

УДК 546.282 / 546.289:535.35

**В. Ф. Зінченко<sup>1</sup>, І. Р. Магунов<sup>1</sup>, А. В. Бабенко<sup>1</sup>, О. В. Мозкова<sup>2</sup>,  
О. П. Іваненко<sup>3</sup>, С. В. Кулешов<sup>3</sup>, В. В. Менчук<sup>4</sup>, П. Г. Дога<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська  
дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна; E-mail: vfzinchenko@ukr.net<sup>2</sup>Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал», вул. Князів  
Острозьких, 8, м. Київ, 02010, Україна; E-mail: olgamozk@ukr.net<sup>3</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,  
пр. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, 03142, Україна, sergiykuleshov@gmail.com<sup>4</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2,  
м. Одеса, 65026, Україна

## ВПЛИВ $\text{V}_2\text{O}_3$ НА ВЗАЄМОДІЮ У СИСТЕМІ $\text{SiO-GeO}_2$

Досліджено вплив  $\text{V}_2\text{O}_3$  на характер хімічної взаємодії при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  між монооксидом Силіцію та діоксидом Германію методами РФА та ІЧ спектроскопії пропускання. Дифрактограми зразків системи  $\text{SiO-GeO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$  відповідають фазі  $\text{SiO}_2$  гексагональної модифікації та  $\text{GeO}_2$  різних модифікацій, а також кристалічній фазі  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Розширення піків та наявність виразного гало вказують на наноструктурування та склоутворення. На відміну від системи  $\text{SiO-GeO}_2$ , у системі з додавкою  $\text{V}_2\text{O}_3$  утворення нанокристалічного германію не спостерігається. Характер ІЧ спектрів пропускання суттєво залежить від вмісту  $\text{V}_2\text{O}_3$ , що вказує на відмінність процесів взаємодії, та запропоновано їх схему. Випробування методом термічного випаровування у вакуумі одного зі зразків із стехіометричним співвідношенням компонентів виявив можливість утворення достатньо тривалого покриття з показником заломлення 1.93 при довжині хвилі 1000 нм.

**Ключові слова:** монооксид Силіцію, діоксид Германію, взаємодія, структура.

### ВСТУП

Крім загальновідомого діоксиду Силіцію, існує й інша оксидна сполука – монооксид Силіцію,  $\text{SiO}$  [1, 2]. У твердому стані  $\text{SiO}$  не є сполукою у класичному вигляді (як це має місце у газуватому стані), а як своєрідний нанокомпозит, що складається з аморфного силіцію та склоподібного діоксиду Силіцію. Цю речовину отримують гартуванням з газової фази у вигляді темно-коричневого рентгеноаморфного порошку. Монооксид Силіцію досить широко застосовують в оптиці для нанесення покриттів різного функціонального призначення [3, 4]. Головним недоліком  $\text{SiO}$  як плівкоутворюючого матеріалу є його доволі висока хімічна активність, і тому оптичні елементи, вироблені із застосуванням  $\text{SiO}$ , є не вельми стійкими у часі. Нещодавно [5, 6] запропоновано застосовувати замість  $\text{SiO}$  монооксид Германію завдяки значно вищій тривалості покриттів з нього. Так, оптичні деталі, що містять покриття з  $\text{GeO}$ , зберігаються без найменших ушкоджень протягом тривалого часу (6–7 років і більше) завдяки високій адгезії  $\text{GeO}$  до германієвих підкладок через їхню хімічну спорідненість один до одного.

Проте монооксид Германію, на відміну від  $\text{SiO}$ , є достатньо рідкісною речовиною. Оскільки і  $\text{SiO}$ , і  $\text{GeO}_2$  є досить поширеними у продажу, раніше [7] нами здійснено спробу проведення реакції між ними з одержання  $\text{GeO}$  за схемою:



Проте, через утворення Ge та твердого розчину  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  як проміжних продуктів, реакція (1) відбувається при вельми високій температурі (понад  $1000^\circ\text{C}$ ). Крім того, при термічному випаровуванні у вакуумі спостерігається викид тонкодисперсних частинок SiO з випарника через їх електризацію, до якої схильна сполука. Слід зазначити, що через високу леткість індивідуального GeO теж не вдається отримати тривке покриття з нього. Додавка  $\text{V}_2\text{O}_3$  до  $\text{GeO}_2$  знижує швидкість випаровування й різко покращує експлуатаційні властивості отриманих плівок [5, 8]. Це наштовхнуло на думку, що додавка  $\text{V}_2\text{O}_3$  до зразків системи  $\text{SiO-GeO}_2$  може зарадити проблемі. Додавання  $\text{V}_2\text{O}_3$ , за даними [9], сприяє перебігу реакції кристалізації у системі  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Отже, метою роботи є з'ясування впливу різних факторів, головним чином, вмісту добавки  $\text{V}_2\text{O}_3$  на характер взаємодії і системі та властивості одержуваних (при можливості) покриттів.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як вихідні речовини нами застосовано наступні: монооксид Силіцію кваліфікації х.ч., виробництва заводу РЕАХІМ (м. Донецьк), діоксид Германію кваліфікації ос.ч., виробництва заводу «Красний хімік» (РФ); як джерело  $\text{V}_2\text{O}_3$  застосовували боратну кислоту,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , лікарський препарат наявний у широкому продажу. Термообробку зразків системи  $\text{SiO-GeO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$  у молярному співвідношенні (1:1:0.5) і (1:1:1) проводили при  $800^\circ\text{C}$  у реакторі з кварцового скла, який заповнювали очищеним аргонем і вміщували у трубчасту горизонтальну піч РНТС80–450 (виробництва Nabertherm, Німеччина) в середовищі додатково очищеного аргону (система очищення – виробництва Valco Instruments Co Inc., США). Нагрівання шихти проводили у розробленому режимі з кінцевою точкою  $800^\circ\text{C}$ ; про закінчення процесу розкладання кислоти судили за відсутністю конденсату у холодній частині реактору.

Для ідентифікації фазового складу системи  $\text{SiO-GeO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$  застосовували метод рентгенівського фазового аналізу (РФА). РФА продуктів взаємодії виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з  $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванням ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) методом порошку. Зйомку рентгенограм здійснювали з фокусуванням за схемою Брегга-Брентано в інтервалі кутів  $10\text{--}80^\circ$  з кроком  $0.5^\circ$  та експозицією 1 с. Сила струму анода рентгенівської трубки становить 20 мА, напруга – 30 кВ, розміри щілини Солера – 002/12/025 мм. Похибка приладу становила 0.01%. Для ідентифікації фазового складу продуктів синтезу обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерного забезпечення «Match! Crystal Impact ver. 3.3» [10] із базами даних «SCDD PDF-2» та «COD (Crystalllography Open Database)».

Зважаючи на здатність  $\text{V}_2\text{O}_3$  до склування, додаткову ідентифікацію зразків проводили методом ІЧ спектроскопії пропускання. Спектри зразків, запресованих у матрицю CsI (виробництво Інституту монокристалів НАН України, м. Харків) за стандартною методикою з можливим співвідношенням зразок-матриця як 1:20 знімали за допомогою спектрометра із фур'є-перетворенням Frontier (виробництва фірми Perkin-Elmer (США)). Діапазон вимірювань хвильових чисел лежав у межах  $200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Про наявність наночасток у матриці судили за проявом періодичної осциляції на певних ділянках ІЧ спектрів пропускання.

Зразки матеріалів після дослідження випробували методом термічного випарування у вакуумі на установці ВУ-1А. Використовували випарники у формі човника, виготовлені з молібденової фольги. Оптичні властивості покриттів вимірювали на приладі Vertex.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограми зразків системи  $SiO-GeO_2-B_2O_3$  представлено на рис. 1. На них чітко помітно піки, що майже цілком збігаються між собою та відповідають фазам  $SiO_2$  гексагональної сингонії (кварц), а також  $GeO_2$  різних модифікацій [11]. В області поблизу  $20 \div 28^\circ$  з'являється у випадку зразка 1:1:0.5 і посилюється для зразка складу 1:1:1 пік, що нібито відноситься до  $B_2O_3$ . Усі піки на дифрактограмах є суттєво розширені, особливо для другого зі згаданих зразків. Крім того, на них в області малих значень кутів Брегга,  $2\theta$  ( $15-30^\circ$ ) помітно наявність гало, що відображає рентгеноаморфну компоненту. Її природу не вдалося розкрити, хоча можна висунути передбачення про утворення стекло на основі компонентів системи, зокрема,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ , тощо. Причиною ж розширення піків можна вважати утворення наноструктур як на основі  $SiO_2$ , так і  $GeO_2$ . Дуже приблизний результат за методом Рітвельда щодо співвідношення фаз є таким:  $GeO_2$  (тетрагон.) – 14%,  $GeO_2$  (гексагон.) – 4%,  $SiO_2$  – 82% (це стосується першого зі зразків). Одержано наступні кристалографічні параметри фаз:  $GeO_2$ , тетрагональний (ID – 2101851, просторова група  $P42/mnm$ , кристалографічні параметри:  $a = 4.40656(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 2.86186(3) \text{ \AA}$ );  $GeO_2$ , гексагональний (ID – 2300365, просторова група  $P3121$ , кристалографічні

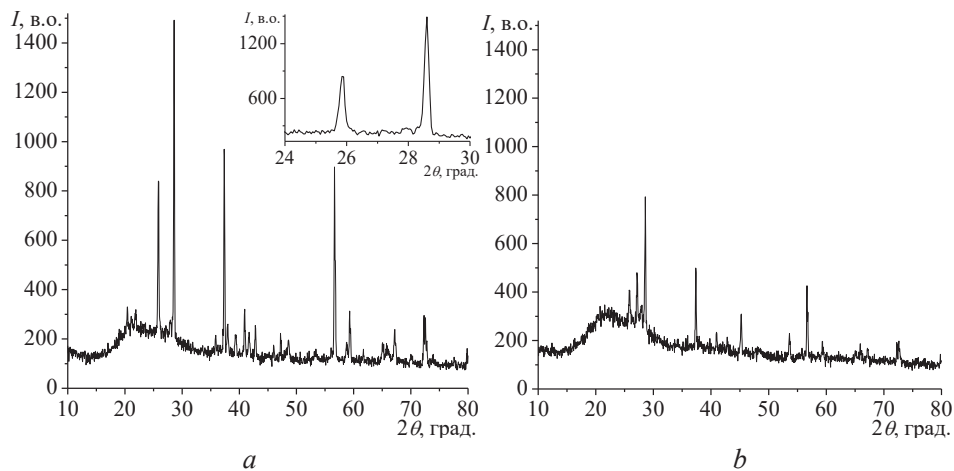


Рис. 1. Ділянки дифрактограм системи  $SiO-GeO_2-B_2O_3$ :

а – співвідношення 1:1:0.5 (у вставці – розтягнута ділянка дифрактограми у діапазоні малих кутів Брегга); б – співвідношення 1:1:1.

Fig. 1. Patterns of diffractograms of the  $SiO-GeO_2-B_2O_3$  system:

a – ratio 1:1:0.5 (in the inset – a stretched section of the diffractogram in the range of small Bragg angles); b – 1:1:1 ratio

параметри:  $a = 4.9890(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.6527(3) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) та  $\text{SiO}_2$ , тетрагональний (ID – 9001578, просторова група  $P41212$ , кристалографічні параметри:  $a = 4.9717 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.9223 \text{ \AA}$ ) [12]. Похибка розрахунків не перевищувала 2.5%. Наявність гало від аморфної компоненти сильно спотворює дані, і тому строго встановити вміст фаз не видається можливим. Цьому також заважає співпадіння положень і інтенсивності піків на дифрактограмах  $\text{SiO}_2$  та  $\text{GeO}_2$  різних модифікацій. Таким чином, дані рентгенівського фазового аналізу свідчать на користь перебігу певних реакцій у системі  $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . Проте, на відміну від системи  $\text{SiO-GeO}_2$  (без добавки  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), у даному випадку зазначений метод не підтверджує утворення нанодисперсного германію. Отже, у системі  $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  взаємодія відбувається у одну стадію з утворенням  $\text{GeO}$  як легкого продукту. Проте, не можна виключати можливості взаємодії  $\text{GeO}$  з  $\text{SiO}_2$  з утворенням доволі міцної сполуки типу  $\text{GeSiO}_3$ , що утруднюватиме процес термічного випаровування у вакуумі та одержання тонкоплівкових покриттів.

Вивчено вплив добавки  $\text{B}_2\text{O}_3$  на взаємодію між  $\text{SiO}$  та  $\text{GeO}_2$  методами ІЧ спектроскопії пропускання після термообробки при  $800^\circ\text{C}$ . Положення смуг поглинання у ІЧ спектрах представлено на рис. 2 та табл. 1. Серед характерних смуг, викликаних валентними коливаннями зв'язків  $\text{Si-O}$ , слід вказати таку з  $\tilde{\nu} = 1080\div 1090 \text{ см}^{-1}$ , яку виявлено у  $\text{SiO}$  та системах  $\text{SiO-GeO}_2$  (механічна суміш (шихта) та прожарений зразок). Значно більшу кількість смуг як результату валентних та деформаційних коливань зв'язків  $\text{Ge-O}$  представлено у ІЧ спектрах як системи  $\text{SiO-GeO}_2$ , що не містять  $\text{B}_2\text{O}_3$ , так і борвмісних. У той же час близькі за розташуванням смуги при  $880\text{--}885 \text{ см}^{-1}$ , скоріш за все, відповідають валентним коливанням зв'язків  $\text{B-O}$  (системи, що містять  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Цікаво відзначити, що смуга

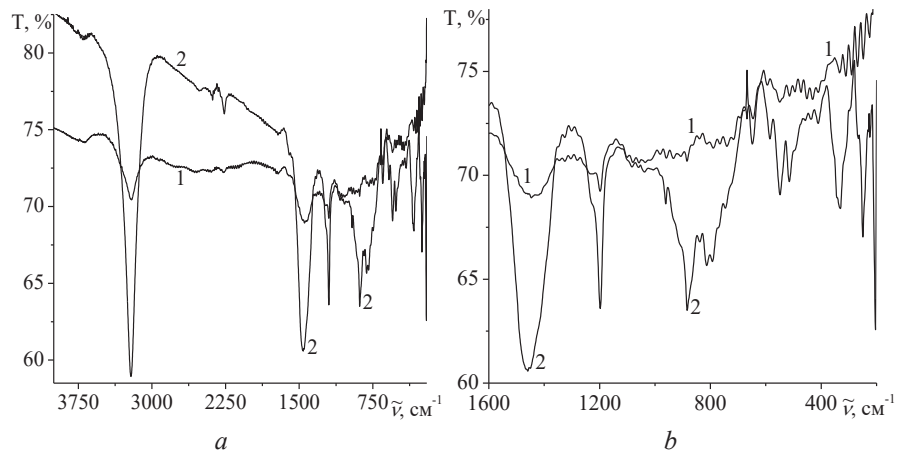
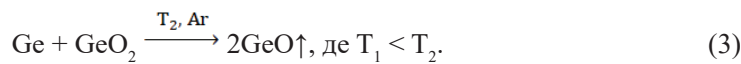
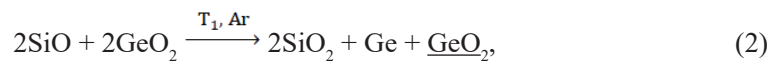


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання системи  $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  у діапазонах  $4000\text{--}200$  (а) та  $1600\text{--}200$  (б)  $\text{см}^{-1}$ : 1 – співвідношення  $1:1:0.5$ ; 2 – співвідношення  $1:1:1$

Fig. 2. IR transmission spectra of the  $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  system in the ranges of  $4000\text{--}200$  (a) and  $1600\text{--}200$  (b)  $\text{см}^{-1}$ : 1 – ratio  $1:1:0.5$ ; 2 – ratio  $1:1:1$

з максимумом при  $960-965\text{ см}^{-1}$  є наявною у  $GeO_2$  та шихті, а також в одній із систем з  $B_2O_3$ . Характерні для  $GeO_2$  смуги коливань (деформаційних, скоріш за усе) зв'язків  $Ge-O$  у діапазоні  $590-520\text{ см}^{-1}$  виявлено (цілком або частково) у всіх системах. Натомість смуги, що відповідають однозначно валентним (біля  $1200\text{ см}^{-1}$ ) та деформаційним ( $640-650\text{ см}^{-1}$ ) коливанням зв'язків  $B-O$  наявні лише у системах, що містять  $B_2O_3$ . Взагалі, за своїм виглядом, ІЧ спектри пропускання систем  $1:1:0.5$  та  $1:1:1$  суттєво різняться між собою, а разом – від систем, що не містять  $B_2O_3$  взагалі. Це є вказівкою на відмінність процесів, що відбуваються при високотемпературній обробці систем. Так, у системі, що містить лише  $GeO_2$  та  $SiO$  (без  $B_2O_3$ ), як було встановлено раніше [7], взаємодія відбувається у 2 стадії:



В кінцевому результаті утворюється газуватий  $GeO$  та твердий розчин  $SiO_2-GeO_2$ .

Таблиця 1

Положення смуг поглинання у ІЧ діапазоні спектру зразків системи  $SiO-GeO_2-B_2O_3$

Table 1

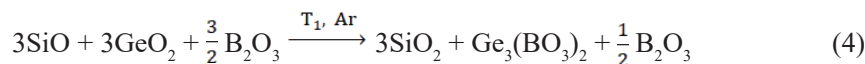
Position of absorption bands in the IR range of the spectrum of samples of the  $SiO-GeO_2-B_2O_3$  system

Зразок, молярне співвідношення	$\tilde{\nu}$ , $\text{см}^{-1}$
SiO	3462 сер. 2931 д.сл. 2854 д.сл. 2553 сл. 1083 д.сл. 1048 пл. 1019 пл. 798 сер. 663 сл. 631 д.сл. 563 сл. 460 с. 283 сл. 223 сл.
$GeO_2$	961 сл. 875 с. 668 сл. 586 сер. 552 сер. 517 сер. 333 сер. 251 сер.
$SiO-GeO_2-B_2O_3$ (1:1:0.5), $800\text{ }^\circ\text{C}$ , Ar	3690 сл. 3207 сер. 2273 д.сл. 1447 сер. 1198 сл. 1035 сл. 881 д.сл. 739 сл. 645 сл. 550 сл. 432 д.сл. 269 сл.
$SiO-GeO_2-B_2O_3$ (1:1:1), $800\text{ }^\circ\text{C}$ , Ar	3702 сл. 3214 с. 2264 сл. 1601 д.с. 1459 с. 1198 сер. 964 д.сл. 884 сер. 813 сл. 649 сл. 585 сл. 549 сл. 515 сл. 412 д.сл. 330 сер. 249 сер. 204 сер.

**Примітка:** д.с. – дуже сильна, с. – сильна, сер. – середньої інтенсивності, сл. – слабка, д.сл. – дуже слабка, пл. – плече.

Що стосується впливу  $B_2O_3$  на перебіг процесів взаємодії між  $SiO$  та  $GeO_2$ , можна передбачити щось на кшталт каталізу за участі  $B_2O_3$ .

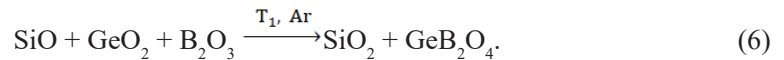
Так, у системі  $SiO-GeO_2-B_2O_3$  (зі співвідношенням  $1:1:0.5$ ) можна очікувати утворення проміжної сполуки  $Ge_3(BO_3)_2$  за схемою:



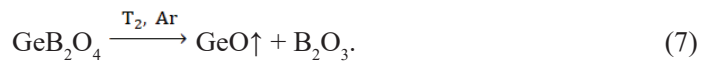
й далі:



Судячи зі значно вищої інтенсивності смуг в ІЧ діапазоні спектру для системи  $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$  (співвідношення 1:1:1), можна було очікувати на утворення іншої, крім орто- форми, боратної сполуки за схемою:



З підвищенням температури остання має розкладатися за схемою:



Залишки  $\text{B}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$  в обох системах можуть утворювати боросилікатне скло або суміш стекел з різним вмістом компонентів [13]. Очевидно, через більшу міцність метаборату Германію (II) порівняно з ортоборатом, температура термообробки у другому випадку на стадії 2 має бути дещо вищою для перебігу процесу розкладання.

Слід зазначити, що реакції між монооксидом Силіцію та діоксидом Германію мають неабияку перспективу практичного застосування. Так, реакція за рівнянням (3), яка, до речі, є цілком можливою за термодинамічними критеріями, має можливість бути застосованою завдяки утворенню легкої сполуки –  $\text{GeO}$ , що утворює вельми тривке покриття.

Цікавим також виявилися закономірності зміни ступеня стабілізації валентних станів у сполуках різного складу, що є важливим для обґрунтування потреби

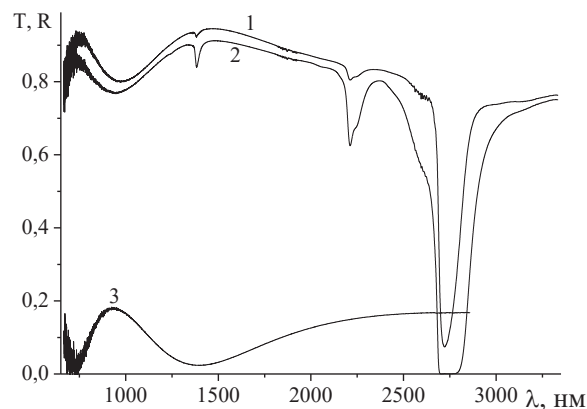


Рис. 3. Спектри пропускання (1, 2) та відбиття (3) тонких плівок, системи  $\text{SiO}\text{--GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$  зі співвідношенням 1:1:1 на підкладках: 1 – з кварцу; 2, 3 – зі скла К-8

Fig. 3. Transmission (1, 2) and reflection (3) spectra of thin films of the  $\text{SiO}\text{--GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$  system with a ratio of 1:1:1 on substrates: 1 – from quartz; 2, 3 – from K-8 glass

у складнооксидних плівкоутворюючих матеріалах. Є сподівання на те, що подальші експериментальні дослідження підтвердять проведені прогнозування перспективності цього класу сполук.

Зразки системи  $SiO-GeO_2-B_2O_3$  випробувано методом термічного випаровування (резистивний варіант) у вакуумі. Покриття наносили на плоско-паралельні підкладки з кварцу та клиноподібні зі скла К-8. Сила струму через випарники становила 120–130 А (у випадку зразка 1:1:1) та 140 А (у випадку зразка 1:1:0.5). Тривалість нанесення покриття з першого зразка становить 20 хв., з другого  $\approx 25$  хв. Молибденовий випарник перегорів в усіх випадках за оптичної товщини 750 мкм. За даними з кривої відбиття від клиноподібної пластини, значення показника заломлення покриття становить 1.93 при довжині хвилі 1000 нм. Шар у покритті є неоднорідним за показником заломлення й знижується за товщиною 10%. Покриття на склі К-8 є не вельми тривким, і витримало тест на стирання до 2000 обертів; натомість, покриття, нанесене на кварцову підкладку, витримало більш ніж 30000 обертів. Через наявність подряпини у покритті на склі К-8, його прозорість є дещо нижчою, ніж у покриття з кварцу (Рис. 3).

Через незначну товщину покриття, інтерференційні спектри на обох підкладках не є виразними; дещо краще це проявляється на кривій відбиття. Що стосується покриттів, нанесених зі зразків складу 1:1:0.5, усі покриття виявилися вельми нетривкими й «затріщали» через низьку адгезію до підкладок.

## ВИСНОВКИ:

Методами РФА та ІЧ спектроскопії пропускання встановлено якісний склад системи  $SiO-GeO_2-B_2O_3$  після термічної обробки, який вказує на перебіг реакції окиснення-відновлення без утворення Германію як проміжного продукту. Випробування синтезованих матеріалів шляхом термічного випаровування у вакуумі свідчать про необхідність подальшої оптимізації складу та умов синтезу, причому за основу слід брати зразок зі стехіометричним співвідношенням компонентів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. В 2 т. Т. 1. Москва: Химия, 1973.– 656 с.
2. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. – Москва: Металлургия.– 1978, 472 с.
3. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. Справочник технолога-оптика.; Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург: Политехника.– 2004, 679 с.
4. Абильситов Г.А., Гонтарь В.Г., Колпаков А.А., Новицкий Л.А. Технологические лазеры: Справочник: В 2 т. Т. 2. Под общ. ред. Г.А. Абильситова. – М.: Машиностроение.– 1991, 544 с.
5. Зінченко В.Ф., Соболь В.П., Магунов І.Р., Мозгова О.В. Монооксид германію – перспективний матеріал інтерференційної оптики інфрачервоного діапазону спектру. // Вопросы химии и химической технологии.– 2018.– № 6. – С. 29–33.
6. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозгова О.В., Горштейн Б.А., Соболь В.П., Садковська Л.В. Порівняльна характеристика покриттів з  $SiO$  та  $GeO$  на лейкосапфірі. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2021. – Т. 26, № 2 (78). – С. 14–21 [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233815](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233815)
7. Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Магунов И.Р., Стоянова И.В., Садковская Л.В., Пшеничный Р.Н. Исследование взаимодействия в системе  $SiO-GeO_2$  спектроскопическими методами. // Укр. хим. журнал.– 2016. – Т. 82, № 11. – С. 52–58.

8. *Zinchenko V.F., Magunov I.R., Mozgova O.V., Nechyporenko G.V., Stoianova I.V.* Interaction studying in system  $\text{GeO-B}_2\text{O}_3$  by spectroscopic methods. // *Physics and chemistry of solid state.*– 2018. – Vol. 19, N2. – P. 163–170. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.163–170>
9. *Mao D., Lu G.* The effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition on the crystallization of amorphous  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  mixed oxide. // *J. Solid State Chem.*– 2007. – Vol. 180, N2. – P. 484–488. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.11.009>
10. *Putz H.* Match! Phase identification from powder diffraction. Version 3: manual. Bonn: Crystal impact, 2020. 143 p.
11. *McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Paretzkin B., Wong-Ng W., Ettliger L.* Standard X-Ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship. // *Powder Diffraction.*– 1986. – Vol. 1, N2. – P. 64–77. <https://doi.org/10.1017/S0885715600011593>
12. *Crystallography Open Database.* <http://www.crystallography.net>
13. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов.* Справочник. № . 5. Двойные системы. Ч. 1. Отв. ред. Ф. Я. Галахов. – Ленинград: Наука, 1985. 284 с.

Стаття надійшла до редакції 09.09.2023

**V.F. Zinchenko<sup>1</sup>, I.R. Magunov<sup>1</sup>, A.V. Babenko<sup>1</sup>, O.V. Mozkova<sup>2</sup>,  
O.P. Ivanenko<sup>3</sup>, S.V. Kuleshov<sup>3</sup>, V.V. Menchuk<sup>4</sup>, P.H. Doha<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Liustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine; E-mail: [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net)

<sup>2</sup>State Enterprise for Special Instrument Making «Arsenal», 8 Kniaziv Ostrozykh St, Kyiv, 02010, Ukraine; E-mail: [olgamozk@ukr.net](mailto:olgamozk@ukr.net)

<sup>3</sup>V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Akademika Palladin Av, 03142, Kyiv, Ukraine, E-mail: [sergiykuleshov@gmail.com](mailto:sergiykuleshov@gmail.com)

<sup>4</sup>Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianska St, Odesa, 65026, Ukraine

## **INFLUENCE OF $\text{B}_2\text{O}_3$ ON THE INTERACTION IN THE $\text{SiO-GeO}_2$ SYSTEM**

The influence of the  $\text{B}_2\text{O}_3$  additive on the nature of the interaction in the  $\text{SiO-GeO}_2$  system was investigated by X-ray diffraction and IR transmission spectroscopy. The nature of the diffractograms of the  $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  system with a composition of 1:1:0.5 and 1:1:1 corresponds to the presence of  $\text{SiO}_2$  phases of hexagonal modification (quartz) and  $\text{GeO}_2$  of various modifications, as well as, possibly, a crystalline  $\text{B}_2\text{O}_3$  phase. The exact value of the content of the reaction products and initial components could not be determined due to the significant content of the X-ray amorphous component of unknown composition. The broadening of the diffraction peaks and the presence of a distinct halo testify to the benefit of the processes of nanostructuring and glass formation. However, the absence of elemental germanium in the  $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  system, in contrast to the  $\text{SiO-GeO}_2$  system, was clearly established. The nature of the IR transmission spectra of samples with different content of  $\text{B}_2\text{O}_3$  additive differ significantly from each other. Thus, the IR transmission spectra of the sample with a composition of 1:1:0.5 contain weak absorption bands due to the oscillations of the B–O bonds; instead, they reveal periodic oscillations characteristic of nanostructured systems. In the spectra of the sample with a composition of 1:1:1, the absorption bands due to the oscillations of the B–O bonds are very distinct, but there are no oscillations. Therefore, the addition of  $\text{B}_2\text{O}_3$  probably accelerates the formation of Germanium monoxide, which in turn reacts with the  $\text{B}_2\text{O}_3$  additive and possibly with  $\text{SiO}_2$  as one of the reaction products.

Testing of samples of the  $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  system by the method of thermal evaporation in a vacuum revealed the advantages of the sample with a composition of 1:1:1 in the ability to form a strong and durable coating. It was possible to determine the refractive index for it, which is 1.93 at a wavelength of 1000 nm. Instead, the coating obtained from the 1:1:0.5 composition sample turned out to be unstable. A conclusion was made about the need for



further optimization of the composition and synthesis conditions to obtain materials with the required parameters.

**Keywords:** Silicon monoxide, Germanium dioxide, interaction, structure

## REFERENCES

1. Nekrasov B. V. *Osnovy obshchei khimii*. v 2 t. Vol. 1. Moscow, Khimiya, 1973, 656 p. (in Russian).
2. Samsonov H.V., Borisova A.L., Zhidkova T.H. *Fiziko-khimicheskie svoistva okislov. Spravochnik*. Pod red. H. V. Samsonova. Moscow, Metallurhiya, 1978, 472 p. (in Russian).
3. Okatov M.A., Antonov E.A., Baihozhin A. *Spravochnik tekhnoloha-optika.*; Pod red. M.A. Okatova. 2-e izd., pererab. i dop. – Saint Petersburg, Politehnika, 2004, 679 p. (in Russian).
4. Abilsiitov H.A., Hontar V.H., Kolpakov A.A., Novitskiy L.A. *Tekhnolohicheskie lazery: Spravochnik*: v 2 t. Vol. 2. Pod obshch. red. H.A. Abilsiitova. Moscow, Mashinostroenie, 1991, 544 p. (in Russian)
5. Zinchenko V.F., Sobol V.P., Mahunov I.R., Mozghova O.V. *Monoookyd germaniitu – perspektivnyi material interferentsiinoi optyky infrachervonoho diapazonu spektru*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2018, no 6, pp. 29–33. (in Ukrainian).
6. Zinchenko V.F., Mahunov I.R., Mozkova O.V., Horshtein B.A., Sobol V.P., Sadkovska L.V. *Porivnialna kharakterystyka pokryttiv z  $SiO$  ta  $GeO$  na leikosapfiri*. Visn. Odes. nac. univ., Him, 2021, Vol. 26, no 2 (78). pp. 14–21 [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233815](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233815) (in Ukrainian).
7. Zinchenko V.F., Nechyporenko A.V., Mahunov Y.R., Stoianova Y.V., Sadkovskaia L.V., Pshenichnyi R. N. *Issledovanie vzaimodeistviia v sisteme  $SiO-GeO_2$  spektroskopicheskimi metodami*. Ukr. khim. zhurnal, 2016, Vol. 82, no 11, pp. 52–58. (in Russian).
8. Zinchenko V.F., Magunov I.R., Mozgova O.V., Nechyporenko G.V., Stoianova I.V. *Interaction studying in system  $GeO-B_2O_3$  by spectroscopic methods*. Physics and chemistry of solid state, 2018, Vol. 19, no 2. pp. 163–170. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.163-170>
9. Mao D., Lu G. *The effect of  $B_2O_3$  addition on the crystallization of amorphous  $TiO_2-ZrO_2$  mixed oxide*. J. Solid State Chem, 2007, Vol. 180, no 2, pp. 484–488. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.11.009>
10. Putz H. *Match! Phase identification from power diffraction. Version 3: manual*. Bonn, Crystal impact, 2020, 143 p.
11. McMurdie H.F., Morris M. C., Evans E. H., Paretzkin B., Wong-Ng W., Ettliger L. *Standard X-Ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship*. Powder Diffraction, 1986, Vol. 1, no 2, pp. 64–77. <https://doi.org/10.1017/S0885715600011593>
12. Crystallography Open Database. <http://www.crystallography.net>
13. *Diahrammy sostoianiiia tuhoplavkikh oksidov. Spravochnik*. no 5. Dvoinye sistemy. Ch. 1. Otv. red. F. Ia. Galakhov L., Nauka, 1985, 284 p. (in Russian).