

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 661.48:54-481/-483

### СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИКА КОМПАКТИРОВАННОГО ФТОРИДА МАГНИЯ

© 2019 г. А. Ф. Голота<sup>1</sup>, \*, С. Э. Хорошилова<sup>1</sup>, Л. В. Тарала<sup>1</sup>, Е. А. Евтушенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355009 Россия

\*E-mail: skhoroshilova@ncfu.ru

Поступила в редакцию 01.10.2018 г.

После доработки 14.12.2018 г.

Принята к публикации 20.12.2018 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована электронная структура и изучено влияние дефектов на оптические свойства фторида магния. Показано, что отклонение от стехиометрии по фтору состава  $MgF_{2-x}$  приводит к длинноволновому сдвигу края поглощения. Окраска образцов дефектного фторида магния, обусловленная поглощением в области 215–300 нм, низкая механическая прочность и оптическая нестабильность связаны с дефектностью подрешетки фтора. Уменьшить дефектность можно специальными приемами синтеза и введением в материал для испарения донора фтора.

*Ключевые слова:* тонкослойное покрытие, дефектность, испарение и конденсация в вакууме

DOI: 10.1134/S0044457X19060084

#### ВВЕДЕНИЕ

Широкое распространение в качестве материалов для тонкослойной оптики получили фториды, используемые для просветления активных элементов твердотельных лазерных систем [1–4]. Получена также прозрачная керамика из фторида магния (иртран-1, иртран-51) [5] и прозрачная глиноземная керамика [6]. В настоящее время большой интерес вызывают фториды, получаемые золь-гель методами, которые используются не только в оптике, но и как материалы для катализа [7–11]. Основными критериями качества керамики и оптических покрытий на основе этих материалов являются прозрачность в нужной области спектра, показатель преломления, физико-химические свойства и др. [12–16]. Одной из основных примесей, снижающих прозрачность тонкослойных оптических покрытий из фторидов, является примесь оксидов, воды и гидроксидов. Оксиды отличаются по своей кристаллической структуре и в большинстве случаев не образуют твердых растворов с фторидом магния при низкой температуре. Напротив, при высоких температурах оксид магния обладает некоторой растворимостью в твердом фториде. Это приводит к тому, что фторидные пленки теряют прозрачность, причем тем больше, чем выше содержание оксида в исходном материале. Кроме того, наличие примеси кислорода и проявляемая с этим нестехиометричность обусловлены появлением дополнительных полос поглощения. Следова-

но, все примеси, являющиеся источником оксидов ( $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  и т.п.), должны отсутствовать во фториде магния, который используется в производстве материалов для тонкослойной оптики.

В зависимости от условий синтеза исходных поликристаллов и термической обработки материал имеет окраску от белой до темно-серой и различный дефицит по фтору [17, 18].

Исследование характера химической связи атомов компонентов, структуры и фазового состава исходных материалов и тонких пленок и степени однородности состава, а также разработка методов, обеспечивающих получение химических соединений с заданными свойствами, необходимы для получения новых видов материалов или усовершенствования традиционных. Для изучения химического состояния атомов компонентов и степени однородности химического состава тонких пленок применяют поверхностно-чувствительные методы, к которым, в частности, относятся рентгеновская фотоэлектронная и рентгеновская эмиссионная спектроскопия, рентгеновский количественный анализ. Эти методы чувствительны к поверхностным слоям различной глубины, что позволяет получать информацию о характере распределения элементов по глубине оптической пленки, и применяются для изучения тонкослойных оптических покрытий.

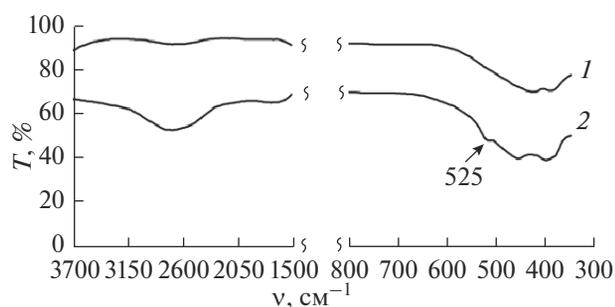


Рис. 1. ИК-спектры поглощения фторида магния: 1 – комплектный образец, 2 – дефектный образец.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный фторид магния получали титрованием суспензии гидроксида магния в воде ( $\tau : \text{ж} = 1 : 10$ ) 40%-ной фтороводородной кислотой до рН 1, соотношение  $\text{Mg}(\text{OH})_2 : \text{HF} = 1 : 2$ . Осажденный из водной суспензии фторид магния отделяли фильтрацией, сушили при температуре 80–110°C, затем полученный порошок прессовали под давлением до 200 кг/см<sup>2</sup> в таблетки различных размеров в зависимости от задач эксперимента. Завершающим этапом синтеза материала являлось прокалывание компактированного фторида в электропечах под слоем смеси фторида аммония и угля БАУ при 800–1000°C в течение 1–1.5 ч. Выход по фтору составил 91.2–93%. Спектры электронного парамагнитного резонанса снимали на радиоспектрометре (ERS-220, ГДР) в X-диапазоне (длина волны 3.2 см). Чувствительность прибора в этом диапазоне составляет  $10^{10}$  спин/см<sup>3</sup>, температуры измерения – 77 и 300 К.

Рентгеноэлектронные спектры тонких пленок, нанесенных на медные подложки, исследовали на электронном спектрометре ЭС-2401. Для возбуждения спектров использовали  $K_{\alpha 1,2}$ -линию магниевго анода. Для получения рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) использовали также прибор ESCALAB МК II ( $\text{Mg}K_{\alpha} = 1253.6$  эВ).

В работе использовали полуэмпирические методы: Малликена–Вольфсберга–Гельмгольца (МВГ) и полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП), неэмпирический метод  $X_{\alpha}$  дискретного варьирования ( $X_{\alpha}$  ДВ) [19].

Фазовый состав и структуру исследуемых образцов определяли методом рентгеновской дифракции на приборе D8 Advance Bruker AXS в излучении  $\text{Cu}K_{\alpha}$  с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемку дифракционного спектра для фазового анализа проводили по схеме  $\theta$ – $2\theta$  с фокусировкой по Брэггу–Брентано.

Обработку полученной информации (программную обработку дифрактограмм) проводили с применением банка данных.

ИК-спектры синтезированных композиций регистрировали на инфракрасном спектрофотометре с преобразованием Фурье IRAffinity-1 фирмы Shimadzu (Япония), позволяющем измерять ИК-спектры при помощи Фурье-преобразования интерферограмм.

Тонкие пленки на основе фторидов и их композиций получали методом резистивного испарения из вольфрамовых испарителей в вакуумных установках ВУ-1А и ВУ-2М при остаточном давлении в рабочем объеме  $5 \times 10^{-5}$  торр ( $0.665 \times 10^{-2}$  Па). Температуру конденсации варьировали в интервале 300–670 К, скорость конденсации составляла 0.1–3.0 нм/с, толщина пленок – 0.03–1.0 мкм. Конденсацию покрытий осуществляли на ориентирующие (KCl, KBr, Cu, Mo) и неориентирующие (стекло К-8, оптический кварц, коллодий, углеродные пленки) подложки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-диапазоне зафиксировано поглощение (плечо), причем при переходе от неокрашенного (комплектного) образца к окрашенному (дефектному) эта полоса уширяется, и плечо более четко проявляется в области 525 см<sup>-1</sup> (рис. 1).

Полученные результаты могут свидетельствовать об усилении неэквивалентности связей Mg–F, например, за счет примеси кислорода. Это подтверждается данными РФА дефектного и комплектного образцов. Как видно из рис. 2, дефектный образец содержит значительное количество второй фазы – оксида магния, который появляется в процессе синтеза порошков [20] и термообработки таблеток. Элементный анализ массивных образцов проводили аналитическими методами. Согласно данным анализа, среднее содержание магния в дефектном  $\text{MgF}_2$  составляет 25.62, фтора – 34.2, кислорода – 2.47 мас. %.

Комплектный образец представляет собой 100%-ный  $\text{MgF}_2$  (рис. 3). Во фторидах щелочноземельных металлов кислород, замещая ионы фтора, входит в решетку в виде ионов  $\text{O}^{2-}$ , при этом возникает дополнительное число анионных вакансий:  $2\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \square$ .

Правильной и детальной интерпретации оптических свойств значительно способствовали бы результаты расчетов электронной структуры, однако имеющиеся в литературе данные не позволяют провести полного анализа оптических спектров. В работе [21] методом сильной связи рассчитаны валентные зоны  $\text{MgF}_2$ . Волновые функции строятся на 1s, 2s, 2p-орбиталях как для

$F^-$ , так и для  $Mg^{2+}$ . Потенциал составлен из суммы ионных потенциалов с обменным членом в слэтеровском приближении. Найдено, что верх валентной зоны образован  $p_z$ -функциями  $F^-$ . На основе полученной зонной структуры сделан вывод лишь о том, что число оптических переходов в тетрагональном фториде магния больше, чем в кубической системе.

В кластерной модели кристалл моделируется фрагментом, состоящим из небольшого числа атомов, — кластером. При комнатной температуре фторид магния может иметь кластер  $[MgF_6]^{4-}$ , и он был выбран для расчета. Эффект наличия в  $MgF_2$  дефектов по фтору и замещение ионов фтора кислородом моделировались кластерами  $[MgF_5]^{3-}$ ,  $[MgF_4]^{2-}$  и  $[MgF_4O]^{4-}$ .

Выбранные методы позволяют достаточно просто в полуэмпирическом варианте исследовать влияние дефектов и примесей на электронную структуру и оптические свойства.

Методом РФЭС получены рентгеноэлектронные спектры  $F1s$ -,  $Mg2p$ -состояний и валентной полосы комплектного (образец 1) и дефектного (образец 2) фторида магния. При переходе от образца 1 к образцу 2 энергии связей внутренних уровней фтора увеличиваются на 0.4–0.5 эВ, а энергия связи  $Mg2p$ -уровня в пределах ошибки измерения не меняется. Наблюдается уширение  $F1s$ - и  $Mg2p$ -линий на 0.2 эВ. В спектрах валентной полосы обоих образцов фиксируется небольшой максимум с энергией связи 21–22 эВ, который соответствует  $2s$ -уровням ионов кислорода. Рентгеноэмиссионные  $FK_{\alpha}$ -спектры образцов  $MgF_2$  приведены на рис. 4. По мере увеличения степени нестехиометричности образца 2 происходит сдвиг максимумов интенсивности на 0.6 эВ в сторону больших энергий, что связано с увеличением энергии связи  $F1s$ -уровня. Наблюдается также возрастание полуширины и появление высокоэнергетического плеча у пика *A*. Относительная интенсивность пика *B* не меняется. Приведенные экспериментальные данные указывают на то, что окрашенный образец (образец 2) имеет более неупорядоченную структуру. Возможными дефектами могут быть как вакансии в подрешетке фтора ( $VF$ ), так и ионы структурного кислорода, замещающие фтор ( $OF$ ) [22].

Результаты расчета кластера методом дискретного варьирования удовлетворительно согласуются с данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии, что свидетельствует о корректности проведенных расчетов.

Энергетическое положение  $F2s$ - и  $F2p$ -полос в кластере  $MgOF_4VF$ , моделирующем замещение

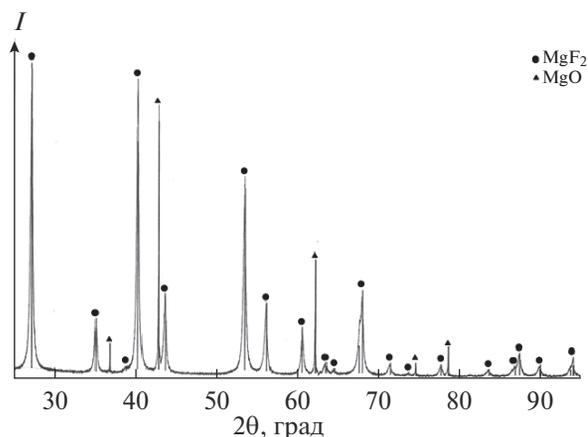


Рис. 2. Дифрактограмма дефектного образца фторида магния.

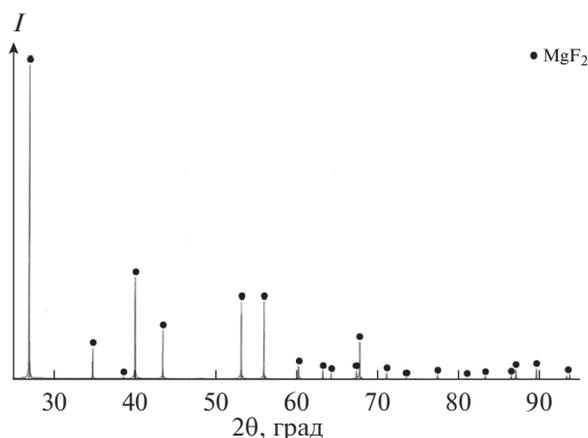


Рис. 3. Дифрактограмма комплектного образца фторида магния.

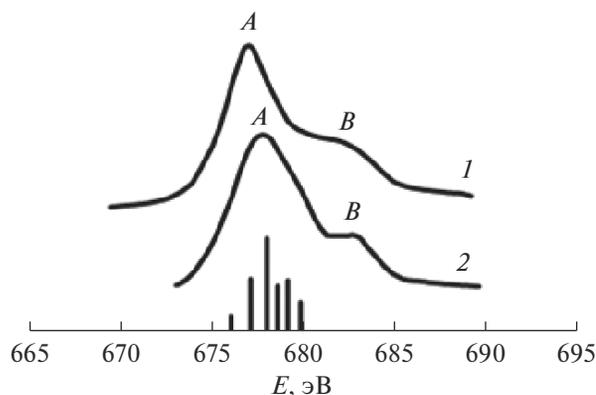


Рис. 4. Рентгеновский эмиссионный  $FK_{\alpha}$ -спектр фторидов магния: 1 — комплектный образец, 2 — дефектный образец.

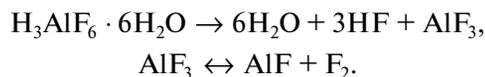
двух ионов фтора одним ионом кислорода, совпадает с положением сильносвязанных состояний фтора в кластере  $\text{MgF}_5/\text{F}$ . Молекулярные орбитали, в основном образованные  $\text{O}2s$ -состояниями, расположены на 6.7 эВ выше  $\text{F}2s$ -полосы, а  $\text{O}2p$ -уровни находятся на 1.8–2.8 эВ выше соответствующих слабосвязанных состояний F в кластере  $\text{MgF}_5/\text{F}$ . При этом энергетическое разделение  $\text{O}2p$ - и  $\text{Mg}3s$ -,  $3p$ -,  $3d$ -вакантных состояний составляет  $\sim 1.5$  эВ.

Следовательно, присутствие дополнительной структуры  $\text{Mg}2p$ -полосы при 50.9 эВ в образце тонкой пленки, нанесенной на непрогретую подложку или подложку из дефектного фторида магния, а также заметное увеличение ширины линий свидетельствуют о неоднородности образца и появлении дополнительной координации типа  $\text{Mg}-\text{F}-\text{Mg}$ , что создает структурный дефицит по фтору. Состав поверхностного слоя (3–4 нм) тонких пленок определяли по интенсивности линий с учетом сечений фотоионизации. Относительно одного атома магния состав дефектной пленки равен  $\text{Mg} : \text{F} : \text{O} = 1.0 : 1.07 : 1.12$ , а для стехиометрической пленки  $\text{Mg} : \text{F} : \text{O} = 1.0 : 1.65 : 0.69$ . Исходя из энергии связи  $2p$ -уровня кислорода (536.6 эВ), последний, видимо, связан с присутствием на поверхности пленки кислорода в адсорбированном состоянии. Таким образом, в дефектных пленках поверхность более богата примесными ионами и более склонна сорбировать кислород или пары воды, что обусловлено большой пористостью. Возможно, это связано с образованием в пленках островковых (кластерных) структур, обладающих индивидуальной энергетикой, что еще раз подтверждает неоднородный характер конденсата и понижение плотности упаковки. Таким образом, проведенные исследования показывают, что низкие механические и оптические характеристики (оптическая нестабильность) вакуумных конденсатов на основе дефектного фторида магния обусловлены дефектностью по фтору, а также появлением дополнительной связи  $\text{Mg}-\text{F}-\text{Mg}$ . Потери фтора во фториде магния происходят по двум направлениям: первое – это неполное фторирование при синтезе исходного порошка и его термическая обработка, второе – пиролиз при термической обработке таблетированных материалов при 1000–1100°C [23–26]. Это основной канал потерь фтора во фториде магния.

Уменьшить дефектность можно как увеличением температуры конденсации (уменьшение коэффициента пересыщения паров), так и введением в материал для испарения донора фтора. Избыточный фтор может частично локализовать

электрон и залечить вакансии в подрешетке фтора материала-акцептора.

В результате проведенных экспериментов по поиску оптимального донора фтора для фторида магния мы остановились на композиции  $\text{MgF}_2-\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  как на наиболее оптимальной, так как при 160–1100°C фторалюминиевая кислота разлагается по следующим схемам:



Модифицированный таким образом фторид магния (соотношение масс  $\text{MgF}_2 : \text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1 : 0.3$ ) после термической обработки при 200–1100°C (1–1.5 ч) не содержал оксидных форм (электронографический анализ), а фторид алюминия не определялся всеми доступными методами анализа, т.е. испарение проходило полностью.

Показатели преломления фторида алюминия и фторида магния близки между собой и равны 1.36–1.38, области прозрачности также совпадают, вследствие этого оптические характеристики покрытий не должны ухудшаться при введении некоторого количества фторида алюминия во фторид магния в виде  $\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Фторалюминиевая кислота  $\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  разлагается с выделением паров фтороводорода, что создает фторирующую атмосферу при относительно низких температурах (60–200°C) с образованием второй фазы – фторида алюминия (рис. 5). Образовавшаяся двухфазная система  $\text{MgF}_2-\text{AlF}_3$  при термической обработке ведет себя следующим образом. При температуре 668°C фторид алюминия начинает испаряться, причем в парогазовой фазе он склонен к диспропорционированию с образованием субфторида алюминия ( $\text{AlF}$ ) [27] и молекулярного фтора и является донором. Модифицированный таким образом фторид магния после термической обработки при 1000–1100°C (время прокаливания 1–1.5 ч) не содержит оксидных форм (электронографический анализ), а фторид алюминия не определяется всеми доступными методами анализа, что свидетельствует о его полном испарении.

Технология получения модифицированного фторида магния для тонкослойных оптических покрытий сводится к следующему. К 500 мл 1 М раствора фторалюминиевой кислоты добавляют 560–650 г фторида магния в виде порошка, что составляет 4.5–10 мол. %  $\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по отношению к фториду магния. Суспензию тщательно перемешивают и сушат при 60–80°C. Высушенную смесь просеивают, порошок прокаливают при температуре 450–500°C. Прокаленный фто-

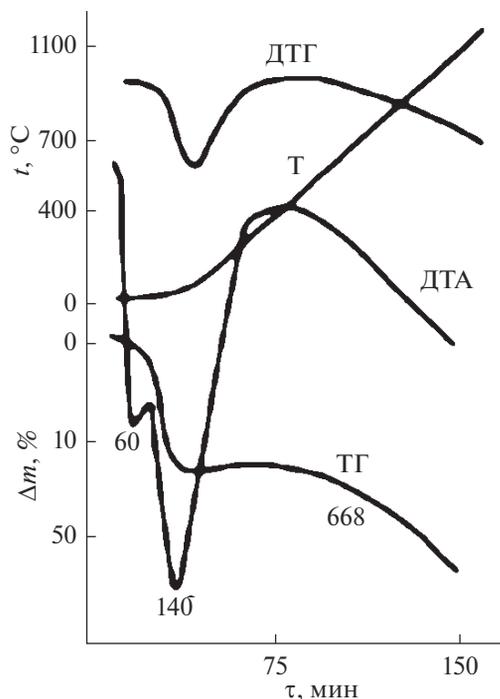


Рис. 5. Кривые нагревания  $H_3AlF_6 \cdot 6H_2O$ .

рид магния таблетуют, таблетки отжигают при 1000–1100 °С в течение 1–2 ч.

Просветляющее покрытие, полученное из этого материала и нанесенное на оптическую деталь без нагрева, обладает следующими характеристиками: показатель преломления 1.38–1.40, механическая прочность – нулевая группа, растягивающие напряжения – покрытие не отслаивается, влагостойкость 28 сут.

В тонкопленочных конденсатах, полученных из компактированного фторида магния с применением фторалюминиевой кислоты в качестве дополнительного фторирующего агента, практически отсутствуют вакансии по фтору, пленки, по сравнению с таковыми из дефектного фторида магния, плотные, не пористые, без видимых под микроскопом дефектов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных кластерных расчетов показывают, что наличие во фториде магния структурного кислорода должно приводить (и приводит) к появлению центров поглощения как в видимом, так и в инфракрасном диапазоне. Исследования спектров ЭПР образцов показали, что как при 78 К, так и при 300 К парамагнитные центры отсутствуют. Таким образом, центры окраски имеют не парамагнитный характер и в области энергий 4–5 эВ обусловлены дефектностью фто-

рида магния по анионной решетке. Окраска образцов дефектного фторида магния обусловлена поглощением при 215–240 и 250–300 нм. Наличие атомов кислорода, замещающих фтор по типу оксофторидов во фториде магния, в свете проведенных исследований представляется маловероятным. Скорее всего, структурный кислород находится в решетке  $MgF_2$  в качестве компенсации дефектов по фтору. По данным рентгеновской спектроскопии, на поверхности образцов имеется кислород, сорбированный в виде молекул ( $O_2$  или  $H_2O$ ). Для традиционных однокомпонентных материалов решающую роль играет катионно-анионное соотношение, причем не на уровне стехиометрического равновесия, а на уровне дефектности кристаллической решетки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dumas L. // J. Vac. Sci. Technol., A. 2002. V. 20. № 1. P. 102. doi 10.1116/1.1424276
2. Гайнутдинов И.С., Несмелов Е.А., Михайлов А.В. и др. Свойства и методы получения интерференционных покрытий для оптического приборостроения. Казань: Фэн, 2003. 424 с.
3. Кузнецов И.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нижний Новгород, 2016. 102 с.
4. Bass J.D., Boissiere C., Nicole L. et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 17. P. 5550.
5. Dukel'sky K.V., Mironov I.A., Fedorov P.P. et al. // Russ. J. Opt. Technol. 2008. V. 75. № 11. P. 50. [Дукельский К.В., Миронов И.А., Федоров П.П. и др. // Оптический журнал. 2008. Т. 75. № 11. С. 50.]
6. Stosiek Ch., Ludwig H., Reichel U. et al. // J. Ceram. Sci. Technol. 2011. V. 2. № 1. P. 31.
7. Rüdiger S., Eltanany G., Gross U., Kemnitz E. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 299.
8. Kemnitz E., Rüdiger S., Gross U. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. S. 1696.
9. Krishnamurthy J., Gross U., Rüdiger S. et al. // Appl. Catal. A. 2005. V. 282. P. 85.
10. Kemnitz E., Noack J. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 19411. doi 10.1039/C5DT00914F
11. Guo Y., Gaczyński P., Becker K.-D., Kemnitz E. // Chem. Cat. Chem. 2013. V. 5. P. 2223.
12. Golota A.F., Tiskhenko S.M. // Russ. J. Opt. Technol. 2012. V. 79. № 9. P. 101.
13. Голота А.Ф., Домдаева Б.М. // Наука, инновации, технологии. Научный журнал Северо-Кавказского федерального университета. 2014. Вып. 2. С. 59.
14. Wuttke S., Coman S.M., Scholz G. et al. // Chem.-Eur. J. 2008. V. 14. Issue 36. P. 11488.
15. Голота А.Ф., Скрымина А.Н. // Исследования, синтез и технология люминофоров: Сб. научн. тр. Ставрополь, 2002. Вып. 44. С. 256 с.
16. Голота А.Ф., Салпагарова З.И. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 9. С. 25.
17. Golota A.F., Malyshev N.E. // VII International Forum Optical Devices and Technologies, Optics-2011. Pro-

- gram and abstract book. October 25–28. М., 2011. P. 62.
18. *Ivanova O.A., Shakhova T.I., Smirnov A.N., Alaev V.Y.* // Russ. J. Opt. Technol. 1993. № 1. P. 15. [*Иванова О.А., Шахова Т.И., Смирнов А.Н., Алаев В.Я.* // Опт. журн. 1993. № 1. С. 15.]
19. *Слеттер Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 368 с.
20. *Kemnitz E.* // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. Issue 2. P. 786.
21. *Jouanin C., Gout C.* // J. Phys. 1972. V. 5. P. 1945. doi 10.1088/0022-3719/5/15/009
22. *Анисимов В.И.* Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск, 1980. 19 с.
23. *Раков Э.Г., Тесленко В.В.* Пиролиз неорганических фторидов. М.: Атомэнергоиздат, 1987. 152 с.
24. *Messier D.R.* // J. Electrochem. Soc. 1968. P. 397. doi 10.1149/1.2411227
25. *Susumu Y., Kim J., Takashima M.* // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 1481. doi 10.1016/S1293-2558(02)00039-0
26. *Fedorov P.P., Osiko V.V.* // Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials / Ed. Capper P. San Diego: Wiley, 2005. P. 339.
27. Основные свойства неорганических фторидов / Под ред. Галкина Н.П. М.: Наука, 1976. 324 с.