

УДК 536.425

М. Д. Волнянский, А. А. Нестеров, М. П. Трубицын  
Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛИТИЕВО-ГЕРМАНИЕВЫХ СТЕКОЛ

Бурхливий розвиток наноелектроніки стимулює дослідницькі роботи по синтезу та вивченню розмірних ефектів у матеріалах, що зазнають структурні фазові переходи. Кристали гептагерманата літію  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  привертають увагу завдяки наявності слабополярної сегнетоелектрики і розглядаються, як перспективні матриці для створення твердотільних лазерів. Мікроскопічна модель структурних змін і макроскопічні властивості кристалів  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  в околиці сегнетоелектричного фазового переходу вивчені досить повно. Представляє інтерес отримання склокерамічних наноструктурованих матеріалів на основі  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  і комплексне вивчення їх властивостей. Методом швидкого охолодження з розплаву (швидкість охолодження  $\sim 10^3$  К/с) отримані стекла літєво-германієвих оксидів  $\text{Li}_2\text{O} - x\text{GeO}_2$  ( $x=7; 11,5; 18$ ). Процеси розстеклювання досліджені методом диференціальної скануючої калориметрії при різних швидкостях нагрівання  $dT/dt = 5, 10, 20$  і  $50$  К/мін. Зафіксовані екзотермічні піки, вид яких змінюється залежно від складу синтезованих зразків. При збільшенні швидкості нагріву піки зміщуються в бік високих температур. З використанням співвідношення Кіссінджера отримані оцінки для енергії активації процесів розстеклювання. Показано, що кристалізація гептагерманата літію  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  відбувається в два етапи. Калориметричні дані свідчать про наявність приповерхневої області, в якій  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  не кристалізується.

**Ключові слова:** диференціальна скануюча калориметрія, кристалізація, гептагерманат літію.

Бурное развитие наноэлектроники стимулирует исследовательские работы по синтезу и изучению размерных эффектов в материалах, претерпевающих структурные фазовые переходы. Кристаллы гептагерманата лития  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  привлекают внимание благодаря наличию слабополярного сегнетоэлектричества и рассматриваются, как перспективные матрицы для создания твердотельных лазеров. Микроскопическая модель структурных изменений и макроскопические свойства кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода изучены достаточно полно. Представляет интерес получение стеклокерамических наноструктурированных материалов на основе  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  и комплексное изучение их свойств. Методом быстрого охлаждения из расплава (скорость охлаждения  $\sim 10^3$  К/с) получены стекла литиево-германиевых оксидов  $\text{Li}_2\text{O} - x\text{GeO}_2$  ( $x=7; 11,5; 18$ ). Процессы расстеклования исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии при различных скоростях нагрева  $dT/dt=5, 10, 20$  и  $50$  К/мин. Зафиксированы экзотермические пики, вид которых изменяется в зависимости от состава синтезированных образцов. При увеличении скорости нагрева пики смещаются в сторону высоких температур. С использованием соотношения Киссинджера получены оценки для энергии активации процессов расстеклования. Показано, что кристаллизация гептагерманата лития  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  происходит в два этапа. Калориметрические данные свидетельствуют о наличии приповерхностной области, в которой  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  не кристаллизуется.

**Ключевые слова:** дифференциальная сканирующая калориметрия, кристаллизация, гептагерманат лития.

Rapid development of nanoelectronics promotes research work on synthesis and observation of size effects in the materials undergoing structural phase transitions. Lithium heptagermanate  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  crystals are of particular interest because they exhibit weak-polar ferroelectricity. Furthermore, they are considered to be promising matrices for development of the solid-state lasers. Microscopic model of structural changes and macroscopic properties of the  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  crystal near the ferroelectric phase transition have been studied extensively enough. However, an obtaining of glass-ceramic nanostructured materials based on  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  and integrated study of its properties could prove to be beneficial. The glasses of lithium germanate oxides  $\text{Li}_2\text{O} - x\text{GeO}_2$  ( $x=7; 11,5; 18$ ) were obtained from melts by fast quenching (with cooling rate of  $\sim 10^3$  K/s). Devitrification processes were examined by the method of differential scanning calorimetry under different heating rates  $dT/dt=5, 10, 20$  and  $50$  K/min. Peak exotherms were recorded, it has been noticed that their form changes depending on the composition of synthesized samples. With the increase of heating rate peaks move towards the high temperatures. Using the Kissinger equations the activation energy of devitrification processes was estimated. It is shown that the lithium heptagermanate  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  undergoes crystallization in two stages. Calorimetric data indicates the presence of a near-surface region, in which  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  does not crystallize.

**Key words:** differential scanning calorimetry, crystallization, lithium heptagermanate.

## Введение

Свойства объемных сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  к настоящему времени изучены достаточно полно. Авторы [1] показали, что путем термической обработки возможно получение литиево-германиевых стекол с образованием в них кристаллитов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , размеры которых находятся в диапазоне 10÷200 нм. Исследование размерных эффектов в кристаллической матрице с сегнетоэлектрическим фазовым переходом представляет очевидный интерес. В настоящей работе сообщается о результатах изучения кристаллизации литиево-германиевых стекол  $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$  методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

### Получение образцов и методика измерений

С учетом диаграммы состояний системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{GeO}_2$  [2] приготовлена шихта  $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$  для нескольких составов:  $x=7, 11,5$  и  $18$ , которые далее именуются 1, 2 и 3 соответственно. Составы 2 и 3 с избытком  $\text{GeO}_2$  по отношению к стехиометрии  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  ( $x=7$ ) готовились для того, чтобы последующей термической обработкой контролировать характерный размер кристаллитов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . Затем шихта синтезировалась при 900 К в течение 20 часов и расплавлялась. Образцы стекла были получены резким охлаждением расплава между металлическими пластинами от 1470 К до 290 К. После обработки образцы представляли собой гранулы с линейными размерами ~1÷2 мм. Зависимости ДСК измерялись на приборе Mettler STAReSW в интервале температур 290÷1170 К при скоростях нагрева  $dT/dt=5, 10, 20$  и  $50$  К/мин.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

В первом цикле нагрева для образцов исходного стекла на кривых ДСК зафиксированы аномалии, представленные на рис.1. При последующих циклах охлаждения и нагрева указанные пики на кривых ДСК отсутствуют. Из рис.1 видны экзотермические аномалии при  $T_1=840$  К и  $T_2=915$  К, которые имеют место для всех исследуемых составов. Для образцов состава 1 в исходном состоянии и после нагревания до 1170 К измерены рентгеновские дифрактограммы. Показано, что исходные образцы находятся в аморфной фазе и после нагрева до температур выше пиков ДСК (рис.1) становятся поликристаллами  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ .

Из рис.1 видно, что по мере увеличения доли  $x$  оксида германия площадь под аномалиями при температурах  $T_1$  и  $T_2$  уменьшается. Очевидно, данный эффект обусловлен уменьшением относительного объема кристаллической фазы  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  при повышении  $x$ . Кроме того, для составов 2 и 3 с избытком  $\text{GeO}_2$ , наблюдается также третий пик при  $T_3=1090$  К (рис.1). По-видимому, аномалию при  $T_3$  можно связать с кристаллизацией соединения  $\text{GeO}_2$  [3].

Зависимости ДСК были измерены также при различных скоростях нагрева. Выяснилось, что с увеличением  $dT/dt$  экзотермические пики при  $T_1$  и  $T_2$  смещаются в сторону более высоких температур. Такое поведение характерно для термически активированных процессов кристаллизации [4]. С использованием соотношения Киссинджера [4] получены оценки для энергии активации процессов кристаллизации при  $T_1$  и  $T_2$ :  $E_1 \approx 150$  и  $E_2 \approx 223$  кДж/моль.

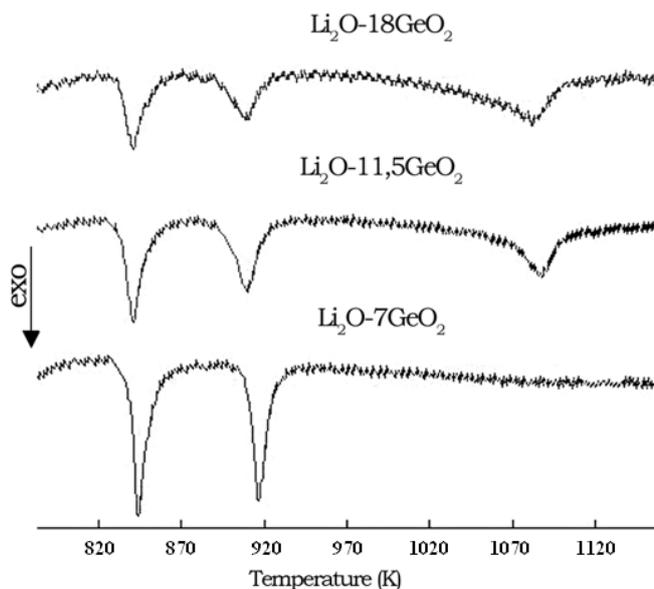


Рис.1. Кривые ДСК для составов 1, 2, и 3 при скорости нагрева 20 K/min

Чтобы выяснить роль поверхностных эффектов, зависимости ДСК были изучены для образцов состава 1, которые приготовлены в виде гранул и были измельчены в порошок. Полученные кривые свидетельствуют об уменьшении удельной теплоты, выделенной при температурах  $T_1$  и  $T_2$  в процессе кристаллизации порошкообразных образцов (рис.2). Это означает, что кристаллизация  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  имеет место, в основном, в объеме образца, а в приповерхностном слое упорядочения структуры не происходит. С учетом типичных размеров гранул и частиц порошка толщина возмущенного приповерхностного слоя составляет менее  $\sim 10 \mu\text{m}$ .

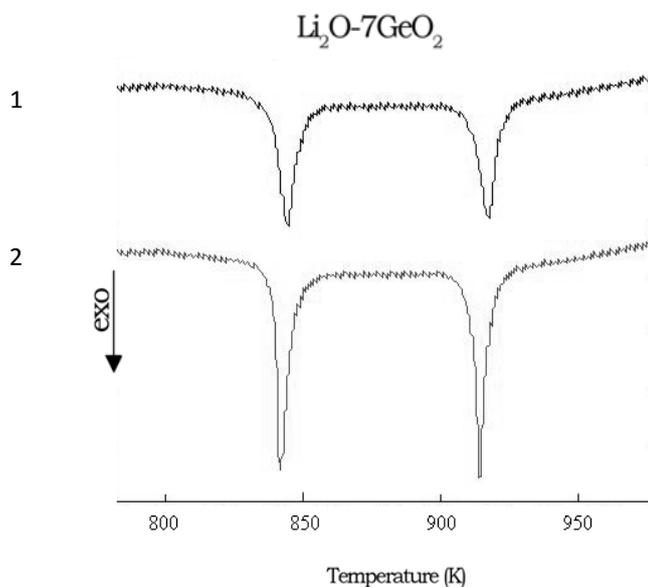


Рис.2. Кривые ДСК для образцов состава 1, приготовленных в виде порошка (1) и гранул (2)

## Заклучение

Калориметрические измерения стекол  $\text{Li}_2\text{O} - x\text{GeO}_2$  свидетельствуют, что при нагреве кристаллизация  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  осуществляется в два этапа и является термически активированным процессом. Получены оценки для энергии активации роста кристаллической фазы. Показано, что приповерхностные слои образцов не кристаллизуются. Для выяснения природы тепловых аномалий планируется проведение рентгеноструктурных исследований стеклокерамических материалов  $\text{Li}_2\text{O} - x\text{GeO}_2$ .

## Библиографические ссылки

1. **Василевская Т. Н.** Люминесценция примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в нанокристаллах и кластерах  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  в литиево-германатных стеклах / Т. Н. Василевская, А. А. Каплянский, А. Б. Кулинин, С. П. Феофилов // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – С. 915.
2. Диаграммы состояний систем тугоплавких оксидов: справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч.1 //Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. – Л., 1985, с.284.
3. **Marotta A.** The non-isothermal devitrification of lithium germinate glasses / A. Marotta, P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro. // J. Thermal Analysis. – 1993. – Т. 40. – С. 181.
4. **Matusita K.** Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis – criterion on application of Kissinger plot / K. Matusita, S. Sakka // J. Non-Cryst. Solids, –1980. –P.38 – 39, 741 – 46.

*Надійшла до редколегії 13.06.2011*