

Спектры комплексного импеданса стекла и стеклокерамики $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$

© А.А. Нестеров¹, М.П. Трубицын¹, С.Н. Пляка¹, Д.М. Волнянский²

¹ Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара, Днепропетровск, Украина

² Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта им. акад. В.Лазаряна, Днепропетровск, Украина

E-mail: nesterov.alexsey@gmail.com

(Поступила в Редакцию 26 марта 2015 г.)

Спектры комплексного импеданса ρ^* исследованы для фазовых состояний, полученных при кристаллизации стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$. Результаты измерения ρ^* для исходного стекла, промежуточного состояния и стеклокерамики описаны на основе метода эквивалентных схем замещения с учетом фазового состава образцов. Предполагается, что перенос заряда в исследованных соединениях осуществляется мобильными ионами Li. Увеличение электропроводности σ для промежуточного состояния объясняется значительной дисперсностью среды и высокой подвижностью носителей заряда.

1. Введение

Собственное или примесное структурное разупорядочение лежит в основе традиционной классификации ионных проводников [1]. В последнее время возрастает интерес к пространственно неоднородным твердым электролитам, которые состоят более чем из одной фазы [2,3]. В качестве фаз рассматриваются 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, а также характер их пространственного распределения. Один из методов получения неоднородных твердых тел состоит в кристаллизации аморфной фазы. Варьирование химического состава и температурных режимов позволяет контролировать структуру и морфологию упорядоченных областей и межфазного пространства.

Среди диэлектриков с высокой ионной проводимостью активно исследуются кристаллы семейства литиевых германатов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ [4]. Как показали измерения в переменном поле [5], электропроводность σ поликристаллических образцов возрастает при увеличении доли оксида лития в стехиометрии указанных соединений. Этот факт позволил заключить, что для изученных в [5] температур и частот перенос заряда осуществляется мобильными ионами лития. Авторы [6] сообщили о приготовлении стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ и наличии нескольких стадий кристаллизации в процессе их нагревания. Проводимость фазовых состояний, получаемых при кристаллизации стекол с $x = 7, 11.5, 18$, исследовалась в [7,8]. Для составов с $x = 7, 11.5$ путем термической обработки были получены образцы в промежуточном метастабильном состоянии с повышенной электропроводностью. Показано, что для промежуточного

состояния электропроводность выше на три порядка, чем для поликристаллических и стеклокерамических образцов, и на порядок превышает σ для исходного стекла ($T = 500 \text{ K}$). Высказано предположение [8], что увеличение σ в промежуточном состоянии обусловлено дисперсностью образцов и наличием большого числа упорядоченных областей нанометрового размера.

2. Экспериментальные результаты

Настоящая работа посвящена изучению спектров комплексного импеданса ρ^* в стекле, промежуточном состоянии и стеклокерамике $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x = 11.5$). Согласно данным [7,8], при нагревании (20 K/min) кристаллизация стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ характеризуется перегибом кривой дифференциального термического анализа (ДТА) при температуре расстеклования $T_g = 785 \text{ K}$ и тремя экзотермическими пиками при $T_1 = 840 \text{ K}$, $T_2 = 915 \text{ K}$ и $T_3 = 1090 \text{ K}$. Аномалия при T_1 предположительно приписывается возникновению неравновесных областей тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. При нагреве выше T_1 эти области трансформируются в термодинамически более устойчивые зародыши со структурой гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Пик ДТА при температуре T_2 отражает максимальный рост объема кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. При T_3 происходит кристаллизация оксида германия GeO_2 [6], который в исследуемом составе $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ содержится в избытке относительно стехиометрии $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($x = 7$).

Образцы состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ были приготовлены в трех фазовых состояниях. Процедура термической обработки была аналогична описанной в [9], где структура фазовых состояний изучалась методом рентгенофазового анализа. Стекло было получено методом быстрого охлаждения расплава [7]. С учетом данных [7,8] образцы в промежуточном состоянии с повышенной электропро-

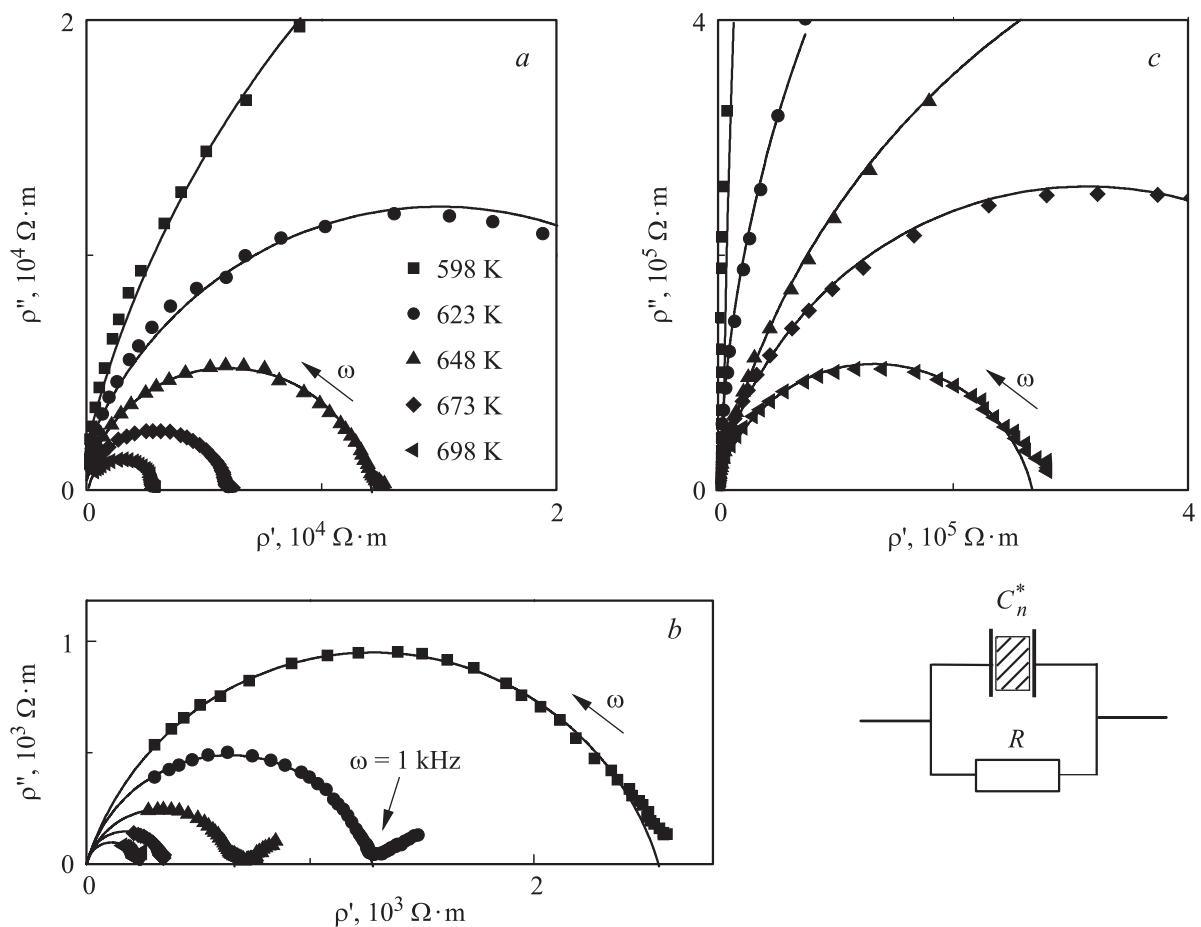


Рис. 1. Спектры комплексного импеданса $\rho^*(\omega)$, представленные в виде диаграмм на плоскости $(\rho''-\rho')$. Образцы состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$: *a* — стекло, *b* — промежуточное состояние, *c* — стеклокерамика. Символы — эксперимент, сплошные линии рассчитаны с использованием импеданса параллельной цепочки RC_n^* , изображенной на вставке.

водностью были приготовлены при нагреве стекла до температуры 860 K, которая лежит в интервале между T_1 и T_2 , с последующим охлаждением до комнатной температуры. Согласно результатам [9], образцы в промежуточном состоянии содержат зародыши фаз $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, находящиеся в аморфной матрице. Грубая оценка, сделанная на основании рентгенограмм [9], показывает, что в промежуточном состоянии состава с $x = 11.5$ суммарный объем зародышей $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ более чем в 2 раза превышает объем областей $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Образцы стеклокерамики получались путем нагрева стекла до температуры 935 K (между T_2 и T_3) и последующего охлаждения до 300 K. Согласно данным [9], стеклокерамика состоит из кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и аморфной фазы GeO_2 .

Спектры комплексного импеданса ρ^* измерялись мостовым методом в частотном диапазоне $10-10^5$ Hz в режиме термостатирования. Температурный интервал измерений 600–700 K был ограничен по следующим причинам. Во-первых, для указанных температур проводимость монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ определяется ионным переносом по Li [10–13]. Во-вторых, верхний пре-

дел указанного интервала выбирался на достаточном удалении от температуры расстеклования T_g . Образцы готовились в виде пластинок размером $5 \times 5 \times 1.5$ mm. Платиновые электроды круглой формы диаметром 4 mm наносились методом катодного напыления. Результаты измерения спектров удельного импеданса ρ^* показаны на рис. 1 в виде диаграмм на комплексной плоскости $(\rho''-\rho')$. Отметим, что для гетерогенных образцов в промежуточном состоянии и стеклокерамики действительная ρ' и мнимая ρ'' части импеданса (рис. 1, *b, c*) представляют собой эффективные величины, усредненные по объему упорядоченных областей и межзеренного пространства.

Из рис. 1 видно, что для изученных интервалов частот и температур годографы всех трех фазовых состояний $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ представляют собой одну полуокружность либо ее дуги. На основании метода эквивалентных схем замещения [14–17] полуокружность на комплексной плоскости $(\rho''-\rho')$ с центром на оси абсцисс ρ' описывают параллельной цепочкой RC . Как правило, для реальных объектов центр полуокружности оказывается смещенным вниз относительно оси ρ' . Такое отклонение

Параметры, полученные из годографов (рис. 1) и зависимостей $\sigma(\omega = 0)$ от $1/T$ (рис. 2)

Фазовое состояние $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$	Время релаксации τ , s ($T = 650$ K)	Показатель n ($T = 650$ K)	Коэффициент A , (S/m) · K	Энергия активации U_a , eV
Стекло	$7 \cdot 10^{-6}$	0.90	$55 \cdot 10^7$	1.3
Промежуточное состояние	$6 \cdot 10^{-7}$	0.66	$30 \cdot 10^7$	1.1
Стеклокерамика	$2 \cdot 10^{-4}$	0.70	$6 \cdot 10^7$	1.4

объясняют разбросом времен релаксации $\tau = RC$ и описывают, заменяя в параллельной RC -цепочке C на обобщенную емкость $C_n^* = A(i\omega)^{n-1}$, где ω — циклическая частота внешнего поля, $0 \leq n \leq 1$ [14,17]. Для описания экспериментальных годографов использовалась эквивалентная схема замещения (вставка на рис. 1), импеданс которой равен $\rho^*(\omega) = (S/d)(R^{-1} + A(i\omega)^n)^{-1}$, где S и d — площадь обкладок и толщина образца. Результаты расчета показаны сплошными линиями на рис. 1, значения параметров τ и n представлены в таблице. Сравнение величин τ показывает, что перенос заряда является наиболее быстрым для промежуточного состояния и наиболее медленно происходит в стеклокерамике. Судя по значениям показателя n , разброс времен релаксации τ является минимальным для стекла и оказывается заметно большим для гетерогенных промежуточного состояния и стеклокерамики.

3. Обсуждение

Учитывая результаты изучения поли- и монокристаллов семейства $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ [5,10–13], проводимость в образцах состава с $x = 11.5$ можно приписать переносу заряда ионами Li. Наличие одной полуокружности на годографах представляется естественным для стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ (рис. 1, *a*), однородное аморфное состояние которого подтверждено методом рентгенофазового анализа [9]. Для гетерогенных промежуточного состояния и стеклокерамики можно было ожидать более сложный вид годографов. Действительно, согласно данным [9], образцы в промежуточном состоянии содержат аморфную матрицу и упорядоченные области $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Стеклокерамика состава с $x = 11.5$ является двухфазной и состоит из кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, окруженных стеклом GeO_2 [9].

Известно, что спектры ρ^* для гетерогенных материалов зависят от электропроводности и пространственного распределения фаз [14–17]. 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_iC_i . Годограф такой системы представляет собой одну полуокружность, расчетные параметры отражают характеристики имеющихся фаз $R^{-1} = \sum_i (R_i)^{-1}$ и $C = \sum_i C_i$. Для исследуемых ге-

терогенных состояний $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ 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 [14–17]. Моделируют такие годографы двумя или несколькими последовательно соединенными параллельными цепочками RC , каждая из которых соответствует переносу заряда в зернах и межзеренном пространстве.

На наш взгляд, наличие одной полуокружности на годографах (рис. 1, *b, c*) для гетерогенных промежуточного состояния и стеклокерамики связано с пространственным распределением ионов Li. Важно, что исследуемый состав $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x = 11.5$) 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 Li внутри упорядоченных областей. Это означает, что потенциальная энергия Li внутри зародышей ниже, чем в межзеренном пространстве, и движение ионов Li в основном ограничено внутри упорядоченных областей. Аморфная фаза, заполняющая межзеренное пространство, практически (или полностью) не содержит ионов лития и не вносит вклада в спектры импеданса, хотя и допускает ионный перенос по Li [8]. Таким образом, одна полуокружность на диаграмме для стеклокерамики (рис. 1, 2) отражает движение ионов Li внутри кристаллитов гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Промежуточное состояние содержит зародыши устойчивой фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и метастабильной фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Можно предположить, что одна полуокружность на годографе промежуточного состояния (рис. 1, *b*) содержит вклады проводимости по Li от зародышей обеих фаз $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Действительно, оба соединения относят к группе германогерманатов [18], которые имеют подобный структурный мотив, составленный из тетраэдров и октаэдров Ge–O. Для образцов в промежуточном состоянии с $x = 11.5$ зародыши $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ занимают значительно больший объем, но обладают предположительно меньшей проводимостью по сравнению с областями $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ [5,9]. Именно для промежуточного состояния наблюдается наибольший разброс времен релаксации τ (наименьший показатель n в таблице), что можно связать с наложением вкладов от переноса заряда в различных, но близких структурах. Дополнительную

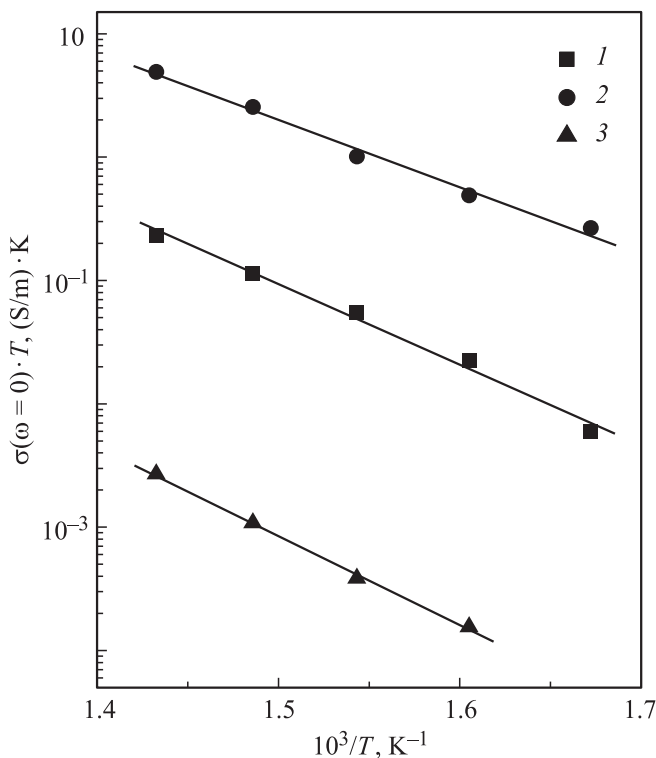


Рис. 2. Зависимости $\sigma(\omega = 0)$ от обратной температуры, полученные из годографов, показанных на рис. 1. Образцы состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$: 1 — исходное стекло, 2 — промежуточное состояние, 3 — стеклокерамика.

информацию о вкладах зародышей $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в спектры ρ^* может дать изучение промежуточного состояния в стехиометрическом составе с $x = 7$, для которого по сравнению с составом с $x = 11.5$ области метастабильной фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ занимают существенно больший относительный объем [9].

Точки пересечения полуокружностей с осью абсцисс на диаграммах (рис. 1) позволяют определить импеданс $\rho'(\omega = 0)$ в постоянном поле. Температурные зависимости электропроводности $\sigma(\omega = 0) = 1/\rho'(\omega = 0)$, рассчитанные этим способом, для исследованных образцов представлены в координатах Аррениуса на рис. 2. Можно предполагать, что 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 описывается выражением $\sigma(T) = (A/T) \exp(-U_a/k_B T)$, где предэкспоненциальный множитель пропорционален концентрации носителей заряда $A \propto N$; U_a — энергия активации, k_B — постоянная Больцмана. Величины A и U_a , полученные из данных рис. 2, приведены в таблице. Видно, что по мере формирования упорядоченных областей при переходе от стекла к промежуточному состоянию и далее к стеклокерамике коэффициент A уменьшается, что можно связать со снижением концен-

трации мобильных ионов. Сопоставление величин A и τ (см. таблицу) показывает, что высокая электропроводность $\sigma(\omega = 0)$ в промежуточном состоянии (рис. 2) 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, чем в стекле и стеклокерамике.

Отметим, что данные рис. 2 качественно согласуются с результатами измерений σ в переменном поле [8]. Для температур 600–700 К электропроводность $\sigma(\omega = 0)$ образцов в промежуточном состоянии на три порядка выше, чем в стеклокерамике, и на порядок выше, чем в исходном стекле. Величины U_a для стекла и стеклокерамики близки и заметно превышают энергию активации U_a для образцов в промежуточном состоянии (см. таблицу и данные [8]). Вместе с тем абсолютные значения $\sigma(\omega = 0)$ и U_a , полученные из спектров ρ^* в настоящей работе, отличаются от приведенных в [8]. По сравнению со значениями σ , измеренными в переменном поле [8], обработка годографов дает меньшие величины $\sigma(\omega = 0)$ и, напротив, более высокие значения U_a . Отметим, что подобное различие наблюдалось также и для монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в [13]. По-видимому, его можно связать с измерительными методами: величины $\sigma(\omega = 0)$, полученные из годографов, отражают миграцию Li на постоянном токе, тогда как результаты [8] представляют собой суммарную электропроводность $\sigma(\omega)$ в переменном поле.

Также обратим внимание на наличие наклонных лучей ($T \geq 623$ К) в низкочастотной области годографов для образцов в промежуточном состоянии (рис. 1, *b*). Подобные лучи свидетельствуют о накоплении заряда на пространственных неоднородностях и возникновении диффузии, которая направлена противоположно дрейфовому току [14–17]. Для описания наклонных лучей необходимо в параллельной цепочке RC_n^* (вставка на рис. 1) заменить резистор на диффузионный импеданс $R \rightarrow Z_W = B(i\omega)^{-n_1}$ ($0 \leq n_1 \leq 1$) и подключить последовательно емкость C_{sc} , которая моделирует процессы накопления заряда. На рис. 1, *b* показано, что процессы объемно-зарядовой поляризации в промежуточном состоянии проявляются для частот ниже ~ 1 kHz. Видно также, что для стекла (рис. 1, *a*) и двухфазной стеклокерамики (рис. 1, *c*) лучи в низкочастотных областях годографов не наблюдаются. Учитывая пространственное распределение ионов Li, можно предположить, что лучи на годографах для промежуточного состояния (рис. 1, *b*) не связаны с приэлектродными явлениями, а отражают накопление заряда на границах зародышей. На годографах стеклокерамики (рис. 1, *c*) 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 (см. таблицу) и данные рис. 2 показывают, что подвижность

носителей заряда для стеклокерамики на три порядка ниже, чем для промежуточного состояния. Данные рис. 1, *b* позволяют предположить, что низкочастотный луч на годографе для стеклокерамики (рис. 1, *c*, $T = 698 \text{ K}$) может появиться для частот ниже 1 Hz .

4. Заключение

Путем термической обработки для состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ получены образцы стекла, промежуточного состояния и стеклокерамики, в которой кристаллиты $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ окружены аморфной фазой GeO_2 . Для указанных фазовых состояний исследованы спектры импеданса ρ^* , результаты измерений представлены в виде годографов на комплексной плоскости ($\rho''-\rho'$). Полученные данные показывают, что в исследованном интервале температур и частот перенос заряда в изученных образцах определяется одним процессом. Предполагается, что проводимость имеет прыжковый механизм, носителями заряда являются мобильные ионы Li . На основании годографов ($\rho''-\rho'$) рассчитаны температурные зависимости электропроводности в постоянном поле $\sigma(\omega = 0)$. Показано, что электропроводность $\sigma(\omega = 0)$ для образцов в промежуточном состоянии на три порядка выше, чем для стеклокерамики, и на порядок выше, чем в исходном стекле. Температурные зависимости $\sigma(\omega = 0)$, полученные из годографов, сопоставлены с результатами измерения σ в переменном поле. Увеличение электропроводности в промежуточном состоянии объясняется высокой подвижностью носителей заряда. Для образцов в промежуточном состоянии зафиксированы эффекты накопления заряда на границах упорядоченных областей.

Поскольку изученные образцы обладают одним химическим составом, обнаруженные изменения σ связываются со структурой фазовых состояний. Повышенная электропроводность в промежуточном состоянии объясняется значительной дисперсностью среды и малыми размерами упорядоченных областей. Превращение нестабильных областей $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в зародыши $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и увеличение зародышей до размеров кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ приводят к формированию стеклокерамики и уменьшению электропроводности на три порядка.

Список литературы

- [1] Ю.А. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники. Сер. Современные проблемы физики. Наука, М. (1992). 286 с.
- [2] J. Maier. *Solid State Ionics* **175**, 7 (2004).
- [3] J. Maier. *Nature Mater.* **4**, 805 (2005).
- [4] K. Murthy. *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 328 (1964).
- [5] B.E. Liebert, R.A. Huggins. *Mater. Res. Bull.* **11**, 533 (1976).
- [6] A. Marotta, P. Pernice, A. Arrone, M. Catauro. *J. Therm. Analys.* **40**, 181 (1993).
- [7] М.Д. Волнянский, А.А. Нестеров, М.П. Трубицын. *ФТТ* **54**, 889 (2012).
- [8] А.А. Нестеров, М.П. Трубицын, Д.М. Волнянский. *ФТТ* **57**, 668 (2015).
- [9] M.D. Volnianskii, O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn. *Ferroelectrics* **466**, 126 (2014).
- [10] М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат. *ФТТ* **50**, 408 (2008).
- [11] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, Яхья А.Х. Обайдат. *ФТТ* **50**, 1184 (2008).
- [12] М.Д. Волнянский, С.Н. Пляка, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат. *ФТТ* **54**, 471 (2012).
- [13] M. Volnianskii, S. Plyaka, M. Trubitsyn, Y. Obaidat. *Ferroelectrics* **462**, 74 (2014).
- [14] *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications* / Eds by E. Barsoukov, J.R. Macdonald. 2 ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N.J. (2005). 595 p.
- [15] I.D. Raistrick. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **16**, 343 (1986).
- [16] А. Вест. Химия твердого тела. Теория и приложения. Мир, М. (1988). 336 с.
- [17] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во СПбГУ, СПб (2000). 616 с.
- [18] Г.Д. Илюшин, Л.Н. Демьянец. Кристаллография **46**, 875 (2001).