

УДК 546.05

Є.В. ТІМУХІН

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної академії наук України  
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

## СКЛАДНІ ФТОРИДИ ТА СУЛЬФІДИ МЕТАЛІВ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ОПТИКИ

**За матеріалами наукового повідомлення на засіданні Президії НАН України  
26 грудня 2012 року**

*На основі зарядово-розмірних параметрів іонів і з урахуванням іонності зв'язку запропоновано критерій основності неорганічних сполук у конденсованому стані. Встановлено загальні закономірності утворення складних (різнокатіонних та різноаніонних) неорганічних сполук – перспективних матеріалів для інтерференційної оптики. Показано, що параметр основності дозволяє прогнозувати напрямки обмінних реакцій, які є основою дії легувальних добавок до фторидних або сульфідних матеріалів у процесах зв'язування (деактивації) і повного усунення оксигеновмісних домішок. Вибрані добавки дають змогу значно підвищити оптичну прозорість і механічну міцність одержуваних оптичних покриттів.*

*Ключові слова: фториди, сульфідни, оксигеновмісні домішки, кислотність-основність, легувальні добавки, тонкошарові покриття, інтерференційна оптика.*

Оптичні тонкошарові покриття належать до числа функціональних покриттів і знаходять широке застосування в сучасному світі: у виробництві лінз окулярів, різноманітних приладів військового і рятувального спрямування (прилади нічного бачення, тепло- та ІЧ-візори), енергоощадних, лазерних і космічних технологіях та інших галузях техніки.

На сьогодні існує велика кількість хімічних і фізичних методів отримання тонкошарових покриттів, однак основним залишається метод термічного випаровування у вакуумі. Він має низку переваг (експресність, відносно низька вартість, простота технології тощо), але основним його недоліком є високий ступінь зносу елементів ви-

парної системи та зниження внаслідок цього якості одержуваного покриття [1].

Враховуючи необхідні властивості покриттів та методи їх отримання, до вихідних плівкоутворювальних матеріалів (ПУМ) висувають такі вимоги: певний рівень оптичних характеристик (ширина області прозорості матеріалу, показник заломлення та його дисперсія, коефіцієнти розсіювання й поглинання); високі механічні (міцність, адгезія до підкладки) та хімічні властивості (низька розчинність у воді, кліматична стійкість, стійкість до окиснення в умовах експлуатації, сумісність з іншими матеріалами); мала токсичність; низька вартість; доступність і деякі інші специфічні властивості, наприклад електропровідність.

Основні сполуки, що застосовують як ПУМ, — це бінарні оксиди, фториди й халь-

когеніди. Для цих сполук характерна загальна поведінка в умовах термічного випаровування у вакуумі: диспропорціонування з утворенням кисню, фтору і халькогену відповідно. Їм властива також взаємодія оксигеновмісних домішок з елементами випарної системи (човники з Мо, Та), що призводить до зниження оптичних та експлуатаційних параметрів покриттів. Тому основним напрямом у хімії оптичних ПУМ є створення матеріалів, позбавлених вищезазначених недоліків.

Для прогнозування властивостей і процесів взаємодії у твердофазних системах запропоновано використання кислотно-основних уявлень [2] (див. табл.).

За загальноприйнятими уявленнями, хімічна сполука є одночасно носієм основних і кислотних властивостей, при цьому кислотні властивості пов'язані з катіоном, а основні – з аніоном. Запропоновано розраховувати основність сполуки ( $O_{\text{сполуки}}$ ) за формулою, що враховує зарядово-розмірні характеристики іонів, які входять до складу сполуки, а також іонність (обчислену за рівнянням, запропонованим Полінгом) [2, 3]:

$$O_{\text{сполуки}} = I \cdot \frac{z_A \cdot r_K^2}{r_A^2 \cdot z_K},$$

де  $I$  – іонність зв'язку;  $z_A, z_K$  – заряди аніона, катіона;  $r_A, r_K$  – радіуси аніона, катіона.

Значення основності, оцінені за цим співвідношенням, добре узгоджуються із загальноприйнятими уявленнями. Так, основність зменшується при переході від оксидів до фторидів, сульфідів і, далі, хлоридів металів, а також від сполук лужних металів до сполук лужноземельних, рідкісноземельних і, далі,  $d$ - і  $p$ -металів.

Аналіз матеріалів свідчить, що сполуки, використовувані як ПУМ, мають проміжний рівень основності, тобто в цих сполуках найповніше збалансовано кислотно-основні властивості.

Збалансованість кислотно-основних характеристик впливає на більшість фізико-хімічних властивостей сполук. Найбільш збалансовані за основністю-кислотністю спо-

#### Оптичні та експлуатаційні характеристики запропонованих фторидних і сульфідних матеріалів

Матеріал	Показник заломлення	Розсіювання, %	Механічна міцність, обертів
<i>Фторидні матеріали з низьким показником заломлення</i>			
MgF <sub>2</sub> *	1,38	0,04	2 500
MgF <sub>2</sub> -ScF <sub>3</sub>	1,40	0,03	17 000
MgF <sub>2</sub> -LuF <sub>3</sub>	1,43	0,05	16 000
MgF <sub>2</sub> -(CeF <sub>3</sub> -EuF <sub>3</sub> )	1,46	0,03	18 000
<i>Сульфідні матеріали з високим показником заломлення</i>			
ZnS*	2,30	0,19	2 600
ZnS-Gd <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2,37	0,05	22 500
<i>Фторидні матеріали для середнього ІЧ-діапазону спектра</i>			
YF <sub>3</sub> *	1,49	0,110	3 000
PbHfF <sub>6</sub>	1,60	0,050	10 000
Ba <sub>2</sub> MgF <sub>6</sub>	1,48	0,064	18 000
BaMgF <sub>4</sub>	1,46	0,078	18 000

\* традиційні матеріали наведено для порівняння

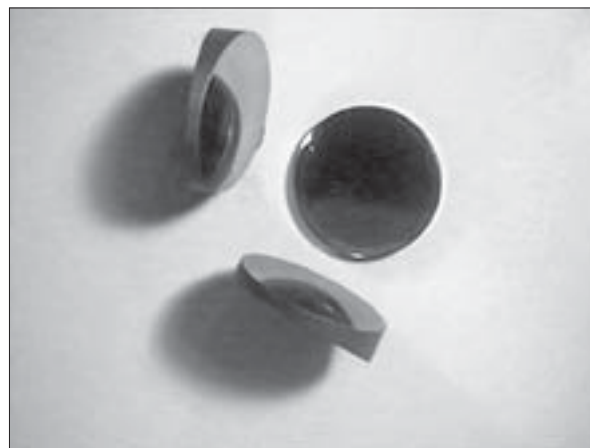


Рис. 1. Лінзи з германію з нанесеними на них сполуками PbHfF<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>MgF<sub>6</sub>, BaMgF<sub>4</sub>

луки мають низьку розчинність у воді, найвищі температури топлення і кипіння. Утворення ж складніших сполук (наприклад, криоліту Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) ще більше вирівнює кислотно-основні властивості порівняно з вихідними сполуками (фторидами натрію й

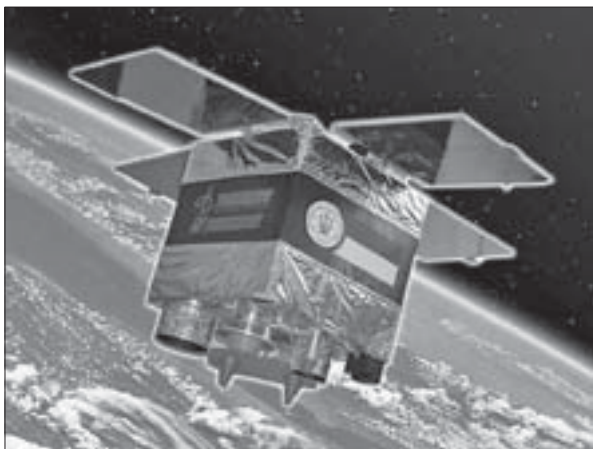


Рис. 2. Супутник «Січ-2»

алюмінію). В результаті цього розчинність кріоліту, одного з найважливіших фторидних ПУМ, різко знижується, що й уможливило його застосування. Такі особливості комплексних сполук відкривають нові шляхи до створення ПУМ, а саме до використання як ПУМ складних бінарних сполук.

Параметр основності можна застосовувати для прогнозування перебігу реакцій утворення складних сполук: чим вища різниця між основностями вихідних речовин, тим вища ймовірність утворення складної сполуки. Враховуючи обмежене число термодинамічних даних для складних сульфідів і фторидів, це є особливо важливим. Параметр основності стане в пригоді також для прогнозування реакцій подвійного іонного обміну, а саме: реакція відбувається в напрямку зменшення різниці основностей. Це добре узгоджується з термодинамічними даними для подібних реакцій обміну.

Концепція кислотності-основності знайшла практичне застосування у двох напрямках розроблення і створення ПУМ:

- а) видалення оксигеновмісних домішок із традиційних фторидних і сульфідних ПУМ;
- б) створення нових матеріалів на основі комплексних сполук.

Реалізовано зв'язування в менш активну форму оксигеновмісних домішок із фториду магнію і сульфиду цинку за допомогою фто-

ридів і сульфідів рідкісноземельних елементів, у тому числі лантанідів. Це дало можливість отримати покриття з рекордно високими експлуатаційними характеристиками (див. табл.) [4].

Запропоновано новий оптичний матеріал для середнього ІЧ-діапазону на основі комплексного фториду плюмбуму й гафнію, взаємодія в якому відбувається за двома механізмами:

а) зв'язування оксигеновмісної домішки, що міститься у фториді плюмбуму, в менш активну форму;

б) утворення складного фториду, що істотно знижує розчинність і реакційну здатність фториду плюмбуму.

Покриття з цього матеріалу за своїми характеристиками значно перевершують покриття з традиційного для середнього ІЧ-діапазону спектра матеріалу на основі фториду ітрію (табл., рис. 1) [5].

Розроблено новий оптичний матеріал для середнього ІЧ-діапазону на основі комплексного фториду барію-магнію (табл., рис. 1). Показано, що матеріал має меншу розчинність, а отже, нижчий вміст оксигеновмісних домішок унаслідок зменшення гідратації, гідролізу тощо. Покриття з такого матеріалу істотно перевершують покриття з традиційного ПУМ на основі фториду ітрію [6].

Деякі з розроблених матеріалів запроваджено на КП СПБ «Арсенал» Державного космічного агентства України під час виконання проектів, пов'язаних зі створенням оптичних приладів для об'єктів космічного базування (рис. 2). Їх застосування дало змогу значно підвищити роздільну здатність, надійність і тривалість експлуатації оптичної апаратури.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бубис І.Я., Вейденбах В.А., Духонел І.І. і др. Справочник технолога-оптика. — Л.: Машиностроение, 1983. — 414 с.
2. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Соболев В.П. і др. Оптимізація состава пленкообразующих материалов и свойств тонкопленочных покрытий интерференционной оптики на основе принципа основности-кислотности // Оптический журнал. — 2012. — Т. 79, № 7. — С. 75–83.

3. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А. и др. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах // Электрохимия. — 2012. — Т. 48, № 10. — С. 1100–1104.
4. Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Мозговая О.В., Горштейн Б.А. Влияние совместного легирования добавками фторидов  $\text{EuF}_3$  и  $\text{CeF}_3$  пленкообразующего материала фторида магния на оптические и эксплуатационные свойства покрытий // Перспективные материалы. — 2011. — № 6. — С. 65–69.
5. Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Мозговая О.В., Соболев В.П. Взаимодействие в системе  $\text{PbF}_2(\text{PbO})\text{-HfF}_4$  и ее оптические свойства // Укр. хім. журн. — 2012. — Т. 78, № 1. — С. 13–18.
6. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.О. та ін. Взаємодія в системі  $\text{BaF}_2\text{-MgF}_2$  та її оптичні властивості // Укр. хім. журн. — 2012. — Т. 78, № 2. — С. 101–105.

*Е.В. Тимухин*

Физико-химический институт им. А.В. Богатского  
Национальной академии наук Украины  
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

СЛОЖНЫЕ ФТОРИДЫ  
И СУЛЬФИДЫ МЕТАЛЛОВ  
КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
ДЛЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ОПТИКИ

На основе зарядово-размерных параметров ионов и с учетом ионности связи предложен критерий основности неорганических соединений в конденсированном состоянии. Установлены общие закономерности образования сложных (разнокатионных и разноанионных) неорганических соединений — перспективных материалов для интерференционной оптики. Показано, что параметр основности позволяет прогнозировать направление обменных реакций, которые явля-

ются основой действия легирующих добавок к фторидным или сульфидным материалам в процессах связывания (деактивации) и полного устранения кислородсодержащих примесей. Избранные добавки позволяют значительно повысить оптическую прозрачность и механическую прочность получаемых оптических покрытий.

*Ключевые слова:* фториды, сульфиды, кислородсодержащие примеси, кислотность-основность, легирующие добавки, тонкослойные покрытия, интерференционная оптика.

*Ie.V. Timukhin*

Bogatsky Physicochemical Institute  
of National Academy of Sciences of Ukraine  
86 Lustdorfska Doroga, Odesa, 65080, Ukraine

COMPLEX FLUORIDES  
AND SULFIDES AS NOVEL MATERIALS  
FOR INTERFERENCE OPTICS

On the basis of the charge-size parameters of ions and basing on ionicity of bonds, a new criterion of basicity of inorganic compounds in the condensed state is proposed. The general regularities of the formation of complex (with mixed cation or anion) inorganic compounds — novel materials for interference optics are established. It is shown that this parameter makes possible to anticipate the direction of the exchange reactions, which are the basis of action of the alloying additives to fluoride and sulfide materials of the binding process (deactivation) and complete elimination of oxygen-containing impurities. Selected additives can significantly improve the optical transparency and mechanical durability of obtained optical coatings.

*Keywords:* fluorides, sulfides, oxygen-containing impurities, acidity-basicity, alloying additives, thin-film coatings, interference optics.



Єгор ТИМУХІН

*Кандидат хімічних наук, науковий співробітник  
Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України.*

---

У 2004 р. закінчив з відзнакою хімічний факультет Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова і вступив до аспірантури Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України. У 2008 р. захистив кандидатську дисертацію на тему «Сполуки й композиції фторидів і оксидів Eu(III,II) і Mg, Al, Pb, Sc, Hf: взаємодія й оптичні властивості» (науковий керівник — доктор хімічних наук, професор В.Ф. Зінченко).

Є співавтором 30 наукових праць та 10 патентів України.

Лауреат Премії Верховної Ради України найталановитішим молодим ученим у галузі фундаментальних і прикладних досліджень та науково-технічних розробок за 2012 р. (разом з кандидатом хімічних наук С.О. Павлінчук та Г.В. Нечипоренко).

Коло наукових інтересів — фториди металів, неорганічні сполуки рідкісноземельних елементів, тонкошарові інтерференційні покриття, високотемпературні сольові розтопи.

---