

УДК 541.136.2

І.Ф. Миронюк¹, В.В. Лобанов¹, Б.К. Остафійчук², В.І. Мандзюк², І.І. Григорчак³,
Л.С. Яблонь²

Про можливість проникнення літію у структурні канали кристалічних модифікацій диоксиду кремнію

¹Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

²Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ

³Львівське відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,
вул. Патона, 1, Львів, 79000, Україна

Напівемпіричним методом МНДП досліджено енергетику процесів інтеркалювання літієм кластерів, що відображають кристалічні модифікації кремнезему: α -кварцу, β -кристобаліту і β -тридиміту. Показано, що найбільш придатними за розмірами для проникнення в них літію є структурні канали β -тридиміту вздовж напрямків $[0001]$ та $[1\bar{1}0]$. У рамках одноелектронного наближення зроблено висновок про появу в забороненій зоні кремнійкисневих кластерів додаткових енергетичних рівнів, обумовлених локалізацією у каналах атомів літію. Коротко окреслені шляхи та напрямки подальших досліджень у галузі вивчення будови та енергетики інтеркальованих літієм кластерів кремнезему різних кристалічних модифікацій.

Ключові слова: кремнезем, α -кварц, β -кристобаліт, β -тридиміт, кластерне наближення, структурні канали, квантово-хімічні розрахунки, екситон - спінова густина.

Стаття постуила до редакції 16.05.2001; прийнята до друку 12.11.2001

В останні роки значно зросла кількість теоретичних та експериментальних робіт із створення й удосконалення літійових акумуляторів, що використовують твердий електроліт. Успіхи в цій галузі відкривають шлях до створення тонкошарових конструкцій акумуляторів із великим відношенням площі робочої поверхні електродів до маси акумуляторів. У цих приладах за позитивні електроди слугують як індивідуальні оксиди низки металів і неметалів, так і сполуки шпінельного типу. Однак, поряд із матеріалами позитивного електрода, що уже добре зарекомендували себе, увага дослідників звертається до більш простих і доступних оксидів. Не менш важливою експлуатаційною характеристикою є їхні екологічність і, звичайно,

дешевизна. Усім цим вимогам повною мірою відповідає диоксид кремнію, що існує в природі, в основному, у вигляді трьох основних форм: кварцу, тридиміту та кристобаліту.

Кварц утворює дві модифікації: високотемпературний гексагональний β -кварц (пірогенний кварц), який при нормальних тисках стабільний у межах 573-867 °С, і більш низькотемпературний тригональний α -кварц (власне кварц), стабільний до 573 °С.

Структури α - і β -кварцу є структурами каркасного типу, в яких тетраедри зчленовані спільними вершинами [1,2]. Осі 2-го порядку тетраедрів орієнтовані у напрямку осі 6-го порядку (потрійної)

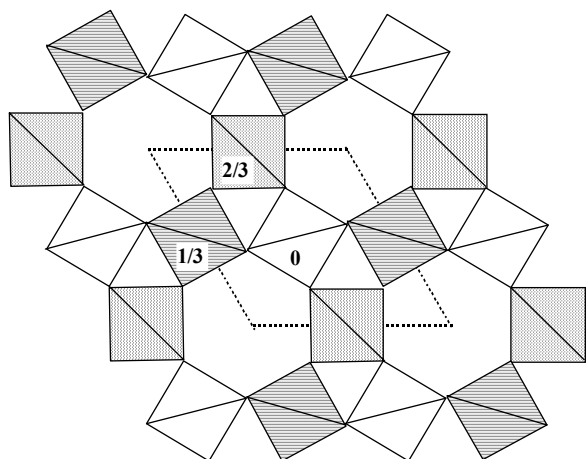


Рис. 1. Елементарна комірка α -кварцу. Однаковим типом штриховки позначені тетраедри SiO_4 , центри яких розташовані на однаковій відстані від базальної площини.

структури; тетраедри, розташовані на різних рівнях по спіралях (рис. 1), які закручуються праворуч або ліворуч за двоходовим гвинтом навколо основних осей симетрії у випадку β -чи α -кварцу [2]. У структурі α -кварцу відстані $\text{Si-O} = 1,597$ і $1,617 \text{ \AA}$, а O-O змінюються від $2,604$ до $2,640 \text{ \AA}$. Кут $\text{Si-O-Si} = 144^\circ$ [3], в той час як у структурі β -кварцу 180° . При переході β -кварцу в α -кварц структура деформується, з чим пов'язано зниження симетрії α -кварцу у порівнянні із симетрією β -кварцу.

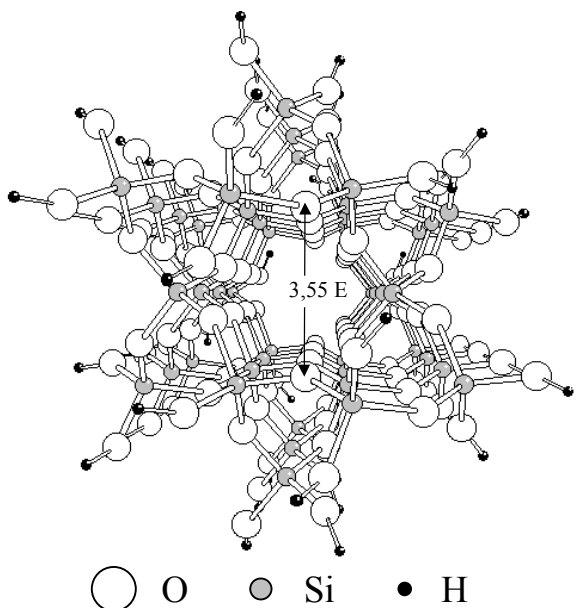


Рис. 2. Кластер (КВ), який моделює структурний канал α -кварцу, орієнтований у напрямку $[0001]$ паралельно осі c .

В α - та β -кварці існують пустоти типу каналів двох видів: структурні канали, обумовлені самою структурою [2], і дефект-канали, пов'язані з дефектами росту і присутністю домішок [3]. Найбільші за діаметром структурні канали, орієнтовані у напрямку $[0001]$ паралельно осі c (рис. 2). У напрямку $[1000]$ перпендикулярно осі c розташовані канали дещо меншого діаметра. Майже перпендикулярно до площини $(10\bar{1}1)$ та під кутом 59° до осі c наявні структурні канали ще одного типу, діаметр поперечного перерізу яких найменший. Дефект-канали розміром $0,02$ - $0,05 \text{ мкм}$ беруть свій початок від сторонніх забруднень та подовжуються в процесі росту в міру просування захоплених включень у бік грані; вони, як правило, розташовуються паралельно й перпендикулярно оптичній осі або за ірраціональними напрямками.

Канали мають важливе фізичне значення, оскільки є місцем скупчення домішок, які починають рухатись при накладанні електричного поля і зумовлюють електропровідність кварцу [2,3].

Для кристобаліту також характерні дві модифікації: низькотемпературна α -модифікація, стійка до 200 - 270°C і високотемпературна – β -кристобаліт – стійка в інтервалі температур 1470 - 1710°C .

Обидві модифікації кристобаліту мають каркасну структуру. Її можна представити складеною з двовимірних тетраедричних шарів, паралельних грані (111) , в яких тетраедри, чергуючись, звернені в різні боки від площини своїх основ. Шари зв'язані атомами кисню, що знаходяться у спільних вершинах протилежно орієнтованих тетраедрів. Суміжні тетраедри мають центросиметричне взаємне розташування. Відстані Si-O змінюються від $1,58$ до $1,69 \text{ \AA}$, а кут $\text{Si-O-Si} \approx 144^\circ$. Тетрагональна структура α -кристобаліту утворюється із структури β -кристобаліту при повороті тетраедрів, в результаті якого величина кута Si-O-Si зростає до 147° . Кубічна симетрія β -кристобаліту є статистичною, причому кристали складаються з доменів, в межах

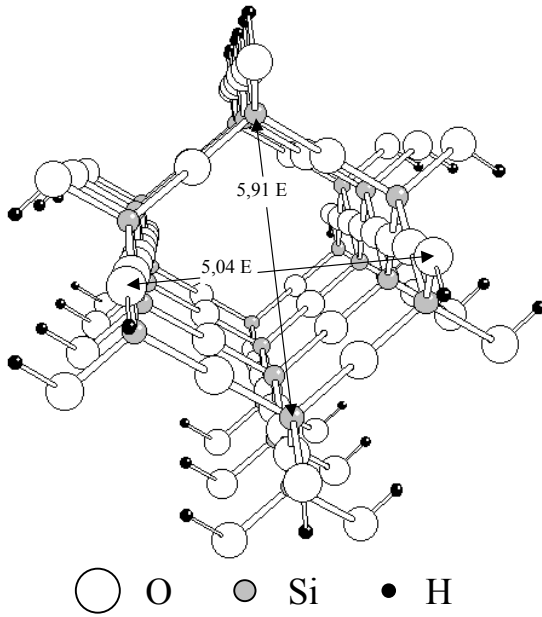


Рис. 3. Кластер (КР), який моделює структурний канал β -кристобаліту, розташований вздовж одного з напрямків $[110]$ або $[\bar{1}\bar{1}0]$ перпендикулярно вісі c .

кожного з яких кут Si-O-Si дорівнює 147° [5]. У кристобаліті наявні структурні канали одного типу, орієнтовані по напрямках $[110]$ і $[\bar{1}\bar{1}0]$, які перпендикулярні осі c (рис. 3).

Відомі три модифікації тридиміту: низькотемпературний α -тридиміт, середньо

температурний β_1 -тридиміт і високотемпературний β -тридиміт. α -тридиміт стійкий до 117°C , β_1 -тридиміт стійкий між 117 і 163°C , а високотемпературний β -тридиміт стійкий у межах 870 - 1470°C ; нижче 870°C переходить у кварц, вище 1470°C у β -кристобаліт.

На даний час достатньо повно вивчена структура тільки β -тридиміту; структура α -тридиміту, можливо, близька до структури β -тридиміту, яка являє собою тривимірний каркас, подібно до структури інших полімерних модифікацій SiO_2 . Кремнекисневі тетраедри зв'язані між собою спільними вершинами й утворюють шестерні кільця. Однією із своїх основ SiO_4 -тетраедри розташовані паралельно грані (0001) таким чином, що вільні їхні кінці, чергуючись, орієнтовані вгору або донизу, утворюючи паралельно згаданій грані двошарову структуру з послідовним чергуванням. Відстань Si-O у цій структурі біля $1,61 \text{ \AA}$, середнє значення кута Si-O-Si близьке до 160° , хоча зустрічаються домени зі значно більшими значеннями кутів (173 - 176°). У тридиміті вздовж осі c орієнтовані канали, що мають у поперечному перерізі вигляд правильного шестикутника (рис. 4). Перпендикулярно цим каналам розташована

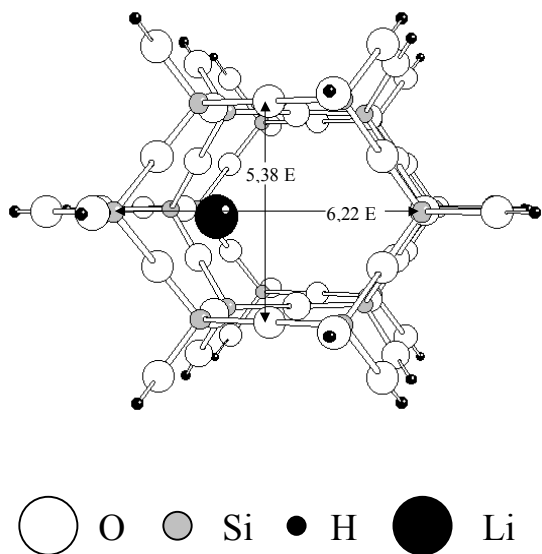


Рис. 4. Кластер (ТР1), який моделює структурний канал β -тридиміту, орієнтований вздовж напрямку $[0001]$ паралельно вісі c .

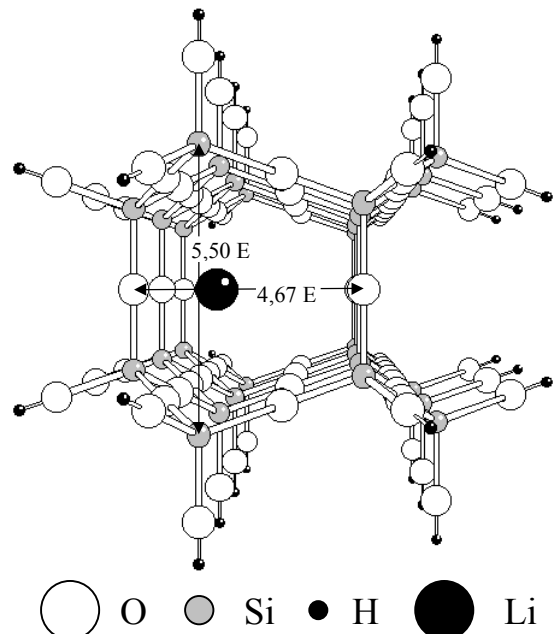


Рис. 5. Кластер (ТР2), який моделює структурний канал β -тридиміту, розташований вздовж напрямку $[1\bar{1}\bar{1}0]$ перпендикулярно осі c .

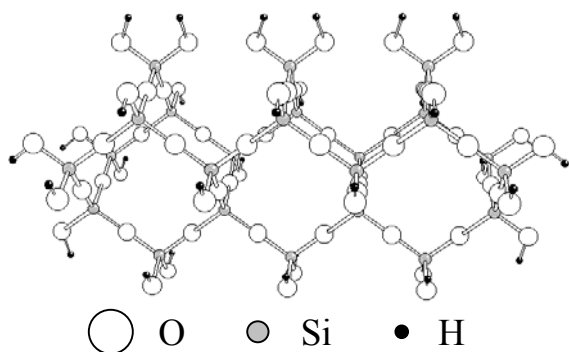


Рис. 6. Вигляд кластеру КР, який моделює структурний канал у напрямку $[110]$ чи $[\bar{1}\bar{1}0]$.

ще одна система каналів, поперечний переріз, котрих також шестикутний, однак, шестикутник неправильний. Розміри його зображені на рис. 5.

Мета запропонованої роботи полягає у квантовохімічному дослідженні можливості проникнення літію по структурних каналах кристалічних модифікацій кремнезему: α -кварцу, β -квистобаліту та β -тридиміту. Було розраховано енергетику взаємодії атомів літію із кластерами, що моделюють відповідні структурні канали. За допомогою кластера складу $(\text{SiO}_2)_{44} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{26}$, зображеного на рис. 2, відтворювалась будова найбільшого за діаметром каналу в α -кварці (кластер КВ). Необхідно зазначити,

що на цьому рисунку, як і на рис. 3-5, вказані відстані між ядрами атомів, що визначають розміри каналів, справжні діаметри яких істотно менші, якщо врахувати наявність у цих атомів електронних оболонок. Оскільки розміри останніх не визначено остаточно, то в літературі наявні суперечливі дані про діаметри структурних каналів. Використовуване нами задання їхніх розмірів дозволяє більш точно визначити поперечний переріз розглядуваних каналів. Інші типи каналів кварцу не розглядалися через причини, які стануть зрозумілими нижче.

Кластер $(\text{SiO}_2)_{24} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$ моделював структуру каналу орієнтованого вздовж одного із взаємно перпендикулярних напрямків $[110]$ або $[\bar{1}\bar{1}0]$ у кривобаліті (рис. 3). На рис. 6 показаний вигляд збоку цього кластера (КР), що дозволяє більш наочно представити систему взаємно перехрещуваних структурних каналів у даній кристалічній модифікації кремнезему.

Структурні канали β -тридиміту моделювались кластерами $(\text{SiO}_2)_{36} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{17}$ -ТР1 і $(\text{SiO}_2)_{28} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}$ -ТР2. Перший з них відтворював канал уздовж напрямку $[0001]$, а другий – $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Усі розглянуті кластери стехіометричні,

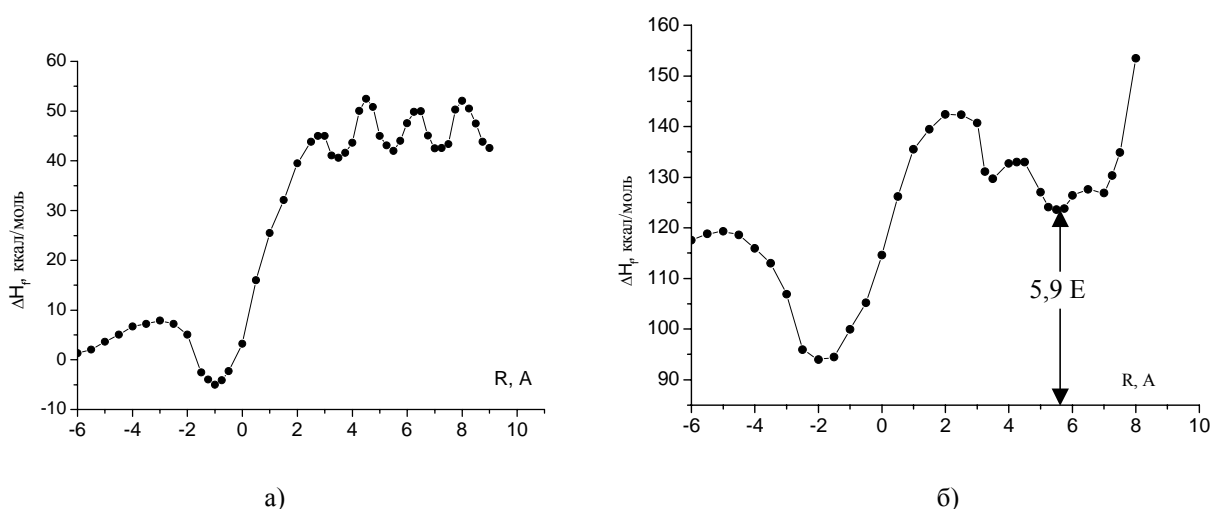


Рис. 7. а) енергія взаємодії кластера КВ з одним атомом літію, який рухається вздовж вісі каналу; б) енергія взаємодії кластера КВ+Li із другим атомом літію.

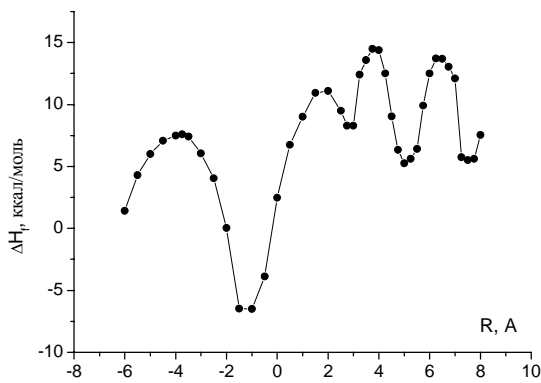


Рис. 8. Енергія взаємодії кластера КР з одним атомом літію, який рухається вздовж вісі каналу (напрямок [110]).

атоми водню вводились в них для компенсації крайових ефектів, виникаючих на периферії кластерів при відкиданні решти твердотільної матриці [7]. Розрахунок електронної будови згадуваних кластерів, а також енергії їх, взаємодії з дифундуючими атомами літію проводився методом СУП МОЛКАО у валентному наближенні МНДП [8].

На рис. 7а представлена залежність енергії взаємодії між кластером КВ та одним атомом літію, що наближається до кластера вздовж осі *c*, від *R*. Під *R* розуміється відстань між атакуючим атомом літію та точкою перехрещення площини, перпендикулярної осі каналу, із віссю *c*. Площину проведено через атоми, відстань між якими вказано на рис. 2. Від'ємні значення *R* відповідають знаходженню атома літію зовні кластера, а додатні – усередині нього. Зближення атома літію з кластером КВ в інтервалі *R* від -6 до -3 Å супроводжується незначним збільшенням енергії системи КВ+Li. При *R* = -1 Å на потенціальній кривій наявний неглибокий мінімум, який відповідає утворенню комплексу, аналогічного комплексу Ван-дер-Ваальса, що має місце при взаємодії атомів із поверхнею іонних кристалів [9]. Подальший рух атомів літію по каналу супроводжується збільшенням енергії взаємодії. В інтервалі 4 ≤ *R* ≤ 10 залежність цієї енергії від *R* має синусоїдальний характер. Її період визначається постійною трансляційної

симетрії вздовж каналу.

Таким чином, на відміну від випадку проникнення літію в структурні канали рутилу й анатазу [10], дифузія атома Li у найбільший за діаметром структурний канал кварцу – це ендотермічний процес, довільний перебіг якого термодинамічно не вигідний. Аналогічна залежність була отримана для взаємодії кластера КВ+Li ще з одним атомом літію (рис. 7б). Атом, що входить до складу кластера, розміщувався в точці з *R* = 9 Å. На розглядуваній кривій при *R* = -2 Å наявний достатньо глибокий мінімум, якого також можна зіставити з комплексом Ван-дер-Ваальса. Проникнення ще одного атома літію в канал, де вже знаходиться аналогічний атом, приводить до різкого зростання енергії взаємодії. Мінімум на кривій при *R* = 5,9 Å, відповідає утворенню молекули Li₂ у структурному каналі α-кварцу. Розрахована рівноважна відстань Li-Li дорівнює 3,1 Å, що значно вище такої ж відстані для ізолюваної молекули Li₂, яка складає 2,67 Å [11]. Таке збільшення рівноважної відстані можна пояснити тим, що заряд на атомах утвореної молекули літію, яка знаходиться в каналі, дорівнює +0,53 ат. од., через що на них діє помітне відштовхування одне від одного і притягання до від'ємно заряджених атомів кисню структурного каналу.

Аналогічні розрахунки, виконані для β-кристобаліту, також свідчать про ендотермічність процесу проникнення літію в структурні канали його кристалічного каркасу (рис. 8). Позитивні теплові ефекти в цьому випадку помітно нижчі, ніж для α-кварцу. Оскільки інтеркалювання структурних каналів α-кварцу і β-кристобаліту термодинамічно не вигідне, то це дозволяє виключити з розгляду питання про зарядовий і спіновий стан проникаючих частинок.

Для триміту криві, що описують енергію взаємодії одного атома літію з кластерами TP1 і TP2, цілком лежать в області негативних енергій (рис. 9). Потенціальні бар'єри, що виникають при помітному віддаленні атома літію від кластерів, відносно невисокі. Також, як і в розглянутих вище випадках при попаданні

атома літію, що атакує, у безпосередній окіл входу в структурний канал ($R = -1 \text{ \AA}$) енергія взаємодії зростає і на кривих формуються мінімуми. При позитивних значеннях R енергія взаємодії зменшується, що викликано впливом електронних оболонок атомів каркаса, утворюючих канал.

Причини, що призводять до мінімуму на кривих взаємодії у системах “кластер $\text{SiO}_2 + \text{Li}$ ” (рис. 7, 8 і 9), стають ясними при розгляді зарядового й спінового станів атома літію й атомів каркаса в залежності від R . При $R < -1 \text{ \AA}$ заряд Q на атомі літію

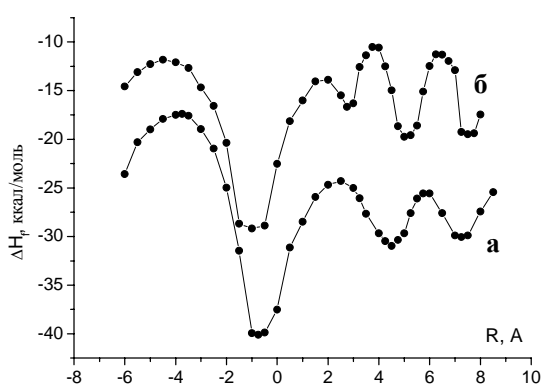


Рис. 9. Енергія взаємодії кластера TP1 (а) та кластера TP2 (б) з одним атомом літію. Крива а одержана при русі атома літію вздовж напрямку $[0001]$, крива б – уздовж напрямку $[11\bar{1}0]$.

дорівнює нулю, а спінова густина ρ – одиниці. При досягненні атомом літію точки $R = -1 \text{ \AA}$ заряд на ньому зростає до $+0,45$ ат. од., а ρ спадає до нуля. При дальшому русі атома літію по каналу величина Q на ньому коливається від $+0,45$ до $+0,53$ ат. од., а ρ залишається увесь час рівним нулю. У процесі цього руху спінова густина на найближчих до атома літію атомах кремнію структурного каналу досягає величини $0,27$ ат. од., плавно спадаючи до нуля на сусідніх атомах кремнію в міру віддалення їх від атома літію. Позитивний заряд на них менший у порівнянні з атомами кремнію, які віддалені від атома літію. Можна стверджувати, що пересування атома літію по осі структурних каналів тридиміту супроводжується переміщенням по атомах каркаса (в

основному кремнію) екситону спінової густини. У результаті такого перерозподілу спінової густини заряд на атомах кремнію спадає від $1,79$ до $1,54$ ат. од.

У рамках кластерних розрахунків іноді буває складно вирішити питання про те, чи призводить допсування основної матриці до зсуву верхньої межі валентної зони й дна зони провідності або в результаті цього в забороненій зоні виникають додаткові рівні енергії. Усе залежить від розміру кластера й структури одноелектронних рівнів. Однак, у нашому випадку можна однозначно стверджувати, що проникнення атома літію в структурні порожнини тридиміту спричиняє появу в забороненій зоні додаткового енергетичного рівня, розташованого на віддаленні $2,6 - 3,25$ eV від дна зони провідності. Положення його змінюється в залежності від R . Рівень Фермі всіх досліджуваних кластерів, які моделюють сполуки включення $\text{SiO}_2 + \text{Li}$, практично не залежить від R і знаходиться в районі $\approx -10,9$ eV. Теж саме можна сказати і про положення дна зони провідності, що розташоване, згідно одержаним результатам, в області $-1,1$ eV.

Таким чином, із одержаних результатів випливає, що з трьох найбільш розповсюджених кристалічних модифікацій кремнезему найпридатнішим для інтеркалювання літієм по структурних каналах є тридиміт. Розміри структурних каналів α -кварцу і β -кристобаліту явно недостатні для локалізації у них атомів літію. Відома з експерименту провідність зразків α -кварцу та β -кристобаліту, очевидно, обумовлена катіонами й аніонами, які розташовуються в дефектах-каналах, чи, у випадку дисперсних порошоків із структурою згаданих модифікацій, у вакантних міжвузлових позиціях та дефектах іншої природи. Однак, слід зазначити, що дотепер ще не остаточно ясно, чи зв'язана стійкість β -триміту зі структурою самого каркаса, чи з наявністю домішок.

На закінчення кілька слів про методологію розрахунків і перспектив подальших досліджень у цій галузі. У ході виконання розрахунків передбачалося, що

атом літію рухається уздовж осі каналу. Такий підхід дозволяє прояснити загальну картину, але залишає без відповіді питання про можливість інших траєкторій зближення проникаючого атома й кластера. До того ж, очевидно, що переміщення атома літію по самому каналу буде викликати виникнення

не тільки екситону спінової густини, але й екситону деформації структури каркасу каналу. Є вагомим підстави сподіватися, що згадані уточнення істотно не змінять описаної картини інтеркалювання літієм кристалічних модифікацій кремнезему, а лише додадуть до неї ряд важливих деталей.

- [1] Н.В. Белов *Структура ионных кристаллов и металлических фаз*. Издательство АН СССР, М., 346 с. (1947).
- [2] А.В. Шубников *Кварц и его применение*. Издательство АН СССР, М., 194 с. (1940).
- [3] Минералы. Справочник, Том II, Выпуск 2, *Простые окислы*. Наука, М., 341 с. (1965).
- [4] А. Уэллс *Структурная неорганическая химия*, Мир, М., В 3-х томах, Т.3, 564 с. (1986).
- [5] D.R. Peacor. High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion // *Zeits. fuer Kristollog.* **138**(2), pp. 274-298 (1973).
- [6] J. Glinnemann, H.E.J. King, H. Schulz, Th. Hahn, S.J.La PBaca, F. Dacol Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO₂ and GeO₂ at elevated pressure // *Zeits. fuer Kristollog.* **198**(2), pp. 177-212 (1992).
- [7] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов. *Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции*. Наукова думка, К., 248 с. (1992).
- [8] M.J.S. Dewar, W. Thiel. Ground states of molecules. 38. MNDO method. Approximation and parameters // *J. Amer. Chem. Soc.* **99**(10), pp. 4899-4907 (1977).
- [9] В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*. Наука, М., 256 с. (1978).
- [10] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В.Ільницький Електронна структура й властивості диоксиду титану, інтеркальованого металевим літієм // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2** (2), (2001) , с. 493–499.
- [11] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. *Справочник по атомной и молекулярной физике*. Атомиздат, М., 240 с. (1980).

I.F.Myronyuk¹, V.V.Lobanov¹, B.K.Ostafiychuk², V.I.Mandzyuk², I.I.Grigorchak³,
L.S.Yablon²

About the Opportunity of Lithium Penetration into Structural Channels of Crystalline Modifications of Silicon Dioxide

¹*Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17 General Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine*

²*Precarpathion University named after V.Stefanyk, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

³*Institute of Material Problems of NAS of Ukraine, Lviv Department, 1 Paton Str., Lviv, 79000, Ukraine*

Semiempiric method of quantitative chemistry helped to research energetics of intercalation processes of clusters by lithium, which represent crystal modification of silica. In the frame of one-electron approximation, a conclusion is made about the occurrence of silicon – oxygenic clusters of additional energetic levels in the prohibited zone, which are caused by the localization of lithium atoms in the channels. The means and the ways of further research of the structure and energetics of intercalated clusters by lithium of different crystal modification are depicted in brief.