

非晶态 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的喇曼光谱 与非桥氧结构的研究

周宇清

李家强

侯兰田

(长春应用化学研究所)

(清华大学物理系)

(吉林大学原子与分子物理所)

我们用碱液聚合-真空电熔法制取了 TiO_2 含量为 1%~9% (重量) 的非晶态 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 样品。

用 JY-T800 激光喇曼光谱仪, 以氩离子激光器的 5145 Å 线为激发源, 测定了纯 SiO_2 与不同含量的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 样品的 HH (散射光偏振方向与入射光偏振方向平行) 和 HV (散射光和入射光的偏振方向垂直) 的斯托克斯频移谱。在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的 HH 谱中, 除纯 SiO_2 的 450、500、610、810、1605 及 1200 cm^{-1} 全部谱外, 增加了 940 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} 的强带。其中 940 cm^{-1} 带为非偏振的, 而 1110 cm^{-1} 带仅在 HH 中出现。Chandrasckhar 等人认为这两个带是 TiO_4 四面体的振动。

我们详细考查了这两个峰的强度随 TiO_2 含量的变化规律, 发现在 7% TiO_2 含量以下, 940 cm^{-1} 带的强度近于饱和, 而 1110 cm^{-1} 带的强度则逐渐增强, 两者随 TiO_2 含量变化的不同规律, 说明它们起源于不同的网络构造。

940 cm^{-1} 的振动也具有红外活性。Daisuke 在掺 B_2O_3 的熔石英中也观察到了一个 935 cm^{-1} 的喇曼散射带。Manghani 等人在掺 Na_2O 的硅玻璃中也观察到此峰。Ti、B、Na 的质量和离子半径差别很大, 说明这个峰的相应振动与掺杂物本身无关, 而是起因于 SiO_4 网络断裂处的 Si—O 键的非对称振动, 即为仅与一个 Si 成键的非桥氧的特征峰, 该峰的强度与非桥氧的数目密切相关。因而, 不应把它归结为 TiO_4 四面体的振动。

在掺杂 Al_2O_3 的高硅熔石英和掺 GeO_2 的高硅熔石英中, 都没有观察到 940 cm^{-1} 的喇曼带。这也证实了我们关于非桥氧的看法。因为 Al_2O_3 和 GeO_2 都属于玻璃网络生成体氧化物, 它们进入 SiO_2 会形成连续的网络骨架, 而不产生非桥氧。

喇曼光谱中的 810 cm^{-1} 也具有红外活性。相应于纯 SiO_2 固有的 Si—O—Si 对称伸展振动, 随 TiO_2 含量增至 7%, 810 cm^{-1} 峰的强度相对减弱, 940 cm^{-1} 峰的相对强度增大, 说明非桥氧的数量在这一浓度范围以内, 随 TiO_2 含量增加而增多。注意到 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 红外透射谱中与 Si—O—Ti 桥非对称伸展振动相应 735 cm^{-1} 的吸收带 (无喇曼活性), 在含 TiO_2 少于 3% 的样品中几乎不出现的事实。可以认为 Ti 首先以填隙离子出现在 SiO_4 四面体近邻, 造成非桥氧等缺陷, 随 TiO_2 含量增至 7%, 填隙原子数近于饱和, 非桥氧数达到极大。 TiO_2 的含量再增加, 由于造成的“游离”氧增多, 促使 Ti 原子进入网络结构, 形成 TiO_4 四面体, 产生 Si—O—Ti 振动, 1110 cm^{-1} 的喇曼激活带和 735 cm^{-1} 的红外活性带, 即与 TiO_4 的结构相关。