

Н. М. ВАССЕРМАН, М. П. НИКИТИНА, А. В. АМОСОВ

О НЕСТЕХИОМЕТРИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО КРЕМНЕЗЕМА

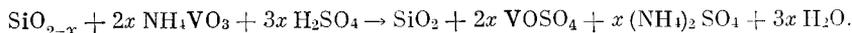
(Представлено академиком А. В. Николаевым 26 VII 1971)

Ряд основных положений новой области химии — химии твердого тела не укладывается в рамки классических представлений. Так, фундаментальные законы химии — стехиометрические законы постоянства состава и простых кратных отношений или вовсе неприменимы к твердым телам, или применимы с известными ограничениями⁽¹⁻⁵⁾.

До недавнего времени основные представления химии твердого тела, широко применяемые к окислам, гидридам, арсенидам, сульфидам металлов, не были распространены на кремнезем (двуокись кремния). Вопрос о нестехиометричности кремнезема представляет принципиальный интерес, так как обнаружено, что в одном из его полиморфных состояний (в стеклообразном кремнеземе) имеется дефицит кислорода. Однако изучение структуры и особенностей стеклообразного состояния кремнезема сдерживалось отсутствием количественного метода определения дефицита кислорода в нем, потому что методы прямого взвешивания образцов кварцевого стекла в процессе его высокотемпературной кристаллизации⁽⁶⁾ и определение оптического поглощения стекла при длине волны 240 мμ, вызванное дефицитом в нем кислорода⁽⁷⁾, не дают количественных и надежных данных, характеризующих нестехиометрию.

Нами было предпринято систематическое исследование нестехиометричности стеклообразного кремнезема (кварцевого стекла) методами химического анализа, оптической и радиоспектроскопии. С этой целью был разработан⁽⁸⁾ простой и чувствительный химический метод количественного определения дефицита кислорода в двуокиси кремния. Его применение позволяет надежно определять дефицит кислорода до величины 0,003 ат.%, что соответствует нестехиометричности двуокиси кремния, выраженной формулой SiO_{2-x} , где $x = 6 \cdot 10^{-5}$, или $\text{SiO}_{1,99994}$.

В основу количественного определения положен метод окислительно-восстановительного титрования. Если образец в виде тонко растертого порошка подвергать растворению в плавиковой кислоте в присутствии точно измеренного количества окислителя, то при дефиците кислорода в кремнеземе он будет выступать в качестве восстановителя, и отклонение от стехиометрии в образце можно определить по количеству прореагировавшего окислителя. При использовании в качестве окислителя метаванадата аммония суммарная реакция будет:



В табл. 1 представлены данные определения нестехиометричности различных видов стеклообразного кремнезема (кварцевого стекла), различающихся как технологией получения, так и применяемым исходным сырьем. Как видно, во всех исследованных образцах обнаружен дефицит кислорода, характеризующий нестехиометрию стеклообразной двуокиси кремния. По своей величине она относится к слабому типу нестехиометрии. Была сделана попытка экспериментально установить, существует ли нестехиометрия у кристаллических модификаций кремнезема. В качестве объекта исследования использован образец закристиобалитизированно-

го кварцевого стекла, полученный из Института химии силикатов АН СССР. Образец был приготовлен путем длительной (в течение 1100 час.) термообработки кварцевого стекла при 1300° в воздушной атмосфере. Нам не удалось обнаружить при указанной выше чувствительности метода наличия нестехиометрии в кристобалите.

Т а б л и ц а 1

Нестехиометрия стеклообразного кремнезема

Характеристика образцов кварцевого стекла	Дефицит кислорода, ат. %	Формула нестехиометричного кремнезема
Стекло КУ* газоплавленное, наплавленное из искусственных кристаллов кварца	0,013	SiO _{1,99974}
Стекло КВ-Г газоплавленное из кварца Кыштымского месторождения (обработка водородом в течение плавки 5 раз по 1 час.)	0,016	SiO _{1,99963}
Стекло КВ-Г газоплавленное из кварца Кыштымского месторождения (обработка водородом в течение плавки 10 раз по 1 час.)	0,025	SiO _{1,99950}
Стекло КИ электроплавленное, наплавленное из молочно-белого кварца месторождения Гора Хрустальная	0,019	SiO _{1,99962}
Трубка, полученная из стекла электроплавленного (по технологии имеющая контакт с графитом)	0,029	SiO _{1,99942}
Стекло, наплавленное из искусственных кристаллов кварца на кислородно-азотной низкотемпературной плазме	0,013	SiO _{1,99974}
Стекло, наплавленное из SiCl ₄ на кислородно-азотной низкотемпературной плазме	0,0051	SiO _{1,99988}
Стекло «сухое» ВК-7	0,015	SiO _{1,99972}
Стекло ВК-7, подвергнутое кристаллизации в течение 1100 час. при 1300° на воздухе и 1 час при 800° в вакууме	Не обнаружено	SiO ₂

* Наименование марок стекла в соответствии с ГОСТ 15130—69 (стекло кварцевое оптическое).

Образцы стекол, полученные разными технологическими методами (наплавление в электрических вакуум-компрессионных печах, в факеле кислородно-водородного пламени или в факеле низкотемпературной плазмы), имеют различный дефицит кислорода. Возникновение его происходит в процессе стеклообразования по крайней мере от двух причин: а) действия высокой температуры порядка 1700—1950°; б) действия химических агентов-восстановителей (твердого углерода, водорода и др.).

При стеклообразовании происходит увеличение беспорядка в решетке кремнезема, что ведет к разрыву связей Si — O — Si и способствует возрастанию количества кислородных вакансий. Учитывая, что нестехиометрия даже слабого типа ведет к изменению электронных свойств твердого тела, мы хотели выявить наличие корреляции между оптическими, парамагнитными и химическими методами определения нестехиометричности стеклообразного кремнезема. Оптические спектры регистрировали на спектрофотометре СФ-4А. Облучение образцов γ -лучами проводили на источнике Co⁶⁰ при комнатной температуре дозой 5·10⁹ рентген. Спектры э.п.р. записаны на радиоспектрометре РЭ-1301 на частоте $\nu = 9400$ Мгц при температурах 77 и 300° К.

Данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют о наличии корреляции между величинами дефицита кислорода, полученными химическим методом, с интенсивностями сигналов э.п.р. с $g_{эф} = 2,001$ и величинами оптической полосы поглощения при 210—220 м μ в стеклах, облученных γ -лучами. В отличие от химического метода, определить дефицит кислорода в кремнеземе по данным э.п.р. и оптической спектроскопии количественно не представляется возможным. Однако имеющаяся зависимость и пропорциональность между дефицитом кислорода в сетке стекла и интен-

сивностью оптического поглощения и сигнала э.п.р. надежно наблюдается. Следует иметь в виду, что даже химическим методом определяется не полное количество кислородных вакансий. Часть из дефектов этого типа может быть занята и тогда теряет свои восстановительные способности, на которых основан химический метод определения дефицита кислорода в

Таблица 2

Тип стекла	Дефицит кислорода, ат. %	Интенсивность сигнала э. п. р., о. е.	Интенсивность полосы 210—220, о. е.	Формула кремнезема
Электроплавленное из искусственных кристаллов кварца	0,019	1,0	1,0	$\text{SiO}_{1,99962}$
Электроплавленное из кристаллизированного кварца	0,013	0,7	0,8	$\text{SiO}_{1,99974}$
Электроплавленное из кристаллизированной аморфной SiO_2	0,011	0,5	0,65	$\text{SiO}_{1,99973}$

стекле. Поэтому, по нашему мнению, нужно различать истинную нестехиометрию и «свободную», которая определяется предложенным химическим методом.

Обсуждение экспериментальных результатов. Из приведенных экспериментальных данных следует, что нестехиометрия одного из полиморфных состояний двуокиси кремния, а именно — стеклообразного кремнезема, относится к слабому типу и имеет искусственное происхождение. Она тесно связана с технологией получения кварцевого стекла и вызвана воздействием высоких температур и агентов восстановителей при переводе кристаллических модификаций кремнезема (кварца, кристобалита) в стеклообразное состояние.

Дефицит кислорода в кремнеземе появляется из-за частичной его диссоциации при температурах порядка $1850\text{--}2000^\circ$, а также из-за частичного восстановления до низших окислов кремния, под действием активных восстановителей в печной атмосфере (водород) или стенок печи (графит).

Получаемый нестехиометричный стеклообразный кремнезем можно охарактеризовать как твердый раствор низших окислов кремния в двуокиси кремния. По своему строению он может быть отнесен к твердому раствору типа вычитания.

При рассматривании под микроскопом структура кварцевого стекла представляется однородной (гомофазной). Представляет интерес определение границы однородности при увеличении степени нестехиометрии (величины дефицита кислорода) до сильной. Этот вопрос остается пока открытым из-за экспериментальных трудностей с приготовлением образцов кремнезема с сильной нестехиометрией. Интересно также выяснить, как может быть интерпретирована модель вакансии кислорода в кремнеземе на основе данных оптической и радиоспектроскопии. Постулируя ближний порядок в стеклах, в настоящее время полагают, что структурными единицами стеклообразного кремнезема являются тетраэдры SiO_4 , связанные между собой мостиковыми атомами кислорода. Это находит

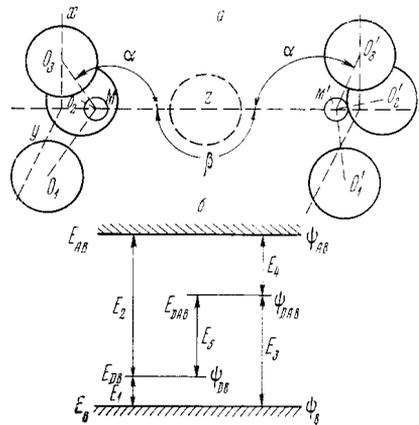


Рис. 1. Изображение вакансии мостикового атома кислорода в случае $\beta = 180^\circ$ (а) и схема энергетических уровней этого дефекта (б)

подтверждение в высокой термостабильности комплекса, неизменностью его формы во всех силикатных соединениях при нормальных давлениях⁽⁸⁾. Исходя из указанных представлений, следует отнести обнаруженные нами сигналы э.п.р. с $g_{\text{эф}} = 2,001$ и $\Delta H = 2,4$ э и соответствующие им полосы наведенного γ -лучами поглощения при 210—220 мк к электронам, захваченным на дефектах самой решетки, т. е. на вакансиях мостиковых атомов кислорода⁽¹⁰⁾. Нами экспериментально показано⁽¹¹⁾, что сигналы э.п.р. обусловлены именно захваченными электронами и что форма спектров чувствительна к структуре исходной модификации кремнезема (кварц, кристобалит), которая используется при приготовлении образцов.

Что касается точной модели дефекта в стеклообразном кремнеземе, то прямых данных, позволивших бы однозначно ответить на этот вопрос, пока нет. Наиболее распространено мнение, что этим дефектом является вакансия мостикового атома кислорода, представленная схематически на рис. 1. В этой элементарной модели линейная комбинация 2 гибридных орбиталей атомов кремния будет давать два состояния, из которых в исходном положении до облучения будет заселено двумя электронами только нижнее. Дефект в этом случае будет диамагнитным. После облучения на верхнее состояние может захватываться электрон и станет возможным наблюдение сигнала э.п.р. Элементарные расчеты этого дефекта были выполнены⁽¹²⁾ и данные э.п.р. получили свое объяснение. Однако нам кажется, что при расчетах следует рассматривать комплекс, в который, как минимум, входят два смежных тетраэдра SiO_4 , причем мостиковый кислород отсутствует. Таким образом будут включены в расчет два атома кремния и шесть атомов кислорода со своими электронами и плюс один захваченный после облучения электрон.

Следовательно, для модели дефицита кислорода в сетке кремнезема (его нестехиометрии) может быть предложена и другая модель с наличием комплексов трехкоординированного кремния $[\text{SiO}_3]^+$ или каких-либо аналогичных полиэдров $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{2+}$ и др.

Наличие корреляции между нестехиометрией и электронными свойствами стеклообразного кремнезема обосновывает возможность изучения его свойств исследованием диаграмм состав — свойство в зависимости от его нестехиометрии.

Авторы выражают благодарность акад. А. В. Николаеву за интерес к работе и ценные советы.

Государственный научно-исследовательский
институт кварцевого стекла
Ленинград

Поступило
16 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. R o h m e r, Bull. Soc. chim. France, 1955, 459. ² Химия твердого состояния, Сborn. под ред. В. Гарнера, ИЛ, 1961. ³ R. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, 1962. ⁴ J. S. A n d e r s o n, Current, Problems in Non-stoichiometric. Advances Chem. Ser., Washington, 39, 1 (1963). ⁵ J. Mandelcorn, Non-Stoichiometric Compounds, N. Y.—London, 1964. ⁶ G. Hetherington, K. H. J a c k, Phys. Chem. Glasses, 5, № 5, 147 (1964). ⁷ V. Garino-Capino, C. R., 240, 48, 1765 (1955). ⁸ И. М. Вассерман, М. П. Никитина, Тез. докл. II Всесоюз. симпоз. по кварцевому стеклу, Л., 1968. ⁹ W. A. Weyl, E. Ch. Marbol, The Constitution of Glasses, N. Y.—London, 1964, p. 460. ¹⁰ K. A. Weeks, E. J. Lell, Appl. Phys., 35, 1932 (1964). ¹¹ А. В. Амосов, И. М. Вассерман и др., Журн. прикл. спектроскоп., 1, 170 (1970). ¹² C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Sec. 7, 4, N. Y., 1963.