

УДК 546.282 / 546.289:535.35

В. Ф. Зінченко¹, І. Р. Магунов¹, А. В. Бабенко^{1,2}, П. Г. Дога¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна, тел. (094)-863-70-34,
²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65026, Україна,
vfzinchenko@ukr.net

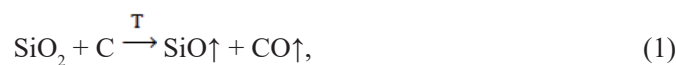
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ ZnO ТА SiO МЕТОДОМ ІЧ СПЕКТРОСКОПІЇ

Досліджено взаємодію оксиду Цинку з монооксидом Силіцію в інертному середовищі (очищений аргон) та на повітрі методом ІЧ спектроскопії пропускання при температурі 1273 К. Термодинамічні розрахунки підтверджують можливість взаємодії ZnO із SiO при тій же температурі з утворенням ортосилікату Цинку за умов інертного середовища (аргон) та метасилікату Цинку за умов повітря. В результаті взаємодії спектри пропускання компонентів зазнають суттєвих змін: з'являється смуга валентних коливань Si–O у діапазоні 900–1100 см⁻¹, а смуга валентних коливань Zn–O у діапазоні 350–500 см⁻¹ деформується, особливо, після прожарювання на повітрі. Це пояснюється різницею у структурі продуктів реакцій у аргоні та на повітрі. Одним з можливих продуктів реакцій в аргоні є наночастки елементного кремнію у матриці ортосилікату Цинку, Zn₂SiO₄, що непрямым чином підтверджується наявністю осциляцій на значних ділянках ІЧ спектру зразка. Прожарювання на повітрі призводить до їх зникнення під дією кисню. При цьому інтегральна інтенсивність смуг, що відповідає валентним коливанням зв'язків Si–O, суттєво зростає у співвідношенні до 22:14. Обговорюється можливість практичного застосування одержаних наноструктур.

Ключові слова: оксид Цинку, монооксид Силіцію, твердофазна взаємодія, ІЧ спектроскопія пропускання.

ВСТУП

Монооксид Силіцію [1], або Силіцій (II) оксид – сполука з емпіричною формулою SiO – існує у газуватому (молекулярному) вигляді, а також у твердому стані після гартування. Широко поширений у Всесвіті, утворюється шляхом взаємодії SiO₂ з вуглецем або елементним Силіцієм за схемами:



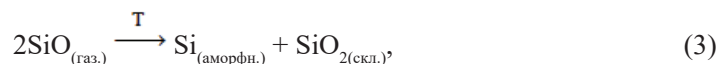
У газуватому стані існує у вигляді молекул (SiO)_n, де n = 1, 2, 3. При конденсації на холодній поверхні утворюється смолоподібна (аморфна) речовина темно-коричневого (майже чорного) кольору. Структуру твердого SiO досі не з'ясовано. За одними даними, твердий монооксид Силіцію складається з доменів (ділянок) Si та SiO₂. За іншими даними він має алмазоподібну структуру силіцію, у якій части-

ну позицій атомів Si заміщено на атоми Оксигену. При повільному нагріванні від 400 до 900 °С аморфний монооксид Силіцію диспропорціонує на нано- й мікрокристали елементного силіцію, вкриті оболонкою з SiO₂. Цей спосіб застосовують для одержання квантових точок для подальшого застосування у світловипромінюючих діодах (Light Emitting Diodes, LED), а також у літєвих хімічних та гібридних джерелах струму.

Слід навести деякі фізичні властивості монооксиду Силіцію у конденсованому стані. Його густина становить 2.13 г/см³, T_{пл.} = 1702 °С, T_{кип.} = 1880 °С, практично нерозчинний у воді чи у інших розчинниках. Здатний до електризації при терті, через що технологія нанесення покриття з SiO спряжена із необхідністю застосування випарників особливої форми через можливе розприскування матеріалу.

Монооксид Силіцію застосовується у напівпровідниковій техніці, електроніці та інфрачервоній оптиці [2–7]. Отже, важливими є оптичні властивості сполуки, хоча відповідні дані є вельми суперечливими [8–11]. Так, для ширини області прозорості наводяться величини 0.5 (0.8) ÷ 7.5 (8.0) мкм, для показника заломлення – значення 1.9; 1.98; 2.15. Це пов'язано зі значним впливом стехіометрії сполуки за Оксигеном на її фізико-хімічні параметри.

Тому показник заломлення покриттів з SiO (1.49–1.9) суттєво залежить від парціального тиску кисню у вакуумній камері, а також швидкості випаровування й конденсації на підкладці [8–10]. У літературі є досить суперечливі відомості про властивості монооксиду Силіцію. Так, автори [12] повідомляють (швидше за все, помилково) про те, що SiO – це безбарвна речовина кубічної структури з температурою плавлення понад 1700 °С. У той же час у книзі [11] стверджується, що монооксид Силіцію має коричнево-чорне забарвлення й розкладається при 400–700 °С, тобто задовго до температури плавлення. Це пов'язане з тим, що SiO є термодинамічно стабільною сполукою тільки в газуватому стані, у той час як у конденсованому стані він є нестійким. При досить повільному охолодженні, ймовірно, монооксид Силіцію зазнає диспропорціонування за схемою [12]:



де: аморфн., скл. – аморфна й склоподібні компоненти.

На наявність Si (аморфн.) у речовині вказує темно-коричневе забарвлення продукту, а також рентгеноаморфний характер конденсату. Автор [13] також повідомляє про те, що SiO є порошком коричневого кольору, який сублимується при 1200 °С, а на повітрі за звичайних умов повільно окиснюється. Очевидно, мова йде про речовину, отриману при конденсації пари SiO з різною швидкістю (що пройшла швидке загартування й повільне охолодження, відповідно). Область прозорості в ІЧ діапазоні покриття із цього матеріалу обмежена валентними коливаннями зв'язків Si–O в області близько 8 мкм [14]. Це не завжди задовольняє вимогам, що висуваються до покриттів, особливо при конструюванні оптики ІЧ технологічних CO₂-лазерів з робочою довжиною хвилі 10.6 мкм. Саме тому пошук аналогічних, але більш «довгохвильових» сполук і композитів на їхній основі є важливою проблемою неорганічної хімії й оптичного матеріалознавства.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як вихідні речовини нами застосовано наступні: оксид Цинку (ZnO) одержували прожарюванням при 1250 °С водного гідроксокарбонату Цинку ($2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) кваліфікації ос.ч., виробництво заводу «Красний хімік», ТУ 6–09–01–375–79; монооксид Силіцію (SiO) кваліфікації х.ч., виробництво заводу РЕАХІМ (м. Донецьк). Термообробку зразків системи ZnO–SiO у молярному співвідношенні (1:1) проводили при 1273 К у реакторі з кварцового скла, який заповнювали очищеним аргоном і вміщували у трубчасту горизонтальну піч RHTC80–450, виробництво Nabertherm, Німеччина в середовищі додатково очищеного аргону (система очищення, виробництво Valco Instruments Co Inc., США) та на повітрі. Нагрівання шихти проводили у розробленому режимі з кінцевою точкою 1273 К з наступним витриманням за цієї температури протягом 4-х год. Обидва зразки мали темний колір (другий з них – прожарений на повітрі – дещо світліший), очевидно завдяки наявності монооксиду Силіцію.

Зважаючи на здатність реагентів та продуктів реакцій до склування, ідентифікацію зразків проводили методом ІЧ спектроскопії пропускання. Спектри зразків, запресованих у матрицю CsI, кваліфікації ос.ч., виробництво Інституту монокристалів НАН України (м. Харків) за стандартною методикою зі співвідношенням зразок-матриця як 1:20 знімали за допомогою спектрометра із фур'є-перетворенням Frontier, виробництво фірми Perkin-Elmer (США). Діапазон вимірювань лежав у межах хвильових чисел 200–4000 cm^{-1} . Про наявність наночасток у матриці судили за наявністю періодичної осциляції на певних ділянках ІЧ спектрів пропускання [15, 16]. Виміряно також загальні площі під смугами поглинання (інтегральну інтенсивність смуг). Вимірювання проведено за програмою ORIGIN8.1.

Розрахунок термодинамічних функцій речовин (простих – Si, Ge, та сполук) проводили при $T = 1273 \text{ K}$ у першому наближенні за рівняннями:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + C_{p,T}^\circ (T = 298 \text{ K}); \quad (4)$$

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + C_{p,T}^\circ \ln \frac{T}{298}. \quad (5)$$

Значення зміни функцій при реакціях за їхньою участю, тобто $\Delta_r H_T^\circ$ та $\Delta_r S_T^\circ$ розраховували як алгебраїчну суму функцій для окремих речовин. Зміну $\Delta_r G_T^\circ$ знаходили за відомим рівнянням:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - \Delta_r S_T^\circ \cdot T/1000. \quad (6)$$

Відповідні значення функцій, теплоємностей та термодинамічні параметри наведено у довідниках [11, 12, 17]. Результати розрахунків наведені у табл. 1.

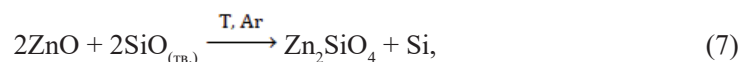
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Можливі реакції монооксиду Силіцію із оксидом Цинку є цікавими у плані утворення нанокompatитів, що складаються із наночасток Si, які можуть бути ви-

користані у літєвих джерелах струму, електронних пристроях типу варисторів, тощо [18].

Розглянемо з точки зору термодинаміки можливість реакції між ZnO та Si O.

Рівняння окисно-відновних реакцій за участю монооксиду Силіцію (T = 1273 K) мають вигляд:



Виходячи з даних табл. 1, обидві реакції є можливими ($\Delta_r G_T^\circ < 0$). Те ж стосується і рівняння реакції:



Натомість, реакція, що описується схемою:



виявилася термодинамічно неможливою за високих температур, хоча за стандартних умов вона має відбуватися.

Таблиця 1

Термодинамічні характеристики реакцій

Table 1

Thermodynamic characteristics of reactions

Рівняння реакції	298 K			1273 K		
	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^\circ$, Дж/моль·К	$\Delta_r G_{298}^\circ$, кДж/моль·К	$\Delta_r H_T^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S_T^\circ$, Дж/моль·К	$\Delta_r G_T^\circ$, кДж/моль·К
(7)	-67.52	8.57	-70.08	-53.11	25.66	-85.77
(8)	-1446.72	-284.83	-1361.84	-1494.14	-348.32	-1050.73
(9)	-32.50	2.70	-33.31	-38.89	-4.72	-32.88
(10)	-1.20	4.40	-2.51	-38.36	-40.25	12.89

З позначених раніше термодинамічних позицій [19] оцінено ступінь стабілізації валентного стану Si(IV) у бінарному оксиді, SiO₂ та складному оксиді, ортосилікаті Цинку Zn₂SiO₄.

Рівняння реакцій дестабілізації Si(IV) записуються наступним чином:



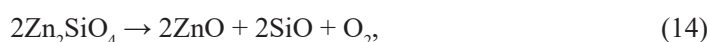
$$\Delta_r H_{298}^\circ = +35.0 \text{ кДж/моль} / 2 = +17.5 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_r H_{298}^\circ = +828.0 \text{ кДж/моль} / 2 = +414.0 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_r H_{298}^\circ = +65.0 \text{ кДж/моль} / 2 = +32.5 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_r H_{298}^\circ = +1006.0 \text{ кДж/моль} / 2 = +503.0 \text{ кДж/моль}.$$

Отже, стабільність валентного стану Si(IV), наскільки можна судити з величини $\Delta_r H_{298}^\circ$, у складному оксиді є очікувано вищою, ніж у SiO₂ (414.0 та 503.0 кДж/моль, відповідно).

Вище нами передбачено можливість взаємодії ZnO у системах із монооксидом Силіцію (SiO). Попередньо знято ІЧ спектри пропускання вихідних компонентів – ZnO та SiO, а також – для порівняння – аморфного SiO₂ (рис. 1, 2).

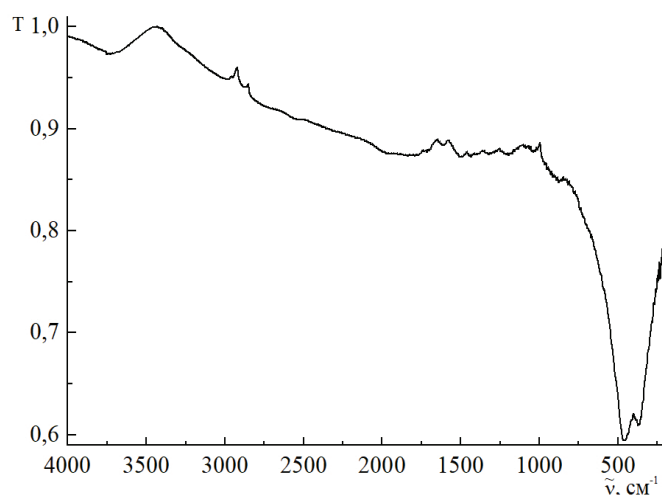


Рис. 1. ІЧ спектр пропускання Zn O.

Fig. 1. IR transmission spectrum of Zn O.

У спектрі пропускання ZnO (рис. 1) найбільш виразною є смуга поглинання, що складається з двох смуг з мінімумами при 367 та 467 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням зв'язків Zn–O. Наявність двох піків корелює із гексагональною структурою ZnO. У випадку SiO (рис. 2, крива 2) має місце наявність 3-х характеристичних смуг поглинання у діапазоні 450–1100 см⁻¹ (табл. 2), з яких остання відповідає валентним, а друга, можливо, – деформаційним коливанням у силікатних тетрадрах.

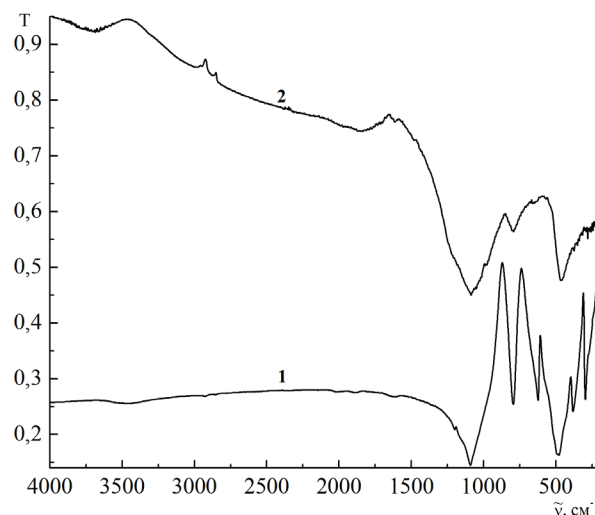


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання аморфного SiO₂ (1) та розтертого порошку SiO (2).

Fig. 2. IR transmission spectra of amorphous SiO₂ (1) and ground SiO powder (2).

ІЧ спектр пропускання аморфного SiO₂ (рис. 2, крива 1), на перший погляд, різко відрізняється від спектру SiO; проте положення смуг поглинання на обох кривих є практично однаковим, за винятком смуги при 623 см⁻¹. Це є підтвердженням думки про будову SiO як такої, що складається з аморфних складових SiO₂ та Si.

Таблиця 2

Положення смуг поглинання у ІЧ діапазоні спектру зразків систем ZnO–SiO

Table 2

Positions of absorption bands in the IR range of the spectrum of samples of ZnO–SiO systems

Зразок, співвідношення та умови синтезу	$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹
ZnO, 1273 К, повітря	1505 сл. 467 д.с. 367 д.с.
SiO ₂	3469 сл. 1200 сл. 1091 д.с. 795 д.с. 623 д.с. 479 д.с. 382 с. 296 с.
SiO	3702 сл. 1836 сл. 1615 сл. 1086 д.с. 985 сл. 794 сер. 467 с. 279 сл. 203 сл.
ZnO–SiO (1:1), 1273 К, Ar	1109 сер. 979 сер. 891 сер. 867 сер. 574 сл. 459 д.с. 375 сер.
ZnO–SiO (1:1), 1273 К, повітря	1105 сер. 979 с. 929 с. 892 с. 868 с. 611 сл. 575 сер. 469 с. 398 сер. 376 сл. 258 сл.

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

ІЧ спектр спеку ZnO–SiO, прожареного у середовищі Ar, наведено на рис. 3. Як випливає з рисунку, відбулися якісні й кількісні зміни порівняно з ІЧ спектрами пропускання вихідних речовин. По-перше, змінюється вигляд смуги поглинання зв'язків Zn–O, а саме, замість роздвоєної смуги виникає єдина смуга, проте з великою кількістю піків. Звичайно, її інтегральна інтенсивність суттєво зменшується. Натомість виникає доволі виразна смуга поглинання у діапазоні 867–1100 cm^{-1} (табл. 2). Її виникнення пов'язано з валентними коливаннями зв'язків Si–O у силікатних аніонах за рахунок можливої взаємодії за схемою (7).

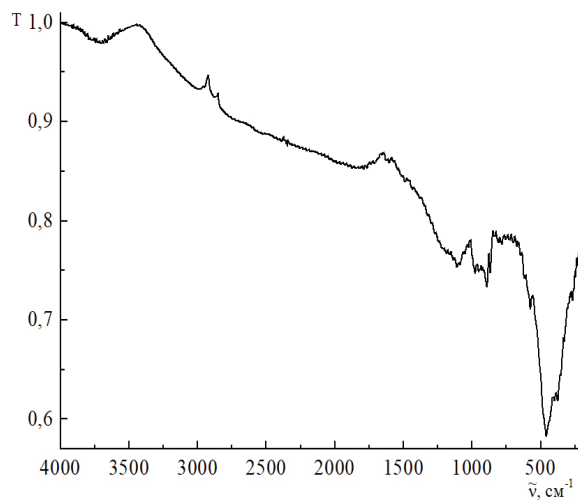


Рис. 3. ІЧ спектр пропускання системи ZnO–SiO (1273 K, Ar)

Fig. 3. IR transmission spectrum of the ZnO–SiO system (1273 K, Ar)

Очевидно, утворюваний за зазначеною реакцією силіцій перебуває у вигляді ультрамікродисперсних (нанодисперсних) часток. Непрямим підтвердженням цього може слугувати наявність осциляцій на ІЧ спектрі зразка, особливо у діапазоні 200–2500 cm^{-1} [12, 13].

Однозначним критерієм вірності схеми взаємодії (7) може виступати вміст силіційвмісних сполук й, отже, інтенсивність відповідних піків при обробці суміші ZnO з SiO в окиснювальній атмосфері, тобто на повітрі. У цьому випадку безальтернативною є схема взаємодії (8).

Оскільки кількість зв'язків Si–O за схемою (8) зростає порівняно з (7), має суттєво зростати інтенсивність коливань зв'язків Si–O у силікатах Цинку. Дійсно, як випливає з ІЧ спектру (рис. 4, табл. 3), вона зростає майже у 3 рази.

Крім того, на спектрі (рис. 4) майже не проявляється характерна для наноструктурування осциляція на певних ділянках спектральної кривої. Натомість, вигляд смуги поглинання за рахунок валентних коливань зв'язків Zn–O суттєво змінюється (очевидно, через заміну йонів SiO_4^{4-} на SiO_3^{2-} у структурі).

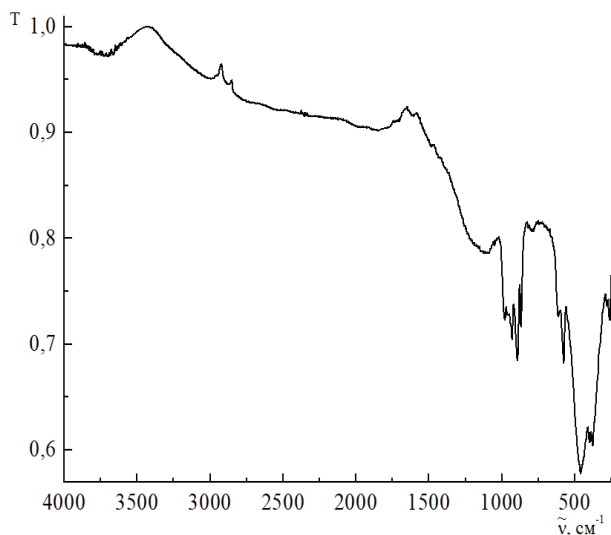


Рис. 4. ІЧ спектр пропускання системи ZnO–SiO (1273 К, повітря)

Fig. 4. IR transmission spectrum of the ZnO–SiO system (1273 K, air)

Співвідношення інтегральних інтенсивностей (табл. 3) смуг поглинання валентних коливань зв'язків Zn–O закономірно зменшуються при додаванні SiO до Zn O. Дещо несподіваним видається певне зростання інтегральної інтенсивності смуги поглинання валентних коливань зв'язків Zn–O для зразка ZnO–SiO, прожареного на повітрі, порівняно з такою для зразка, прожареного в аргоні. Можливим поясненням може бути зміна структури утворюваної при прожарюванні сполуки – від гексагональної для Zn₂SiO₄ (аргон) до ромбічної – для ZnSiO₃ (повітря).

Таблиця 3

Співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг поглинання зразків системи ZnO–SiO

Table 3

The ratio of integral intensities of the absorption bands of samples of the ZnO–SiO system

Зразок	S _{Zn-O} , у. од.	S _{Si-O} , у. од.		
		S ₁	S ₁	S ₂
ZnO	59.2	—	—	—
ZnO–SiO (1273 K, Ar)	43.7	9.3	4.9	14.2
ZnO–SiO (1273 K, повітря)	53.0	9.8	12.2	22.0

Примітка: S₁ – інтегральна інтенсивність широкої смуги; S₂ – інтегральна інтенсивність вузької смуги.

Аналогічні зміни інтегральної інтенсивності смуг поглинання відбуваються і для системи зв'язків Si–O при зміні середовища прожарювання (табл. 3). Спостерігається значне зростання інтегральної інтенсивності вузької смуги поглинання при відносній стабільності такої для широкої смуги. Їхнє сумарне співвідношення становить величину близько 1.55, що корелює зі зміною кількості зв'язків Si–O при переході від аргону до повітря як середовищ прожарювання. Проте стабільність інтегральної інтенсивності широкої смуги є дещо незрозумілою.

ВИСНОВКИ:

Термодинамічними розрахунками встановлено принципову можливість взаємодії монооксиду Силіцію з оксидом Цинку за окисно-відновним механізмом.

У системі ZnO–SiO, за даними ІЧ спектроскопії пропускання, взаємодія в інертному середовищі (Ar) відбувається з утворенням наноструктури, що складається з наночасток силіцію у матриці ортосилікату Цинку. Натомість прожарювання в окиснювальному середовищі (повітря) призводить до майже цілковитого зникнення наноструктури.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Silicon Chemistry. From the Atom to Extended Systems. Jutzi P., Schubert U. Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.– 507 p.
2. Kasi V., Rana M. M., Gopalakrishnan S., Rivera U. H., Yoon J., Cakmak M., Rahimi R. Robust packaging of printed flexible electronics with functional SiO_x coatings via cold atmospheric plasma assisted deposition // Appl. Surf. Sci.– 2024. – Vol. 644. – An 158671. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158671>
3. Miyazaki H., Goto T. SiO_x films prepared using RF magnetron sputtering with a SiO target // J. Non-Cryst. Solids.– 2006. – Vol. 352, N4. – P. 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.12.008>
4. Kaito C., Kamitsuji K., Tanaka S., Kido O., Kurumada M., Sato T., Kimura Y., Suzuki H., Saito Y. Direct observation of thermal alteration of mixed film of Ge and SiO // Thin Solid Films.– 2005. – Vol. 483, N1–2. – P. 396–399. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.039>
5. Rinnert H., Vergnat M., Marchal G., Burneau A. Strong visible photoluminescence in amorphous SiO_x and SiO₂: H thin films prepared by thermal evaporation of SiO powder // J. Lumin.– 1998. – Vol. 80, N1–4. – P. 445–448. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(98\)00145-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(98)00145-8)
6. De Castro A. J., López F., Meléndez J., Fernández M. Optical properties of ion-assisted deposited SiO thin films // Thin Solid Films.– 1994. – Vol. 241, N1–2. – P. 202–205. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90426-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90426-X)
7. Xu G., Zou Y., Lai Q., Tu C., Xiong L., Jin C., Sun F., Li Y., Zhou L., Yue Z. In situ preparation of double-layered Si/SiO_x nano-film as high performance anode material for lithium ion batteries // Solid State Sci.– 2023. – Vol. 143. – An. 107281. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107281>
8. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И. Справочник технолога-оптика: Справочник. Под общ. ред. С. М. Кузнецова и М. А. Окатова. Л.: Машиностроение.– 1983, 414 с.
9. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. Справочник технолога-оптика.; Под ред. М. А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. СПб: Политехника.– 2004, 679 с.
10. 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.
11. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия. – 1978, 472 с.
12. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия.– 1983, 392 с.
13. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия.– 1967, 400 с.
14. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С. С. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск.: Наука.– 1981, 142 с.

15. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р., Садковська Л.В. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем GeO–GeO₂ та Ge–GeO₂(SnO₂) // Укр. хім. журн.– 2013. – Т. 79, № 10. – С. 91–95.
16. Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Чигринов В.Е. Особливості ІЧ – спектроскопії нанокompозитів на основі CeO₂ і GeO // Фіз. і хім. тверд. тіла.– 2012. – Т. 13, № 4. – С. 1006–1010.
17. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. 2 Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim,– 2002, 928 p.
18. Gromov O.G., Tikhomirova E.L., Savel'ev Y.A. Dependence of properties of high voltage Zinc oxide varistor from Antimony and Nickel oxides // Russ. J. Appl. Chem.– 2019. – Vol. 92. – P. 1232–1238. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090076>
19. Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Садковська Л.В. Електронегативність як фактор стабілізації валентних станів у складних оксидах р- та d-елементів // Вісник ОНУ. Хімія.– 2022. – Т. 27, № 2 (82). – С. 35–41. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264883](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264883)

Стаття надійшла до редакції 28.11.2023

V.F. Zinchenko¹, I.R. Magunov¹, A.V. Babenko^{1,2}, P.H. Doha¹

¹O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine,

²Odesa I. I. Mechnikov National University,

2 Dvorianska St, Odesa, 65026, Ukraine,

vfzinchenko@ukr.net

RESEARCH OF THE INTERACTION BETWEEN ZnO AND SiO BY THE METHOD OF IR SPECTROSCOPY

The interaction of Zinc oxide with Silicon monoxide in an inert medium (purified argon) and in air was studied by the method of IR transmission spectroscopy at a temperature of 1273 K. Thermodynamic calculations confirm the possibility of interaction of ZnO with SiO at the same temperature with the formation of Zinc orthosilicate under the conditions of an inert environment (argon) and Zinc metasilicate under air conditions. As a result of the interaction, the transmission spectra of the components undergo significant changes: a band of Si–O valence vibrations appears in the range of 900–1100 cm⁻¹, and the band of Zn–O valence vibrations in the range of 350–500 cm⁻¹ is deformed, especially after calcination at in the air This is explained by the difference in the structure of reaction products in argon and in air. One of the possible products of reactions in argon is nanoparticles of elemental silicon in the Zinc orthosilicate matrix, Zn₂SiO₄, which is indirectly confirmed by the presence of oscillations in significant areas of the IR spectrum of the sample. Calcination in air leads to their disappearance under the influence of oxygen. At the same time, the integral intensity of the bands, that corresponds to the valence vibrations of the Si–O bonds, increases significantly up to the ratio of 22:14. The possibility of practical application of the obtained nanostructures is discussed. The increase in the integral intensities of the absorption bands in the IR transmission spectra corresponding to the valence vibrations of the Zn–O bonds compared to those for the bonds in the ZnO–SiO (argon) system is most likely due to a change in their structure (from hexagonal when calcined in argon to rhombic when calcined in air). Possible ways of practical application of the ZnO–SiO system in microwave electronics and infrared optics are discussed.

Keywords: Zinc oxide, Silicon monoxide, solid phase interaction, IR transmission spectroscopy.

REFERENCES

1. *Silicon Chemistry. From the Atom to Extended Systems*. Eds.: Jutzi P., Schubert U. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 507 p.
2. Kasi V., Rana M.M., Gopalakrishnan S., Rivera U.H., Yoon J., Cakmak M., Rahimi R. *Robust packaging of printed flexible electronics with functional SiO_x coatings via cold atmospheric plasma assisted deposition*. Appl. Surf. Sci., 2024, vol. 644, an 158671. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158671>
3. Miyazaki H., Goto T. *SiO_x films prepared using RF magnetron sputtering with a SiO target*. J. Non-Cryst. Solids, 2006, vol. 352, no 4, pp. 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.12.008>
4. Kaito C., Kamitsuji K., Tanaka S., Kido O., Kurumada M., Sato T., Kimura Y., Suzuki H., Saito Y. *Direct observation of thermal alteration of mixed film of Ge and Si O*. Thin Solid Films, 2005, vol. 483, no 1–2, pp. 396–399. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.039>
5. Rinnert H., Vergnat M., Marchal G., Burneau A. *Strong visible photoluminescence in amorphous SiO_x and SiO_x:H thin films prepared by thermal evaporation of SiO powder*. J. Lumin., 1998, vol. 80, no 1–4, pp. 445–448. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(98\)00145-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(98)00145-8)
6. De Castro A.J., López F., Meléndez J., Fernández M. *Optical properties of ion-assisted deposited SiO thin films*. Thin Solid Films, 1994, vol. 241, no 1–2, pp. 202–205. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90426-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90426-X)
7. Xu G., Zou Y., Lai Q., Tu C., Xiong L., Jin C., Sun F., Li Y., Zhou L., Yue Z. *In situ preparation of double-layered Si/SiO_x nano-film as high performance anode material for lithium ion batteries*. Solid State Sci., 2023, vol. 143, pp. 107281. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107281>
8. Bubis Y. Ia., Veidenbakh V.A., Dukhopel I.I. *Spravochnik tekhnoloha-optika: Spravochnik*. [Handbook of optical technologist: Handbook.] Pod obshch. red. S.M. Kuznetsova i M.A. Okatova. L. Mashinostroenie, 1983, 414 p. (in Russian).
9. Okatov M.A., Antonov E.A., Baihozhin A. i dr. *Spravochnik tekhnoloha-optika*. [Optical Technologist's Handbook.] Pod red. M.A. Okatova. 2-e izd., pererab. i dop. SPb. Politekhnik, 2004, 679 p. (in Russian).
10. Abilsitov H.A., Hontar V.H., Kolpakov A.A., Novitskiy L.A. *Tekhnolohicheskie lazery: Spravochnik: [Technological Lasers: Handbook] v 2 t. vol. 2*. Pod obshch. red. H.A. Abilsitova. M. Mashinostroenie, 1991, 544 p. (in Russian).
11. Samsonov H.V., Borisova A.L., Zhidkova T.H. *Fiziko-khimicheskie svoistva okislov. Spravochnik*. [Physicochemical properties of oxides. Handbook] Pod red. H.V. Samsonova. M. Metallurhiya, 1978, 472 p. (in Russian).
12. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasilkova I.V., Chechev V.P. *Svoistva neorhanicheskikh soedinenii. Spravochnik*. [Properties of inorganic compounds. Reference book.] L. Khimiia, 1983, 392 p. (in Russian).
13. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchei khimii*. [Fundamentals of general chemistry.] v 2 t. vol. 1. M. Khimiya, 1973, 656 p. (in Russian).
14. Yurchenko E.N., Kustova H.N., Batsanov S.S. *Kolebatelnye spektry neorhanicheskikh soedinenii*. [Vibrational spectra of inorganic compounds] Novosibirsk. Nauka, 1981, 142 p. (in Russian).
15. Zinchenko V.F., Chyhrynov V.E., Mozkova O.V., Mahunov I.R., Sadkovska L.V. *Vplyv vzaiemodii na optychni vlastyivosti kompozytiv system GeO–GeO₂ ta Ge–GeO₂(SnO₂)*. [Effect of interaction on the optical properties of GeO–GeO₂ and Ge–GeO₂(SnO₂) system composites]. Ukr. khim. zhurn, 2013, vol. 79, no 10, pp. 91–95. (in Ukrainian).
16. Zinchenko V.F., Antonovych V.P., Chyhrynov V.E. *Osoblyvosti ICh – spektroskopii nanokompozytiv na osnovi CeO₂ i Ge O*. [Features of IR spectroscopy of nanocomposites based on CeO₂ and GeO]. Fiz. khim. tverd. tila, 2012, vol. 13, no 4, pp. 1006–1010. (in Ukrainian).
17. Binnewies M., Milke E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. 2nd Edition. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, 928 p.
18. Gromov O.G., Tikhomirova E.L., Savel'ev Y.A. *Dependence of properties of high voltage Zinc oxide varistor from Antimony and Nickel oxides*. Russ. J. Appl. Chem, 2019, vol. 92, pp. 1232–1238. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090076>
19. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Sadkovska L.V. *Elektronehatyvnist yak faktor stabilizatsii valentnykh staniv u skladnykh oksydakh p- ta d-elementiv* [Electronegativity as a factor of stabilization of valence states in complex oxides of p- and d-elements]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 2 (82), pp. 35–41. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264883](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264883) (in Ukrainian).