

В.Ф. Зінченко¹, Г.В.Вольчак¹, О.В. Мозкова², О.Г. Єрємін¹, П.Г. Дога¹

Вплив добавки В₂О₃ на оптичні властивості тетрафторидів Цирконію та Гафнію у полікристалічному й тонкоплівковому станах

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

²Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал», вул. Князів Острозьких, 8, Київ, 02010, Україна, olgatozk@ukr.net

Уперше досліджено вплив добавки В₂О₃ на ІЧ спектри пропускання зразків ZrF₄ та HfF₄ та оптичні властивості одержаних з них покриттів. Виявлено суттєву відмінність форми смуг поглинання та положення піків коливань зв'язків тетрафториду Цирконію та тетрафториду Гафнію. Висунуто припущення про вплив поліморфізму ZrF₄ на співвідношення пружностей пари зазначених сполук в області умовної температури випаровування у глибокому вакуумі. Показано позитивний вплив добавки В₂О₃ на швидкість випаровування зразків систем та конденсації на підкладках. Значення показників заломлення покриттів становлять біля 1,53. Виняток становить показник заломлення покриття з HfF₄ (1,57), який можна віднести на рахунок моноклінної сингонії його кристалічної структури.

Ключові слова: тетрафторид Цирконію, тетрафторид Гафнію, добавка В₂О₃, ІЧ спектри пропускання, термічне випаровування у вакуумі, покриття, показник заломлення.

Отримано 24 грудня 2022; Прийнято 20 липня 2023.

Вступ

Фториди металів, зокрема MgF₂, PbF₂ та деякі інші застосовують як плівкоутворюючі матеріали (ПУМ) у інтерференційній оптиці для одержання покриттів з низьким показником заломлення, прозорих в УФ діапазоні спектру [1-3]. Суттєвим недоліком фторидних матеріалів є наявність домішок оксидів самих металів, що негативно впливають на оптичні і експлуатаційні властивості одержуваних з них покриттів. Запропоновані методи видалення або зв'язування домішок у менш активні форми [4-6] є доволі трудомісткими і не завжди ефективними. Нами запропоновано й успішно реалізовано у випадку з сульфідом Цинку застосування добавки сесквіоксиду Бору (В₂О₃) як зв'язувача домішки ZnO [7] у складну сполуку типу борату цинку. При взаємодії В₂О₃ з домішкою додатково руйнується оксидна оболонка зерен базового матеріалу, що має

покривати технологічні параметри процесу термічного випаровування ПУМ у вакуумі. Дослідження впливу добавки В₂О₃ на технологічні параметри випаровування фторидів металів у вакуумі та властивості одержуваних з них покриттів не проводилися. Метою роботи є вивчення взаємодії В₂О₃ з оксидними домішками у тетрафторидів Цирконію (ZrF₄) та Гафнію (HfF₄) та її впливу на властивості матеріалів у кристалічному та тонкоплівковому станах.

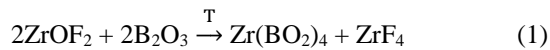
Загальноприйнятим є той факт, що ZrF₄ має вищу леткість (пружність пари) порівняно з HfF₄. При цьому важливою є її оцінка як у високотемпературній області (температура кипіння або сублімації при P = 1 атм.), так і в області відносно низьких температур при термічному випаровуванні у глибокому вакуумі (P = 10⁻⁵ атм.). Остання величина є важливим технологічним параметром і має назву умовної, або робочої

температури процесу термічного випаровування у вакуумі. При цьому слід взяти до уваги, що ZrF₄ існує у принаймні двох поліморфних модифікаціях – кубічній та моноклінній [8] з температурою переходу 690°C (за іншими даними – 450°C [9]).

I. Методики синтезу та експериментального дослідження

Як базові матеріали – тетрафториди Цирконію та Гафнію – використовували препарати кваліфікації х.ч. (ВО Вільногірський гірничо-металургійний комбінат, м. Вільногірськ, Дніпропетровська область), а як матеріал добавки – оксид Бору – препарат кваліфікації о.с.ч. (підприємство РЕАХІМ, м. Донецьк).

Зразки систем ZrF₄-В₂О₃ та HfF₄-В₂О₃ масою по 35 г кожного отримували змішуванням вихідних компонентів (ZrF₄ та HfF₄ з В₂О₃) у співвідношенні, передбаченому вмістом кисневмісної домішки – гіпотетичної сполуки ZrOF₂ (HfOF₂) у 10 %мас. При цьому вважалось, що взаємодія між домішкою та добавкою В₂О₃ відбувається за наступними схемами:



Згідно з проведеними розрахунками, вміст В₂О₃ становить біля 4,80 %мас. та 3,07 %мас. для систем ZrF₄-В₂О₃ та HfF₄-В₂О₃, відповідно.

Зразки зазначених вище систем піддавали термообробці у високотемпературній трубчастій (вертикальній) печі у середовищі інертного газу (гелію). Шихту вмішували у пробірку з кварцового скла, а її, в свою чергу – у герметизований реактор з того ж матеріалу. Термообробку здійснювали у дві стадії. На першій з них проводили нагрівання з витримкою під неглибоким вакуумом (10⁻² атм.) при температурі 450°C протягом 1 год. Далі запускали інертний газ до тиску, дещо вищого за атмосферний (1,05 - 1,1 атм.), і піднімали температуру до 750°C, за якої витримували зразки протягом 3-х год. до появи білого нальоту на холодних частинах реактора. Після охолодження зразки систем зважували на аналітичних терезах; втрати маси становили 0,2286 г, або 0,65 %мас. та 0,2565 г або 0,73 %мас. для систем ZrF₄-В₂О₃ та HfF₄-В₂О₃, відповідно. У перерахунку на кількість речовини, що вилетіла, це становить 1,367·10⁻³ та 1,008·10⁻³ моль, відповідно, для зразків ZrF₄-В₂О₃ та HfF₄-В₂О₃. Судячи з останніх даних, леткість ZrF₄ при температурі 750°C є помітно вищою за таку для HfF₄. Плівкоутворюючий матеріал ZrF₄-В₂О₃ (HfF₄-В₂О₃) являє собою спечений зразок білого кольору з легким сіруватим відтінком.

Вихідні реагенти, одержані спеки та залишки після термічного випаровування у вакуумі досліджували методом ІЧ спектроскопії пропускання. ІЧ спектри пропускання записували для зразків, запресованих у матрицю CsI кваліфікації о.с.ч. (Інститут монокристалів НАН України,

м. Харків), попередньо зневодненого нагріванням при 180°C, у масовому співвідношенні зразок : матриця як 1:20. Запис спектрів проводили на спектрофотометрі з Фур'є перетворенням Frontier (фірма Perkin-Elmer, США) у діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) 4000 - 200 см⁻¹. Усі досліджувані матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів.

Тонкоплівкові покриття одержували шляхом термічного випаровування (резистивний варіант) у вакуумі на установці ВУ-1А і конденсації на підкладки, нагріті до 200°C, двох видів: скло ТФ-4 (важкий флінт, клиноподібна пластина з кутом клину 12°) та фторид Кальцію (плоскопаралельна пластина завтовшки 1 мм).

Подрібнений на уламки матеріал закладали у молібденовий випарник, який вмішували у вакуумну установку, евакуювали та вмикали нагрівач. Режим випаровування і нанесення покриття: сила струму через молібденовий випарник – 120 - 140 А; тривалість випаровування й нанесення покриття – 20 - 30 хв.

Відносну леткість випаровуваних матеріалів оцінювали за формулою, запропонованою нами раніше [10]:

$$f = \frac{d_{\text{опт.}}}{\tau \cdot I^2 \cdot n}, \quad (3)$$

де $d_{\text{опт.}}$ – оптична товщина, що є сталою величиною 2000 нм; τ – тривалість нанесення покриття, хв.; I – сила струму через випарник, А; n – показник заломлення.

Силу струму підбирали таким чином, аби швидкість нанесення покриттів з різних матеріалів була близькою одна до одної.

Визначення показника заломлення покриття проводили на клиноподібній пластині зі скла ТФ-4 шляхом вимірювання коефіцієнта відбиття (R) від неї, визначаючи екстремальні значення R на інтерференційній картині. Слід зазначити, що оптична ($d_{\text{опт.}}$) та фізична (d) товщини пов'язані між собою співвідношенням через n :

$$d_{\text{опт.}} = n \cdot d, \quad (4)$$

де d – фізична товщина покриття.

Оптичну товщину визначали за кількістю мінімумів (максимумів) у інтерференційній картині за формулою [1]:

$$d_{\text{опт.}} = m \cdot \lambda / 4, \quad (5)$$

де m – число мінімумів (максимумів); λ – довжина хвилі, нм.

Виміри проводили на установці Epsilon (фірма Izovak, Білорусь) і розраховували за програмою OptiLayer. Спектральні криві пропускання підкладки з фториду Кальцію та нанесених на неї покриттів записували за допомогою приладу Shimadzu UV 2501-PS (фірма Shimadzu, Японія).

II. Експериментальні результати та їх обговорення

ІЧ спектри пропускання зразків систем $ZrF_4-B_2O_3$ (а) та $HfF_4-B_2O_3$ (б) представлено на рис. 1, а положення смуг – у табл. 1.

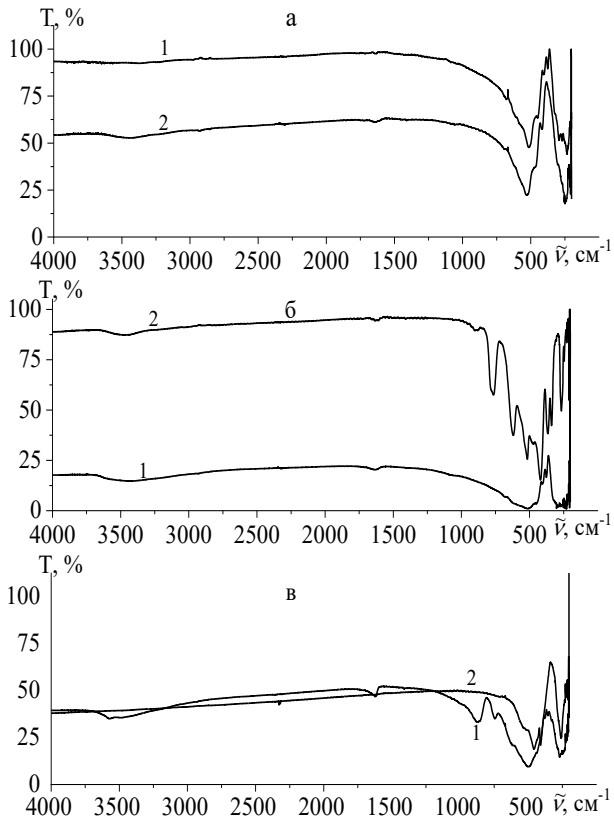
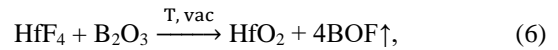


Рис. 1. ІЧ спектри пропускання зразків систем $ZrF_4-B_2O_3$ (1) та $HfF_4-B_2O_3$ (2): а – вихідні зразки (ZrF_4 , HfF_4); б – залишки після випаровування ZrF_4 , HfF_4 у вакуумі; в – спечений зразок $ZrF_4-B_2O_3$, залишок після випаровування $HfF_4-B_2O_3$ у вакуумі.

В цілому, вони доволі схожі між собою. Всі вони містять характерні піки на смугах, що відповідають решітковим валентним коливанням зв'язків $Zr(Hf)-O$ поблизу 500 cm^{-1} та деформаційним коливанням поблизу 250 cm^{-1} .

Наявні також смуги валентних та деформаційних

коливань $O-H$ сорбційної (кристалізаційної) води, особливо, для зразків на основі ZrF_4 . На ІЧ спектрах зразків $ZrF_4-B_2O_3$ виявляються смуги, властиві коливанням зв'язків $B-O$ різного типу. Цікавим є спектр пропускання залишку після випаровування HfF_4 зі значною кількістю добре розділених піків високої інтенсивності. Очевидно, в цьому випадку виявлено моноклінну модифікацію HfF_4 у більш-менш індивідуальному вигляді. Характерним є також високий рівень пропускання матеріалу даної модифікації в ІЧ діапазоні спектру (удвічі вищий за інші зразки). У той же час рівень пропускання залишку після випаровування ZrF_4 є надзвичайно низьким (біля 10%), що, можливо, свідчить на користь кубічної модифікації цього зразка ПУМ. В усіх інших випадках, очевидно, наявна суміш тетрагональної (кубічної) та моноклінної модифікацій. Незрозумілою є цілковита відсутність піків коливань зв'язків $B-O$ на спектрі пропускання залишку після випаровування зразка $HfF_4-B_2O_3$. Очевидно, між добавкою B_2O_3 та фторидом Гафнію при термічному випаровуванні у вакуумі відбувається реакція за можливою схемою:



в результаті якої добавка видаляється через випаровування легкогорючого продукту.

Клиноподібні підкладки зі скла ТФ-4 (важкий флінт) з високим показником заломлення з покриттями $ZrF_4-B_2O_3$, HfF_4 та $HfF_4-B_2O_3$ являють собою оптичні системи типу затемнених, оскільки інтерференційна картина розміщується нижче за обвідну спектральну криву відбиття підкладки.

Спектральні характеристики усіх систем є вельми подібними одна до одної, що відображує близькість товщин і показників заломлення покриттів та їхню приблизно однакову оптичну неоднорідність. Проте, певні відмінності все таки мають місце. Так, у випадку покриттів з ПУМ не легованих добавкою B_2O_3 , інтерференційні криві дещо перетинають характеристику відбиття підкладки, та й кількість піків є дещо різним. Інтерференційна крива покриття з $HfF_4-B_2O_3$ дещо прогинається під базову криву відбиття підкладки, що свідчить про більшу оптичну однорідність системи.

Таблиця 1

Положення піків поглинання на ІЧ спектрах кристалічних фторидів Цирконію та Гафнію

Зразок	Хвильове число, cm^{-1}
Вихідний ZrF_4	3420 1637 1410 1060 668 515 375* 293 270
ZrF_4 , залишок після випаровування	3426 2319 1636 1066* 678* 612* 515 451* 406 376 285
$ZrF_4-B_2O_3$, спечений	3568 3487 1622 1411* 873 744 670 609 502 439* 376 355 282* 270 255 238
Вихідний HfF_4	3451 1644 694* 670 624* 531 467* 416 301* 254 248 244 225
HfF_4 , залишок після випаровування	3489 1630 901 763 619 516 470 420 365 338 266
$HfF_4-B_2O_3$, залишок після випаровування	2328* 707* 531* 514* 457 410 259

Примітка: * – Перегин, плече. Напівжирним виділено піки високої інтенсивності.

Таблиця 2

Параметри термічного випаровування у вакуумі та характеристики покриттів систем MF₄ (M – Zr, Hf)–В₂О₃

Зразок \ Параметри	I, А	τ, хв.	n (λ = 500 нм)	d _{опт.} , нм	f · 10 ³ , нм/хв · А ²
ZrF ₄	140	25	1,53	2000	2,66
ZrF ₄ –В ₂ О ₃	120	30	1,53	2000	3,03
HfF ₄	140	20	1,57	2000	3,25
HfF ₄ –В ₂ О ₃	120	20	1,53	2000	4,54

Зі спектрів відбиття, які представлено на рис. 2, розраховано оптичні параметри покриттів (табл. 2). Там же наведено й технологічні параметри термічного випаровування ПУМ у вакуумі, з яких розраховано коефіцієнт випаровування (леткості).

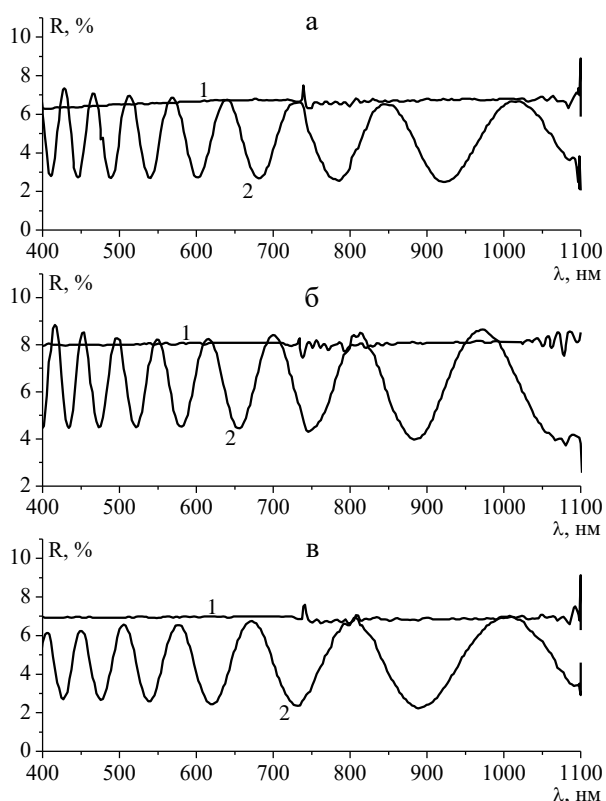


Рис. 2. Спектральні характеристики відбиття від клиноподібних зразків зі скла ТФ-4 без покриття (1) та з покриттям (2): а) ZrF₄–В₂О₃; б) HfF₄; в) HfF₄–В₂О₃.

Слід зазначити, що значення показника заломлення покриттів є практично сталим (1,53), крім зразка HfF₄. Можливо, це вказує на часткове утворення у процесі випаровування HfF₄ якихось побічних сполук. В цілому, значення f помітно зростають від ZrF₄ до HfF₄ та при уведенні добавки В₂О₃ до вихідних зразків ZrF₄ та HfF₄. Перше нібито вказує на вищу леткість HfF₄ порівняно з ZrF₄ за умов високого вакууму та достатньо низьких температур, що є дещо несподіваним результатом, який потребує додаткової перевірки.

Що стосується впливу добавки В₂О₃ до ZrF₄ та HfF₄ на зростання їхньої леткості, його пояснення є зрозумілим. Відомо, що фториди і халькогеніди металів, як правило містять домішки оксидів, що

локалізуються на поверхні зерен основного ПУМ і, маючи вищі температури плавлення і кипіння, перешкоджають його випаровуванню. Добавка В₂О₃ сприяє руйнуванню цих «оболонки» й тим самим розблоковує процес випаровування ПУМ. Подібне явище зростання леткості спостерігалось у випадку ZnS, очищеного від домішки оксиду Цинку порівняно з вихідним матеріалом. Слід зазначити, що ефективність впливу добавки В₂О₃ у випадку ZrF₄ є суттєво нижчою порівняно з HfF₄ (співвідношення значень f становлять 1,14 та 1,40, відповідно); з одного боку, це має свідчити про слабку тривкість оксидних «оболонки» у, а з іншого – про вищу активність В₂О₃ щодо «оболонки» HfO₂ у HfF₄.

Спектральні характеристики підкладок з різних матеріалів, що мають різні показниками заломлення і покриттями з різних ПУМ представлено на рис. 2, 3.

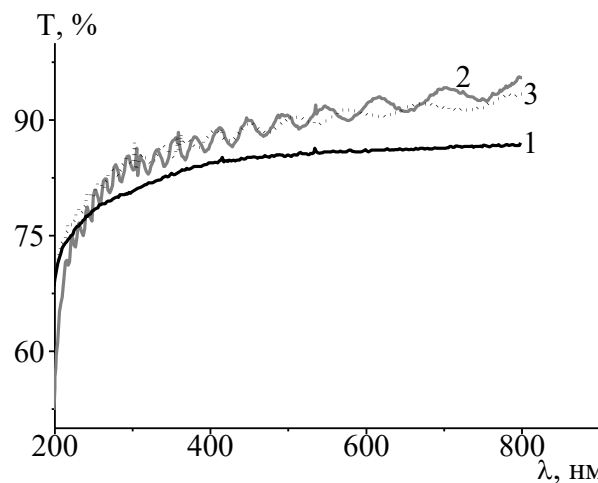


Рис. 3. Спектральні характеристики зразків покриттів на підкладці з фториду Кальцію:

1 – підкладки без покриття; 2 – підкладки з покриттям HfF₄; 3 – підкладка з покриттям HfF₄–В₂О₃.

У випадку покриттів на підкладці з фториду Кальцію, що володіє нижчим, ніж у HfF₄, показником заломлення, покриття є просвітлювальним, і спектри пропускання у значному інтервалі лежать над відповідною кривою для підкладки; лише в області нижче 400 нм вони зближуються. При довжині хвилі біля 250 нм спектральна крива пропускання покриття з HfF₄ перетинає відповідну криву для підкладки, що вказує на положення короткохвильової межі області прозорості. Враховуючи значення показника заломлення покриттів з HfF₄ та HfF₄–В₂О₃, що становлять 1,57 та 1,53, відповідно, можна пояснити

й співвідношення їхніх меж оптичної прозорості. Як впливає з закону Мосса, їхнє співвідношення становить:

$$\lambda_1/\lambda_2 = (n_1/n_2)^4. \quad (7)$$

Області, де починається фундаментальне поглинання (пропускання менш, ніж 70 %) значення λ_1 та λ_2 дорівнюють відповідно, 220 та 200 нм, що якісно відповідає записаному вище рівнянню: дійсно, співвідношення з лівого боку рівняння становить $\approx 1,10$, у той час, як з правого боку – 1,11. Інтерференційні покриття розташовані над кривою пропускання підкладки майже в усьому спектральному діапазоні як для HfF₄, так і для HfF₄–V₂O₃.

Висновки

1. Характер ІЧ спектрів пропускання вихідних речовин ZrF₄ та HfF₄ та композитів з добавкою V₂O₃ свідчить про вплив останньої на кристалічну

структуру матеріалу зі стабілізацією низькотемпературної модифікації, ймовірно, кубічної (тетрагональної) для ZrF₄ та моноклінної для HfF₄.

2. Встановлено значення показників заломлення досліджуваних зразків, які становлять 1,53 (1,57 для HfF₄). Уведення добавки V₂O₃ помітно підвищує швидкість нанесення покриттів, а отже – й леткість матеріалів. Леткість HfF₄ при випаровуванні у глибокому вакуумі та за умовної температури перевищує таку для ZrF₄.

Зінченко В.Ф. - професор, д.х.н., завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;
Вольчак Г.В. – к.х.н., с.н.с. відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;
Мозкова О.В. – зав. лабораторії оптики;
Єрьомін О.Г. – к.х.н., н.с. відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;
Дога П.Г. – м.н.с. відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів.

- [1] Okatov M.A., Antonov E.A., Baygozhin A. Optic Engineer's Handbook. St. Petersburg: Politekhnik, 2004, 679 p.
- [2] Н.А. Abilsiitov, V.H. Hontar, A.A. Kolpakov, L.A. Novitskii & all. Technological lasers: Handbook Issue 2, Vol. 2. Mashinostroenie, Moscow, 1991, 436 p.
- [3] Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories. Leybold Optics (GmbH Catalogue, Alzenau, 2003).
- [4] V.F. Zinchenko, O.G. Eryomin, Ye.V. Timukhin, N.P. Efryushina, O.V. Mozkova, N.M. Belyavina, *Thin-film coatings on the base of complex RE fluorides*, Physics and Chemistry of Solid State, 6(3), 442 (2005).
- [5] V.F. Zinchenko, *Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as perspective materials for interference optics: present status and development*, J. Fluorine Chem., 131(2), 159 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2009.12.001>.
- [6] V.F. Zinchenko, *Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: a review*, Theoretical and Experimental Chemistry, 57(4), 262 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>.
- [7] V.F. Zinchenko, I.R. Magunov, G.V. Volchak, O.V. Mozkova, G.I. Kocherba, *Effect of B₂O₃ additive on the properties of ZnS-Ge system and the resulting thin-film coatings*, Materials Today: Proceedings, 62(9), 5767 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.477>.
- [8] E.H. Rakov, Yu.N. Tumanov, Yu.P. Butylkin & all, Basic properties of inorganic fluorides. Handbook. Atomizdat, Moscow, 1975, 400 p.
- [9] D.C. Bradley, P. Thornton, Zirconium and hafnium. Ch. 33 in Comprehensive Inorganic Chemistry (Pergamon Press, Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Braunschweig, 1975).
- [10] V.F. Zinchenko, V.E. Chyhrynov, O.V. Mozghova, V.P. Antonovych, *Optical and operational parameters, rate of evaporation and condensation, systems chalcospinel-germanium, thin-film coatings, volatility*. Bulletin of the Ukrainian Material Science Society of I.M. Frantsevich - Kiev: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NASU, 2018, N11. <http://www.materials.kiev.ua/article/2937>.

V.F. Zinchenko¹, G.V. Volchak¹, O.V. Mozkova², O.H. Yeriomin¹, P.H. Doha¹

Effect of B₂O₃ Addition on Optical Properties of Zirconium and Hafnium Tetrafluorides in Polycrystalline and Thin Film States

¹*O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine 86 Lustdorfska Doroga Str., Odesa, 65080, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

²*State Enterprise for Special Instrument Making «Arsenal» 8 Kniiaziv Ostrozkykh Str., Kyiv, 02010, Ukraine, e-mail: olgamozk@ukr.net*

For the first time, the effect of B₂O₃ additive on the IR transmission spectra of ZrF₄ and HfF₄ samples and the optical properties of the coatings obtained from them was investigated. A significant difference in the shape of the absorption bands and the position of the vibration peaks of the Zirconium tetrafluoride and Hafnium tetrafluoride bonds was revealed. An assumption is made about the influence of ZrF₄ polymorphism on the ratio of the vapor pressures of the specified compounds in the region of the conditional temperature of evaporation in a deep vacuum. The positive effect of the B₂O₃ additive on the rate of evaporation of system samples and condensation on substrates is shown. The values of the refractive indices of the coatings are about 1.53. An exception is the refractive index of the HfF₄ coating (1.57), which can be attributed to the alternative (monoclinic) syngony of its crystal structure.

Keywords: Zirconium tetrafluoride, Hafnium tetrafluoride, B₂O₃ additive, IR transmission spectra, thermal evaporation in vacuum, coating, refractive index.