

Влияние совместного легирования добавками CeF_3 и EuF_3 пленкообразующего материала фторида магния на оптические и эксплуатационные свойства покрытий

Е. В. Тимухин, В. Ф. Зинченко, О. В. Мозговая, Б. А. Горштейн

Рентгеновским фазовым анализом (РФА) и ИК-спектроскопией установлен факт удаления кислородсодержащих примесей (MgO) в пленкообразующем материале (ПОМ), фториде магния — под действием добавок на основе системы $\text{CeF}_3 - \text{EuF}_3$. Тонкопленочные покрытия, полученные термическим испарением MgF_2 , легированного добавками $\text{CeF}_3 - \text{EuF}_3$, обладают повышенной механической прочностью при незначительном изменении показателя преломления и коэффициента рассеяния по сравнению со стандартным образцом MgF_2 .

Ключевые слова: пленкообразующие материалы, фторид магния, легирующая добавка, фториды лантанидов, тонкопленочные покрытия.

The fact of removal of oxygen-containing impurities (MgO) in the magnesium fluoride film-forming material under the influence of additives on the basis of $\text{CeF}_3 - \text{EuF}_3$ system was established by XRD analysis and IR spectroscopy. Thin-film coatings obtained by thermal evaporation of MgF_2 , doped with $\text{CeF}_3 - \text{EuF}_3$ additives, reveal high mechanical durability and refractive index and scattering coefficient slightly changed compared with the standard specimen of MgF_2 .

Keywords: film-forming materials, magnesium fluoride, alloying additives, lanthanide fluorides, thin-film coatings.

Введение

Формирование интерференционных покрытий в процессе производства оптических фильтров и зеркал осуществляют различными физическими (physical vapour deposition — PVD) или химическими (chemical vapour deposition — CVD) методами [1 – 6]. Однако, основным и самым распространенным способом остается термическое испарение в вакууме как вариант PVD-метода [1 – 3]. В качестве исходных ПОМ, обладающих низкими показателями преломления и невысокими коэффициентами рассеяния, чаще всего применяют фториды некоторых металлов, основной из которых — фторид магния (MgF_2) [3]. Условия испарения (рабочая температура свыше 1200°C , остаточное давление $3 \cdot 10^{-3}$ Па) способствуют частичному разложению фторидов, что приводит к образованию нестехиометрического по составу

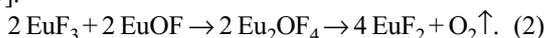
покрытия, с недостаточно высокими оптическими и эксплуатационными характеристиками. Кроме того, фторид магния в той или иной степени содержит оксидную примесь (чаще всего в виде оксида магния, MgO). В процессе испарения эта примесь взаимодействует с материалами испарителя (Ta , Mo), создавая дефекты в покрытии, увеличивая тем самым коэффициент рассеяния и ухудшая его механическую прочность. Проблема диспропорционирования фторидов решается нанесением покрытия во фторирующей атмосфере (CF_4 , F_2) [4], однако такое решение требует существенной модификации испарительной установки.

Альтернативное решение — применение легирующих добавок фторидов лантанидов (LnF_3). Они могут самостоятельно использоваться в качестве ПОМ, причем, свойства полученных на их основе покрытий варьируют в широком интервале [3, 5, 6].

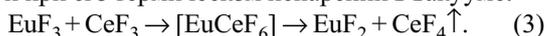
Ранее [5] установлено положительное влияние легирующих добавок LnF_3 на оптические и эксплуатационные свойства покрытий на основе MgF_2 . Основной механизм легирования заключается в обменной реакции [5, 7]:



Однако, наличие оксофторидов, особенно при использовании EuF_3 в качестве легирующей добавки, может отрицательно сказаться на технологичности процесса испарения, что связано с возможностью протекания процесса частичного восстановления в условиях глубокого вакуума и высоких температур [8, 9]:



Ранее установлен факт существенного улучшения оптических и эксплуатационных свойств покрытий, полученных испарением системы на основе $\text{CeF}_3 - \text{EuF}_3$ [7], по сравнению с системами из индивидуальных фторидов. Это объясняется окислительно-восстановительным взаимодействием в данной системе как в процессе получения ПОМ, так и при его термическом испарении в вакууме:



Показана также возможность фторирования MgO под действием системы $\text{CeF}_3 - \text{EuF}_3$ в частности [10].

Цель работы — улучшить оптические и эксплуатационные характеристики тонкопленочных покрытий на основе MgF_2 путем устранения кислородсодержащих примесей с помощью легирующей добавки $\text{CeF}_3 - \text{EuF}_3$.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов легирующей добавки взяты фториды CeF_3 и EuF_3 производства СНВП “Новые материалы и технологии” (г. Одесса, Украина), которые по данным РФА и химического анализа содержали фазы только основных веществ. Также для изучения легирующего действия в качестве исходного фторида магния взят образец производства завода “Красный химик” (г. Санкт-Петербург, РФ), соответствующий ТУ ВЗ-610-84, который, согласно данным РФА и ИК-спектроскопии (рис. 1), содержал значительное количество кислородсодержащих примесей (MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MgF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и, в меньшей степени, $[\text{MgOH}]_2\text{CO}_3$). Содержание MgO в прокаленном образце MgF_2 оценено на уровне не ниже 10 масс. %. Следует отметить, что покрытия из данного материала получить не удастся, следовательно, образец невозможно использовать в качестве исходного ПОМ без предварительной обработки.

Исходя из содержания MgO , рассчитаны составы композиций, состоящих из исходного MgF_2 и леги-

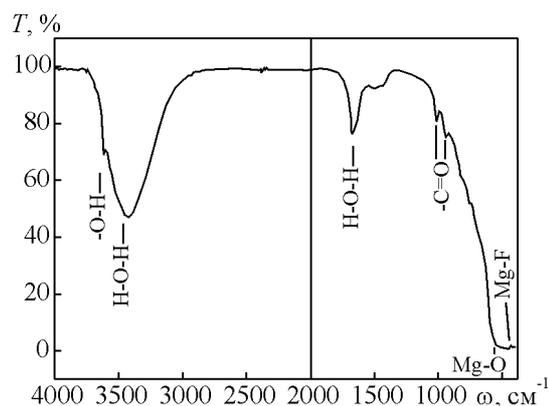
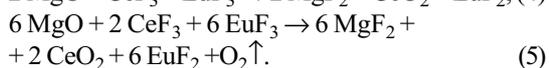
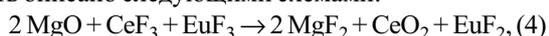


Рис. 1. ИК-спектры в режиме пропускания T исходного фторида магния.

рующих добавок $\text{CeF}_3 - \text{EuF}_3$, молярное соотношение компонентов которых составляло 1:1 и 1:3, а содержание легирующей добавки — 21 и 38 масс. %, соответственно. Фторирование примеси MgO в указанных композициях предположительно может быть описано следующими схемами:



С целью экспериментальной проверки механизма легирования образцы смешивали, перетирали в агатовой ступке, прессовали в таблетки диаметром 20 мм и высотой 10 – 15 мм и спекали в среде инертного газа (He) на протяжении 5 ч при температуре 900°C.

Фазовый состав продуктов идентифицировали методом РФА на автоматизированном рентгеновском аппарате ДРОН-3УМ. Дифракционные спектры получали в непрерывном режиме съемки с применением $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения.

ИК-спектры в режиме пропускания T снимали на спектрофотометре FTIR-8400S (Shimadzu) с использованием образцов исследуемых материалов, запрессованных в матрицу KBr высокой чистоты.

Тонкопленочные покрытия соединений фторидов наносили на нагретые до 200°C подложки из оптического стекла К8 методом термического испарения спеченных таблеток композитов в вакуумной установке ВУ-1А при остаточном вакууме $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Испарение таблеток проводили резистивным путем из молибденовых лодочек-нагревателей (ток нагрева до 120 А) со скоростью нанесения 25 – 30 нм/мин. Оптическая толщина покрытий nd , где n — показатель преломления, d — физическая толщина, составляла 1,2 мкм. Для определения показателя преломления покрытия из фторидов наносили на клинообразную (угол клина $\approx 12^\circ$) пластину из тяжелого стекла марки

ТФ5 с показателем преломления $n = 1,73 - 1,75$. Определение n покрытия проводили на микро-спектрофотометре МСФУ путем измерения коэффициента отражения (R) от клинообразной пластины, измеряя экстремальные значения R на интерференционной картине. Формула для расчета показателя преломления слоя имеет вид:

$$n_c = \sqrt{n_b n_{\text{п}} \frac{1 + \sqrt{R_{\text{min}}}}{1 - \sqrt{R_{\text{min}}}}}, \quad (6)$$

где n_c , n_b , $n_{\text{п}}$ — показатели преломления, соответственно, слоя, среды (воздух) и материала подложки, R_{min} — величина отражения в точке минимума (при $n_c < n_{\text{п}}$, что имеет место для фторидного покрытия).

Коэффициент рассеяния измеряли для покрытия, нанесенного на подложку из кварцевого оптического стекла, которое было подвергнуто глубокому шлифованию и полированию. Измерения проводили на лазерном стенде с применением He – Ne-лазера ($\lambda = 682$ нм) путем определения относительного диффузного отражения от подложки в сфере, покрытой MgO.

Эксплуатационные свойства покрытий, а именно, адгезию к подложке, механическую прочность, термическую и климатическую стойкость определяли по стандартным методикам. Адгезию к подложке — качественным путем, оценивая визуально состояние покрытия после его нанесения и последующего протирания его салфеткой со спиртом. Механическую прочность покрытий — на устройстве СМ-55 методом истирания покрытия резиновым стержнем, обернутым батистовой тканью, по количеству оборотов до разрушения покрытия (до появления кольцеобразной царапины). Климатическую стойкость покрытий — в климатической камере при относительной влажности 98 % и температуре 40°C. Термическую стойкость оценивали как способность выдерживать термоудар в диапазоне перепада температур $\pm 60^\circ\text{C}$ за время выдержки 3 – 5 минут путем качественной оценки состояния покрытия.

Результаты и обсуждение

Термическая обработка исходного MgF_2 существенно не повлияла на его фазовый состав (табл. 1), в образцах же системы $MgF_2 - CeF_3 - EuF_3$ наблюдается переход кислородсодержащей фазы примеси MgO в фазу оксофторида европия (III) (Eu_2OF_4), подтверждая тем самым схему взаимодействия, предложенную в работе [8]:

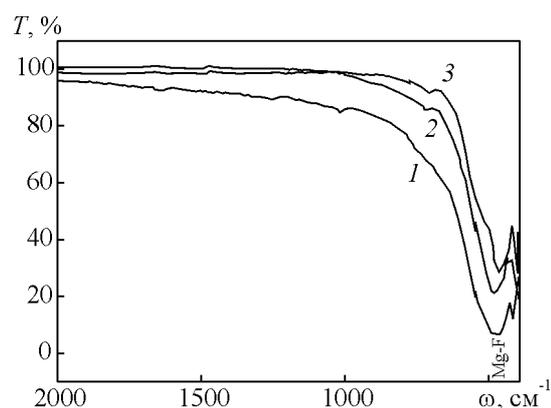
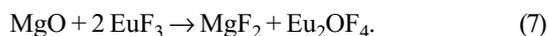


Рис. 2. ИК-спектры в режиме пропускания T образцов, прошедших термообработку в инертной атмосфере (He) при 900°C : 1 — образец 1; 2 — образец 2; 3 — образец 3 (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав системы $MgF_2 - CeF_3 - EuF_3$ после спекания при 900°C , He, 5 ч

Образец	Содержание $CeF_3 - EuF_3$ в композите, масс. %	Фазовый состав после термообработки
1	0	MgF_2 , MgO
2	21 (1:1)	MgF_2 , Eu_2OF_4 , CeF_3
3	38 (1:3)	MgF_2 , Eu_2OF_4 , EuF_3 , CeF_3

Подтверждением существенного уменьшения содержания (вплоть до полного исчезновения) MgO в образцах ПОМ после термообработки компонентов служат ИК-спектры пропускания, на которых наблюдается bathochromное смещение края поглощения (рис. 2). Это, несомненно, связано с уменьшением интенсивности колебаний за счет замены связей $Mg - O$ на связи $Mg - F$ меньшей жесткости. При этом практически полностью исчезают полосы колебаний $HO-$ и CO_3- групп как в образце ПОМ MgF_2 , так и в композитах с легирующими добавками, что указывает на их термическое разложение. Кроме того, легирование способствует повышению прозрачности образцов в ИК-диапазоне.

При исследовании оптических и эксплуатационных свойств покрытий, полученных в результате термического испарения в вакууме легированных образцов ПОМ, прошедших предварительную термообработку (рис. 3, рис. 4, табл. 2) установлено увеличение показателя преломления по сравнению со стандартным материалом MgF_2 (производства СНПП “Новые материалы и технологии”, г. Одесса, Украина). Как следует из сопоставления спектральных зависимостей $R = f(\lambda)$, образец 3 с большим содержанием легирующей добавки ($CeF_3 - EuF_3$, 1:3), видимо, обладает большим показателем преломления

Оптические и эксплуатационные свойства покрытий на основе системы $MgF_2 - CeF_3 - EuF_3$

№ образца (исх.)	Толщина оптическая, нм	Толщина физическая, нм	Показатель преломления $n_{\lambda=500, \text{нм}}$	Оптическая неоднородность, %	Коэффициент рассеяния σ , %	Механическая прочность H_m , оборотов
2	1748	1209	1,46	1,36	0,03 – 0,04	18 000
3	1834	1206	1,52	4,50	0,05 – 0,07	17 000
4*	стандартная	стандартная	1,38	стандартная	0,04 – 0,06	2 500

* — стандартный MgF_2

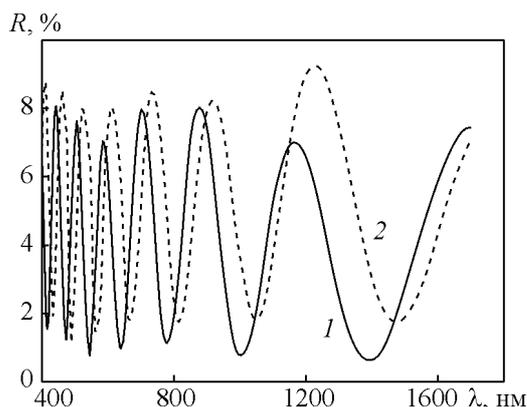


Рис. 3. Спектральная характеристика коэффициента отражения R от клиновидной пластины из стекла ТФ-5 со слоем покрытий, нанесенных из образцов: 1 — образец 2; 2 — образец 3 (табл. 1).

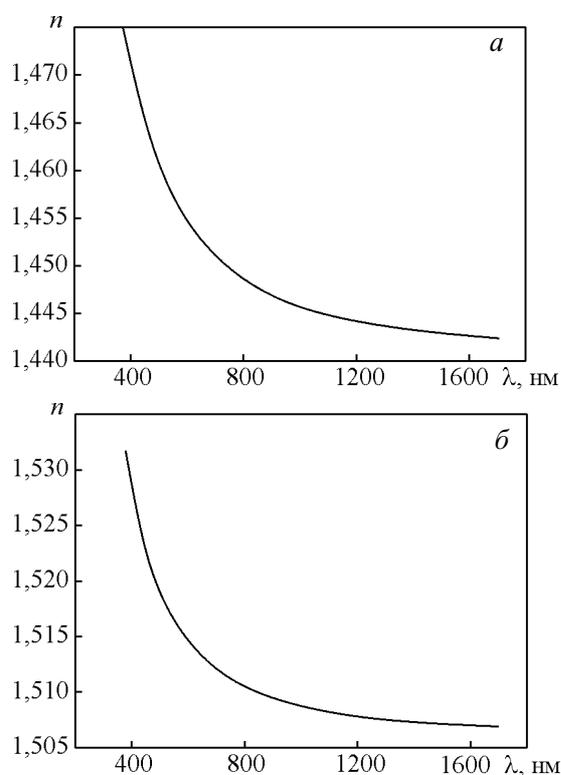


Рис. 4. Дисперсия показателя преломления n образцов системы покрытий, нанесенных из образцов: а — образец 2, б — образец 3 (табл. 1).

в покрытии (большая амплитуда “синусоиды”). Это подтверждается данными проведенных расчетов (табл. 2).

При этом оптическая неоднородность, то есть градиент показателя преломления по толщине для указанного покрытия значительно выше по сравнению с покрытием, полученным из образца 2. В сочетании с большими абсолютными значениями n это говорит о более существенном влиянии легирующей добавки, в первую очередь, ее составляющей EuF_3 , на формирование свойств покрытий MgF_2 . Следует отметить, что дисперсия показателя преломления (рис. 4) покрытия на основе образца 2 заметно выше, что пока не поддается разумному объяснению.

В целом, однако, его использование, с учетом величины n и его оптической неоднородности, выглядит предпочтительнее. Обращает на себя внимание также резкое увеличение механической прочности покрытий из композитов $MgF_2 - CeF_3 - EuF_3$ по сравнению со стандартным покрытием, что, возможно связано с наноструктурированием в слое, содержащем несколько компонентов [11]. При этом светопотери на рассеяние (σ) остаются на практически том же уровне или даже несколько уменьшаются (табл. 2).

Выводы

1. Установлен факт удаления кислородсодержащих примесей (MgO) в пленкообразующем материале — фториде магния — под действием легирующих добавок на основе системы $CeF_3 - EuF_3$.

2. Тонкопленочные покрытия, полученные PVD-методом из MgF_2 , содержат примесь легирующей добавки, что приводит к увеличению показателя преломления по сравнению со стандартом. Наблюдается резкое увеличение механической прочности (до группы 0 и выше) покрытий под влиянием легирующих примесей.

3. Добавка $CeF_3 - EuF_3$ (1:1) к стандартному ПОМ MgF_2 при небольших содержаниях MgO является перспективной для создания покрытий с высокими оптическими и эксплуатационными характеристиками для интерференционной оптики.

Литература

1. Springer Handbook of Lasers and Optics. F. Träger (Ed.) NY: Springer Science + Business Media, 2007, 396 p.
2. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. Справочник технолога-оптика. Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. СПб.: Политехника, 2004, 679 с.
3. Handbook of Infrared Optical Materials. P. Klocek (Ed.) NY: Basel. Hong Kong.: Marcel Dekker Inc., 1991, 613 p.
4. Bo-Huei Liao, Ming-Chung Liu and Cheng-Chung Lee. Process for deposition of AlF_3 thin films. Applied Optics, 2008, v. 47, no. 13, p. 41 – 45.
5. Zinchenko V.F. Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as perspective materials for interference optics: present status and development. Journal of Fluorine Chemistry, 2010, v. 131, iss. 2, p. 159 – 164.
6. Зінченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.І., Тімухін С.В. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд). Фізика і хімія твердого тіла, 2007, т. 8, № 36 с. 401 – 415.
7. Зінченко В.Ф., Єфрешина Н.П., Єрьомін О.Г. Марків В.Я., Стоянова І.В., Антонович В.П., Мозкова О.В.,
8. Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Ковалевская И.П., Тополова З.М. Взаимодействие, состав и оптические свойства фаз системы $\text{MgF}_2(\text{MgO}) - \text{EuF}_3$. Журн. неорган. химии, 2007, т. 52, № 6, с. 999 – 1004.
9. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Тімухін С.В., Соболев В.П., Мозкова О.В., Горштейн Б.А. Розробка і властивості фторидних матеріалів і покриттів для оптичних систем, що функціонують в екстремальних умовах. Вісник Українського матеріалознавчого товариства, 2009, № 1 (2), с. 66 – 86.
10. Быков А.А., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В. М Исследование взаимодействия в системе $\text{MgO} - \text{CeF}_3 - \text{EuF}_3$. Укр. хим. журнал., 2010, т. 76, № 1, с. 16 – 19.
11. Зінченко В. Ф., Кочерба Г. І., Соболев В. П., Мозкова О. В., Марків В. Я., Белявіна Н. М. Особливості структури та оптичних й експлуатаційних властивостей тонкоплівкових покриттів на основі оксидів, фторидів та халькогенідів металів. Фізика і хімія твердого тіла, 2010, т. 11, № 1, с. 204 – 210.

Тимухин Егор Владимирович — Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины (г. Одесса), кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии фторидных материалов. E-mail: timukhin@ukr.net.

Зинченко Виктор Федосеевич — Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины (г. Одесса), доктор химических наук, заведующий отделом химии функциональных неорганических материалов. Специалист в области неорганической химии и химии твердого тела. E-mail: vfzinchenko@ukr.net.

Мозговая Ольга Владимировна — Казенное предприятие специального приборостроения “Арсенал” Национального космического агентства Украины (г. Киев), начальник лаборатории. Специалист в области создания интерференционной оптики. E-mail: borisgor@i.com.ua.

Горштейн Борис Аврамович — Казенное предприятие специального приборостроения “Арсенал” Национального космического агентства Украины (г. Киев), начальник производства. Специалист в области расчета оптических систем. E-mail: borisgor@i.com.ua.