

Метастабильное состояние стеклокерамики $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ с повышенной электропроводностью

© А.А. Нестеров¹, М.П. Трубицын¹, 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 20 октября 2014 г.)

Кристаллизация стекла состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ проведена при нагревании и путем изотермической выдержки вблизи температуры расстеклования. В процессе кристаллизации стекла при нагреве изучены тепловые свойства и электропроводность σ в переменном поле. Зависимости $\sigma(T)$ измерены для образцов $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, кристаллизация которых осуществлена изотермически. Термическая обработка исходного стекла позволила получить образцы в промежуточном метастабильном состоянии с повышенной электропроводностью. При $T \sim 500$ К электропроводность промежуточного состояния на порядок выше, чем в исходном стекле, и на три порядка выше, чем в случае стеклокерамики, состоящей из кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и аморфной фазы GeO_2 . Предполагается, что увеличение σ в промежуточном состоянии обусловлено проводимостью приповерхностных слоев и определяется наличием большого числа упорядоченных областей с размерами в нанометровом диапазоне.

1. Введение

Создание неоднородных 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 явлений. В частности, данный подход применяется 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 мелкодисперсные состояния, для которых весь объем или значительная его часть занята упорядоченными наноразмерными областями. Последующим охлаждением можно стабилизировать такие мелкодисперсные состояния и получить материалы, свойства которых определяются поверхностными эффектами.

Весьма успешно наноструктурирование используется при получении перспективных материалов 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 междуузельного к вакансионному [2,3].

В последние годы ионная проводимость по литию активно исследуется в соединениях семейства литие-

вых германатов $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Так, в [4–6] показано, что проводимость монокристаллов гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ определяется движением междуузельных ионов Li вдоль каналов кристаллической структуры. Известно, что для большого числа соединений электропроводность σ аморфной фазы выше, чем кристаллической. Стекла обладают более высокой технологичностью получения и обработки, а оксид германия GeO_2 является хорошим стеклообразователем [1]. С учетом данных о проводимости монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [4–6] представляет интерес изучение процессов переноса заряда в стеклах и стеклокерамике с химическим составом вблизи стехиометрии гептагерманата лития ($x = 7$).

Ранее в [7] сообщалось о получении стекол в системе $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ и особенностях кристаллизации при нагревании исходной аморфной фазы. Впоследствии кристаллизация при изотермической выдержке стекла $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x = 7, 11.5$) и влияние размерных эффектов на сегнетоэлектрический фазовый переход в нанокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ изучались авторами [8] по спектрам люминесценции примесных ионов Cr^{3+} . В [9,10] на основании изучения рамановских и диэлектрических спектров проведено сравнение структур исходного стекла и кристаллов $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, а также обсуждение фазового разделения в процессе кристаллизации аморфной фазы.

Насколько известно авторам, первые данные о проводимости стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x = 7, 11.5, 18$) представлены в работе [11]. В частности, показано, что для изученных составов представленные в координатах Аррениуса зависимости $\sigma(1/T)$ характеризуются приблизительно одинаковым наклоном ($U = 0.93$ eV, $T > 500$ K). По абсолютным значениям электропроводность является более высокой для составов с меньшими x , что

соответствует большей доле Li_2O относительно GeO_2 . Кроме того, в [11] при нагреве стекла получены образцы $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x = 7$), электропроводность которых оказалась существенно выше, чем для исходного аморфного состояния и поликристалла того же состава. С целью выяснения причин увеличения σ , в настоящей работе предпринято изучение тепловых и электрических свойств различных фазовых состояний, получаемых при кристаллизации стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$. Состав с $x = 11.5$ выбран по следующим причинам. На основании данных [7,8] можно ожидать, что избыток GeO_2 по сравнению со стехиометрией ($x = 7$) позволит при термической обработке получить образцы, для которых средний размер кристаллических зародышей изменяется в более широких пределах. Кроме того, сравнение полученных результатов с данными измерения σ для стехиометрического состава ($x = 7$) [11] может дать информацию о вкладе в проводимость межзеренных областей, которые в образцах с $x = 11.5$ заполнены фазой GeO_2 .

2. Методика приготовления образцов и проведения измерений

Стекло состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ получено методом быстрой закалки расплава между металлическими пластинами, технологические условия и результаты контроля фазового состояния даны в [11,12]. Образцы стеклокерамики готовились двумя способами: нагреванием исходного стекла и путем его выдержки при постоянной температуре. Процессы кристаллизации стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ при нагревании исследованы с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) и измерения температурных зависимостей электропроводности. Для стеклокерамических образцов $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, полученных в процессе изотермической кристаллизации, изучены зависимости $\sigma(T)$.

ДТА проведен с использованием установки Mettler STAReSW в интервале температур 290–1200 К при скорости нагрева 20 К/мин. Для изучения электропроводности использовались образцы в виде плоскопараллельных пластинок толщиной от 1 до 1.5 мм, круглые платиновые электроды диаметром 4 мм наносились методом вакуумного напыления. Измерения $\sigma(T)$ проводились мостовым методом в переменном поле частотой $f = 1$ kHz в интервале температур 300–950 К, скорость изменения температуры составляла 7 К/мин.

3. ДТА и электропроводность фазовых состояний, получаемых при кристаллизации стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$

3.1. Кристаллизация стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ при нагревании. Девиватограмма, полученная

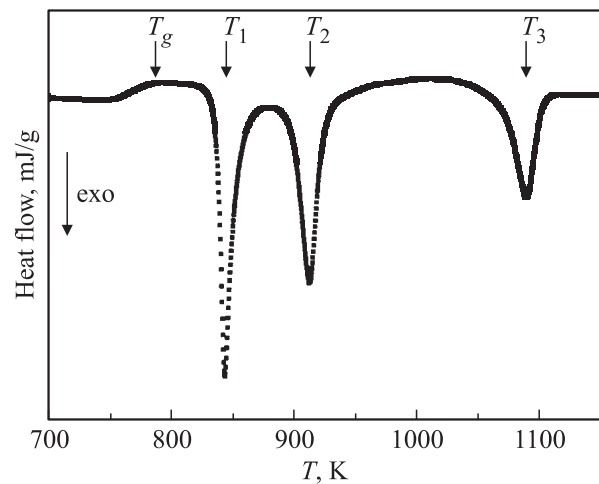


Рис. 1. Кривая ДТА, измеренная в первом цикле нагревания стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$.

в первом цикле при нагревании исходного стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, представлена на рис. 1. Можно видеть, что при температуре $T_g = 785$ К имеет место перегиб зависимости и начинается характерное плато, свидетельствующее о процессе расстеклования. При более высоких температурах зафиксированы три экзотермических пика, указывающих на наличие нескольких стадий процесса кристаллизации. Рентгенофазовый анализ позволил установить природу пиков ДТА при T_2 и T_3 и сделать предположение относительно аномалии при T_1 [7,12]. ДТА-пик при $T_1 = 840$ К предположительно относят к появлению в аморфной матрице GeO_2 упорядоченных областей со структурой тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Аномалия при $T_2 = 915$ К возникает в результате кристаллизации фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, при этом упорядоченные области $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ исчезают. В интервале между T_2 и T_3 формируется стеклокерамика, состоящая из аморфной фазы GeO_2 и кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. ДТА-пик при $T_3 = 1090$ К свидетельствует о кристаллизации оксида германия GeO_2 , который в исследуемом составе с $x = 11.5$ имеется в избытке по сравнению со стехиометрией $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($x = 7$). После нагрева выше T_3 образцы $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ представляют собой смесь кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и GeO_2 . При последующих циклах охлаждения и нагревания таких образцов в интервале ниже точки плавления аномалии ДТА более не наблюдаются.

Температурные зависимости электропроводности, отражающие процессы кристаллизации стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, были измерены в различных режимах нагревания и охлаждения в интервале, включающем T_g , T_1 и T_2 , без нагрева выше T_3 (рис. 1). Полученные данные представлены в координатах Аррениуса на рис. 2. Можно видеть, что при нагревании исходного стекла до температур ниже T_g зависимость электропроводности соответствует кривой 1 на рис. 2. При достижении T_g наклон зависимости заметно возрастает и при нагреве

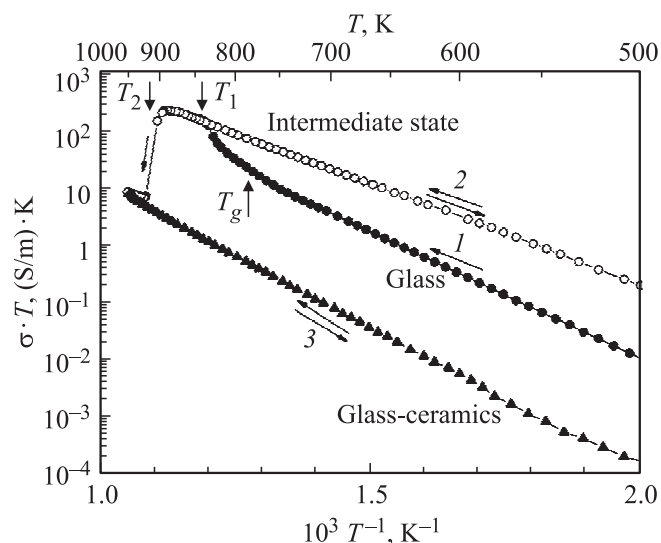


Рис. 2. Зависимости $\sigma(1/T)$, измеренные в процессе кристаллизации аморфной фазы состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$: 1 — исходное стекло; 2 — промежуточное состояние с повышенной электропроводностью, получено при нагреве до температур в интервале между T_1 и T_2 ; 3 — стеклокерамика, содержащая кристаллиты $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и аморфную фазу GeO_2 , получена при нагреве выше T_2 . Измерения проведены в переменном поле на частоте $f = 1$ kHz.

до температур в интервале между T_1 и T_2 наблюдается переход к зависимости 2 (рис. 2), которая характеризуется большими значениями σ и регистрируется при последующих циклах охлаждения и нагрева. Сопоставление с данными ДТА (рис. 1) и рентгенофазового анализа [7,12] позволяет приписать такое поведение возникновению упорядоченных областей со структурой тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и, возможно, гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [8]. При дальнейшем нагревании образца до температур выше T_2 наблюдается скачкообразное и необратимое уменьшение электропроводности, зависимость $\sigma(1/T)$ в процессе нагрева и охлаждения представлена кривой 3 на рис. 2. С учетом данных ДТА (рис. 1) и обсуждения в [7,8,12] резкое уменьшение σ отражает завершение процесса формирования стеклокерамики, в которой кристаллиты $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ окружены стеклом GeO_2 .

Из полученных данных видно, что для интервала температур от 500 К до T_g электропроводность промежуточного состояния состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ (кривая 2 на рис. 2) значительно превышает значения σ для стекла (кривая 1) и стеклокерамических образцов, в которых произошла полная кристаллизация фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (кривая 3).

3.2. Изотермическая кристаллизация стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$. 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 [8] 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 без нагрева выше T_2 .

Учитывая результаты авторов [8], мы получили серию образцов, кристаллизация которых проведена изотермически. Образцы исходного стекла выдерживались в течение времени $t = 3$ min, 1 h, 4 h и 14 h при температуре $T_{\text{ан}} = 815$ К, которая на 25 К ниже точки T_1 первого пика ДТА (рис. 1). Затем образцы охлаждались до 300 К, после чего измерялись зависимости $\sigma(T)$ в процессе нагрева до температур более чем на 100 К ниже T_g (рис. 1). Можно полагать, что при измерении $\sigma(T)$ в указанном интервале состояние образцов остается практически неизменным. Полученные результаты представлены на рис. 3. Хорошо видно, что выдержка при $T_{\text{ан}}$ на протяжении $t = 3$ min, 1 h и 4 h переводит образцы в промежуточное состояние, для которого наблюдается заметное увеличение σ по сравнению с исходным стеклом. По величине и характеру поведения электропроводность этих образцов подобна зависимости 2 на рис. 2, которая получена после нагрева стекла выше T_1 . Увеличение времени выдержки до 14 h позволяет получить образцы, электропроводность которых понижается на два-три порядка по сравнению с промежуточным состоянием (рис. 3). Для образцов, кристаллизация которых осуществлялась путем изотермически длительной выдержки при $T_{\text{ан}}$ (кривая 5 на рис. 3) и нагрева выше температуры T_2 соответствующего пика ДТА (кривая 3 на рис. 2), получены близкие значения электропроводности.

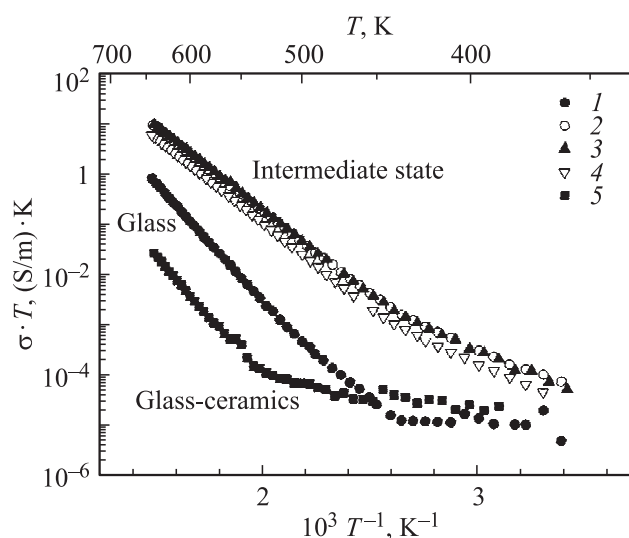


Рис. 3. Зависимости $\sigma(1/T)$, измеренные в переменном поле ($f = 1$ kHz) для исходного стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ (1) и образцов, подвергнутых изотермической выдержке при $T_{\text{ан}} = 815$ К в течение $t = 3$ min (2), 1 h (3), 4 h (4) и 14 h (5).

Значения параметров выражения (1), полученные для линейных участков зависимостей $\sigma(1/T)$ (рис. 2, 3), и величины электропроводности исследованных образцов состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$

Образец	Энергия активации U_a, eV	Коэффициент $A, 10^5, (\text{S/m} \cdot \text{K})$	Электропроводность $\sigma, \text{S/m}$ ($T = 500 \text{ K}$)
Исходное стекло	0.94(1)	104.9	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Промежуточное состояние, полученное из исходного стекла – нагревом выше $T_1 = 840 \text{ K}$ – выдержкой при $T_{\text{ан}} = 815 \text{ K}$ в течение	3 min	0.79	$3.9 \cdot 10^{-4}$
	1 h	0.67	$3.5 \cdot 10^{-4}$
	1 h	0.67	$4.5 \cdot 10^{-4}$
	4 h	0.68	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Стеклокерамика, полученная из исходного стекла – нагретом выше $T_2 = 915 \text{ K}$ – выдержкой при $T_{\text{ан}} = 815 \text{ K}$ в течение 14 h	1.03	6.1	$3.0 \cdot 10^{-7}$
	0.97(2)	2.3	$2.2 \cdot 10^{-7}$

4. Обсуждение результатов

Для интервала, в котором экспериментальные зависимости в координатах Аррениуса на рис. 2, 3 спрямляются, температурный рост электропроводности можно описать выражением [13]

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

Здесь U_a — энергия активации электропроводности, k_B — постоянная Больцмана, коэффициент пропорциональности $A = nq^2\delta^2\nu/(zk_B)$ зависит от концентрации n , заряда q и длины „прыжка“ δ носителей, „попыточной“ частоты колебаний ν , числа ближайших вакантных квазиустойчивых позиций z . Значения параметров в (1), полученные при описании линейных участков зависимостей $\sigma(1/T)$ на рис. 2 и 3, представлены в таблице.

На основании данных рис. 2, 3 и таблицы можно видеть, что нагрев выше T_1 и выдержка при $T_{\text{ан}}$ в течение $t = 3 \text{ min}, 1 \text{ h}, 4 \text{ h}$ позволяют перевести исходное стекло в промежуточное метастабильное состояние. Заметим, что для данного состояния существенно возрастает электропроводность. Так, при $T = 500 \text{ K}$ в промежуточном состоянии величина σ на порядок выше, чем в исходном стекле $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, и на три порядка превышает электропроводность стеклокерамики $\text{GeO}_2-\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Данные, представленные на рис. 2, 3, показывают, что охлаждение ниже точки стеклования T_g позволяет стабилизировать промежуточное состояние.

Из данных таблицы также видно, что для стеклокерамики, полученной при нагреве стекла выше T_2 и выдержке при $T_{\text{ан}}$ в течение $t = 14 \text{ h}$, расчет дает весьма близкие значения параметров U_a и A . Очевидно, что оба способа кристаллизации стекла (нагрев выше T_2 и длительная выдержка при постоянной температуре между T_g и T_1) позволяют получить близкие состояния исследуемой системы. Учитывая данные [7,8,12], можно заключить, что полученные образцы представляют собой

стеклокерамику, состоящую из кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Межзеренное пространство заполнено аморфной фазой GeO_2 , относительный объем которой определяется избытком содержания оксида германия в исследуемом составе ($x = 11.5$) по сравнению со стехиометрией гептагерманата лития ($x = 7$).

Обратим внимание на то, что линейные участки зависимостей $\sigma(1/T)$ для исходного стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ и стеклокерамики $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ имеют практически одинаковый наклон ($U_a = 0.94$ и $0.97-1.03 \text{ eV}$ соответственно, см. таблицу), заметно превышающий наклон зависимостей для промежуточного состояния ($U_a = 0.67-0.79 \text{ eV}$). По-видимому, упорядочение на расстояниях порядка длины „прыжка“ носителей δ в стекле и кристаллитах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ 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 стеклокерамике основными носителями являются ионы Li , мигрирующие по пустотам структурного каркаса, составленного из полиэдров $\text{Ge}-\text{O}$. С другой стороны, в промежуточном состоянии высота преодолеваемых потенциальных барьеров оказывается заметно ниже. Обоснованно допустить, что перенос заряда в этом случае также обеспечивается ионами Li . Значит, строение областей, по которым происходит перенос заряда в промежуточном состоянии, существенно отличается от структуры стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ и кристаллитов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Различие абсолютных значений электропроводности в исследуемых образцах (рис. 2, 3) определяется коэффициентом пропорциональности A в (1) (см. таблицу) и может быть приписано разной концентрации n носителей заряда в стекле, промежуточном состоянии и получаемой в итоге стеклокерамике.

Кратко обсудим возможные причины повышения электропроводности в промежуточном состоянии. Поскольку наблюдаемое увеличение σ имеет место для образцов

одного химического состава, его причины нужно связать со структурой.

Известно, что объемная проводимость упорядоченных сред существенно отличается от приповерхностной вследствие повышенного содержания дефектов вблизи поверхности. Данные работ [7,8,12], а также условия термической обработки 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. В приповерхностном слое обычно возрастает концентрация вакансий. Учитывая, что объемная проводимость в монокристаллах литий-германиевых оксидов осуществляется междоузельными ионами Li [4–6], для промежуточного состояния исследуемых образцов можно предполагать изменение механизма переноса заряда от междоузельного к вакансионному.

Другая причина повышения электропроводности в промежуточном состоянии может быть связана с поэтапной кристаллизацией стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, о чем свидетельствует наличие нескольких пиков ДТА (рис. 1). Как упоминалось ранее, пик ДТА при T_1 связывают с возникновением упорядоченных областей, близких по структуре к тетрагерманату лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x = 4$) [7]. Исходя из состава исследуемых соединений это означает, что в матрице аморфной фазы GeO_2 формируются кластеры, обогащенные литием по сравнению со стехиометрией ($x = 7$) гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Оба соединения $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ принадлежат к германогерманатам, структурный каркас которых составлен из тетраэдров GeO_4 , связанных посредством октаэдров GeO_6 [14]. Структура $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ является более простой и, как подчеркивается в [10], кинетически более предпочтительной по сравнению с $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Поэтому на начальной стадии кристаллизации возникают метастабильные области со структурой $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ [7,10]. При дальнейшем нагревании выше T_2 , либо при длительной выдержке при постоянной температуре между T_g и T_1 происходит преобразование областей со структурой $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в термодинамически более устойчивые зародыши $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Предполагается, что близость структур $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ делает возможным осуществление подобной трансформации.

5. Заключение

Указанные возможности повышения проводимости неоднородных систем за счет усиления роли поверхности и формирования высокопроводящей фазы обсуждаются в литературе и, по-видимому, реализуются в различных системах [2,15–17]. Относительно причин увеличения σ в промежуточном состоянии $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$

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 [18], ионная проводимость по литию в поликристаллических образцах ряда литиево-германиевых оксидов не только определяется структурой, но и существенно возрастает при увеличении доли Li_2O в стехиометрическом соотношении каждого конкретного соединения. Это заключение также подтверждается результатами изучения проводимости в стеклах $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x = 7, 11.5, 18$) в [11]. 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 утверждение авторов [10] о том, что промежуточное состояние при кристаллизации $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x = 7$) представляет собой 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 разных режимах термообработки.

Действительно, как показано в [8], кинетика кристаллизации при изотермической выдержке существенно зависит от температуры $T_{\text{ан}}$, которая выбирается в интервале между T_g и T_1 . При более низких значениях $T_{\text{ан}}$ происходит формирование долгоживущих областей метастабильной фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Как обсуждается в [10] и цитируемой там работе [19], при таком 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 [8]. При более высоких значениях $T_{\text{ан}}$ увеличение времени выдержки приводит к значительному росту объема фазы гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [8,12]. 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 $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Условия термообработки состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ в данной работе соответствуют именно этой ситуации. С увеличением времени выдержки образцы последовательно мутнеют, для $t = 14$ h они 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. Поэтому, на наш взгляд, более вероятной причиной увеличения σ в промежуточном состоянии образцов $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ является наличие большого числа упорядоченных областей малого размера, в результате чего значительная часть объема по проводящим свойствам соответствует приповерхностной области. Чтобы подтвердить данное предположение и выяснить, с какой из присутствующих фаз можно связать увеличение σ , необходимо провести ряд дополнительных исследований. В частности, планируется изучить температурное

поведение электропроводности различных состояний, получаемых при кристаллизации стекла со стехиометрией тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Кроме того, для образцов, отожженных при $T_{\text{ан}}$ в течение различного времени, предполагается провести рентгенофазовый анализ и методами атомной силовой микроскопии изучить морфологию их поверхности.

Отметим также, что сопоставление результатов изучения электропроводности соединений $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ с $x = 7$ в [11] и 11.5 (данные настоящей работы) показывает, что аморфная фаза GeO_2 , заполняющая межзеренное пространство в стеклокерамике $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, обладает проводящими свойствами по отношению к переносу заряда ионами Li.

Список литературы

- [1] А.А. Аппен. Химия стекла. Химия, Л. (1974). 352 с.
- [2] J. Maier. *Solid State Ionics* **175**, 7 (2004).
- [3] J. Maier. *Nature Mater.* **4**, 805 (2005).
- [4] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, Яхья А.Х. Обайдат. *ФТТ* **50**, 1184 (2008).
- [5] М.Д. Волнянский, С.Н. Пляка, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат. *ФТТ* **54**, 471 (2012).
- [6] M. Volnianskii, S. Plyaka, M. Trubitsyn, Y. Obaidat. *Ferroelectrics* **462**, 74 (2014).
- [7] A. Marotta, P. Pernice, A. Arrone, M. Catauro. *J. Thermal Analys.* **40**, 181 (1993).
- [8] Т.Н. Василевская, А.А. Каплянский, А.Б. Кулинин, С.П. Фефилов. *ФТТ* **45**, 915 (2003).
- [9] В.Н. Сигаев, С.В. Лотарев, Э.Н. Смелянская, П.Д. Саркисов, А.А. Волков, Г.А. Комадин, В.В. Колташев, В.Г. Плотноченко. *ФХС* **32**, 407 (2006).
- [10] В.Н. Сигаев, С.В. Лотарев, Э.Н. Смелянская, П.Д. Саркисов, А.А. Волков, Г.А. Комадин, В.В. Колташев, В.Г. Плотноченко. *ФХС* **32**, 681 (2006).
- [11] М.Д. Волнянский, А.А. Нестеров, М.П. Трубицын. *ФТТ* **54**, 889 (2012).
- [12] M.D. Volnianskii, O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn. *Ferroelectrics* **466**, 126 (2014).
- [13] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Вища школа, Киев (1980). 398 с.
- [14] Г.Д. Илюшин, Л.Н. Демьянец. *Кристаллография* **46**, 875 (2001).
- [15] C. Li, Lin Cu, J. Maier. *Adv. Funct. Mater* **22**, 1145 (2012).
- [16] S. Soman, Y. Iwai, J. Kawamura, A. Kulkarni. *J. Solid State Electrochem* **16**, 1761 (2012).
- [17] Z. Liu, W. Fu, E.A. Payzant, X. Yu, Z. Wu, N. Dudney, J. Kiggans, K. Hong, A. Rondinone, C. Liang. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 975 (2013).
- [18] В.Е. Liebert, R.A. Huggins. *Mater. Res. Bull.* **11**, 533 (1976).
- [19] В.В. Голубков, И.Г. Полякова, Б.А. Шахматкин. *ФХС* **16**, 518 (1990).