

07,04

Эволюция дефектов строения стекол $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ при изменении концентрации TiO_2 от нуля до разделения фаз

© И.П. Щербаков, М.В. Нарыкова, А.Е. Чмель [✉]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

[✉] E-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 16 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 16 февраля 2023 г.

Принята к публикации 1 марта 2023 г.

Коэффициент теплового расширения (КТР) стекол системы $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ уменьшается по мере увеличения содержания TiO_2 . При концентрации диоксида титана примерно 4–6 mol% (в зависимости от способа синтеза стекла) КТР переходит к отрицательным значениям. При его содержании 8–11 mol% происходит девитрификация. В настоящей работе методами фотолюминесценции и отражательной ИК-спектроскопии исследовано поведение ансамбля дефектов строения композита при увеличении содержания TiO_2 до распада стекла на фазы составляющих оксидов.

Прецизионные измерения плотности бинарного стекла показали, что при концентрации TiO_2 7.9 mol% происходит ранее не описанное в литературе падение плотности в результате конверсии стекла в поликристаллическую субстанцию, составленную из кристаллитов SiO_2 и TiO_2 . В концентрационной области совместимости оксидов ансамбль точечных дефектов включает центры $\equiv\text{SiO—Si}\equiv$ и $\equiv\text{Ti—O}^-$, а также нейтральные кислородные вакансии $\equiv\text{Si—Si}\equiv$ и $\equiv\text{Si—Ti}\equiv$. При концентрации TiO_2 7.9 mol% группы $\equiv\text{Si—Ti}\equiv$ исчезают, тогда как „мостики“ Si—O—Ti остаются стабильными в кристаллизованном материале.

Ключевые слова: стекло $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$, точечные дефекты, структурные дефекты, фотолюминесценция, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.21883/FIT.2023.04.55297.20

1. Введение

Получение силикатно-титанатного стекла с нулевым коэффициентом теплового расширения (КТР) было запатентовано компанией Corning Inc в 1943 г. Стекла системы $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ характеризуется не только низким КТР, но и очень хорошими оптическими свойствами. Поэтому эти материалы широко используются в качестве прозрачных защитных покрытий [1] (в частности, для материалов с низким КТР), а также для нанесения эффективных противоотражательных слоев на моно- и поликристаллические кремниевые солнечные элементы [2].

Оксид TiO_2 сам по себе может выступать стеклообразователем, но он изменяет шестерную координацию на четырех- и пятикратную при встраивании в сетку стеклообразного SiO_2 [3,4]. Гомогенная композиция $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ стабильна до некоторой предельной концентрации TiO_2 , при которой происходит необратимое разделение фаз. Исследования таких бинарных стекол показали, что при концентрации оксида титана в композите, превышающей ~ 8 mol%, имеет место девитрификация стекла. Переход из стеклообразного состояния в поликристаллическое сопровождается резким изменением физико-механических свойств материала. При этом, в литературе указываются различные величины для критической концентрации оксида титана — 8.5 wt%/6.4 mol% (наблюдались также

вкрапления кристаллитов [5]), 11.5 wt%/8.6 mol% [5,6] и 12 wt%/9 mol% [6,7] в зависимости от метода синтеза бинарного стекла. Как правило, в стеклах, синтезированных посредством золь-гель метода, интервал составов с пониженным КТР шире, чем в стеклах, полученных высокотемпературным гидролизом хлоридов кремния и титана [1].

До середины десятых годов сообщество специалистов в области стекла было убеждено, что плотность стекол $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ не зависит от содержания TiO_2 (примем во внимание, что все измерения плотности в указанный период проводились с точностью до двух десятичных знаков [8]). Возможным объяснением этого явления было то, что более высокий удельный вес вводимого оксида титана (4.23 g/cm^3 против 2.00 g/cm^3 у SiO_2), связанный с большим размером тетраэдров TiO_4 , увеличивал свободный объем в стекле [9] и ссылки в ней]. Однако прецизионные измерения, проведенные в лаборатории Corning Glass Works в 2020 году [10], показали, что плотность стекла $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ падает от 2.2005 g/cm^3 до 2.1985 g/cm^3 в области совместимости оксидов. Обнаруженное изменение плотности может вызывать постепенное искажение кремнекислородного каркаса при введении тяжелых атомов титана и, соответственно, изменять композицию структурных дефектов.

Настоящее сообщение сфокусировано на изменениях в структуре ансамбля дефектов в композите $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ при изменении его состава от чистого SiO_2 до раз-

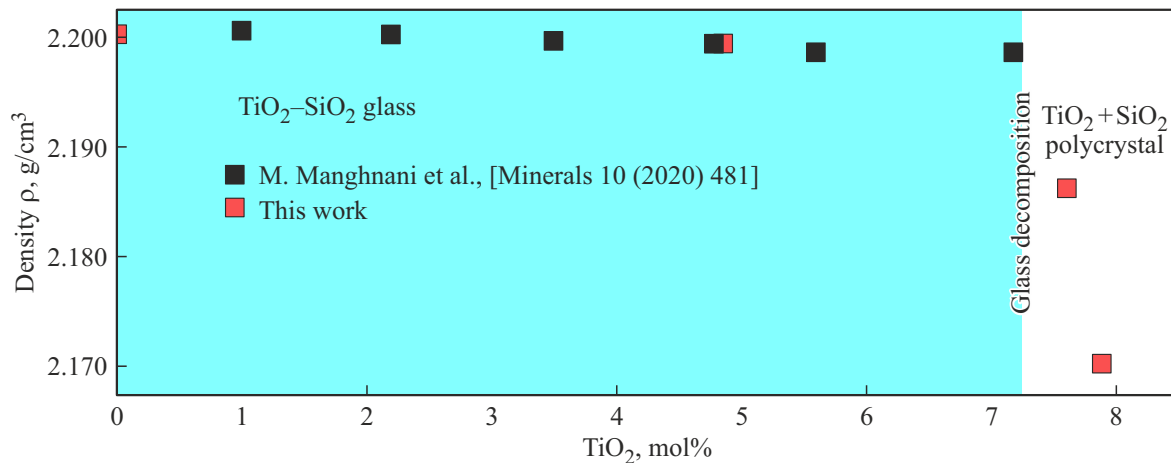


Рис. 1. Плотность стекол $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ в диапазоне ее линейного снижения в зависимости от содержания TiO_2 .

деления фаз. Модификация стеклообразующей сетки проявляется в фотолуминесценции (ФЛ) и ИК-спектре. Чистый диоксид кремния не генерирует ФЛ, поскольку не имеет прямых оптических переходов. Однако фотоэмиссия возникает из-за присутствия точечных дефектов в стеклообразующих оксидов [9]. ИК-спектры отражения стекол $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ чувствительны к накоплению мостиковых групп Si-O-Ti из-за замещений $\text{Ti} \rightarrow \text{Si}$ в силикатной сетке, легированной TiO_2 .

Введение титана влияет на механические свойства бинарных оксидов $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ в концентрационной области их стабильности [11–13]. Трансформация стеклообразной структуры в поликристаллическое состояние при критической концентрации TiO_2 вызывает перестройку пространственной гетерогенности в твердом теле, что может повлиять на специфику его разрушения. В настоящем исследовании морфология механически поврежденной поверхности легированного титаном кварцевого стекла оценивалась в диапазоне содержания TiO_2 от нуля до разделения фаз.

2. Образцы и оборудование

Стекла системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ были синтезированы высокотемпературным нагревом в пламени водородной горелки хлоридов SiCl_4 and TiCl_4 с конечным содержанием TiO_2 0, 5.0, 7.3 и 7.9 mol%. Целевые концентрации были выбраны с учетом того, что при использовании данного метода синтеза тепловое расширение бинарного стекла линейно падает от $5 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$ до $-5 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$ с переходом КТР через ноль при содержании TiO_2 5.6 mol% [12]. При концентрации оксида титана свыше 8–9 mol% имеет место девитрификация стекла [6].

Прецизионное измерение плотности образцов производилось методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Simadzu AUW 120D с использованием приставки SMK-301; дистиллированная вода

стабилизировалась при 20.0°C . Точность воспроизведения результата при повторных измерениях составила $\pm 0.0006 \text{ g/cm}^3$.

Спектры ФЛ записаны с помощью волоконно-оптического спектрометра AVANTES — AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM. Спектры возбуждались светодиодом, излучающим на длине волны 370 nm. ИК-спектры отражения регистрировались на Фурье-спектрометре InfraSpec FSM 1201.

Для определения механической стойкости синтезированных стекол поверхность образцов повреждалась заостренным байком, на который падал груз весом 100 g с высоты 70 cm. Изменения морфологии повреждения фиксировались оптической фотографией.

3. Результаты

В упомянутой выше работе [10] плотность ρ стекол $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ была измерена в диапазоне ее небольшого линейного снижения от содержания оксида титана, то есть в области совместимости компонентов. На рис. 1 приведены данные авторов [10], дополненные измерениями настоящей работы вне этой области. Можно видеть, что плотность резко падает при значении $\rho = 7.3 \text{ mol}\%$ и становится еще ниже при 7.9 mol%.

На рис. 2 показаны оптические фотографии локальных повреждений поверхности образцов, подвергнутых точечному удару. В чистом стеклообразном SiO_2 и при содержании TiO_2 5 mol% ударная волна производила локальное разрушение в виде усеченного конуса. При концентрации TiO_2 7.3 mol% появились хрупкие трещины, расположенные радиально к кратеру. При концентрации TiO_2 7.9 mol% повреждение имеет вид неупорядоченного узора, характерного для разрушения поликристаллических твердых тел.

Спектры ФЛ чистого стеклообразного SiO_2 в области 450–700 nm показаны на рис. 3, а. Чтобы отследить

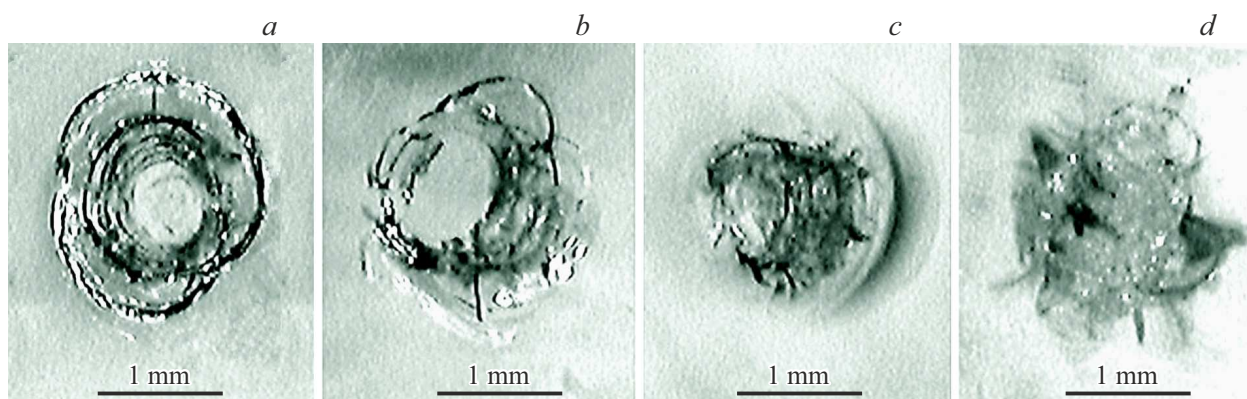


Рис. 2. Оптические фотографии поврежденных точечным ударом поверхности образцов композита $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ с содержанием TiO_2 0 (a), 5.0 (b), 7.3 (c), 7.9 (d) mol%.

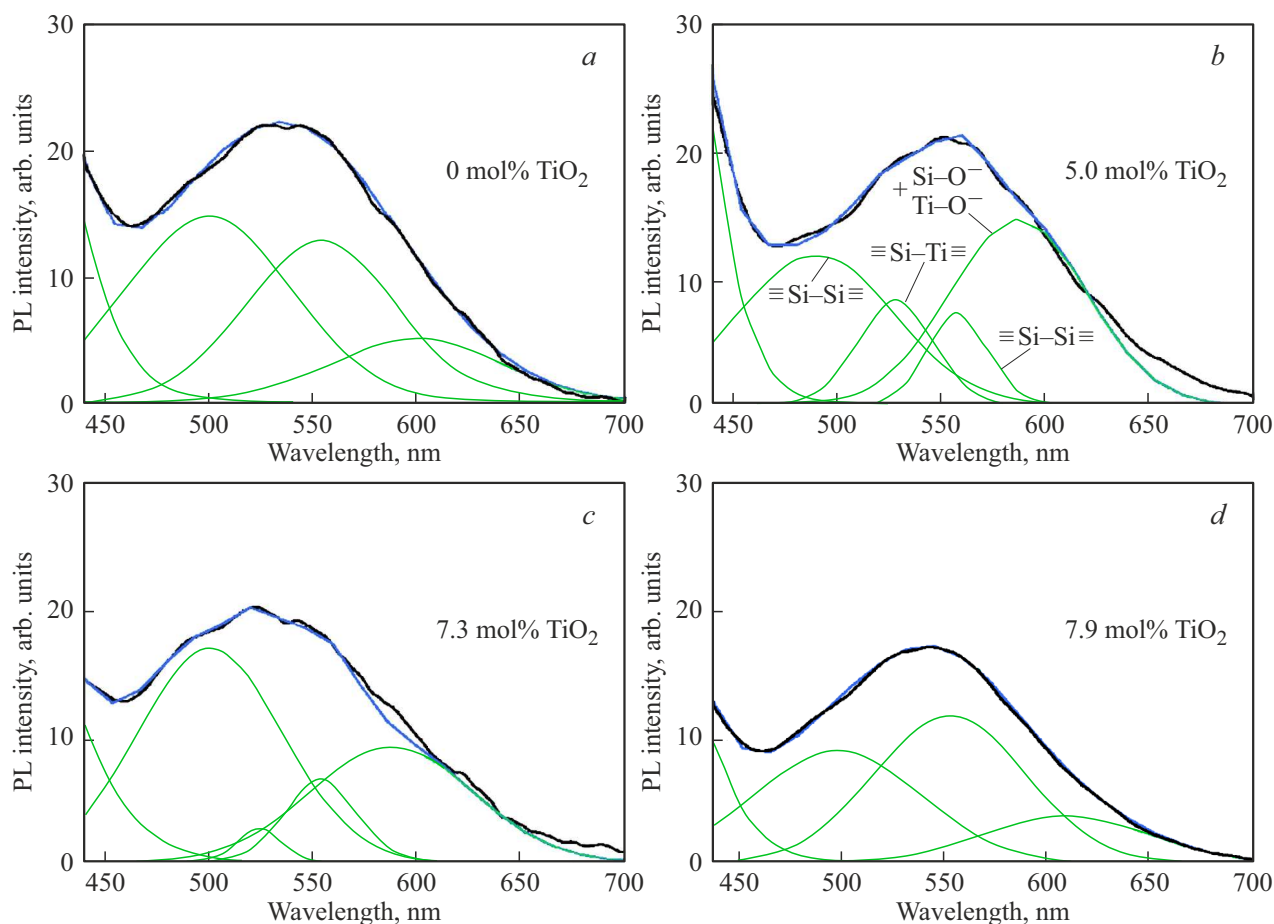


Рис. 3. Спектры ФЛ чистого (a) и легированного титаном SiO_2 (b–d) в спектральной области точечных дефектов. Толстые извилистые линии представляют экспериментальные спектры, тонкие линии — рассчитанные контуры Гаусса; толстые гладкие линии показывают численную аппроксимацию спектра.

в деталях эволюцию перекрывающихся полос при изменении концентрации TiO_2 в композите, спектры ФЛ были аппроксимированы набором гауссовых осцилляторов. Все компоненты спектров относятся к точечным дефектам в силикатной матрице.

Положение в спектре полос центров $\equiv\text{Ti-O}^-$ и $\equiv\text{Si-O}^-$ (~ 600 nm) одинаковое [13] (рис. 3, b). Симметричный профиль суммарного спектра обходит дублет гауссовых компонент 500–550 nm, принадлежащий дефектам $\equiv\text{Si-Si}\equiv$, то есть нейтральной вакансии кис-

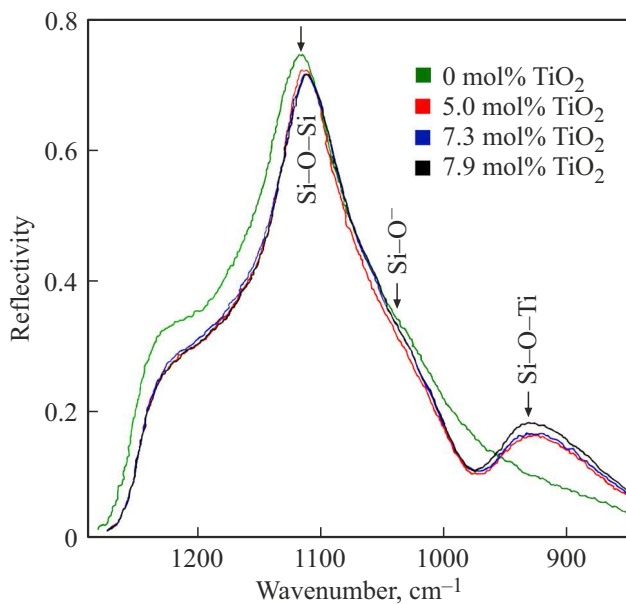


Рис. 4. ИК-спектр отражения чистого SiO_2 и бинарных стекол $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$.

лорода (neutral oxygen-vacancy, NOV) [14,15]. Дефект состоит из двух идентичных структурных единиц с различной локализацией в матрице, окружающей сингулярности [16,17] (например, при двух типах стехиометрических искажениях [18]). Аналогом полосы 550 nm в спектре матрицы является полоса 530 nm в стекле, легированном TiO_2 , которую мы ориентировочно относим к гибридным дефектам NOV ($\equiv\text{Si-Ti}\equiv$) в спектре (рис. 3, b, c). Различие в положении полос дефектов $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ и $\equiv\text{Si-Ti}\equiv$ позволило контролировать присутствие атомов, внедренных в силикатную сетку.

Рис. 3, b показывает, что концентрация гибридных центров NOV в SiO_2 , легированном 5 mol% TiO_2 , сравнима с таковой чисто силикатных дефектов NOV, тогда как в образце, содержащем 7.3 mol% TiO_2 , присутствие гибридных центров существенно уменьшается (рис. 3, c). Спектр ФЛ стекла с содержанием 7.9 mol% TiO_2 (рис. 3, d) полностью свободен от полосы 530 nm, что указывает на отсутствие центров $\equiv\text{Si-Ti}\equiv$. Учитывая ранее показанное свидетельство [6] девитрификации бинарных стекол, синтезированных из хлоридов с содержанием TiO_2 около 8 mol%, можно заключить, что кристаллиты рутила/анатаза, образовавшиеся при разделении фаз, не имеют связей Si-Ti. Появление полосы 530 nm в спектре легированного диоксида кремния подтверждает ее отнесение гибридным кислородным вакансиям.

На рис. 4 приведен ИК-спектр отражения чистого и легированного титаном образцов SiO_2 . Доминирующая полоса 1126 cm^{-1} в чистом материале принадлежит несимметричному валентным колебаниям мостиковых групп Si-O-Si. В спектрах стекол, содержащих Ti, интенсивность полосы уменьшается, и максимум полосы

смещается к положению 1116–1120 cm^{-1} . Одновременно в спектрах композитов появляется полоса 935 cm^{-1} .

4. Обсуждение

Проведенные измерения плотности и механические испытания позволили точно определить содержание оксида титана, при котором бинарное стекло $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ трансформируется в поликристаллическую субстанцию. Рис. 1, 2 показывают, что этот структурный переход проявляется при концентрации TiO_2 7.3 mol% и явно выражен при 7.9 mol%. Резкое падение плотности материала свидетельствует о крупных полостях между сформировавшимися кристаллитами.

Применение двух спектроскопических методов, чувствительных к присутствию точечных дефектов (ФЛ) и структурной организации в стеклах (ИК), позволило оценить формирование/распад ансамбля слабых мест в структурной сетке стекла и получить некоторые характеристики межатомных связей в зависимости от состава силикатно-титанатной композиции.

В спектрах ФЛ наибольшая концентрация центров $\equiv\text{Si-Ti}\equiv$, определенных по интенсивности полосы 530 nm, имела место при концентрации TiO_2 5 mol%. Эта концентрация соответствует близкому к нулю КТР [12]. При концентрации TiO_2 7.9 mol% полоса 530 cm^{-1} полностью исчезает вследствие кристаллизации диоксида титана.

Что касается ИК-спектров, низкочастотный сдвиг полосы 1126 cm^{-1} указывает на уменьшение углов Si-O-Si в чистом SiO_2 . Уменьшенный угол Si-O-Si типичен для ячеек с тройной и четверной координацией [19]. Присутствие малых силоксановых колец увеличивает компактность стекла [20], но снижает его прочность из-за возникающих в них напряжений [21].

Полоса 935 cm^{-1} появляется только в легированных стеклах. Она также активна в спектре КР стекол $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и принадлежит колебаниям мостиков Si-O-Ti [22,23]. В отличие от точечных дефектов NOV и центров с немостиковым кислородом $\equiv\text{Ti-O}^-$ и $\equiv\text{Si-O}^-$, гибридные мостики остаются стабильными после разделения фаз. В то же время известно [24], что увеличение концентрации титана выше критической для совместности с SiO_2 не приводит к увеличению интенсивности полосы 935 cm^{-1} . Этот факт означает, что остаточные гибридные мостики образуются только в стеклообразном материале.

5. Заключение

Активные в ФЛ-центры NOV в спектрах легированного титаном SiO_2 проявляют себя полосами 550 nm ($\equiv\text{Si-Si}\equiv$) и 530 nm ($\equiv\text{Si-Ti}\equiv$). „Игра“ интенсивностей этих полос в спектрах при изменении содержания титана наблюдалась при разложении спектра ФЛ на гауссовы контуры. Группы $\equiv\text{Si-Ti}\equiv$ исчезают при превышении

концентрации TiO_2 , характерной для поликристаллизации компонентов, тогда как активные в ИК-спектре моностики Si-O-Ti остаются стабильными после разделения фаз. Низкочастотный сдвиг доминирующей полосы в ИК-спектре отражения при введении в SiO_2 титана указывает на образование трех- и четырехчленных силоксановых колец.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Matsuda. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **130**, 143 (2022).
- [2] S.Kh. Suleimanov, V.G. Dyskin, M.U. Dzhanklych, N.A. Kulagina. *Techn. Phys. Lett.* **39**, 305 (2013).
- [3] G. Henderson, X. Liu, M. Fleet. *Phys. Chem. Miner.* **29**, 32 (2002).
- [4] B.O. Mysen, P. Richet. *Silicate glasses and melts: properties and structure*. V. 10, Elsevier Science B, Amsterdam (2005). P. 544.
- [5] W.T. Minehan, M.R. Schaefer, G.L. Brass. *J. Non-Cryst. Solids* **147–148**, 582 (1992).
- [6] D.L. Evans. *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 418 (1970).
- [7] P.C. Schultz. *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 214 (1976).
- [8] J. Shelby. *Phys. Chem. Glasses* **46**, 494 (2005).
- [9] G. Scannell. PhD Thesis. L'Université de Rennes 1. (2016). P. 28.
- [10] M.H. Manghnani, Q. Williams, T. Matsui, P.C. Schultz, C.R. Kurkjian. *Minerals* **10**, 481 (2020).
- [11] G. Scannell, D. Laille, F. Célarié, L. Huang, T. Rouxel. *Front. Mater.* **4**, Article 6 (2017).
- [12] K. Kamiya, S. Sakka. *J. Non-Cryst. Solids* **52**, 357 (1982).
- [13] Ch. Jin, V. Liu, Zh. Lei. *J. Sun. Nanoscale Res. Lett.* Article 95 (2015).
- [14] F. Flores, M. Aceves, C. Domínguez, C. Falcony. *Rev. Superficies Vacío.* **18**, 7 (2005).
- [15] J.-Y. Zhang, X.-M. Bao, N.-Sh. Li, H.-Z. Song. *J. App. Phys.* **83**, 3609 (1998).
- [16] Y.D. Glinka, S.H. Lin, L.P. Hwang, Y.T. Chen, N.H. Tolk. *Phys. Rev. B* **64**, 085421 (2001).
- [17] D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, A.V. Ershov, P. Kasatkin, V.A. Kamin, A.N. Mikhaylov. *Thin Sol. Films* **515**, 333 (2006).
- [18] L. Vaccaro, M. Cannas, V. Radzig. *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 1020 (2009).
- [19] G. Henderson, M. Fleet. *Can. Mineral.* **33**, 399 (1995).
- [20] В. Соколов, В. Плотниченко, Е. Дианов. *Неорганические материалы* **42**, 1393 (2006).
- [21] P.H. Gaskell, D.W. Johnson. *J. Non-Cryst. Solids* **20**, 171 (1976).
- [22] K. Fukumi, A. Chayahara, M. Satou, J. Hayakawa, M. Hangyo, Sh.-I. Nakashima. *Jpn J. Appl. Phys.* **29**, Part 1, 905 (1990).
- [23] T. Zhua, J. Lib, X. Linc. *S. Yipc. Stress-dependent molecular pathways of silica–water reaction. J. Mech. Phys. Solids* **2005**, **53**, 1597–1623.
- [24] D.S. Knight, C.G. Pantano, W.B. White. *J. Non-Cryst. Solids* **6**, 156 (1989).

Редактор К.В. Емцев