

УДК 621.796.1 : 681.7.047

**В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, Є.В. Тімухін, В.П. Соболев,  
О.В. Мозкова, Б.А. Горштейн**

## **РОЗРОБКА І ВЛАСТИВОСТІ ФТОРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ І ПОКРИТТІВ ДЛЯ ОПТИЧНИХ СИСТЕМ, ЩО ФУНКЦІОНУЮТЬ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ**

*Розглянуто властивості матеріалів з низьким показником заломлення на основі фторидів металів та одержуваних з них покриттів. Обговорено проблеми оптимізації складу плівкоутворюючих матеріалів на основі фторидів шляхом їхнього легування. Встановлено механізм легування добавками до найпоширенішого матеріалу — фториду магнію. Показано інший спосіб покращення оптичних властивостей, зокрема, розширення області прозорості завдяки використанню складних фторидів. Висока променева міцність та прозорість  $VaY_2F_8$  дозволяє вбачати у ньому багатобіаючий для інтерференційної оптики матеріал для ІЧ технологічних лазерів.*

**Ключові слова:** складні фториди, покриття, оптичні і експлуатаційні властивості, променева міцність.

### **Вступ**

Плівкоутворюючими матеріалами (ПУМ) називають речовини, які існують у достатньо компактному вигляді (пігулки, драже, уламку, зливка тощо), з яких можна різноманітними способами (термічне випаровування у вакуумі, магнетронне розпилення тощо) створювати тонкоплівкові покриття на підкладках з метою надання їм певного функціонального призначення. За функціональною ознакою покриття можуть бути оптичними (інтерференційними), напівпровідниковими, люмінесцентними, зміцнюючими. У свою чергу, оптичні покриття поділяють на відбиваючі, просвітлювальні, фотохромні тощо.

Уперше покриття для просвітлення (тобто зменшення відбиття) оптичних деталей застосовували у 30-40-х роках минулого сторіччя А. Смакула [1], і відтоді вони стали дуже поширеними в оптичних системах та приладах. Хоча з тих пір розроблено досить велику низку ПУМ різного функціонального призначення, досі відсутній системний підхід до їх створення.

Однією з перших вдалих спроб систематизації відомостей про оптичні матеріали стало видання „Справочника технолога-оптика”, здійснене групою фахівців з Державного оптичного інституту ім. С.І. Вавилова у 1983 р. [2]. Проте відомості про ПУМ займають у ньому лише незначну частину та й то переважно про елементні речовини та прості сполуки. Окремі видання, що виходили у далекому зарубіжжі, а саме: каталоги фірм Balzers, Leybold Optics, Seram, наприклад [3], містять лише довідкові дані про оптичні та деякі інші фізичні властивості найпоширеніших ПУМ і не можуть вважатися монографічними виданнями.

© Зінченко Віктор Федосійович — завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, доктор хім. наук, працює в галузі неорганічної хімії твердої речовини; Кочерба Григорій Іванович, Тімухін Єгор Володимирович — співробітники того ж інституту.

Соболев Валерій Петрович — начальник відділення Центрального конструкторського бюро з-ду „Арсенал”, фахівець в області оптичного приладобудування; Мозкова Ольга Володимирівна, Горштейн Борис Аврамович — співробітники тієї ж установи.

Систематичною розробкою та випробуванням нових плівкоутворюючих матеріалів у світі займається декілька фірм, серед яких слід відзначити "Ceram" (США), "Leubold Optics" (Німеччина), однак, вони не займаються вивченням впливу оксидних домішок до фторидних і халькогенідних матеріалів і його зменшенням. Провідні фірми світу, а саме: Масачусетський технологічний інститут, IBM Storage Systems, International SEMATECH, Intel, SVG Lithography, Oriel, Edmund Scientific Company, Lawrence Livermore National Laboratory (США), Parsons (Велика Британія), Leubold (ФРН), Державний оптичний інститут ім. С.І. Вавілова, Державний інститут прикладної оптики, НВО "Астрофізика", Науково-дослідний центр технологічних лазерів, НДІ космічного приладобудування, Уральський оптико-механічний завод (Російська Федерація) займаються переважно вдосконаленням існуючих плівкоутворюючих матеріалів та технологіями нанесення інтерференційних покриттів з них.

Розробка й одержання ПУМ в Україні були розпочаті в Одеських лабораторіях Інституту загальної й неорганічної хімії АН УРСР, які традиційно займалися дослідженням високочистих рідкісноземельних металів і їхніх сполук. На початку 70-х років ХХ-го сторіччя на дослідній ділянці лабораторій був налагоджений випуск напівпромислових партій високочистих ПУМ за договорами з підприємствами оптико-механічної промисловості колишнього СРСР. Потреба у високочистих ПУМ зростала, і в 1978 р. дослідну ділянку було перетворено на цех Дослідного заводу Фізико-хімічного інституту АН УРСР, що виник на місці колишніх Одеських лабораторій ІЗНХ. Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України (ФХІ) протягом більш як 10 років був провідною установою в галузі розробки та створення плівкоутворюючих матеріалів. Основними споживачами ПУМ свого часу були такі підприємства, як Державний оптичний Інститут (ДОІ) ім. С.І. Вавілова, Ленінградське оптико-механічне об'єднання (ЛОМО), Державний інститут прикладної оптики (ДІПО), Уральський оптико-механічний завод (УОМЗ), НПО „Астрофізика”, НДІ космічного приладобудування, НПО „Платан”, ПО „Арсенал” та інші. Обсяг поставок традиційних ПУМ високої чистоти ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $PbF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $ZnS$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $PbTe$ ,  $CdTe$ ) сягав сотень кілограмів на рік.

Нині виробництво традиційних ПУМ в Україні зосереджено у Спільному українсько-американському науково-виробничому підприємстві (СНВП) „Нові матеріали і технології”. Воно виробляє вельми широку номенклатуру плівкоутворюючих матеріалів (переважно традиційних) високої чистоти та постачає їх до США, Польщі, країн Балтії, Російської Федерації, Білорусі, Ізраїлю, Німеччини тощо. Це є свідченням достатньої конкурентоспроможності виготовленої підприємством продукції. Серед підприємств України, що споживають вироблені у ФХІ матеріали, переважають підприємства та установи оптичної, напівпровідникової та електронної галузей промисловості, зокрема, КП „ЦКБ „Арсенал”, Інститут фізики напівпровідників НАН України, Ізюмський завод оптичного скла тощо.

### **Нанесення тонкоплівкових покриттів**

Основними методами нанесення покриттів є вакуумні та хімічні. Завдяки значним перевагам вакуумні методи дуже широко застосовуються нині у оптичному приладобудуванні. Серед них слід вказати наступні: можливість контролю (із застосуванням комп'ютерів) основних технологічних параметрів

процесу, висока продуктивність процесу та відтворюваність результатів. Вакуумні методи поділяються в залежності від способу нанесення покриття на: а) термічне (резистивне або електронно-променеве) випаровування ПУМ та б) катодне розпилювання ПУМ. Основна відмінність останніх полягає у тому, що відбувається не випаровування мішені, а її розпилювання під дією бомбардування іонами інертного або реактивного газу. Вони набувають дедалі більшого поширення в оптичному приладобудуванні, особливо при необхідності точного дотримання складу ПУМ у покритті.

Завдяки високій продуктивності процесу термічне випаровування у вакуумі й досі залишається найпоширенішим способом нанесення покриттів. Тому й усі подальші міркування при створенні ПУМ спиратимуться саме на цей спосіб нанесення покриттів. Сам процес одержання покриттів вакуумним методом складається з трьох стадій [2]: 1. Випаровування ПУМ. 2. Перенесення „хмарки” пари ПУМ до підкладки. 3. Конденсація пари ПУМ на підкладці з утворенням покриття. Розглянемо кожну зі стадій докладніше.

*Випаровування.* Тепло, необхідна для забезпечення цього процесу, надається або за рахунок джоулевого ефекту (резистивне випаровування), або за рахунок гальмування електронів на ПУМ (електронно-променеве випаровування). Між цими двома варіантами існує певна відмінність. Вона полягає у переважно у тому, що при резистивному способі встановлюється локальна рівновага біля човника-випарювача між ПУМ, що перебуває у конденсованому стані, та парою, що утворилася з випарюваного матеріалу. Це дає змогу певною мірою прогнозувати як значення „локального” тиску насиченої пари ПУМ ( $P_s$ ) за відомою формулою:

$$P_s = A \exp(-\Delta H_v / RT). \quad (1)$$

де  $A$  – ентропійний фактор,  $\Delta H_v$  – тепло випаровування, так і якісний склад пари.

У вакуумній технології [2] вважають температуру, при якій  $P_s = 1,33$  Па (або  $10^{-2}$  мм.рт.ст.) за  $T_{ум.}$  – умовну температуру випаровування матеріалу, тобто за таку температуру, при якій процес випаровування відбувається з помітною швидкістю. Якщо скористатися рівнянням (1) і подати його у напівлогарифмічній формі, а також підставити  $P_s = 1,33$  Па,  $T = T_{ум.}$ , отримуємо:

$$T_{ум.} = \Delta H_v / R (\ln A - \ln 1,33) \approx \Delta H_v / R \ln A. \quad (2)$$

Таким чином, має спостерігатися кореляція між умовною температурою випаровування та ентальпією випаровування. У плівкоутворюючих матеріалах, для яких  $T_{ум.} > T_{топл.}$ , спостерігається випаровування з розтопу; у випадку ж, коли  $T_{ум.} < T_{топл.}$ , спостерігається сублімація ПУМ, тобто випаровування з твердого тіла.

Швидкість випаровування ( $v$ ) визначається тиском насиченої пари ПУМ та тиском залишкових газів ( $P_0$ ) у вакуумній камері:

$$v = C(P_s - P_0) / P_0. \quad (3)$$

Таким чином, чим більший тиск пари ПУМ та чим менший тиск залишкових газів у камері, тим більша швидкість випаровування ПУМ.

На відміну від резистивного способу при електронно-променевому випаровуванні локальна рівновага не встигає встановитися, і тому воно відбувається в умовах значного відхилення від рівноважних умов. Це дозволяє одержувати покриття, близьке за складом до вихідного ПУМ, навіть якщо він складається з досить відмінних за леткістю компонентів.

*Формування напрямленого потоку молекул ПУМ.* Формування направленого потоку молекул (або їх уламків) ПУМ можливе при мінімальній кількості (ще краще — при цілковитій відсутності) їх зіткнень з молекулами залишкових газів. У цьому разі довжина вільного пробігу молекул  $\lambda_n = 2/3 P_0$  має бути більшою за відстань від випарювача з ПУМ до підкладки ( $h$ ), тобто  $\lambda_n > h$ , отже  $P_0 = 2/3h$ . Так, якщо  $h = 0,5$  м, то має виконуватися співвідношенням  $P_0 < 1,33 \cdot 10^{-2}$  Па. Зазвичай процес випаровування ПУМ проводять при  $P_0 \approx 2,66 \cdot 10^{-3}$  Па, аби запобігти погіршенню вакууму за рахунок десорбції молекул залишкових газів з елементів конструкції вакуумної установки при нагріванні підкладки.

*Конденсація пари ПУМ на підкладці.* Не вдаючись до з'ясування глибинних принципів кристалізації речовини з пари, відзначимо, що цей процес розпочинається з утворення низки центрів кристалізації. Чим більшою є пересиченість пари ПУМ, тобто швидкість кристалізації, тим більша виникає кількість центрів кристалізації. Розглянемо цей процес дещо докладніше. Процес конденсації плівки є зворотним до процесу випаровування. Він складається з двох основних стадій: а) утворення кристалічного зародку з пари; б) ріст зародку у певному напрямку.

Розглянемо стадію а) докладніше. Утворення зародку проходить через три власні стадії: 1) утворення лінійного ланцюжка, 2) утворення двовимірної площини; 3) утворення тривимірного зародку. У випадку кристалічного зародку можна застосовувати дещо видозмінене рівняння Томсона, що враховує вплив поверхневої енергії на тиск насиченої пари:

$$P_s = P_{s, \infty} \exp(-4 \sigma M / \rho R T a), \quad (4)$$

де  $P_{s, \infty}$  - тиск пари над великою поверхнею,  $\sigma$  — поверхневий натяг,  $M$  — молярна маса,  $\rho$  — густина,  $a$  — розмір зародку.

Довкруз центрі кристалізації починається ріст кристалітів, швидкість якого є тим більшою, чим меншою є пересиченість пари ПУМ. В залежності від умов осадження ПУМ можливе утворення плівок різної структури: а) аморфної, тобто такої, що не має кристалічних ознак (при  $P_s \gg P_0$ ); б) рентгеноаморфної, або нанокристалічної структури ( $d \leq 10$  нм) при  $P_s > P_0$ ; в) гранулярної структури ( $d \geq 100$  нм) при  $P_s \geq P_0$ ; г) монокристалічної (двовимірної) структури.

### Фізико-хімічні властивості фторидних ПУМ

При докладнішому аналізі термічних властивостей значної кількості речовин, що слугують основою ПУМ (табл.1), виявляються певні закономірності та особливості сполук різного типу. Так, для більшості фторидів (за винятком фторидів лантанідів другої половини ряду) переважає сублімаційний тип випаровування у вакуумі. Слід зазначити, що фторидні ПУМ – речовини з переважно іонним типом структури — мають не дуже високі (~ до 1500К) значення  $T_{ум}$ . Що стосується конгруентності процесу випаровування, то його якісним критерієм може слугувати значення ентропії випаровування, яке для стандартних умов ( $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па) може бути розраховане за формулою:

$$\Delta S_{кип.(субл.)}^0 = \Delta H_{кип.(субл.)}^0 / T_{кип.(субл.)} \quad (5)$$

Ця величина визначає рівень зміни розупорядкування при переході з розтопленого (при кипінні) або кристалічного (при сублімації) стану до

газоподібного стану (пари) при незмінному молекулярному складі речовини, тобто без повного руйнування зв'язків метал – неметал. Зазвичай ця величина становить  $\sim 10R$ , тобто  $\sim 80$  Дж/моль·К. Очевидно, чим сильнішими є відхилення у бік більших значень  $\Delta S_{\text{кип. (субл.)}}^0$ , тим ймовірнішим є процес деструкції речовини при випаровуванні. У цьому плані закономірним є зростання  $\Delta S_{\text{кип. (субл.)}}^0$  фторидних ПУМ при переході від сполук типу MF до MF<sub>2</sub> і, далі, до MF<sub>3</sub> та MF<sub>4</sub>. Характерним є той факт, що при зростанні стабільності валентного стану металу, наприклад, при переході від ScF<sub>3</sub> до LnF<sub>3</sub> (Ln – лантанід зі стабільним валентним станом (III)) або у ряді ZrF<sub>4</sub> — HfF<sub>4</sub> — ThF<sub>4</sub>, значення  $\Delta S_{\text{кип. (субл.)}}^0$  зменшується. Впадає в око надмірно велике значення цієї величини для EuF<sub>2</sub> порівняно з фторидами лужноземельних металів, що свідчить про нестійкість названого матеріалу при випаровуванні.

Крім зазначених вище загальних вимог, ПУМ мають відзначатися певними оптичними властивостями, заради яких, власне, вони й використовують у оптичних деталях та приладах. Серед найважливіших з оптичних характеристик слід зазначити такі, як: показник заломлення (n) та ширина області прозорості ( $\lambda_1$ - $\lambda_2$ ). Параметр n найчастіше вимірюють та використовують саме у тому спектральному діапазоні, в якому матеріал є прозорим, тобто в інтервалі  $\lambda_1$ - $\lambda_2$ . Значення n показує співвідношення між швидкостями електромагнітної хвилі у вакуумі (c) та у матеріалі, тобто:

$$n = v_{\text{вак}} / v_{\text{ПУМ}} = c / v_{\text{ПУМ}}. \quad (6)$$

Значення показника заломлення залежить від багатьох факторів: природи речовини ПУМ, температури, довжини хвилі тощо. Вплив природи речовини найкращим чином описується рівнянням Лорентц — Лоренца:

$$(3\rho N_A)(n^2 - 1) / (4\pi M\alpha)(n^2 + 2) = 1, \quad (7)$$

де  $N_A$  — число Авогадро,  $\rho$  — густина, M — молярна маса,  $\alpha$  — здатність речовини до поляризації (поляризованість).

Якщо записати це рівняння у іншому вигляді, то з'ясується, що речовини, які складаються з великих частинок (атомів, іонів), повинні мати більші значення n. І, навпаки, виявляється, що фториди металів, особливо, легких (лужних, лужноземельних металів, скандію) мали б відзначатися незначними величинами n. Оксиди повинні мати проміжні значення показника заломлення, а халькогеніди (особливо, телуриди) важких металів матимуть найбільші значення n. Дійсно (табл.1): показники заломлення фторидів лежать у межах 1,38 (MgF<sub>2</sub>) — 1,75 (PbF<sub>2</sub>). Вплив катіонної заміни на показник заломлення матеріалів є суперечливим. Так, у випадку фторидних ПУМ катіонна заміна на важчий аналог (MgF<sub>2</sub>–BaF<sub>2</sub>, ScF<sub>3</sub>–YF<sub>3</sub>–LaF<sub>3</sub>) призводить до певного зростання значення n. Це очевидно, пов'язане з тим, що у фторидів активних металів іонність зв'язків Me–F є досить високою і слабо змінюється при катіонній заміні, натомість вирішальну роль відіграє зростання молярного об'єму та поляризованості завдяки подовженню зв'язків метал — фтор. При переході до фторидів менш активних металів (PbF<sub>2</sub>, BiF<sub>3</sub>) або металів з високозарядними катіонами (ZrF<sub>4</sub>, HfF<sub>4</sub>, ThF<sub>4</sub>) з більшою ковалентністю зв'язків метал–фтор вплив іонності зв'язків та стабільності валентного стану на значення n (а отже, й n) стає переважаючим. Залежність  $n = f(\lambda)$  зазвичай називають *дисперсією* показника заломлення. Практично для усіх ПУМ значення n є тим меншим, чим більшою є довжина хвилі. Отже, при переході від видимого до ультрафіолетового діапазону спектру значення n зростає, до інфрачервоного — спадає.

Таблиця 1

## Фізичні, хімічні властивості та термічні характеристики фторидів металів

MF <sub>x</sub>	Забарвлення	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	T <sub>топл.</sub> , К	T <sub>кпл.</sub> , К	$\Delta H^0_{\text{кпл.}}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{\text{кпл.}}$ , Дж/моль·К	T <sub>ум.</sub> , К	n, $\lambda = 550$ нм.	$\lambda_1$ - $\lambda_2$ , мкм
LiF	біле	2,6	1121	1949	147	75,4	1082	1,4	0,7–17
MgF <sub>2</sub>	біле	3,1	1563	2543	274	108	1439	1,38	0,13–8
CaF <sub>2</sub>	біле	3,2	1692	2803	305	109	1583	1,4	0,15–12
SrF <sub>2</sub>	біле	4,2	1673	2733	324	119	1618	1,4	
BaF <sub>2</sub>	біле	4,9	1593	2533	271	106	1449	1,46	0,2–15
AlF <sub>3</sub>	біле	2,9		1552*	272*	175*	1033	1,4	
ScF <sub>3</sub>	біле	2,6	1825	1880*	371	197	1316	1,4	
YF <sub>3</sub>	біле	5,1	1428	2503**			1505	1,5	0,2–14
LaF <sub>3</sub>	біле	6,0	1682	2603			1513	1,59	0,25–12
CeF <sub>3</sub>	біле	6,2	1703	2453	247	112	1466	1,63	0,3–10
PrF <sub>3</sub>	жовто-зелене	6,3	1673	2603				1,5	
NdF <sub>3</sub>	фіолетове	6,5	1650	2573	304	118	1466	1,61	$\lambda_1 > 0,25$
SmF <sub>3</sub>	біле (сірувате)	6,6	1578	2603				1,6	
EuF <sub>2</sub>	жовте	6,5	1689	2673	390	146	1511	1,4	$\lambda_1 > 0,4$
EuF <sub>3</sub>	біле	6,7	1549	2553				1,55–1,61	0,25–10
GdF <sub>3</sub>	біле	7,1	1505	2553				1,6	
DyF <sub>3</sub>	зеленкувате	7,5	1430	>2473	293	119	1499	1,5	
HoF <sub>3</sub>	коричн.-рожеве	7,6	1416	2519**	297	118	1529	1,6	
ErF <sub>3</sub>	рожеве	7,8	1419	2503	312	125	1540	1,5	
TmF <sub>3</sub>	біле	~8,0	1431	2503			1509		
YbF <sub>3</sub>	біле	8,2	1435	2473			1494	1,5	
LuF <sub>3</sub>	біле	8,3	1457	2473			1483	1,5	
PbF <sub>2</sub>	біле (сірувате)	8,2	1095	1566	160	102,3	879	1,75	0,2–16
ZrF <sub>4</sub>	біле	4,4	1183	1179*	261*	221*	809	1,6	
HfF <sub>4</sub>	біле	7,1	1298	1247*	226*	181	843	1,56	
ThF <sub>4</sub>	біле	6,3	1383	1953	270	138	1205	1,52	
BiF <sub>3</sub>	сірувате	5,32	1000	1173			720	1,70	0,3–14

\*– процес сублімації; \*\*– екстрапольовані значення.

Характер кривої дисперсії суттєво залежить від природи матеріалу: для одних ПУМ вона є меншою (і це добре), а для інших — більшою. Як правило, величина  $dn / d\lambda$  більша для речовин із більшим значенням  $n$  у цілому. Особливо різкі („катастрофічні”) зміни — стрибкоподібне зростання —  $n$  відбуваються поблизу меж області прозорості матеріалу.

І, нарешті, власне про область прозорості та її межі, тобто  $\lambda_1$  та  $\lambda_2$ . Найявність меж в області оптичної прозорості є загальноновизнаним фактором серед фахівців-оптиків. Однак такої ж одностайності думок щодо природи меж і, тим більше, способів їх визначення серед них немає. До цього ж слід враховувати вплив товщини оптичного матеріалу (скло, монокристал, плівка тощо) на визначувані величини меж. Зазначимо, що  $\lambda < 0,4$  мкм відповідає

ультрафіолетовому (УФ) діапазону, а при  $\lambda > 0,7 \div 0,8$  мкм — інфрачервоному (ІЧ), або тепловому діапазону. У свою чергу, УФ діапазон поділяють на звичайний ( $0,2 < \lambda < 0,4$  мкм) та вакуумний ( $\lambda < 0,2$  мкм); ІЧ діапазон спектру зазвичай поділений на близький ( $\lambda < 5$  мкм), середній ( $5 \text{ мкм} < \lambda < 15 \text{ мкм}$ ) та далекий ( $\lambda > 15$  мкм) піддіапазони.

Короткохвильова межа ( $\lambda_1$ ) області прозорості своїм виникненням зобов'язана наявності широкої смуги, що завдячує електронному збудженню зв'язків метал-неметал з частковим або повним розривом. При цьому вивільняються електрони, які перестрибують з валентної зони (ВЗ) до зони провідності (ЗП) через заборонену зону (ЗЗ). Структуру ВЗ формують аніони, а ЗП своєю структурою зобов'язана катіонам. Ширина забороненої зони корелює з енергією зв'язку метал-неметал, хоча й не дорівнює їй. Таким чином, за характером смуги поглинання в УФ діапазоні можна дізнатися про зонну (енергетичну) структуру матеріалу. Для іонних сполук максимуми смуги поглинання ( $\lambda_{\text{макс.}}$ ) лежить в границях від 0,11 до 0,25 мкм. Проте для визначення значення  $\lambda_1$  важливішим є положення не максимуму, а краю цієї смуги, який зсунутий у довгохвильовий діапазон порівняно із максимумом на 0,04-0,15 мкм. На ділянці між  $\lambda_1$  та  $\lambda_{\text{макс.}}$  коефіцієнт оптичного поглинання зростає у  $10^5$  разів і більше. Зазвичай при зростанні температури спостерігається зсув  $\lambda_{\text{макс.}}$  і, особливо,  $\lambda_1$  у довгохвильовий діапазон (*поліхромний* зсув). Щодо визначення  $\lambda_1$  існують різні підходи. За неї приймають: а) значення  $\lambda$ , при якому прозорість становить менш, ніж 50% від максимальної; б) значення  $\lambda$ , за якого починається помітне падіння прозорості матеріалу; в) значення  $\lambda$  у точці перетину залежності величини пропускання  $T = f(\lambda)$ , тобто коли  $dT/d\lambda$  (або  $dT/Td\lambda$ ) сягає максимуму. Значення  $\lambda_1$  можна розрахувати з оптичної ширини забороненої зони ( $\Delta E_{33}$ ), якщо остання є відомою. Для цього застосовують відому формулу :

$$\lambda \text{ (мкм)} = 1,24 / \Delta E_{33}. \quad (8)$$

Для ПУМ з не дуже іонним зв'язком можна скористатися відомим рівнянням Мосса [4]:

$$k\lambda_1 = n^4. \quad (9)$$

Слід зазначити, що домішки, нестехіометрія матеріалу та інші дефекти структури матеріалу здатні сильно викривити значення  $\lambda_1$ . Оскільки  $\lambda_1$  корелює з міцністю (енергією) зв'язків метал-неметал, її можна визначити (оцінити) за допомогою квантово-механічних розрахунків. Для фторидних ПУМ значення  $\lambda_1$  лежать у межах  $0,15 \div 0,3$  мкм, для оксидних ПУМ — від 0,2 до 0,4 мкм, тоді як для халькогенідних ПУМ ці значення займають інтервал від 0,4 аж до 4 мкм. Що стосується впливу природи катіону, то тут беззаперечним рекордсменом (у сенсі прозорості в УФ діапазоні) є LiF, вельми прозорими є також  $\text{MgF}_2$  та  $\text{CaF}_2$ . Найменш прозорими є фториди важких металів, зокрема  $\text{PbF}_2$  та  $\text{BiF}_3$ . Значення  $\lambda_1$  якісно можна оцінити візуально: так, якщо матеріал має білий (або слабо забарвлений) колір, значення його  $\lambda_1 < 0,4$  мкм. Матеріали чорного кольору мають  $\lambda_1 > 0,8$  мкм. ПУМ жовтого кольору має менше значення  $\lambda_1$ , ніж ПУМ червоного кольору, хоча для обох з них значення  $\lambda_1$  мають лежати у видимому діапазоні спектру. Декілька слів про більш або менш інтенсивне забарвлення дещо інших відтінків (зелене, фіолетове, блакитне, рожеве тощо). Воно виникає не внаслідок електронних переходів з неметалу на метал через заборонену зону, а за рахунок внутрішньоцентрових електронних переходів у самому катіоні

металу (як правило, d- або f-металу). Хоча виникнення цих смуг або гострих піків поглинання жодним чином не пов'язане з  $\lambda_1$ , вони можуть іноді суттєво впливати на оптичні властивості ПУМ або навіть стати на заваді їх практичному застосуванню. Те саме стосується „сіруватості” ПУМ, яка пов'язана з оптичним поглинанням на дефектах структури (носіях зарядів). Саме тому інконгруентність випаровування ПУМ має погіршувати оптичні властивості (прозорість) отримуваних з них покриттів.

На довгохвильовому боці положення межі ( $\lambda_2$ ) області прозорості визначається основними (валентними) коливаннями системи зв'язків метал-неметал та їхніми обертонами. Таким чином,  $\lambda_2$  пов'язана не з електронними переходами, а зі зміною дипольного моменту зв'язків метал-неметал. Значення  $\lambda_2$  можна приблизно оцінити, знаючи положення першого коливального максимуму поглинання  $\lambda_{A_1}$ , яке, в свою чергу, можна оцінити за допомогою рівняння [5,6]:

$$\lambda_2 \approx \lambda_{A_1} = B l_{(M-A)}^0 \sqrt{\mu_{(M-A)}^* / W_{(M-A)}^0}, \quad (10)$$

де  $B$  — певна константа для даного класу сполук,  $l_{(M-A)}^0$  — довжина найкоротшого зі зв'язків метал-неметал,  $\mu_{(M-A)}^*$  т.з. наведена маса,  $W_{(M-A)}^0$  — енергія зв'язку метал-неметал.

Зазвичай величина  $\lambda_2$  є суттєво меншою за  $\lambda_{A_1}$ . Її значення оцінюють за подібною до  $\lambda_1$  методикою. З наведеного вище рівняння випливає, що  $\lambda_{A_1}$ , а, отже, й  $\lambda_2$  має зсуватися у довгохвильовий діапазон при катіонній заміні на важчий метал, оскільки при цьому зростають значення  $l_{(M-A)}$  та  $\mu_{(M-A)}^*$ . Що стосується фторидів металів, то вони за величиною  $\lambda_2$  мають бути вельми близькими до оксидів, зважаючи на близькі значення  $\mu_F$  та  $\mu_O$ ,  $l_{(M-F)}$  і  $l_{(M=O)}$ , оскільки,  $r_{F^-} \approx r_{O^{2-}}$ . Проте, беручи до уваги дещо меншу енергію зв'язку M-F порівняно зі зв'язком M=O, можна передбачити дещо більші значення  $\lambda_2$  для фторидних ПУМ порівняно з оксидними. Найнижчі значення  $\lambda_2$  мають  $MgF_2$  й  $LiF$  (7-8 мкм) — фторидні сполуки, що містять легкі й малі катіони металів. Найдальшу межу області прозорості у довгохвильовому діапазоні серед фторидних ПУМ мають  $BaF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $BiF_3$  (15-18 мкм), тобто ті сполуки, що містять важкі та великі катіони металів.

З огляду властивостей ПУМ на основі бінарних сполук можна зробити висновок, що деякі із недоліків матеріалів обумовлені самою природою матеріалу, а інші — наявністю певних домішок через недосконалість технологічного процесу синтезу ПУМ. Отже зусилля мають бути спрямовані на таких напрямках: а) прогнозування і оптимізація вибору ПУМ; б) поліпшення контролю якості ПУМ і вдосконалення технологічного процесу їх синтезу; в) модифікування складу базових ПУМ шляхом введення домішок або утворення нових сполук на їх основі; г) повна заміна ПУМ, що застовуються, на принципово нові.

З хімії координаційних сполук відомо, що завдяки донорно-акцепторній взаємодії можна стабілізувати певний валентний стан (ступінь окиснення) атома — комплексоутворювача. Цей принцип покладено нами в основу концепції стабілізації валентного стану металів у складних сполуках, серед яких слід очікувати появу ПУМ нового типу. При взаємодії двох бінарних сполук атом одного з металів відіграватиме роль комплексоутворювача, тобто займатиме внутрішню координаційну позицію, у той час як атом іншого металу стає зовнішньосферним. При цьому відбуватиметься стабілізація вищого (найвищого) валентного стану першого з них і нижчого



(найнижчого) валентного стану другого. Це відкриває можливість отримання на основі „стабілізованих” таким чином ПУМ тонкошарових покриттів прогнозованого складу та з потрібними параметрами.

### Методичні аспекти

Фазовий склад та параметри решіток матеріалів та покриттів визначали методом рентгенівського фазового аналізу (РФА). Дифракційні спектри полікристалічних зразків та покриттів одержували на автоматизованому нами рентгенівському апараті ДРОН-3УМ у мідному фільтрованому випромінюванні. Кутовий ( $2\theta$ ) інтервал запису дифракційних спектрів становив переважно  $10-140^\circ$ . Первинну обробку дифракційних спектрів виконували за методом повнопрофільного аналізу. Якісний рентгенівський фазовий аналіз проводили для кожного досліджуваного зразка за розробленим комплексом програм [7].

Тонкоплівкові покриття наносили на підкладки з різних матеріалів: оптичного скла КО8, германію, кремнію, оптичної кераміки ПО4 методом термічного випаровування підготовлених пігулок у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі  $2\pm 3 \cdot 10^{-3}$  Па ( $10^{-5}$  мм.рт.ст.). Випаровування відбувалося резистивним шляхом з танталового човника з різними швидкостями нанесення. Оптична товщина ( $nd$ ) покриттів становила  $0,8 - 2,4$  мкм й більше.

Серед експлуатаційних властивостей покриттів досліджено такі: адгезія до підкладки, механічна міцність, термічна й кліматична стійкість. Адгезію до підкладки визначають якісним шляхом, оцінюючи візуально стан покриття після нанесення й після його протирання серветкою зі спиртом. Механічну міцність покриттів визначали на пристрої СМ-55 методом стирання покриття гумовим стрижнем, обгорнутим батистою тканиною по кількості оборотів до руйнування покриття (появи кільцеподібної подряпини). Після випробувань на стирання поверхні деталі з покриттям продивляються у відбитому світлі на фоні чорного екрану при освітленні електролампю потужністю  $60-100$  Вт. Деталь вважають придатною, якщо немає наскрізної кільцевої суцільної або переривистої подряпини. Група механічної міцності визначається кількістю обертів, яке витримало покриття: 0 група — покриття допускає чистку батистою серветкою із застосуванням спирту або спирто-ефірної суміші і витримує не менш як 3000 обертів на приладі СМ-55; 1 група — покриття допускає чистку батистою серветкою із застосуванням спирту або спирто-ефірної суміші і витримує не менш як 2000 обертів на приладі СМ-55.

Кліматичну стійкість покриттів визначали в кліматичній камері при відносній вологості  $98\%$  і температурі  $20^\circ\text{C}$  протягом  $5-7$  діб. Термічну стійкість оцінювали як здатність витримувати термоудар у діапазоні перепаду температур  $-196 \div +20^\circ\text{C}$  за час витримки  $3-5$  хв. у рідкому азоті шляхом якісної оцінки стану покриття.

Для визначення показника заломлення покриття зі фторидного матеріалу наносять на клинчасту (кут клина  $\approx 12^\circ$ ) пластину з важкого скла марки ТФ4 або ТФ5 з показником заломлення  $n=1,73-1,75$ . Визначення  $n$  покриття проводять на мікроспектрофотометрі МСФУ шляхом визначення коефіцієнта відбиття ( $R$ ) від клиноподібної пластини, вимірюючи екстремальні значення  $R$  на інтерференційній картині. Формула для розрахунку показника заломлення шару має вигляд:

$$n_{ш} = \sqrt{n_{cp} \cdot n_n \frac{1 + \sqrt{R_{min}}}{1 - \sqrt{R_{min}}}}, \quad (11)$$

де  $n_{ш}$ ,  $n_{cp}$ ,  $n_n$  — показники заломлення, відповідно, шару, середовища (повітря) і підкладки,  $R_{min}$  — відбиття в точці мінімуму (за умови  $n_{ш} < n_n$ , що має місце для фторидного покриття, нанесеного на підкладку з важкого скла).

Коефіцієнт розсіювання ( $\sigma$ ) вимірювався для покриття, нанесеного на підкладку з кварцового оптичного скла, що зазнало глибокого шліфування й полірування. Вимірювання проводиться на лазерному стенді із застосуванням He-Ne лазера ( $\lambda = 682$  нм) шляхом визначення відносного дифузного відбиття від підкладки в сфері, вкритої MgO.

Визначення променевої міцності покриттів [8,9] проводилося на лазерному стенді із застосуванням газуватого CO<sub>2</sub>-лазера на довжині хвилі 10,6 мкм. Режим роботи лазера — безперервний. Попередньо проводиться визначення розміру плями лазерного випромінювання в двох перпендикулярних напрямках ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ) шляхом дії на приймач фотоелемента.

За критерії руйнування покриття бралися такі:

- поява сколів або сітки тріщин на поверхні підкладки;
- випаровування покриття, видиме неозброєним оком;
- зміна кольору покриття, видима неозброєним оком або за допомогою збільшувального скла.

Густину енергії, за якої відбувається руйнування покриття, або променеву міцність  $E_a$ , розраховують за формулою:

$$E_a, \text{ Дж/см}^2 = \frac{E(1 - c_n)^2(1 - c_l)^2}{S}, \quad (12)$$

де  $E$  — вихідна енергія лазера, Дж;  $\rho_n$ ,  $\rho_l$  — коефіцієнти френелівського відбиття від поверхні підкладки та лінзи, відповідно,  $S$  — площа плями руйнування на поверхні підкладки, що визначали за формулою:

$$S = \frac{\pi \delta x \cdot \delta y}{4}, \quad (13)$$

де  $\delta x$ ,  $\delta y$  — діаметри еліпса (плями).

За поріг руйнування покриття брали величину  $E_a$ , що дорівнює середньому арифметичному значенню між величиною  $E_a$ , за якої руйнування ще не відбувається, та величиною  $E_a$ , при якій руйнування відбувається (розпочинається).

### Композити систем MgF<sub>2</sub> — RE<sub>3</sub> (RE — Sc, La-Lu)

Магній фторид (MgF<sub>2</sub>) є широко вживаним матеріалом для нанесення покриттів з низьким показником заломлення [2]. Його одержують переважно з карбонату магнію. Залишки останнього, що не до кінця прореагували, при високій температурі розкладаються з утворенням оксиду магнію. При перетоплюванні останній розчиняється у розтопі MgF<sub>2</sub>, а при охолодженні викристалізовується з розтопу у вигляді окремої фази. При термічному випаровуванні фториду магнію у вакуумі MgO реагує з матеріалом випарювача (молібден, тантал) за схемою:

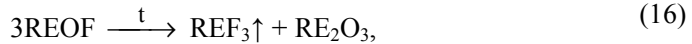


Оскільки металевий магній має неабияку леткість, він випаровується, утворює дефекти структури у покритті зі фториду магнію і тим самим суттєво погіршує його оптичні і експлуатаційні властивості.

Цей недолік усувається додаванням фторидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) загального складу  $REF_3$  ( $RE$  — Sc, Y, Ln, де Ln — La÷Lu), що мають дещо більшу кислотність порівняно з  $MgF_2$ . Як показують дані з фазових діаграм  $MgF_2$  —  $REF_3$  [10], компоненти не утворюють потрійних сполук між собою (системи — евтектичного типу з незначною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані). Отже, зразки зазначених систем є гетерофазними, тобто композитами. Вміст добавки  $REF_3$  визначається вмістом небажаної домішки  $MgO$  у ПУМ магнію фториді; як правило, він не перевищує границі чутливості методу РФА, тобто 5% мол. (але зазвичай є помітно нижчим). Отже, якщо взяти до уваги рівняння обмінної реакції:



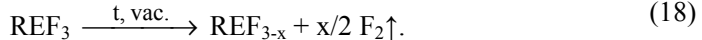
можна зробити висновок, що оптимальною є добавка у 5% мол.  $REF_3$ . Оксофторид РЗЕ, що утворився, при високій температурі розкладається:



а також реагує з матеріалом човника — випарювача:



Враховуючи значно меншу леткість РЗЕ порівняно з магнієм, можна нехтувати його впливом на властивості плівкового покриття. Окрім того, добавка має відігравати роль дофторуючого агента завдяки частковому розкладанню у глибокому вакуумі при високій температурі:



Серію зразків композитів на основі фториду магнію складу 95/5 % мол. виготовлено шляхом сплавлення шихти з бінарних сполук у графітових тиглях. Бінарні фториди, в свою чергу, синтезовано шляхом фторування фторидом амонію ( $NH_4F$ ) відповідних оксидів металів [11,12]. Спектральні характеристики переважної більшості з цих композитів (як вихідних зразків, так і залишків від їх випаровування), що за фазовим складом містять в основному  $MgF_2$ , характеризуються лише слабкими за інтенсивністю смугами поглинання в УФ діапазоні спектру, як це показано, наприклад, для композиту на основі системи  $MgF_2$  —  $LuF_3$ . Виникнення таких смуг, на наш погляд, пов’язане насамперед з наявністю у структурі електронних дефектів. Спектр же композиту  $MgF_2$  —  $NdF_3$  в УФ, видимому та ІЧ діапазонах містить значну кількість вузьких і відносно інтенсивних піків поглинання, які обумовлені внутрішньоцентровими  $4f \rightarrow 4f$  електронними переходами [13]. Їх інтенсивність є помітно вищою (в УФ діапазоні) для залишків після випаровування порівняно з вихідними матеріалами. Ця особливість може бути наслідком інконгруентного випаровування ПУМ з накопиченням у залишку фторидів лантанідів через їх нижчу леткість порівняно з  $MgF_2$  (див. табл.1).

Результати рентгенівського фазового аналізу зазначених композитів у вихідному стані, а також після їх випаровування (залишки в човнику — випарювачі, покриття) наведено в табл.2.

Таблиця 2

Результати рентгенівського дослідження композитів на основі фториду  $MgF_2$ 

Склад композиту	Тип зразка	Фазовий склад	Параметри решітки $MgF_2$ , Å	
			$a=b$	$c$
$MgF_2$	Вихідний ПУМ	$MgF_2$	4,619	3,049
	Залишок	$MgF_2$	4,619	3,049
	Покриття	$MgF_2$	4,611	3,038
$MgF_2 - ScF_3$	Вихідний ПУМ	$MgF_2 + ScF_3 + ScOF$	4,622	3,052
	Залишок	$MgF_2 + Sc_2O_3$	4,622	3,051
	Покриття	$MgF_2$	4,639	3,060
$MgF_2 - LaF_3$	Вихідний ПУМ	$MgF_2 + LaOF$	4,619	3,049
	Залишок	$MgF_2 + LaOF$	4,619	3,044
	Покриття	$MgF_2$	4,624	3,043
$MgF_2 - CeF_3$	Вихідний ПУМ	$MgF_2 + CeF_3$	4,618	3,049
	Покриття	Аморфне	–	–
$MgF_2 - NdF_3$	Вихідний ПУМ	$MgF_2 + NdF_3$	4,619	3,049
	Залишок	$MgF_2 + NdF_3 + NdOF$	4,619	3,049
	Покриття	$MgF_2$	4,631	3,054
$MgF_2 - LuF_3$	Вихідний ПУМ	$MgF_2 + LuF_3 + LuOF$	4,618	3,049
	Залишок	$MgF_2 + LuOF$	4,619	3,049
	Покриття	$MgF_2$	4,615	3,044

Результати дослідження цієї серії композитів показують, що основною фазовою складовою в них є фторид магнію ( $MgF_2$ ), який в кристалічних покриттях в основному текстурований. Зміна (зменшення або зростання) параметрів решітки  $MgF_2$  у покритті у порівнянні з вихідним матеріалом, з одного боку, є свідченням на користь виникнення мікронапруг різного знаку у покритті. З іншого боку, особливо, для композитів складу  $MgF_2 - ScF_3$ , а також  $MgF_2 - NdF_3$  ( $CeF_3$ ) не можна виключати впливу домішки на параметри, якщо взяти до уваги досить близькі значення  $T_{ум}$  для  $MgF_2$  та  $REF_3$  (табл.1).

Як впливає з даних, наведених у табл.2, найуспішніше обмінні реакції між домішкою  $MgO$  та добавкою відбуваються у випадку системи  $MgF_2 - LaF_3$ , оскільки  $LaF_3$  цілком перетворюється на оксофторид. Скоріш за все, це пов'язано з особливою міцністю саме  $LaOF$  [14]. Водночас оксофторид церію, очевидно, є нестійкою сполукою через нестабільність валентного стану  $Ce(III)$ . Що ж до сполук неодиму, то обмінні реакції відбуваються лише у процесі випаровування. Із зростанням кислотних властивостей  $REF_3$  (у випадку лютецію й особливо скандію) обмінні реакції між ними і домішкою  $MgO$  мають посилюватися, призводячи до появи  $LuOF$  і  $ScOF$  уже у вихідних ПУМ. Проте через нестійкість останньої із сполук та через значну леткість  $ScF_3$  (вищу навіть порівняно з  $MgF_2$ ) у залишку виявляється лише кінцевий продукт обмінної реакції, а саме,  $Sc_2O_3$ .

Покриття наносили методом резистивного термічного випаровування на підкладки з оптичного скла ТФ5 ( $\varnothing 20$ мм). Товщина нанесених плівок становила 0.5-1.0 мкм. Згідно даних рентгенівського дослідження, більшість з виготовлених покриттів містить кристалічну складову, а саме фазу  $MgF_2$ . У випадку композиту  $MgF_2 - CeF_3$  покриття є рентгеноаморфним, значним є також вміст рентгеноаморфної компоненти у покритті, одержаному з композиту  $MgF_2 - LuF_3$  (рис.1).

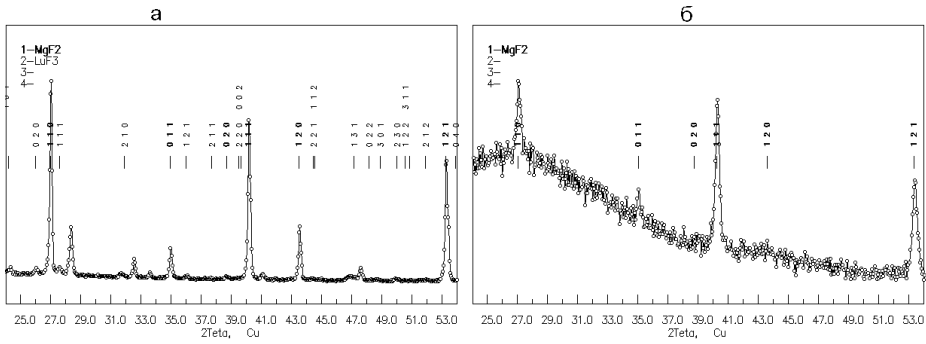


Рис.1. Фрагменти дифракційних спектрів експериментального зразка ПУМ композиту на основі системи  $MgF_2 - LuF_3$  (а), та плівкового покриття (б).

На цих же покриттях досліджували експлуатаційні характеристики (механічну міцність, вологостійкість, хімічну стійкість), а також встановлювали значення показника заломлення та коефіцієнта пропускання і розсіювання світла.

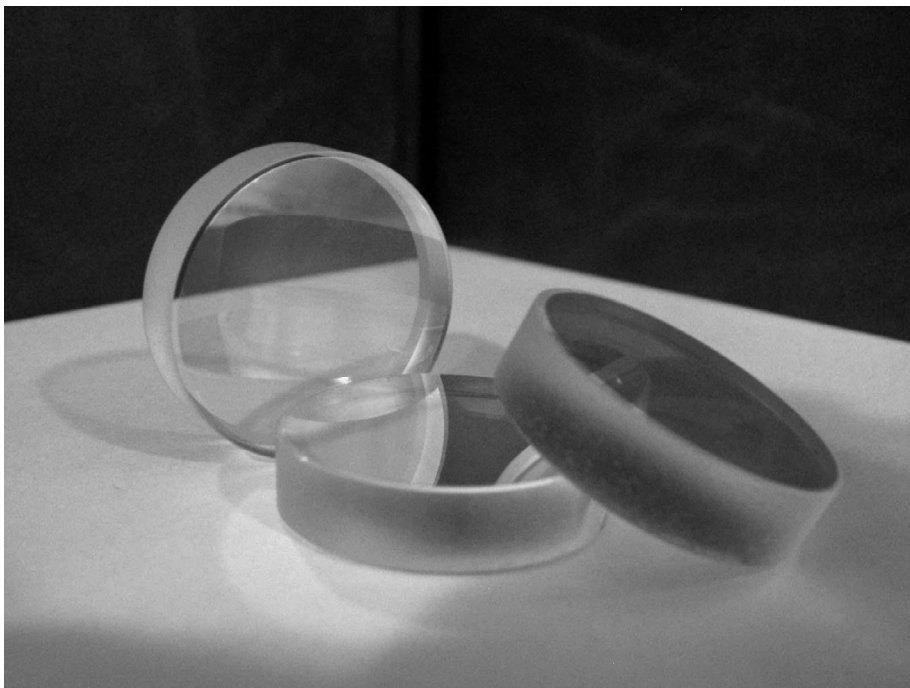
Таблиця 3

**Оптико-експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних шляхом випаровування композитів  $MgF_2 - REF_3$**

Склад ПУМ	Плівкове покриття			
	Показник заломлення	Розсіювання, %	Експлуатаційні властивості	
			Механічна міцність	Термостійкість
$MgF_2$	1,38	0,04-0,06	$\cong 2500$	+
$MgF_2 - ScF_3$	1,40	0,02-0,03	17,000 / 0	+
$MgF_2 - LaF_3$	1,42	0,05-0,06	$\cong 2000$	+
$MgF_2 - CeF_3$	1,49	0,02	$\cong 4000$	+
$MgF_2 - NdF_3$	1,43	0,06-0,07	$\cong 15000$	+
$MgF_2 - LuF_3$	1,43	0,05-0,06	$\cong 16000$	+

Дані з оптичних й експлуатаційних властивостей покриттів, одержаних з композитів  $MgF_2 - REF_3$  (табл.3), вказують на їхні суттєві переваги над плівками з чистого  $MgF_2$ . Виняток складають лише плівки, одержані з композиту  $MgF_2 - LaF_3$ , які мають дещо нижчу механічну міцність порівняно з базовим матеріалом. Решта покриттів виявляє або вищу прозорість (нижчий рівень розсіювання — аж до 0,02 %), або ж, як у випадку покриттів з композитів  $MgF_2 - NdF_3$ ,  $MgF_2 - LuF_3$  та  $MgF_2 - ScF_3$ , — значно вищу механічну міцність, ніж покриття з  $MgF_2$ . Проте всі вони мають дещо вищі значення показника заломлення порівняно з покриттям  $MgF_2$ , що вказує на певний (іноді значний) вміст легуючої добавки у покритті; на це вказують також наведені і обговорені раніше дані з РФА плівок.

Завдяки поєднанню високих оптичних та експлуатаційних властивостей композит  $MgF_2 - LuF_3$  успішно застосовано як низькозаломлюючий матеріал у інтерференційній оптиці ІЧ — спектроподілювача для області спектру 1 — 3 мкм (рис.2) та вузькосмугового фільтра з  $\lambda_{\text{макс.}} = 1,9$  мкм [15]. Заміна фториду магнію на композит  $MgF_2 - ScF_3$  дозволила створити інтерференційне просвітлююче широкосмугове покриття для оптичної системи [16], що успішно функціонує у реальних космічних умовах на науково-дослідному супутникові „Egypstat-1” [17].



*Рис.2. Експериментальні зразки оптичних елементів ІЧ спектроподілювача з багатошаровими покриттями на основі композитів  $MgF_2 - LuF_3$  та  $ZnS - GdS$ .*

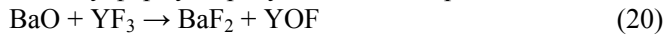
### **Складний фторид для середнього ІЧ — діапазону спектру**

Оскільки область прозорості  $MgF_2$  (0,13-7,5 мкм) не досягає „вікна прозорості” атмосфери Землі (8-14 мкм), здійснено прогнозування та створення фторидних матеріалів, що є прозорими у зазначеному спектральному діапазоні. Серед таких матеріалів одним з найперспективніших є складний фторид  $BaY_2F_8$ . Крім задач візуалізації зображень поверхні Землі з відкритого Космосу, він може використовуватися як матеріал з низьким показником заломлення в прохідній оптиці ІЧ — технологічних лазерів (10,6 мкм). Серед ПУМ, прозорих у даному спектральному діапазоні, досить відомим є торій тетрафторид ( $ThF_4$ ), який використовують для одержання шарів із низьким показником заломлення в багатошарових покриттях (у парі з шарами з високим показником заломлення). Цей матеріал має досить високу променеву міцність (14-16 Дж/см<sup>2</sup>) в одношаровому покритті, проте він є радіоактивним, і, отже, екологічно небезпечним. В основу поставлено задачу вибору фторидного матеріалу, що наближався б за променевою міцністю до  $ThF_4$ , але не був би радіоактивним. Відоме також застосування бінарних фторидів металів, зокрема,  $BaF_2$  та  $YF_3$ , як матеріалів для оптичних покриттів. Вихідні матеріали  $BaF_2$  та  $YF_3$  наділені широкою областю оптичної прозорості, проте при робочій довжині хвилі 10,6 мкм у випадку  $YF_3$  починається поглинання решіткою завдяки валентним коливанням зв'язків ітрію — фтор. Це призводить до різкого зростання показника заломлення і, отже, оптичного поглинання й відповідного зменшення променевої міцності ( $E_a$ ), оскільки відомо, [9] що:

$$E_a \approx N / (n^2 - 1), \quad (19)$$

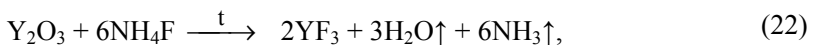
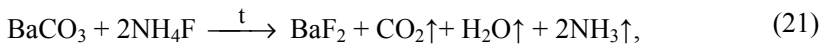
де  $N$  – молярна густина, тобто, величина, обернена до молярного об'єму. Крім того, вихідні речовини мають недостатньо високі кліматичну та термічну стійкості, що також негативно впливає на променево міцність покриття. У випадку  $YF_3$  це викликано утворенням поверхневих гідратів складу  $YF_3 \cdot nH_2O$ , де  $n=0,5-1,0$ . Недостатня тривкість покриттів з  $BaF_2$  пов'язана з наявністю оксигенвмісних домішок ( $Ba(OH)_2$ ,  $BaCO_3$ ) через процеси гідролізу при зберіганні покриттів на повітрі та неповноту фторування матеріалу.

Поставлену задачу вирішено застосуванням барію октафтородитриату як матеріалу для оптичних покриттів, який є сполукою стехіометричного складу  $BaY_2F_8$ . Відомо з робіт [18,19] про утворення у системі  $BaF_2$ - $YF_3$  сполуки  $BaY_2F_8$ , яка має такі характеристики: температура топлення  $960^\circ C$ , структура відповідає моноклінній сингонії з наступними параметрами елементарної комірки:  $a=6,972 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $b=4,276 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,50 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\beta=99^\circ 41' \pm 6'$ . При утворенні складної комплексної сполуки, формулу якої можна записати як  $Ba[YF_4]_2$ , має відбуватися збільшення довжини зв'язків  $Y-F$  і, отже, зростання  $\lambda_2$  та відповідне зменшення поглинання. Окрім того, заміна координаційних зв'язків  $Y \leftarrow H_2O$  на  $Y \leftarrow F$  у комплексі теж має позитивно позначитися на оптичних і експлуатаційних властивостях матеріалу. При цьому також стабілізується валентний стан  $Y(III)$  і, отже, стехіометрія покриття. У випадку  $BaF_2$  відбувається переведення оксидних домішок  $BaF_2$  у менш активну форму за рахунок обмінної реакції:



з утворенням твердого розчину з  $BaF_2$  [20]. Отже, область оптичної прозорості  $BaY_2F_8$  має бути ширшою порівняно з  $YF_3$ , в тому числі в ІЧ діапазоні спектру, що може призводити до зниження оптичного поглинання при  $\lambda=10,6$  мкм, а отже, підвищення величини  $E_a$  покриття. Випаровування  $BaY_2F_8$  має відбуватися майже конгруентно, тобто склад конденсату має відповідати складові випаровуваного матеріалу. Це обумовлено, по-перше, достатньо високою термічною міцністю сполуки як складного фториду (конгруентне топлення), а, по-друге, — вельми низькою порівняно з компонентами, точкою топлення (відповідно,  $960$ ,  $1360$  та  $1150^\circ C$  для  $BaY_2F_8$ ,  $BaF_2$  та  $YF_3$ ). По-друге, пружності пари  $BaF_2$  та  $YF_3$  є достатньо близькими (умовні температури, тобто температури технологічного випаровування у вакуумі становлять відповідно  $1176$  та  $1232^\circ C$ ) і мають зближуватися між собою за рахунок взаємодії між компонентами у складному фториді.

Бінарні фториди отримували шляхом фторування фторидом амонію ( $NH_4F$ ) відповідних оксидних сполук металів ( $BaCO_3$  та  $Y_2O_3$ ) високої чистоти за схемами:



та з наступним топленням у зазначеному вище режимі (у випадку  $BaF_2$  температура сягала  $1400^\circ C$ ).

Матеріал для інтерференційних покриттів готували таким чином: зразки  $BaY_2F_8$  синтезували шляхом топлення при  $1150^\circ C$  у графітовому тиглі протягом 3-5 хв. у печі з індукційним (НВЧ) нагрівом попередньо синтезованих бінарних фторидів у співвідношенні, % мас.:  $BaF_2$  — 37,47,  $YF_3$  — 62,53.

**Кристалграфічні дані сполуки  $BaY_2F_8$**

Атом (іон)	Положення	Координати, Å		
		x	y	z
Ba(1)	2a	0	0	0
Y(1)	4h	0,5	0,5	0,1768(6)
F(1)	8j	0,193(2)	0,569(3)	0,140(2)
F(2)	4i	0,399(3)	0,213(5)	0
F(3)	8j	0,041(6)	0	0,739(2)

Просторова група	$B2/m$ (no. 12)
Параметри ґратки, Å (град.)	$a = 6,976$ (8), $b = 4,260$ (1), $c = 10,509$ (1), $\angle\gamma = 99,68$ (1)
Розрахована густина, г/см <sup>3</sup>	$d_{cal} = 5,14$
Незалежні відбиття	131
Ізотропна температурна поправка, Å <sup>2</sup>	$B = 0,26$ (7)
Фактор розбіжності	$R_W = 0,062$

За даними РФА, зразки матеріалу були гомогенними і містили тільки фазу сполуки  $BaY_2F_8$ . Рентгенівське дослідження продукту синтезу свідчить про утворення сполуки  $BaY_2F_8$ . Так, зіставлення спектру вихідного матеріалу (рис.3) з графічним образом спектру сполуки  $BaY_2F_8$  показує, що вихідний матеріал, який використано для нанесення, не що інше, як саме ця фаза. Проведено визначення кристалічної структури цього фториду. Уточнені значення координатних та теплових параметрів структури фториду  $BaY_2F_8$  в рамках моделі структури типу  $BaTm_2F_8$  наведено в табл. 4.

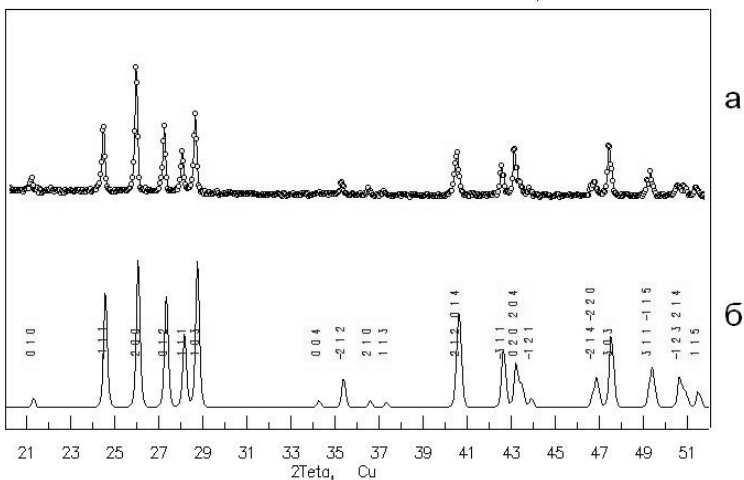


Рис.3. Зіставлення експериментального дифракційного спектру продукту синтезу ПУМ  $BaY_2F_8$  (а) з графічним образом еталонного дифракційного спектру цієї сполуки (б).



Таблиця 5

**Зміна фазового складу та параметрів комірок ПУМ ВаY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> після випаровування**

Вихідний ПУМ	Фазовий склад залишку, сингонія (вміст фази, %)	Параметри комірок залишку, Å			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	∠, °
ВаY <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	ВаY <sub>2</sub> F <sub>8</sub> , моноклін. (95)	6,977	4,260	10,514	α=β=90; γ=99,68
	YF <sub>3</sub> , ромб. (5),	6,361	6,885	4,390	

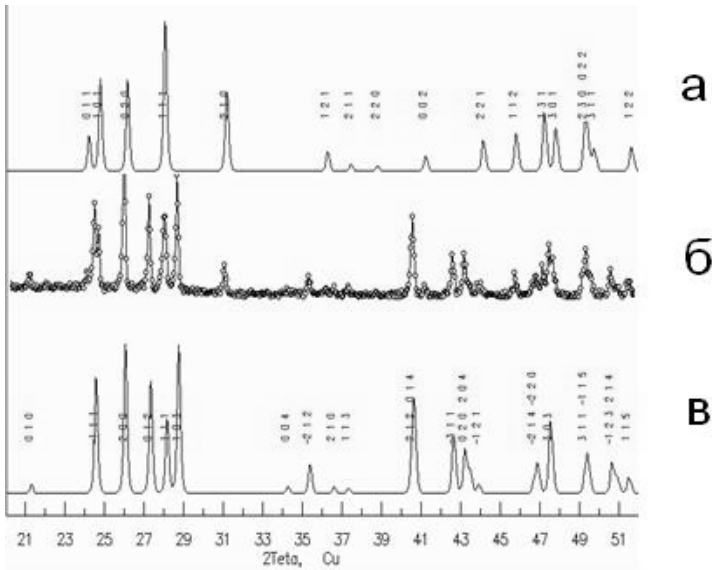


Рис.4. Зіставлення експериментального дифракційного спектру залишку після випаровування з матеріалу ВаY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> (б) з графічним образом еталонного дифракційного спектру сполуки YF<sub>3</sub> (а) та з графічним образом еталонного дифракційного спектру сполуки ВаY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> (в).

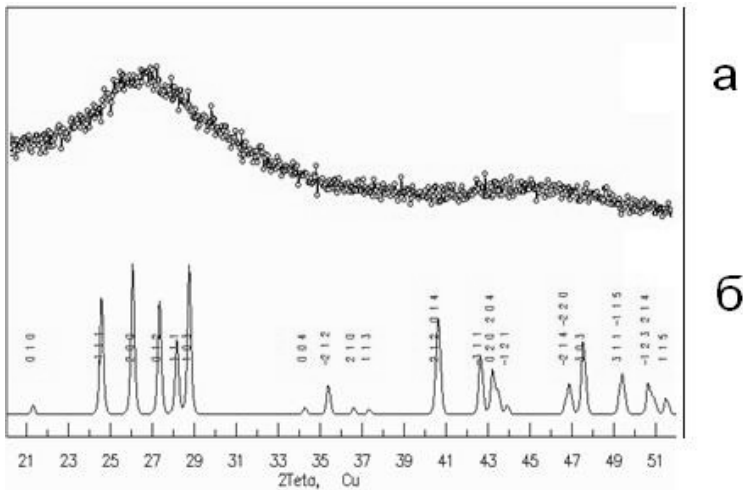


Рис.5. Зіставлення експериментального дифракційного спектру модельного покриття з матеріалу ВаY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> (а) з графічним образом еталонного дифракційного спектру цієї сполуки (б).

Результати РФА матеріалів після термічного випаровування свідчать про суттєві зміни фазового складу. Так, експериментальний спектр (рис.4) вказує на те, що матеріал з човника-випарювача, окрім  $BaY_2F_8$ , містить відчутну кількість фториду  $YF_3$ . Дифракційний спектр плівкового покриття (рис.5) містить єдине, сильно розмите гало поблизу відбиття (2 0 0) сполуки  $BaY_2F_8$ , що вказує на його рентгеноаморфність. Спектри пропускання та відбиття тонкоплівкового покриття, одержаного термічним випаровуванням ПУМ  $BaY_2F_8$ , представлені на рис.6. Як видно покриття зі зазначеного матеріалу залишається достатньо прозорим у робочому діапазоні спектру. Як впливає з представлених у табл. 6 даних, властивості (оптичні й експлуатаційні) суттєво залежать як від природи плівкоутворюючого матеріалу, так і від типу підкладки.

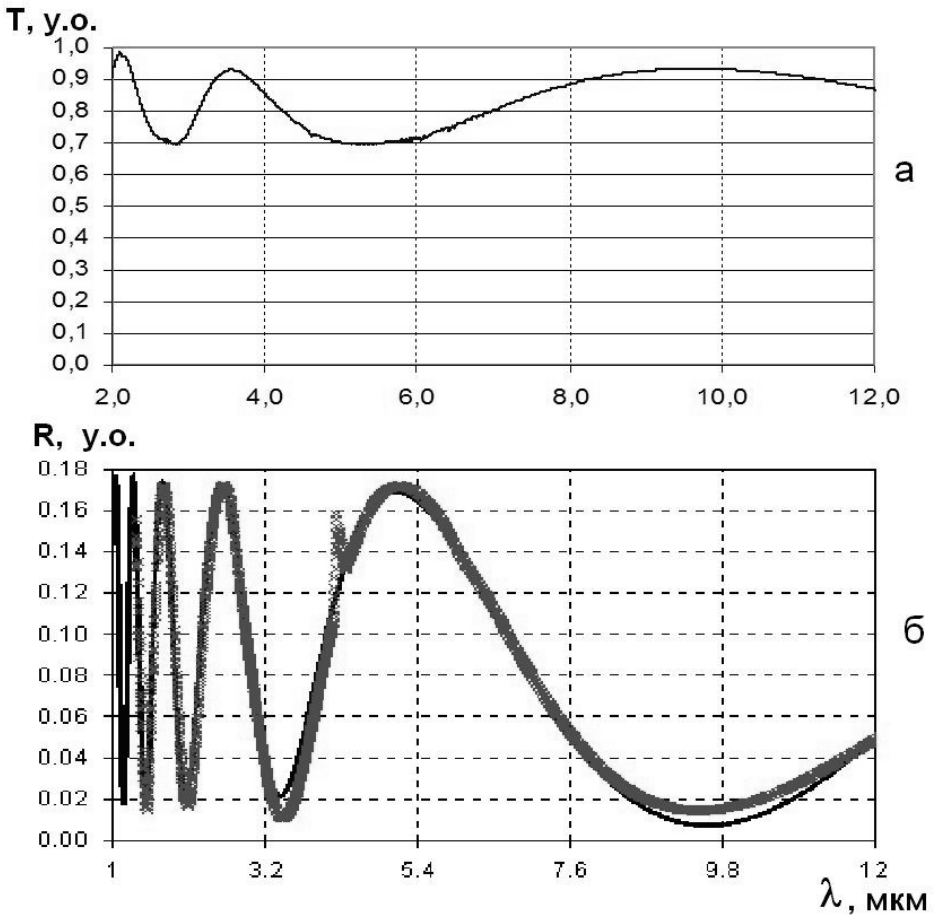


Рис.6. Спектри пропускання (а) та відбиття (б) тонкоплівкового покриття з ПУМ  $BaY_2F_8$ .

Так, покриття з  $BaY_2F_8$  має добру адгезію до підкладки з оптичного скла К8, а на підкладках з  $ZnSe$  (ПО4) та кварцу покриття тримається не досить добре й за певний проміжок часу починає лущитися.

Таблиця 6

**Оптичні й експлуатаційні властивості покриття, одержаного з  $BaY_2F_8$**

Товщ. оптична, нм	Товщ. фізична, нм	Показник заломлення	Неоднорідність T, %	Коеф. розсіювання для 630 нм., %	Перевірка на СМ-55, об. (механічна міцність)	Сталість до термоудару	Примітка
2670	1910	1,37–1,34 (для 1,33–12 мкм)	–1,28	0,5	2500–3000	+	Покриття на підкладці К-8 тримається. Зруйнувалося на підкладках з ПО-4 та кварцу.

Таблиця 7

**Узагальнені оптичні характеристики фторидних ПУМ**

Матеріал	Показник заломлення (n) при довжині хвилі ( $\lambda$ ), мкм		Область оптичної прозорості ( $\lambda_1$ - $\lambda_2$ ), мкм	Оптичне поглинання при $\lambda=10,6$ мкм, % (у перерахунку на $d_{opt.} = \lambda/4$ )	Променева міцність ( $E_a$ ), Дж/см <sup>2</sup>
	0,5	10,6			
ThF <sub>4</sub>	1,52	1,37	0,25-13	0,36	14,3-16,5
BaF <sub>2</sub>	1,47	1,39	0,2-14	0,12	–
YF <sub>3</sub>	1,51	1,36	0,25-11,5	0,69	–
BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	1,49	1,36	0,2-12,5	0,36	14,0-15,0

Воно дещо поступається покриттю з YF<sub>3</sub> за механічною міцністю, проте має нижчий коефіцієнт розсіювання, особливо у робочому діапазоні. Променева міцність покриттів із застосуванням BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> [21] як оптичного матеріалу виявилася досить близькою до такої для покриттів на основі еталонного матеріалу — торію тетрафториду (табл.7).

Але, зважаючи на цілковиту безпечність застосовуваного матеріалу (клас небезпеки 3), його можна вважати альтернативою до базового матеріалу — ThF<sub>4</sub>. Променева міцність покриття дещо залежить від швидкості його нанесення.

**Висновки**

Розробка фторидних матеріалів для функціонування у екстремальних умовах проводиться у двох основних напрямках — на основі композитів та складних фторидних сполук. Показано, що застосування легуючих добавок фторидних речовин РЗЕ до фториду магнію дозволяє суттєво покращити оптичні та експлуатаційні параметри одержуваних покриттів, зокрема механічну міцність аж до групи 0. Розширення області прозорості у складному фториді BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> робить можливим його застосування для прохідної оптики середнього ІЧ — діапазону спектру, причому лазерна міцність покриття з зазначеного ПУМ наближається до такої для ThF<sub>4</sub>.

*Рассмотрены свойства материалов с низким показателем преломления на основе фторидов металлов и получаемых из них покрытий. Обсуждаются проблемы оптими-*

заци состава пленкообразующих материалов на основе фторидов путем их легирования. Установлен механизм легирования добавками к наиболее распространенному материалу — фториду магния. Показан иной способ улучшения оптических свойств, в частности, расширения области прозрачности благодаря использованию сложных фторидов. Высокая лучевая прочность и прозрачность  $BaY_2F_8$  позволяет рассматривать его как многообещающий материал для интерференционной оптики ИК технологических лазеров.

**Ключевые слова:** сложные фториды, покрытия, оптические и эксплуатационные свойства, лучевая прочность.

*Properties of low-refractive-index materials based on fluorides of metals, presumably, complex ones, and coatings produced from them, are regarded. Problems of optimization of composition of film-forming materials, based on fluorides, by their alloying are discussed. An alloying mechanism of admixtures to the most widespread material — magnesium fluoride — is established. Another way of enhancing optical properties, particularly, broadening of a transparency domain due to use of complex fluorides is shown. High beam durability and transparency of  $BaY_2F_8$  allow regarding it as much promising material for interference optics of IR technological lasers.*

**Keywords:** complex fluorides, coatings, optical and operational properties, laser-beam durability.

1. Smakula A. Einkristalle. Wachstum, Herstellung und Anwendung.—Berlin. Göttingen-Heidelberg, J.F. Bergmann, München: Springer-Verlag, 1962.—428 S.
2. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И., Зубаков В.Г., Качкин С.С., Кузнецов С.М., Лисицын Ю.В., Окатов М.А., Петровский Г.Т., Придатко Г.Д., Сергеев Л.В., Смирнов В.И., Суйковская Н.В., Торбин И.Д., Чунин Б.А. Справочник технолога-оптика: Справочник / Под общ. ред. С.М.Кузнецова и М.А.Окатова.— Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ие, 1983.—414 с.
3. Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories., Alzenau: eybold Optics GmbH catalogue, 2003.—87 PP.
4. Moss T. S. Optical properties of semiconductors // Phys. Stat. Sol. (b). — 1985. — V.131. — P.415.
5. Зинченко В.Ф. Научные основы прогнозирования и создания пленкообразующих материалов для интерференционной оптики // Оптический журнал.—2006.—73, №12.—С.72–77.
6. Зинченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.И., Тимухин С.В. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд) // Фіз. і хім. тверд. тіла.—2007.—8, №3.—С.441-450.
7. Марків В.Я., Белявіна Н.М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Конструкційні та функціональні матеріали (КФМ — 97): Тез. доп. / Др. Міжнар. конф. Львів.—1997. — С. 260-261.
8. Абильситов Г.А., Гонтарь В.Г., Горохов Ю.А., Колпаков А.А., Майоров В.С., Новицкий Л.А., Рукман Г.И., Сафонов А.Н., Сумерин В.В., Якунин В.П. Технологические лазеры. Справочник: В 2-х тт. Под общ. ред. Г.А. Абильситова. М.: Машиностроение, 1991.—436 с.
9. Свечников М.Б. Лучевая прочность диэлектрических покрытий в диапазоне длин волн 0.25... 1.06 мкм.—СПб.: ВНИЦ "ГОИ им. С.И. Вавилова", 1992.—214 с.
10. Корионов Б. Г., Сафонов В. В. Галогенидные системы.—М.: Металлургия, 1984.— 304 с.
11. Калинин В.Т., Макаров Д.В., Тихомирова Е.Л. и др. Исследование гирдофторидного синтеза фторидов некоторых редкоземельных элементов// Журнал прикладной химии.—2002.—25, Вып. 11.— С. 1796-1800.
12. Зинченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Кочерба Г.И., Єрьомін О.Г., Соболев В.П., Мозкова О.В., Марків В.Я., Білявіна Н.М. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // Фізика і хімія твердого тіла.—2001.—2, №3.—С.351–360.

13. *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах.–М.: Наука, 1976.–266 с.
14. *Портной К.И., Тимофеева Л.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справочник.– М.: Металлургия, 1986.–480 с.
15. *Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Соболь В.П., Мозкова О.В., Горштейн Б.А., Кочерба Г.І.* Інтерференційне покриття (варіанти) та матеріал для його виготовлення (варіанти) // Патент України на винахід, № 68929.–2006.
16. *Кочерба Г.І., Зінченко В.Ф., Мозкова О.В., Лихоліт М.І., Соболь В.П., Горштейн Б.А.* Матеріал для інтерференційних покриттів та інтерференційне просвітлювальне широкосмугове покриття (варіанти) / Патент України на винахід, № 83874.–2008.
17. *Конюхов С.* Україна космічна // Світогляд.– 2007, №5.– С.2-10.
18. *Кориунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д.В.* Фазовые равновесия в галогенидных системах: Справочник. — М.: Металлургия, 1979.–182 с.
19. *Кузнецов Б.А., Сафонов В.В.* Галогениды (Диаграммы плавкости). Справочник.–М.: Металлургия, 1991.–148 с.
20. *Бацанова Л.Р.* Фториды редкоземельных элементов // Усп. химии.–1971.–**40**, №6.– С.645-679.
21. *Кочерба Г.І., Зінченко В.Ф., Галькевич Є.П.* Застосування барію октафтородітріату як матеріалу для оптичних покриттів / Патент України на корисну модель, № 30805.–2008.