

УДК 539.213.1 : 546.289.2-41

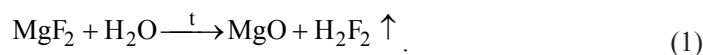
**В. Ф. Зинченко¹, Е. В. Тимухин¹, О. Г. Еремин¹, Н. А. Чивирева¹,
В. Э. Чигринов², О. В. Мозговая², Г. И. Кочерба³**¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
отдел химии функциональных неорганических материалов,
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Казенное предприятие специального приборостроения „Арсенал”,
8, ул. Московская,
г. Киев, 02010, Украина, e-mail: borisgor@i.com.ua³СНПП ”Новые материалы и технологии, 86 Люстдорфская дорога,
г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: nmt@paco.net

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА MgF_2 НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Изучены состав и свойства пленкообразующего материала MgF_2 , содержащего оксидные примеси. Материал проявляет низкий уровень технологичности в процессе термического испарения в вакууме и эксплуатационных параметров получаемых покрытий. Термообработка с применением в качестве фторирующего агента $(NH_4)_2SbF_5$ приводит к удалению нежелательных примесей и существенному улучшению качества материала.

Ключевые слова: пленкообразующий материал, фторид магния, легирование, покрытие

Пленкообразующие материалы (ПОМ), или, иначе, материалы для интерференционных покрытий – это компактные объекты (таблетки, драже, кулочки), пригодные для получения из них тонкослойных покрытий путем их термического испарения (лазерной абляции) в вакууме, магнетронного напыления либо каким-либо иным способом на подготовленную подложку (оптический элемент) [1]. Фторид магния, MgF_2 , является одним из важнейших ПОМ с низким показателем преломления в широкой – от вакуумного УФ- до среднего ИК-диапазона – области спектра [2]. К настоящему времени разработано несколько способов получения ПОМ MgF_2 . Исходным сырьем для этого служат, как правило, оксидные соединения: MgO , $[Mg(OH)]_2CO_3$ (наиболее распространенное вещество), а также соединения, являющиеся побочными продуктами титаномагниевого производства ($MgCl_2$) либо производства калийных удобрений ($MgSO_4$, $MgCl_2$). Вначале производится их фторирование различными реагентами (H_2F_2 , NH_4F , NH_4HF_2), а затем – плавка в инертной, восстановительной либо фторирующей средах. Поскольку реакция фторирования носит гетерогенный характер, часть исходных реагентов остается не затронутой в процессе фторирования. При высокотемпературной обработке все кислородсодержащие соединения, в основном, превращаются в MgO . Определенная часть MgO также образуется в результате высокотемпературного гидролиза MgF_2 остаточными парами воды по схеме:

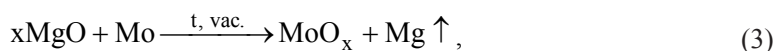


Остаточный хлорид магния (после синтеза MgF_2) образует с MgO весьма прочный, малорастворимый и малолетучий продукт типа магнезиального цемента [3]:



основным компонентом, которого является оксохлорид состава Mg_2OCl_2 [4].

Примесь MgO либо содержащие его соединения резко ухудшают технологические свойства ПОМ MgF_2 и получаемых из него покрытий из-за взаимодействия его с материалом испарителя (при резистивном способе [1] термического испарения) [5]:



с образованием летучих продуктов, которые осаждаются на подложке наряду с MgF_2 . Ранее [6,7] нами предприняты попытки ослабления влияния кислородсодержащих примесей на свойства ПОМ MgF_2 путем введения легирующих добавок (главным образом, фторидов лантанидов и скандия), позволяющих перевести ионы O^{2-} из MgO в менее активную (по отношению к материалу испарителя) форму.

В то же время, желательно разработать способ обработки, позволяющий провести полное удаление кислородсодержащих примесей из ПОМ MgF_2 .

Экспериментальная часть

В последнее время на международном рынке появился ПОМ MgF_2 производства КНР (предоставлен фирмой СНПП „Новые материалы и технологии”, в дальнейшем – НМТ). По внешнему виду материал предоставляет собой прозрачные сферы (гранулы) диаметром 1–3 мм.

Проведенный рентгеновский фазовый анализ (установка ДРОН-2, CuK_α -излучения) материала не дал однозначного ответа о фазовом составе материала. Кроме основного вещества MgF_2 , обнаружена примесь x -фазы неустановленной структуры. Наличие отдельной фазы MgO не установлено.

Испытание ПОМ MgF_2 путем термического испарения на вакуумной установке ВУ-1А и определение параметров полученного из него покрытия (методика детально описана ранее в [6]) показало однозначно неудовлетворительное качество как материала, так и полученного из него покрытия (табл.).

Так, материал испарялся неравномерно, при больших, чем обычно токах испарителя; при этом наблюдалось разбрызгивание, из-за чего получить покрытие достаточной большой толщины не удалось (толщина составляла всего 330 нм). Более того, покрытие обладало крайне низкой механической прочностью (табл.).

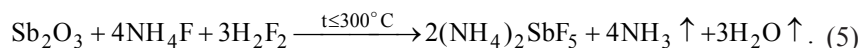
Запись электронных спектров диффузного отражения (ДО) порошков проводили на спектрофотометре Lambda – 9 Perkin-Elmer (США) по методике, описанной ранее в работе [7].

ИК – спектры пропускания порошков ПОМ MgF_2 производства КНР и $NaCl$, запрессованных в матрицу CsI высокой чистоты, предварительно прогретого при $180^\circ C$, записывали на Фурье – спектрофотометре Frontier Perkin-Elmer (США) в

диапазоне волновых чисел ($\tilde{\nu}$) 4000–200 см⁻¹. Альтернативным способом являлась запись спектров образцов ПОМ MgF₂ производства КНР и ПОМ MgF₂ производства НМТ в матрице KBr (до 400 см⁻¹) на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S (Япония). В последнем случае проводилось нормирование ИК – спектров с целью устранения влияния рассеяния.

Химический анализ образцов ПОМ MgF₂ проводили на содержание как общего Mg, так и компонентов, растворимых в сульфате аммония. Определение содержания Mg в ПОМ MgF₂ проводилось комплексонометрически после жесткого вскрытия образца серной кислотой с упариванием до полного удаления ее паров [8]. Для определения содержания форм, растворимых в (NH₄)₂SO₄, т.е. высокоосновных кислородсодержащих примесей (MgO, [Mg(OH)]₂CO₃ и др.) навески в 50 мг свежерастертого до порошкообразного состояния ПОМ MgF₂ вносили в конические колбы на 50 мл, прибавляли по 40 мл 5%-ного (NH₄)₂SO₄, накрывали воронками и нагревали при 60-80°C в течение 1 часа. Пробы фильтровали (двойной фильтр „синяя лента”), фильтрат и промывные воды собирали в мерные колбы на 100 мл и доводили водой до метки. Содержание Mg в вытяжках устанавливали спектрофотометрическим методом с реагентом кислотным хромтемносиним.

В настоящей работе нами разработан и применен реактив (NH₄)₂SbF₅, с помощью которого удастся перевести кислородсодержащие примеси в летучие формы с их последующим удалением из ПОМ MgF₂. Реактив (NH₄)₂SbF₅ синтезирован по схеме:



Предварительно Sb₂O₃ обрабатывался азотной кислотой для удаления малолетучих оксидов висмута и других металлов с последующей декантацией и сушкой. Затем тонкоразмолотый порошок ПОМ MgF₂ в количестве 20,00 г смешивался с фторирующим реактивом (5,00 г), прессовался в виде таблетки и прокаливался в инертной (He) среде при постепенном повышении температуры до 650 °C в течение 5 часов. Вторая стадия термообработки проводилась в течение 1 часа при 1000 °C в условиях умеренного вакуума (форвакуум).

Результаты и их обсуждение

На спектрах диффузного отражения (в работе не приведены) в УФ-диапазоне (в области 300-400 нм) проявляется слабо структурированная полоса весьма низкой интенсивности, очевидно, обусловленная наличием дефектов структуры либо примесями. Аналогичная картина наблюдается в ближнем ИК-диапазоне, в области 2200-2500 нм; это, видимо, является отражением наличия сорбционной либо кристаллизационной воды (обертонны валентных колебаний групп O–H в структуре (H₂O)_n).

Последнее подтверждается общим ИК-спектром пропускания ПОМ MgF₂ производства КНР (рис. 1, кривая 1 и рис. 2, кривая 1): на нем четко видны широкие полосы валентных и деформационных колебаний O–H в (H₂O)_n с минимумами при 3468 и 1617 см⁻¹, соответственно. Следует отметить, что некоторые различия в форме кривых на рис. 1 и 2 практически не отражаются на положении полос поглощения. Полоса валентных колебаний связей Si–O в области 1050-1100 см⁻¹, сопутствующая практически всем образцам, обрабатываемым в стеклянной либо

фарфоровой посуде (а также в реакторах из кварцевого стекла), имеет место и в данном случае.

Спектральная область 700-450 см⁻¹ занята полосой решеточных колебаний MgF₂, положение которых удовлетворительно согласуется с литературными данными [9] и данными, полученными нами для других образцов ПОМ MgF₂, в частности, производства НМТ [10]. Некоторое искажение спектра (плечо) в области 1000-700 см⁻¹ наводит на мысль о возможности наличия кислородсодержащих примесей (MgO) в исследуемом образце.

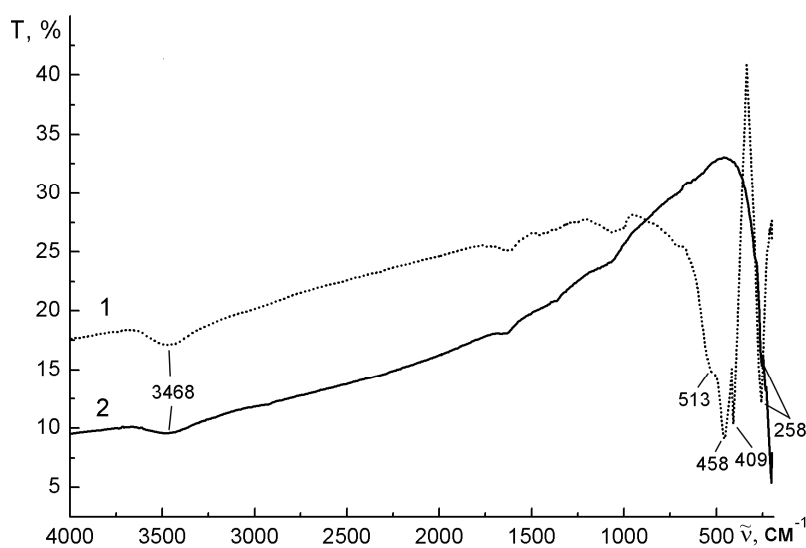


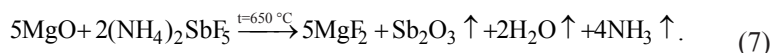
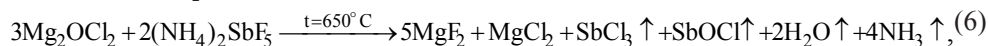
Рис. 1 – ИК-спектры пропускания ПОМ MgF₂ производства КНР (1) и NaCl (2)

Сравнение ИК – спектров образцов ПОМ MgF₂ производства КНР и НМТ на первый взгляд, обнаруживает заметно меньшее искажение спектральных кривых, а значит, меньшее количество воды, СО₃ – групп и MgO для первого из них (рис. 2).

В то же время, проявление в дальнем ИК – диапазоне спектра (400-250 см⁻¹) четко выраженных полос наводит на мысль о возможности наличия в образце ПОМ MgF₂ производства КНР значительных количеств оксохлоридных группировок (Mg₂OCl₂). Дополнительным подтверждением является практически полное совпадение положения наиболее удаленных в ИК – диапазоне полос ПОМ MgF₂ и NaCl – 257,9 и 256,6 см⁻¹ соответственно (рис. 1).

Масса образца после легирования и прокаливания составляла 20,42 г, т.е. возросла по сравнению с исходным ПОМ MgF₂ на 0,42 г. Этому эффекту может быть дано следующее истолкование.

При высокотемпературной обработке смеси происходит взаимодействие содержащихся в MgF₂ примесей по возможным схемам:



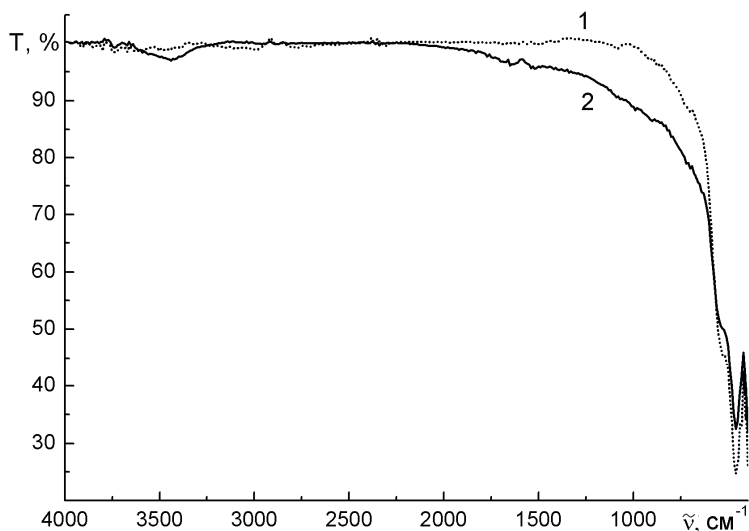


Рис. 2 – ИК-спектры пропускания ПОМ MgF₂ производства КНР (1) и НМТ (2)

Термодинамическая оценка указывает на возможность протекания обеих реакций. Однако, реакция, описываемая уравнением (6), почти не приводит, согласно несложным расчетам, к изменению массы образца. В то же время в ходе реакции по схеме (7) должно происходить возрастание массы образца за счет замены O²⁻ на 2F⁻ в ПОМ MgF₂. Действительно, экспериментально установлен факт увеличения массы образца ПОМ MgF₂ в ходе первой стадии термообработки фторирующим реактивом (с 20,00 до 20,42 г.). Изменению массы 0,42 г соответствует, как несложно рассчитать, содержание 3,85% масс. MgO в ПОМ MgF₂.

Вторая (высокотемпературная) стадия термообработки, напротив, приводит к потере массы образца (до 19,60 г, т.е. всего на 0,82 г). С учетом соотношения летучести компонентов, этот эффект может быть обусловлен лишь испарением MgCl₂, поскольку при 1000°C его летучесть весьма велика, особенно в вакууме. Несложным расчетом можно с использованием схемы (6) оценить исходное содержание Mg₂OCl₂ в ПОМ MgF₂ на уровне 17,5 % масс. Иными словами, содержание оксидных и оксохлоридных примесей составляет 21,35 %.

Химический анализ на содержание общего магния дал значение 37,86±0,18% масс. (n=5; P=0,95; S_r=0,004), что заметно ниже по сравнению с теоретически рассчитанным значением для MgF₂, (39,01% масс). Учитывая, что теоретически рассчитанное содержание Mg в MgO (основной примеси к MgF₂) значительно выше (60,3% масс.), это может служить свидетельством того, что вышеуказанная примесь содержится в форме соединения Mg₂OCl₂. Действительно, теоретически рассчитанное содержание Mg в оксохлориде магния составляет 35,87% масс. Указанное выше содержание Mg в ПОМ MgF₂, как несложно показать, получается при содержании ~18,31% масс. Mg₂OCl₂ в исходном ПОМ MgF₂, что согласуется с приведенной выше оценкой по убыли массы. Содержание Mg, извлекаемого (NH₄)₂SO₄, в пробе установлено на уровне 0,68% масс. С применением фторид-селективного электрода установлено содержание фторид-ионов, извлекаемых с помощью (NH₄)₂SO₄ на уровне (0,12±0,02) % масс., или

0,20% масс. MgF_2 . Отсюда содержание Mg, входящего в кислородсодержащие примеси, извлекаемые сульфатом аммония, составляет 0,62% масс., или 1,66 % масс. в пересчете на Mg_2OCl_2 . Таким образом, сульфатом аммония, вероятнее всего, извлекается незначительная часть (~1/60) всех кислородсодержащих примесей. Судя по слабому извлечению с помощью $(NH_4)_2SO_4$, оксид магния, скорее всего, входит в его состав в форме твердого раствора на основе системы $MgF_2 - Mg_2OCl_2$. При этом ионы Cl^- по реакции с $AgNO_3$ в вытяжке обнаружены не были (возможно, из-за незначительной их концентрации – на уровне предела обнаружения), что, возможно, связано с прочностью и низкой растворимостью Mg_2OCl_2 .

Испытания ПОМ MgF_2 производства КНР после фторирования и термообработки (образец №2) путем термического испарения в вакууме показали существенное улучшение технологических свойств материала: он испаряется при более низких токах нагрева, характерных для стандартных материалов, причем процесс испарения происходит спокойно, без разбрызгивания (табл.). Это положительно сказывается на эксплуатационных параметрах получаемого из него покрытия, которое приобретает удовлетворительную механическую прочность (группы 0), превышающую таковую даже для “стандартного” материала (ПОМ MgF_2 производства НМТ), составляющую 2000-2500 об. (группа 1-0).

Таблица

Результаты испытаний исходного и легированного MgF_2

№ образца	ПОМ MgF_2	Температура подложки, °С	Показатель преломления ($\lambda=500nm$)	Адгезия (чистка салфеткой со спиртом)	Механическая прочность*, об./группа	Сила тока, технологичность испарения
1	Исходный образец (производство КНР)	250	1,38	выдерживает	1000/<3	I>100А, при испарении разбрызгивается
2	Легированный образец (№ 1 после фторирования и термообработки)	250	1,38	выдерживает	3500/0	I=100А, испарение спокойное

*Согласно ОСТ3-1901-85 механическую прочность оценивали по числу оборотов на истирание, которое выдерживает покрытие при испытании на приборе СМ-55.

Таким образом, фторирование ПОМ MgF_2 и удаление кислородсодержащих примесей (MgO и Mg_2OCl_2) приводит к значительному улучшению характеристик материала с приближением их к таковым для стандартных образцов.

Литература

1. *Справочник технолога-оптика* / И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах и др. Под общ. ред. С.М.Кузнецова и М.А.Окатова. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ие, 1983.
2. *Технологические лазеры. Справочник.* / Г.А. Абилюситов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др. // Под общ. ред. Г.А. Абилюситова.– М: Машиностроение, 2, 1991.
3. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии.– М: Изд-во Химия, 2, 1967.–400 с.
4. *Mediaas H., Vindstad J.E., Østvold T.* Solubility of MgO in mixed Chloride-Fluoride melts containing MgCl₂ // Acta Chemica Scandinavica.– 1997. –V.51. – P.504-514.
5. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Тімухін Є.В., Кривда М.Ю.* Особливості взаємодії MgO з сульфогторидами лантанідів // Фіз. хім. твердого тіла. – 2011. –Т.12, №4. – С.974-979.
6. *Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Кочерба Г.І., Єрьомін О.Г., Соболь В.П., Мозкова О.В., Маркіє В.Я., Білявіна Н.М.* Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // Фізика і хімія твердого тіла.–2001.–Т.2, №3.–С.351–360.
7. *Малинка Е.В., Зінченко В.Ф., Садовская Л.В., Стоянова И.В.* Использование спектров диффузного отражения для идентификации сложных оксидов лантанидов и р-, d-металлов // Наукові праці. -ОНАХТ. -2003.-вип. 25.-С.197-200.
8. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия магния.– М: Наука, 1973.–254 с.
9. *Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С.* Колебательные спектры неорганических соединений.– Новосибирск: Наука, 1981.– 145 с.
10. *Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В., Тарасенко С.О., Мозкова О.В., Горштейн Б.А., Вітюкова К.О.* Взаємодія в системі ВаF₂ – MgF₂ та її оптичні властивості // Укр. хім. журнал. – 2012. –Т.78, №2. – С.101-105.

Стаття надійшла до редакції 24.01.13

**В. Ф. Зінченко¹, Є. В. Тімухін¹, О. Г. Єрьомін¹, Н. О. Чівірева¹,
В. Е. Чигринов², О. В. Мозкова², Г. І. Кочерба³**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86 Люстдорфська дорога,
м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Казенне підприємство спеціального приладобудування „Арсенал”,
8, вул. Московська,

Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@i.com.ua

³СНВП ”Нові матеріали і технології”,

86 Люстдорфська дорога,

Одеса, 65080, Україна, e-mail: nmt@paco.net

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧОГО МАТЕРІАЛУ MgF₂ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ

Резюме

Вивчено склад й властивості плівкоутворюючого матеріалу MgF₂, що містить оксидні домішки. Матеріал виявляє низький рівень технологічності у процесі термічного випаровування у вакуумі й експлуатаційних параметрів одержуваних покриттів. Термообробка із застосуванням у якості фторуєчого агенту (NH₄)₂SbF₅ призводить до видалення небажаних домішок і істотного поліпшення якості матеріалу.

Ключові слова: плівкоутворюючий матеріал, фторид магнію, легування, покриття

**V. F. Zinchenko¹, Ie. V. Timukhin¹, O. G. Eremin¹, N. A. Chivireva¹,
V. E. Chygrynov², O. V. Mozkova², G. I. Kocherba³**

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vzinchenko@ukr.net

²State Enterprise for Special Instrumental Making "Arsenal",
8, Moscovska Str., 02010, Kyiv, Ukraine,
borisgor@i.com.ua

³JV"New Materials and Technologies", 86 Lustdorfska Doroga Str.,
65080, Odesa, Ukraine, e-mail: nmt@paco.net;

INFLUENCE OF THE ALLOYING OF FILM-FORMING MATERIAL MgF_2 ON OPERATIONAL PROPERTIES OF COATINGS

Summary

The structure and properties of film-forming material MgF_2 containing oxide impurity are studied. Material shows a low level of adaptability to manufacture in the course of the thermal evaporation in vacuum and operational parameters of received coatings. Heat treatment with application as the fluorinating agent $(NH_4)_2SbF_5$ results in removal of undesirable impurity and substantial improvement of the quality of material.

Keywords: a film-forming material, magnesium fluoride, alloying, coating