

Тепловые и электрические свойства стеклокерамики на основе гептагерманата лития

© М.Д. Волнянский, А.А. Нестеров, М.П. Трубицын

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара,
Днепропетровск, Украина

E-mail: Nesterov.Alexsey@gmail.com

Путем быстрой закалки и последующей термической обработки получены стеклокерамические образцы на основе гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Калориметрические измерения показали, что кристаллизация $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ из стекляннной фазы приходит в два этапа. Промежуточное состояние характеризуется значительным увеличением электропроводности стеклокерамических материалов.

1. Введение

Свойства объемных кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO) к настоящему времени изучены достаточно полно. Авторы [1] путем термической обработки получили литиево-германиевые стекла с образованием в них нанокристаллитов LGO. Для изучения фазового перехода в наноструктурированных материалах представляет интерес синтезировать образцы с различными размерами кристаллов LGO в стекляннной матрице. Настоящая работа посвящена изучению тепловых и электрических свойств стеклокерамики на основе LGO.

2. Получение образцов и методика измерений

С учетом диаграммы состояний системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [2] методом быстрой закалки от 1470 до 290 К нами получены стекла следующих составов: $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ (стехиометрический состав LGO), $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-18\text{GeO}_2$, которые далее обозначаются как составы 1–3 соответственно. Кристаллизация образцов исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагреве от 290 до 1170 К. Фазовое состояние исходных образцов (стекло) и нагретых до 1170 К (поликристалл) установлено на основании дифрактограмм. Измерение удельной электропроводности σ стеклокерамических материалов проведено мостовым методом на частоте $f = 1\text{ kHz}$ в интервале температур 300–900 К с использованием Pt-электродов.

3. Экспериментальные результаты

Из рис. 1 видно, что кривые ДСК для составов 1–3 имеют два пика при $T_1 = 838\text{ K}$ и $T_2 = 918\text{ K}$. Согласно дифракционным данным, эти пики определяются появлением кристаллической фазы LGO. На кривых ДСК для составов 2 и 3 с избытком оксида германия относительно стехиометрии LGO при $T_3 = 1093\text{ K}$ наблюдается третий пик, который может быть связан с кристаллизацией GeO_2 [3].

С учетом данных о механизме проводимости в монокристаллах LGO [4] проведены измерения температурного поведения $\sigma(T)$. На рис. 2, а показаны зависимости $\sigma(1/T)$ для составов 1–3 в исходном состоянии стекла. Видно, что в координатах Аррениуса все зависимости спрямляются с примерно одинаковым наклоном для $T > 500\text{ K}$. При этом наибольшая электропроводность наблюдается для состава 1 с максимальной долей Li_2O . Данный факт подтверждает вывод о доминирующем вкладе мобильных ионов Li в электропроводность литиевых германатов [4].

Зависимость поведения $\sigma(1/T)$ от состояния стеклокерамики продемонстрирована на рис. 2, б для состава 1. Результаты представлены для исходного образца в фазе стекла; образца, нагретого до температуры $T = 863\text{ K}$, лежащей между T_1 и T_2 на кривой ДСК, и находящегося в промежуточном состоянии; образца, переведенного в поликристаллическое состояние нагревом выше T_2 (рис. 1, 2). Видно, что по отношению к исходному стеклу σ в промежуточной фазе возрастает на порядок и затем при кристаллизации падает на два порядка. Очевидно, столь значительные изменения электропроводности определяются трансформацией структуры образцов

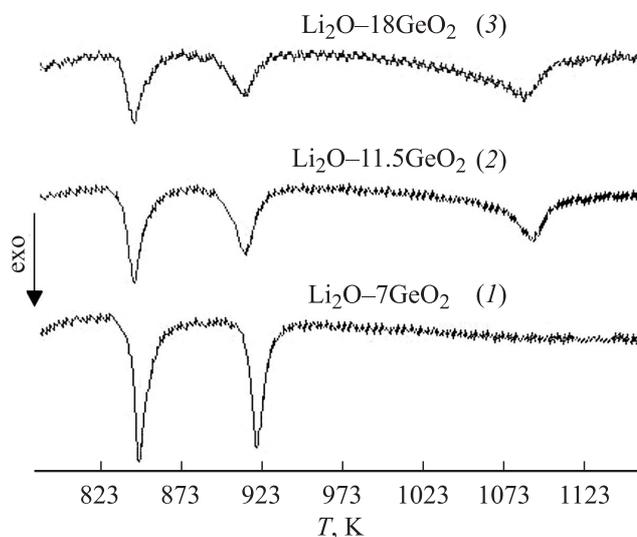


Рис. 1. Кривые ДСК для составов 1–3. Скорость нагрева 20 K/min.

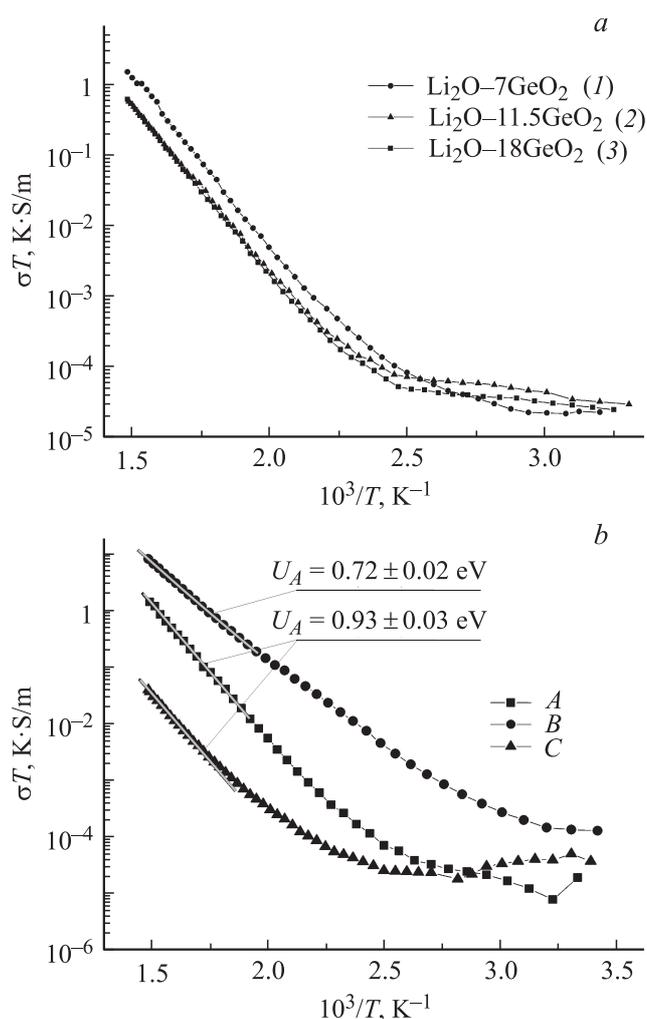


Рис. 2. Зависимости $\sigma(1/T)$: *a* — для составов 1–3 в исходной фазе стекла, *b* — для образцов состава 1 в фазе стекла (*A*), промежуточном (*B*) и поликристаллическом (*C*) состояниях. Около кривых на части *b* приведены значения энергии активации U_A .

в процессе кристаллизации. Для понимания полученных результатов планируются рентгеноструктурные исследования стеклокерамических материалов.

4. Заключение

Калориметрические исследования показали, что кристаллизация стекол на основе LGO проходит в два этапа. Промежуточное состояние характеризуется повышенной электропроводностью.

Список литературы

[1] Т.Н. Василевская, А.А. Каплянский, А.Б. Кулинин, С.П. Феофилов. ФТТ **45**, 915 (2003).

- [2] Диаграммы состояний тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Двойные системы. / Под ред. Ф.Я. Галахова. Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребеншекова. Наука, Л. (1985). 284 с.
- [3] A. Marotta, P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro. J. Therm. Analysis **40**, 181 (1993).
- [4] М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат. ФТТ **50**, 408 (2008).