

13. Петрашкевич С. Е., Дегтярь В. А., Внучкова Л. А., Серебренников В. В. Физико-химические исследования металлургических процессов. -Вып. 2. -Свердловск: Свердлов. ЦПИ, 1974.
14. Судацова В.С., Макара В.А., Кудин В.Г. Термо-

динамика металлургических и сварочных расплавов. -Киев: Логос, 2005. -Ч. 3.

15. Zinevich T.M., Bieloborodova O.A., Kotova N.V., Dubyna V.M. // J. Alloys. Comp. -2003. -367, № 1-2. -Р. 36—40.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.07.2011

УДК 546.43-46'162

В.Ф.Зінченко, Є.В.Тімухін, С.О.Тарасенко, О.В.Мозкова, Б.А.Горштейн, К.О.Вітюкова ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ BaF_2 — MgF_2 ТА ЇЇ ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ *

Досліджено характер твердофазної взаємодії між фторидами барію та магнію. Методами РФА та ІЧ-спектроскопії встановлено утворення нових фаз нез'ясованої структури. Виявлено факт зменшення вмісту кристалізаційної води у них порівняно з вихідними компонентами завдяки донорно-акцепторній взаємодії. Тонкоплівкові покриття, одержані термічним випаровуванням матеріалів у вакуумі, мають недостатню кліматичну стійкість. У той же час за оптичними та механічними властивостями покриття відповідають поставленим вимогам.

ВСТУП. Фториди металів (MgF_2 , YF_3 та ін.) є основою створення матеріалів для отримання тонкоплівкових покриттів в інтерференційній оптиці, що функціонує в широкій спектральній області – від ультрафіолетового до середнього інфрачервоного діапазону [1—3]. Головним недоліком фторидних матеріалів є їх недостатня механічна міцність та кліматична стійкість. Це обумовлено наявністю оксигенвмісних домішок (оксиди, карбонати) через гігроскопічність та гідроліз у вологому повітрі. Застосування фториду барію, який є перспективним матеріалом завдяки високій прозорості в ІЧ-діапазоні (аж до 13 мкм) є обмеженим через достатньо високу розчинність у воді.

Отже, зниження гігроскопічності та розчинності матеріалів на основі фторидів металів, зокрема, BaF_2 та MgF_2 є актуальною задачею. Вибір саме цих фторидів як компонентів складних фторидних матеріалів обумовлений тим, що вони мають дуже близькі умовні температури, тобто температури ефективного випаровування у вакуумі (1449 та 1439 К для BaF_2 та MgF_2 відпо-

відно [4]), що дозволяє сподіватися на конгруентний характер випаровування їх композицій. Крім того, утворення низки сполук між ними має суттєво знизити гігроскопічність і тим самим покращити експлуатаційні властивості покриттів з них.

ПРОГНОЗУВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ BaF_2 — MgF_2 . У відповідності з концепцією електростатичної кислотності-основності [5] сполука з оптимальним співвідношенням („збалансованістю”) кислотних й основних параметрів, тобто амфотерна за суттю, повинна мати найнижчу гігроскопічність і розчинність у воді. У ряді фторидів лужно-земельних металів MgF_2 — CaF_2 — SrF_2 — BaF_2 фторид магнію має переважно кислотні, а фторид барію — основні властивості. Звідси випливає, що CaF_2 має кислотно-основні властивості, близькі до амфотерних. На жаль, механічні властивості фториду кальцію, особливо у покриттях, залишають бажати кращого, що й обмежує його застосування.

Слід очікувати, що відмінні за своїми кислот-

* Роботу виконано за рахунок бюджетних коштів, наданих як грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених на 2011 рік (GP/F32/051).

но-основними параметрами BaF_2 та MgF_2 мають взаємодіяти між собою з утворенням складних фторидів. Очевидно, кислотно-основні властивості останніх мають бути ближчими до амфотерних, ніж у кожному з компонентів, тобто в індивідуальних фторидах. Скоріш за усе, цей процес має бути найуспішнішим у випадку сполуки BaMgF_4 , в якій співвідношення між компонентами дорівнює 1:1. У роботі [6] повідомляється про утворення у системі BaF_2 — MgF_2 трьох складних сполук складу BaMgF_4 , $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ та BaMg_2F_6 . Перша зі згаданих сполук утворюється в інтервалі 600—700 °С, у той час як решта — за вищих температур і триваліший проміжок часу. Тому в літературі найбільш повні дані стосовно властивостей наведено саме для сполуки BaMgF_4 . За даними [7,8], ця сполука кристалізується в орторомбічній сингонії типу шаруватого перовскіту з параметрами решітки $a = 4.126$, $b = 14.518$, $c = 5.821$ Å. У роботі [9] повідомляється про можливість застосування монокристалів даної сполуки як середовища твердотільного лазера, здатного до функціонування у широкому спектральному діапазоні — від вакуумного УФ- до середнього ІЧ-діапазону. Дослідженню сегнетоелектричних властивостей покриттів з BaMgF_4 присвячено роботи [10,11]. Між тим оптичні властивості матеріалів на основі системи BaF_2 — MgF_2 практично не досліджено, якщо не враховувати досить суперечливі дані для тонкоплівкових покриттів, наведені у роботі [12].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості вихідних реагентів використано BaF_2 та MgF_2 високої чистоти виробництва СНВП „Нові матеріали і технології” (Одеса). За вмістом домішок важких металів вказані реактиви відповідали кваліфікації ос.ч. Вміст оксигенвмісних домішок у формі оксидів, гідроксидів, оксофторидів, карбонатів та ін. не нормувався. Зразки системи BaF_2 — MgF_2 , що відповідали складові Ba_2MgF_6 , BaMgF_4 , $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ та BaMg_2F_6 , одержували твердофазним синтезом при температурі 800 °С в атмосфері гелію із застосуванням посудин з кварцевого скла.

Ідентифікацію синтезованих фторидів проводили методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на автоматизованій установці ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання). ІЧ-спектри відбиття в області 4000—400 cm^{-1} записували на спектрометрі Shimadzu FT IR 8400S з Фур'є-пере-

творенням. Для запису спектра зразки подрібнювали з попередньо прожареним КВг кваліфікації ч.д.а. у співвідношенні 1:20.

Тонкоплівкові покриття фторидів наносили на нагріті до 200 °С плоскі підкладки з різних матеріалів (кварц, германій) і клинчасту (кут клина $\approx 12^\circ$) пластини з важкого скла марки ТФ4 або ТФ5 з показником заломлення $n = 1.73$ — 1.75 методом термічного (резистивний варіант) випаровування підготовлених таблеток у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі $3 \cdot 10^{-3}$ Па зі швидкістю нанесення 25—30 нм/хв. Оптична товщина покриттів nd (d — фізична товщина покриттів) становила 1900—2300 нм. Визначення n покриття проводили на мікроспектрофотометрі МСФУ, вимірюючи екстремальні значення коефіцієнта відбиття від клинчастої пластини (R) на інтерференційній картині. Коефіцієнт розсіювання встановлювали для покриття, нанесеного на підкладку з кварцевого скла, що було піддано глибокому шліфуванню і поліруванню. Вимір проводили на лазерному стенді із застосуванням He-Ne лазера ($\lambda = 682$ нм) шляхом визначення відносного дифузного відбиття від підкладки в сфері, вкритій MgO . Досліджено наступні експлуатаційні властивості покриттів: адгезію до підкладки, механічну міцність і кліматичну стійкість. Адгезію до підкладки визначали якісним шляхом, оцінюючи візуально стан покриття після нанесення й після протирання його серветкою зі спиртом; механічну міцність — на пристрої СМ-55 методом стирання покриття гумовим стрижнем, обгорненим батистовою тканиною, за кількістю обертів до руйнування покриття (до появи кільцеподібної подряпини). Кліматичну стійкість покриттів визначали в кліматичній камері при відносній вологості 98 % і температурі 25 °С.

Дані РФА вказують на повний перебіг реакції (окремих фаз BaF_2 та MgF_2 у продуктах реакції не виявлено) з утворенням фаз нез'ясованого складу.

ІЧ-спектри продуктів синтезу (рис. 1) суттєво відрізняються від таких для вихідних реагентів, хоча деякі спільні риси зберігаються. Слід зазначити, що як для простих (BaF_2 , MgF_2), так і складних фторидів на їх основі характерною є наявність широких, розмитих смуг поглинання в області 3000—3750 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням О—Н зв'язків у молекулах кристалізаційної води, а також слабші смуги дефор-

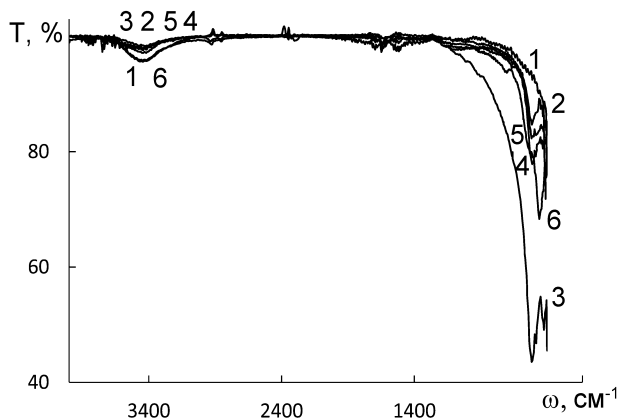


Рис. 1. ІЧ-спектри пропускання фторидів металів: 1 — BaF_2 ; 2 — Ba_2MgF_6 ; 3 — BaMgF_4 ; 4 — $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$; 5 — BaMg_2F_6 ; 6 — MgF_2 .

маційних коливань тих же зв'язків у діапазоні $1500\text{—}1750\text{ cm}^{-1}$. Вузькі піки в області $400\text{—}550\text{ cm}^{-1}$ відповідають, скоріш за все, власним коливанням ґратки (зв'язків метал–фтор) [13] з можливим накладанням валентних коливань оксигенвмісних домішок [14]. У випадку BaF_2 пік валентних коливань $\text{Ba}\text{—}\text{F}$ помітно зсунутий у бік нижчих частот порівняно з такими для MgF_2 .

Інтенсивності „гідратних” смуг у BaF_2 та MgF_2 є співмірними (дещо нижча у першому випадку), що є відображенням їх достатньо високої гігроскопічності. Зазначені „гідратні” смуги зберігаються і на ІЧ-спектрах складних фторидів, хоча їхня інтенсивність суттєво (у декілька разів) знижується, особливо у випадку сполуки BaMgF_4 .

Характер смуг коливань ґратки складних фторидів суттєво відрізняються від таких для бінарних сполук, що свідчить на користь утворення нових фаз з іншою системою зв'язків метал–фтор. При цьому кількість піків істотно зростає, вказуючи на якісну зміну структури зі зниженням її симетрії (BaF_2 відноситься до кубічної — типу флюориту — сингонії, а MgF_2 має тетрагональну структуру). Найбільш виразними за інтенсивністю є піки поглинання у BaMgF_4 , що вказує на найбільшу структурну сталість сполуки. Наявність „сходинки” в ІЧ-спектрі Ba_2MgF_6 є непрямим свідченням на користь гетерогенності зразка, тобто зазначена формула очікувано не відповідає стехіометрії сполуки (мабуть, це є суміш BaF_2 та BaMgF_4 або твердих розчинів на їх основі). Слід зазначити, що фази Ba_2MgF_6 та BaMgF_4 за характером смуг ґраткового поглинання в ці-

лому подібні і суттєво відрізняються від $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ та BaMg_2F_6 . Цей факт є додатковим свідченням про істотну відмінність типів координації у структурах складних фторидів зазначеного складу. Очевидно, взаємодія у сполуці BaMgF_4 приводить до комплексоутворення з тетраедричною структурою внутрішньої сфери типу $[\text{MgF}_4]$ з високою координаційною насиченістю центрального атома (Mg^{2+}). Додаткова стабілізація такої структури має приводити до зниження координаційної здатності Mg^{2+} до молекул води, а отже, й гігроскопічності зразка (що має місце насправді).

ТОНКОПЛІВКОВІ ПОКРИТТЯ. Одержано тонкоплівкові покриття шляхом термічного випаровування у вакуумі матеріалів (таблеток) складу Ba_2MgF_6 та BaMgF_4 . Процес випаровування відбувався у спокійному режимі, без розбризкування; одержані покриття рівномірні й мають гладеньку, дзеркальну поверхню.

Про достатню високу оптичну однорідність покриттів свідчить характер кривих відбиття від клиноподібної пластини ТФ5 (рис. 2). Оптичні та

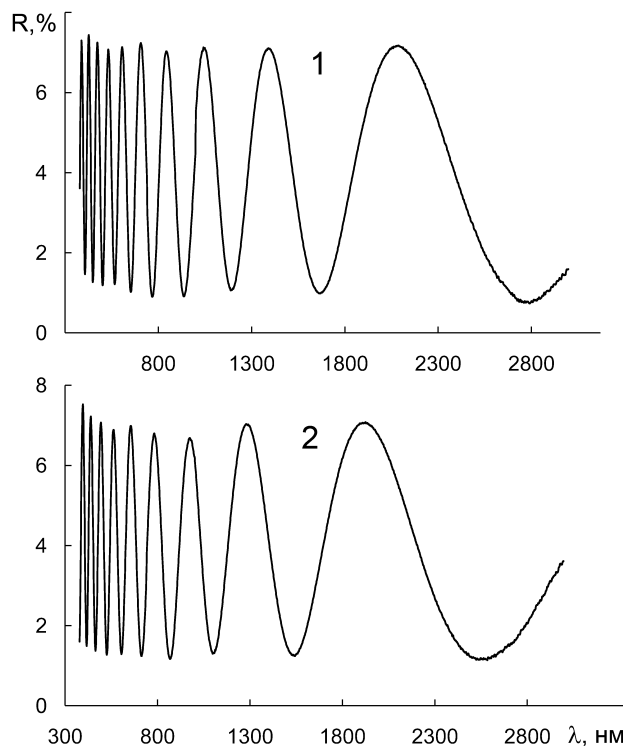


Рис. 2. Спектральні криві відбиття тонкоплівкових покриттів на клиноподібній пластині, одержаних термічним випаровуванням у вакуумі фторидних матеріалів: 1 — Ba_2MgF_6 ; 2 — BaMgF_4 .

Оптичні й експлуатаційні характеристики одношарових покриттів, одержаних термічним випаровуванням у вакуумі фторидних матеріалів

Параметри покриття	Склад вихідного матеріалу		
	Ba_2MgF_6	$BaMgF_4$	YF_3
Товщина оптична, нм	1969	2100	2266
Товщина фізична, нм	1326	1440	1610
Показник заломлення ($\lambda = 550$ нм)	1.48	1.46	1.49
Оптична неоднорідність, %	-2.2	-1.6	-4.0
Коефіцієнт розсіювання, %	0.064	0.078	0.11
Чистка салфеткою зі спиртом	Витримує	Витримує	Витримує
Механічна міцність, оберти	18000 (0 група)	18000 (0 група)	2000-3000 (1-0 група)
Кліматична стійкість, діб	<1 для підкладки з кварцу. Покриття зруйнувалося	<1 для підкладок з кварцу та германію. Покриття зруйнувалося	>3 для усіх підкладок
	>3 для підкладок з германію та скла ТФ5	>3 для підкладки зі скла ТФ5	>3 для усіх підкладок

експлуатаційні параметри покриттів зі складних фторидів барію-магнію у порівнянні з такими для стандартного матеріалу (YF_3) наведено у таблиці. Як випливає з наведених даних, при достатньо близьких значеннях товщини покриттів з різних фторидних матеріалів їхні характеристики суттєво відрізняються, особливо від таких для YF_3 . Так, через значно вищі значення показника заломлення BaF_2 порівняно з MgF_2 (1.47 та 1.38 відповідно), покриття з Ba_2MgF_6 має дещо вищі значення цього параметра порівняно з $BaMgF_4$; для обох матеріалів вони ближчі до BaF_2 , ніж до MgF_2 , що пов'язано зі значно вищим його вмістом через більшу молекулярну масу. Певний вплив на значення показника заломлення (та й інші параметри), ймовірно, чинить і склоутворення у тонкоплівковому стані [12]. Саме тому коефіцієнт розсіювання у покриттях з досліджуваних фторидних матеріалів у 1.5—2 рази нижчий, ніж у покриття з YF_3 . Цей фактор, можливо, сприяє й різкому підвищенню механічної міцності (не дуже характерної для фторидних покриттів), що сягає значень, властивих групі 0.

При співставленні спектральних характеристик в ІЧ-діапазоні покриттів на Ge з Ba_2MgF_6 та YF_3 (рис. 3) стає помітнішою значно вища прозорість першого з них у діапазоні від 2 до 17 мкм, а також більш суттєве просвітлення (зменшення відбиття в області оптичної прозорості)

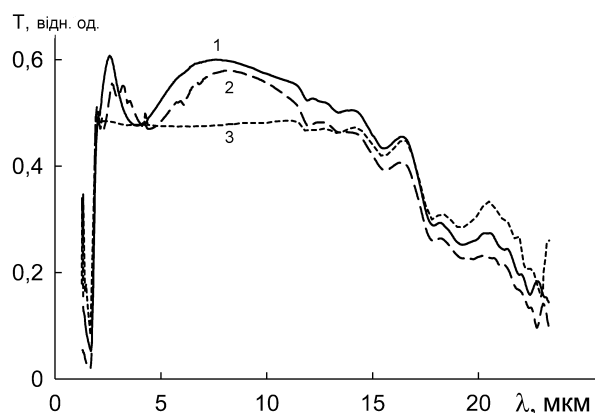


Рис. 3. Спектральні криві пропускання тонкоплівкових покриттів на підкладці з германію, одержаних термічним випаровуванням у вакуумі фторидних матеріалів: 1 — Ba_2MgF_6 ; 2 — YF_3 ; 3 — підкладка без покриття.

покриття. Ефект просвітлення покриття з Ba_2MgF_6 починає зникати лише в області понад 17 мкм, у той час як для YF_3 ця межа настає починаючи вже з 13 мкм.

Отже, покриття зі складних фторидів барію-магнію перевищують за оптичними й експлуатаційними (за винятком адгезії до підкладки та кліматичної стійкості) параметрами покриття зі стандартного матеріалу, YF_3 . Є усі підстави вважати, що подальша оптимізація складу і техно-

логічних умов нанесення дозволить одержати стабільні покриття зі складних фторидів барію — магнію.

РЕЗЮМЕ. Исследован характер твердофазного взаимодействия между фторидами бария и магния. Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено образование новых фаз невыясненной структуры. Выявлен факт уменьшения содержания в них кристаллизационной воды по сравнению с исходными компонентами из-за донорно-акцепторного взаимодействия. Тонкопленочные покрытия, полученные термическим испарением материалов в вакууме, имеют недостаточную климатическую стойкость. В то же время по оптическим и механическим свойствам покрытия отвечают поставленным требованиям.

SUMMARY. Character of solid-phase interactions between fluorides of barium and magnesium is studied. By methods of the XRD analysis and IR spectroscopy it is established formation of new phases of the obscure structure. The fact of reduction of contents of crystallization waters in them compared with initial components due to donor-acceptor interaction is revealed. The thin-film coatings received by thermal evaporation of materials in vacuum have insufficient climatic stability. At the same time optical and mechanical properties of a coating meet the put requirements.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Окатов М.А., Антонов Э.А. и др.* Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А.Окатова. -2-е

изд., перераб.и доп. -СПб.: Политехника, 2004.

2. *Абильситов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др.* Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абильситова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
3. *Handbook of Infrared Optical Materials* / Ed. by P. Klocek. -New-York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1991.
4. *Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В. та ін.* // Вісн. УМТ. -2009. -№ 1 (2). -С. 66—86.
5. *Зінченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -8, № 3. -С. 441—450.
6. *Коршунов Б.Г., Сафонов В.В.* // Галогениды. Диаграмма плавкости. Справочник. -М.: Metallurgia, 1991.
7. *Shimamura K., Encarnacion G. Villora et al.* // J. Crystal Growth. -2005. -275. -P. 128—134.
8. *Gingl F.* // Z. anorg. allg. Chem. -1997. -623. -P. 705—709.
9. *Encarnacion G. Villora, Shimamura K., Sumiya K., Ishibashi H.* // Optics Express. -2009. -17, № 15. -P. 12362—12378.
10. *Sinharoy S., Buhay H., Burke M.G. et al.* // IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. -1991. -38, № 6. -P. 663—671.
11. *Aizawa K., Ishiwara H.* // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -31, № 9B. -P. 3232—3234.
12. *Голова А.Ф., Хубиева З.К., Ходос М.Я., Фотиев А.А.* // Неорган. материалы. -1986. -22, № 12. -С. 2078—2080.
13. *Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С.* // Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.
14. *Тімухін Є.В., Быков А.А., Зінченко В.Ф., Мешкова С.Б.* // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 1. -С. 16—20.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 23.09.2011