

УДК 539.216.539.26

В. Ф. Зинченко, Г. И. Кочерба, В. П. Соболь, О. В. Мозговая

**КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ
 $MgF_2 - AlF_3 - NaF$ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
ПОКРЫТИЙ**

ЗИНЧЕНКО Виктор Федосеевич – заведующий отделом химии функциональных неорганических материалов, Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, Одесса 80, Люстдорфская дорога, 86, e-mail: vfzinchenko@ukr.net; **КОЧЕРБА Григорий Иванович** – главный технолог, СНПП "Новые материалы и технологии"; **СОБОЛЬ Валерий Петрович** – начальник научно-производственного комплекса – главный технолог по оптике, Казенное предприятие специального приборостроения, г. Киев (КП СПБ "Арсенал"); **МОЗГОВАЯ Ольга Владимировна** – начальник лаборатории оптических покрытий, КП СПБ "Арсенал".

Исследован характер фазовых равновесий в системах $MgF_2 - AlF_3$ и $MgF_2 - Na_3AlF_6$ и проведено их обоснование с позиций концепции кислотности – основности. Установлено, что добавки легколетучих фторидов алюминия (AlF_3 , Na_3AlF_6) способствуют получению рентгеноаморфных покрытий с меньшей, чем у исходного MgF_2 , механической прочностью.

Ключевые слова: фториды металлов, фазовый состав, кислотно-основное взаимодействие, тонкопленочные покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка материалов, обладающих заданными функциональными свойствами, является одним из важнейших научных направлений, определяющих научно-технический потенциал страны. Значительное внимание в оптическом материаловедении и оптическом приборостроении привлекают т.н. пленкообразующие материалы, или материалы для интерференционной оптики. В УФ диапазоне спектра наиболее широко используются в качестве такого рода материалов фториды металлов, их композиты либо сложные фториды [1-5]. Фторид магния, MgF_2 является одним из наиболее распространенных материалов для нанесения покрытий с низким показателем преломления (1.38), прозрачным вплоть до глубокого (вакуумного) УФ диапазона, а именно, 0.115 мкм и, с другой стороны – до 8 мкм. Другим важнейшим представителем материалов этого типа является сложный фторид Na_3AlF_6 (технологическое наименование – криолит), прозрачный в широком диапазоне спектра – от 0.13 до 14 мкм. Его компоненты, т.е. AlF_3 и NaF обладают низкой технологичностью, а покрытия из них – незначительной прочностью и климатической стойкостью. Таким образом, криолит благодаря рекордно низкому значению показателя преломления (1.34÷1.35) является одним из наиболее привлекательных материалов для интерференционной оптики. Представляло интерес изучить влияние добавок AlF_3 и Na_3AlF_6 на фазовый состав систем на основе MgF_2 и свойства получаемых при их термическом испарении тонкопленочных покрытий.

Теоретическая часть

Фазовый состав и свойства образующихся в системе $MgF_2 - AlF_3 - NaF$ соединений изучены достаточно подробно [6-8]. Соединения в квазибинарной

системе $MgF_2 - AlF_3$ не установлены, имеется эвтектика с температурой плавления $\sim 1000^\circ C$. В аналогичной системе $MgF_2 - NaF$ обнаружено лишь одно соединение состава $NaMgF_3$, конгруэнтно плавящееся при $1030^\circ C$. Более разнообразен фазовый состав в системе $AlF_3 - NaF$. Кроме уже упоминавшегося выше криолита Na_3AlF_6 , обладающего конгруэнтным характером плавления ($T_{пл.} = 1000 - 1010^\circ C$), следует упомянуть также фазу состава $Na_5Al_3F_{14}$ (хиолит), плавящуюся по перитектическому типу, т.е. с разложением при $725^\circ C$, а также весьма нестабильное соединение состава $NaAlF_4$ (разлагается в твердой фазе при $T < 680^\circ C$), обладающее наиболее высоким давлением насыщенного пара в системе $AlF_3 - NaF$. Стабильными сечениями тройной системы являются $NaMgF_3 - NaAlF_4$; $NaMgF_3 - Na_3AlF_6$ и $MgF_2 - NaAlF_4$, в которых установлено существование инконгруэнтно плавящихся тетрагральных фаз (соединений) состава $NaMgAlF_6$ и Na_2MgAlF_7 (табл.1).

Таблица 1
Термические характеристики и параметры основности компонентов и сложных соединений системы $MgF_2 - AlF_3 - NaF$

Соединение	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	$T_{ усл.}, ^\circ C$	$-\Delta \bar{H}_{298}^{\circ},$ кДж/моль	B
MgF_2	1290	2270	1166	1124	0.253
AlF_3	возг.	1279*	760	1510	0.104
NaF	997	1700	843	577	0.915
$NaMgF_3$	1030	разл.	?	?	0.481
Na_3AlF_6	1010	разл.	860	3317	0.536
$Na_5Al_3F_{14}$	725 (инконгр.)	разл.	?	?	?
$NaAlF_4$	разл. $< 680^\circ C$	возг.	565	?	0.481
$NaMgAlF_6$	846	разл.	?	?	?
Na_2MgAlF_7	856 (инконгр.)	разл.	?	?	?
MgO^{**}	2640	3600	1700	601	0.395
$Al_2O_3^{**}$	2046	2900	2050	1675	0.145

Примечание: * – температура возгонки; ** – примесь.

Как следует из представленных в табл.1 данных, компоненты тройной системы довольно сильно различаются своими термическими и термодинамическими параметрами, в том числе температурами плавления, кипения и условной (технологической) температуры. Последняя является характеристикой процесса термического испарения в вакууме, а именно: это температура, при которой суммарное давление паров материала составляет 10^{-2} мм. рт. ст., или 1.33 Па [1,2]. Из-за существенного различия $T_{ усл.}$ ожидать конгруэнтного характера испарения образцов тройной системы не приходится.

Попытаемся проанализировать характер фазовых равновесий с позиций концепции кислотности – основности [9,10]. В качестве параметра основности В ранее была предложена расчетная величина размерно-зарядового фактора ионов, составляющих соединение:

$$B_{M-X} = I_{M-X} \cdot z_X \cdot r_M^2 / (z_M \cdot r_X^2), \quad (1)$$

где I_{M-X} – ионность связи металл-неметалл (фтор) (близкая к 1), z_X , z_M – номинальные заряды аниона и катиона, r_X , r_M – их ионные радиусы (значения последних взяты из [11]). Рассчитанные таким образом значения B_{M-X} для значительного числа фторидов и оксидов представлены в [10] и приведены в табл. 1 для MgF_2 , AlF_3 , NaF , а также MgO и Al_2O_3 . Несколько сложнее оказалось оценить значение В для сложных (тройных) фторидов состава

NaMgF_3 , Na_3AlF_6 и NaAlF_4 . Для этого было предложено рассчитывать его как среднее геометрическое из значений В бинарных фторидов с учетом стехиометрического соотношения:

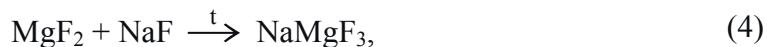
$$\bar{B} = \sqrt[n]{\prod_i B_i^{n_i}}. \quad (2)$$

Соответствующие значения В приведены в табл.1

Для NaAlF_4 возможно проведение прямого расчета по уравнению (1). Для этого необходимо воспользоваться значениями термохимических радиусов, приведенных автором [11]. Поскольку значение $r([\text{AlF}_4^-])$ в таблице отсутствует, воспользовались значением $r([\text{BF}_4^-])$ с перерасчетом на соотношение $r([\text{AlCl}_4^-]) / r([\text{BCl}_4^-])$. В итоге получено значение $r([\text{AlF}_4^-]) = 2.07\text{\AA}$, откуда $B=0.314$, что достаточно близко к расчетному значению по среднему геометрическому в соответствии с формулой:

$$\bar{B} = \sqrt{B_{\text{NaF}} B_{\text{AlF}_3}}. \quad (3)$$

Отсюда можно оценить возможность протекания реакций комплексообразования и обменных реакций в исследуемой системе. Действительно, в случае реакций образования тройных фторидов:



значения разностей В исходных реагентов составляют, соответственно, 0.662 и 0.811. Таким образом, большее значение ΔB соответствует большему химическому разнообразию, т.е. большему числу фаз-продуктов реакции. Термодинамическая оценка последней из реакций ($\Delta H_{298}^{\circ} = -76$ кДж/моль) подтверждает вероятность образования термически прочного соединения. Что касается реакций образования более сложных (тетрагенных) фторидов по схемам:



значения ΔB которых составляют 0.17 и 0.057, то их вероятность уже заметно ниже, что согласуется с фактом их незначительной стабильности.

С позиций концепции кислотности - основности также возможна и оценка вероятности протекания обменной реакции:



Для этого необходимо оценить значения разностей В для исходных реагентов (ΔB_1) и продуктов реакции (ΔB_2). Расчет дает значения $\Delta B_1 = 0.283$ и $\Delta B_2 = 0.171$ для данной реакции, что указывает на значительную вероятность ее протекания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов исследуемой системы, а именно, MgF_2 , AlF_3 , Na_3AlF_6 использовались образцы, полученные в СНПП "Новые материалы и технологии". Синтез осуществляли путем фторирования кислородсодержащих соединений высокой чистоты фторидом аммония. Все

материалы обладали белым цветом. Образцы системы MgF_2-AlF_3-NaF получали сплавлением исходных материалов в графитовых тиглях, помещенных в индукционную печь.

Их идентификацию проводили методом рентгеновской дифракции порошков на автоматизированной установке ДРОН-3 с использованием $Cu-K\alpha$ монохроматического рентгеновского излучения (анодное напряжение 30 кВ, сила тока 25 мА, входные щели 2, 4 мм, щель на детекторе 0.1 мм). Дифрактограммы записывали в дискретном режиме: шаг сканирования 0.05° , время экспозиции в каждой точке 4с для порошков и 8с для покрытий. Интервал углов дифракционных спектров (2θ) для фазового анализа составлял $20-70^\circ$; дифракционные спектры для расчета кристаллической структуры (параметров решеток) получали в полном угловом интервале. Рентгеновский фазовый анализ проводили для каждого исследуемого образца с использованием банка эталонных дифракционных спектров. Относительная ошибка определения периодов кристаллической решетки фаз не превышала 0.3-0.03%.

Тонкопленочные покрытия фторидов металлов наносили на нагретые подложки из различных материалов: оптического стекла К8, кварцевого стекла и др. методом термического испарения подготовленных таблеток в вакуумной установке ВУ-1А при остаточном вакууме $(2-3)\cdot10^{-3}$ Па. Испарение проводили резистивным путем из молибденовых испарителей (лодочек-нагревателей), обеспечивающим скорость нанесения покрытия 25-30 нм / мин. Оптическая толщина (nd) покрытий составляла 0.8-2.4 мкм. Для определения показателя преломления покрытия из фторидов металлов наносили на клиновидную (угол клина $\sim 12^\circ$) пластину из тяжелого стекла марки ТФ4 или ТФ5 с показателем преломления $n=1.73-1.75$. Определение n покрытия проводили на микроспектрофотометре МСФУ путем измерения коэффициента отражения (R) от клиновидной пластины, измеряя экстремальные значения R на интерференционной картине. Расчет производили по стандартной методике [12].

Коэффициент рассеивания измерялся для покрытия, нанесенного на подложку из кварцевого оптического стекла, подвергнутую глубокому шлифованию и полированию. Измерение проводилось на лазерном стенде с применением Не-Не лазера ($\lambda=682$ нм) путем определения относительного диффузного отражения от подложки в сфере, покрытой MgO .

Из эксплуатационных свойств покрытий исследовали механическую прочность и термическую стойкость. Механическую прочность покрытий определяли на устройстве СМ-55 методом стирания покрытия резиновым стержнем, обернутым батистовой тканью, по количеству оборотов до начала разрушения покрытия (появления кольцеобразной царапины). Термическую стойкость оценивали по способности выдерживать термический удар в диапазоне перепада температур $\pm 60^\circ C$ за время выдержки 3-5 мин. путем качественной оценки состояния покрытия.

После завершения процесса испарения проводили рентгеновский фазовый анализ остатков после испарения (содержимого лодочек) и тонкопленочных покрытий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения фазового состава образцов систем $MgF_2 - AlF_3$ и $MgF_2 - Na_3AlF_6$ и параметров решетки базового материала (стандарта), MgF_2 представлены в табл. 2.

Таблиця 2

Фазовий состав и структура композитов на основе MgF₂

Тип образца	Фазовый состав	Параметры решетки MgF ₂ , Å	
		a	c
Чистый MgF₂			
Исходный материал	MgF ₂	4.619	3.049
Остаток после испарения	MgF ₂	4.619	3.049
Покрытие	MgF ₂	4.611	3.038
Система MgF₂ – AlF₃			
Исходный материал	MgF ₂ , AlF ₃ , α-Al ₂ O ₃ (следы)	4.619	3.050
Остаток после испарения	MgF ₂ , AlF ₃ , α-Al ₂ O ₃ (следы)	4.620	3.049
Покрытие	MgF ₂ +рентгеноаморфн.	4.617	3.035
Система MgF₂ – Na₃AlF₆ (5.0 % мол.)			
Исходный материал	MgF ₂ , NaMgF ₃ +рентгеноаморфн.	4.619	3.049
Остаток после испарения	MgF ₂ , NaMgF ₃ +рентгеноаморфн.	4.620	3.050
Покрытие	рентгеноаморфное		
Система MgF₂ – Na₃AlF₆ (62.7 % мол.)			
Исходный материал	MgF ₂ , NaMgF ₃ , Na ₃ AlF ₆ +рентгеноаморфн.	4.616	3.054
Остаток после испарения	NaMgF ₃ , Na ₃ AlF ₆ +рентгеноаморфн.	-	-
Покрытие	рентгеноаморфное		

Как и следовало ожидать, синтезированный материал магний фторид, как и остаток, после его испарения состоит лишь из одной фазы – тетрагонального MgF₂ с параметрами решеток, близкими к стандартным значениям и практически совпадающими между собой. Тонкопленочное покрытие имеет кристаллическую структуру того же типа, однако с уменьшенными параметрами решетки MgF₂. Возможно, это обусловлено внутренними напряжениями в покрытии, а также нельзя исключить эффект наноструктурирования.

Иной фазовый состав имеют образцы системы MgF₂–AlF₃. Во-первых, уже заметным становится искажение параметров решеток MgF₂. Естественным является наличие фазы AlF₃; однако, несколько неожиданно появление дополнительной фазы, α-Al₂O₃, отсутствующей в исходном AlF₃. Возможно, она возникает при повторном совместном прокаливании (спекании и плавлении) MgF₂ и AlF₃.

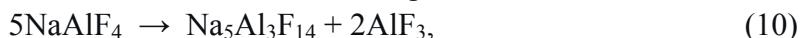
Одним из источников появления Al₂O₃ может быть обменная реакция между примесью MgO, скрытой в матрице MgF₂, и фторидом алюминия по схеме:



Термодинамическая оценка указанной реакции ($\Delta H_{298}^0 = -224 \text{ кДж/моль}$) подтверждает принципиальную возможность ее протекания. Прогнозирование с позиций концепции кислотности -основности, а именно, оценка разностей фактора основности ($\Delta B_1 = 0.291$ и $\Delta B_2 = 0.108$) также говорят в пользу ее значительной вероятности. Возможность подобного рода обменных реакций с "извлечением" MgO в менее реакционноспособную форму показана нами ранее и для других систем на основе фторида магния [13,14]. Покрытие

состоит из кристаллической фазы MgF_2 и аморфной компоненты (скорее всего, AlF_3), причем, параметры решетки первой также значительно отличаются от стандартных значений.

Образцы системы $MgF_2 - Na_3AlF_6$, содержащие малые (5.0 % мол.) и значительные (62.7 % мол.) количества второго компонента, несколько различаются своим фазовым составом; он, очевидно, определяется протеканием реакции (8) между компонентами, а также избытком непрореагированного компонента. Второй из продуктов этой реакции, а именно, $NaAlF_4$, очевидно, исчезает из-за полного разложения по схеме:



продукты которого, по-видимому, находятся в рентгеноаморфном состоянии. Наличие фазы MgF_2 при значительном избытке Na_3AlF_6 , очевидно, обусловлено неполнотой протекания реакции (8). В то же время, после интенсивной термообработки при термическом испарении эта фаза исчезает. Параметры решеток фазы MgF_2 во всех случаях достаточно искажены. Неудивительно, что в случае системы $MgF_2 - Na_3AlF_6$ покрытия целиком рентгеноаморфны, поскольку их основу, видимо, составляют $NaAlF_4$ с низкой T_{usl} . (табл. 1) либо продукты разложения этого нестабильного в твердом состоянии соединения. Оптические и эксплуатационные параметры покрытий на основе исследуемой системы весьма различаются (табл. 3).

Таблица 3
Оптические и эксплуатационные свойства покрытий,
полученных из систем на основе MgF_2

Система	Показатель преломления	Коэффициент рассеяния, %	Механическая прочность, число оборотов (группа)	Термостойкость
MgF_2	1.38	0.04-0.06	2500 (1)	+
$MgF_2 - AlF_3$	1.40	0.02-0.05	1000 (3)	+
$MgF_2 - Na_3AlF_6$, 5.0 % мол.	1.38	0.08-0.10	1000 (3)	+
$MgF_2 - Na_3AlF_6$, 62.7 % мол.	1.39	0.08-0.10	1500 (2÷3)	+

Так, значения показателя преломления (1.38÷1.40) покрытий близки к таковым для MgF_2 и AlF_3 , заметно отличаясь от соответствующего значения для Na_3AlF_6 , что косвенно указывает на состав и структуру покрытий.

Покрытие, полученное из образца системы $MgF_2 - AlF_3$, содержащее в своем составе MgF_2 , заметно уступает по механической прочности покрытию, полученному из чистого MgF_2 (группа 3 и 1, соответственно), что, видимо, связано со значительным содержанием AlF_3 в нем.

В то же время оно отличается меньшим коэффициентом оптического рассеяния, возможно, благодаря реакции (9) с "устранением" MgO . Покрытия, полученные из образцов систем $MgF_2 - Na_3AlF_6$, практически не различаются своими оптическими свойствами; в то же время механическая прочность покрытия, полученного из богатого криолитом образца, обладает более высокой механической прочностью.

ВЫВОДЫ

Система $MgF_2 - AlF_3 - NaF$ представляет значительный интерес с точки зрения моделирования и прогнозирования на основе концепции кислотности -

основности. В то же время, прикладное значение системы для оптического материаловедения является неопределенным в связи со значительным различием летучести компонентов и недостаточно высокой термической прочностью образующихся в ней сложных фторидов.

Досліджено характер фазових рівноваг у системах $MgF_2 - AlF_3$ і $MgF_2 - Na_3AlF_6$ і проведено їхнє обґрунтування з позиції концепції кислотності – основності. Установлено, що добавки легколетких фторидів алюмінію (AlF_3 , Na_3AlF_6) сприяють одержанню рентгеноаморфних покривтів з меншою, ніж у вихідного MgF_2 , механічною міцністю.

Ключові слова: фториди металів, фазовий склад, кислотно-основна взаємодія, тонкоплівкові покриття.

Character of phase equilibria in systems $MgF_2 - AlF_3$ and $MgF_2 - Na_3AlF_6$ is investigated and their substantiation from positions of the concept of acidity – alkalinity is carried out. It is established that additives of volatile aluminium fluorides (AlF_3 , Na_3AlF_6) promote reception of X-ray amorphous coatings with smaller, than at initial MgF_2 , mechanical strength.

Keywords: fluorides of metals, phase composition, the acid-alkaline interaction, thin-film coatings.

1. Окатов М.А. Справочник технолога-оптика / М.А.Окатов, Э.А.Антонов, А.Байгожин. // Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп.– СПб.: Политехника, 2004.– 679 с.
2. Абильситов Г.А. Технологические лазеры: Справочник в двух томах. Т.2 / Г. А. Абильситов, В. Г. Гонтарь, Ю. А. Горохов и др. // Под общ. ред. Абильситова Г. А. М.: Машиностроение, 1991.– 436 с.
3. Петровский Г.Т. Оптические кристаллы и поликристаллы / Г.Т. Петровский, С.Н. Бороздин, В.А. Демиденко, и др.// Оптический журнал. – 1993. – Т.60, №11. – С.77-93.
4. Friz M and Waibel F. Coating materials / article_coating_materials_12 June 00.pdf.-P.105-130.
5. Окатов М. А. Справочник технолога-оптика / М. А. Окатов, Э. А. Антонов, А. Байгожин. // Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Политехника, 2004.– 679 с.
6. Коршунов Б. Г. Фазовые равновесия в галогенидных системах В. В. Сафонов, Д. В..Дробот.– М.: Металлургия, 1979.– 182 с.
7. Коршунов Б. Г. Галогенидные системы. / Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов. – М.: Металлургия, 1984 – 304 с.
8. Коршунов Б. Г. Галогениды. Диаграммы плавкости. Справочник / Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов.– М.:Металлургия, 1991.– 288 с.
9. Зинченко В. Ф, Оптимизация состава пленкообразующих материалов и свойств тонкопленочных покрытий интерференционной оптики на основе принципа основности–кислотности / В. Ф. Зинченко, Е. В. Тимухин,, В. П. Соболь // Оптический журнал. – 2012. – Т.79, №7. – С. 75-83.
10. Зинченко В. Ф. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах / В. Ф. Зинченко, Е. В. Тимухин, С. А. Павлинчук // Электрохимия.– 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1100-1104.
11. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. -М.: -Химия, 1987, 696 с.
12. Зінченко В. Ф. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покривтів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ / В. Ф. Зінченко, Н. П. Єфрошина, Г. І. Кочерба и др.// Фізика і хімія твердого тіла.–2001.–Т.2, №3.–С.351–360
13. Зінченко В. Ф. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд) / В. Ф. Зінченко, В. П. Соболь, Г. І. Кочерба и др.// Фізика і хімія твердого тіла.–2007.–Т.8, №3.–С.441-450.
14. Zinchenko V. Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as perspective materials for interference optics: present status and development / V. Zinchenko // Journal of Fluorine Chemistry.– 2010.– V. 131, iss. 2.– P.159-164.