

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

На правах рукописи

Нестеров Алексей Александрович

УДК 536.425, 537.226.8, 537.311.32

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОЙ ФАЗЫ
И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$**

01.04.07 – физика твердого тела

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор
Трубицын Михаил Павлович

Днепропетровск – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

ВВЕДЕНИЕ	4
РАЗДЕЛ 1. СОЕДИНЕНИЯ ЛИТИЕВО-ГЕРМАНИЕВЫХ ОКСИДОВ	11
1.1. Структура кристаллов литиевых германатов	11
1.2. Физические свойства и слабополярное сегнетоэлектричество в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$	15
1.3. Литиево-германиевые стекла	17
1.4. Ионная проводимость соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$	21
1.4.1. Суперионные кристаллы	22
1.4.2. Стекла и стеклокерамика	26
РАЗДЕЛ 2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИКИ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ	32
2.1. Получение и термическая обработка стекла	32
2.2. Экспериментальные методы исследования	34
2.2.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия	34
2.2.2 Рентгенофазовый анализ	36
2.2.3 Атомная силовая микроскопия	37
2.2.4 Электропроводность и диэлектрическая проницаемость	38
2.2.5 Ядерный магнитный резонанс	42
РАЗДЕЛ 3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$	46
3.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия процессов расстеклования	47
3.1.1. Температурные аномалии	48
3.1.2. Механизмы кристаллизации	50
3.1.3. Зародышеобразование и рост кристаллитов	53
3.2. Рентгенофазовый анализ стекол и состояний, полученных при их термической обработке	57

3.3.	Морфология стекол, промежуточной фазы и поликристаллов	61
	Выводы к разделу 3	62
РАЗДЕЛ 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ		
	$\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$	64
4.1.	Химический состав и электропроводность стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$	65
4.2.	Температурное поведение электропроводности при кристаллизации аморфной фазы	68
4.3.	Промежуточное состояние с повышенной электропроводностью	75
	Выводы к разделу 4	79
РАЗДЕЛ 5. МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СИСТЕМЕ		
	$\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$	80
5.1.	Комплексный импеданс стекол, промежуточной фазы, стеклокерамики и поликристаллов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$	80
5.1.1.	Состав $x=7$	88
5.1.2.	Состав $x=11.5$	91
5.2.	ЯМР ^7Li в соединениях $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$	100
5.2.1.	Квадрупольная структура спектров ЯМР в монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$	101
5.2.2.	Спин-решеточная релаксация изотопа ^7Li	108
5.3.	Подвижность ионов лития	113
	Выводы к разделу 5	115
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ		116
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		119

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Создание гетерогенных систем является одним из эффективных способов получения новых функциональных материалов. Усиление роли поверхности и размерные эффекты для ряда объектов позволяют получить более высокие значения требуемых параметров, а в некоторых случаях приводят к возникновению качественно новых физических явлений. В частности, данный подход используется при получении стеклокерамических систем путем термической обработки и кристаллизации исходной аморфной фазы. Известно, что в процессе кристаллизации максимумы роста числа кристаллических зародышей и увеличения их размеров не совпадают по температуре [1]. Это означает, что подбор режимов термической обработки исходного стекла позволяет получать высокодисперсные состояния, для которых весь объем или значительная его часть заняты упорядоченными наноразмерными областями. Последующим охлаждением возможно стабилизировать подобные дисперсные состояния и получить материалы, свойства которых существенно отличаются от характеристик пространственно-однородных сред. Синтез и изучение свойств наноструктурированных многофазных соединений является актуальной задачей и определяет одно из стратегичных направлений развития фундаментальной и прикладной физики твердого тела.

В частности, наноструктурирование успешно используется при получении диэлектриков с высоким ионным вкладом в электрическую проводимость. Уменьшение размеров структурных неоднородностей в твердых электролитах позволяет в пределах одного химического состава получить переход от непроводящего к проводящему ток состоянию, стимулировать переход в суперионную фазу, изменить механизм переноса заряда от анионного к катионному, от междоузельного к вакансионному [2, 3]. В последнее время возрастает интерес к пространственно-неоднородным твердым электролитам, которые состоят более чем из одной фазы [2, 3]. В качестве фаз рассматри-

ваются области разного химического состава, структурные фазы или по-разному ориентированные кристаллиты одного вещества. Помимо химического состава и структуры фаз, для гетерогенных материалов существенными факторами являются относительный объем и размеры однородных областей, характер их пространственного распределения. При получении стеклокерамических систем варьирование стехиометрии и температурных режимов позволяют контролировать химический состав, структуру и морфологию упорядоченных областей и межфазного пространства.

Для получения соединений с высокой ионной проводимостью перспективны представители семейства литиевых германатов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Ранее было показано [4-6], что проводимость кристаллов семейства $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ определяется движением междоузельных ионов Li вдоль каналов кристаллической структуры. Известно, что оксид германия GeO_2 является хорошим стеклообразователем [1] и стекла на его основе обладают высокой технологичностью получения и обработки. С учетом имеющихся данных по изучению кристаллов [4-6], представляет интерес получить стеклокерамику литиевых германатов, исследовать структуру, состав, морфологию и электрические свойства стекла и фазовых состояний, которые возникают при кристаллизации аморфной фазы соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертация выполнена в рамках государственных программ фундаментальных исследований, которые проводились на кафедре физики твердого тела и оптоэлектроники Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара в период с 2010 по 2015 гг. Основные результаты получены в ходе выполнения госбюджетных тем: «Функціональні неоднорідності у кристалах активних діелектриків» (2009-11 гг., МОН Украины, № гос. регистрации 0109U000162); «Фізичні принципи підвищення оптичної якості кристалів для функціональної електроніки» (2012-14 гг., МОН Украины, № гос. регистрации 0114U006333); «Мікро- та наносегнетоелектричні кристали з просторовою неоднорідністю. Монокристали, скло-кераміка, тонкі плівки з особливи-

ми електрофізичними властивостями» (2015-17 гг., МОН Украины, № гос. регистрации 0115U002389).

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы – установить закономерности процессов кристаллизации аморфной фазы, выявить механизмы влияния фазового состава и морфологии на электрические свойства соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Для достижения поставленной цели были определены и выполнены следующие задания:

- провести термический анализ процесса кристаллизации стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$;
- разработать технологию получения стеклокерамических соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$;
- исследовать структуру и морфологию фазовых состояний, которые возникают при кристаллизации стекол;
- изучить электрические свойства аморфных и стеклокерамических образцов;
- исследовать динамику ионов лития в монокристаллах, стекле и стеклокерамике $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$;
- провести сравнительный анализ макроскопических результатов, полученных при изучении электрических свойств, с данными исследования локальной динамики ионов лития.

Объектом исследования являются электрические явления в аморфных и стеклокерамических диэлектриках.

Предмет исследования – перенос заряда и объемно-зарядовая поляризация в аморфных и гетерофазных соединениях $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.

Методы исследования. Процессы расстеклования и кристаллизации исследовались при помощи дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Структура фаз, возникающих в результате термической обработки стекол, определялась при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Морфология полученных образцов изучалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ). Процессы переноса заряда и объемно-зарядовой поляризации исследовались методами диэлектрической и импедансной спектроскопии.

Спектры импеданса описаны на основании метода эквивалентных схем замещения. Локальная динамика и подвижность ионов лития исследованы по спектрам ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и температурным зависимостям скорости спин-решеточной релаксации.

Научная новизна полученных результатов. В диссертации впервые:

- определена морфология гетерофазных состояний, полученных при кристаллизации стекол $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$
- установлено, что кристаллизация стекла из твердой фазы происходит в объеме образцов и подавлена в приповерхностных областях;
- показано, что термическая обработка стекол позволяет получить соединения $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5$) в метастабильном нанокристаллическом состоянии, которое характеризуется повышенной электропроводностью по сравнению с аморфной и микрокристаллической фазами. Нанокристаллическое состояние можно стабилизировать путем охлаждения ниже температуры расстеклования T_g ;
- методом импедансной спектроскопии изучен перенос заряда в упорядоченных областях и аморфном межфазном пространстве стеклокерамических соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Зафиксированы эффекты объемно-зарядовой поляризации в результате накопления носителей заряда на границах упорядоченных областей;
- путем измерения спектров ЯМР и спин-решеточной релаксации ядер ^7Li изучена термическая активация подвижности ионов Li^+ , перемещения которых определяет перенос заряда в соединениях $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.

Практическое значения полученных результатов. Разработанная технология термической обработки стекол и получения стеклокерамики $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ может быть использована для создания высокодисперсных сред, электрические свойства которых существенно отличаются от пространственно-однородных материалов того же химического состава.

На примере стеклокерамики соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ показана эффективность получения нанодисперсных гетерофазных сред для повышения

ионной проводимости диэлектриков. Продemonстрировано, что литиево-германиевые оксиды являются перспективными для создания на их основе материалов с высокой ионной проводимостью.

Полученные результаты типичны для явлений переноса заряда и объемно-зарядовой поляризации в пространственно-неоднородных диэлектриках. Экспериментальные данные диссертации могут использоваться в лекционных курсах «Физика твердого тела», «Физика наноразмерных систем», «Функциональные и интеллектуальные материалы», которые входят в программу подготовки бакалавров и магистров по направлению «Физика» и специальности «Физика конденсированного состояния» в ДНУ им. Олеса Гончара.

Личный вклад автора. Направление исследований предложил научный руководитель проф. Трубицын М.П. Образцы монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ предоставлены проф. Волнянским М.Д. Образцы стекла и стеклокерамики получены автором. Экспериментальные исследования, результаты которых представлены в опубликованных работах, проведены автором лично или при его непосредственном участии.

Автором разработана технология термической обработки и контролируемой кристаллизации стекол. Исследование тепловых свойств [7-11] проводилось на Павлоградском химическом заводе совместно с зав. лаб. Майорской Т.А. Рентгенограммы [9, 12, 13] получены при участии инж. Головки В.А. и доц. Рябцева С.И. на кафедре металлофизики ДНУ им. Олеса Гончара. Морфология стеклокерамических образцов изучалась методом АСМ [14] в КНУ им. Тараса Шевченко, совместно с проф. Неделько С.Г. Электропроводность [8, 11, 15, 16] и спектры импеданса [17-19] изучались автором совместно с проф. Волнянским М.Д. и доц. Плякой С.Н. на кафедре физики твердого тела и оптоэлектроники ДНУ им. Олеса Гончара. Изучение ЯМР [20] проведено в Техническом университете г. Дармштадт (Германия) совместно с проф. Фогелем М. и к. х. н. Петровым О.В. Обработка всех полученных результатов осуществлена лично автором. Вместе с научным руководителем и соавторами публикаций соискатель принимал непосредственное участие в обсуждении и

интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и написании статей.

Степень достоверности научных результатов. Достоверность полученных результатов определяется комплексным характером проведенных исследований, использованием современных экспериментальных методов, согласованностью экспериментальных данных, имеющих макроскопический и локальный характер. Обработка экспериментальных данных проведена на основании современных подходов с использованием компьютерных технологий. Результаты диссертации согласуются с существующими литературными данными, прошли апробацию на международных конференциях, опубликованы в реферируемых научных журналах.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-ХІХ, Москва, Россия, 20-23 июня 2011 г.); 11-й Международный симпозиум по сегнетоэлектрическим доменам, микро- и наноскопическим структурам (ISFD-11, Екатеринбург, Россия, 20-24 августа 2012 г.); Украинско-Польско-Литовская конференция по физике сегнетоэлектриков (UPL-2012, Львов, Украина, 10-13 сентября 2012); 13-я международная конференция по сегнетоэлектрикам (IMF-13, Краков, Польша, 2-6 сентября 2013); Конференция по применению полярных диэлектриков (ЕСAPD-2014, Вильнюс, Литва, 7-11 июля 2014); Международный симпозиум по пьезоотклику в силовой микроскопии и наноразмерным явлениям в полярных материалах (PFM-2014, Екатеринбург, Россия, 14-17 июля 2014); 7-я международная конференция по материаловедению и физике конденсированного состояния (MSCMP-14, Чисинау, Молдова, 16-19 сентября 2014); Международная конференция по функциональным материалам и нанотехнологиям (FM&NT-2015, Вильнюс, Литва, 5-8 октября 2015); итоговых научных конференциях ДНУ им. Олеса Гончара (2010-15 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 6 статей в специализированных научных журналах, 4 из

которых входят в наукометрическую базу данных «Scopus», а также тезисы 8 докладов в сборниках международных научных конференций.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 133 стр., включая основной текст на 118 стр., 42 рисунков, 7 таблиц и список литературы из 132 наименований.

Раздел 1 включает обзорную информацию о структуре и свойствах кристаллических и аморфных литиево-германиевых оксидов. Представлена информация об ионной проводимости в соединениях $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.

В разделе 2 кратко описана технология получения стекольных, частично кристаллизованных, стеклокерамических и поликристаллических образцов. Дана информация о методиках экспериментальных измерений.

В разделе 3 представлены результаты изучения процессов кристаллизации стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Определен фазовый состав полученных образцов. Сделан вывод об объемном характере кристаллизации. Изучена морфология аморфных и гетерофазных стеклокерамических образцов.

В разделе 4 приведены данные, демонстрирующие зависимость электропроводности от химического состава стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Изучены особенности температурного поведения электропроводности при расстекловании аморфной фазы. Обсуждаются возможные причины увеличения значений σ в промежуточном нанокристаллическом состоянии.

В разделе 5 исследуются механизмы переноса заряда в соединениях $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Представлены результаты измерения спектров комплексного импеданса для всех фазовых состояний в виде диаграмм на комплексной плоскости (ρ' - ρ''). Спектры комплексного импеданса моделируются с использованием метода эквивалентных схем замещения. Локальная динамика ионов лития обсуждается на основании изучения спектров ЯМР и спин-решеточной релаксации ядер изотопа ^7Li . Сопоставлены результаты изучения удельной электропроводности и данных ЯМР.

РАЗДЕЛ 1

СОЕДИНЕНИЯ ЛИТИЕВО-ГЕРМАНИЕВЫХ ОКСИДОВ

1.1. Структура кристаллов литиевых германатов

Семейство литиево-германиевых оксидов насчитывает одиннадцать соединений [21-23], что делает систему $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ наиболее многочисленной среди А-германатов/силикатов (где А-Li, Na, K, Rb, Cs) [21]. Соотношения литий/германий в данном семействе изменяется в широких пределах – от 8:1 до 2:7. К кристаллам литиево-германиевых оксидов отнесены соединения, в которых выполняется основное классификационное условие выделения кислородсодержащих солей, а именно, наличие германиево-кислородных тетраэдров $[\text{GeO}_4]$. Многообразие наблюдаемых структур связано с возможностью одновременной локализации атомов германия в октаэдрических $[\text{GeO}_6]$ и тетраэдраэдрических $[\text{GeO}_4]$ полиэдрах, и большого разнообразия вариантов их размещения в трехмерных кристаллических структурах [21]. В природных условиях литиево-германиевые оксиды не обнаружены. Все анализируемые соединения получены методами твердофазного синтеза, кристаллизацией из низко и высокотемпературных водных растворов, кристаллизацией из расплава [21].

Рассмотрим некоторые кристаллы семейства литиево-германиевых оксидов. Получение монокристаллов тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ является чрезвычайно сложной и плохо воспроизводимой задачей. Полное структурное решение получено только для состава $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. Тетрагерманат лития относится к пространственной группе $\text{R}\bar{3}\text{c}$, с параметрами ромбической решетки: $a=9.31 \text{ \AA}$, $b=4.68 \text{ \AA}$, $c=15.88 \text{ \AA}$. Монокристалл имеет следующий кристаллографически-независимый набор простейших структурных единиц: один германиево-кислородный октаэдр, три тетраэдра, один атом лития, один атом натрия ($\text{LiNaGe}^{\text{VI}}\text{Ge}_3^{\text{IV}}\text{O}_9$). Структура $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ характеризуется нали-

чием октаэдров $[\text{GeO}_6]$ и бесконечных цепочек, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$. Полиэдры связаны общими вершинами (тетраэдр-тетраэдр) или гранями (тетраэдр-октаэдр) (рис. 1.1).

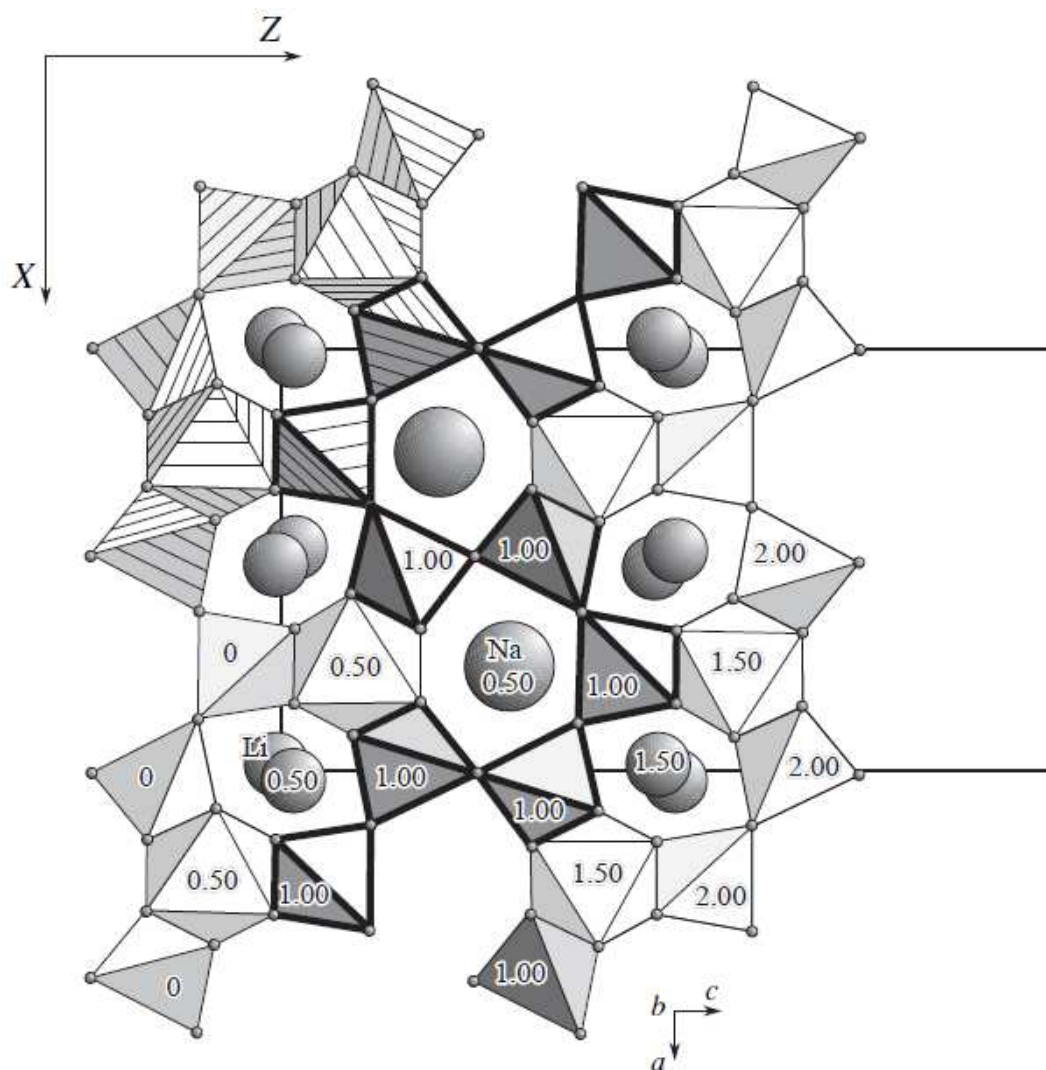


Рис. 1.1. Структура кристалла $\text{LiNaGe}^{\text{VI}}\text{Ge}_3^{\text{IV}}\text{O}_9$ в проекции на плоскость XZ [21]

Кристаллы имеют слоистую структуру: в плоскости XZ атомы Li, Na, Ge^{VI} образуют слои при $y=0.5$. Между слоями расположены бесконечные германиево-кислородные цепочки, образованные тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$. Установлено [21], что геометрические характеристики ромбического $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ характеризуются близкими значениями расстояний Ge-O для каждого типа связей. Четко разнесены по величине длины германиево-кислородных связей

в случае концевых (1.716-1.758 Å) и мостиковых (1.757-1.789 Å) атомов в тетраэдрах.

Среди представителей кристаллов семейства $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ внимание исследователей привлекает гептагерманат лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, который является сегнетоэлектриком с аномально малой величиной спонтанной поляризации [24, 25], возникающей ниже температуры фазового перехода $T_c=283.5$ К. Структура $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ также считается перспективной для создания на ее основе суперионных проводников [26].

Авторы [27, 28] показали, что в парафазе структура кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ принадлежит к орторомбической сингонии и описывается пространственной группой симметрии D_{2h}^{14} . Параметры решетки составляют $a=7.36$ Å, $b=16.76$ Å, $c=9.69$ Å. Кристаллографически-независимый набор простейших структурных единиц содержит 1 октаэдр, шесть тетраэдров и 2 атома лития ($\text{Li}_2\text{Ge}^{\text{VI}}\text{Ge}_6^{\text{IV}}\text{O}_{15}$). Элементарная ячейка состоит из четырех формульных единиц.

Фрагмент структуры кристалла гептагерманата лития представлен на рис 1.2. Атомы Li1, Li2 и Ge в шестикординационном состоянии образуют цепочечные субструктуры, которые лежат в плоскости YZ на высоте $x=0.5$. Изолированные октаэдры $[\text{GeO}_6]$ соединены непрерывными цепочками, состоящими из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, расположенных в позициях с $x=0.78$ и $x=0.72$ (жирные линии).

В каркасе кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ имеются сквозные каналы – более просторные вдоль оси **a** и менее широкие вдоль направления **c**. В каналах располагаются ионы Li^+ , которые компенсируют отрицательный заряд германиево-кислородного остова и локализованы в двух структурно-неэквивалентных позициях. Ионы в узлах Li1 обладают симметрией C_i , в ближайшем окружении расположены четыре атома кислорода в вершинах двух соседних октаэдров. Ионы Li2 локализованы в узлах, расположенных на пересечении структурных каналов, проходящих вдоль осей **a** и **c** [28, 29] и обладают моноклинной симметрией C_2 . Ближайшими соседями для ионов лития в узлах Li2 яв-

ляются два иона кислорода O^{2-} . Ионы лития, находящиеся в этой позиции, значительно слабее связаны с каркасом решетки. Как известно [30], наличие канальной структуры является обязательным условием для проявления свойств суперионных проводников.

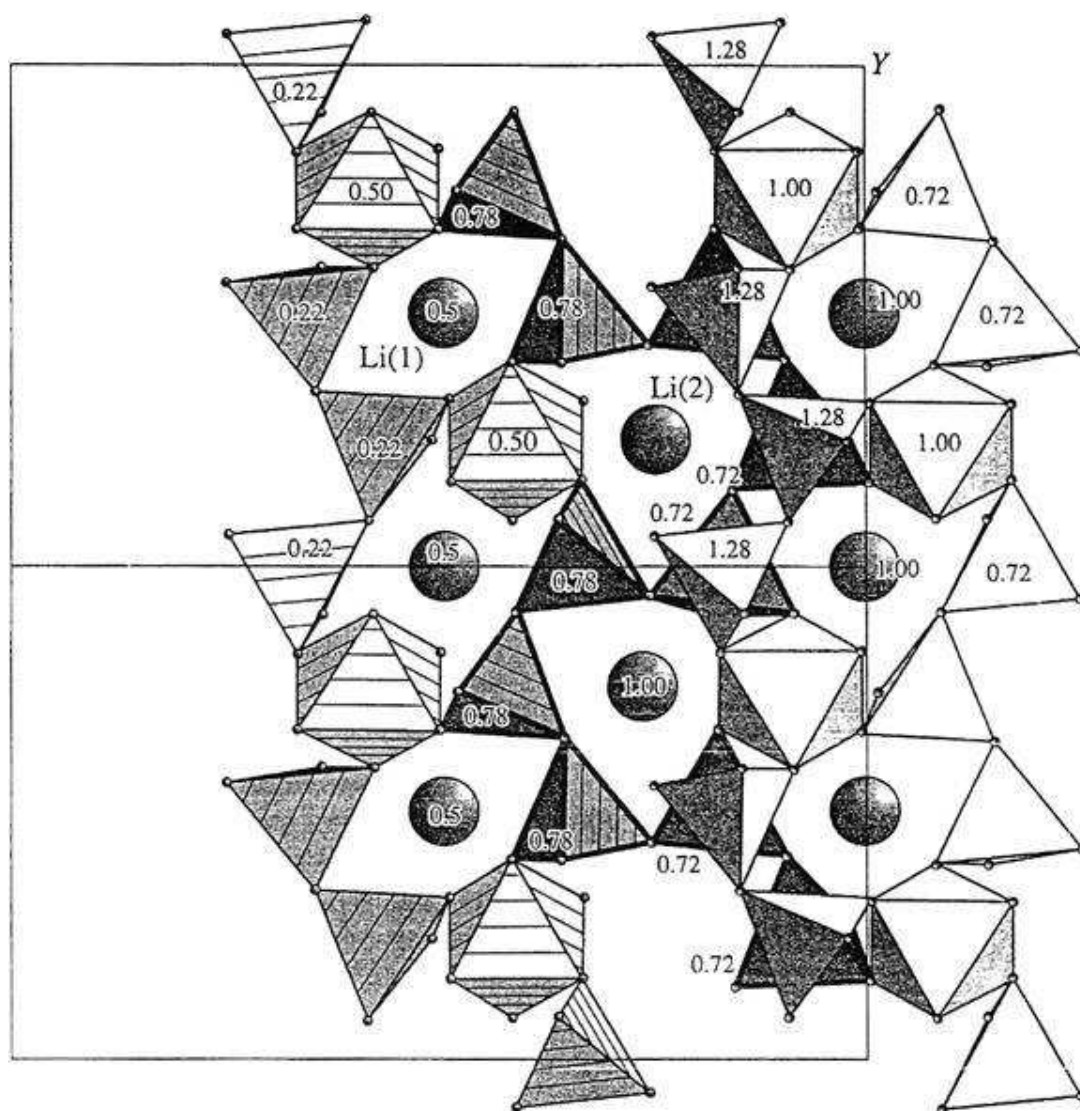


Рис. 1.2. Структура кристалла $Li_2Ge^{VI}Ge_6^{IV}O_{15}$ в проекции на плоскость YZ [21]

Структура кристаллов литиевых германатов исследована достаточно подробно, что дает возможность провести и качественно интерпретировать результаты исследований стекол и стеклокерамических материалов, полученных на основе соединений $Li_2O-xGeO_2$.

1.2. Физические свойства и слабополярное сегнетоэлектричество в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

Интерес к кристаллам гептагерманата лития прежде всего связан с наличием слабополярного сегнетоэлектрического фазового перехода [24, 25] при температуре $T_c=283.5$ К, впервые обнаруженного авторами [31, 32]. В течение последующих лет было опубликовано значительное число работ, посвященных изучению диэлектрических, оптических, пьезо- и пирозлектрических, а также упругих свойств кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Ряд работ посвящен динамике решетки и теплоемкости, основную информацию о физических свойствах гептагерманата лития можно найти в обзорных работах [26, 33, 34]. Микроскопические данные о структурных изменениях в окружении примесных центров Mn^{2+} и Cr^{3+} , и ионов лития в окрестности T_c были получены методами ЭПР [35-38] и ЯМР [39-42], соответственно.

Авторы [28, 43] на основании данных рентгеноструктурного анализа и нейтронной дифракции разработали модель фазового перехода в кристаллах гептагерманата лития. Параэлектрическая фаза характеризуется анизотропным тепловым движением атомов, при котором главные оси колебаний проходят между двумя сегнетоэлектрическими конфигурациями. При понижении температуры часть каркаса, состоящая из германиево-кислородных полиэдров, претерпевает фазовый переход типа смещения за счет прекращения наклонно-колебательного движения тетраэдров, что соответствует модели мягкой моды, наблюдаемой спектральными методами [44-46]. Зафиксированное смещение атомов в узлах $\text{Li}2$, которые расположены в более широких структурных каналах, при фазовом переходе лучше описывается моделью типа порядок-беспорядок [47-49], чем моделью аномально больших тепловых колебаний (модель типа смещения). Состояние атомов в позиции $\text{Li}1$ сохраняется без изменений.

В работе [50] было проведено исследование пирозлектрических свойств кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Установлено, что по мере охлаждения вектор спонтанной поляризации изменяет знак при $T=184$ К. Такое поведение позволяет предположить, что спонтанная поляризация $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ определяется вкладом двух (или более) неэквивалентных подрешеток, которые обладают антипараллельными дипольными моментами. Следовательно, полярное состояние рассматриваемой системы может иметь ферриэлектрическую природу. Аторами [50] было высказано предположение, что одна из подрешеток с резонансным типом дисперсии соответствует германиево-кислородному структурному каркасу, тогда как другая подрешетка с дебаевским типом дисперсии может быть сопоставлена с системой ионов лития.

Изучение электрических свойств в парафазе кристаллов гептагерманата лития проводилось в работах [4-6, 26]. Установлено, что при температурах выше 500 К наблюдается значительная анизотропия удельной электропроводности σ . Сопоставление полученных данных со структурными особенностями кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ показывает, что σ определяется движением междоузельных ионов лития вдоль каналов кристаллической решетки. Квазиустойчивые позиции, через которые осуществляется транспорт носителей заряда, разделены потенциальным барьером высотой 1.04 эВ.

Обнаружено, что введение гетеровалентных примесей [26, 51, 52] существенно влияет на величину σ . Легирование ионами хрома $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ (0.1% вес.) на порядок повышает значения электропроводности. Ионы Cr^{3+} замещают Ge^{4+} в центре кислородных октаэдров, что вносит избыточный отрицательный заряд в ионный остов. Компенсация этого заряда осуществляется избыточными междоузельными ионами лития. Они слабо связаны с решеточным каркасом, легко покидают свои позиции под действием внешнего электрического поля и, таким образом, вносят существенный вклад в электропроводность.

Обратный эффект наблюдается при замещении ионов Li^+ на Mn^{2+} , в результате чего возникают литиевые вакансии и удельная электропроводность

кристаллов гептагерманата лития снижается. На основании этого факта в [26] был сделан вывод, что в интервале температур 500-700 К перенос заряда в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ соответствует механизму несобственной (или примесной) проводимости [53]. Повышение σ с повышением температуры обусловлено термической активацией подвижности носителей заряда.

1.3. Литиево-германиевые стекла

На современном этапе одно из наиболее актуальных направлений физики твердого тела связано с созданием гетерогенных многофазных материалов. Перспективным представителем неоднородных материалов является стеклокерамика. Стеклокерамика – это многофазная система, включающая кристаллическую фазу и стекло. Обычно стеклокерамику получают путем термической обработки исходного стекла. Таким образом, все изменения физических свойств в процессе расстеклования происходят за счет изменений в структуре материала. Следовательно, при изучении стеклокерамических систем необходимо иметь представление не только о структуре и свойствах кристаллитов, находящихся в аморфной матрице (см. п. 1.1. и 1.2.), но и о структуре и свойствах самого стекла. В случае литиево-германиевых оксидных стекол, структура аморфной матрицы требует отдельного обсуждения в связи с имеющейся аномалией физических свойств или так называемой «германатной аномалией».

Явление германатной аномалии впервые обнаружено Ивановым и Евстропиевым [54] в натрий- и калий-германатных аморфных системах и позднее Мурти и Ип [55] в литий-, рубидий- и цезий- содержащих германатных стеклах. Смысл этого явления становится понятным при сравнении поведения щелочно-германатных стекол с соответствующими силикатными аналогами. Такое сравнение возможно, поскольку структура стеклообразного оксида германия напоминает структуру стеклообразного оксида кремния [56], ее основу составляют тетраэдрические полиэдры. Диаметр иона германия

больше диаметра иона кремния и длина связи Ge-O также больше, однако, угол Ge-O-Ge меньше угла Si-O-Si [56]. Итак, известно, что при добавлении щелочного оксида, такого как Na₂O или K₂O в кремнезем (SiO₂) плотность полученного стекла постепенно увеличивается с увеличением количества добавленного щелочного оксида [57]. Кроме того, наблюдаемые тенденции увеличения плотности при введении Na₂O и K₂O в SiO₂ схожи, отличие имеет место при относительно высоком содержании щелочи. Однако, при добавлении щелочного оксида к GeO₂, плотность полученного в результате стекла увеличивается и достигает максимума, положение которого зависит от природы добавляемого щелочного оксида. Аномальные максимумы возникают при содержании 20% Li₂O, 15% Na₂O, 9% K₂O, 15% Rb₂O и 17,5 молярных % Cs₂O [58, 59], дальнейшее увеличение щелочи приводит к снижению плотности стекол. Такое нелинейное соотношение между составом стекла и свойствами получило название «германатной аномалии» и наблюдается для ряда физических свойств стекол: плотности, показателя преломления, микротвердости, скорости распространения акустических волн и модуля упругости. При этом положение максимума (или минимума) аномалии всегда зависит от природы щелочного оксида, который добавляют.

Причины «германатной аномалии», очевидно, связаны со структурой стекол. Авторами работ [54, 55], высказано предположение, что сетка аморфной фазы, в различных щелочно-германатных соединениях состоит из тетраэдров [GeO₄], в центре которых расположены 4-х координационные ионы Ge^{IV}, и октаэдров [GeO₆] где центральный атом Ge^{VI} находится в окружении шести атомов кислорода. Рост объема щелочи, приводит к преобразованию тетраэдров [GeO₄] в октаэдры [GeO₆]. После достижения максимума в физических свойствах происходит обратное преобразование Ge^{VI} в Ge^{IV}. Такое предположение связано с полиморфизмом и возможностью существования кристаллов GeO₂ в двух структурах – рутилоподобной и α-кварца.

В стеклах октаэдры изолированы, кислороды в вершинах октаэдров являются общими с тетраэдрами [GeO₄]. Таким образом, избыток кислорода,

добавленного в аморфную фазу стеклообразователя введением стекломодификатора, связывается без образования немостикового атома кислорода, путем формирования полиэдров $[\text{GeO}_6]$. Возникновение избыточного отрицательного заряда системы компенсируется двумя щелочными ионами. Обратный переход октаэдрических германиево-кислородных полиэдров в тетраэдрические, при последующем добавлении стекломодификатора, происходит с формированием немостикового атома кислорода.

«Германатная аномалия» также исследовалась авторами [58], которые предложили альтернативную гипотезу ее происхождения. Удлинение связей Ge-O, которое авторы [54, 55] объясняют образованием октаэдров $[\text{GeO}_6]$, может быть отнесено к образованию трехчленных колец вместо 4-х и 6-членных колец, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, под воздействием стекломодификатора. Образование таких циклов приводит к уменьшению пустот в матрице стекла и, следовательно, уплотнению материала. При увеличении концентрации 3-х членных циклов происходит отклонение от линейной зависимости. Рост объема стекломодификатора приводит к разрушению матрицы стеклообразователя и возвращению 4-х и 6-и членных циклов тетраэдров. Кольцевая модель соотносится с данными Рамановской спектроскопии для щелочно-германатных и щелочно-германофосфатных аморфных сред [60].

Ряд авторов [60-62] в качестве потенциального участника германатной аномалии предложили пятикоординационный Ge^{V} , присутствие которого было обнаружено только в одном из многочисленных щелочно-германатных кристаллов ($\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$) [63], и предполагалось, что $[\text{GeO}_5]$ не присутствует в стеклах. Трудность определения Ge^{V} в стеклах связана с отсутствием однозначной доказательной базы, поскольку данные тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей, а также нейтронное рассеяние и рассеяние рентгеновских лучей не дают возможности различить атомы Ge разной координации. Было определено, что при добавлении щелочи, образуются области, в которых присутствуют удлиненные связи Ge-O, что и было связано с наличием Ge более высокой координации. Так как метод ЯМР не является ин-

формативным в случае изотопов германия, экспериментально различить $[\text{GeO}_4]$, $[\text{GeO}_6]$ и $[\text{GeO}_5]$ трудно. На сегодняшний день, одним из немногочисленных доказательств присутствия Ge^{V} являются данные XANES спектров стекол $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ и $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$ [64], согласно которым присутствие Ge^{V} заметно для составов с 15% Na_2O или 10% K_2O при максимуме аномалии. Структура рутила обнаруживается при содержании щелочного оксида $> 35\%$.

Математическое моделирование и исследование структуры и свойств щелочно-германатных стекол методом молекулярной динамики, проведенное авторами [65] на стеклах системы $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$, показало, что при добавлении оксида натрия наблюдается переход $[\text{GeO}_4]$ в $[\text{GeO}_5]$, часть тетраэдров преобразуются в пирамиду или тригональную бипирамиду с образованием неомостиковых атомов кислорода. Ионы натрия располагаются в пустотах сети. По мере увеличения концентрации оксида натрия, пустоты растут, и начинается разрушение бесконечной сети. Когда матрица стекла близка к разрушению, ионы становятся очень подвижными, в то же время происходит обратный переход координации германия от более высокой к более низкой. Однако подтвердить кольцевую модель «германатной аномалии» данными исследованиями не удалось.

Таким образом, несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, ставить точку в дискуссии по вопросу «германатной аномалии» еще рано. Тем не менее, строение сеток щелочно-германатных стекол исследовалось достаточно тщательно, и какая-то доля определенности в этом вопросе существует. Установлено также, что диоксид германия является хорошим стеклообразователем и стекла на его основе обладают высокой технологичностью получения и обработки. Суммируя вышесказанное, можно предположить, что стекла и стеклокерамика, полученные на основе литиево-германиевых оксидов, могут обладать рядом свойств, отличных от других стеклокерамических материалов, к примеру, литиевых силикатов.

1.4. Ионная проводимость соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$

В последние годы литий-ионная проводимость активно исследуется в соединениях семейства литиевых германатов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, в частности для состава $x=7$. Транспортные свойства монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ хорошо изучены и освещены в работах [4-6]. Исходя из литературных данных по монокристаллу гептагерманата лития, можно предположить, что стекла и стеклокерамика на основе $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ будут обладать высокой ионной проводимостью.

Ранее, в работах по исследованию кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [4-6], был установлен прыжковый механизм переноса заряда. Электропроводность определяется простым соотношением [53]

$$\sigma = qn\mu, \quad (1.1)$$

где q – заряд, n – концентрация, μ – подвижность носителей заряда. Подвижность μ может быть представлена в виде [53]

$$\mu = \frac{v_0 l^2 q}{k_B T} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \quad (1.2)$$

где l – расстояние между соседними позициями, v_0 – попыточная частота, U – высота энергетического барьера, k_B – постоянная Больцмана. Концентрация также является термически активируемым параметром, изменение n от температуры может быть представлено в виде

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{g}{2k_B T}\right), \quad (1.3)$$

где g – энергия образования дефекта, n_0 – исходная концентрация носителей заряда. Тогда для электропроводности можно записать

$$\sigma = \left[\frac{n_0 v_0 l^2 q^2}{k_B T} \right] \left(1 - \frac{n}{N} \right) \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{g}{2k_B T}\right), \quad (1.4)$$

где N – полное число эквивалентных позиций, доступных для носителей заряда. Введение параметра $(1-n/N)$ [66] необходимо для учета того, что когда все позиции, по которым возможно движение частиц, заняты ($n=N$), проводимость отсутствует. Таким образом, термически активированное увеличение удельной электропроводности при нагреве в ионных кристаллах определяется выражением (1.4). Значения σ и $E_a=U+g/2$ можно легко найти из эксперимента.

1.4.1. Суперионные кристаллы. К суперионным проводникам (СИП) причисляются соединения, в которых ионный вклад в электропроводность превышает $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Указанные величины удельной электропроводности находятся в том же диапазоне значений, что и σ для расплавов и концентрированных растворов сильных электролитов. Поэтому СИП также называются твердыми электролитами (ТЭЛ). Данные материалы обладают гибридными свойствами – механической прочностью и упругостью твердого тела, а также электропроводностью жидкого электролита.

В последние десятилетия синтезировано множество соединений, обладающих высокой ионной проводимостью. Носителями тока в этих материалах служат катионы калия, лития, натрия, анионы кислорода и галогенидов [30, 66-68], протоны [69]. Существуют материалы, где подвижными являются одновременно ионы нескольких сортов. Электронная проводимость СИП, обычно, пренебрежимо мала.

Как правило, суперионная проводимость обеспечивается высокой подвижностью ионов одного сорта, которые находятся в жестком каркасе, состоящем из ионов другого сорта. Данный механизм осуществим в случае выполнения некоторых структурных условий [53, 66]:

1) наличие в элементарной ячейке большого числа вакантных, энергетически эквивалентных позиций для размещения потенциально мобильных ионов;

2) малая высота энергетических барьеров между соседними позициями в сравнении с $k_B T$;

3) существование связной сетки «каналов», необходимой для движения ионов.

Твердые электролиты разделяются на типы в соответствии со значением электропроводности и структурными особенностями: первый тип – кристаллы с фазовым переходом первого рода, второй тип – материалы, обладающие высокими значениями σ за счет внедрения гетеровалентных примесей и третий тип – стеклообразные тела, обладающие заметной ионной проводимостью. К первому типу относятся кристаллы со структурным разупорядочением [66]. Отличительной чертой СИП первого типа является наличие определенной температуры, при которой происходит скачкообразное изменение ионной проводимости [30, 67]. Одновременно с этим фиксируются аномалии в температурном поведении ряда термодинамических и кинетических характеристик, которые являются результатом скачкообразного разупорядочения одной из подрешеток, образованной атомами определенного сорта. Жесткость второй подрешетки не меняется, следовательно, мобильные ионы в каркасе свободно движутся по всему объему среды. Основное время эти ионы находятся в состоянии движения. Изменение σ наблюдается, как следствие фазового перехода первого рода и связано с подплавлением одной из подрешеток монокристалла.

Исследование проводимости в поликристаллических образцах (Li_4GeO_4 , Li_2GeO_3 , $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$) системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ впервые проведено в работе [70]. Из трех исследованных соединений наибольшую электропроводность имеет ортогерманат лития Li_4GeO_4 , при этом для него обнаружено значительное повышение удельной проводимости в температурном интервале 970–1020 К. Данный эффект объясняется наличием структурного фазового пере-

хода в состояние со значительно большим соотношением n/N (см. формула 1.4) за счет увеличения числа вакансий на одну элементарную ячейку [70].

В других германатах лития проводимость заметно меньше, чем в ортогерманате. Авторы [70] показали, что основными носителями заряда являются ионы лития и проводимость поликристаллических образцов напрямую зависит не только от структурного каркаса GeO_2 , но и от концентрации ионов Li^+ . На основании данных импедансной спектроскопии [70] было показано, что электронный вклад в σ составляет пренебрежительно малую часть от общей проводимости исследуемых образцов. Установлено, что σ в метагерманате Li_2GeO_3 ниже на порядок, чем в ортогерманате лития Li_4GeO_4 , тогда как для гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ электропроводность снижается на три порядка. Однако даже для ортогерманата лития электропроводность не является достаточно высокой для достижения статуса суперионника. Это означает, что кристаллические структуры всех исследованных германатов характеризуются высокой степенью упорядоченности.

Работа [70] положила начало исследованиям соединений системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, среди которых основной интерес уделялся ортогерманату лития, как проводнику с суперионным фазовым переходом.

Ортогерманат лития Li_4GeO_4 , элементарная ячейка которого содержит восемь атомов Li , находящихся в двух различных позициях, имеет относительно низкую ионную проводимость $\sigma = 8.7 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 700 К [70]. При температуре выше 1000 К происходит структурный фазовый переход в γ -фазу вызывающий скачкообразное увеличение ионной проводимости до $\sigma = 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [70]. В материалах на основе Li_4GeO_4 при допировании матрицы двух- (Zn^{2+}) [71], трех- (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) [66], пяти- (P^{5+} , V^{5+}) [72] и шестивалентными катионами (Mo^{6+} , Se^{6+} , W^{6+} , Cr^{6+}) [66], также происходит образование γ -структур. Введение примесей приводит к сдвигу суперионного фазового перехода в сторону понижения температуры, что связано с внесением в тетраэдрический каркас искажений, которые дают возможность стабилизировать высокотемпературную γ -фазу.

Необходимо также отметить материалы на основе Li_4GeO_4 , допированные цинком, которые обладают высокой ионной электропроводностью уже при комнатных температурах и выделены в отдельный класс LISICON (название образованно из первых букв английского словосочетания Li-Super Ionic CONductor). Данное структурное соединение $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ для $x=0.75$ [30, 67] обладает рекордно высокой электропроводностью по литию ($\sigma \approx 0.13 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 670 K).

В серии работ [73-75] было установлено, что германат лития, состава $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ в области высоких температур имеет значительную проводимость по Li^+ , которая может быть существенно увеличена за счет введения гетеровалентных примесей. Образование дополнительных вакансий может происходить за счет замещения как части лития ионами двух- (Zn, Mg) и трехвалентных (Al) элементов [74-76], так и части германия на пяти- (V) или шестивалентные (S, Se, Cr, Mo, W) элементы [77, 78]. Возникающие при этом твердые растворы $\text{Li}_{6-(z+1)x}\text{M}^{z+}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ (где z – валентность М-иона) имеют области существования орторомбической γ - структуры. Установлено [78], что ионный перенос в материалах на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ осуществляется ионами лития, слабо связанными с жестким германиево-кислородным каркасом.

Данные, полученные в ходе исследования электрических свойств в поликристаллических образцах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [70], не позволяют провести сравнительный анализ зависимости $\sigma(T)$ от структуры [43] и выявить роль структурных каналов в процессах ионного переноса. В работах [4, 5] изучены электрические свойства монокристаллических образцов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Экспериментальные данные, измеренные вдоль осей **a**, **b** и **c** кристалла на частоте $f=1 \text{ кГц}$, представлены на рис.1.3 в координатах Аррениуса.

По результатам эксперимента (рис 1.3) установлена значительная анизотропия электрических свойств. Максимальные значения σ наблюдаются при направлении поля **E** вдоль кристаллической оси **a**. Согласно нейронографическим данным [43] в направлении **a** существует два вида каналов, образованных Ge-O полиэдрами. Значения удельной электропроводности на

порядок ниже вдоль оси **c**, где установлено существование одного вида каналов. Вдоль кристаллографической оси **b** каналы в структуре гептагерманата лития отсутствуют и электропроводность на два порядка ниже, по сравнению с направлением **a**.

Следует отметить, что в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ транспорт носителей заряда осуществляется вдоль каналов кристаллической решетки междоузельными ионами лития.

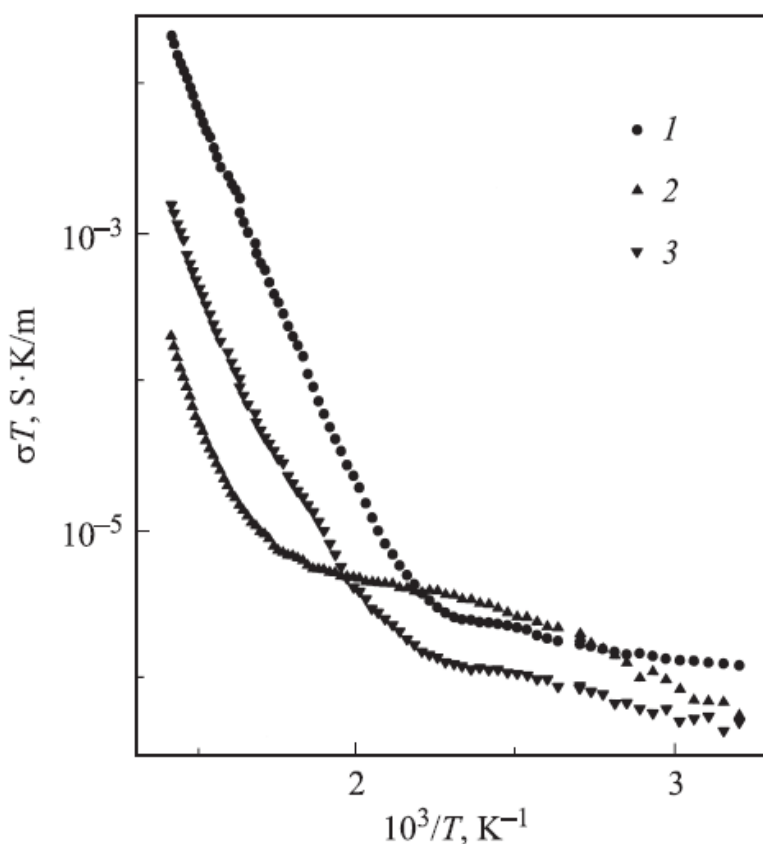


Рис. 1.3. Зависимость $\sigma(T)$ от $1000/T$ для кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Измерительное поле **E** направлено вдоль осей: **a**(1), **b**(2) и **c**(3) [4]

1.4.2. Стекла и стеклокерамика. При переходе от упорядоченных сред к стеклам происходит образование большого числа дефектов, увеличивается число слабо связанных ионов. Как следствие, возрастает концентрация носителей заряда n и удельная электропроводность σ [66]. Одновременно с этим аморфные материалы обладают более высокой технологичностью получения и обработки, малочувствительны к небольшим добавкам посторонних

веществ, относительно плавно изменяют свои физико-химические свойства в зависимости от состава. Следовательно, переход от поликристаллических и монокристаллических материалов к аморфным системам может увеличить значения параметра σ и существенно упростить получение высокопроводящих материалов.

Стеклообразные тела, обладающие большими значениями σ благодаря наличию энергоактивных примесей [79], также причисляют к СИП. Значения удельной электропроводности связано со случайными перескоками подвижных ионов, таких как Li^+ , сквозь разориентированную, разупорядоченную структуру оксидных стекол. С целью изменения свойств, в состав стекла вводят «стекломодификаторы» – щелочные оксиды (Li_2O , Na_2O , K_2O и т.п.). Основой стекла является «стеклообразователь», например, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 и т.п. Стеклообразователь формирует сетку стекла, а модификаторы ее разрушают, нарушая связи между двумя матричными катионами и атомами кислорода. Щелочные катионы, расположенные в свободном пространстве между мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода, являются слабосвязанными с разупорядоченной матрицей стеклообразователя и, следовательно, могут участвовать в процессе переноса заряда. Классическая модель этой структуры показана на рис. 1.4.

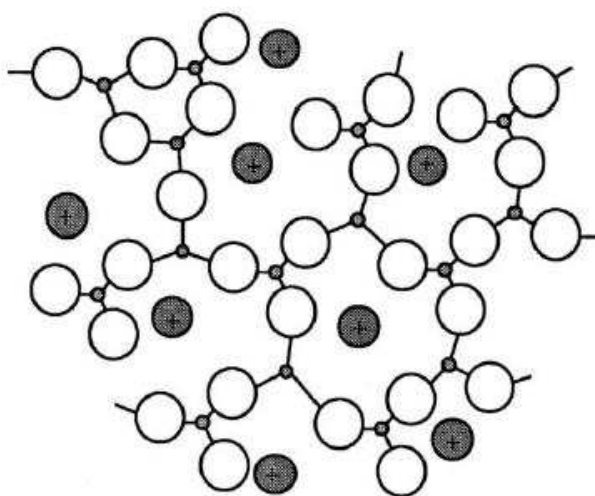


Рис.1.4. Схематическое представление структуры ближнего порядка оксидных стекол, содержащих щелочной стекломодификатор [79]

Установлено [80], что при увеличении концентрации щелочных оксидов, ионная проводимость возрастает экспоненциально. Частично, причину этого можно объяснить, исходя из схематического представления на рис.1.4. Концентрация ионов стекломодификатора увеличивается, среднее расстояние между катионными позициями уменьшается, миграция носителей заряда от одного положения к другому упрощается. Однако следует отметить, что введение большого объема примеси ухудшает созданную стеклообразователем матрицу и приводит к расстеклованию.

Электрические свойства стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, а также системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, изучались в работе [81] авторами M.N. Khan и E.E. Khawaja. В работе исследована система $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, взятая в диапазоне значений $x=2, 3, 4, 6, 13$. Полученные результаты удельной электропроводности представлены на рис.1.5.

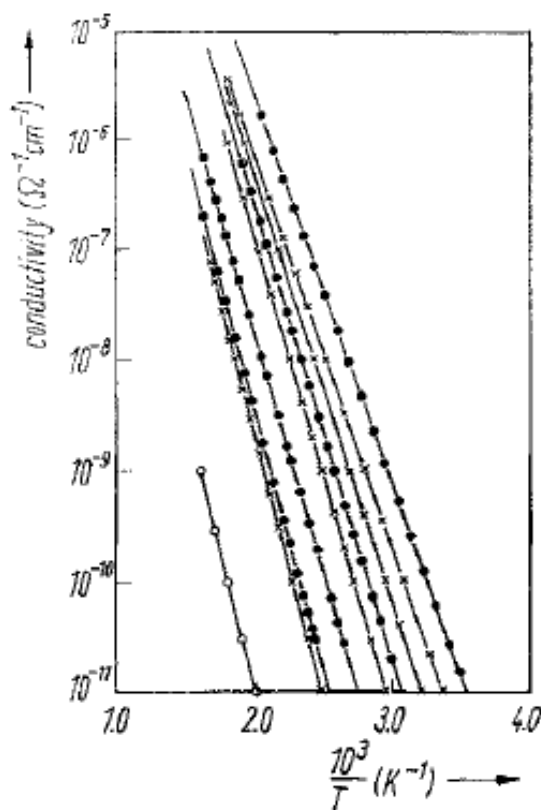


Рис. 1.5. Зависимости $\sigma(1/T)$ для стекол: GeO_2 – не закрашенные круги, $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ – закрашенные круги, кресты – $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [81]

Видно (рис.1.5), что для всех составов стекла проявляется Аррениусовская зависимость повышения электропроводности при нагреве в исследуемом температурном окне. Снижение активационной энергии переноса заряда E_a , с увеличением концентрации ионов лития в стекле, говорит о превалирующей роли Li^+ в транспорте заряда. Наблюдаются (рис. 1.5) более высокие значения проводимости для литий содержащего состава по сравнению с натрий содержащим германиево-кислородным соединением [81], что может быть объяснено меньшим ионным радиусом Li^+ .

Рассмотрим стеклокерамические системы с повышенной ионной проводимостью. Эффект повышения электропроводности в стеклокерамических материалах в литературе встречается редко [82-90], единой теории, описывающей подобные явления, до настоящего времени не представлено. Исследования по изучению удельной электропроводности частично-кристаллизованных литиево-германиевых оксидов в литературе отсутствуют.

В 1994 году была опубликована работа Адамса [82], в которой изучали процессы кристаллизации стекол $AgI-Ag_2O-M_xO_y$ ($M=V, Mo, P, B$), в том числе, методом спектроскопии комплексного импеданса. В ходе кристаллизации наблюдалось аномальное поведение электропроводности – резкое увеличение, затем падение. Комбинацией различных методов было установлено, что величина σ изменяется пропорционально площади раздела стекло/кристаллическая фаза. Позднее, Монеи и Харихаран [83] обнаружили подобное увеличение проводимости при термической обработке стекла $Li_2O-P_2O_5$, которое объяснили возникновением высокодефектных областей вдоль границ раздела стекло/зерна кристаллической фазы.

Авторы [84] исследовали влияние наноразмерных неоднородностей на электрические свойства Li_3PS_4 . Было показано, что мелкодисперсные стеклокерамические материалы обладают максимальной проводимостью в образцах с большой площадью межфазных границ аморфной и кристаллической фаз. Предполагается, что проводимость по границе раздела (или поверхности зерен) преобладает в данных образцах за счет наличия большого числа литиевых вакансий.

С. Li, L. Gu и J. Maier в работе по исследованию тонких пленок состава LiF, нанесенных на подложку SiO₂ [85], отметили увеличение проводимости на три порядка в стеклокерамических образцах по сравнению со стекольными. Повышение проводимости связывают с влиянием границы раздела стекло/керамика.

В работах [86, 87] проводились исследования свойств стеклокерамических материалов системы Li₂S-P₂S₅. Показано, что посредством нагрева возможно повысить значения удельной проводимости по сравнению со стеклом и керамикой. Повышение электропроводности авторы [86] связывают с образованием метастабильных суперионных зародышей в матрице стекла, обладающих кристаллической структурой типа LISICON. Отмечается, что данные нестабильные фазы не могут быть получены твердофазным методом, а только при кристаллизации стекла.

Ряд работ [88-90] посвящен стеклокерамическим материалам, полученным на базе стекол суперионного проводника Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃, x=0.5 (далее LAGP). Разработана модель [90], согласно которой, в процессе кристаллизации в материале формируются диэлектрические комплексы AlPO₄, образующиеся в пространстве между зернами и захватывающие ионы Li⁺. Такие диэлектрические центры становятся источником внутреннего поля и положительно влияют на проводимость, пока их размер находится в пределах нанометрового диапазона. Если центры AlPO₄:Li⁺ малы, ионы лития могут легко двигаться «вокруг» них, увеличение размеров диэлектрических областей приводит к блокирующему эффекту, с которым связано дальнейшее падение электропроводности в поликристаллических материалах LAGP.

В заключении отметим, что основным характеристическим параметром для ТЭЛ и СИП является значение удельной электропроводности σ . Наиболее распространенным методом повышения σ , за счет увеличения числа вакансий или подвижных ионов, является допирование материала гетероэлементами. Именно этой тематике посвящено большинство работ по исследованию электрических свойств поликристаллических и монокристаллических соединений на базе Li₂O-xGeO₂ [30, 66, 67, 71-78]. Показано, что описанная система соответствует условиям высокой ионной электропро-

водности, а именно, наличие структурных каналов для движения ионов лития и возможности возникновения большого числа вакантных позиций. Однако практически неизученными являются стекла состава $x=2.7, 7, 11.5, 18$ и полностью отсутствуют работы по исследованию стеклокерамических высокодисперсных материалов на базе номинально чистой системы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Установлено [66], что переход к разупорядоченным стеклообразным системам может на несколько порядков повысить значение удельной электропроводности за счет дефектности структуры, создающей большое число слабосвязанных ионов и незанятых вакансий по литию. Из сказанного выше следует, что актуальным и перспективным, как для фундаментальной физики, так и прикладного материаловедения является получение и исследование морфологии, структуры и электрических свойств стекольных и стеклокерамических оксидных литиево-германиевых материалов.

РАЗДЕЛ 2

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИКИ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

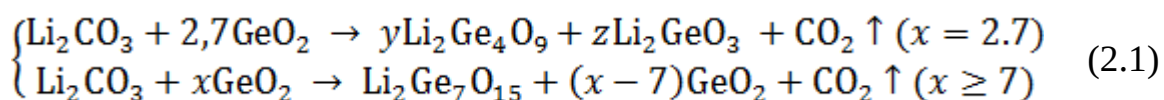
Стекла составов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ были приготовлены из расплава методом быстрой закалки между металлическими пластинами. Последующей термической обработкой исходного стекла получали частично кристаллизовавшиеся стеклокерамические и поликристаллические образцы.

Кристаллизация стекол в процессе нагрева изучалась в температурном интервале 300-900 К методом ДСК и термогравиметрии (ТГ). Фазовый состав гетерогенных образцов, полученных в процессе кристаллизации, определялся методом РФА. Характер пространственного распределения и размеры зародышей определялись методом АСМ.

Измерение электропроводности σ стекол, стеклокерамики и поликристаллов проводились мостовым методом в переменном поле. Механизмы переноса заряда исследовались при помощи спектроскопии комплексного импеданса в частотном диапазоне $10-5 \cdot 10^5$ Гц и интервале температур 600-700 К. Для получения информации о носителях заряда и локальной динамике ионов лития проведены измерения спектров ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер изотопа ^7Li .

2.1. Получение и термическая обработка стекла

Высококачественные реакты состава Li_2CO_3 и GeO_2 брались в пропорциях, соответствующих $x=2.7, 7, 11.5$ и 18 в соответствии с выражением



Для получения образцов стекол состава $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ исходные химические реактивы перемешивали в агатовой шаровой мельнице в течение двух часов. Полученная смесь пересыпалась в платиновый тигель соответствующего объема, который помещался в печь и подвергался твердофазному синтезу при температуре 1000 К в течение 12 часов. Полученную шихту повторно перемалывали в течение двух часов в шаровой мельнице и нагревали в платиновом тигле до температуры $T=1550$ К, что на 200 градусов выше температуры плавления. Расплав выдерживали в течение одного часа при фиксированной температуре. На следующем этапе, методом быстрой закалки между металлическими пластинами комнатной температуры, готовились образцы стекла, составов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, где $x=2.7, 7, 11.5$ и 18 . В результате были получены однородные, бесцветные, прозрачные пластины стекла различной толщины без пузырьков и других видимых включений.

С целью снятия внутренних механических напряжений полученные образцы стекла выдерживались в течение 8 часов при температуре 500 К, что значительно ниже температуры расстеклования.

Качество полученного стекла контролировалось методом РФА.

Кристаллизация образцов исходного стекла проводилась путем термической обработки в печи сопротивления. Регулировка и контроль температуры печи и образца производились при помощи блока высокоточной регулировки температур (BPT) и вольтметра DIGITALMULTIMETR, использовались хромель-алюмельные термопары, ошибка измерений составляла ± 0.5 К. Применялись два различных режима термообработки:

- 1) нагрев исходного стекла до температур $T=860$ К; 935 К с последующим охлаждением до комнатной температуры;

- 2) изотермическая выдержка исходного стекла при температуре $T_{\text{ан}}=815$ К в течение 0.05; 1; 4; 14 часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры.

2.2. Экспериментальные методы исследования

2.2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия. Исследования образцов стекла $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ при помощи методов ДСК и термогравиметрического анализа (ТГА) позволяют получить термодинамические характеристики процессов зародышеобразования и кристаллизации, дают возможность определить энергию роста кристаллитов, получить информацию о кинетике процесса зародышеобразования в исследуемой системе.

Метод ДСК позволяет определить теплоту фазового перехода посредством измерения теплового потока. Известно, что кристаллизация из аморфной фазы происходит с выделением тепла (экзотермический эффект). Изменения температуры образца, вызванные физическими переходами или химическими реакциями, связаны с изменением энтальпии.

Измерения физико-химических характеристик образцов проводилось на приборе MettlerSTAR[®]SW (рис.2.1). Прибор позволяет проводить одновременное измерение теплового потока dH/dt и массы образца, т.е. сочетает в себе методы ДСК и ТГА.

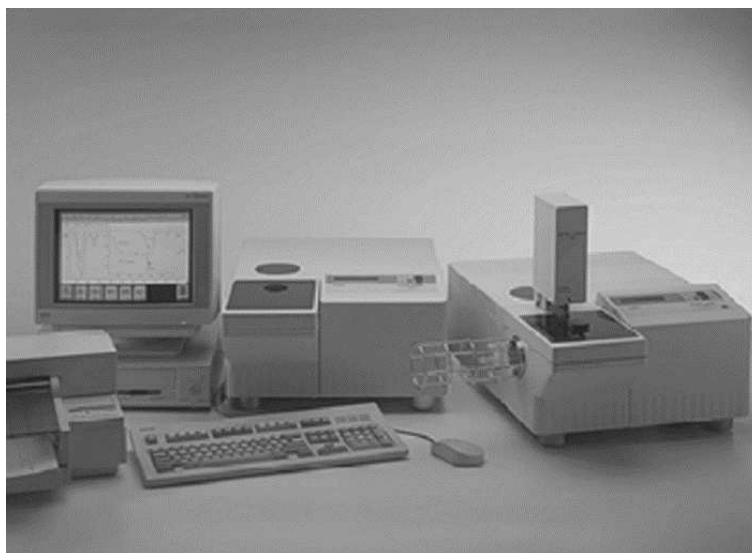


Рис. 2.1. Общий вид прибора MettlerSTAR[®]SW

Прибор ДСК представляет собой единый настольный модуль, содержащий печь и электронный блок управления и измерения. Главными элементами прибора являются: печь или нагревательный элемент, весы с держателями образца и эталона, усилитель малых напряжений постоянного тока; датчик температуры, прибор для регулирования температуры печи по заданной программе, самописец и аппаратура для поддержания соответствующего состава атмосферы в печи и держателе образца.

Принцип измерения выделенной или поглощенной образцом теплоты основан на интегрировании во времени сигнала датчика, регистрирующего разность тепловых потоков между 2-мя чашками весов. На одной чаше весов находится образец, на другой – эталон. Обе чаши находятся в одинаковых условиях, температурный режим контролируется датчиком PT100. Принцип измерения температуры фазовых переходов основан на определении на кривой «тепловой поток – температура» точки начала отклонения от монотонности, которая определяется пересечением экстраполяции низкотемпературной ветви пика кривой с базовой линией (эталонном).

Прибор MettlerSTAR[®]SW функционирует под управлением программного обеспечения STAR[®]6.10, устанавливаемого на персональный компьютер, который соединен с электронным блоком управления и измерения. Программное обеспечение позволяет осуществлять калибровку ДСК, задание параметров эксперимента, регистрацию, обработку и хранение результатов, а также их вывод на печать.

Образцы стекла $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ для исследования процессов кристаллизации в ходе нагрева методом ДСК измельчались в агатовой ступке. Полученный порошок разделяли на гранулы более 1 мм и менее 0.1 мм в диаметре. Для этого использовалось мелкодисперсное сито с соответствующим размером ячеек. Эксперимент проводился в динамическом режиме в диапазоне температур 300-1250 К. Использовались тигли из Al_2O_3 с крышкой. Осуществлялась непрерывная продувка аргоном высокой чистоты. Скорости нагрева составляли 10, 20 и 50 К/мин. Дериватограф коммутировал с персо-

нальным компьютером, на котором установлено специализированное программное обеспечение, в том числе STAR^e версии 6.10. Температуры стеклования и кристаллизации определялись из полученных кривых. Энергия активации (E_{cr}) роста объема кристаллической фазы автоматически рассчитывалась исходя из сдвига точек T_1 , T_2 в зависимости от скорости нагрева. Расчет проводился по методу итераций, предэкспоненциальный коэффициент находился из уравнения: $k_0 = \beta E_{cr} \exp(-E_{cr}/RT)/RT^2$ где β – скорость нагрева в К/мин; T – среднее значение температуры в К.

2.2.2. Рентгенофазовый анализ является важным неразрушающим методом исследования атомной структуры кристаллических и аморфных веществ. При исследовании гетерогенных систем метод РФА позволяет определить структуру фаз и оценить размеры зародышей.

РФА образцов стекла и стеклокерамики состава Li_2O - $xGeO_2$ проводился на дифрактометре ДРОН-2, использовалось излучение $Cu-K_\alpha$ (длина волны $\lambda=1,542 \text{ \AA}$), измерения проводились в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 75° . Общий вид дифрактометра ДРОН-2 представлена на рис. 2.2. Регистрация рентгенограмм проводилась при комнатной температуре. Образцы для исследования были получены путем помола и перетирания стекла и стеклокерамики Li_2O - $xGeO_2$ в порошок в агатовой ступке. Полученные дифрактограммы оцифровывались при помощи компьютерной программы GetData-GraphDigitizer 2.22. Кристаллические соединения идентифицировали по набору характерных дифракционных рефлексов, с использованием международной базы порошковых стандартов ASTM. Наличие аморфной фазы идентифицировали по характерному гало на рентгенограммах.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определялись по формуле Селякова-Шеррера: $D_{hkl}=d\lambda/\varphi\cos\theta$, где d – коэффициент близкий к единице, λ – длина волны, φ – полуширина пика на полувысоте, θ – положение пика на рентгенограмме. Экспериментальные дифрактограммы обрабатывались в среде программы Origin 8.5. Дифракционные линии описывали с помощью функции Лоренца

$$y = y_0 + \frac{2F\varphi}{\pi(4(x - x_0)^2 + \varphi^2)}, \quad (2.2)$$

где y_0 – базовая линия, F – интегральная интенсивность, x_c – положения максимума, φ – полуширина линии на полувывсоте.

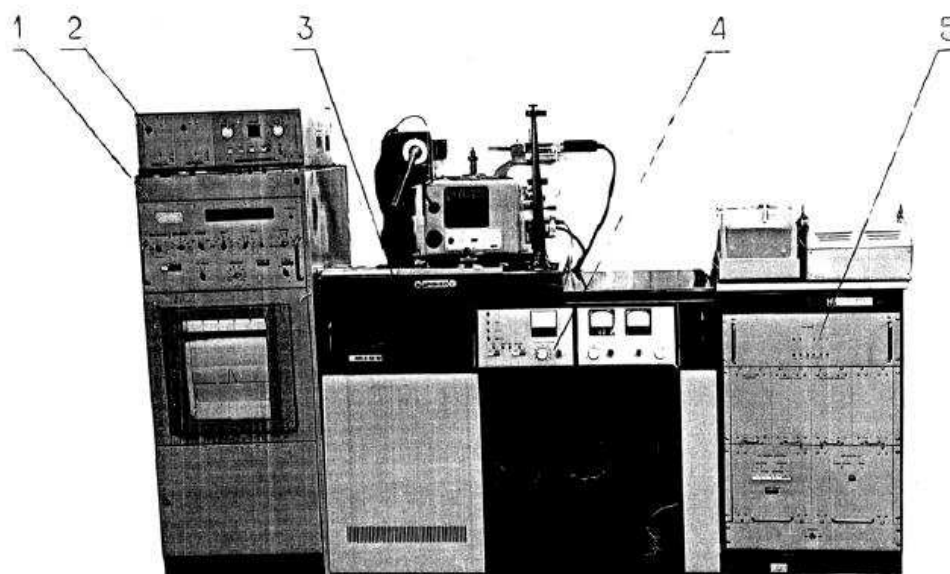


Рис.2.2. Общий вид дифрактометра ДРОН-2. 1 – Электронно-вычислительное устройство ЭВУ-1-4; 2 – блок автоматического управления; 3 – стойка дифрактометрическая с гониометром ГУР-5 и рентгеновской трубкой; 4 – источник питания высоковольтный ВИП-2-50-60М; 5 – устройство вывода информации УВИ-3М-1 с цифропечатающей машинкой и перфоратором [91]

2.2.3. Атомная силовая микроскопия. Сканирующая зондовая микроскопия является одним из эффективных методов изучения размеров, формы и пространственного распределения кристаллических зародышей [92].

Для изучения морфологии стекла и стеклокерамики состава $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ методом АСМ были приготовлены образцы $2 \times 2 \text{ мм}^2$. Для определения размеров и пространственного распределения зародышей в объеме материала были приготовлены сколы образцов с площадкой 4 мм^2 . Измерения проводились при помощи микроскопа IntegraPrimaBasic (NT-MDT), блок-схема которого представлена на рис. 2.3. Данные обрабатывались специализированной программой NOVA 1.0.26 и Origin 8.5. Измерения проводились в воздушной атмосфере при комнатной температуре. Площадь исследуемой поверхности составляла $15 \times 15 \text{ мкм}^2$, $4 \times 4 \text{ мкм}^2$ и $1 \times 1 \text{ мкм}^2$.

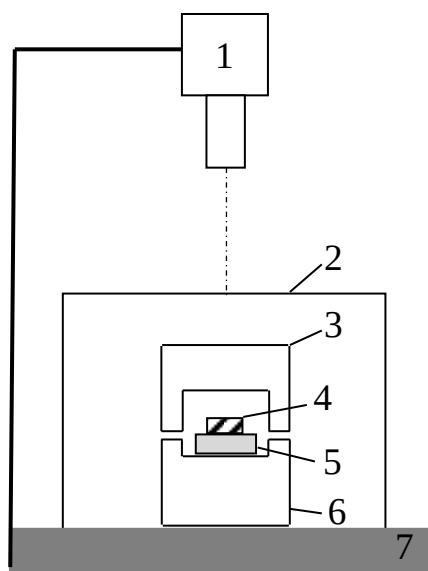


Рис. 2.3. Основные составляющие микроскопа IntegraPrimaBasic: 1 – оптический микроскоп; 2 – защитный колпак; 3 – измерительная головка; 4 – образец; 5 – сканер; 6 – основа; 7 – базовый блок [92]

Разрешающая способность микроскопа при измерении высоты нанобъектов составляет $\sim 0.05 \text{ нм}$, при измерении продольных размеров $\sim 10 \text{ нм}$.

2.2.4. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость. Из полученных заготовок исходного стекла (см. п. 2.1), при помощи алмазной штрипсовой пилы были вырезаны образцы с геометрическими размерами $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$. Толщина d образцов доводилась до нужного размера путем шлифовки и контролировалась микрометром, величина шлифовальных гранул

порошка составляла 5, 20 и 40 мкм (корунд М5, М20, М40). Методом катодного напыления в вакууме на главные поверхности полученных образцов наносились платиновые электроды диаметром 4 мм.

В ходе диссертационной работы проведено исследование электрических свойств стекол и стеклокерамических соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Измерения проводились мостовым методом в переменном внешнем поле с фиксированной частотой $f=1$ кГц в интервале температур 300-950 К (блок-схема установки представлена на рис. 2.4). Комплексный импеданс измерялся для интервала частот $f=10^1$ - 10^5 Гц в режиме термостатирования.

Для проведения исследований диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности в широком температурном диапазоне образец (1) устанавливали в держателе (2) и помещали внутрь камеры нагрева (3). Камера имеет внешнюю металлическую обшивку с заземлением для уменьшения паразитных шумов, и состоит из двух цилиндров – внутреннего и наружного. Внутренний цилиндр сделан из огнеупорной керамики и изолирует держатель от нагревательной спирали печи. Между внутренним и внешним цилиндрами на керамическую основу намотана нихромовая проволока (4).

Температура в печи контролировалась при помощи терморегулятора РИФ-101 (5), состоящего из блока регулятора (БР) (5.а) и силового блока (БС) (5.б). Точность стабилизации температуры составляла ± 0.1 К во всем исследуемом интервале температур, процесс нагрева печи полностью автоматизирован. Температура на образце определялась при помощи ампервольтметра Ф-30 (7) по разности потенциалов на хромель-алюмелевой термопаре (8).

Емкость и электропроводность образцов измерялись мостовым методом при помощи моста емкостей Е7-10 (9). Точность измерения емкости составляла 10^{-2} пФ, электропроводности 10^{-8} Ом $^{-1}$ м $^{-1}$.

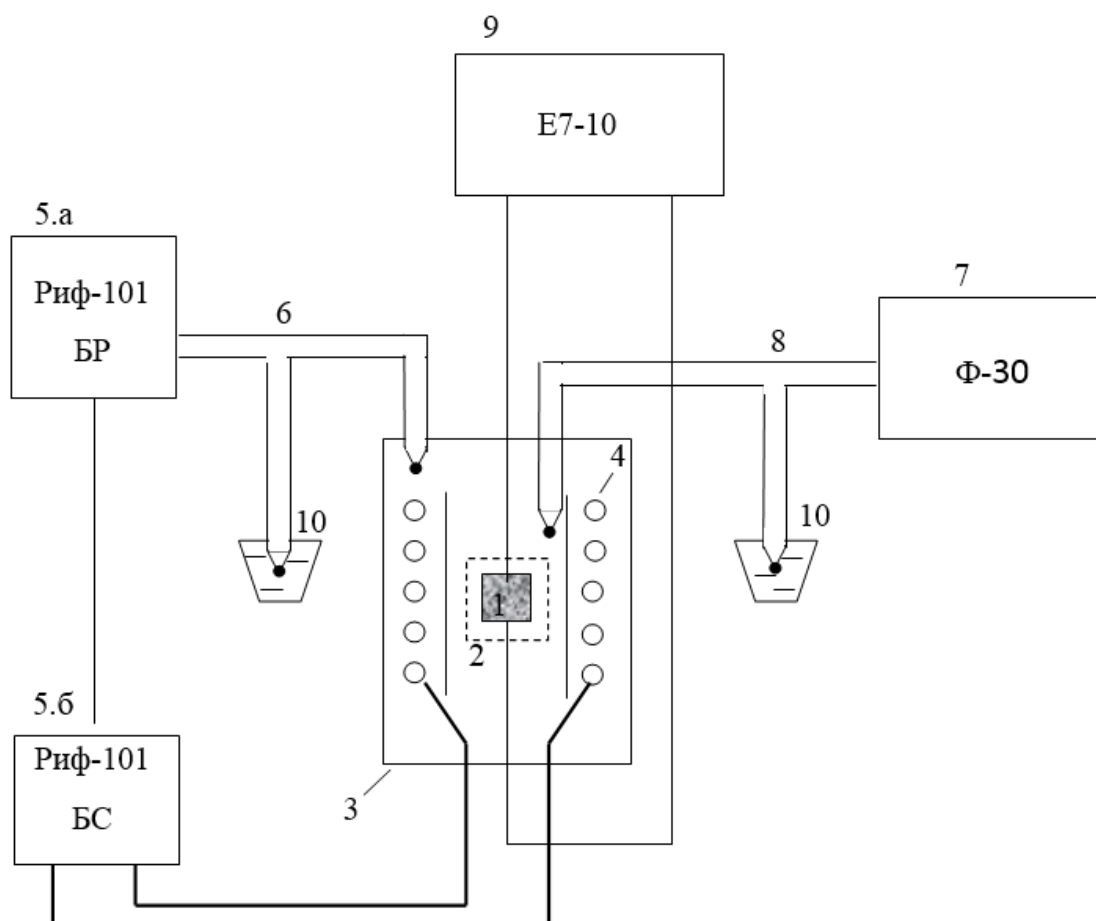


Рис 2.4. Блок-схема установки для измерения температурных зависимостей электропроводности $G(T)$ и емкости $C(T)$. 1 – образец; 2 – держатель; 3 – камера термической обработки; 4 – печь сопротивления; 5 – терморегулятор РИФ-101; 6, 8 – регулировочная и измерительная термомпары соответственно; 7 – ампервольтметр Ф-30; 9 – мост емкостей E7-10; 10 – сосуд Дьюара со смесью воды и льда находящихся при температуре $T=273$ К.

Расчет диэлектрической проницаемости и удельной проводимости производился на основании соотношений

$$\varepsilon = \frac{d}{\varepsilon_0 S} C, \quad (2.3)$$

$$\sigma = \frac{d}{S} G, \quad (2.4)$$

где d – толщина образца, S – площадь электродов на образце, C и G – измеряемая емкость и полная электропроводность образца соответственно, диэлектрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Спектры комплексного импеданса стекла и стеклокерамики соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ измерены в широком интервале частот 10^1 - 10^5 Гц при постоянной температуре, которая стабилизировалась в пределах 600-700 К.

Для определения общего импеданса Z образца использовался прибор TESLA IMPEDANCEMETER-BM 507, принципиальная схема установки представлена на рис. 2.5. Прибор позволяет измерять Z в пределах $3 \cdot 10^0 \div 3 \cdot 10^6$ Ом, угол потерь φ от -90° до $+90^\circ$.

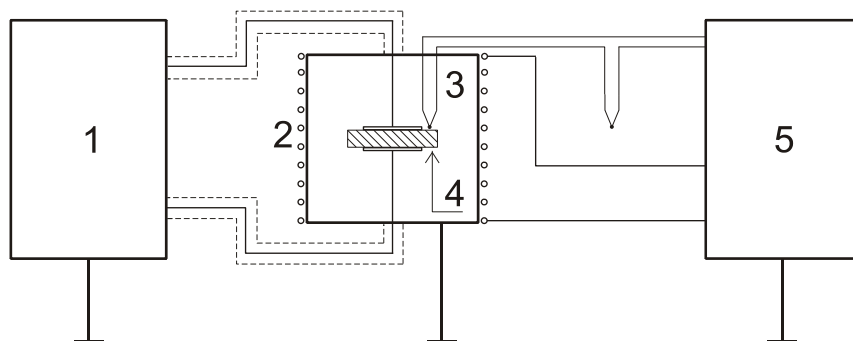


Рис. 2.5. Экспериментальная установка для измерения полного импеданса Z и угла φ . 1 – TESLA IMPEDANCEMETER-BM 507; 2 – печь сопротивления; 3 – хромель-алюмелевая термопара; 4 – образец; 5 – терморегулятор

Действительная и мнимая части комплексного импеданса $Z^* = Z' + iZ''$ рассчитывались по формулам

$$Z' = Z \cdot \cos(\varphi), \quad (2.5)$$

$$Z'' = Z \cdot \sin(\varphi). \quad (2.6)$$

Связь между импедансом Z^* , электропроводностью G^* и емкостью C^* дается выражениями

$$G^* = \frac{1}{Z^*}, \quad (2.7)$$

$$C^* = \frac{1}{i\omega Z^*}, \quad (2.8)$$

где $\omega=2\pi f$ – угловая частота измерительного поля.

2.2.5. Ядерный магнитный резонанс. Изотоп ${}^7\text{Li}$ имеет ядерный спин $I=3/2$ и квадрупольный момент $Q=-4\cdot 10^{-26}$ см². Естественное содержание в природе изотопа ${}^7\text{Li}$ составляет ~96%. Высокая чувствительность квадрупольных ядер к небольшим изменениям локального окружения делает спектроскопию ЯМР уникальным информативным методом при изучении структуры и динамических свойств конденсированных систем.

Для исследования спектров ЯМР готовились образцы стекла и стеклокерамики соединений $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, а также монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в форме прямоугольных параллелепипедов с ребрами $2\times 2\times 5$ мм³. Полученные образцы помещались в стандартную тонкостенную ЯМР - ампулу из боросиликатного стекла с внешним диаметром 5 мм.

Использованные в работе монокристаллы гептагерманата лития выращены проф. Волнянским М.Д. на кафедре физики твердого тела и оптоэлектроники ДНУ по методу Чохральского [34].

Спектры ЯМР измерялись в постоянном магнитном поле $\mathbf{B}_0=8.45$ Тл и резонансной частотой $\omega=360$ МГц, ларморовская частота $\omega_L=139.9$ МГц. Для проведения измерений в температурном диапазоне от 300 до 900 К был разработан и спроектирован высокотемпературный датчик, представляющий собой стандартный держатель, помещенный в высокоомную печь сопротивления с расположением катушки вдоль силовых линий магнита. Спектры ЯМР регистрировались с использованием методики импульсных последовательностей [93]. С целью избавления от мертвого времени приемника применялась детектирующая последовательность импульсов «квадрупольное эхо». Для получения максимального сигнала от спутных линий применялась им-

пульсная последовательность $90_x-\Delta-64_y$ [94]. Продолжительность детектирующего сигнала составляла 2.7 мкс, задержка между импульсами $\Delta=20$ мкс.

Многократным накоплением сигнала спада свободной индукции получены спектры ЯМР с отношением (сигнал: шум) >10 .

Блок-схемы спектрометра ЯМР и сверхпроводящего магнита представлены на рис. 2.6.а. и 2.6.б. соответственно.

При помощи компьютерной программы ‘DAMARIS’, разработанной на кафедре физики твердого тела Дармштадского технического университета, задаются параметры импульсной последовательности, которые поступают на генератор радиочастотных импульсов. Далее импульс раздваивается: первый сигнал идет через усилитель на образец и следом на детектор, где фазировается и сравнивается со вторым импульсом. Обработанный сигнал отражается на компьютере в виде графиков и таблиц. Для обработки результатов использовались программы ORIGIN 8.5 и NMRnotebook 2.70.

Время спин-решеточной релаксации (T_1) исследовалось на том же оборудовании, что и спектры ЯМР. T_1 определялось на основании следующего выражения

$$M_z = M_0(1 - \exp(-\tau/T_1)), \quad (2.9)$$

где M_z – мгновенное значение вектора продольной намагниченности, M_0 – равновесное значение M_z , τ – варьируемое время между серией неравномерных импульсов и детектирующей серией импульсов.

На рис. 2.7 показана импульсная диаграмма, использовавшаяся для определения времени восстановления вектора продольной намагниченности после воздействия на него неравномерной серии импульсов в соответствии с технологией импульсного сужения линий ЯМР в твердых телах [93].

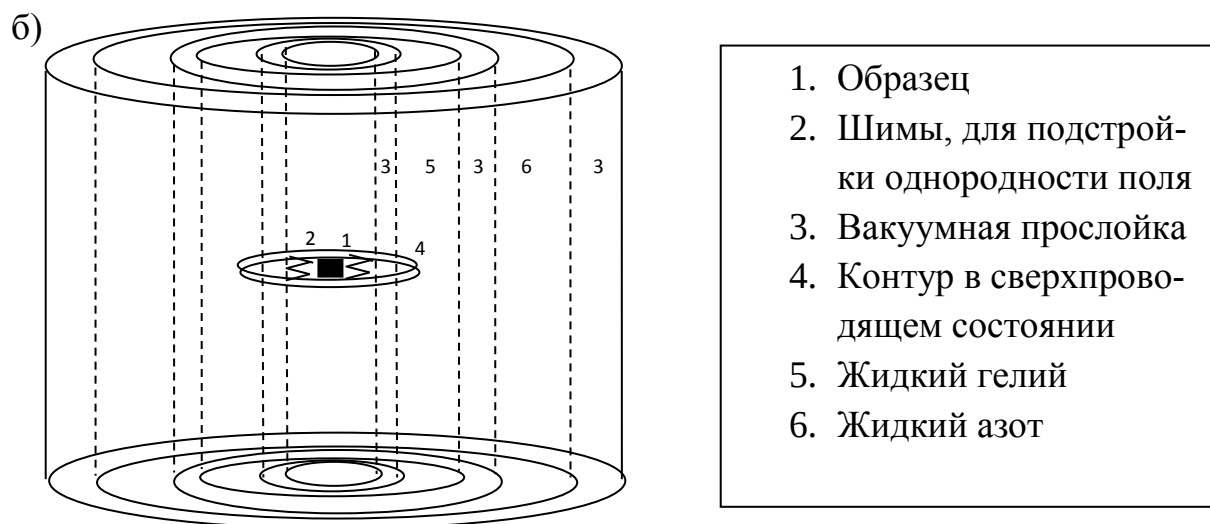
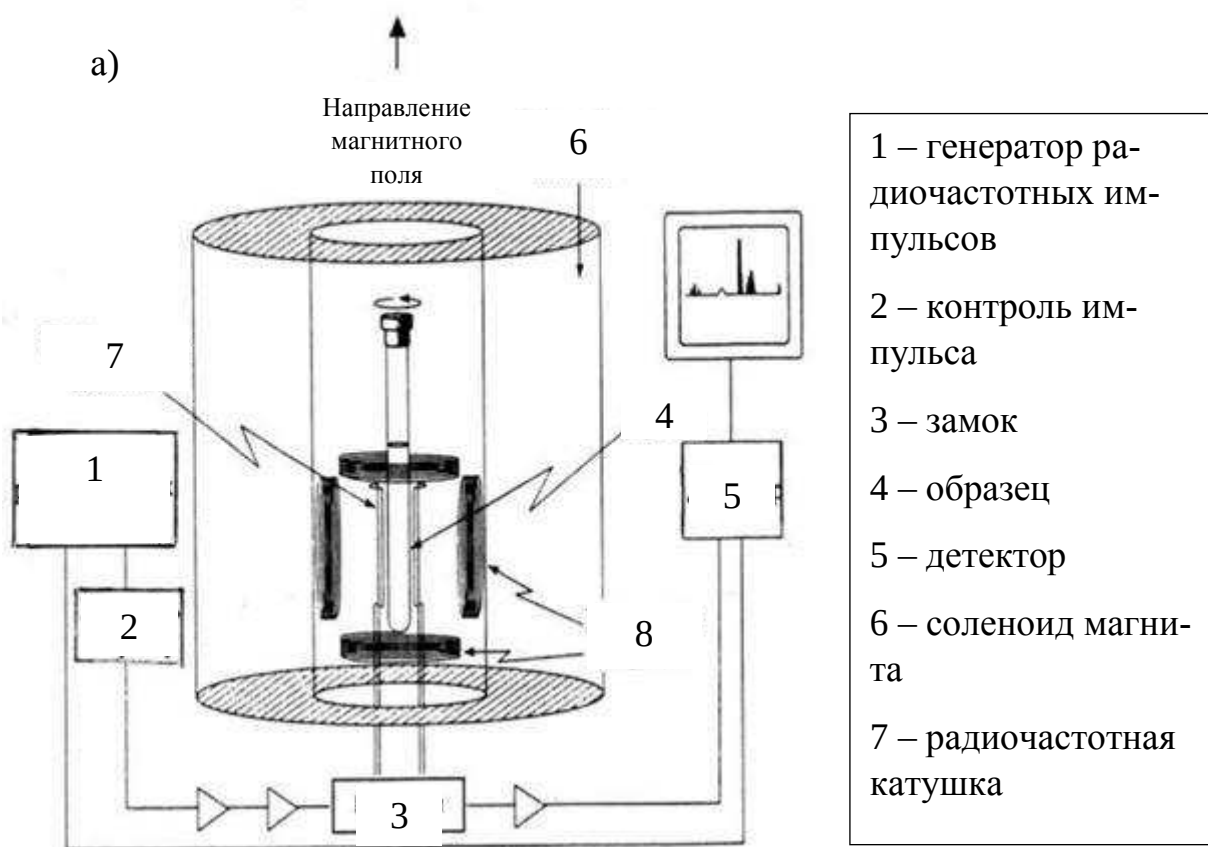


Рис. 2.6. Блок-схемы спектрометра ЯМР (а) и сверхпроводящего магнита (б)

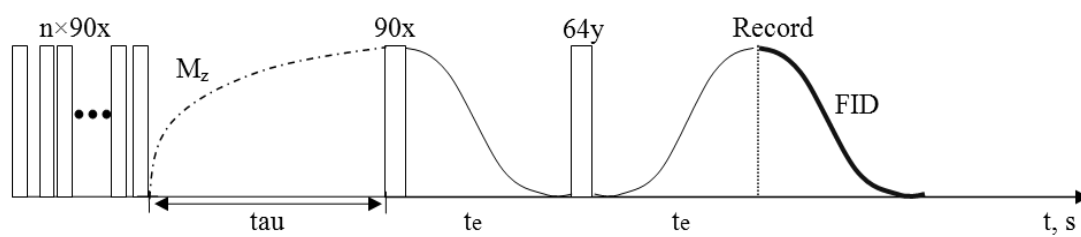


Рис. 2.7. Импульсная диаграмма эксперимента по определению $T_1(t)$

«Квадрупольное эхо» использовалось в качестве детектирующей импульсной последовательности.

РАЗДЕЛ 3

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$

Исследования процессов кристаллизации стекол на основе $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, $x=3, 4, 5, 6, 19$ из исходной аморфной фазы методами ДСК и РФА проводились ранее в работах [95-98]. Установлено, что для всех изученных соединений, в отличие от диоксида германия [95], образование кристаллитов происходит без каких-либо дополнительных зародышеобразующих агентов. В зависимости от значения « x » в соотношении $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ кристаллизация происходит в один ($x<4$, $T_1\sim 830$ К), два ($x\geq 4$, максимумы при T_1 и $T_2\sim 900$ К) или три ($x>7$, максимумы при T_1 , T_2 и $T_3\sim 1100$ К) этапа. Различные этапы кристаллизации проявляются как экзотермические максимумы на кривой ДСК. Дифрактограммы, соответствующие первому максимуму кристаллизации, показывают лишь один сильный рефлекс на фоне гало. Высказано предположение [95], что на первом этапе происходит зародышеобразование микрокристаллитов со структурой тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Второй этап кристаллизации приписывается авторами [95-98] к перекристаллизации $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в гептагерманат лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Избыток, по сравнению со стехиометрией $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, диоксида германия кристаллизуется при более высоких температурах (экзотермический максимум при T_3).

В работах [99, 100] на основании изучения рамановских и диэлектрических спектров проведено сравнение структуры исходного стекла $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ и кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Показано, что исходное стекло, полученное методом быстрой закалки, является гомогенным. В ближнем порядке стёкла обладают структурным мотивом кристаллов гептагерманата лития.

Авторами [100, 101], на основании данных изучения рамановских спектров и спектров мало-углового рентгеновского рассеяния установлено, что при нагреве стекла состава $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ до $T_{\text{ан}}=790$ К (на 40 градусов ниже температуры T_1 первого экзотермического максимума ДСК), образуются

наноразмерные неоднородности. Происходит формирование долгоживущих областей метастабильной фазы тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. В данном режиме исходное стекло, прозрачное вначале, с увеличением времени выдержки начинает опалесцировать, а затем снова становится прозрачным. Такое поведение отражает немонотонное изменение среднего размера зародышей метастабильной фазы.

Выдержка порядка нескольких часов при более высокой температуре отжига $T_{\text{ан}}=810\text{ К}$ [102], приводит к значительному росту объема кристаллической фазы гептагерманата лития, фаза тетрагерманата лития авторами [102] не зафиксирована.

Учитывая результаты работ [95, 100-102], отметим чрезвычайно сильную зависимость структуры мелкодисперсных неоднородностей и кинетики образования кристаллитов от температуры $T_{\text{ан}}$ и времени отжига $t_{\text{ан}}$ образцов. Поскольку при T_g происходит размягчение стекла, а пик при T_1 указывает на рост объема зародышей упорядоченной фазы, можно полагать, что точка максимального роста числа зародышей находится между T_g и T_1 . В таком случае, подбором температуры и времени выдержки в интервале между T_g и T_1 возможно контролировать долю упорядоченной фазы в образце и средний размер зародышей. Обсуждаемые выше факты свидетельствуют о необходимости дополнительных исследований процессов кристаллизации соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.

3.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия процессов кристаллизации стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$

Несмотря на достаточно широкое освещение в литературе кристаллизации соединений литиево-германиевых оксидов [95-98], процессы кристаллизации составов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, где $x=2.7, 11.5$ и 18 , ранее не обсуждались. В данном пункте внимание уделяется таким явлениям как расстеклование и

кристаллизация аморфной фазы. Также освещена кинетика зародышеобразования и рассмотрен механизм кристаллизации стекол.

3.1.1. Температурные аномалии. Стекла составов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, где $x=2.67, 7, 11.5$ и 18 , исследовались методом ТГА с постоянными скоростями нагрева $10, 20$ и 50 К/мин. Установлено, что никаких аномальных изменений на кривой ТГА не обнаружено, для всех исследуемых образцов изменения массы в процессе нагрева в исследуемом температурном интервале не наблюдается. Следовательно, изменение теплового потока, обнаруженное на кривых ДСК, можно отнести к изменениям в структуре образцов.

В первом цикле нагрева образцов исходного стекла на кривых ДСК зафиксированы экзотермические максимумы (рис.3.1), которые исчезают при последующих циклах охлаждения и нагрева образцов.

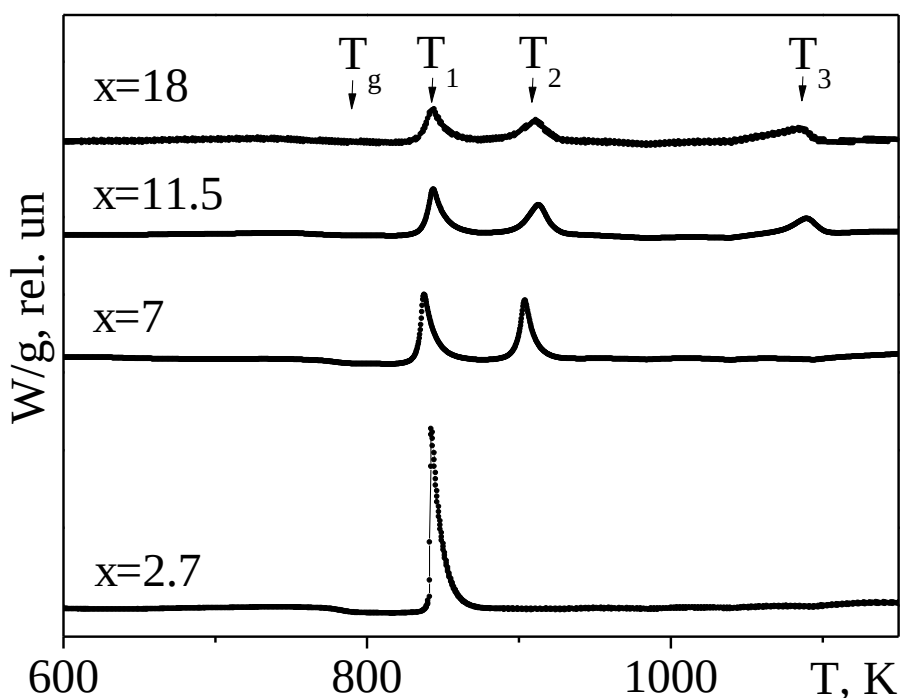


Рис. 3.1. Кривые ДСК, полученные при нагревании стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Аномалии наблюдаются при $T_g=780(5)$ К, $T_1=842(5)$ К, $T_2=915(5)$ К и $T_3=1088(5)$ К. Скорость нагрева 20 К/мин

На кривых ДСК зафиксированы экзотермические аномалии, свидетельствующие о расстекловании при T_g и последующей кристаллизации аморфной фазы. Видно, что для состава $x=2.7$ на кривой ДСК имеет место один пик при температуре T_1 , тогда как кристаллизация стекол составов $x=7, 11.5$ и 18 происходит поэтапно. Для образцов с $x=7$ наблюдается два пика ДСК при T_1 и T_2 , для составов с $x=11.5, 18$ появляется третий пик ДСК при T_3 . Наблюдается некоторое различие в температурах максимумов T_1, T_2 и T_3 в зависимости от содержания x (см. табл. 3.1).

Таблица 3.1

Температуры аномалий ДСК T_1, T_2, T_3 для соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Скорость нагрева 20 К/мин

$\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$	T_1 (К)	T_2 (К)	T_3 (К)
$x=2.7$	842 (1)	--	--
$x=7$	838 (1)	904 (1)	--
$x=11.5$	844 (1)	912 (1)	1090 (1)
$x=18$	844 (1)	911 (1)	1086 (1)

Фазовые диаграммы литиево-германиевых оксидов $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [103] показывают, что соответствующий расплав смеси с $x=7$ в процессе охлаждения кристаллизуется в соединение со стехиометрией гептагерманата лития. Для составов с $x=11.5$ и 18 отклонение от стехиометрии $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($x=7$) в сторону фазы GeO_2 , ожидаемо приводит к избытку диоксида германия. Следовательно, экзотермический пик при температуре T_3 (рис. 3.1) может быть отнесен к кристаллизации GeO_2 [95].

Фазовый состав соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, где $x=7, 11.5$, полученный путем нагрева до температур между T_1 и T_2 , и выше T_2 не известен. С целью изучения фазового состава данных систем были приготовлены: образцы исходного стекла; образцы в промежуточном состоянии, нагретые до темпера-

тур между T_1 и T_2 и затем охлажденные; образцы, нагретые выше T_2 (без перегрева выше T_3 для состава $x=11.5$) и затем охлажденные.

3.1.2. Механизмы кристаллизации. Кристаллизация стекол из аморфной фазы путем термического воздействия бывает следующих типов [1]:

- полиморфная – кристаллизация без изменения состава, когда аморфная фаза переходит в соответствующую стехиометрическую кристаллическую фазу (наблюдается один экзотермический максимум на кривой ДСК);

- эвтектическая – при кристаллизации формируются две эвтектические фазы и после полной девитрификации материала обе фазы присутствуют в кристаллическом виде (наблюдается два экстремума на кривой ДСК);

- последовательная кристаллизация – выделение кристаллической фазы, структура и состав которой сильно отличается от окружающей аморфной матрицы, затем при полной кристаллизации материала происходит перестройка аморфной матрицы и первой выделившейся кристаллической структуры в соответствующую стехиометрическому составу кристаллическую фазу (наблюдается два экзотермических экстремума на кривых ДСК).

Вне зависимости от типа, процесс кристаллизации осуществляется в два этапа:

- 1) Возникновение центров кристаллизации (зародышей).
- 2) Рост образовавшихся зародышей и превращение их в кристаллиты.

Если образование и рост зародышей происходит равномерно по всему объему образца, такой механизм кристаллизации называется гомогенным или объемным. В противном случае, кристаллизация начинается на границе раздела и называется поверхностной.

Механизм кристаллизации стекол на основе гептагерманата лития ранее не рассматривался. Свойства стеклокерамических материалов во многом зависят от доли кристаллизовавшейся фазы, ее геометрических и структурных параметров. Таким образом, определение механизма кристаллизации яв-

ляется важным условием, необходимым для объяснения свойств стеклокерамических систем.

Далее (см. п. 3.2), на основании данных РФА определен тип кристаллизации как «последовательная кристаллизация». Для определения механизма кристаллизации, поставлен ряд дополнительных экспериментов.

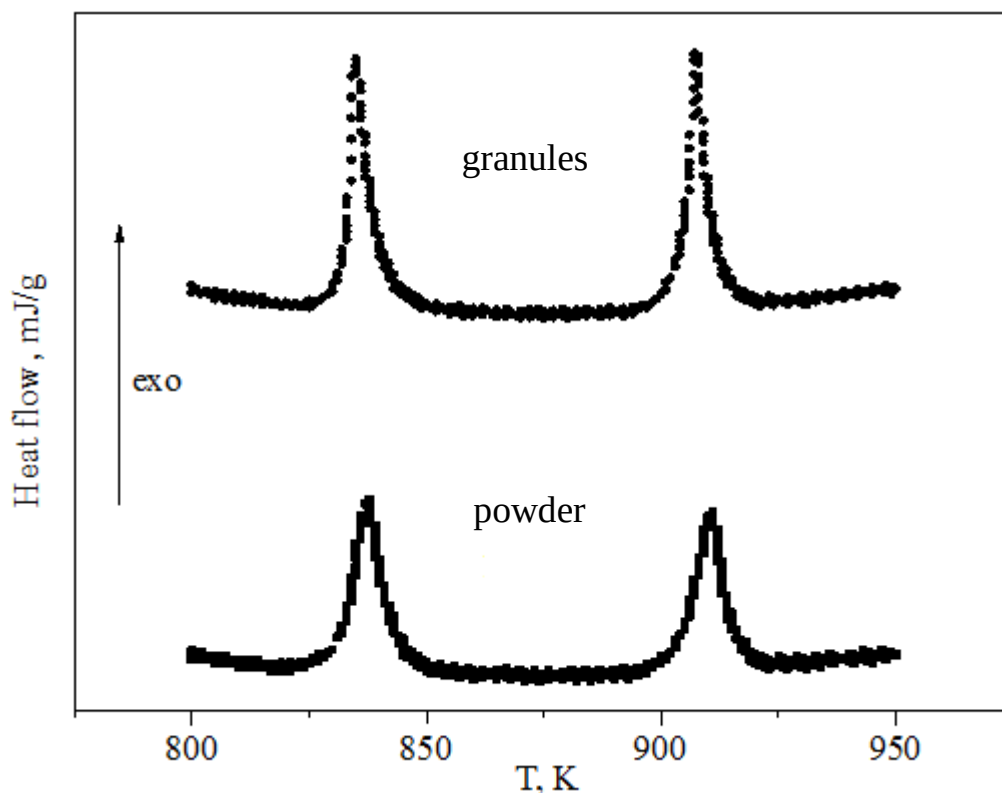


Рис. 3.2. Кривые ДСК для образцов состава $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ где $x=7$, приготовленные в виде порошка и гранул. Скорость нагрева 10 K/мин [7]

Методом ДСК изучено поведение образцов состава $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ $x=7$, которые были приготовлены в виде гранул с линейным размером более 1 мм и порошка с частицами, не превышающими 0.1 мм. Полученные кривые ДСК свидетельствуют об уменьшении удельной теплоты на 5 и 13%, выделенной при температурах T_1 и T_2 соответственно, в процессе кристаллизации порошкообразных образцов (рис.3.2). Данный результат позволяет предположить, что кристаллизация гептагерманата лития имеет место, в основном в объеме образца, а в приповерхностном слое упорядочение структуры затруднено.

Данный эксперимент, однако, является лишь оценочным, поскольку авторами [104] установлено, что площадь пика на кривой ДСК обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца, который в свою очередь зависит от распределения частиц по размерам и плотности их упаковки.

Более надежно установить механизм кристаллизации можно методом АСМ. Необходимо иметь в виду, что размягчение аморфной фазы происходит лишь при нагреве до температур выше точки расстеклования $T_g=780$ К (рис.3.1). При обычных температурах (300 К) аморфное состояние стабильно и практически не меняется в течение доступных времен эксперимента. С учетом этого, роль поверхности в процессах кристаллизации можно выявить, изменяя последовательность подготовки образцов для получения снимков АСМ, которое проводилось при комнатной температуре. Данный эксперимент был проведен для стекла состава $x=7$, полученные результаты приведены на рис. 3.3.

Различие процессов кристаллизации вблизи поверхности и в объеме образца иллюстрирует рис. 3.3, где «светлые» пятна соответствуют упорядоченным областям (кристаллитам). Образцы стекла, взятые из одной отливки, отличались последовательностью проведения подготовки к изучению АСМ (создание скола) и термообработки (перевод образца в поликристаллическое состояние).

Для первого образца сначала готовился скол, а затем образец нагревом до температур между T_1 и T_2 (рис. 3.1) переводился в поликристаллическое состояние. В этом случае область скола во время термообработки представляла собой одну из поверхностей образца и снимок АСМ отражает результат процесса кристаллизации вблизи поверхности (рис. 3.3, снимок слева). Для образца, приготовленного в таком режиме, кристаллиты занимают около 20% общей площади исследованной поверхности, средний линейный размер кристаллизовавшихся областей составляет ~ 40 нм.

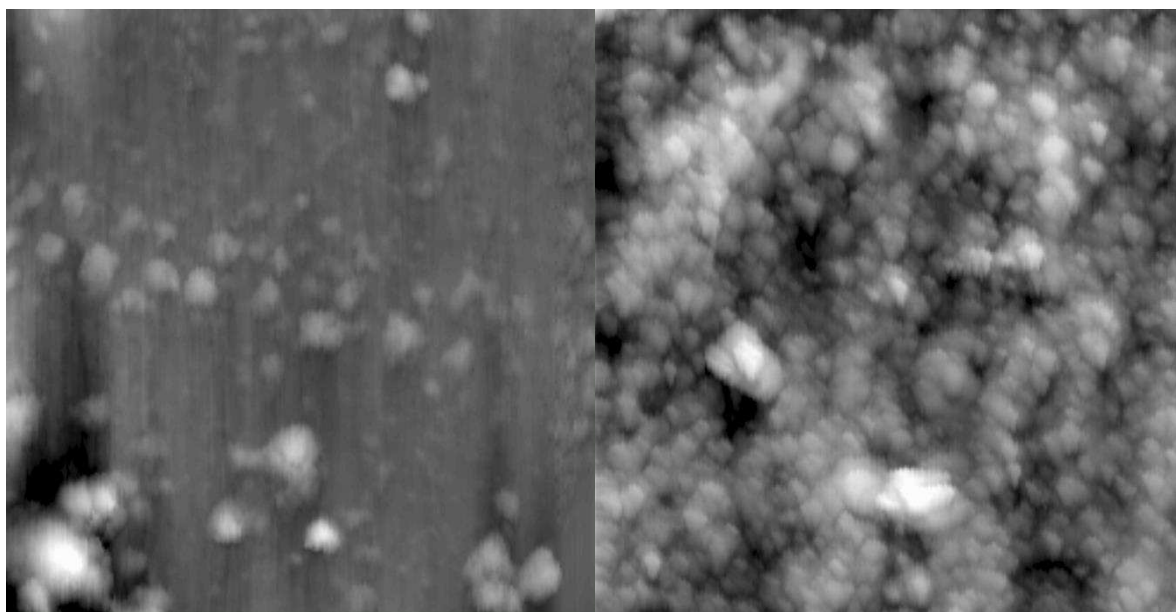


Рис. 3.3. Снимки АСМ, отражающие кристаллизацию стекла $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ вблизи поверхности образца (слева) и в объеме образца (справа). Площадь исследуемой поверхности $15 \times 15 \text{ мкм}^2$

Для второго образца последовательность приготовления менялась на обратную – вначале проводилась термообработка, затем создавался скол. В этом случае область скола во время термообработки находилась внутри образца. Правый снимок АСМ на рис. 3.3, полученный для второго образца, отражает кристаллизацию в объеме среды. Можно видеть, что в объеме происходит практически полное упорядочение структуры. В этом случае кристаллиты со средним линейным размером 300 нм занимают более 90% общей площади поверхности (рис. 3.3, снимок справа).

Этот результат свидетельствует, что возникновение областей с упорядоченной структурой вблизи поверхности образца оказывается подавленным. Можно заключить, что кристаллизация стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ происходит, преимущественно, в объеме среды.

3.1.3. Зародышеобразования и рост кристаллитов. Известно [105], что с увеличением скорости нагрева dT/dt , характеристические температуры на кривых ДСК смещаются в сторону более высоких значений. Фраг-

менты термограмм стекол состава $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ при различных скоростях нагрева приведены на рис.3.4.

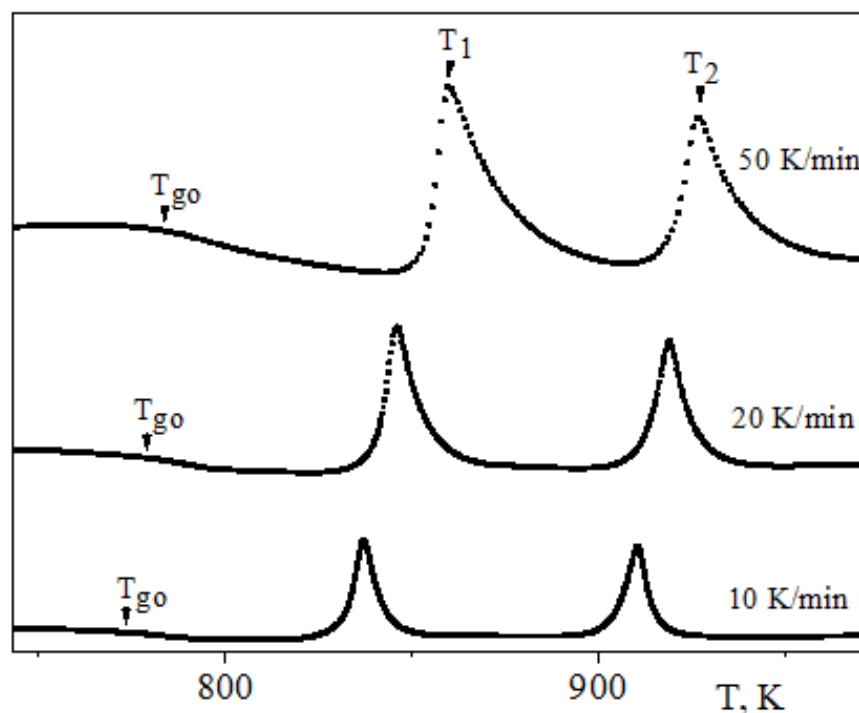


Рис. 3.4. Кривые ДСК стекол соединений $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ при различных скоростях нагрева

Авторами работы [106] установлено, что зависимость температуры стеклования от скорости нагрева (α) подчиняется эмпирическому уравнению: $T_g = T_{go} + B \ln \alpha$, где T_g – температура стеклования; T_{go} – температура, при которой кристаллизация не реализуется за обозримый промежуток времени; B – эмпирическая постоянная. В полулогарифмических координатах данная зависимость линейна и представлена на рис. 3.5 для образцов состава $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, ее аппроксимация на ось ординат методом наименьших квадратов дает значение $T_{go} = 725$ К. Данный параметр является важным с точки зрения проведения эксперимента – эта граничная температура, нагрев выше которой может привести к необратимым изменениям в структуре исследуемого стекольного или стеклокерамического образца.

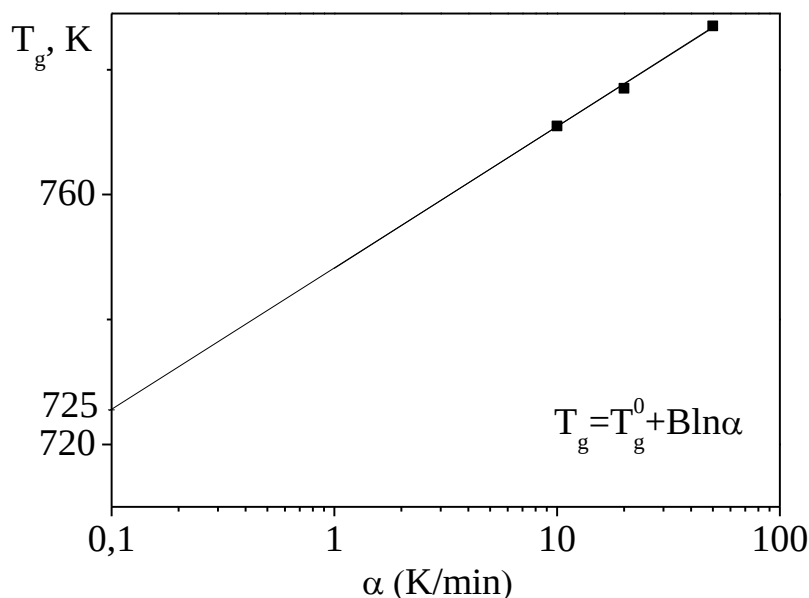


Рис. 3.5. Зависимость $T_g(\alpha)$ для соединения $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$

В работе [107] разработан метод определения активационной энергии роста кристаллитов в стеклах, исходя из кривых ДСК, путем анализа сдвига максимумов кристаллизации в зависимости от скорости нагрева образцов. Установлено [107], что механизм кристаллизации (зародышеобразование происходит на поверхности или в объеме материала) является одним из важных факторов в определении активационной энергии роста кристаллитов.

При нагреве стекла с постоянной скоростью, зародыши кристалла формируются выше температуры расстеклования T_g . При дальнейшем нагреве кристаллиты увеличиваются в объеме без роста их числа [1]. Доля кристаллической фракции, образующейся в стеклах, выражается как [107]

$$\frac{dz}{dt} = L\alpha^{-(n-1)}(1-z)^k \exp\left(-\frac{mE_c}{RT}\right), \quad (3.1)$$

где z – объем кристаллической фракции, L – константа, α – скорость нагрева, n , k и m являются числами, зависящими от механизма кристаллизации, E_c – энергия активации роста кристаллитов. Скорость изменения объема кристал-

лической фракции достигает своего максимума при температуре T_1 (также T_2 и T_3 , для соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ где $x>4$ и $x>7$, соответственно). Уравнение (3.1) для $(d/dt)(dx/dt)=0$, имеет следующее решение

$$\frac{\alpha^n}{T_1^2} = \frac{LkR}{mE_c} (1 - z_0)^{k-1} \exp\left(-\frac{mE_c}{RT}\right), \quad (3.2)$$

где z_0 –удельный объем фракции, кристаллизующейся при T_1 . Согласно исследованиям [108], в случае кристаллизации в объеме материала $k=1$ и член $(1-z_0)^{k-1}$ также всегда равен единице. Тогда (3.2) можно переписать, с учетом выводов, сделанных в п. 3.1.2, как

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_1^2}\right) = -\frac{mE_c}{RT} + \text{Const} \quad (3.3)$$

Следовательно, наклон кривой построенной в координатах Аррениуса $\ln(\alpha^n/T_1^2)$ от $1/T$ дает значение mE_c/R . Для объемной кристаллизации с трехмерным ростом кристаллитов, которая предполагается в стеклах $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, в работе [108] определены значение параметров $n=4$ и $m=3$.

Из соотношения (3.3) получены оценки для энергии активации процессов кристаллизации с максимумами при температурах T_1 и T_2 соединения $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$: $E_{cr1} \approx 3.0 \pm 0.4$ эВ и $E_{cr2} \approx 4.4 \pm 0.4$ эВ. Очевидно, что кристаллизация протекает в два этапа, первый из которых является энергетически более выгодным, чем второй. В работе [109] были произведены аналогичные измерения активационной энергии роста кристаллов в системе $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, полученных методом золь-гель технологии. Для фазового перехода при T_1 значение энергии активации составило: $E_{cr1} \approx 5.8 \pm 0.3$ эВ, для процесса при T_2 – $E_{cr2} \approx 5.3 \pm 0.2$ эВ. Существенное отличие от литературных данных [109], вероятнее всего, связано с различными методиками приготовления исходного стекла.

3.2. Рентгенофазовый анализ стекол и состояний, полученных при их термической обработке

Рентгенограммы соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, где $x=7$ и 11.5 , измеренные при комнатной температуре для образцов стекла, промежуточной фазы и образцов нагретых выше T_2 , изображены на рис. 3.6. Можно видеть, что для стекол наблюдается типичное гало. Тем не менее, слабые рефлексы кристаллической фазы фиксируются уже в исходных образцах.

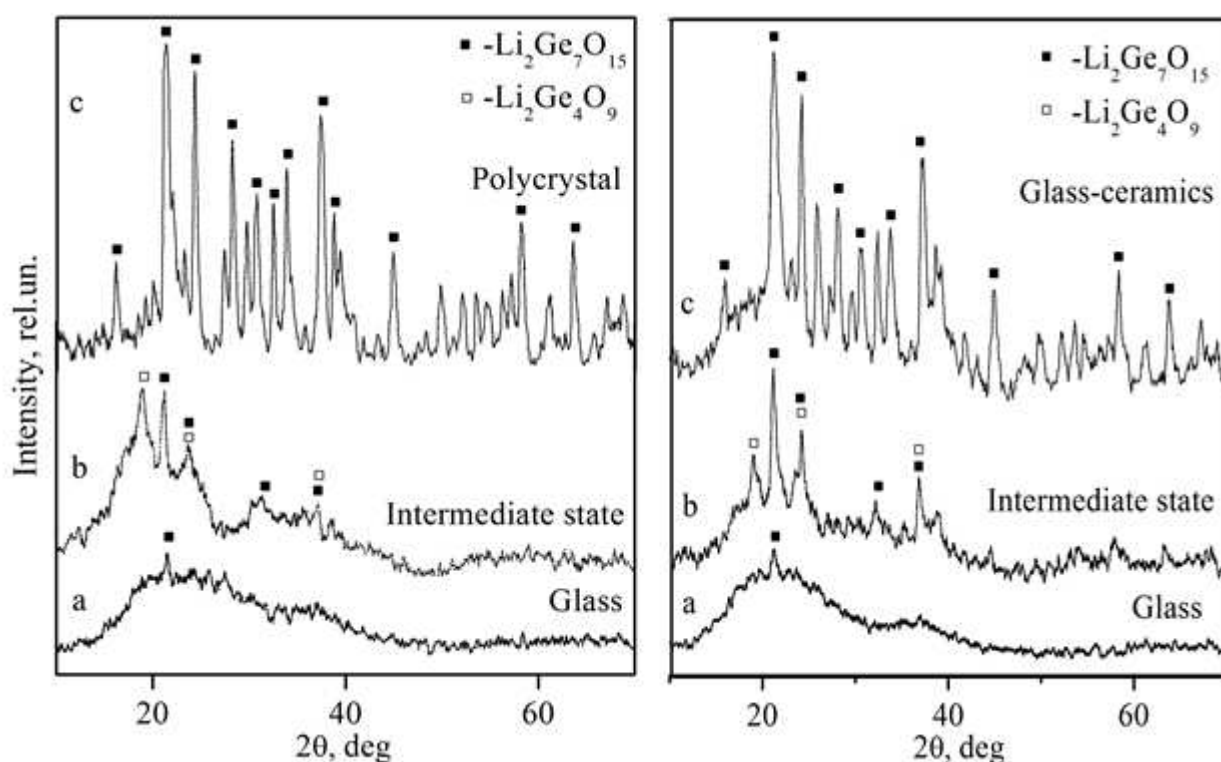


Рис. 3.6. Дифрактограммы для $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, $x=7$ (слева) и $x=11.5$ (справа) в фазе стекла (a), в промежуточном (b) и поликристаллическом (c) состояниях [9]

На дифрактограммах образцов промежуточной фазы на фоне гало присутствуют следы кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, а также дополнительные рефлексы неопределенной метастабильной фазы с наиболее интенсивным пиком при $2\theta = 19.1^\circ$, которые исчезают после полной кристаллизации образцов (нагрев выше T_2). В соответствии с международными базами

ASTM обнаруженные рефлексы могут принадлежать кристаллической структуре тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, с набором главных рефлексов на углах $2\theta = 19.1^\circ$, 22.2° , 24.2° и 36.6° , либо структуре $\text{Li}_6\text{Ge}_8\text{O}_{19}$ с главными рефлексами на углах $2\theta = 19.0^\circ$, 19.3° , 22.2° и 26.3° . Следует отметить, что рентгеновские пики, полученные от дополнительной метастабильной фазы, значительно интенсивнее для состава $x=7$ по сравнению с составом $x=11.5$.

Для определения структуры метастабильной фазы, были приготовлены и исследованы стекла состава $\text{Li}_2\text{O}-2.7\text{GeO}_2$, которые точно соответствуют стехиометрии $\text{Li}_6\text{Ge}_8\text{O}_{19}$. Ранее установлено (см. п. 3.1.1), что кристаллизация стекол состава $\text{Li}_2\text{O}-2.7\text{GeO}_2$ реализуется в один этап при температуре $T_1=842$ К. Дифракционная картина данных образцов предварительно нагретых выше T_1 и затем охлажденных до комнатной температуры, содержит рефлексы кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ со следами упорядоченной фазы Li_2GeO_3 (рис. 3.7). Следовательно, при нагреве стекол составов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ $x=7$, 11.5 выше T_1 для промежуточного состояния на фоне гало видны рефлексы, свидетельствующие о появлении упорядоченных областей со структурой тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Появление фазы с кристаллической структурой $\text{Li}_6\text{Ge}_8\text{O}_{19}$ между экзотермическими максимумами при температурах T_1 и T_2 не подтверждено.

Нагрев выше T_2 стекол составов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ $x=7$, 11.5 сопровождается исчезновением зародышей $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и кристаллизацией термодинамически устойчивой фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Трансформация $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ возможна, поскольку согласно [28], кристаллы тетрагерманата и гептагерманата лития относятся к группе «германогерманатов», структура которых формируется октаэдрическими и тетраэдрическими германиево-кислородными полиэдрами. Схожесть кристаллических решеток делает возможным структурную реорганизацию тетрагерманата в гептагерманат лития. Образцы состава $x=7$ при нагреве выше T_2 переходят в поликристаллическую фазу.

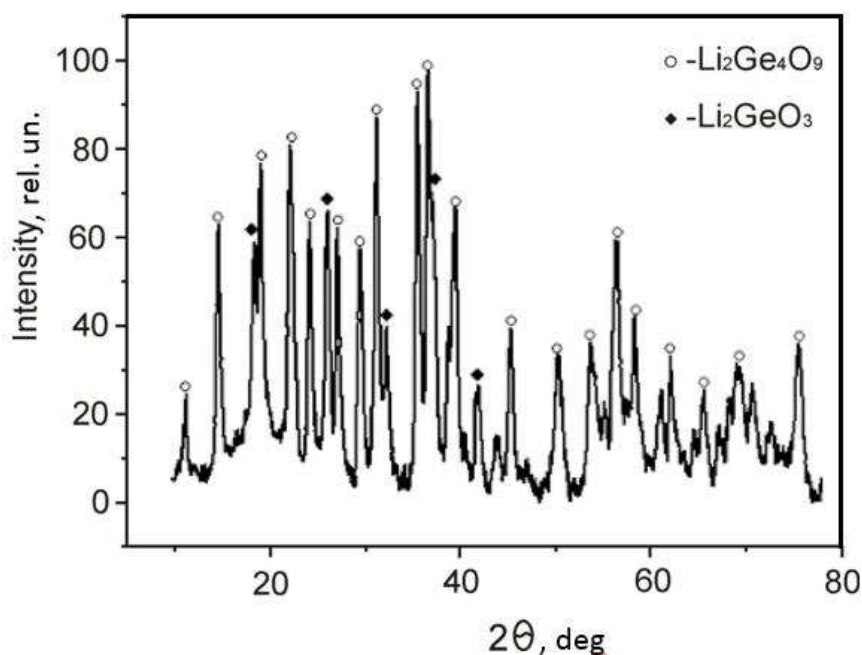


Рис. 3.7. Рентгенограммы соединения $\text{Li}_2\text{O}-2.7\text{GeO}_2$, нагрев выше T_1 [9]

Отметим, что третий пик ДСК при T_3 наблюдается для составов, имеющих избыток GeO_2 , относительно стехиометрии гептагерманата лития ($x=7$). Поэтому аномалия при T_3 приписана кристаллизации оксида германия [95]. Т.о., стекло состава $x=11.5$, нагретое до температур между T_2 и T_3 , трансформируется в стеклокерамику, состоящую из кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, окруженных аморфной фазой GeO_2 .

РФА показал, что образцы в фазе стекла имеют аморфную структуру, промежуточная фаза характеризуется наличием, на фоне гало, упорядоченных областей со структурами тетрагерманата $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. В образцах, нагретых выше T_2 , происходит полная кристаллизация фазы гептагерманата лития и исчезновение зародышей со структурой тетрагерманата лития.

Метод РФА позволяет определить области когерентного рассеяния (ОКР), которые в некоторых случаях соотносятся со средним линейным размером кристаллических зародышей. Метод оценки базируется на анализе ширины и положения дифракционных линий. Размер ОКР определяется по формуле Селякова-Шеррера (см. п. 2.2.2). Необходимо отметить, что данный

метод оценки размера кристаллитов является грубым, с точностью до аппроксимационных функций, которые выбираются при определении ширины линии в программе ORIGIN, наиболее часто в виде гауссова распределения. Уширение может быть вызвано, кроме геометрических факторов, наличием микронапряжений, а также измельчением блоков мозаики до размеров меньше 10^{-7} м [110]. Следовательно, возможно оценивать лишь относительные изменения дисперсности в зависимости от какого-либо фактора, а не абсолютные величины.

Области когерентного рассеяния были рассчитаны для образцов соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ $x=7$ и 11.5 в исходной стекольной, промежуточной и поликристаллической (стеклокерамической для $x=11.5$) фазах. Для стекла максимумы на рентгенограмме практически неотделимы от гало и анализу не подлежат. Средний размер ОКР, найденный по гало, составляет ~ 1 нм. Можно с уверенностью утверждать, что данные образцы находятся в аморфном фазовом состоянии.

Ранее обсуждалось, что в промежуточном состоянии, существует три фазы: упорядоченные области со структурами $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и окружающая их аморфная матрица. Из-за схожести структурных мотивов $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ большинство максимумов на рентгенограмме могут быть отнесены к обеим структурам, что не дает возможности определить объем конкретной кристаллической фазы. Однако по главным, отдельно стоящим пикам ($2\theta = 19.1^\circ$ и 21.3°) можно оценить средний размер ОКР, как ~ 10 нм для обеих фаз $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Для аморфной фазы в промежуточном состоянии можно различить гало, средний размер ОКР здесь составляет ~ 1 нм.

Для образцов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7$) в поликристаллическом состоянии, средний размер ОКР составляет порядка ~ 15 нм. Наблюдается однофазная система, полностью соответствующая кристаллической фазе гептагерманата лития. Следовательно, можно говорить о поэтапном механизме кристаллизации.

РФА дает грубую качественную оценку ОКР. Для более точного определения размеров и пространственного распределения кристаллитов необходимо привлечение микроскопических методов оценки, таких как АСМ.

3.3. Морфология стекол, промежуточной фазы и поликристаллов

Важной характеристикой стеклокерамических соединений являются геометрические параметры зародышей и их пространственное распределение. Морфология полученных образцов для состава $x=7$ была исследована методом АСМ (рис. 3.8). После проведения термической обработки поверхность скола была приготовлена для образцов стекла, промежуточной и поликристаллической фаз. Обработка снимков АСМ позволила получить информацию о распределении фаз, геометрии и среднем размере упорядоченных областей (рис. 3.8). Сопоставление рис. 3.6 и 3.8 показало, что малые кристаллиты со средним линейным размером до 0.4 мкм существуют в исходном стекольном образце. Площадь, которую занимают данные неоднородности, составляет не более 2% от площади поверхности скола образца. Небольшую часть объема образцов в фазе стекла занимают упорядоченные области со структурой гептагерманата лития и средним линейным размером $d=35\pm15$ нм. В промежуточном состоянии размер зародышей составляет $d=75\pm30$ нм (рис. 3.8.b), при этом наноразмерные упорядоченные области занимают около 75% объема образца. Таким образом, промежуточное состояние можно также характеризовать как нанокристаллическое. В поликристаллических образцах средний размер кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ находится в микрометровой области ($d=0.3\pm0.12$ мкм) (рис. 3.8.c), что позволяет определить эту фазу как микрокристаллическую. Описанные выше результаты АСМ были получены для случая, когда вначале проводилась термообработка образцов, а затем готовились плоскости скола, следовательно, снимки АСМ отражают морфологию в объеме образца.

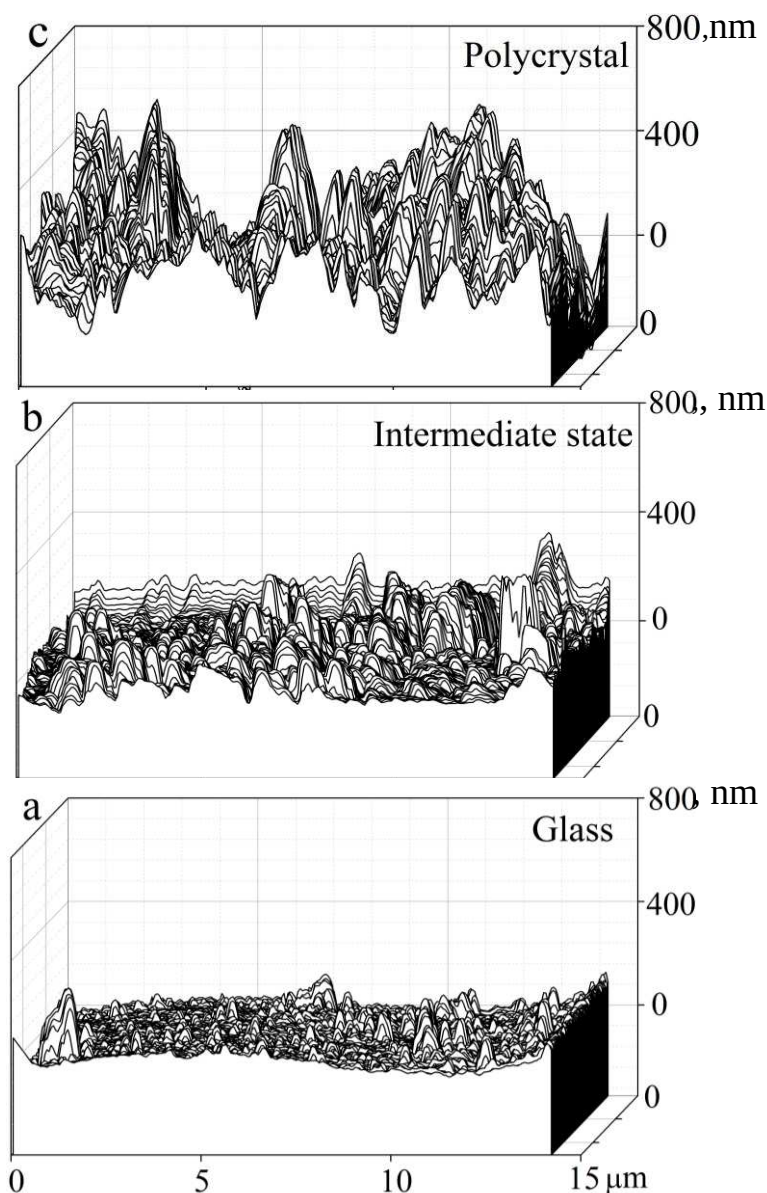


Рис. 3.8. Снимки, полученные методом АСМ для $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$: стекло (а), промежуточное состояние (b), поликристалл (с)

Выводы к главе 3

1. Показано, что кристаллизация стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5, 18$) происходит поэтапно. Рентгенофазовый анализ позволил установить появление зародышей фазы тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и областей со структурой гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в промежуточном состоянии. Установлено, что фаза тетрагерманата лития является метастабильной и исчезает при полной кристаллизации образцов.

2. На основании кинетических зависимостей характеристических температур T_g от скорости нагрева (метод ДСК), для системы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ $x=7$, установлена температура $T_{g0}=725\text{K}$, при которой кристаллизация не реализуется за обозримый промежуток времени.

3. На кривых ДСК зафиксирован сдвиг максимумов при T_1 и T_2 при изменении скорости нагрева. По величине сдвига определена энергия активации роста кристаллических зародышей $E_{cr1}\approx 3.0$ эВ и $E_{cr2}\approx 4.4$ эВ. Показано, что метастабильная фаза тетрагерманата лития является кинетически более выгодной по сравнению с гептагерманатом лития.

4. Показано, что кристаллизация соединения $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ подавлена в приповерхностных областях и происходит в объеме среды.

5. Методом АСМ и РФА исследована морфология гетерофазных систем $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$. Определены средние линейные размеры и пространственное распределение областей с упорядоченной структурой в образцах стекла ($d=35\pm 15$ нм), нанокристаллической ($d=75\pm 30$ нм) и микрокристаллической ($d=0.3\pm 0.12$ мкм) фазах.

РАЗДЕЛ 4.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$

Проблемы переноса заряда в разупорядоченных системах, а также широкие возможности практического применения привлекают внимание исследователей к ионной проводимости в стеклах и стеклокерамических материалах. Сегодня материалы с высокой ионной проводимостью применяются на практике при производстве автономных источников тока, энергонакопительных конденсаторов, электрохимических датчиков, сенсоров и др. [30, 67-68].

Стекла и стеклокерамические материалы в подавляющем большинстве случаев, при несобственном механизме проводимости, обладают более высокими значениями электропроводности σ , что связано со структурой стекла, а именно с большим числом дефектов и слабо связанных носителей заряда в аморфной матрице [66]. Структурные условия, необходимые для хороших ионных проводников, должны выполняться как для монокристаллов, так и для разупорядоченных стекольных систем (см. п. 1.4):

- в структуре материала необходимо наличие достаточного числа вакантных позиций, которые могут быть заняты подвижными ионами. В противном случае возникает конкуренция носителей за свободные положения и, следовательно, уменьшается их подвижность;

- энергия, необходимая для переноса заряда из одного квазиравновесного положения в другое, должна быть невелика, что обеспечивает высокую вероятность такого перехода;

- ионный транспорт возможен только при условии, что квазиустойчивые позиции связаны «каналами проводимости», пронизывающими структурный каркас. В противном случае, подвижные ионы будут колебаться вблизи положения равновесия [30, 66-68].

В п. 1.4. обсуждалось, что одними из перспективных суперионных проводников являются материалы на основе литиевых германатов. В настоящей

главе ионная проводимость исследуется в стеклах, промежуточной нанокристаллической и микрокристаллической фазах соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ $x=7$, 11.5 и 18.

4.1. Химический состав и электропроводность стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$

Ранее обсуждалось поведение удельной электропроводности (σ) соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ с различной структурной упорядоченностью. Показано, что для исследованных соединений литиево-германиевых оксидов зависимость электропроводности σ от $1/T$ в координатах Аррениуса имеет линейный вид при температурах выше 500 К. При этом абсолютные значения σ тем выше, чем выше процентное содержание ионов Li^+ в образце. Установлено [4, 5, 52, 111], что в монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, электропроводность обеспечивается мобильными междоузельными ионами лития,двигающимися внутри каналов кристаллической решетки. Принимающие участие в транспорте заряда, слабосвязанные ионы лития выступают в качестве дефектов кристаллической решетки Френкелевского типа. Потенциальный рельеф кристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ слабо зависит от концентрации междоузельных ионов Li^+ . Об этом говорят равные, в пределах ошибки, значения энергии активации номинально чистого монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ для различных кристаллографических осей, а также значения E_a кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ допированных гетеровалентными примесями ионов Sr и Mn [52]. Следовательно, в монокристалле гептагерманата лития большинство ионов Li^+ находятся в стационарных позициях и не участвуют в переносе заряда. Несколько иначе выглядит ситуация в аморфных образцах системы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, для $x=2, 3, 4, 6, 13$ описанная в работе [81]. Авторами [81] показано, что σ определяется ионами лития и зависит от их концентрации, однако энергия активации E_a , или иными словами потенциальный рельеф стекла, изменяется от $E_a=0.65$ эВ для $x=2$, до $E_a=0.91$ эВ для $x=13$. Такое поведение можно объяснить, исходя из структуры стекол (см. п.1.4.2). Каждый ион лития, взаимодействуя с разупорядоченным каркасом

германиево-кислородных полиэдров, создает «дефект» в структуре стеклообразователя изменяя окружающий потенциальный рельеф. Увеличение числа дефектов приводит к уменьшению дистанции между катионными позициями, энергия активации, необходимая для переноса ионов лития между позициями, уменьшается.

В данной диссертационной работе впервые исследовались электрические свойства стекол состава $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ для $x=7, 11.5$ и 18 . Известно, что термически активированное увеличение $\sigma(T)$ при нагреве описывается выражением

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

где E_a – энергия активации процесса переноса заряда, k_B – постоянная Больцмана. Коэффициент пропорциональности A в (4.1) описывается выражением

$$A = nq^2\delta^2\nu/(zk_B), \quad (4.2)$$

где n – концентрация, q – заряд, δ – длина “прыжка” носителей, ν – частота решеточных колебаний, z – число ближайших доступных квазиустойчивых позиций.

Результаты измерения $\sigma(T)$ для образцов стекла $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ $x=7, 11.5, 18$ представлены на рис. 4.1, в соответствии с (4.1) в координатах Аррениуса. Наблюдается линейная зависимость удельной электропроводности от температуры в области $T > 500$ К. Значения энергии активации переноса заряда E_a и удельной электропроводности σ , определенные на основании выражения (4.1) приведены в табл. 4.1.

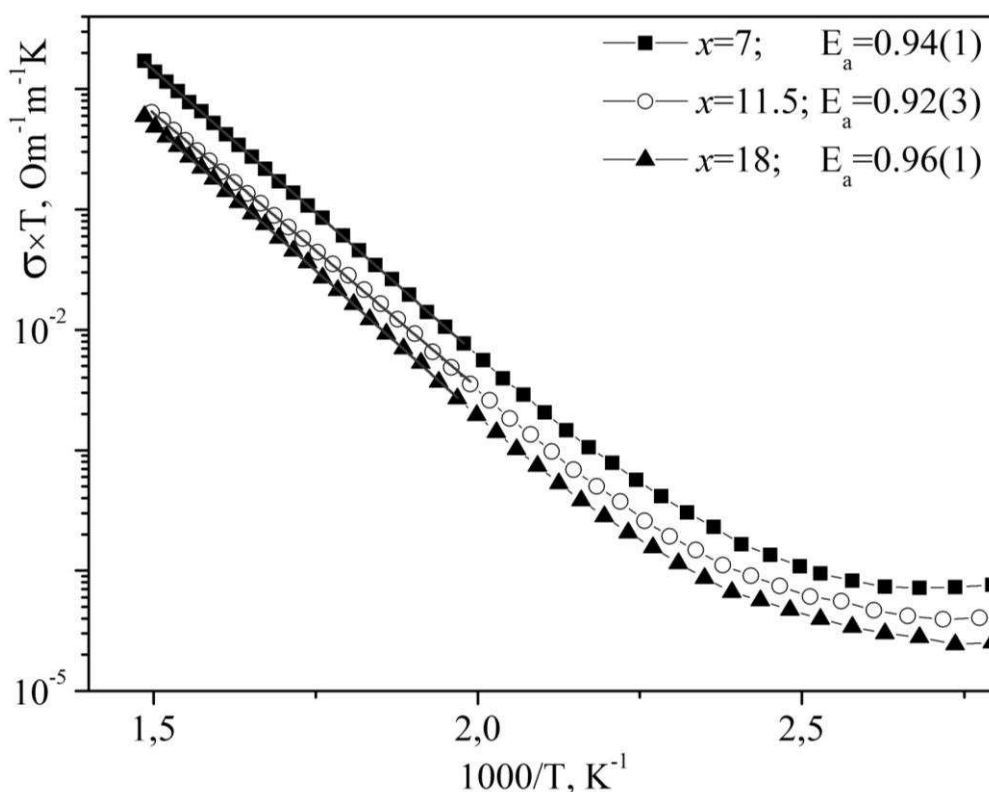


Рис. 4.1. Зависимости $\sigma(1/T)$ для стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, частота поля $f=1$ кГц [8]

Таблица. 4.1

Параметры E_a и σ (при $T=500$ К) для соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$

x	E_a , эВ	σ , $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$
$x=7$	0.94(1)	$1.1 \cdot 10^{-5}$
$x=11.5$	0.92(3)	$7 \cdot 10^{-6}$
$x=18$	0.96(1)	$3.5 \cdot 10^{-6}$

Наибольшее значение электропроводности зафиксировано для соединения с максимальной долей оксида лития ($x=7$), которому соответствует стехиометрический состав кристалла гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

На примере стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ $x=7, 11.5, 18$ показано, что электропроводность σ зависит от химического состава и заметно возрастает с повышением доли оксида лития в стехиометрии. Такая связь подтверждает заключение о доминирующем вкладе мобильных ионов Li^+ в процессы переноса заряда в стеклах литиевых германатов, сделанное в работе [81].

4.2. Температурное поведение электропроводности при кристаллизации аморфной фазы

В работах [30, 66, 67] отмечается, что σ может существенно изменяться в пределах одного химического состава, в зависимости от структурного упорядочения среды. Это связано, к примеру, с наличием каналов в кристаллической решетке, числом междоузельных вакантных позиций, а также концентрацией слабосвязанных мобильных ионов.

Зависимость $\sigma(1/T)$ для образцов стекла состава $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ $x=7, 11.5$ была измерена при различных режимах нагрева и охлаждения (рис. 4.2) в интервале температур, включающем аномалии, зарегистрированные методом ДСК (вставка рис. 4.2.а). Измерения проводились на одном и том же образце.

При нагревании исходного стекла зависимость электропроводности в координатах Аррениуса спрямляется вплоть до температуры T_g (зависимость 1 на рис. 4.2). Вблизи T_g наклон графика $\sigma(1/T)$ заметно увеличивается, начинается процесс расстеклования аморфной фазы (см. вставку на рис. 4.2.а). При нагреве до температур между T_1 и T_2 происходит переход в промежуточную нанокристаллическую фазу (см. Раздел 3) и наблюдается зависимость 2 (рис. 4.2), которая характеризуется большими значениями σ . На примере соединения $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ (рис. 4.2.б) показано, что данную метастабильную фазу с повышенными значениями удельной электропроводности можно стабилизировать путем охлаждения ниже T_{g0} . При нагревании образца до температур выше T_2 наблюдается скачкообразное и необратимое уменьшение электропроводности, поведение $\sigma(1/T)$ в процессе нагрева и охлаждения представлено зависимостью 3 на рис. 4.2. Резкое уменьшение σ отражает завершение процесса формирования микрокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, которые вплоть до температуры T_3 в образцах состава $x=11.5$ окружены аморфной фазой GeO_2 (см. раздел 3).

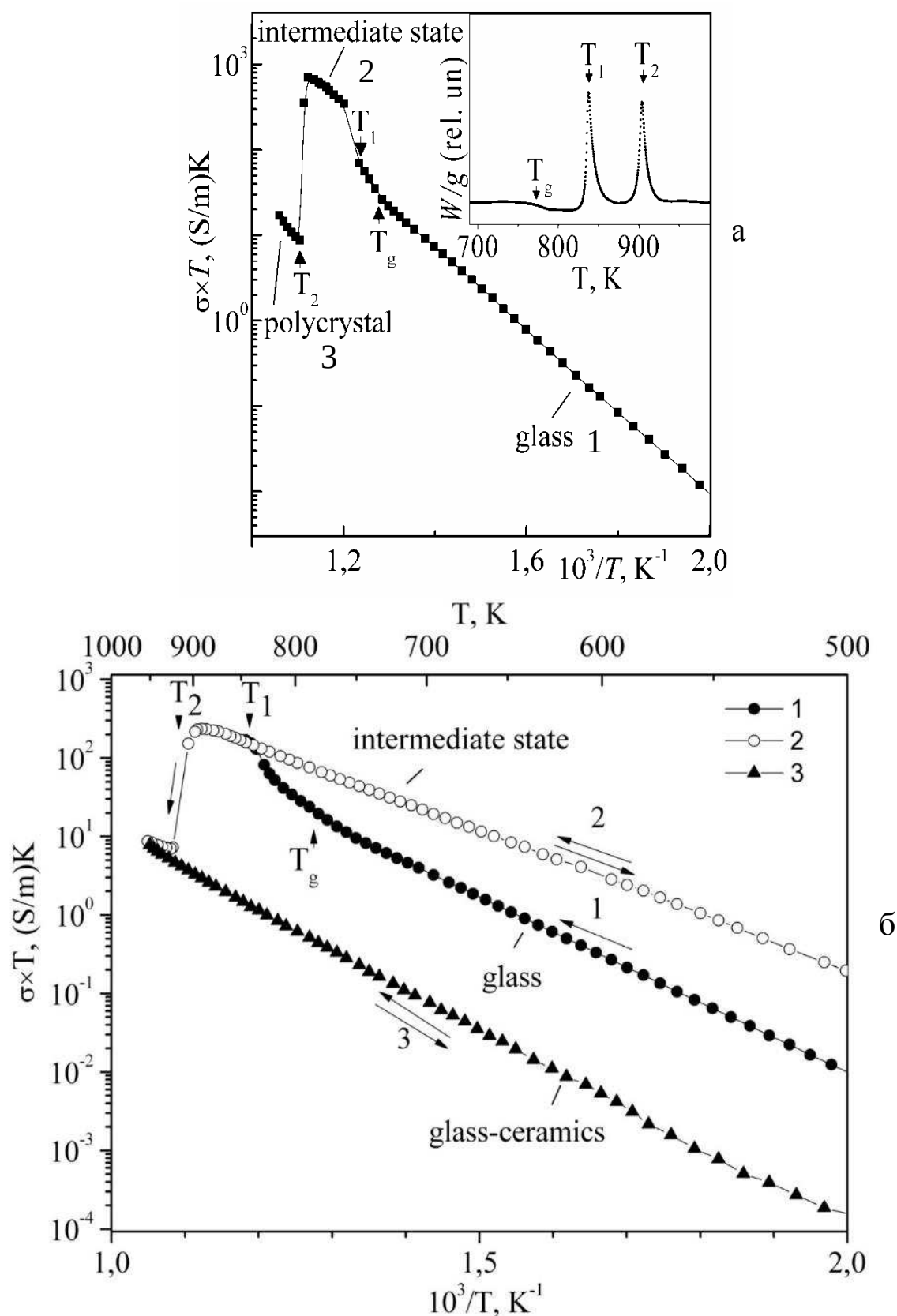


Рис. 4.2. Зависимости $\sigma(1/T)$, для соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ где $x=7$ (а), $x=11.5$ (б): 1 – стекло; 2 – промежуточное нанокристаллическое состояние; 3 – микрокристаллическое состояние

Из полученных данных видно, что для интервала температур от 500 К до T_g электропроводность промежуточного нанокристаллического состояния (зависимость 2 на рис. 4.2) на порядок превышает значения σ для стекла (зависимость 1) и на два порядка выше σ для стеклокерамических образцов, в которых произошла полная кристаллизация фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (зависимость 3, см. табл. 4.2).

Такое поведение удельной электропроводности для системы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ зафиксировано впервые. Заметим также, что энергия активации электропроводности для нанокристаллического состояния заметно ниже величин E_a для стекла и микрокристаллической стеклокерамики (см. табл. 4.2). По-видимому, упорядочение на расстояниях порядка длины "прыжка" носителей δ в стекле и микрокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ является подобным, и носители заряда движутся в схожем потенциальном рельефе. Учитывая результаты изучения электропроводности в монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [4-6], можно предполагать, что в стекле и микрокристаллической фазе основными носителями заряда являются ионы Li^+ , мигрирующие по пустотам структурного каркаса, составленного из Ge-O полиэдров. Перенос заряда в нанокристаллическом состоянии сопровождается преодолением потенциальных барьеров меньшей высоты, что говорит о заметном отличии структуры промежуточной фазы от строения стекла и стеклокерамики. Обоснованно допустить, что перенос заряда в этом случае также обеспечивается ионами Li^+ .

В работах, посвященных изучению электрических свойств кристаллов гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [26, 4-6, 111] подчеркивается, что в исследуемом интервале температур 500-800 К проводимость осуществляется междоузельными ионами лития, которые выступают в роли дефектов кристаллической структуры.

Таблица 4.2

Значения параметров выражения (4.1) полученные для линейных участков зависимостей $\sigma(1/T)$ (рис. 4.2, 4.3), и величины электропроводности исследованных образцов состава $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$

Образцы состава $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$	Энергия активации E_a , эВ		Коэффициент $A, \cdot 10^5$ ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$)·К		Электропроводность σ , $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ $T=500 \text{ К}$	
	x=7	x=11.5	x=7	x=11.5	x=7	x=11.5
Исходное стекло	0,90(1)	0.94	179.2	104.9	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Нанокристаллическая фаза: - нагрев выше $T_1=840 \text{ К}$ - выдержка при $T_{\text{ан}}=815 \text{ К}$ в течение: • 3 мин • 1 ч • 4 ч	0.72	0.79 0.67 0.67 0.68	10.6	29.2 11.0 12.1 7.9	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$ $3.5 \cdot 10^{-4}$ $4.5 \cdot 10^{-4}$ $2.0 \cdot 10^{-4}$
Микрокристаллическая фаза: - нагревом выше $T_2=915 \text{ К}$ - выдержкой при $T_{\text{ан}}=815 \text{ К}$ в течение 14 ч	0.94	1.03 0.97	1.3	6.1 2.3	$5.9 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$ $2.2 \cdot 10^{-7}$

Данная позиция основана как на исследованиях анизотропии свойств кристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [4], так и на изучении электрических свойств «чистых» и легированных Сг и Мп кристаллов гептагерманата лития [52]. Учитывая данные Рамановской спектроскопии [99, 100], которые говорят об отличии структур кристалла и аморфной фазы лишь в дальнем порядке, логично предположить, что удельная электропроводность стекол, нанокристаллической и микрокристаллической фазы также находится в области несобственной (или примесной) проводимости. Это означает [53], что повышение зна-

чений σ при нагреве определяется повышением подвижности μ слабосвязанных ионов Li^+ , концентрация носителей заряда n не изменяется.

Коэффициент пропорциональности A в (4.2), который рассчитан исходя из экспериментальных данных (рис. 4.2, 4.3) и приведен в Таблице 4.2, зависит от таких величин как концентрация n , заряд q , расстояние между доступными квазиравновесными позициями δ , числа ближайших позиций z , «попыточной» частоты ν . Считая, что q не изменяется, а δ , z и ν изменяются незначительно (в пределах одного порядка) в ходе кристаллизации стекла, можно грубо оценить, как изменяется концентрация носителей заряда n при переходе из одного фазового состояния в другое, а также сравнить с известными данными по монокристаллам $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [26]. Значения коэффициента A показывают, что наибольшее число слабо связанных ионов лития фиксируется в стеклах, на порядок меньше в промежуточном состоянии и еще на порядок меньше в микрокристаллической фазе (см. табл. 4.2). Основываясь на том, что концентрация носителей заряда в процессе нагрева не изменяется, рассчитаны оценочные значения n , для различных фазовых состояний системы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ (см. табл.4.3).

Таблица 4.3

Оценочные значения концентрации Li^+ (n) в зависимости от фазового состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$

Фазовое состояние	n , см^{-3}
Аморфное	10^{21}
Нанокристаллическое	10^{20}
Микрокристаллическое	10^{19}
Монокристалл*	10^{18}

* Значение взято из [26]

Учитывая, что величина подгоночного параметра A существенно меняется при небольших изменениях в активационной энергии E_a , полученный результат легко объяснить, рассматривая структуру образцов в ходе расстек-

лования. Потенциальный рельеф в стекле наиболее сглажен, присутствует максимальное число слабосвязанных ионов лития. В процессе нагрева происходит кристаллизация образцов соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, что связано с образованием зародышей кристаллической фазы и, следовательно, образованием более глубоких потенциальных ям для носителей заряда. В чистых монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ число междоузельных ионов лития наименьшее, поскольку их основная часть сильно связана с германиево-кислородными полимерами.

На примере состава $x=11.5$ показано, что кристаллизация фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в стеклах $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ может быть осуществлена как нагревом выше определенных температур, так и путем изотермической выдержки в интервале между T_g и T_1 . Поскольку достижение T_g приводит к размягчению стекла, а пик при T_1 указывает на рост объема зародышей упорядоченной фазы, можно полагать, что точка максимального роста числа зародышей находится между T_g и T_1 [1]. В таком случае, подбором температуры и времени выдержки в интервале между T_g и T_1 возможно контролировать долю упорядоченной фазы в образце и средний размер зародышей. Так, в [102] показана возможность кристаллизации фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в стеклах $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ путем изотермической выдержки при температурах несколько ниже T_1 .

Учитывая результаты авторов [102], нами была получена серия образцов, кристаллизация которых проведена изотермически. Образцы исходного стекла выдерживались в течение времени $t=3$ мин, 1, 4 и 14 ч при температуре $T_{\text{ан}}=815$ К (см. п. 2.1), которая на 25 К ниже точки T_1 первого экзотермического максимума на кривой ДСК (вставка на рис. 4.3). Затем образцы охлаждались до 300 К, после чего измерялись значения $\sigma(1/T)$ в процессе нагрева до температур, не превышающих T_{g0} . Можно полагать, что при измерении $\sigma(1/T)$ в указанном интервале температур состояние образцов остается неизменным. Полученные результаты изображены на рис. 4.3.

Хорошо видно, что выдержка при $T_{\text{ан}}$ на протяжении $t=3$ мин, 1 ч и 4 ч переводит образцы в промежуточное состояние, для которого наблюдается

заметное увеличение σ по сравнению с исходным стеклом. По величине и характеру поведения зависимость электропроводности этих образцов от температуры подобна аналогичной зависимости для образцов в промежуточном нанокристаллическом состоянии (зависимости 2 на рис. 4.2), полученных после нагрева исходного стекла выше T_1 . Увеличение времени выдержки до 14 ч позволяет получить образцы, электропроводность которых понижается на два-три порядка по сравнению с промежуточным состоянием (рис. 4.3). Для образцов, кристаллизация которых осуществлялась изотермически, длительной выдержкой при T_{an} (рис. 4.3) в течении 14 ч и нагревом выше температуры T_2 , получены близкие значения электропроводности. Значения параметров в уравнении (4.1), полученные при описании линейных участков зависимостей $\sigma(1/T)$ на рис. 4.3 также представлены в табл. 4.2.

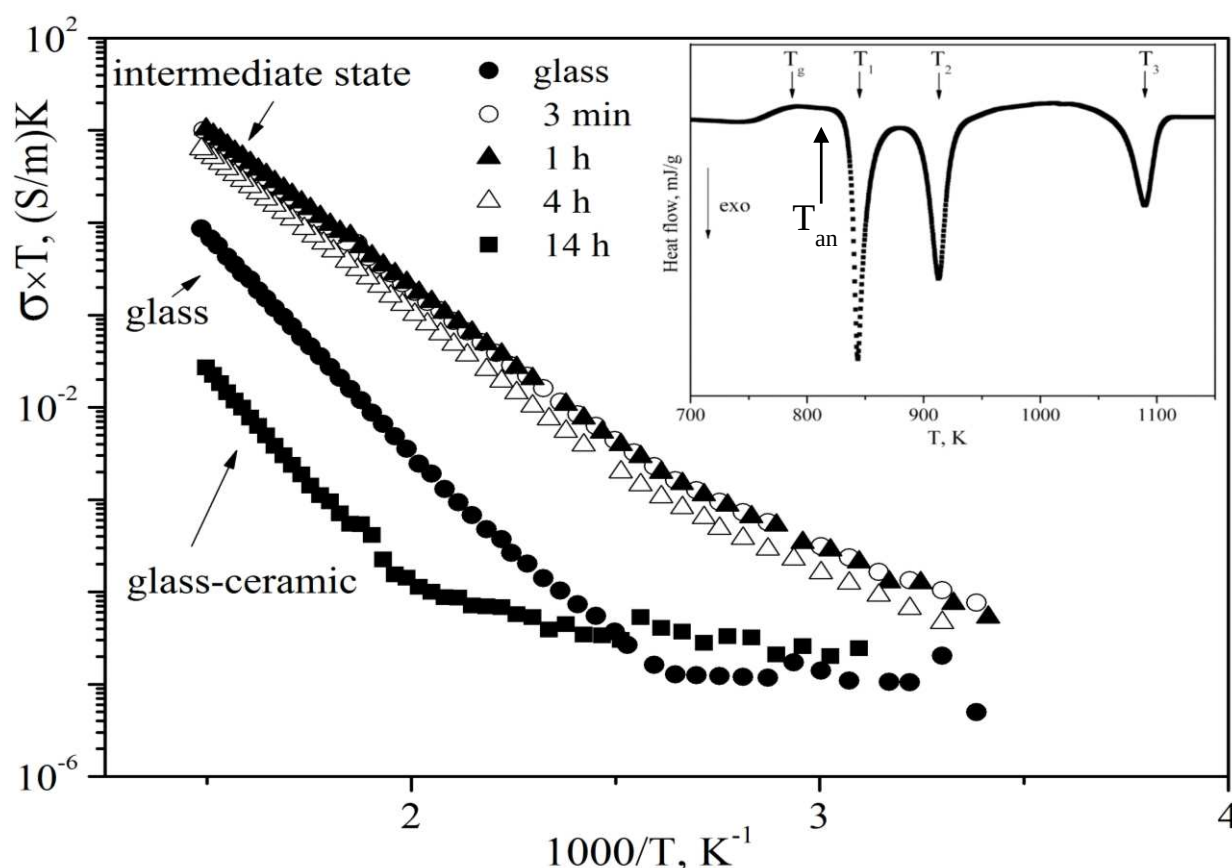


Рис. 4.3. Зависимости $\sigma(1/T)$, для образцов состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, $T_{an}=815$ K, $f=1$ кГц [15]

Очевидно, что оба способа термообработки, – нагрев и изотермическая выдержка, позволяют получить образцы в промежуточном нанокристаллическом состоянии с близкими значениями электропроводности.

4.3. Промежуточное состояние с повышенной электропроводностью

В настоящее время наиболее часто применимым методом повышения электропроводности литий-ионных проводников является принцип химического усложнения – легирования или модифицирования исходной матрицы за счет введения примесных компонентов, которые изменяют концентрацию точечных дефектов и влияют тем самым на величину σ ионных проводников [66]. Повышение проводимости в беспримесных двухфазных неоднородных системах за счет формирования высокопроводящей фазы, пространственного распределения зародышей или усиления роли поверхности обсуждаются в литературе (см. п. 1.4) и, по-видимому, реализуются в разных системах с ионной проводимостью [82-88]. Высокая σ стеклокерамических материалов впервые обнаружена и описана относительно недавно в системах $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Mo}, \text{P}, \text{B}$) [82], и позднее в ряде литийсодержащих материалов $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [82-90].

Обсудим возможные причины повышения электропроводности образцов в промежуточном состоянии. Так как наблюдаемое увеличение σ имеет место для образцов одного химического состава, то причины повышения электропроводности нужно искать в их структурных особенностях. Одно из объяснений повышения σ в промежуточном состоянии может быть связано с присутствием областей со структурой $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x=4$), которые образуются при постадийной кристаллизации стекла $\text{Li}_2\text{O-xGeO}_2$ (см. Раздел 3). Как упоминалось ранее, экстремум на кривой ДСК при T_1 связывают с возникновением упорядоченных областей, близких по структуре к тетрагермананту лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x=4$) [4]. Исходя из состава исследуемых соединений, это озна-

чает, что в матрице аморфной фазы GeO_2 формируются кластеры, обогащенные по литию в сравнении со стехиометрией $x=7$ гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Отметим, что на данный момент нам неизвестны работы по изучению проводимости в кристаллах тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Однако, согласно результатам работы [112] проводимость в поликристаллических образцах ряда литиево-германиевых оксидов определяется каркасной структурой бесконечных цепочек, состоящих из Ge-O полиэдров, и возрастает при увеличении доли Li_2O . Это заключение также подтверждается результатами изучения проводимости в стеклах $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ в [8, 81]. На основании упомянутых данных можно предположить, что электропроводность областей со структурой $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ должна быть несколько выше, чем зародышей фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Вместе с тем, отдельно необходимо рассмотреть процессы кристаллизации метастабильной фазы тетрагерманата лития. Утверждение авторов [99, 100] о том, что промежуточное состояние при кристаллизации $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ представляет собой только упорядоченные области $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, разделенные аморфной фазой GeO_2 , видимо, не может быть отнесено к образцам, полученным при помощи разных режимов термообработки. Действительно, как показано в [102], кинетика кристаллизации при изотермической выдержке существенно зависит от температуры $T_{\text{ан}}$, которая выбирается между T_g и T_1 . Авторами [102] рассмотрена кристаллизация системы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ для $x=11.5$, путем изотермической выдержки при температуре $T_{\text{ан}}=808$ К методами рентгеновского рассеяния (РФА) и малоуглового рентгеновского рассеяния (РМУ). Показано, что за 17 часов стекло состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ полностью переходит в стеклокерамическое состояние, содержащее аморфную фазу стекла состава GeO_2 и кристаллиты $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ со средним размером упорядоченных областей 220 нм. Зародышей фазы со структурой тетрагерманата лития и, соответственно, крупных кристаллитов со структурой $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в ходе нагрева стекла авторы [102] не обнаружили. Однако при более низких температурах отжига происходит формирование долгоживущих областей метаста-

бильной фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (см. [99, 100]). Как обсуждается в [100] и цитируемой там работе [101], при таком режиме прозрачное вначале исходное стекло с увеличением времени выдержки начинает опалесцировать, а затем снова становится прозрачным. Такое поведение отражает немонокотное изменение среднего размера зародышей промежуточной фазы [102]. При более высоких $T_{\text{ан}}$ увеличение времени выдержки приводит к значительному росту объема фазы гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [11, 102].

Метастабильная фаза $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, регистрируемая по наиболее интенсивному брэгговскому рефлексу $2\theta=19.1^\circ$, в промежуточном состоянии присутствует в небольшом количестве и исчезает после полной кристаллизации $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Представленные в данной диссертационной работе, условия изотермической выдержки состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ соответствуют именно этой ситуации. С увеличением времени выдержки образцы последовательно мутнеют и для $t=14$ ч становятся полностью непрозрачными и приобретают белый цвет. Потеря прозрачности образцов имеет место, очевидно, в результате роста объема зародышей кристаллической фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ с размерами, сопоставимыми с длиной волны в оптическом диапазоне. Стоит добавить, что переход от системы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ где $x=7$ к $x=11.5$ существенно не повлиял на значения удельной электропроводности в промежуточном состоянии, хотя согласно данным РФА (см. п. 3.2) объем фазы тетрагерманата лития в образцах $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ значительно меньше.

В заключении отметим, что оба соединения $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ обладают подобным структурным мотивом, что делает возможным преобразование неравновесных областей $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в термодинамически устойчивые зародыши $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ при нагреве выше T_2 . Имеющиеся данные позволяют считать, что кристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ обладают близкой по величине электропроводностью. Кроме того, оценки, сделанные на основании данных РФА, показали, что зародыши фаз $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ занимают сопоставимые относительные объемы. Поэтому нет достаточных оснований приписы-

вать увеличение σ в промежуточной нанокристаллической фазе наличие упорядоченных областей со структурой тетрагерманата лития.

Другое объяснение увеличения удельной электропроводности в частично-кристаллизовавшихся материалах дает перколяционная модель [2, 3, 66]. В рамках данной гипотезы, которая вероятно реализуется в некоторых системах [85], предполагается образование непрерывной пространственной конструкции, которая состоит из зародышей высокопроводящей фазы и пронизывает весь объем образца. Однако на микроскопических снимках, сделанных методом АСМ (см. п. 3.3) выстраивания каких-либо связанных цепочек или конструкций не зафиксировано.

Известно [53], что объемная проводимость упорядоченных сред существенно отличается от σ границы раздела фаз вследствие повышенного содержания дефектов вблизи поверхности. Данные работ [11, 95, 102], а также условия термической обработки (см. п. 3.3), позволяют считать, что промежуточное состояние характеризуется наличием большого числа зародышей упорядоченной фазы малого размера. Если средний размер таких зародышей оказывается порядка или менее характерной толщины приповерхностного слоя, то свойства подобных мелкодисперсных систем будут определяться поверхностными явлениями и демонстрировать размерный эффект. Одновременно, исследование электрических свойств и анализ полученных в результате параметров, собранных в таблице 4.2 также показывает тенденцию к проводимости по границе зерен. Очевидно, что граничные области между кристаллитами сильно искажены по сравнению с обычной кристаллической структурой [53]. Значительно возрастает на поверхности и число вакансий, что способствует ионной проводимости по литию (см. п. 1.4). Таким образом, энергия активации, необходимая для перемещения ионов в области границ зерен меньше энергии активации, необходимой для перемещения ионов и вакансий внутри зерен кристалла. Кроме того, на границе зерен расположено меньшее число ионов, и соответственно коэффициент A , по сравнению со стеклом, должен уменьшиться, что мы и наблюдаем для образцов в промежу-

точном состоянии. Таким образом, в качестве причины увеличения σ предполагается наличие большого числа упорядоченных областей нанометрового размера, и, следовательно, усиление роли поверхности в процессах переноса заряда.

Для подтверждения высказанных предположений, определения механизма переноса заряда, получения информации о динамике ионов лития необходимо привлечение дополнительных методов исследования, таких как спектроскопия комплексного импеданса и ЯМР. Данному вопросу посвящен 5 раздел диссертационной работы.

Выводы к разделу 4

1. Впервые исследованы электрические свойства стекол составов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ где $x=7, 11.5$ и 18 . Установлено, что электропроводность стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ увеличивается с возрастанием доли оксида лития.

2. Нагрев и изотермическая обработка стекол позволяют получить соединения $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5$) в промежуточном нанокристаллическом состоянии, электропроводность которого на один-два порядка выше, чем для стекла и на два-три порядка превышает электропроводность микрокристаллической фазы.

3. Показана возможность стабилизации промежуточного состояние с повышенной электропроводностью путем охлаждения ниже температуры расстеклования T_{g0} .

4. Установлено, что концентрация основных носителей заряда в процессе кристаллизации падает.

5. Показано, что увеличение удельной электропроводности в промежуточном состоянии связано с нанометровым размером упорядоченных областей и усилением роли поверхности в процессах переноса заряда.

РАЗДЕЛ 5

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-xGeO}_2$

5.1. Комплексный импеданс стекол, промежуточной фазы, стеклокерамики и поликристаллов $\text{Li}_2\text{O-xGeO}_2$

Спектроскопия комплексного импеданса позволяет выделить вклады различных электрических процессов в исследуемом материале путем измерения полного сопротивления и угла сдвига фаз между током и напряжением при условии достаточно широкого частотного интервала. Представление данных спектроскопии импеданса на комплексной плоскости (ρ' - ρ'') дает возможность разделить процессы проводимости и эффекты накопления носителей заряда на границах неоднородностей [66, 113-115].

Полное комплексное сопротивление (импеданс) Z^* образца определяется в соответствии с обобщенным законом Ома

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*}, \quad (5.1)$$

где U^* – переменное напряжение, которое прикладывается к образцу

$$U^* = U_0 \exp(i\omega t), \quad (5.2)$$

I^* – электрический ток, протекающий через образец. Фаза тока относительно напряжения может быть сдвинута на угол φ

$$I^* = I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]. \quad (5.3)$$

Сопоставив выражения (5.1)-(5.3) получаем

$$Z^* = \frac{U_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]} = \frac{U_0}{I_0} \exp(-i\varphi) = Z \cos \varphi - iZ \sin \varphi = Z' - iZ''. \quad (5.4)$$

Здесь Z' , Z'' – активная и реактивная составляющие импеданса. Переходя к удельным величинам, можно записать

$$\rho^* = \frac{S}{d} Z^* = \rho' - i\rho'', \quad (5.5)$$

где S – площадь электродов, нанесенных на главные плоскости образца, d – толщина исследуемого образца, который готовится в виде плоскопараллельного конденсатора. Годографом импеданса или спектром называют данные измерения полного сопротивления представленные в виде зависимости $\rho^*(\omega)$, по оси абсцисс откладывают реальную часть ρ' , по оси ординат мнимую ρ'' . Эти координаты также носят название «координаты Найквиста» [66].

Полученные экспериментальные данные могут быть представлены и через другие величины, такие как адмиттанс $Y^*=1/Z^*$, тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta=-Z''/Z'$, модуль отклика $M^*=i\omega C_0 Z^*$ [66]. В этом разделе рассматриваются годографы построенные в комплексной плоскости (ρ' - ρ''), которые несут информацию о процессах переноса заряда и поляризации.

Анализ полученных спектров комплексного импеданса проводится на основании метода эквивалентных схем замещения путем сравнения расчетных годографов с экспериментальными. При построении расчетных годографов используются простейшие электрические цепочки, которым сопоставляется тот или иной физический процесс в реальной системе.

Ниже представлены простейшие эквивалентные схемы замещения.

Для последовательного соединения сопротивления R и емкости C импеданс (см. схема на рис 5.1) записывается в виде

$$\rho^* = \frac{S}{d} \left(R - \frac{i}{\omega C} \right); \rho' = \frac{S}{d} R; \rho'' = \frac{S}{d} \frac{1}{\omega C}. \quad (5.6)$$

Годограф такого импеданса представляет прямую линию (рис 5.1.а).

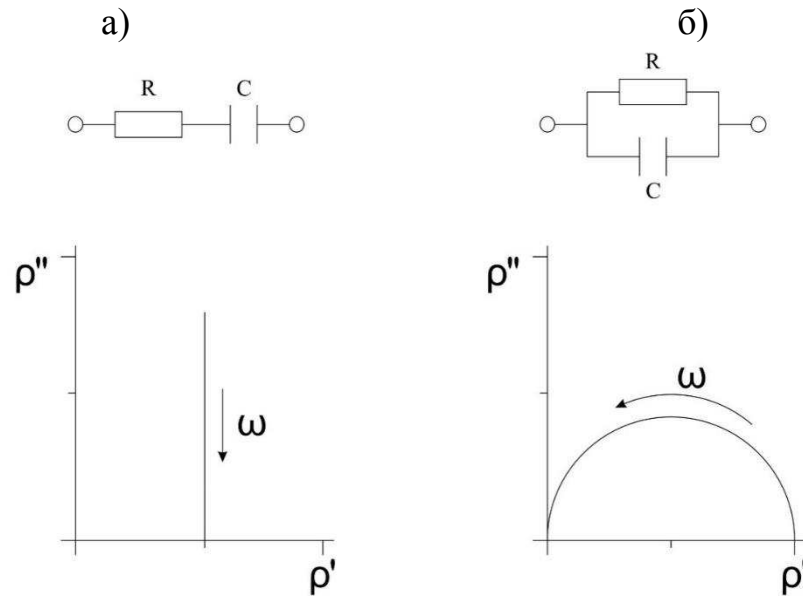


Рис. 5.1. Диаграммы в комплексных плоскостях (ρ' – ρ'') для а) последовательной и б) параллельной RC-цепочек

Проведем аналогию между процессами зарядки-разрядки в последовательной RC-цепочке и поляризационными явлениями в диэлектрике. В пределах низких частот ($\omega\tau \ll 1$, $\tau=RC$) за полпериода внешнего напряжения конденсатор успевает зарядиться полностью. Заряд на обкладках и емкость цепочки максимальны. С точки зрения микроскопических процессов в диэлектрике смещающиеся частицы за полпериода успевают достичь положения локализации. Носители заряда находятся в движении лишь малую часть периода. Следовательно, вклад в проводимость σ незначителен. При повышении частоты, конденсатор не успевает зарядиться полностью. В микроскопической модели смещающиеся частицы начинают отставать от внешнего поля. Поскольку большую часть периода они находятся в движении, вклад в проводимость σ' растет.

При соблюдении условия $\omega\tau=1$ в последовательной RC-цепочке падение напряжения на резисторе и на емкости равны друг другу. В этом случае смещающиеся частицы постоянно находятся в движении без фиксации положения, причем движутся с максимальной амплитудой.

При дальнейшем повышении частоты ω конденсатор не успевает зарядиться за полпериода и заряд на обкладках уменьшается. Соответственно, амплитуда смещения частиц, движущихся без фиксации положения, уменьшается. В пределе, когда $\omega\tau \gg 1$, происходит насыщение электропроводности $\sigma'(\omega) \rightarrow \text{const}$.

В случае параллельной RC-цепочки (схема представлена на рис 5.1.б) ток в цепи записывается в виде

$$I = I_R + I_C = \frac{U}{R} + \frac{dq_C}{dt} = G^* \times U, \quad (5.7)$$

где комплексная электропроводность задается выражением

$$G^* = \frac{1}{R} + i\omega C. \quad (5.8)$$

Учитывая, что $\sigma^* = (d/S) \times G^* = (\rho^*)^{-1}$, получаем

$$\rho^* = \left(\frac{S}{d}\right) \frac{R}{1+i\omega\tau}, \quad (5.9)$$

где $\tau = RC$.

Из 5.9 видно, что комплексный импеданс параллельной RC-цепочки имеет частотную зависимость дебаевского типа, которая графически дает диаграммы в виде полуокружностей на комплексной плоскости ($\rho' - \rho''$). Данной схемой (рис 5.1.б) может описываться реальный диэлектрик с утечкой, или «дефектный кристалл», где помимо токов смещения, становятся существенными токи проводимости. Аналогия процессов в параллельной RC-цепочке и электрических явлений означает, что в пределе низких частот ($\omega\tau \ll 1$) ток практически полностью определяется активной составляющей, реактивная составляющая тока мала. В микроскопической модели это соответствует смещению носителей заряда на большие расстояния, что обуславливает основной вклад в проводимость, тогда как поляризационные эффекты

незначительны. С ростом частоты уменьшается активная и возрастает реактивная составляющая проводимости. При $\omega\tau=1$ эти величины равны друг другу. При дальнейшем возрастании ω в результате уменьшения емкостного импеданса, реактивная составляющая тока становится доминирующей.

Главной проблемой моделирования процессов переноса заряда в ТЭЛ является выбор эквивалентной схемы замещения, поскольку одному годографу можно сопоставить несколько различных эквивалентных схем. Однако, с учетом дополнительной информации об особенностях исследуемых материалов, их структуре и свойствах, выбор адекватной эквивалентной схемы практически однозначен.

Процессы объемно-зарядовой поляризации в монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ исследованы в [5]. Проведено измерение спектров комплексного импеданса $\rho^*(\omega)$ в интервале частот 10^1 - 10^5 Гц, при направлении внешнего поля $\mathbf{E}$ параллельно оси $\mathbf{a}$, вдоль которой ориентированы структурные каналы, содержащие ионы Li^+ [43]. Исследования проведены для температур $T > 500$ К, при которых доминирует ионная проводимость по литию [4, 116].

Результаты исследований представлены в виде диаграмм на комплексной плоскости (ρ' - ρ'') (рис 5.2). Общий вид годографов свидетельствует о наличии двух основных процессов, одному из которых соответствует полукруг, а другому – луч в низкочастотной области. Учитывая, что перенос заряда и объемно-зарядовая поляризация обеспечиваются одним типом носителей (междоузельными ионами лития), луч свидетельствует о накоплении объемного заряда в приэлектродных областях.

Для описания спектров комплексного импеданса, авторами [5] использовалась эквивалентная схема, представленная на рис 5.3.

Удельный импеданс схемы, представленной на рис. 5.3. записывается в обычном виде $\rho^* = \left(\frac{s}{d}\right) \times [(B^{-1}(i\omega)^n + i\omega C)^{-1} + (i\omega C_{sc})^{-1}]^{-1}$.

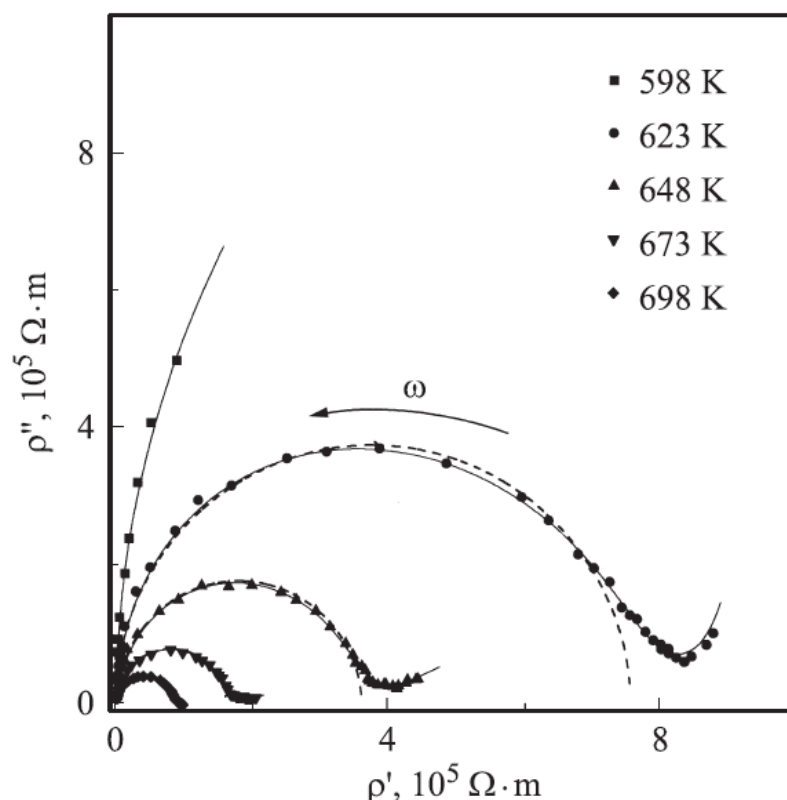


Рис. 5.2. Диаграммы (ρ' - ρ''), для монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Символы соответствуют экспериментальным данным, пунктир – расчет для эквивалентной схемы, соответствующей одной параллельной RC-цепочке (см. рис. 5.1). Сплошные линии рассчитаны для эквивалентной схемы, приведенной на рис 5.3 (см. ниже) [5]

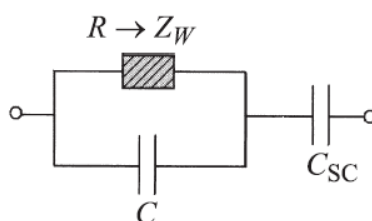


Рис. 5.3. Эквивалентная схема замещения для монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [5]

На основании полученных данных авторами [5] определен параметр $\tau_h = RC$. При прыжковом механизме переноса заряда $\tau_h = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ можно трактовать как время локализации носителей заряда в квазиустойчивом положении при условии мгновенного переброса. На рис 5.4 показана зависимость $\tau_h(1/T)$ в координатах Аррениуса.

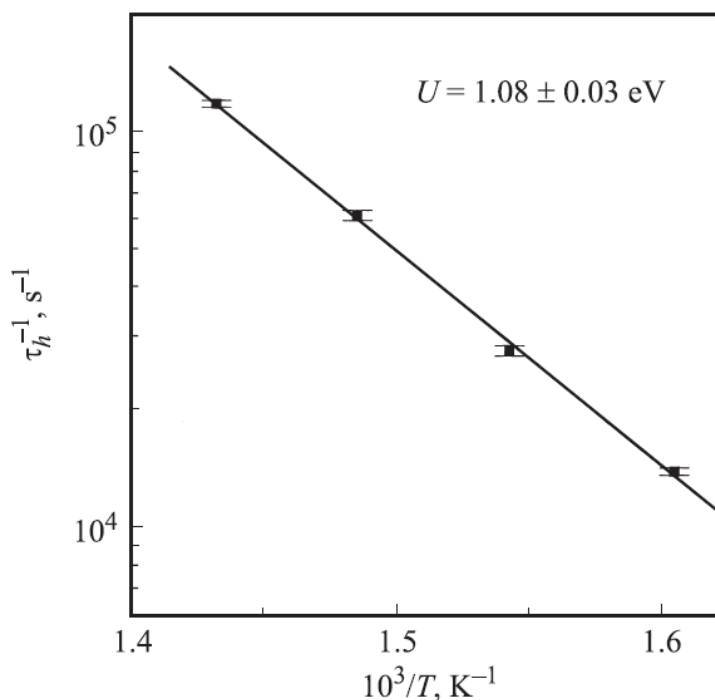


Рис. 5.4. Зависимость скорости прыжковой проводимости $\tau_h^{-1}(1/T)$ для монокристаллов гептагерманата лития [5]

В работе [5] дана оценка предэкспоненциального множителя $\tau_0 = (3 \pm 1) 10^{-13}$ с, который согласуется с обратной решеточной частотой $(5 \pm 2) 10^{-13}$ с, определенной в [111] при изучении переориентации центров $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$ в монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ методом ЭПР. По наклону зависимости на рис. 5.4 определена энергия активации переноса заряда $E_a = 1.08 \pm 0.03$ эВ, которая близка к величине ($E_a = 1.04$ эВ), полученной в [4, 116] при независимых измерениях температурного поведения $\sigma(T)$ в монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Сделан вывод [5], что полуокружность на диаграммах (рис 5.2) соответствуют процессам переноса заряда междоузельными ионами Li^+ . Лучи в низкочастотной части годографа можно приписать объемно-зарядовой поляризации и диффузионному току, который при наличии блокирующих электродов приводит к уменьшению σ со временем.

Спектры импеданса стекол, образцов в промежуточной и микрокристаллической фазах соединений $\text{Li}_2\text{O-xGeO}_2$ предполагаются более сложными, по сравнению с годографами монокристаллов гептагерманата лития из-за наличия многофазности (см. Раздел 3). Известно, что спектры $\rho^*(\omega)$ для гете-

рогенных материалов зависят от электропроводности и пространственного распределения фаз [66, 113, 114]. Если имеется несколько фаз $i=1, \dots, m$, которые обладают проводящими свойствами и образуют непрерывные кластеры во всех направлениях, то эквивалентная схема может быть представлена в виде параллельного соединения соответствующего числа параллельных цепочек $R_i C_i$. Годограф такой системы представляет собой одну полуокружность, расчетные параметры которой отражают характеристики имеющихся

фаз $R^{-1} = \sum_i (R_i)^{-1}$ и $C = \sum_i C_i$. Для исследуемых гетерогенных состояний $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ предполагается другая морфология, когда изолированные упорядоченные области либо кристаллиты разделены матрицей стекла. Как правило, на годографах подобных систем, поликристаллов, многофазных твердых тел наблюдается более одной полуокружности. Моделируют такие годографы двумя или несколькими последовательно соединенными параллельными RC цепочками, каждая из которых соответствует определенному процессу, например, переносу заряда в зернах и межзеренном пространстве [66, 113, 114].

Изучение разупорядоченных соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ методом комплексного импеданса является важной составляющей в понимании природы ионной проводимости и процессов поляризации. Данные, полученные методом спектроскопии комплексного импеданса, позволяют, среди прочего, разделить вклады неоднородных фаз в удельную электропроводность, что особо актуально в случае гетерогенных систем. Спектры комплексного импеданса $\rho^*(\omega) = (\sigma^*(\omega))^{-1}$ измерялись мостовым методом в частотном диапазоне 10^1 - 10^5 Гц и температурном интервале 600-675 К. Для изучения $\rho^*(\omega)$ образцы составов $x=7, 11.5$ были приготовлены в трех фазовых состояниях путем быстрого охлаждения расплава (стекло), а также нагревом стекла до определенных температур в интервале между T_1 и T_2 (промежуточное нанокристаллическое состояние) и выше T_2 (микрорекристаллическая фаза). Процедура термической обработки и подготовки образцов описана в п. 2.1.

Температурный интервал измерений 600-675 К был ограничен по следующим причинам. Во-первых, установлено [4, 5, 11, 116], что при $T > 500$ К проводимость монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, а также стекол на основе гептагерманата лития определяется ионным переносом по Li. Верхний предел указанного интервала выбирался ниже температуры кристаллизации при бесконечно медленном нагреве T_{g0} , определенной в п. 3.1.3.

5.1.1. Состав $x=7$. Результаты измерения импеданса представлены в виде диаграмм на комплексной плоскости (ρ' - ρ''). Отметим, что для гетерогенных образцов в промежуточном и микрокристаллическом состояниях действительная ρ' и мнимая ρ'' части удельного импеданса представляют собой эффективные величины, усредненные по объему упорядоченных областей и межзеренного пространства. Подчеркнем также, что микрокристаллическая фаза для состава $x=7$ представляет собой поликристалл $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Годографы для аморфной и микрокристаллической фаз составов $x=7$ представляют собой дугу одной полуокружности (рис. 5.5), центр которой смещен вниз относительно оси абсцисс ρ' . Указанные диаграммы описаны импедансом одной параллельной RC-цепочки на основании метода эквивалентных схем замещения (вставка рис. 5.5.б).

Наличие одной полуокружности на годографах представляется естественным для стекла $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ и поликристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (рис. 5.5), где однородное аморфное и кристаллическое состояние соответственно подтверждено методом РФА [11]. На спектрах наблюдается смещение центров дуг вниз относительно оси ρ' , которое характерно для гетерогенных систем и объясняется разбросом времен релаксации $\tau=RC$. Описывается данный эффект заменой в RC цепочках емкостей C на обобщенные емкости $C_n^* = B \cdot (i\omega)^{n-1}$, где ω – циклическая частота внешнего поля, $0 \leq n \leq 1$. Импеданс отдельной RC_n^* цепочки рассчитывался с помощью выражения

$$\rho^*(\omega) = (S/d) \cdot \left(R^{-1} + B(i\omega)^n \right)^{-1}. \quad (5.10)$$

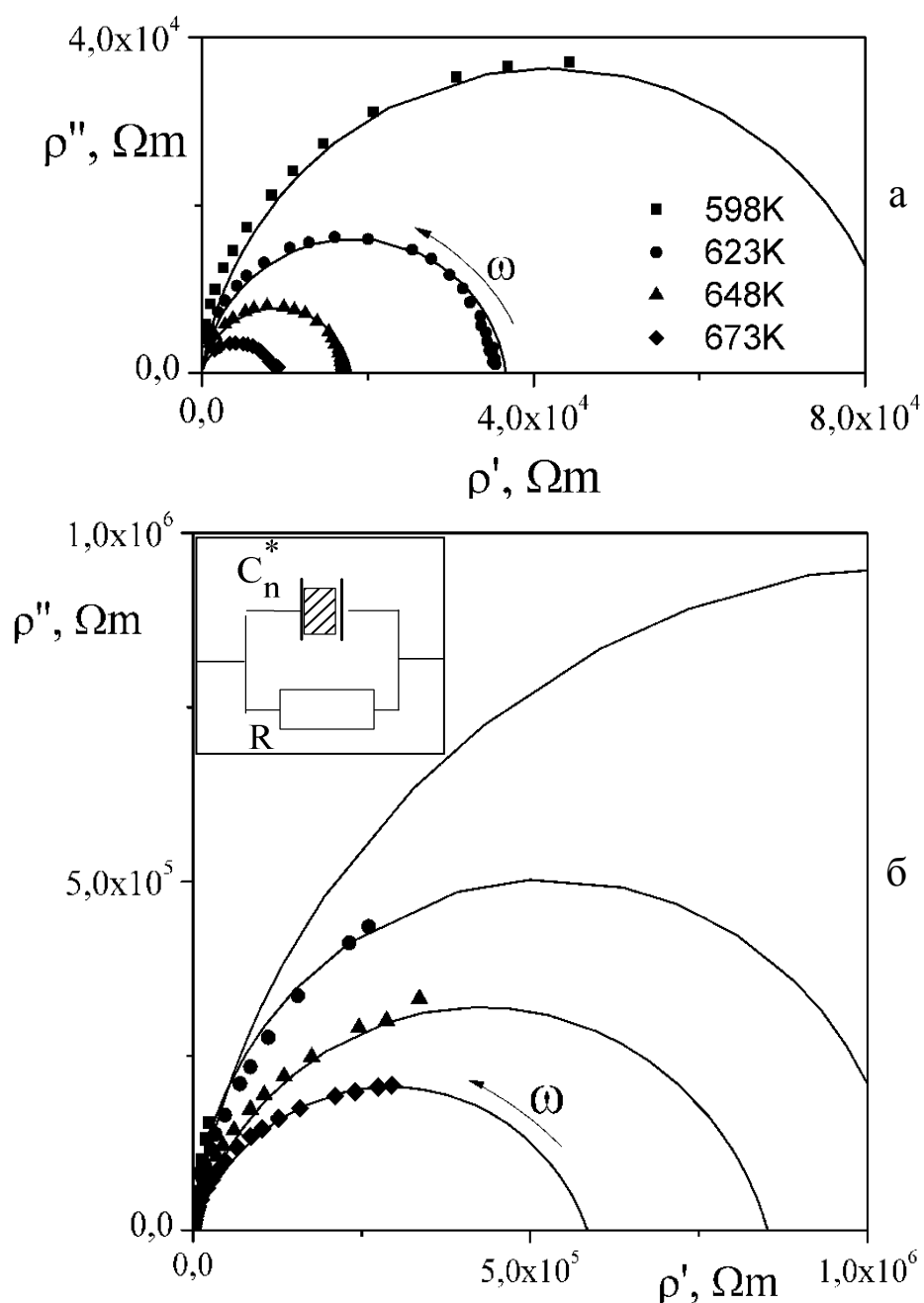


Рис. 5.5. Спектры импеданса $\rho^*(\omega)$ соединения $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$: а – стекло, б – поликристалл. Точками изображены экспериментальные данные, сплошными линиями – результаты расчета, полученные с использованием эквивалентной схемы, приведенной на вставке

Интересные данные получены при измерении спектров $\rho^*(\omega)$ для промежуточного нанокристаллического состояния (рис. 5.6). Экспериментальные годографы содержат две дуги и описываются эквивалентной схемой, со-

стоящей из двух соединенных последовательно параллельных RC цепочек (вставка на рис. 5.6)

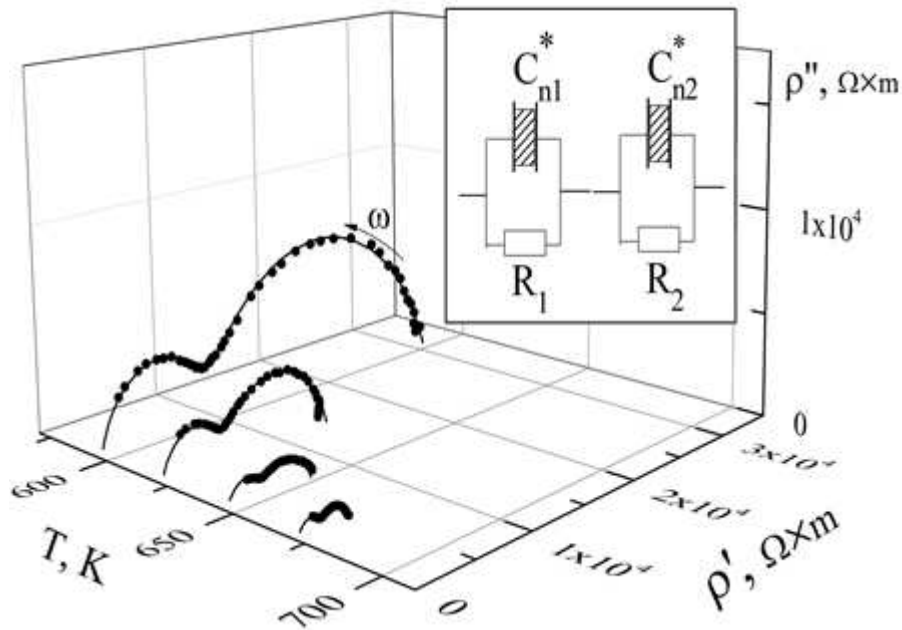


Рис. 5.6. Спектры импеданса $\rho^*(\omega)$ соединения $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ в промежуточной фазе [18]

При описании годографа из двух дуг (рис. 5.6) импеданс эквивалентной схемы (вставка на рис. 5.6) принимался в виде $\rho^*(\omega) = \rho_1^*(\omega) + \rho_2^*(\omega)$

$$\rho^*(\omega) = (S/d) \cdot \left[\left(R_1^{-1} + B(i\omega)^{n_1} \right)^{-1} + \left(R_2^{-1} + B(i\omega)^{n_2} \right)^{-1} \right]. \quad (5.11)$$

Результаты расчета изображены сплошными линиями на рис. 5.6. Общий вид спектров, в соответствии с выводами работы [5], предполагает прыжковый механизм проводимости.

Известно, что спектры ρ^* для гетерогенных материалов зависят от электропроводности и пространственного распределения фаз. Согласно данным АСМ и РФА (см. Раздел 3), образцы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5$) в промежуточном состоянии содержат упорядоченные области $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, разделенные аморфной матрицей. Ранее при изучении поли- и монокристаллов было показано, что проводимость соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ определяется

мобильными ионами Li. Поэтому годографы на рис. 5.6 обсуждаются с учетом пространственного распределения ионов Li в объеме гетерофазного промежуточного состояния.

В составе $x=7$ нанобласти структур $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ окружены аморфной средой, которая содержит ионы Li в несколько меньшей концентрации относительно исходной стехиометрии из-за возникновения зародышей тетрагерманата лития ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{GeO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9 + 3\text{GeO}_2$). Учитывая, что гептагерманат и тетрагерманат лития имеют подобный структурный мотив, предположим, что одна из дуг на годографе рис. 5.6 может быть связана с переносом заряда внутри зародышей, а вторая дуга – с литиевой проводимостью в окружающей аморфной матрице.

С целью подтверждения высказанного предположения и получения дополнительной информации о вкладах фаз зародышей $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в спектры ρ^* проведено исследование образцов $\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{GeO}_2$, где $x=11.5$. По сравнению со стехиометрическим составом $x=7$, в $x=11.5$ области метастабильной фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ занимают существенно меньший относительный объем, как было показано нами в работе [11], а межзеренное пространство обеднено ионами лития.

5.1.2. Состав $x=11.5$. Образцы состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{GeO}_2$ с $x=11.5$ были приготовлены аналогично образцам состава $x=7$ в трех фазовых состояниях: стекле, промежуточном и микрокристаллическом. Спектры импеданса $\rho^*(\omega) = (\sigma^*(\omega))^{-1}$ измерялись по той же методике, что и для образцов с $x=7$. Отметим, что для $x=11.5$ микрокристаллическая фаза состоит из кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в окружении аморфной фазы GeO_2 и представляет собой стеклокерамику. Результаты измерения спектров комплексного импеданса ρ^* для образцов стекла и микрокристаллической фазы представлены на рис. 5.7 в виде диаграмм на комплексной плоскости ($\rho' - \rho''$).

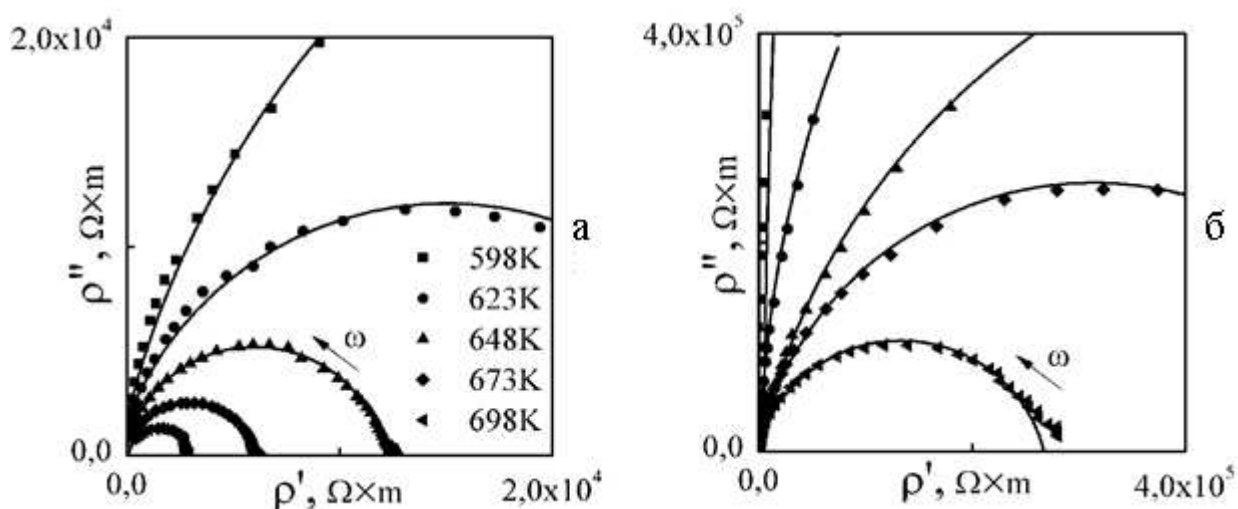


Рис. 5.7. Спектры импеданса $\rho^*(\omega)$ соединения $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$: а – стекло, б – стеклокерамика (микрокристаллическая фаза) [17]

Видно, что для изученных интервалов частот и температур, как и в случае стекла и поликристалла состава $x=7$, годографы аморфной и микрокристаллической фаз соединения $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ представляют собой одну полуокружность. На основании метода эквивалентных схем замещения [66, 113, 114] полуокружности на комплексной плоскости ($\rho'-\rho''$), описаны параллельной RC-цепочкой (вставка рис. 5.5.б), импеданс которой находился по формуле (5.10). По результатам расчета построены спектры, которые изображены на рис. 5.7 сплошными линиями. Точками изображены экспериментальные данные. Как и в случае состава $x=7$, наличие одной полуокружности на годографах является естественным для стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ (рис. 5.7.а), гомогенность которого подтверждена методом РФА [11].

Результаты исследования образцов соединения $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ в промежуточном нанокристаллическом состоянии представлены на рис. 5.8.

На годографах рис. 5.8. наблюдается одна дуга полуокружности и низкочастотный луч. Эквивалентная схема представлена на вставке, комплексный импеданс рассчитывался при помощи выражения

$$\rho^*(\omega) = (S/d) \cdot \left[\left(K(i\omega)^m + B(i\omega)^n \right)^{-1} + (i\omega C_{sc})^{-1} \right]. \quad (5.12)$$

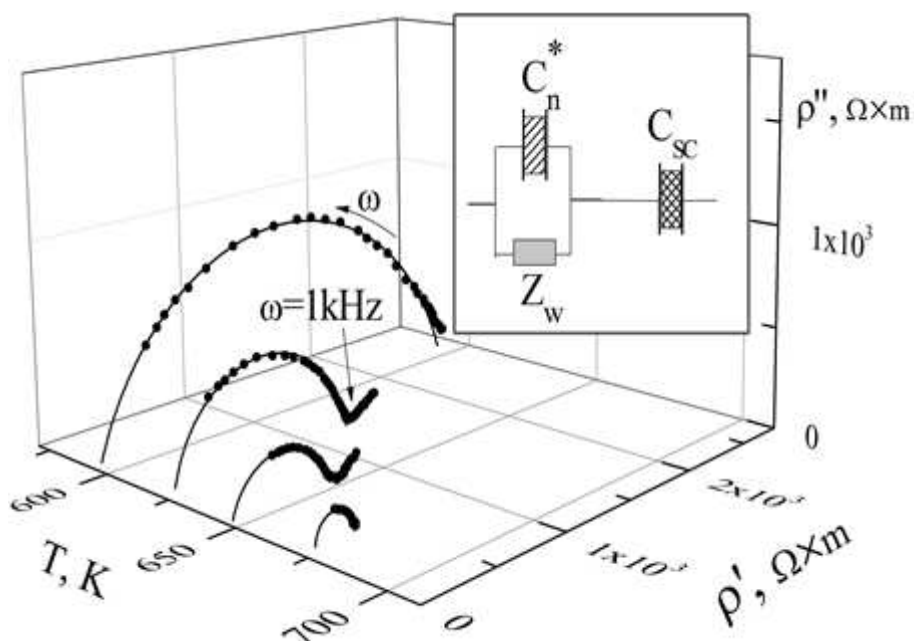


Рис. 5.8. Спектры импеданса $\rho^*(\omega)$ соединения $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ в промежуточной фазе

Наличие одной полуокружности на годографах (рис. 5.7.б, рис. 5.8) в случае многофазного промежуточного состояния образцов $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ может быть связано с пространственным распределением ионов Li^+ . Состав $x=11.5$ содержит избыток GeO_2 относительно стехиометрии $x=7$ устойчивой структуры $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Поэтому образование зародышей $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в стекле $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ происходит посредством аккумуляции ионов Li внутри упорядоченных областей (рис. 5.9). Потенциальная энергия Li внутри зародышей ниже, чем в межзеренном пространстве и движение ионов лития оказывается ограниченным внутри упорядоченных областей. Аморфная фаза, окружающая зародыши, в образцах состава $x=11.5$ практически не содержит ионов Li и не дает вклада в спектры импеданса. Следовательно, единственная полуокружность на графике рис. 5.8 отражает движение ионов Li^+ внутри упорядоченных областей тетрагерманата и гептагерманата лития.

Годографы для промежуточного нанокристаллического состояния соединений $x=7$ и 11.5 сопоставлены на рис. 5.10.

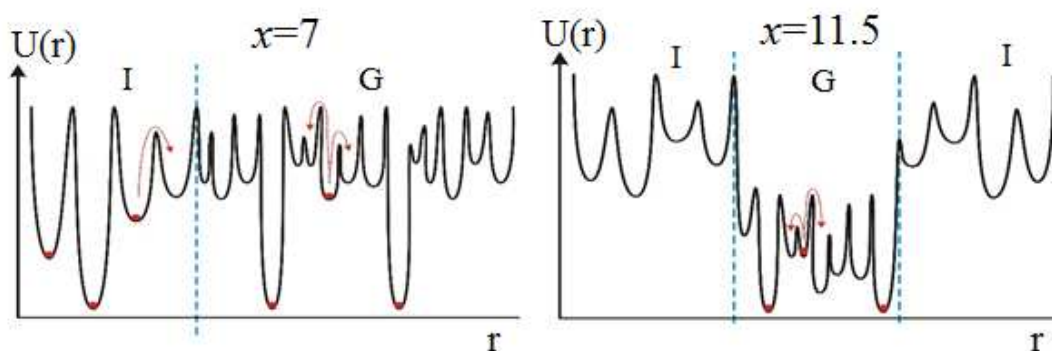


Рис. 5.9. Схематическое представление потенциального рельефа образцов в промежуточном состоянии для составов $x=7$ и 11.5 . I – участки межзеренного пространства, G – упорядоченные области

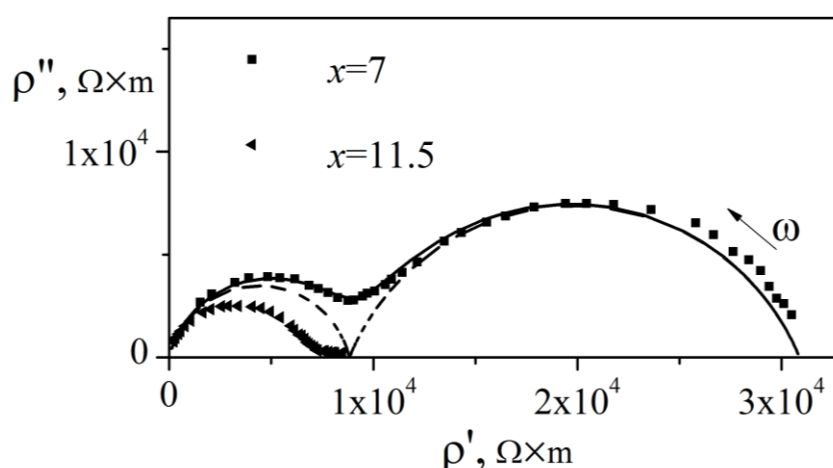


Рис. 5.10. Сравнение спектров комплексного импеданса $\rho^*(\omega)$ промежуточно-го нанокристаллического состояния соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, $x=7$, 11.5 для $T=600$ К. Символы – экспериментальные значения, линии рассчитаны на основе метода эквивалентных схем замещения с использованием соотношений (5.10) и (5.11)

Видно, что единственная дуга на диаграммах рис. 5.8 (состав $x=11.5$) соответствует высокочастотной дуге годографов на рис. 5.6 (состав $x=7$). Как обсуждалось выше, эту дугу можно сопоставить с движением ионов Li внутри зародышей с упорядоченной структурой в промежуточной фазе соединений $x=7$ и 11.5 . Тогда низкочастотную дугу, которая наблюдается только на годографах состава $x=7$ (рис. 5.6, 5.10), следует приписать ионной проводимости в аморфном межзеренном пространстве. Действительно, в образцах

стехиометрического состава $x=7$ пространство между зародышами содержит ионы лития, а в образцах $x=11.5$ – нет. Т.о., наличие двух дуг на годографах рис. 5.6 и одной дуги на годографах рис. 5.8 определяется различным пространственным распределением ионов лития в гетерофазных промежуточных состояниях составов $x=7$ и 11.5 . Сравнение радиусов полуокружностей на годографах рис. 5.6 свидетельствует, что электропроводность зародышей существенно выше, по сравнению с межзеренным аморфным пространством.

Точки пересечения полуокружностей с осью абсцисс на диаграммах рис. 5.5-5.8 позволяют определить импеданс $\rho'(\omega=0)$ в постоянном поле. Определенная таким образом величина $\sigma(\omega=0)=1/\rho'(\omega=0)$ фактически дает проводимость на постоянном токе. Температурные зависимости электропроводности $\sigma(\omega=0)$, рассчитанные этим способом, для образцов состава $x=11.5$ представлены в координатах Аррениуса на рис. 5.11.

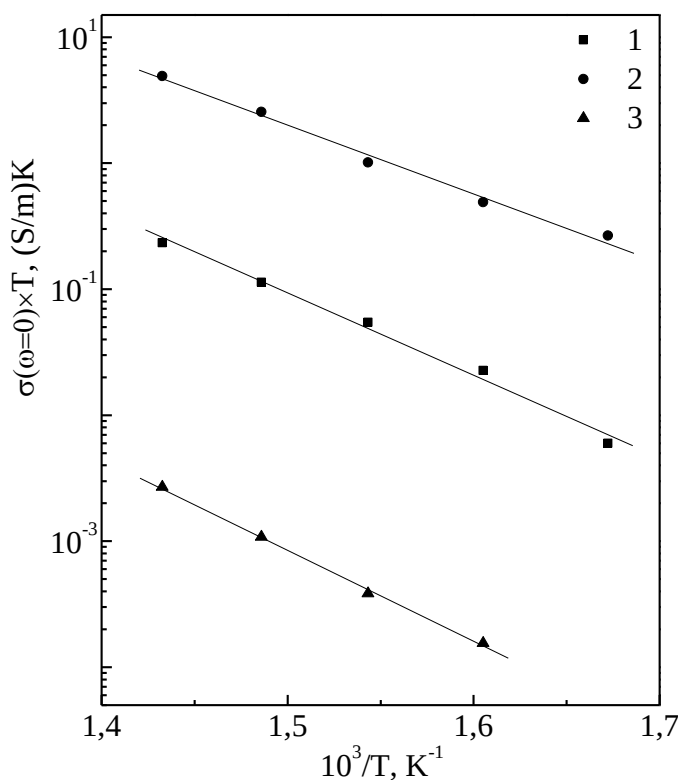


Рис. 5.11. Зависимости $\sigma(\omega=0)$ от обратной температуры, полученные из годографов (рис. 5.8). Образцы состава $Li_2O-11.5GeO_2$: 1 – исходное стекло, 2 – промежуточное метастабильное состояние, 3 – стеклокерамика

Полученные величины $\sigma(\omega=0)$ характеризуют проводимость по Li^+ без учета накопления заряда на пространственных неоднородностях или вблизи блокирующих Pt электродов. Температурный рост электропроводности за счет термической активации, как обсуждалось выше (см. п. 4.1), описывается выражением (4.1). Величины A и E_a , полученные из данных на рис. 5.11, приведены в табл. 5.1. Видно, что по мере формирования упорядоченных областей при переходе от стекла к промежуточному состоянию и, далее, к поликристаллу, коэффициент A уменьшается, что можно связать со снижением концентрации мобильных ионов.

Таблица 5.1

Величины параметров в (4.1), полученные из зависимостей $\sigma(\omega=0)$ от $1/T$ (рис. 5.11) для $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$

Фазовые состояния	τ , с ($T=650\text{K}$)	A , $(\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1})\cdot\text{K}$	E_a , эВ
Стекло	$7 \cdot 10^{-6}$	$55 \cdot 10^7$	1.3
Нанокристаллическое	$6 \cdot 10^{-7}$	$30 \cdot 10^7$	1.1
Микрокристаллическое	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^7$	1.4

Отметим, что данные на рис. 5.11 качественно согласуются с результатами измерений σ в переменном поле (см. п. 4.2). Для температур 600-700 К электропроводность $\sigma(\omega=0)$ образцов в промежуточном состоянии на три порядка выше по сравнению с микрокристаллической фазой и на порядок выше, чем в исходном стекле. Величины E_a для стекла и стеклокерамики близки и заметно превышают энергию активации E_a для образцов в промежуточном состоянии (табл. 4.2). Вместе с тем, абсолютные значения $\sigma(\omega=0)$ и E_a , полученные из спектров ρ^* , отличаются от величин, приведенных в табл. 4.2. По сравнению со значениями σ , измеренными в переменном поле (табл. 4.2), обработка годографов системы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, где $x=11.5$ (рис. 5.8) дает меньшие величины $\sigma(\omega=0)$, и, напротив, более высокие значения E_a . Отметим, что подобное различие наблюдалось также и для монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в [5].

По-видимому, его можно связать с измерительными методами – величины $\sigma(\omega=0)$, полученные из годографов, отражают миграцию Li^+ в постоянном поле, тогда как результаты, приведенные в п. 4.2. представляют собой суммарную электропроводность $\sigma(\omega)$ в переменном поле.

Сопоставление величин A и τ (табл. 5.1) показывает, что высокая электропроводность $\sigma(\omega=0)$ в промежуточном состоянии (рис. 5.11), в основном, определяется параметром τ . Полагая, что время τ характеризует прыжковый механизм проводимости, увеличение $\sigma(\omega=0)$ можно связать с более высокой подвижностью ионов Li^+ в промежуточном состоянии по сравнению со стеклом и стеклокерамикой. Временной параметр τ , рассчитанный на основании метода эквивалентных схем замещения, может быть сопоставлен с временем локализации носителей заряда в квазиравновесных положениях. Температурные зависимости скорости прыжков носителей $\tau^{-1}(1/T)$ для различных фазовых состояний представлены на рис. 5.12.

Из графика 5.12 видно, что максимальные значения скорости носителей заряда наблюдаются для образцов, находящихся в промежуточном, нанокристаллическом состоянии. На порядок ниже τ^{-1} для стекол и на два-три порядка ниже значения скорости носителей заряда в микрокристаллической фазе.

Учитывая, что время локализации носителей заряда прямо связано с подвижностью μ , посредством выражения

$$\mu = \frac{q_{\text{Li}} \delta^2}{z k_B} \tau^{-1}, \quad (5.13)$$

можно утверждать, что увеличение электропроводности в промежуточном состоянии связано с повышением подвижности ионов лития.

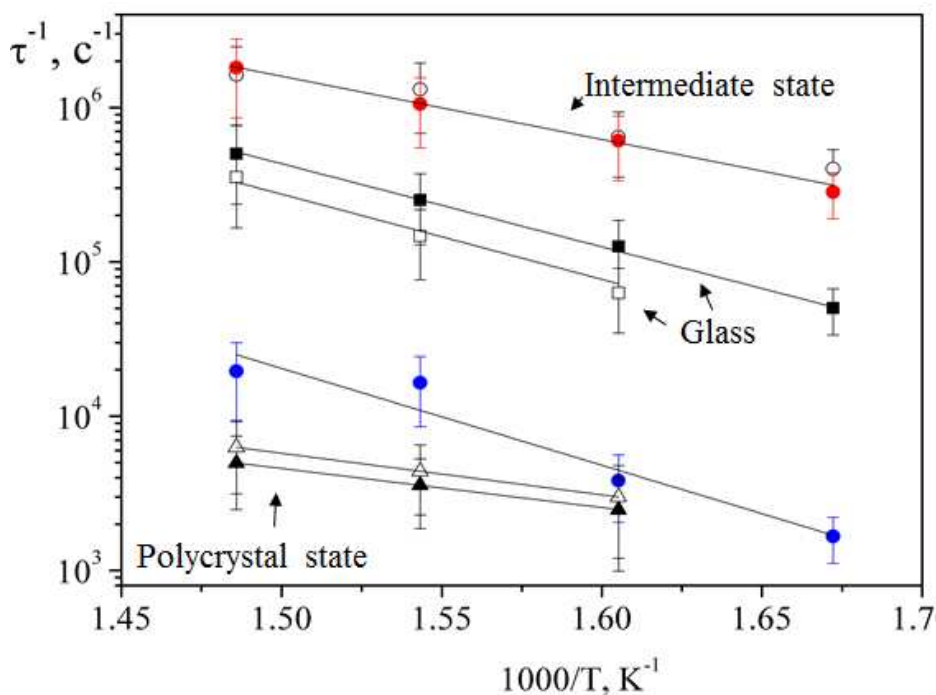


Рис. 5.12. Зависимости скорости прыжков носителей заряда $\tau^{-1}(1/T)$ для фазовых состояний составов $x=7$ (закрашенные символы) и $x=11.5$ (незакрашенные символы). Синими кружками дана зависимость, полученная для низкочастотной дуги на годографах рис. 5.6, $x=7$.

Также обратим внимание на наличие наклонных лучей ($T \geq 623$ K) в низкочастотной области годографов для образцов в промежуточном состоянии (рис. 5.8). Подобные лучи свидетельствуют о накоплении заряда на пространственных неоднородностях и возникновении диффузии, которая направлена противоположно дрейфовому току [66, 113, 114]. Для описания наклонных лучей в параллельной RC_n^* цепочке резистор R необходимо заменить на диффузионный импеданс $Z_W = K \cdot (i\omega)^{-m}$ ($0 \leq m \leq 1$) и последовательно к ней подключить емкость C_{sc} , которая моделирует процесс накопления заряда (вставка на рис. 5.8). На рис. 5.8 отмечено, что процессы объемно-зарядовой поляризации в промежуточном состоянии проявляются для частот ниже ~ 1 кГц. Видно также, что для стекла (рис. 5.7.а) и двухфазного поликристалла (рис. 5.7.б) лучи в низкочастотных областях годографов не наблюдаются.

Из сравнения рис. 5.6 и 5.8 видно, что для промежуточного состояния стехиометрического состава $x=7$ низкочастотных лучей на годографах нет, т.е. объемно-зарядовая поляризация отсутствует. Отметим, что для состава

$x=7$ ионы Li содержатся как в упорядоченных областях, так и в аморфной межзеренной среде. Очевидно, энергия мобильных ионов лития внутри зародышей и аморфной матрицы состава $x=7$ обладает близким рельефом, который отличается только наличием либо отсутствием дальнего порядка. Для носителей заряда границы зародышей в промежуточном состоянии состава $x=7$ не создают существенного барьера и ионы Li могут переходить из зародышей в аморфную матрицу и обратно без накопления на границах раздела фаз. Для промежуточного состояния образцов с $x=11.5$ ситуация иная, поскольку ионы Li сосредоточены в упорядоченных областях и отсутствуют в аморфной матрице. Учитывая пространственное распределение ионов Li (рис. 5.9), можно заключить, что лучи на годографах состава $x=11.5$ (рис. 5.8) не связаны с приэлектродными явлениями, а отражают объемно-зарядовую поляризацию на границах зародышей. На годографах поликристалла (рис. 5.7.б) подобных лучей нет, поскольку накопление объемного заряда на границах кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ можно ожидать при более низких частотах, находящихся за пределами исследованного диапазона. Действительно, сравнение величин τ (табл.5.1) и данных на рис. 5.12 показывают, что подвижность носителей заряда для стеклокерамики на три порядка ниже, чем для промежуточного состояния. Данные на рис.5.8 позволяют предположить, что низкочастотный луч на годографе для стеклокерамики (рис. 5.7.б, $T=698$ К) может появиться для частот ниже 1 кГц.

Данные спектроскопии комплексного импеданса для соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, $x=7$ и 11.5, показывают, что в исследованном интервале температур и частот перенос заряда в изученных образцах аморфной и микрокристаллической фаз определяется одним процессом. Характер зависимостей $\rho^*(\omega)$, представленный в виде диаграмм на комплексной плоскости ($\rho'-\rho''$), свидетельствует о прыжковом механизме проводимости. Исследования годографов состава $x=11.5$ позволило приписать полуокружности на спектрах импеданса состава $x=7$ переносу заряда в упорядоченных областях (высокочастотная дуга) и аморфном межзеренном пространстве (низкочастотная дуга). Установлено, что повышение σ в нанокристаллическом состоянии определяется уменьшением времени τ локализации частицы в положении равновесия, т.е.

увеличением подвижности носителей заряда. Сделано предположение о пространственном распределении ионов лития в промежуточном нанокристаллическом состоянии для соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, $x=7$ и 11.5. Зафиксирован эффект накопления носителей заряда на границах упорядоченных областей состава $x=11.5$.

Полученные данные подтверждают предположения, сделанные в п.4.3. Повышенная электропроводность образцов в промежуточном состоянии объясняется значительной дисперсностью среды, что приводит к усилению роли поверхности в процессах переноса заряда [53]. Увеличение зародышей до размеров кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и завершение формирования поликристалла сопровождается уменьшением электропроводности на три порядка. Показано, что проводимость упорядоченных областей значительно выше аморфного межзеренного пространства, что также подтверждает высказанную ранее гипотезу.

5.2. ЯМР ^7Li в соединениях $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$

Результаты изучения электропроводности в переменном поле (раздел 4) и спектров импеданса (п. 5.1) отражают макроскопические свойства исследуемых соединений. Для подтверждения высказанных предположений требуется привлечение экспериментальных методов, дающих информацию микроскопического характера о носителях заряда и типе их движения. Естественное содержание (92.6%) и наличие электрического квадрупольного момента у ядер изотопа ^7Li ($I=3/2$) определяют широкие возможности спектроскопии ЯМР при изучении локального окружения и динамики атомов лития в конденсированных средах.

Спектры ЯМР изотопа ^7Li в монокристаллах гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ранее изучались Вашманом А.А. и Ильиным Е.Г. в [39-42]. Внимание авторов было сосредоточено на эффекте изменения локального окружения ионов ^7Li при переходе монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ из парафазы в сегнетофазу. Исследование проводилось в диапазоне температур 160-320 К.

В работах [39-42] определены магнитно-эквивалентные позиции ионов лития. На основании сопоставления полученных данных с кристаллографическими позициями ионов Li1 и Li2 проведена идентификация линий спектра ЯМР в монокристаллах гептагерманата лития. Зафиксировано удвоение магнитно-неэквивалентных позиций для узлов Li2 ниже точки фазового перехода, что хорошо согласуется с рентгеноструктурными и нейтронографическими данными изучения структуры $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [43]. Ионы лития, расположенные в узлах Li1, не изменяют своей кратности при фазовом переходе.

Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер изотопа ^7Li ($T_1^{-1}(T)$) в стеклах соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ где $x = 1.8; 2.4; 3; 7.1; 12.5; 24.6; 32; 54.5; 203; 433; 999$ представлены в работах [117, 118]. Сравнение данных ЯМР с результатами электрических измерений позволило заключить, что в температурном диапазоне $T > 250$ К электропроводность определяется термически активированными прыжками ионов Li^+ .

Принимая во внимание результаты работ [39-42, 117, 118] и полученные ранее данные исследования макроскопических свойств литиево-германиевых оксидов, представляет интерес изучить ЯМР ядер ^7Li в монокристаллах гептагерманата лития при температурах выше комнатной, а также проследить за локальной динамикой атомов лития в монокристаллах, стекле, нанокристаллической и микрокристаллической фазе соединений $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$.

5.2.1. Квадрупольная структура спектров ЯМР в монокристалле $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Изучение ЯМР в монокристаллах гептагерманата лития является весьма информативным благодаря высокой чувствительности метода. Ядра ^7Li являются квадрупольными (электрический квадрупольный момент $Q = -4 \times 10^{-26} \text{см}^2$) и, следовательно, способны взаимодействовать с градиентом электрического поля (ГЭП), который индуцирован окружающими зарядами. Константы квадрупольного взаимодействия, в среднем, составляют порядка 50 кГц в литийсодержащих химических соединениях [119], что показывает существенную роль квадрупольного взаимодействия в типичных спектрах ЯМР на ядрах ^7Li .

Описание спектров, полученных в ходе исследований, проведено на основании спинного гамильтониана, включающего ядерное зеемановское и квадрупольное взаимодействия [120-123]

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma\hbar B_0 \hat{I}_z + \hat{\mathcal{H}}_Q, \quad (5.14),$$

где γ – гиромагнитное отношение, $\hbar$ – циклическая постоянная Планка, B_0 – постоянное магнитное поле, $\hat{I}_z$ – оператор проекции ядерного спина на ось квантования. Оператор квадрупольного взаимодействия $\hat{\mathcal{H}}_Q$ в (5.14) определяется выражением

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)). \quad (5.15)$$

В (5.15) величину eq называют главной компонентой градиента электрического поля; eQ – квадрупольный момент ядра; $\hat{I}$ – оператор момента импульса; $\hat{I}_x, \hat{I}_y$ – операторы проекции момента импульса изолированной системы на оси x и y соответственно; η является параметром асимметрии тензора ГЭП и описывается следующим выражением

$$\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}, \quad (5.16),$$

где V_{xx}, V_{yy} и V_{zz} – компоненты тензора ГЭП.

В соответствии с (5.14), для каждой трансляционно-эквивалентной позиции ядер ^7Li спектр ЯМР представляет собой триплет, который состоит из центрального пика на ларморовской частоте $\omega_L = \gamma B_0$ и двух сателлитов на частотах $\omega_L \pm \omega_Q$ ($\omega_Q = \frac{e^2 q Q}{2\hbar} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$ – величина квадрупольного расщепления для случая $I=3/2$) с соотношением интенсивностей 3:4:3.

Спектр ЯМР ^7Li , зарегистрированный в параэлектрической фазе монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (группа симметрии D_{2h}^{14}), представлен на рис. 5.13. Ориентация образца в магнитном поле $\mathbf{B}_0$ выбрана с целью наблюдения в спектре максимального набора магнитно-неэквивалентных позиций ионов Li [39-42].

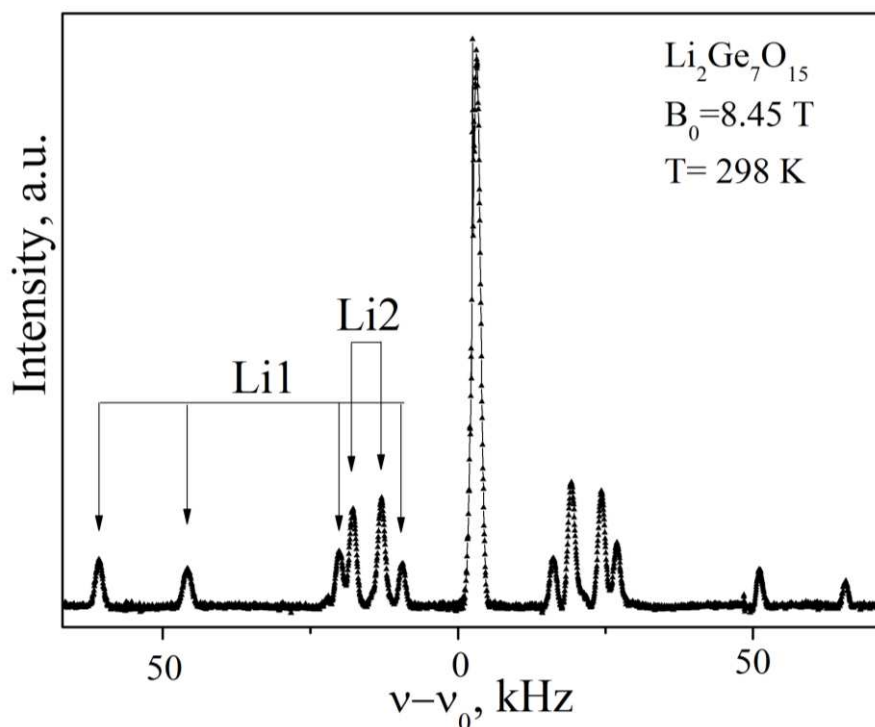


Рис. 5.13. Спектр ЯМР ядер ^7Li в монокристалле $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Ориентация поля $\mathbf{B}_0$ определяется полярным и азимутальным углами $\theta=61^\circ$, $\varphi=49^\circ$ ($Z\parallel b$, $X\parallel a$)

Как указывалось ранее в п. 1.1, структура гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, выше точки фазового перехода T_c принадлежит пространственной группе симметрии D_{2h}^{14} , элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы $Z=4$. Таким образом, восемь атомов лития в двух структурно-неэквивалентных положениях Li1 и Li2 входят в элементарную ячейку монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

В парафазе локальная симметрия узлов Li1 центросимметрична (C_i) [28] и характеризуется магнитной кратностью $k_m=4$ с общей ориентацией магнитных осей относительно кристаллографического базиса [124]. Значит, при вращении поля $\mathbf{B}_0$ в кристаллографических плоскостях будет наблюдать-

ся два сигнала от узлов Li1. Для общих ориентаций магнитного поля относительно кристаллографического базиса должно регистрировать четыре спектра от узлов Li1. Ядра Li2 обладают моноклинной точечной симметрией C_2 и имеют магнитную кратность $k_m=2$. Главная магнитная ось Z для ионов в позиции Li2 параллельна кристаллографической оси **b**. Значит, ядра Li2 при вращении поля в плоскостях (ab) и (bc) должны давать один спектр, а для общих ориентаций поля $\mathbf{B}_0$ и плоскости (ac) – два. Эти соображения позволяют однозначно идентифицировать линии спектра ЯМР (рис. 5.13). Полный спектр состоит из двух групп сопряженных спектров. Одна группа включает четыре сопряженных триплета и соответствует ядрам ^7Li в позициях Li1. Вторая группа содержит два сопряженных триплета с удвоенной относительной интенсивностью и обязана резонансу ядер ^7Li в узлах Li2.

Спектры ЯМР ионов ^7Li монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ полученные при нагреве образцов выше комнатной температуры, представлены на рис. 5.14. При повышении температуры зафиксировано два существенных эффекта. Первый заключается в сдвиге сателлитных линий к центральному пику, при этом смещение крайних линий больше. Уменьшение квадрупольного расщепления спектра можно объяснить тепловым расширением кристаллической решетки и небольшим ослаблением внутрикристаллического поля [120]. Существенным фактором также может быть двигательное усреднение квадрупольного взаимодействия вследствие тепловых колебаний узлов решетки. Предполагается, что высокочастотные вибрации могут существенно понижать величину компонентов тензора ГЭП, что проявляется при повышении температуры.

Вторым эффектом, который зафиксирован для спектров монокристалла гептагерманата лития при нагреве, является слияние сателлитных линий от ионов находящихся в позициях №1.4 и №2.2 (рис. 5.14) при $T > 700$ К. Этот факт отражает переходы ионов лития между соответствующими позициями и показывает, в частности, что скорость обмена k_{ex} вблизи 700 К имеет один порядок с квадрупольным расщеплением между соответствующими сигналами.

лами $k_{\text{ex}} \sim \Delta\omega_Q = 3.2$ кГц. Отметим, что спутные сигналы в позициях №1.3 и №2.1 разделены приблизительно той же разницей частот ($\Delta\omega_Q = 2.6$ кГц), как и сигналы в позициях №1.4 и №2.2 и, исходя из локальной симметрии, также должны участвовать в обменных процессах. Однако, в измеряемом температурном диапазоне, изменение положения спутных сигналов в позициях №1.3 и №2.1 не наблюдается. Отсутствие усреднения спутников №1.3 и №2.1 можно формально интерпретировать как случай медленного обмена, предполагая, что скорость обмена между ионами в этих позициях значительно меньше, чем соответствующая разность частот, т.е. $k_{\text{ex}} \ll 2.6$ кГц.

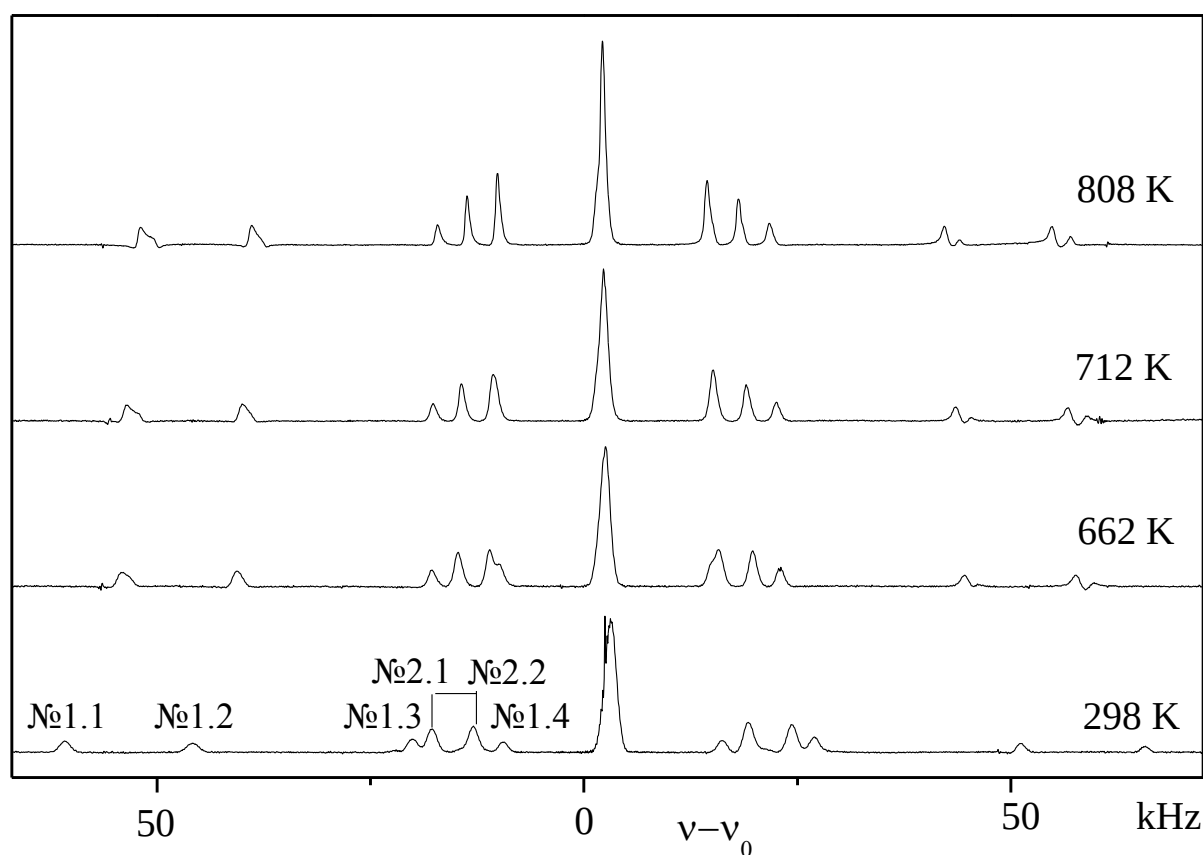


Рис. 5.14. ЯМР-спектры ядер ^7Li в монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ при различных температурах, $B_0 = 8.45$ Тл

Подчеркнем, что исходя из соображений симметрии, нет разницы в межионных расстояниях или локальной симметрии для ионов лития в парах №1.3-2.1 и №1.4-2.2. Альтернативная интерпретация обстоятельства, почему для одной пары узлов имеет место двигательное усреднение, а для другой –

нет, базируется на сравнении элементов тензора ГЭП, в частности V_{zz} , для этих позиций (см. табл. 5.2). Знак элемента V_{zz} определяет, какой переход $3/2 \leftrightarrow 1/2$ или $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ соответствует спутниковой линии на данной частоте, определенной по отношению к частоте центрального перехода ω_L (см. уравнения 5.14-5.16). При сопоставлении скорости обмена с частотным интервалом между исследуемыми спутниками $\Delta\omega_Q$ необходимо сравнивать спутники относящиеся к одному и тому же переходу. Таким образом, в зависимости от знака V_{zz} в исследуемых позициях ионов соответствующие спутники могут оказаться на одной стороне либо по разные стороны от ω_L . При смене знака V_{zz} , $\Delta\omega_Q$ может достигать значения $2\omega_Q$ и таким образом значительно превышать k_{ex} в исследуемом интервале температур.

Таблица 5.2

Главные компоненты тензора ГЭП (V_{zz} в кГц) для магнитно-неэквивалентных узлов Li в монокристаллах гептагерманата лития [41]

Квадрупольные компоненты в обозначениях рис. 5.13, 5.14					
№1.1	№1.2	№1.3	№1.4	№2.1	№2.2
142.830	127.165	-128.892	-124.624	136.518	-78.139

В соответствии с данными табл. 5.2, знак V_{zz} различен для ионов в позициях №2.1 и №1.3, но сохраняется одинаковым для ионов в позициях №2.2 и №1.4. Логично предположить, что быстрый обмен между позициями $k_{ex} > \Delta\omega_Q$ возможно наблюдать для пары спутниковых линий №1.4-2.2, но для позиций №1.3-2.1 быстрый обмен наблюдаться не будет даже при равных динамических характеристиках ионов лития.

На рис. 5.15 изображены ядра лития в позиции №2.2 и №1.4 в решетке кристалла гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. (расчет и визуализация проведены в программе Diamond 3D). Показана полость, через которую возможен обмен ионами лития между обсуждаемыми узлами. Нельзя исключить, что обмен между позициями подрешеток Li1 и Li2 может происходить через положения №2.1 и №1.3.

Ясно, что обмен ионами лития между двумя занятыми позициями невозможен, однако ввиду высокой подвижности ионов Li^+ при температурах $T > 700$ К можно предположить возможность обмена через междоузельные положения. Такие положения не будут фиксироваться на спектре ЯМР ввиду крайне малого времени нахождения иона в междоузлии. Движение ионов лития по всем позициям может означать подплавление литиевой подрешетки и переход монокристалла в суперионное состояние.

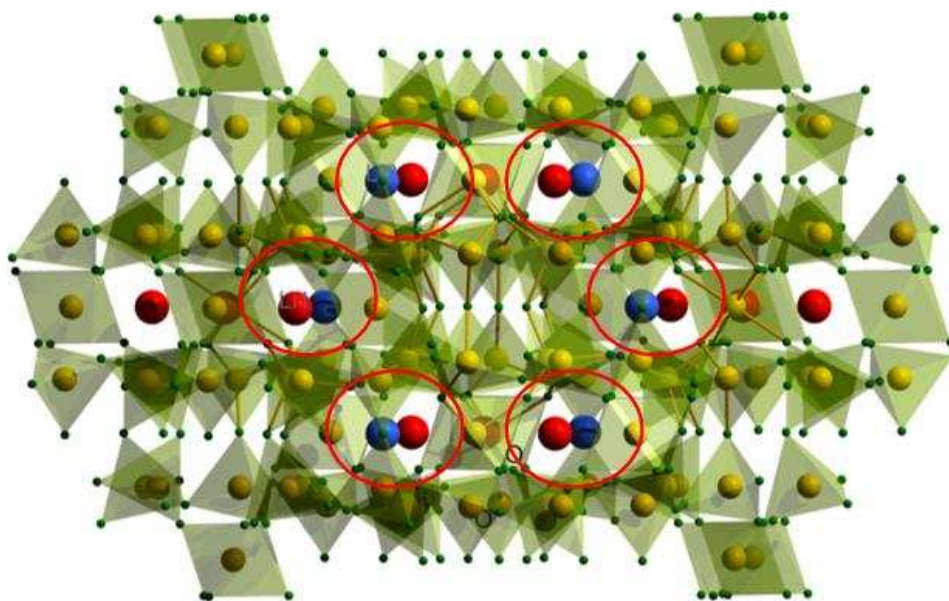


Рис. 5.15. Модель структуры кристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Li1 – красные кружки, Li2 – синие кружки, атомы германия – желтые, кислорода – зеленые кружки

Общий вид спектров ЯМР стекла состава $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, где $x=7$ в постоянном магнитном поле $B_0=8.45$ Тл при комнатной температуре представлен на рис. 5.16. Анализ формы линии показывает наличие равномерного усреднения квадрупольных составляющих спектра из-за случайной ориентации векторов градиента электрического поля в позициях лития, что позволяет говорить об однородном распределении ионов лития в стекловых образцах, т.е. высоком качестве полученных стекловых материалов.

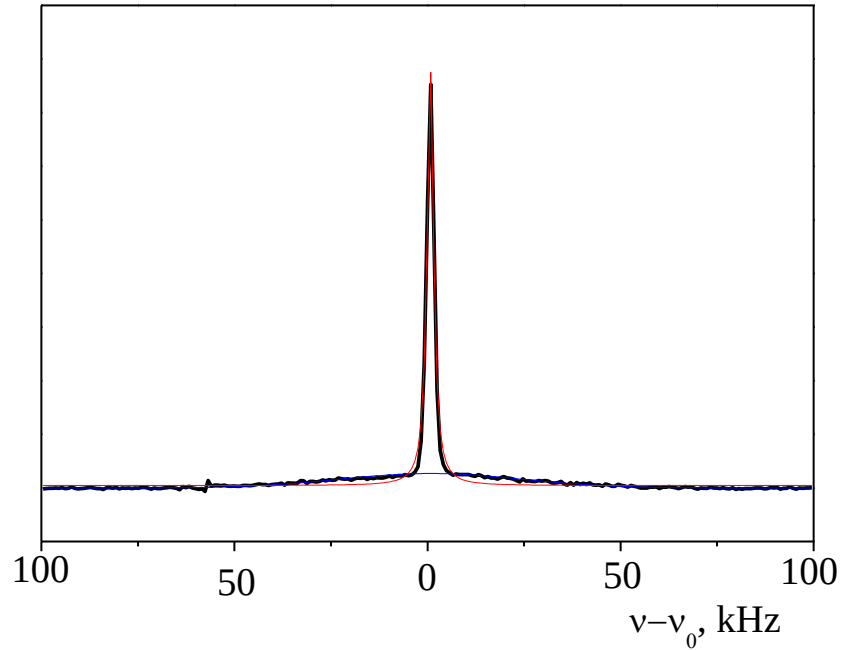


Рис. 5.16. Спектр ЯМР стекла $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ в магнитном поле $\mathbf{B}_0=8.45$ Тл при комнатной температуре

5.2.2. Спин-решеточная релаксация изотопа ^7Li . Обширную информацию о характере теплового движения атомов в твердых телах получают путем измерения скорости спин-решеточной релаксации ЯМР. Рассматривая поступательное перемещение атомов для случаев быстрых (высокотемпературный предел) и медленных (низкотемпературный предел) движений, скорость спин-решеточной релаксации может быть представлена в виде

$$T_1^{-1}(\omega_L, T) \sim \begin{cases} \tau_C(T), & \text{high-temperature limit } (\omega_L \tau_C \ll 1), \\ \frac{1}{(\omega_L)^2} (\tau_C(T))^{-1}, & \text{low-temperature limit } (\omega_L \tau_C \gg 1). \end{cases} \quad (5.17)$$

Время корреляции $\tau_C(T) = \tau_0 \exp(E_{\text{SLR}}/k_B T)$ в (5.17) может быть сопоставлено со средним временем жизни носителя в квазиравновесном положении, где E_{SLR} – энергия активации атомных смещений, определенная по измерениям зависимостей скорости $T_1^{-1}(T)$.

Представляет интерес изучение температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 в монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, а также в стеклах, нанокристаллическом и микрокристаллическом состояниях соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Такое исследование позволит получить информацию о тепловом движении ионов лития и на основании локальных данных ЯМР выяснить причины изменения электропроводности в аморфной и стеклокерамических фазах.

Известно (п. 1.4), что при высоких температурах неорганические стекла, содержащие щелочные ионы становятся ионными проводниками, и наблюдаемая ядерная спиновая релаксация вызвана соответствующей диффузией ионов, что приводит к экспоненциальному снижению времени релаксации с повышением температуры [117, 118]. Следует отметить, что в стеклах с высокой ионной проводимостью, скорость ядерной спиновой релаксации проходит через максимум несколько ниже температуры расстеклования T_g и затем экспоненциально уменьшается с повышением температуры [125-128]. Необходимо уточнить, что в содержащих щелочь-оксидных стеклах т.н. низкотемпературный режим $\omega\tau \gg 1$ обычно простирается до температуры T_g , т.е. минимум релаксационного времени T_1 не наблюдается в стекольном состоянии [129].

Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации для различных фазовых состояний состава $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ представлены на рис. 5.17 в координатах Аррениуса. Видно, что T_1^{-1} при нагреве растет, т.е. исследованный интервал соответствует низкотемпературному пределу $\omega_L\tau_C \ll 1$. Величины энергии активации E_{SLR} , полученные из данных ЯМР на основании (5.17), сопоставлены в табл. 5.3 со значениями E_a , которые определены из данных измерения электропроводности в переменном поле.

Величины в табл. 5.3 демонстрируют качественную согласованность между результатами изучения электропроводности σ и локальными данными спектроскопии ЯМР.

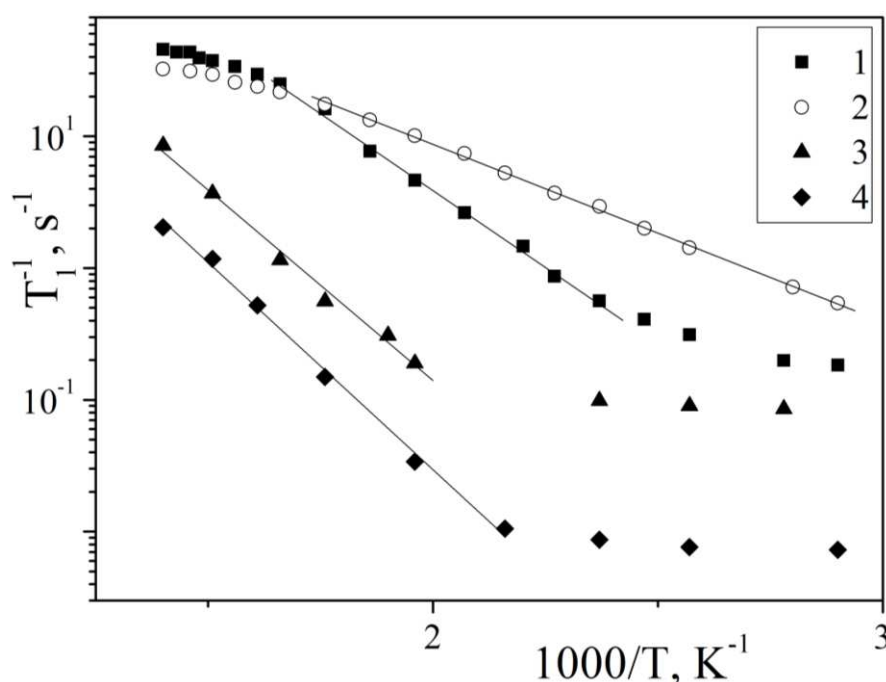


Рис. 5.17. Зависимости скорости спин-решёточной релаксации T_1^{-1} от $1/T$ для соединений $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$: 1 – стекло; 2 – промежуточное состояние; 3 – поликристалл, 4 – монокристалл [20]

Таблица 5.3

Величины энергии активации, определенные из температурных зависимостей скорости спин-решёточной релаксации T_1^{-1} и электропроводности для различных фазовых состояний

Фазовые состояния $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$	E_{SLR} , эВ	E_a , эВ
Стекло	0.45 (1)	0.90 (1)
Нанокристаллическое	0.26 (1)	0.72 (1)
Микрокристаллическое	0.58 (3)	0.94 (1)
Монокристалл	0.62 (2)	1.04 (1)*

* Электрическое поле направлено вдоль оси **a**

Наибольшие значения энергии активации наблюдаются для моно- и поликристаллических образцов, близкие к ним величины получены для стекла. Минимальная энергия активации зафиксирована для промежуточного состояния. Вместе с тем, абсолютные величины E_σ и E_{SLR} существенно разнятся. Полученное несоответствие является обычным для подобных исследований [94, 117, 118, 138] и объясняется чувствительностью используемых ме-

тодов к разным типам движения. В спин-решеточную релаксацию вносят вклад смещения ионов лития в любых направлениях за временной интервал, который определяется обратной ларморовской частотой ω_L^{-1} . В электропроводность вносят вклад перемещения ионов лития вдоль направления внешнего поля на протяжении значительно больших времен.

Однако существует и другое объяснение данного эффекта. Как обсуждается в работе [117], значения энергии активации, определенные из данных ЯМР и электрических измерений, могут быть связаны простым соотношением $E_{\text{NMR}} = \alpha E_{\sigma}$. Для литий-германатных стекол коэффициент α зависит от концентрации щелочи, и при $x \rightarrow \infty$ для $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ $\alpha \rightarrow 1$. Из рис 5.18 видно, что активационные энергии E_{NMR} и E_{σ} значительно отличаются для стекол с относительно высоким содержанием лития ($\alpha \approx 0.4$). О. Канерт и соавторы [117] объясняют такое поведение уменьшением кулоновского взаимодействия между мобильными ионами лития.

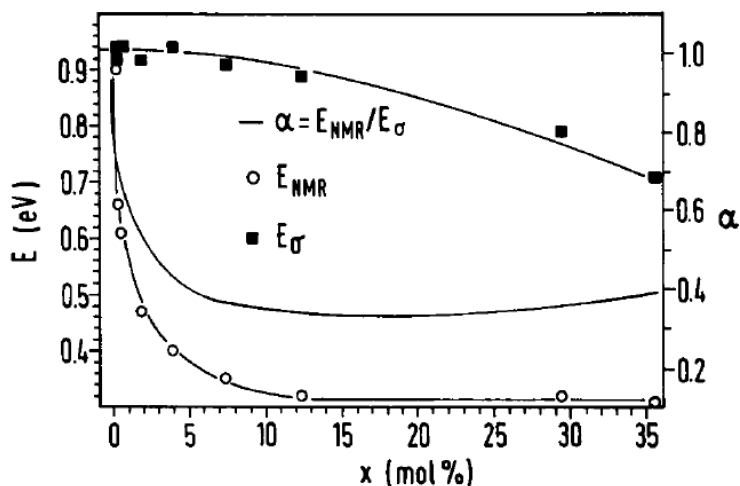


Рис 5.18. Зависимость энергии активации E_{NMR} и E_{σ} движения Li ионов в $(1-x)\text{GeO}_2 - x\text{Li}_2\text{O}$ стеклах от концентрации Li [117]

Качественное сопоставление результатов изучения зависимостей $\sigma(1/T)$ (рис. 4.2) и спин-решеточной релаксации ЯМР (рис. 5.17) подтверждает, что увеличение электропроводности в промежуточном нанокристаллическом состоянии является следствием высокой подвижности ионов лития.

Увеличение скорости T_1^{-1} при переходе от поликристалла к монокристаллу $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (рис. 5.17, $T=500$ K) на порядок, означает более высокую подвижность ионов ^7Li в поликристаллических образцах. Этот факт можно связать с увеличением роли межзеренных границ, что также подтверждает предположение о причинах повышения электропроводности в промежуточной фазе.

Изучение скорости T_1^{-1} спин решеточной релаксации ЯМР для монокристалла гептагерманата лития было проведено в диапазоне температур 300-800 K в постоянном поле $\mathbf{B}_0=8.45\text{Тл}$, результаты приведены на рис. 5.19.

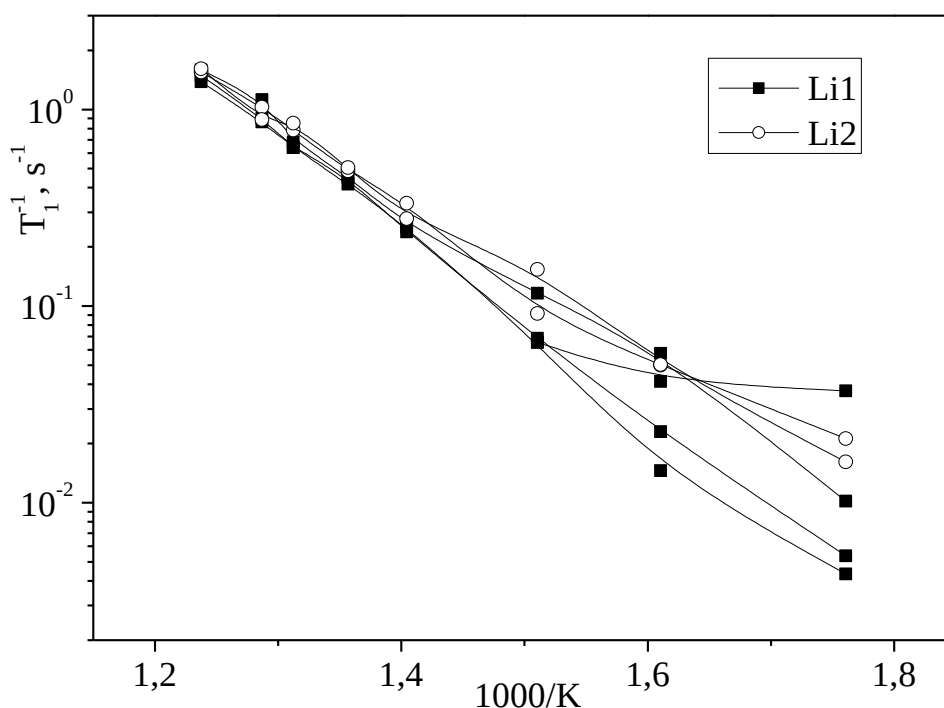


Рис. 5.19. Зависимость $T_1^{-1}(1/T)$ для ядер ^7Li в узлах решетки $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

На рис 5.19 изображены полученные зависимости для всех спутных линий спектра ЯМР, представленного на рис. 5.14 (см. п. 5.2.1). Можно видеть, что для различных узлов ^7Li ниже 700 K скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} отличаются, однако выше этой температуры значения T_1^{-1} достаточно близки. Интересно, что температура «сближения» зависимостей $T_1^{-1}(1/T)$ близка температуре (≈ 700 K), при которой происходит слияние спутных компонент №1.4 и №2.2 в спектре ЯМР монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (см.

п. 5.2.1). Данный факт говорит об изменениях в литиевой динамике при температуре выше 700 К. В общем случае, необходимым условием возможности наблюдения индивидуальных релаксационных времен является медленный обмен между позициями ионов ${}^7\text{Li}$ по сравнению с частотным расстоянием между компонентами.

Среднее значение энергии активации, полученное из графиков рис. 5.19 для ионов в позициях Li1 и Li2 равно $E_{\text{NMR1}}=0.89$ эВ и $E_{\text{NMR2}}=0.68$ эВ, соответственно ($T < 700$ К). Для температур выше 700 К энергия активации для обоих узлов практически совпадает $E_{\text{NMR}}=0.86$ эВ. Данный результат указывает, что выше температуры 700 К возможен обмен между узлами Li1 и Li2 в решетке монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

5.3. Подвижность ионов лития

Ионная проводимость по литию активно изучается в твердых электролитах с различным химическим составом и структурой (см. п. 1.4). Вместе с тем, по имеющейся информации, явления переноса заряда ионами Li в частично-кристаллизовавшихся и стеклокерамических соединениях системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ ранее не исследовались.

Подвижность ионов лития в стеклокерамических средах исследовалась в материалах на основе литиевых дисиликатов $\text{Li}_2\text{O}-2(\text{SiO}_2)$ [130]. Данные системы часто сравниваются с литий-германиевыми ввиду схожести структурных мотивов: германиево- или силикатно-кислородные тетраэдры составляют бесконечные тетраэдрические цепочки [56, 131, 132]. В работе [130] исследовалась подвижность ионов лития методами спектроскопии импеданса и ЯМР ${}^7\text{Li}$ для набора образцов Li-дисиликатной стеклокерамики, полученных термической обработкой стекла. Стеклокерамика состоит из микрокристаллитов различного числа и размеров, которые окружены матрицей стекла $\text{Li}_2\text{O}-2(\text{SiO}_2)$. Времена релаксации, полученные методом ЯМР, хорошо согласуются с данными по проводимости соответствующих образцов. Авторы [130] показали, что для соединений $\text{Li}_2\text{O}-2(\text{SiO}_2)$

наибольшей проводимостью обладают стекла с незначительным содержанием кристаллической фазы (от 0 до 5%). Для стеклокерамики состава $\text{Li}_2\text{O}-2(\text{SiO}_2)$ в метастабильном состоянии (содержание кристаллической фазы 16-28%) повышения проводимости не зафиксировано.

В данной работе, в результате комплексных исследований РФА, АСМ, электрических свойств и ЯМР установлено, что в частично-кристаллизовавшейся промежуточной фазе значения удельной электропроводности возрастает на порядок по сравнению со стеклом и на два-три порядка по сравнению с микрокристаллической фазой. Обнаружено, что увеличение электропроводности σ в нанокристаллическом промежуточном состоянии обусловлено повышением подвижности носителей заряда. Полученные данные свидетельствуют, что высокая подвижность носителей заряда в промежуточном состоянии $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ определяется нанометровым размером (75 ± 30 нм) упорядоченных областей. Подобное поведение связывается с усилением роли поверхности в нанодисперсном промежуточном состоянии. Полная кристаллизация образцов и укрупнение упорядоченных областей до микрометрового размера (0.30 ± 0.12 мкм) приводит к резкому уменьшению значений электропроводности.

Заметим, что резкое увеличение подвижности ионов лития в стеклокерамических литий-германиевых системах, по-видимому, может быть связано и с изменением координационного числа германия и перехода от четырех- Ge^{IV} в шестикординационное состояние Ge^{VI} . Так называемое явление «германатной аномалии» (п. 1.3), связанное с перестройкой тетраэдров GeO_4 в октаэдры, сопровождается увеличением числа мостиковых кислородов, что приводит к возникновению двух дополнительных вакансий для ионов лития на один образующийся октаэдр. Таким образом снижается конкуренция за вакантные места между мобильными ионами лития и согласно (1.4) возрастает электропроводность. Механизм переноса заряда при этом не изменяется.

Выводы к разделу 5

1. Результаты изучения спектров комплексного импеданса соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, $x=7, 11.5$ свидетельствуют о прыжковом механизме переноса заряда.

2. В спектрах импеданса нанокристаллического промежуточного состояния $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ выделены процессы переноса заряда внутри упорядоченных областей и в окружающей аморфной матрице. Показано, что проводимость зародышей существенно выше, по сравнению с межзерненным аморфным пространством. Полученные данные подтверждают, что электропроводность соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ определяется подвижными ионами лития.

3. Изучение спектров импеданса позволило обнаружить эффекты объемно-зарядовой поляризации, обусловленные накоплением подвижных ионов лития на границах упорядоченных областей.

4. Изучение спектров ЯМР ядер изотопа ^7Li позволило идентифицировать сигналы от различных узлов в элементарной ячейке монокристаллов гептагерманата лития. Показано, что при $T \approx 700$ К происходит обмен между ионами, находящимися на позициях Li1 и Li2. Скорость обмена составляет $k_{\text{ex}} \approx 3$ кГц.

5. Исследование спин-решеточной релаксации методом ЯМР указывает на высокую мобильность ионов лития во всех изученных фазовых состояниях соединения $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ при температурах выше 460 К. В монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ионы в позициях Li2 обладают значительно большей подвижностью по сравнению с ионами Li1 ($T \sim 300-700$ К).

6. Данные спектроскопии ЯМР и результаты импедансной спектроскопии указывают на прыжковый механизм переноса заряда в соединениях $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Увеличение электропроводности связывается с термической активацией подвижности ионов Li.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертации исследованы процессы кристаллизации стекол и электрические свойства аморфной, нано- и микрокристаллической фаз литиево-германиевых оксидов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Показано, что термическая обработка стекол позволяет получить исследуемые соединения в промежуточном нанокристаллическом состоянии с повышенной электропроводностью. Продemonstrирована эффективность создания гетерофазных нанодисперсных сред для получения диэлектриков с высокой ионной проводимостью. Сопоставление результатов изучения электрических свойств и данных ЯМР позволило получить информацию о носителях и механизме переноса заряда в соединениях $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. На основании полученных результатов сделаны следующие выводы.

1. Показано, что кристаллизация стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5, 18$) происходит поэтапно. Установлен фазовый состав состояний, возникающих в процессе кристаллизации стекол.

2. При исследовании морфологии гетерофазных состояний установлено, что процессы кристаллизации стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ происходят в объеме и подавлены в приповерхностных областях.

3. Увеличение электропроводности стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ с возрастанием доли Li_2O свидетельствует, что перенос заряда определяется мобильными ионами лития.

4. Нагрев и изотермическая обработка стекол позволяют получить соединения $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5$) в промежуточном нанокристаллическом состоянии, электропроводность которого на один-два порядка выше, чем для стекла и на два-три порядка превышает электропроводность микрокристаллической фазы.

5. В спектрах импеданса выделены вклады от переноса заряда в упорядоченных областях и аморфном межзеренном пространстве промежуточного

состояния $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5$). Зафиксированы эффекты объемно-зарядовой поляризации, обусловленные накоплением носителей заряда на границах областей с упорядоченной структурой.

6. В спектрах ЯМР изотопа ^7Li идентифицированы сигналы магнитно-неэквивалентных ядер в решетке кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации свидетельствуют о высокой подвижности ионов лития в промежуточном нанокристаллическом состоянии.

7. Данные спектроскопии импеданса и ЯМР указывают на прыжковый механизм переноса заряда. Температурный рост электропроводности определяется термической активацией подвижности ионов лития.

8. Результаты комплексных исследований АСМ, электрических свойств и ЯМР свидетельствуют, что увеличение электропроводности в промежуточном состоянии соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ определяется нанометровым размером (75 ± 30 нм) упорядоченных областей. Увеличение размеров зародышей до микрометрового диапазона (0.30 ± 0.12 мкм) приводит к резкому уменьшению подвижности носителей и электропроводности.

В заключении автор выражает глубокую признательность научному руководителю проф. Трубицыну М.П. за поддержку при работе над диссертацией, проф. Волнянскому М.Д. за предоставленные образцы монокристаллов гептагерманата лития и помощь в проведении электрических экспериментов, доц. Пляке С.Н. за помощь в проведении экспериментов методом импедансной спектроскопии, а также всем сотрудникам кафедры физики твердого тела и оптоэлектроники ДНУ за ценные дискуссии и конструктивную критику. Автор выражает благодарность Майорской Т.А. за помощь в проведении ДСК экспериментов и интерпретации результатов, инженеру Головки В.А. за помощь при проведении рентге-

нофазового анализа, проф. Неделько С.Г. и сотрудникам лаборатории конденсированных сред КНУ им. Тараса Шевченка за помощь при изучении и анализе результатов АСМ, проф. М. Фогелю, к.ф.-м.н. Петрову О.В. и сотрудникам Дармштадского технического университета за проведение ЯМР исследований и помощь в интерпретации результатов. К.х.н. Нестеровой Е.Ю. и к. т. н. Нестерову А.С. за поддержку, конструктивную критику и помощь при подготовке рукописи.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аппен. А.А. Химия стекла / А.А. Аппен // Серия «Химия». Ленинград (1974). 352 с.
2. Maier J. Ionic transport in nano-sized systems / J. Maier // Solid state ionics. – 2004. – V. 175. – P. 7-12.
3. Maier J. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems / J. Maier // Nature materials. – 2005. – V. 4. – P. 805-815.
4. Волнянский М.Д. Анизотропия электропроводности кристаллов гептагерманата лития / М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат // Физика твердого тела – 2008. – Т. 50, в. 3. – С. 408-410.
5. Волнянский М.Д. Ионная проводимость и процессы объемно-зарядовой поляризации в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ / М.Д. Волнянский, С.Н. Пляка, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат // Физика твердого тела – 2012. – Т. 54, в. 3. – С. 471-475.
6. Volnianskii M. Frequency dispersion of conductivity and complex impedance in $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ single crystal / M. Volnianskii, S. Plyaka, M. Trubitsyn, Y. Obaidat // Ferroelectrics – 2014. – V. 462. – P. 74-79.
7. 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.
8. 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.
9. 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.

10. Нестеров А.А. Процессы кристаллизации и тепловые свойства стеклокерамики на основе гептагерманата лития / А.А. Нестеров, М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский // ВКС-XIX, Москва, Россия. – 2011. – С. 258.
11. 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 // UPL-2012, Lviv, Ukraine. – 2012. – P. 74.
12. 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 // ISFD-11, Ekaterinburg, Russia. – 2012. – P. 204.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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 // PFM-2014, Ekaterinburg, Russia. – 2014. – P. 104.
17. 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.

18. 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.
19. 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, Vilnius, Lithuania. – 2015. – P. 160.
20. 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.
21. Ilyushin G.D. Crystal chemistry of germanates: characteristic structural features of Li, Ge-germanates / G.D. Ilyushin, L.N. Dem'yanets // Crystallography reports. – 2000. – V. 45, no. 4. – P. 626-632.
22. Ilyushin G.D. Crystal chemistry of Li, Ge^{VI} – germanates: combinatorial-topological analysis and modeling of crystal structures / G.D. Ilyushin, L.N. Dem'yanets // Crystallography reports. – 2001. – V. 46, no. 5. – P. 801-809.
23. Ilyushin G.D. Cluster self-organization of germanate systems: suprapolyhedral nanocluster precursors and self-assembly of the Li_6GeO_6 , Li_4GeO_4 and $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ crystal structures / G.D. Ilyushin // Crystallography reports. – 2012. – V. 57, no. 4. – P. 478-489.
24. Таганцев А.К. Слабополярное сегнетоэлектричество: диэлектрические свойства и возможная природа / А.К. Таганцев // письма в ЖЭТФ. – 1987. – Т. 45. – С. 352-355.
25. Таганцев А.К. Слабые сегнетоэлектрики / А.К. Таганцев, И.Г. Синий, С.Д. Прохорова // Изв. АН СССР. Сер. Физич. – 1987. – Т. 51, №12. – С. 2082-2089.
26. Яхья А.Х. Обайдат. Релаксационные явления в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$:

- Дисс. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 // Яхья А.Х. Обайдат. – Днепропетровск: ДНУ им. О. Гончара. – 2010. – 152 с.
27. Wittman A. Under suchunden im zweistoff $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$ / A. Wittmann, M. Elisabeth // Kurze Mitt. Monatch. Chem. – 1965. – V.96, no 2. – P. 581-582.
 28. Vollenke H. Die kristall-structure des lithiumhepttagermanats $\text{Li}_2[\text{Ge}_7\text{O}_{15}]$ / H. Vollenkle, A. Wittman, H. Nowotny// Monatch. Chem. – 1970. – V. 101. – P. 46-56.
 29. Бокий Г.Б. Кристаллохимия/ Г. Б. Бокий// Москва: Наука 1971. – 400 с.
 30. Гуревич Ю.А. Суперионные проводники/ Ю.А. Гуревич, Ю.И. Харкац// Серия «Современные проблемы физики». Москва: Наука (1992). 286 с.
 31. Wada M. Ferroelectricity and soft mode in $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ crystals/ M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi// J. Phys. Soc. Japan. – 1981. – V. 50, No. 6. – P. 1811-1812.
 32. Preu P. Dielectric properties and phase transition in $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ / P. Preu, S. Haussuhl// Solid State Commun. – 1982. – V.41, No 8. – P. 627-630.
 33. Баин А.К. Исследование особенностей сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$: Дисс. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 // А.К. Баин. – Днепропетровск: ДГУ. – 1994. – 128 с.
 34. Волнянський М.Д. Фізичні явища у монокристалах ряду германатів: Дис... д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.07/ М.Д. Волнянський. – Дн-вськ: ДДУ, 1993. – 411 с.
 35. Трубицын М. П. ЭПР ионов Mn^{2+} в кристаллах гептагерманата лития/ М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин// Кристаллография. – 1991. – Т. 36, вып. 6. – с. 1472-1476.
 36. Трубицын М.П. Критическое уширение линий ЭПР в кристаллах

- $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Mn}^{2+}$ вблизи СФП/ М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, Б. Ашим// Физ. Тверд. Тела. – 1992. – Т. 34, вып. 6. – С. 1746-1752.
37. Трубицын М.П. Критическое поведение локального параметра в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Mn}^{2+}$ / М.П. Трубицын// Физ. Твер. Тела. – 1998. – Т. 40, вып. 1. – С. 114-115.
 38. Трубицын М.П. Изучение методом ЭПР локальной флуктуации вблизи СФП в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Mn}^{2+}$ / М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, Т.Л. Кузьменко// Физ. Твер. Тела. – 1998. – Т. 40, вып. 1. – С. 111-113.
 39. Вашман А.А. ЯМР квадрупольных ядер ^7Li сегнетоэлектрического монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ / А.А. Вашман, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вильнянский, О.К. Мельников, Е.Г. Ильин// Журнал неорганической химии. – 1999. – Т. 44, вып. 11. – С. 1894-1904.
 40. Вашман А.А. Влияние температуры и ориентации монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в магнитном поле на спин-решеточную релаксацию квадрупольных ядер ^7Li / А.А. Вашман, Е.Г. Ильин, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вильнянский, О.К. Мельников, О.А. Буслаев// Доклады Академии Наук. – 1999. – Т. 368, вып. 3. – С. 347-349.
 41. Ильин Е.Г. Магнитно-неэквивалентные позиции квадрупольных ядер ^7Li в монокристалле сегнетоэлектрического $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ по данным ЯМР ^7Li / Е.Г. Ильин, А.А. Вашман, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вильнянский, О.К. Мельников, Ю.А. Буслаев// Доклады Академии Наук. – 1999. – Т. 368, вып. 6. – С. 781-786.
 42. Ильин Е.Г. Расщепление «магнитных» позиций катионов лития (1) сегнетоэлектрического монокристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ при переходе в ферроэлектрическую фазу по данным ЯМР ^7Li / Е.Г. Ильин, А.А. Вашман, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вильнянский, О.К. Мельников, Ю.А. Буслаев// Доклады Академии Наук. – 2001. – Т. 380, вып. 4. – С. 501-505.

43. Iwata Y. Neutron diffraction study of structural phase transition in ferroelectric $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ / Y. Iwata, I. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi// J. Phys. Soc. Jpn. – 1987. – V. 56, no 7. – P. 2420-2427.
44. Bain A.K. Anomalous temperature dependence of piezo-optic birefringence in $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ crystals/ A.K. Bain, P. Chand, K.V. Rao, T. Yamaguchi, M. Wada// Ferroelectrics. – 2009. – V. 386. – p. 152-160.
45. Shaldin Y.V. Characteristic of spontaneous polarization in $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ crystals/ Y.V. Shaldin, S. Matyjasik, M.K. Rabadanov// Crystallography reports. – 2003. – V. 48, no. 2. – p. 315-321.
46. Wada M. The oscillator strength of soft mode in $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ / M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi// J. Phys. Soc. Jap. – 1984. – V.50, no 1. – p. 3319-3320.
47. Horioka M. Dielectric critical slowing-down in ferroelectric $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ / M. Horioka, A. Sawada, M. Wada// J. Phys. Soc. Jap. – 1989. – V. 58, no 10. – p. 3793-3797.
48. Akai M. Elastic anomalies of the ferroelectric phase transition of $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ studies by the Brillouin scattering/ M. Akai, M. Arima, A. Sakai et al.// J. Phys. Soc. Jap. – 1987. – V. 56, no 9. – p. 3213-3219.
49. Marioka Y. Hyper-raman study of ferroelectric phase transition of $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ / Y. Marioka, M. Wada, A. Sawada// J. Phys. Soc. Japan. – 1988. – V. 57, no 9. – p. 3198-3203.
50. Буш А.А. Пироэлектрические свойства сегнетоэлектрических монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ / А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев// Физ. тверд. тела. – 1986. – Т.28, вып. 7. – с. 1970-1975.
51. Волнянский М.Д. Диэлектрические свойства кристаллов LGO, активированные ионами Sr^{3+} / М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат// Вісник Дніпропетровського Університету. – 2006. – с. 126-129.
52. Трубицын М.П. Ионная проводимость кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, допиро-

- ванных ионами Си и Мп/ М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, Яхья А.Х. Обайдат// Физ. Твер. Тела. – 2008. – т. 50, вып. 7. – с. 1184-1187
53. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов/ А. Лидьярд// Изд-во иностр. литературы, Москва (1969). 222с.
 54. Ivanov A.O. On the question of simple germanate glasses/ A.O. Ivanov, K.S. Evstropiev// Dokl. Akad. Nauk. SSSR. – 1962. – V. 145. – p. 797-799.
 55. Murthy M.K. Some physical properties of alkali germanate glasses/ M.K. Murthy, J. Ip// Nature. – 1964. – V. 201. – p. 285-286.
 56. Micoulaut M. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2 / M. Micoulaut, L Cormier, G S Henderson// J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – p. 753-784.
 57. Doweidar H. The density of alkali silicate glasses in relation to the microstructure/ H. Doweidar// J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – V. 194. –p. 155-162.
 58. Henderson G.S. The structure of glasses along the Na_2O - GeO_2 join/ G.S. Henderson, M.E. Fleet// J. Non-Cryst. Solids. – 1991. – V. 134. – p. 259-269
 59. Henderson G.S. Germanium coordination and the germanate anomaly/ G.S. Henderson, H.M. Wang// Eur. J. Mineral. – 2002. – V. 14. – p. 733-744.
 60. Polsky H. Effect of pressure on the absolute Raman scattering cross section of SiO_2 and GeO_2 glasses/ H. Polsky, K. H. Smith, G. H. Wolf// J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – V. 248. – p. 159-168.
 61. Ueno M. On the change in coordination of Ge atoms in Na_2O - GeO_2 glasses/ M. Ueno, M. Misawa, K. Suzuki// Physica B C. – 1983. – V. 120. – p. 347-351.
 62. Hoppe U. The change of the Ge–O coordination number in potassium germanate glasses probed by neutron diffraction with high real-space reso-

- lution U. Hoppe, R. Kranold, H.-J. Weber, and A. C. Hannon // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – V. 248. – p. 1-10.
63. Fay V.E. Crystalline-structure of potassium octagermanate, $K_2Ge_8O_{17}$ / V.E. Fay, H. Vollenkle, A. Wittmann // Z.Kristallogr. -- 1973. -- V. 138. -- p. 439-450.
 64. Wang H. M. The germanate anomaly: Is the presence of five or six-fold Ge important? / H. M. Wang, G. S. Henderson // Phys. Chem. Glasses. -- 2005. -- V. 46, № 4. -- p. 377-380.
 65. Кунина О.С. Разработка информационно-моделирующего комплекса для исследования и анализа структуры и свойств германатных стекол: Дис...канд. Тех. Наук: 05.13.01/О.С. Кунина. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2012. – 158 с.
 66. Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела/ А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин // Выпуск 2, том 1. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та (2000). 616 с.
 67. Гуревич Ю.А. Особенности термодинамики суперионных проводников/ Ю.А. Гуревич, Ю.И. Харкац // Успехи физических наук. – 1982. – Т. 136, в.4 – с. 693-727
 68. Стефанович С.Ю. Ионная и суперионная проводимость в сегнетоэлектриках/ С.Ю. Стефанович, Л.А. Иванова, А.В. Астафьев // Обзор. инф, серия «Научно-технические прогнозы в области физико-химических исследований». М.: НИИТЭХИМ (1989). 79 с.
 69. Дуда В.М. Дефектная структура и процессы электропроводности монокристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ при высоких температурах/ В.М. Дуда, А.И. Баранов, А.С. Ермаков, Р.С.Т. Слэйд // Физика твердого тела. – 2006. – Т.48, в.1. – с. 59-63.
 70. Liebert B.E. Ionic conductivity of Li_4GeO_4 , Li_2GeO_3 and $Li_2Ge_7O_{15}$ / B.E. Liebert, R.A. Huggins // Mat. Res. Bull. – 1976. – V. 11. -- p. 533-538.

71. Hong H. Y-P. Crystal structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and other new Li^+ superionic conductors/ H. Y-P. Hong// Mat. Res. Bull. – 1978. – V.13. – p. 117-124.
72. Kuwano J. New Li^+ ion conductors in the system $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ / J. Kuwano A. R. West// Mat. Res. Bull. – 1980. – V.15. – p. 1661-1667.
73. Бурмакин Е. И. Электропроводность $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ / Е. И.Бурмакин, В. Н. Аликин // Изв. АН СССР Неорг. материалы 1984 Т.20, №1. С.170-171.
74. Бурмакин Е. И. Твердые литийпроводящие электролиты $\text{Li}_{6-2x}\text{Zn}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ / Е. И.Бурмакин, Г. Щ. Шехтман // Изв. АН СССР Неорг. материалы 1989 Т.25, №12. С.2053-2056.
75. Бурмакин Е. И.Твердые электролиты $\text{Li}_{6-2x}\text{Mg}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) / Е. И.Бурмакин, Г. Щ.Шехтман, Е.С. Коровенкова // Изв. АН СССР Неорг. материалы 1991 Т.27, №2. С.331-333.
76. Бурмакин Е. И. Твердые электролиты на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ модифицированного ионами алюминия/ Е. И.Бурмакин, Г. Щ. Шехтман // Изв. АН СССР Неорг. материалы 1989 Т.26, №3. С.582-585.
77. Бурмакин Е. И. Твердые литийпроводящие электролиты $\text{Li}_{6-x}\text{Ge}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ и $\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ / Е. И. Бурмакин, Г. Щ. Шехтман, Е.С. Коровенкова // Изв. АН СССР Неорг. материалы 1991 Т.27, №7. С.1514-1516.
78. Бурмакин Е. И. Твердые электролиты в системах $\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)/ Е. И.Бурмакин, Н.Б.Смирнов, Г. Щ. Шехтман // Электрохимия 1992 Т.28, №12. С.1885-1888.
79. Martin S.W. Glass: Superionic/ S.W. Martin// Elsevier Science Ltd. Encyclopedia of materials: Science and Technology. – 2001. – p. 3586-3593.
80. Martin S.W. D.c. and a.c. conductivity in wide composition range lithium oxide-phosphorus oxide ($\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$) glasses/ S.W. Martin, C.A. Angell// J. Non-Crystal. Solids. – 1986. – V. 83. – p. 185-207.
81. Khan. M.N. Electrical and optical properties of glasses of the $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$

- and Na₂O-GeO₂ systems/ M.N. Khan, E.E. Khawaja// Phys. Stats. Sol. (a). – 1982. - V. 74. - p. 273-277.
82. Adams St. Crystallization in fast ionic glassy silver oxysalt systems / Adams St., Hariharan K., Maier J. // J. Solid State Phenom. – 1994. – V. 39-40. – P. 285-288.
 83. Money B.K. Crystallization kinetics and phase transformation in superionic lithium metaphosphate (Li₂O-P₂O₅) glass system / B.K. Money, K. Hariharan// J. Phys. Cond. Matters. – 2009. – V.21. – p.1-10.
 84. Liu Z. Anomalous high ionic conductivity of nanoporous β -Li₃PS₄/ Z. Liu, W. Fu. E.A. Payzant et al// Journal of the American chemical society.– 2013. – V. 135. – p. 975-978.
 85. Li C. Enhancement of the Li conductivity in LiF by introducing glass/crystal interfaces/ C. Li, L. Gu and J. Maier// Adv. Funct. Mater. – 2012. – V. 22. – p. 1145-1149.
 86. Minami T. Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries/ T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago// Solid State Ionic. – 2006. – V. 177. – p. 2715-2720.
 87. Hayashi A. Formation of superionic crystals from mechanical milled Li₂S-P₂S₅ glasses/ A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, M. Tatsumisago// Electrochem. Commun. – 2003. – V.5. – p. 111-114.
 88. Fu J. Fast Li⁺ ion conducting glass-ceramics in the system Li₂O-Al₂O₃-GeO₂-P₂O₅/ J. Fu// Solid State Ionic. – 1997. – V. 104. – p. 191-194.
 89. Chrowdari B.V.R. XPS and ionic conductivity studies on Li₂O-Al₂O₃-(TiO₂ or GeO₂)-P₂O₅ glass-ceramics/ B.V.R. Chrowdari, G.V. Subba Rao, G.Y.H. Lee// Solid State Ionic. – 2000. – V. 136-137. – p. 1067-1075.
 90. Thokchom J.S. The effects of crystallization parameters on the ionic conductivity of a lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramics/ J.S Thokchom, B. Kumar// Journal of power sources. – 2010. – V.195. – p.2870-2876.

91. Лиюпо В.А. Рентгеновская дифрактометрия/ В.А. Лиюпо, В.В. Война// Учебное пособие. – Гродно: ГрГУ 2003. – 171 с.
92. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии/ В.Л. Миронов// Учебное пособие РАН, Институт физики микроструктур. – Нижний Новгород. – 2004. – 110 с.
93. У. Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах/ Дж.Уо, М.: «Мир», 1978. -- с. 78.
94. Bohmer R. Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors/ R. Bohmer, K.R. Jeffrey, M. Vogel// Progress in Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. – 2007. – V. 50. – p. 87-174.
95. Marotta A. The non-isothermal devitrification of lithium germanate glasses/ A. Marotta, P. Pernice, A. Arrone, M. Catauro// Journal of Thermal Analysis. – 1993. – V. 40. – p. 181-188.
96. Pernice P. The non-isothermal devitrification of lithium tetragermanate glass/ P. Pernice, A. Aronne and M. Marotta// Materials Chemistry and Physics. – 1992. – V. 30. – p. 195-198.
97. Pernice P. The non-isothermal devitrification of lithium heptagermanate glass/ P. Pernice, A. Arrone, A. Marotta// Thermochim. Acta. – 1992. – V. 196. – p. 1-6.
98. Pernice P. Crystallizing phases and kinetics of crystal growth in $\text{Li}_2\text{O}-19\text{GeO}_2$ glass/ P. Pernice, A. Aronne, M. Marotta// Journal of materials science letters. – 1992. – V. 11. – p. 427-429.
99. Sigaev, V. N. Raman and dielectric spectra of the glass and single crystal of the composition $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ in the frequency range $3-1000\text{ cm}^{-1}$: I. Comparison of the structures of the crystal and initial glass / V.N. Sigaev, S.V. Lotarev, E.N. Smelyanskaya, P.D. Sarkisov, A.A. Volkov, G.A. Koman-din, V.V. Koltashev, V.G. Plotnichenko // Glass physics and chemistry. –

2006. – Vol. 32, No. 3. – P. 296 – 303.
100. Sigaev, V. N. Raman and dielectric spectra of the glass and single crystal of the composition $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ in the frequency range $3\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$: II. The influence of phase separation/ V.N. Sigaev, S.V. Lotarev, E.N. Smelyanskaya, P.D. Sarkisov, A.A. Volkov, G.A. Komandin, V.V. Koltashev, V.G. Plotnichenko // Glass physics and chemistry. – 2006. – Vol. 32, No. 5. – P. 497 – 504.
 101. Golubkov V.V. Structure and structural transformations in lithium germanate glasses/ Golubkov V.V., Polyakova I.G., Shakhmatkin B.A.// Fiz. Khim. Stekla. – 1990. – V. 16, no.4. – p. 518-528.
 102. Василевская Т.Н. Люминесценция примесных ионов Cr^{3+} в нанокристаллах и кластерах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в литиево-германиевых стеклах/ Т.Н. Василевская, А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, С.П. Феофилов// Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, вып. 5. – с. 915-922.
 103. Диаграммы состояний систем тугоплавких оксидов: справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч.1. // Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. Л. Наука 1985, С. 284.
 104. Melling R. Study of the thermal effects observed by differential thermal analysis. Theory and its application to influence of sample parameters on a typical DTA curve/ R. Melling, F.W. Wilburn, R.M. McIntosh// Anal. Chem.– 1969. – V. 41. – p.1275
 105. Уэндланд У. Термические методы анализа. Издательство МИР, Москва, 1978
 106. Lasocka M. The effect of scanning rate on glass transition temperature of splat-cooled $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ /M.Lasocka// J. Materials Science and Engineering. – 1976. – V. 23. – p. 173-177.
 107. Matusita K. Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal

- analysis – criterion on application of Kissinger plot/ K. Matusita and S. Sakka// J. Non-Cryst. Solids. – 1980. – V. 46. – p. 38-39.
108. Matusika K. Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis/ Matusika K., Sakka S. and Matsui Y// J. Mat. Sci. – 1975. – V. 10. -- p.961-966.
 109. Aronne A. Gel synthesis and crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ glass powders/ A. Aronne, M. Catauro, P. Pernice, A. Marotta// Thermochimica Acta. – 1993. – V. 216. – p. 169-176.
 110. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ/ С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков// Издательство «Металлургия» Москва, 1970, 353 с.
 111. Волнянский М.Д. Диэлектрическая релаксация парных центров Cr^{3+} - Li^+ в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ / М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат// Физика твердого тела – 2007. – Т.49, в. 8. – с. 1385-1388.
 112. Kamphorst J.G. Fast Li ionic conduction in solid solutions of the Li_4GeO_4 - $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ - Li_3PO_4 / J.G. Kamphorst, E.E. Hellstrom//North-Holland Publishing Company, Solid State Ionics – 1980. –V. 1. -- p.187-197.
 113. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения /А. Вест// Том. 2, Москва: Мир, 1988. 336 с.
 114. Barsoukov E. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. Second Edition/ E. Barsoukov and J.R. Macdonald// John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005). 595 p.
 115. Графов Б.М. Электрохимические цепи переменного тока/ Графов Б.М., Укше Е.А. // «Наука», М., 1973.
 116. Трубицын М. П. Ионная проводимость в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, легированных ионами Cr и Mn / М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, Яхья А.Х. Обайдат // Физ. Твер. Тела. – 2008. – Т. 50, вып. 7. – С. 1184-1187.

117. Kanert. O. Nuclear spin relaxation and electrical conductivity in lithium germinate glasses/ O. Kanert, M. Kloke, R. Kuchler, S. Ruckstein// Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. No. 9. – p. 1061-1068
118. Kuchler. R. Correspondence between nuclear spin relaxation and ionic conduction in lithium germinate glasses/ R. Kuchler, O. Kanert, S. Ruckstein, H. Jain// Journal of Non-crystalline Solids. – 1991. – V.128. – p. 328-332.
119. Vega A.J., Quadrupolar nuclei in solids/ D.M. Grant, and R.K. Harris// Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, J. Wiley, Chichester, 1996, P. 3869-3889.
120. Бородин М. П., Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения / М.П. Бородин, Н.М. Вечерухин, В.С. Касперович, А.В. Комолкин, А.В. Мельников, В.В. Москалев, В.В. Фролов, Ю.С. Чернышев, В.И. Чирик, М.Г. Шеляпина// Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, -- 2009. – 700 с.
121. Бузник В. М., Ядерный резонанс в ионных кристаллах/ В. М. Бузник// Издательство Новосибирск: Наука, -- 1981. – 225 с.
122. Лундин А.Г., ЯМР-спектроскопия/ А.Г. Лундин, Э.И. Федин// М.:Наука. – 1986. – 224 с.
123. Сликтер Ч., Основы теории магнитного резонанса/ Ч. Сликтер// М.: «Мир» Изд-во второе. – 1981. – 448 с.
124. Мейльман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов.- М.: Атомиздат, 1977.- 272 с.
125. Gobel E. ^7Li NMR spectra, nuclear relaxation, and lithium ion motion in alkali silicate, borate, and phosphate glasses/ E. Gobel, W. Muller-Warmuth, H. Olyshlager// J. Magn. Reson. – 1979. – V. 36. – p.371-387.
126. Grune M. ^7Li NMR spin-lattice relaxation and ionic diffusion in lithium thioborate glasses/ M. Grune, H. Meierkord, W. Muller-Warmuth, P. Hebel, B. Krebs, H. Wulff// Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1989. – V. 93.

– p. 1313-1317.

127. Avogadro A. ^{11}B spin-lattice relaxation and disorder modes in ionic glassy conductors $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{O}-n\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ / A. Avogadro, F. Tabak, M. Corti, F. Borsa// Phys. Rev. B – 1990. – V. 41. – p. 6137-6144.
128. Martin S.W. Recent advance in the study of fast ionically conductivity glasses using nuclear magnetic resonance techniques/ S. W. Martin// Mat. Chem. Phys. – 1989. – V. 23. – p. 225-265.
129. Balzer-Jollenbeck G. New interpretation of activation enthalpies for electrical conductivity and nuclear spin relaxation in glassy ionic conductors/ G. Balzer-Jollenbeck, O. Kanert, H. Jain, K.L. Ngai// Phys. Rev. B – 1989. – V.39. – p. 6071-6075.
130. Kuchler R. Effect of devitrification on ion motion in lithium-disilicate glass/ R. Kuchler, O. Kanert, T. Vereget, H. Jain// Journal of non-crystalline solids. – 2007. – V. 353. – p. 3940-3946.
131. Vollenkle, H. Die Kristallstruktur von Li_4GeO_4 / H. Vollenkle, A. Wittmann // Z. Kristallogr. – 1969. – V. 128. – p. 66–71.
132. Шехтман Г. Ш. Катионная проводимость твердых электролитов с каркасными структурами: Дисс. на соиск. уч. степ. доктора хим. наук: 02.00.05// Г. Ш. Шехтман. – Екатеринбург: Институт высокотемпературной электрохимии РАН. – 2015. – 294 с.