промені свідчать про накопичення заряду на просторових неоднорідностях і виникнення дифузії, яка спрямована протилежно дрейфовому струму. Для опису променів в паралельному RC_n^* -колі резистор R було замінено на дифузійний імпеданс $Z_w = K(i\omega)^{-m}$ ($0 \leq m \leq 1$) і послідовно до нього підключено ємність C_{sc} , яка моделює накопичення заряду (вставка на рис. 5b). На рис. 5b відмічено, що об'ємно-зарядова поляризація в проміжному стані складу $x=11.5$ проявляється для частот нижче 1 кГц.

Порівняння рис. 5а і b свідчить, що для проміжного стану стехіометричного складу $x=7$ низькочастотних променів на годографах немає, тобто об'ємно-зарядова поляризація не спостерігається. Відзначимо, що для складу $x=7$ іони Li знаходяться як в упорядкованих областях, так і в аморфному міжзеренному середовищі. Очевидно, що для складу $x=7$ енергетичний рельєф для мобільних іонів літію всередині зародків і в аморфній матриці є близьким. Для носіїв заряду межі зародків в проміжному стані складу $x=7$ не створюють істотного бар'єру, тому іони Li можуть переходити із зародків в аморфну матрицю і назад без помітного накопичення на межах розділу фаз. Для проміжного стану зразків з $x=11.5$ ситуація інакша, оскільки іони Li зосереджені в упорядкованих областях і відсутні в аморфній матриці. Враховуючи просторовий розподіл іонів Li, доводиться, що промені на годографах складу $x=11.5$ (рис. 5b) не пов'язані з приелектродними явищами, а є наслідком об'ємно-зарядової поляризації на межах зародків.

Результати вивчення електропровідності в змінному полі (рис. 4) і спектрів імпедансу (рис. 5) відображають макроскопічні властивості досліджуваних сполук. Для підтвердження висловлених стверджень бажане залучення експериментальних методів, що дають інформацію мікроскопічного характеру про носії заряду і тип їх руху. Природний вміст (92.6%) і наявність електричного квадрупольного моменту

ядер ізотопу ^7Li ($I=3/2$) визначають широкі можливості спектроскопії ЯМР при вивченні локального оточення і динаміки атомів літію в конденсованих системах.

Спектр ЯМР ^7Li , зареєстрований у параелектричній фазі монокристалу $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (група симетрії D_{2h}^{14}), представлений на рис. 6. Опис спектру проведено на підставі спінового гамільтоніану, що включає енергії ядерної зєєманівської і квадрупольної взаємодій

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma\hbar B_0 \hat{I}_z + \hat{\mathcal{H}}_Q, \quad (3)$$

де γ – ядерне гіромагнітне відношення, $\hbar$ – циклічна постійна Планка, B_0 – постійне магнітне поле, $\hat{I}_z$ – оператор проекції ядерного спіну на вісь квантування, $\hat{\mathcal{H}}_Q$ – оператор квадрупольної взаємодії. Відповідно до (3), для кожної трансляційно-еквівалентної позиції ядер ^7Li спектр ЯМР являє собою триплет, який складається з центрального піку на ларморівській частоті $\omega_L = \gamma B_0$ і двох сателітів на частотах $\omega_L \pm \omega_Q$ (ω_Q – величина квадрупольного розщеплення) із співвідношенням інтенсивностей 3:4:3.

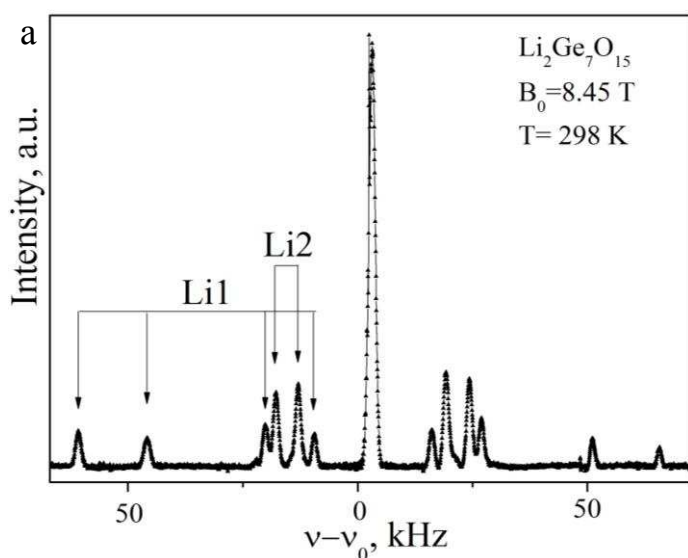


Рис. 6. Спектр ЯМР ядер ^7Li в монокристалі $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Орієнтація поля $\mathbf{B}_0$ визначається полярним і азимутальним кутами $\theta=61^\circ$, $\varphi=49^\circ$ ($Z\parallel\mathbf{b}$, $X\parallel\mathbf{a}$)

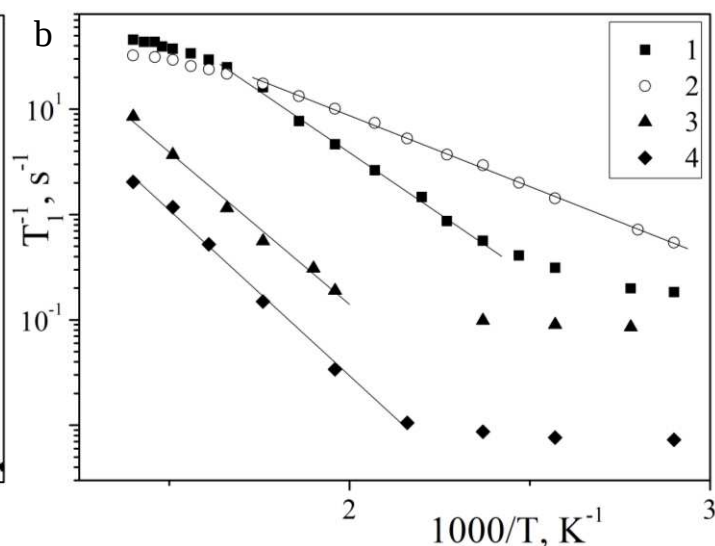


Рис. 7. Залежності швидкості T_1^{-1} від $1/T$ для $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$: 1 – скло; 2 – проміжний стан; 3 – полікристал; 4 – монокристал

З урахуванням того, що в елементарній комірці $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ іони літію займають два структурно нееквівалентних вузла, а також беручи до уваги симетрію і магнітну кратність позицій Li1 (C_4 , $k_m=4$) та Li2 (C_2 , $k_m=2$), проведена ідентифікація ліній спектра (рис. 6). Показано, що повний спектр складається з двох груп спряжених спектрів. Одна група містить чотири спряжених триплети і відповідає ядрам ^7Li в позиціях Li1. Друга група містить два спряжених триплети з подвоєною відносною інтенсивністю і пов'язана з резонансом ядер ^7Li у вузлах Li2.

Обширну інформацію про тепловий рух атомів у твердих тілах отримують шляхом вимірювання швидкості спін-гратової релаксації ЯМР. Розглядаючи поступальний рух атомів для випадків швидких (високотемпературна границя) і повільних (низькотемпературна границя) переміщень, швидкість спін-гратової релаксації записується у вигляді

$$T_1^{-1}(\omega_L, T) \sim \begin{cases} \tau_C(T), & \text{високотемпературний ліміт } (\omega_L \tau_C \ll 1), \\ \frac{1}{(\omega_L)^2} (\tau_C(T))^{-1}, & \text{низькотемпературний ліміт } (\omega_L \tau_C \gg 1). \end{cases} \quad (4a,b)$$

Час кореляції $\tau_C(T) = \tau_0 \exp(E_{SLR}/k_B T)$ в (4) може бути зіставлений з середньою тривалістю життя носіїв в квазірівноважних положеннях, де E_{SLR} – енергія активації атомних рухів, яка визначається із залежностей $T_1^{-1}(T)$.

Температурні залежності швидкості спін-гратової релаксації для різних фазових станів складу $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ представлені на рис. 7 в координатах Арреніуса. Видно, що T_1^{-1} при нагріванні зростає, тобто досліджений інтервал відповідає низькотемпературній границі $\omega_L \tau_C \gg 1$. Величини енергії активації E_{SLR} , отримані з даних ЯМР з використанням (4b), зіставлені в табл. 1 зі значеннями E_σ , які розраховані з результатів вимірювання електропровідності.

Таблиця 1

Величини енергії активації, визначені з температурних залежностей швидкості спін-гратової релаксації T_1^{-1} та електропровідності σ для різних фазових станів

Фазові стани $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$	E_{SLR} , eV	E_σ , eV
Скло	0.45 (1)	0.90 (1)
Проміжний нанокристалічний стан	0.26 (1)	0.72 (1)
Мікрокристалічний стан	0.58 (3)	0.94 (1)
Монокристал	0.62 (2)	1.04 (1)*

* вимірювальне електричне поле спрямовано вздовж осі **a**

Величини в табл. 1 демонструють якісну узгодженість між локальними даними спектроскопії ЯМР і результатами вивчення електропровідності σ . Найбільші значення енергії активації спостерігаються для моно- і полікристалічних зразків, близькі до них величини отримані для скла. Мінімальна енергія активації зафіксована для проміжного стану. Разом з тим, абсолютні величини E_σ і E_{SLR} істотно різняться. Отримана невідповідність є звичайною для подібних досліджень і пояснюється чутливістю використовуваних методів до різних типів рухів. У спін-гратову релаксацію дають вклад зміщення іонів літію в будь-яких напрямках за часовий інтервал, що визначається зворотною ларморовською частотою ω_L^{-1} . В електропровідність дають внесок переміщення носіїв уздовж напрямку зовнішнього поля протягом значно довгих часів. Зіставлення залежностей $\sigma(1/T)$ (рис. 4) і швидкості спін-гратової релаксації T_1^{-1} (рис. 7) підтверджує, що збільшення електропровідності в проміжному нанокристалічному стані є наслідком високої рухливості іонів літію.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертації досліджено процеси кристалізації стекол та електричні властивості аморфної, нано- і мікрокристалічної фаз літієво-германієвих оксидів $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Показано, що термічна обробка стекол дозволяє отримати досліджувані сполуки в проміжному нанокристалічному стані з підвищеною електропровідністю. Продемонстрована ефективність створення гетерофазних нанодисперсних середовищ задля отримання діелектриків з високою іонною провідністю. Зіставлення результатів вивчення електричних властивостей і даних ЯМР дозволило отримати інформацію про носії і механізми перенесення заряду в сполуках $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. На підставі отриманих результатів зроблені наступні висновки.

1. Показано, що кристалізація стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5, 18$) відбувається поетапно. Встановлено фазовий склад станів, що виникають в процесі кристалізації стекол.

2. При дослідженні морфології гетерофазних станів встановлено, що процеси кристалізації стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ відбуваються в об'ємі і пригнічені в приповерхневих областях.

3 Збільшення електропровідності стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ із зростанням долі Li_2O свідчить, що перенесення заряду визначається мобільними іонами літію.

4. Нагрів та ізотермічна обробка стекол дозволяють отримати сполуки $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5$) в проміжному нанокристалічному стані, електропровідність якого на один-два порядки вище, ніж для скла і на два-три порядки перевищує електропровідність мікрокристалічної фази.

5. В спектрах імпедансу виділено вклади від перенесення заряду у впорядкованих областях та аморфному межзеренному просторі проміжного стану $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5$). Зафіксовано ефекти об'ємно-зарядової поляризації, обумовлені накопиченням носіїв заряду на границях областей з впорядкованою структурою.

6. У спектрах ЯМР ізотопу ^7Li ідентифіковано сигнали магнітно-нееквівалентних ядер в ґратці кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Температурні залежності швидкості спін-ґратової релаксації свідчать про високу рухливість іонів літію в проміжному нанокристалічному стані.

7. Дані спектроскопії імпедансу і ЯМР вказують на стрибковий механізм перенесення заряду. Температурне зростання електропровідності визначається термічною активацією рухливості іонів літію.

8. Результати комплексних досліджень АСМ, електричних властивостей і ЯМР свідчать, що збільшення електропровідності в проміжному стані сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ визначається нанометровим розміром (75 ± 30 нм) впорядкованих областей. Збільшення розмірів зародків до мікрометрового діапазону (0.30 ± 0.12 мкм) призводить до різкого зменшення рухливості носіїв та електропровідності.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Волнянский М.Д. Кристаллизация литиево-германиевых стекол / М.Д. Волнянский, А.А. Нестеров, М.П. Трубицын // Вестник ДНУ. Серия Физика и радиоэлектроника. – 2011. – Т. 19, № 18. – С. 74-77.
2. Волнянский М.Д. Тепловые и электрические свойства стеклокерамики на основе гептагерманата лития / М.Д. Волнянский, А.А. Нестеров, М.П. Трубицын // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 5. – С. 889-890.
3. Volnianskii M.D. Devitrification of the $\text{Li}_2\text{O}-x(\text{GeO}_2)$ / M.D. Volnianskii, O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn // Ferroelectrics. – 2014. – V. 466, № 1. – P. 126-130.
4. Нестеров А.А. Метастабильные состояния стеклокерамики $\text{Li}_2\text{O}-11.5(\text{GeO}_2)$ с повышенной электропроводностью / А.А. Нестеров, М.П. Трубицын, Д.М. Волнянский // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 4. – С. 668-673.
5. Нестеров А.А. Спектры комплексного импеданса стекла и стеклокерамики $\text{Li}_2\text{O}-11.5(\text{GeO}_2)$ / А.А. Нестеров, М.П. Трубицын, С.Н. Пляка, Д.М. Волнянский // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 9. – С. 1715-1719.
6. Nesterov O.O. Conductance of multiphase intermediate state in $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ glass-ceramics / O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn, S.M. Plyaka, M.D. Volnyanskii // Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu. Seria Fizika, radioelectronica. – 2015. – V. 23. – P. 117-121.
7. Нестеров А.А. Процессы кристаллизации и тепловые свойства стеклокерамики на основе гептагерманата лития / А.А. Нестеров, М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский // XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Москва, Россия. – 2011. – С. 258.
8. Volnyanskii M.D. X-Ray diffraction of the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ / M.D. Volnianskii, O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn // 11 International symposium on ferroic domains and micro- to nanoscopic structures, Ekaterinburg, Russia. – 2012. – P. 204.
9. Volnyanskii M.D. Devitrification of the $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ glass / M.D. Volnianskii, O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn // II Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on ferroelectrics physics, Lviv, Ukraine. – 2012. – P. 74.
10. Volnyanskii M.D. Phase composition of the $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ glass-ceramic / M.D. Volnianskii, O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn // 13-th International meeting on ferroelectricity, Krakow, Poland. – 2013. – P. 295.
11. Nesterov A. NMR study of ^7Li spin-lattice relaxation in $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ compounds / A. Nesterov, O. Petrov, M. Trubitsyn, M. Vogel, M. Volnianskii // Conference on application of polar dielectric, Vilnius, Lithuania. – 2014. – P. 184.
12. Volnyanskii M.D. Li-ion conductivity in $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ glass-ceramics / M.D. Volnianskii, O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn, N.A. Kim // International Conference piezoresponse force microscopy and nanoscale phenomena in polar materials, Ekaterinburg, Russia. – 2014. – P. 104.
13. Nesterov O. Synthesis, morphology and physical properties of the $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ glass ceramics / O. Nesterov, M. Trubitsin, S. Nedilko, M. Volnianskii, V. Scherbatskii,

- V. Chornii, S. Rozouvan, Ya. Rybak // 7-th International conference on materials science and condensed matter physics, Chisinau, Moldova. – 2014. – P. 239.
14. Nesterov O.O. Impedance spectra of the intermediate state in $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ glass-ceramics / O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn, S.N. Plyaka, M.D. Volnyanskii // FM&NT-2015 Functional Materials and Nanotechnologies, Vilnius, Lithuania. – 2015. – P. 160.

АНОТАЦІЯ

Нестеров О.О. Кристалізація аморфної фази та електричні властивості сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпропетровськ, 2016.

У дисертації досліджено процеси кристалізації стекел та електричні властивості аморфної, нано- і мікрокристалічної фаз сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Як методи дослідження застосовувалися диференціальна скануюча калориметрія, рентгенофазовий аналіз, атомна силова мікроскопія, вимірювання електричних властивостей в змінному полі, спектроскопія ЯМР. На підставі отриманих результатів обговорюються механізми впливу фазового складу і морфології на явища переносу заряду і об'ємно зарядової поляризації. Показано, що термічна обробка стекел дозволяє отримати досліджувані сполуки в проміжному нанокристалічному стані з підвищеною електропровідністю. Продемонстровано ефективність створення гетерофазних нанодисперсних середовищ для отримання діелектриків з високою іонною провідністю.

Ключові слова: літєві германати, аморфний стан, гетерофазні середовища, нанокристали, іонна провідність.

АННОТАЦИЯ

Нестеров А.А. Кристаллизация аморфной фазы и электрические свойства соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепропетровск, 2016.

В диссертации исследованы процессы кристаллизации стекел и электрические свойства аморфной, нано- и микрокристаллической фаз соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Обсуждаются механизмы влияния фазового состава и морфологии на явления переноса заряда и объемно-зарядовой поляризации. Показано, что термическая обработка стекел позволяет получить исследуемые соединения в промежуточном нанокристаллическом состоянии с повышенной электропроводностью. Продемонстрирована эффективность создания гетерофазных нанодисперсных сред для получения диелектриков с высокой ионной проводимостью.

Объектом исследования являются электрические явления в аморфных и стеклокерамических диелектриках. Предмет исследования – перенос заряда и объемно-зарядовая поляризация в аморфных и гетерофазных соединениях $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. В качестве методов исследования применялись дифференциальная сканирующая кало-

риметрия, рентгенофазовый анализ, атомная силовая микроскопия, измерение электрических свойств в переменном поле, спектроскопия ЯМР.

Стекла $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, где $x=2.7, 7, 11.5$ и 18 , получены из расплава методом быстрой закалки. Показано, что при нагреве аморфная фаза составов $x=7, 11.5, 18$ кристаллизуется поэтапно через промежуточное метастабильное состояние. Методом рентгенофазового анализа установлено, что промежуточное состояние характеризуется появлением упорядоченных областей со структурой тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x=4$) и гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($x=7$). Дальнейший нагрев сопровождается исчезновением метастабильных зародышей $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и кристаллизацией термодинамически устойчивой фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Изучение атомной силовой микроскопии показало, что в промежуточном состоянии средний размер зародышей составляет 75 ± 30 нм. После окончательной кристаллизации фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ размер кристаллитов соответствует микрометровому диапазону (0.30 ± 0.12 мкм). Морфология образцов, полученных при различных режимах термической обработки, свидетельствует, что процессы кристаллизации стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ происходят в объеме среды и подавлены вблизи поверхности.

При измерении электропроводности стекол в переменном поле обнаружено заметное увеличение σ с повышением доли оксида лития в стехиометрии соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Данный результат указывает, что перенос заряда в литиевых германатах определяется подвижными ионами Li^+ . Изменение σ в процессе расстеклования и кристаллизации стекол показало, что электропроводность промежуточного нанокристаллического состояния на порядок превышает значения σ для стекла и на два порядка выше электропроводности микрокристаллических образцов, в которых произошла полная кристаллизация фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Нанокристаллическое состояние с повышенной электропроводностью можно стабилизировать охлаждением ниже температуры расстеклования T_g .

Механизм переноса заряда в аморфных и стеклокерамических соединениях $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ исследован на основании измерения спектров комплексного импеданса $\rho^*(\omega)$ и данных ЯМР. Спектры $\rho^*(\omega)$ представлены в комплексной плоскости ($\rho'-\rho''$) и проанализированы с использованием метода эквивалентных схем замещения. Вид полученных диаграмм ($\rho'-\rho''$) является типичным для прыжкового механизма проводимости и для различных составов определяется пространственным распределением ионов Li в объеме гетерофазных образцов. Увеличение σ в промежуточном состоянии является следствием более высокой подвижности ионов Li по сравнению со стеклом и микрокристаллической фазой. Для промежуточного состояния в низкочастотной области диаграмм ($\rho'-\rho''$) зафиксированы эффекты объемно-зарядовой поляризации, обусловленные накоплением носителей заряда на границах зародышей с упорядоченной структурой.

Результаты изучения макроскопических электрических свойств дополнены данными исследования спектров ЯМР ^7Li , которые несут информацию о локальных свойствах резонирующих ядер. В спектрах ЯМР монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ идентифицированы линии ядер ^7Li , расположенных в различных магнитно-неэквивалентных узлах. Характер теплового движения ионов лития исследован путем измерения скорости спин-решеточной релаксации ЯМР. Сопоставление резуль-

татов изучения электропроводности и локальных данных ЯМР указывает, что температурный рост σ определяется термической активацией подвижности ионов лития. Результаты проведенных комплексных исследований свидетельствуют, что увеличение электропроводности в промежуточном состоянии соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ определяется нанометровым размером упорядоченных областей.

Ключевые слова: литиевые германаты, аморфное состояние, гетерофазные среды, нанокристаллы, ионная проводимость.

ABSTRACT

Nesterov O.O. Crystallization of the amorphous phase and the electrical properties of the $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ compounds. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 – solid state physics. – Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, 2016.

Crystallization of the glasses and the electrical properties of amorphous, nano- and microcrystalline phases of $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ compounds are studied. Differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, atomic force microscopy, measuring the electrical properties in AC field and NMR spectroscopy are applied as the experimental methods. The mechanisms of phase composition and morphology influence on charge transfer and space-charge polarization phenomena are discussed on the basis of the results obtained. It is shown that thermal treatment of the glasses makes it possible to obtain the compounds studied in the intermediate nanocrystalline state with increased electrical conductivity. It is demonstrated that creation of heterophase nanodispersed media is the effective tool to obtain the dielectrics with high ionic conductivity.

Keywords: lithium germanates, amorphous state, heterophase media, nanocrystals, ionic conductivity.

Підписано до друку з оригінал-макету 27.04.2016 р.
Формат 60'84/16. Папір друкарський. Ум. др. арк. 0,9.
Друк. цифровий. Тираж 100 прим. Замовлення № 79.

Видавництво і друкарня «Ліра»
49050, м. Дніпропетровськ, вул. Наукова, 5
Свідоцтво про внесення до Держ. реєстру
Серія ДК №188 від 19.09.2000 р.