

УДК 539.216.539.26:546.162

В.Ф. Зінченко¹, Н.П. Єфрюшина¹, Г.І. Кочерба¹, О.Г. Єрємін¹,
В.П. Соболев², О.В. Мозкова², В.Я. Марків³, Н.М. Білявіна³
**Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових
покриттів, отриманих методом вакуумного
випаровування фторидів РЗМ**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,

Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, E-mail: physchem@paco.net

²Центральне конструкторське бюро "Арсенал," вул. Московська, 8, м. Київ, 01010

тел. 044-254-59-08, E-mail: pagor@ukrpost.net

³Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, м. Київ, 01003

E-mail: belmar@mail.kiev.ua

Проведено систематичне дослідження бінарних та складних фторидів рідкісноземельних металів (РЗМ) типу LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$) та $\text{LnF}_3\text{-Ln}'\text{F}_3$, $\text{LnF}_3\text{-Ln}'\text{F}_3\text{-MF}_x$ ($\text{M} - \text{s}, \text{d}$ -метал) як перспективних матеріалів для створення покриттів з низьким показником заломлення. Матеріали синтезовано методом осадження за допомогою H_2F_2 з водних розчинів з наступним дофторуванням та термічною обробкою. Матеріали ідентифіковано методами РФА, хімічного аналізу та спектроскопії дифузного відбиття. Тонкоплівкові покриття нанесені методами термічного вакуумного випаровування на підкладки з різних матеріалів. Показник заломлення покриттів лежить в межах $1,44 \div 1,61$, у той час як коефіцієнт розсіювання суттєво змінюється в залежності від природи РЗМ, становлячи від $2,2\text{-}2,5\%$ для ScF_3 до $0,03 \div 0,12\%$ для EuF_3 . Кристалічна структура фторидів у покриттях принципово не змінюється порівняно із вихідними ПУМ, за винятком EuF_3 . Обговорюються можливі причини зміни складу та структури EuF_3 у процесі випаровування. Оптичні та експлуатаційні властивості покриттів на основі фторидів РЗМ (зокрема YbF_3) суттєво поліпшуються під дією домішок фторидів інших металів.

Ключові слова: фториди РЗМ, покриття, властивості, структура.

Стаття постуила до редакції 19.05.2001; прийнята до друку 30.05.2001

Фториди рідкісноземельних металів (РЗМ) типу LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La} \div \text{Lu}$) (на відміну від фторидів лужноземельних металів таких, як CaF_2 , BaF_2 [1]) не відносяться до тих, що широко вживаються як оптичні матеріали, хоча й згадуються авторами [2] як матеріали для нанесення покриттів з низьким показником заломлення. Слід зазначити, що незважаючи на досить глибоку вивченість цього класу сполук (це стосується у першу чергу їх

структури та термодинамічних властивостей [3,4]), відомості про їх оптичні властивості є досить обмеженими [5]. У той же час фториди РЗМ, зважаючи на їх вельми високу термічну міцність, низьку розчинність (порівняно з фторидами інших металів) у поєднанні з відносно низькими значеннями показника заломлення можуть виявитися перспективними матеріалами для оптики широкого – від УФ до середнього ІЧ – діапазону.

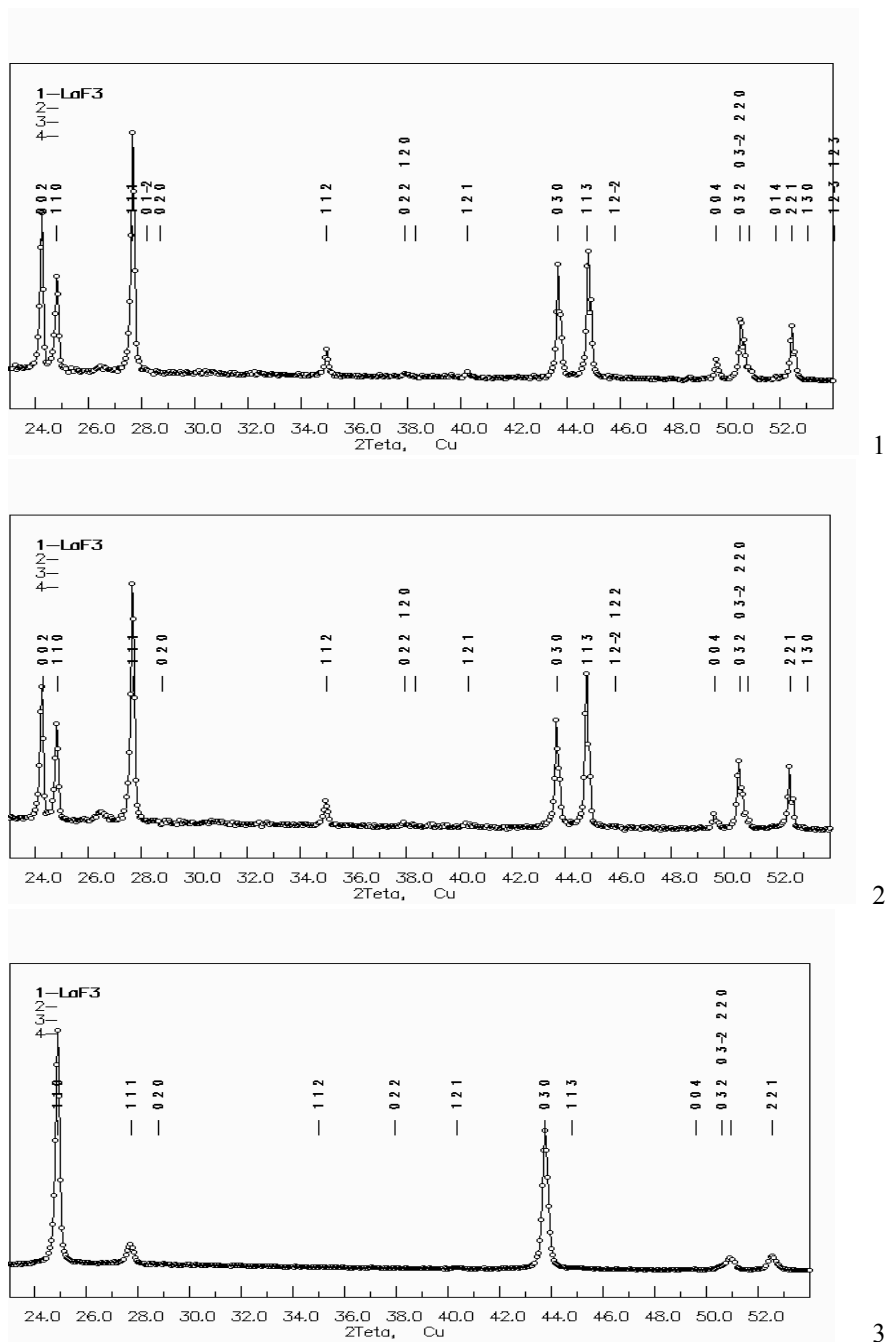
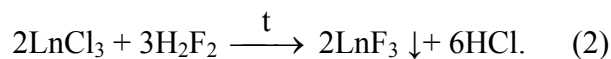


Рис. 1. Дифракційні спектри LaF_3 : 1 – порошок; 2 – залишок; 3 – покриття.

Оскільки домішки інших фаз, зокрема, оксидів або оксофторидів мають суттєво позначитися на оптичних властивостях фторидів, а також отриманих з них покриттів, значну увагу приділяли синтезові вихідних матеріалів. Фториди РЗМ отримували з оксидів відповідних металів високої чистоти (сумарний вміст домішок не перевищував $10^{-3}\%$) шляхом послідовного розчинення у соляній кислоті та наступним висадженням фториду за допомогою міцної

плавикової кислоти за загальними рівняннями: $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{LnCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$, (1)



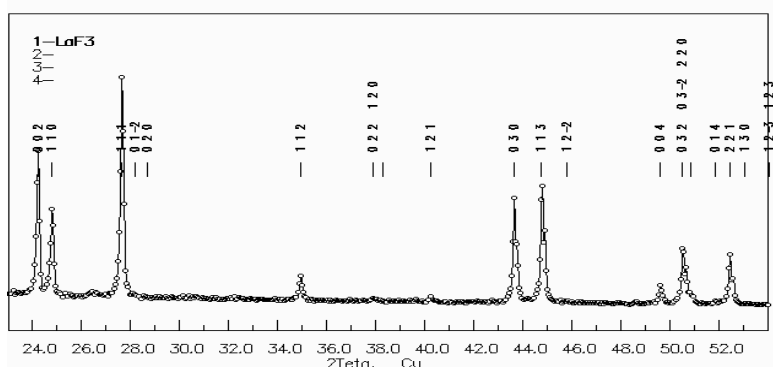
При отриманні фториду церію процес розчинення CeO_2 проводився у присутності відновника (форміату натрію) для переведення Ce(IV) у Ce(III) . Отримані продукти ретельно відмивали від плавикової кислоти, фільтрували, висушували над

осушувачами (P_2O_5 , KOH) для остаточного видалення води (у тому числі кристалізаційної). Для видалення слідів оксидів або оксифторидів проводили термообробку фторидом амонію, після чого фториди РЗМ перетоплювали у графітових тиглях в атмосфері інертного газу (очищеного аргону).

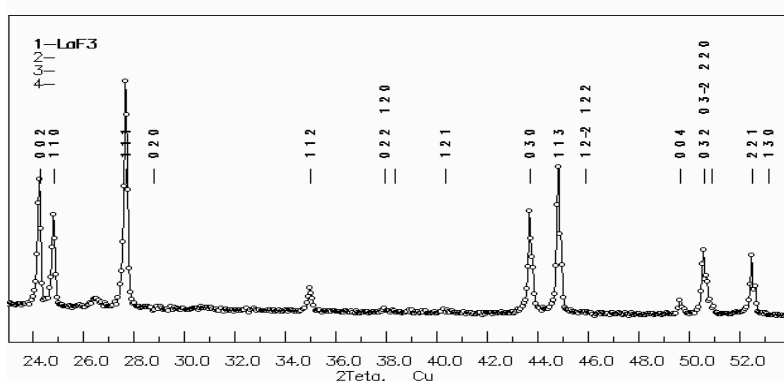
Методом хімічного аналізу визначали вміст РЗМ та фтору у сполуці, вміст домішок інших металів [6], а у випадку фториду європію (III) – наявність та вміст

Eu (II).

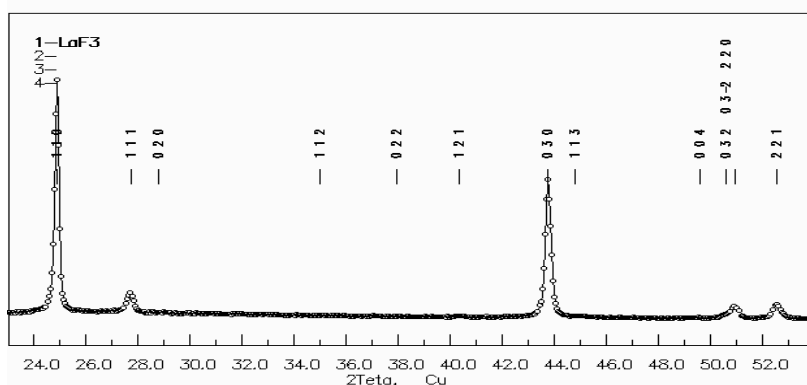
Отримані матеріали (а також нанесені з них покриття та залишки від випаровування) ідентифікували методом кількісного РФА. Дифракційні спектри фторидів РЗМ одержували у мідному фільтрованому випромінюванні (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА, вхідні щілини 2, 4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм) на автоматизованому рентгенівському апараті ДРОН-3. Керування процесом зйомки та подальшу обробку дифракційних



1



2

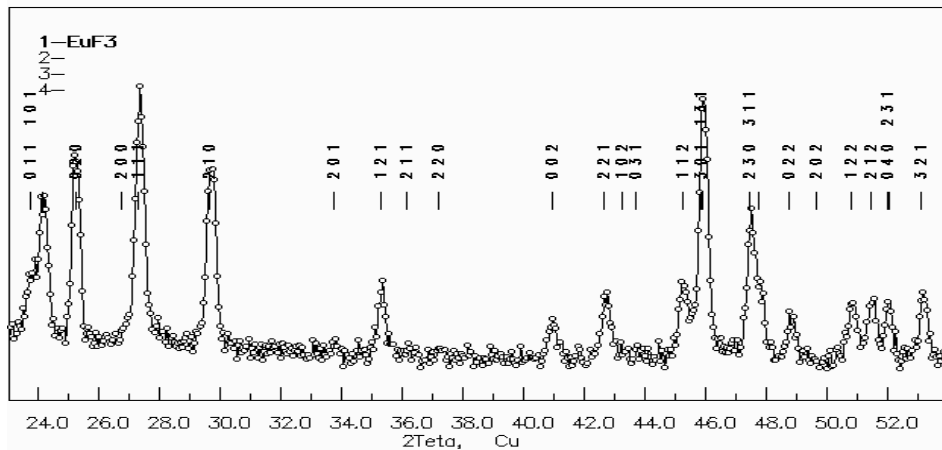


3

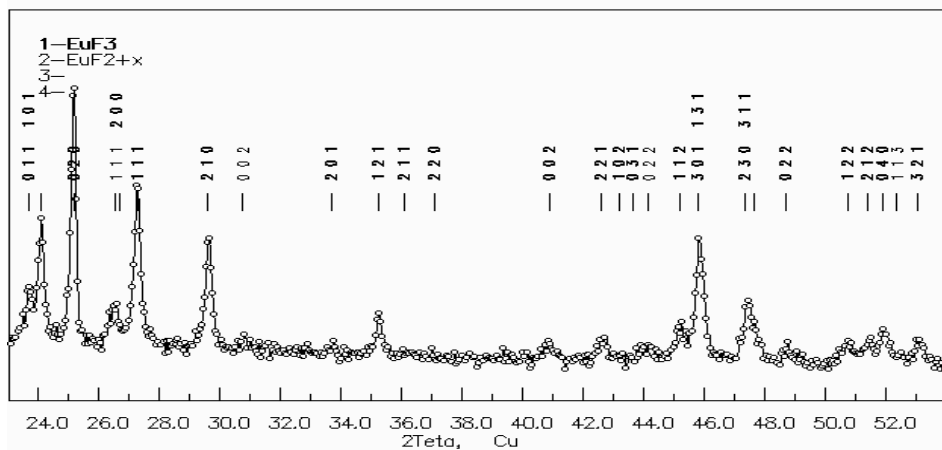
Рис. 2. Дифракційні спектри EuF_3 : 1 – порошок; 2 – залишок; 3 – покриття.

спектрів здійснювали за допомогою розробленої нами “Автоматизованої системи збирання, обробки та інтерпретації рентгенівських дифракційних спектрів”. Дифрактограми записували в дискретному режимі: крок сканування $0,05^\circ$, час експозиції у кожній точці 4 с для порошків

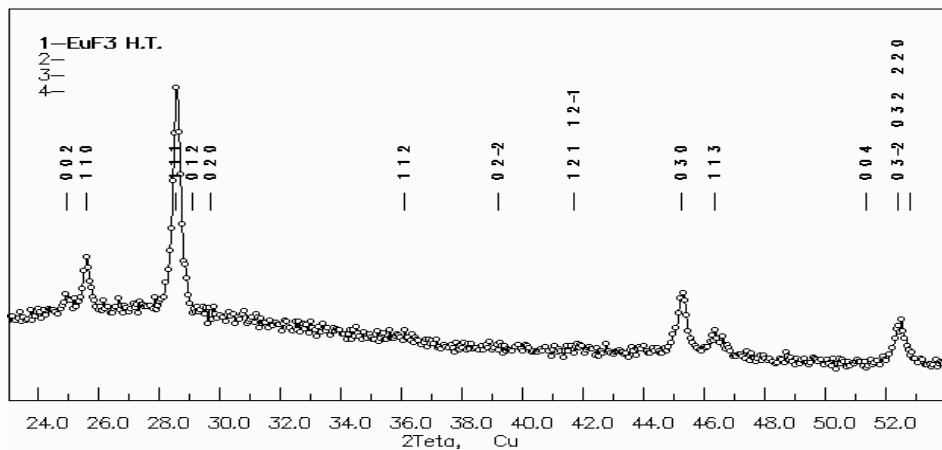
та 8 с для покриттів. Інтервал кутів дифракційних спектрів (2θ) для фазового аналізу становив $20-70^\circ$; дифракційні спектри для розрахунку кристалічної структури одержували в повному кутовому інтервалі. Первинну обробку дифракційних спектрів (визначення положення центру



1



2



3

Рис. 3. Спектральні залежності відбиття від тонкоплівкових покриттів: 1 – NdF_3 , ПВ, $nd = 2,4$ мкм; 2 – EuF_3 , ЕПВ, $nd = 1,13$ мкм; 3 – HoF_3 , ПВ, $nd = 0,75$ мкм.

ваги $K\alpha_1$ піку та його інтегральної інтенсивності) виконували за методом повнопрофільного аналізу. Положення центрів ваги піків визначали з похибкою $\pm(0,001\div 0,005^0)$, а інтегральні інтенсивності – з похибкою $\pm(5\div 15\%)$. Рентгенівський фазовий аналіз проводили для кожного досліджуваного зразка за спеціальним

Таблиця 1

Кристалічна структура вихідних ПУМ, тонкоплівкових покриттів та залишків після випаровування.

Склад	Фазовий склад, тип кристалічної ґратки та її параметри, Å		
	Вихідний ПУМ	Покриття	Залишок
ScF ₃	ScF ₃ (h*) a=5.674; c=6.950	ScF ₃ (h) a=5.678; c=6.954	ScF ₃ (h) a=5.675; c=6.949
YF ₃	Fe ₃ C (rh*) a=6.361; b=6.658; c=4.397	Fe ₃ C (rh) a=6.351; b=6.861; c=4.402	Fe ₃ C (rh) a=6.361; b=6.855; c=4.390
LaF ₃	anti-Cu ₃ P(h) a=7.184; c=7.351	anti-Cu ₃ P(h) a=7.179; c=7.357	anti-Cu ₃ P(h) a=7.182; c=7.349
CeF ₃	anti-Cu ₃ P(h) a=7.129; c=7.287	anti-Cu ₃ P(h) a=7.123; c=7.291	anti-Cu ₃ P(h) a=7.122; c=7.281
NdF ₃	anti-Cu ₃ P(h) a=7.026; c=7.196	anti-Cu ₃ P(h)	anti-Cu ₃ P(h)
EuF ₃ (пл.) (PB)	Fe ₃ C (rh) a=6.620; b=7.016; c=4.392	anti-Cu ₃ P(h) a=6.917; c=7.097	EuF ₃ :Fe ₃ C (rh) a=6.637; b=7.034; c=4.397 EuF _{2+x} (t*): a=4.089; c=5.784
EuF ₃ (сп.) (PB)	Fe ₃ C (rh) a=6.616; b=7.013; c=4.390	anti-Cu ₃ P(h) a=6.899; c=7.077	EuF ₃ :Fe ₃ C (rh) a=6.617; b=7.018; c=4.394 EuF _{2+x} : CaF ₂ (c*) a=5.783
EuF ₃ (сп.) (ЕПВ)	Fe ₃ C (rh) a=6.616; b=7.013; c=4.390	anti-Cu ₃ P (h): a=6.917; c=7.087 Fe ₃ C (rh): a=6.618; b=7.008; c=4.392	EuF ₃ :Fe ₃ C (rh) a=6.625; b=7.018; c=4.390 EuF _{2+x} : CaF ₂ (c) a=5.765
HoF ₃	Fe ₃ C (rh) a=6.571; b=6.872; c=4.376	Fe ₃ C (rh) a=6.393; b=6.909; c=4.384	Fe ₃ C (rh) a=6.404; b=6.872; c=4.376
YbF ₃	Fe ₃ C (rh) a=6.214; b=6.782; c=4.429	Fe ₃ C (rh) a=6.197; b=6.790; c=4.449	Fe ₃ C (rh) a=6.217; b=6.784; c=4.428
YbF ₃ -CeF ₃	Fe ₃ C (rh) a=6.254; b=6.806; c=4.495	Fe ₃ C (rh) a=6.331; b=6.891; c=4.478	Fe ₃ C (rh) a=6.215; b=6.790; c=4.438
YbF ₃ -CeF ₃ -HfF ₄	Fe ₃ C (rh) a=6.246; b=6.814; c=4.435	Fe ₃ C (rh) a=6.251; b=6.812; c=4.452	Fe ₃ C (rh) a=6.218; b=6.784; c=4.433

PB – резистивне випаровування; ЕПВ – електронно-променеве випаровування;

* – h–гексагональна, rh–ромбічна, t–тетрагональна, c – кубічна сингонії.

комплексом програм з використанням банку еталонних дифракційних спектрів. Еталонні дифракційні спектри готували шляхом розрахунку за літературними даними про кристалічну структуру подвійних сполук базисних систем. У програмі фазового аналізу передбачена можливість графічного співставлення експериментального спектру досліджуваного зразка з дифракційним спектром еталону, аналітичного співставлення міжплощинних відстаней спектру зразка та еталону, уточнення за методом найменших квадратів періодів кристалічної ґратки кожної фазової складової, для якої проводиться ідентифікація. Відносна похибка визначення періодів кристалічної решітки фазових складових не перевищувала 0,03 %. Використання значень інтенсивностей спектрів еталонів дозволяє графічно та аналітично вилучати з експериментального спектру зразка дифракційні спектри кожної проідентифікованої фазової складової, що дає змогу в результаті отримувати спектр-залишок. Критерієм коректності проведення фазового аналізу є фоновий спектр-залишок, на якому (в межах похибки) інтенсивність можливих дифракційних відбиттів

зливається з фоном. Коректність проведених розрахунків контролювали в графічному режимі за збігом експериментального та розрахованого дифракційних спектрів сполуки. Характерні дифракційні спектри наведені на рис. 1, 2. Оптичні властивості полікристалічних зразків вихідних фторидів та залишків після випаровування досліджували методом електронної спектроскопії дифузного відбиття [7]. Спектри дифузного відбиття порошків знімали у діапазоні довжин хвиль 200–900 нм ($50000\text{--}11000\text{ см}^{-1}$) на спектрофотометрі "Specord M80". Взірцем слугував фторид магнію, прозорий у зазначеному спектральному діапазоні.

Тонкоплівкові покриття фторидів РЗМ наносили на нагріті до 200°C підкладки з різних матеріалів: оптичного скла К8, германію, силіцію методом термічного випаровування підготовлених пігулок у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі $2\div 3\cdot 10^{-3}$ Па. Випаровування відбувалося під дією електронного променя (струм емісії 30 мА) або резистивним шляхом з молібденових човників-нагрівачів (струм нагріву до 120 А) зі швидкістю нанесення 25-30 нм/хв. Оптична товщина (nd) покриттів становила $0,8\div 2,4$ мкм. Для визначення показника заломлення покриття зі фторидів РЗМ наносили на клиноподібну (кут клину $\approx 12^{\circ}$) пластину з важкого скла марки ТФ4 або ТФ5 з показником заломлення $n = 1,73\text{--}1,75$. Визначення n покриття проводили на мікроспектрофотометрі МСФУ шляхом визначення коефіцієнту відбиття (R) від клиновидної пластини, вимірюючи екстремальні значення R на інтерференційній картині. Характерні спектральні залежності $R=f(\lambda)$ для фторидних покриттів представлені на рис. 3. Формула для розрахунку показника заломлення шару має вигляд:

$$n_{\text{ш}} = \sqrt{n_{\text{с}} \cdot n_{\text{н}} \frac{1 + \sqrt{R_{\text{мін}}}}{1 - \sqrt{R_{\text{мін}}}}}, \quad (3)$$

де $n_{\text{ш}}$, $n_{\text{с}}$, $n_{\text{н}}$ - показники заломлення, відповідно, шару, середовища (повітря) та матеріалу підкладки, $R_{\text{мін}}$ - відбиття у точці мінімуму (за умови, що $n_{\text{ш}} < n_{\text{н}}$, що має місце

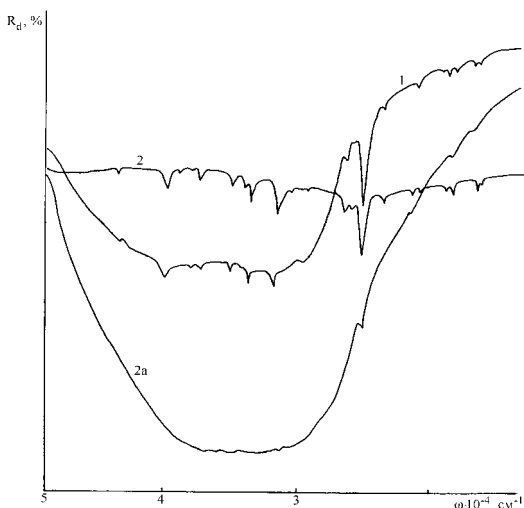


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття порошків зразків фториду європію:
1 – EuF_3 (пл.); 2 – EuF_3 (сп.); 2 а – залишок після випаровування EuF_3 .

Таблиця 2

Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів на базі фторидів РЗМ

Склад ПУМ	Оптичні параметри		Механічні властивості			Термічна кліматична стійкість	Характеристика процесу нанесення
	n	σ , %	Стійкість до руйнування	Протирання серветкою зі спиртом	Механічна міцність		
ScF ₃	1,45–1,49	2,25÷2,50	+	+	<2000	+ / +	+
YF ₃	1,51–1,54	0,48÷0,52	±	+	<2000	+ / +	+
LaF ₃	1,47–1,58	0,30÷0,37	+	+	<500	+ / +	+
CeF ₃	1,53	0,26	+	+	<1000	+ / +	+
NdF ₃	1,44–1,49	0,20÷0,25	±	+	<1000	+ / +	+
EuF ₃ (пл.)(PB)	1,56	0,06÷0,08	+	–	<500	+ / –	+
EuF ₃ (сп.)(PB)	1.60–1.61	0.03–0.04	+	+	<5000	+ / +	+
EuF ₃ (сп.)(ЕПВ)	1,52÷1,56	0,11÷0,12	+	+	<500	+ / –	+
HoF ₃	1,53	0,18	+	+	<1000	+ / +	+
YbF ₃	1,54	1,20	+	+	<5000	+ / +	±
YbF ₃ –CeF ₃	1,54–1,56	0,05÷0,17	+	+	<2800	+ / +	+
YbF ₃ –CeF ₃ –HfF ₄	1,56	0,25	±	+	<4000	+ / +	+

для фторидного покриття, нанесеного на підкладку з важкого скла).

Коефіцієнт розсіювання (σ) вимірювався для покриття, нанесеного на підкладку з кварцового оптичного скла, що було піддано глибокому шліфуванню та поліруванню. Вимірювання проводилося на лазерному стенді із застосуванням He–Ne лазера ($\lambda = 682$ нм) шляхом визначення відносного дифузного відбиття від підкладки у сфері, вкритій MgO.

Серед експлуатаційних властивостей покриттів досліджені наступні: адгезія до підкладки, механічна міцність, термічна та кліматична стійкість. Адгезію до підкладки визначали якісним шляхом, оцінюючи візуально стан покриття після нанесення та після його протирання серветкою зі спиртом. Механічну міцність покриттів визначали на пристрої СМ–55 методом стирання покриття гумовим стрижнем, обгорнутим батистовою тканиною за

кількістю обертів до руйнування покриття (до появи кільцеподібної подряпини). Кліматичну стійкість покриттів визначали у кліматичній камері при відносній вологості 98 % і температурі 40 °С. Термічну стійкість оцінювали як здатність витримувати термоудар у діапазоні перепаду температур ± 60 °С за термін витримки 3–5 хвилин шляхом якісної оцінки стану покриття.

Методами хімічного та рентгенового аналізу встановлено, що синтезовані нами фториди РЗМ за своїми складом та структурою відповідають формулі LnF₃. Виняток становить лише EuF₃, завищені (порівняно з літературними даними) параметри ґратки якого, а також прямі дані хімічного аналізу свідчили про наявність у його складі помітної (1,5÷2,0 %) домішки Eu(II). Тому для порівняння було синтезовано EuF₃, який не піддавали перетопленню у графіті, а просто спікали при 1000 °С. Порівняння спектрів дифузного

відбиття плавленого та спеченого зразків EuF_3 (рис. 4) свідчить про їх суттєву відмінність: у випадку плавленого зразка, крім типових піків $4f-4f$ електронних переходів іону Eu^{3+} , на спектрі дифузного відбиття з'являється широка смуга $4f-5d$ переходу, характерна для іону Eu^{2+} ; вона є відсутньою для спеченого зразка EuF_3 .

Суттєвою виглядає і різниця у параметрах кристалічної ґратки двох зазначених зразків (табл. 1), які для спеченого зразка майже збігаються з літературними даними. Характерною є відмінність у спектрах дифузного відбиття фторидів РЗМ з іонами Ln^{3+} різного електронного типу: спектри фторидів металів, іони яких не містять f -електронного підрівня (Sc^{3+} , Y^{3+}), не мають смуг поглинання; іони Ln^{3+} , які містять порожній

(La^{3+}) або цілком заповнений (Lu^{3+}) підрівні у короткохвильовому діапазоні мають смуги електронного переносу заряду з іонів F^- до іонів Ln^{3+} ; іони, що містять на f -підрівні по одному неспарованому електрону (Ce^{3+} або Yb^{3+}), характеризуються наявністю у спектрі глибокої смуги $4f-5d$ переходу; решта фторидів лантанідів з більшою кількістю неспарованих електронів на $4f$ -підрівні іону Ln^{3+} (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} тощо) у спектрах дифузного відбиття містять велику кількість вузьких піків $4f-4f$ електронних переходів (рис. 4, 5). У переважній більшості фторидів РЗМ випаровування у вакуумі відбувається конгруентним чином, тобто не призводить до суттєвої зміни складу та структури сполуки. Про це свідчать дані хімічного аналізу залишків від випаровування, їх спектри дифузного відбиття (рис. 5), а також

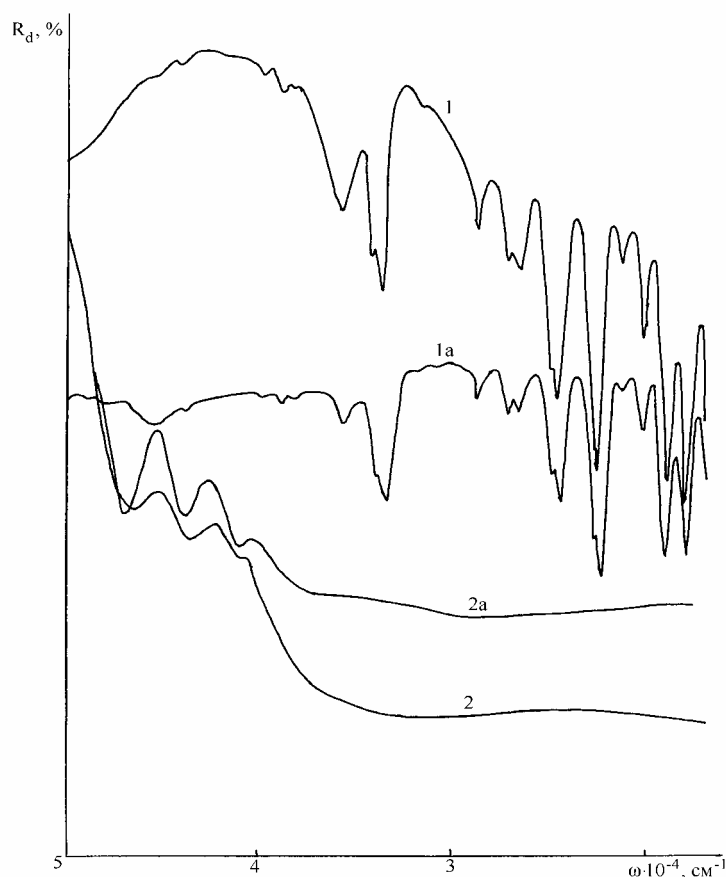


Рис. 5. Спектри дифузного відбиття порошків фторидів РЗМ (а – залишок після випаровування):
1 – NdF_3 ; 2 – LaF_3 .

дані РФА. У більшості випадків структура сполуки у залишку та покритті в цілому залишається принципово тотожною структурі вихідного матеріалу; лише її параметри дещо змінюються (табл. 1), що, очевидно, пов'язано з певною нерівноважністю та текстурованням (особливо, у випадку покриття). Значно складнішою є поведінка фториду європію (III). При резистивному випаровуванні плавленого та спеченого зразка EuF_3 відбуваються суттєві зміни складу та структури матеріалу: покриття набуває гексагональної структури (β -модифікація EuF_3), а залишок являє собою суміш принаймні двох фаз: α - EuF_3 та EuF_{2+x} . У випадку електронно-променевого випаровування спеченого зразка EuF_3 покриття складається з двох модифікацій (α -та β -) EuF_3 . В усіх випадках зміни у структурі в процесі випаровування, безумовно, пов'язані з виникненням у ґратці дефектів завдяки появі Eu(II) [8]. Очевидно, в умовах високих температур та вакууму, що мають місце при випаровуванні, відбувається часткове відновлення Eu(III) до Eu(II) та його стабілізація у певних структурах. Механізм цього процесу потребує додаткового з'ясування.

Щодо оптичних та експлуатаційних властивостей отриманих шляхом термічного вакуумного випаровування покриттів (табл.2), то неважко помітити загальну закономірність. При майже незмінному показникові заломлення, що становить $1,44 \div 1,61$ для різних фторидів РЗМ, коефіцієнт розсіювання покриттів постійно знижується із зростанням атомної маси РЗМ, сягаючи мінімального значення $0,03 \div 0,12$ % для EuF_3 , після чого помітно зростає до кінця лантаноїдного ряду. Це може бути пов'язане якимось чином із процесами стабілізації–дестабілізації валентних станів РЗМ у відповідних

фторидах, однак, певну роль, без сумніву, відіграють технологічні аспекти випаровування матеріалів. Слід зазначити, що покриття на основі EuF_3 , маючи рекордно низьке розсіювання, водночас виявляє досить низькі експлуатаційні показники (якщо не зважати на надто тонке покриття). Натомість, покриття на основі YbF_3 , що має досить високий коефіцієнт розсіювання, характеризується вельми високими експлуатаційними параметрами, особливо, механічною міцністю. Водночас, сам матеріал виявляє нестабільність під час вакуумного випаровування.

Представлялося цікавим розробити на базі вищезазначеного фториду ітербію нового матеріалу шляхом уведення добавок фторидів інших металів, які, не погіршуючи суттєво його експлуатаційних характеристик, водночас дозволили б знизити рівень розсіювання покриттів. Досить ефективною модифікуючою домішкою в цьому плані виявилися фториди таких металів, як Ce(III) , Hf , Sr тощо. Як видно з даних, наведених у табл. 2, вони дозволили значно зменшити значення σ порівняно зі фторидом ітербію, а також стабілізувати процес його випаровування. Як впливає з табл. 1, параметри ґратки покриття суттєво зростають, а матеріалу залишку – дещо знижуються порівняно з вихідним матеріалом. Це однозначно свідчить про збагачення покриття на CeF_3 порівняно з вихідним матеріалом, що сприяє підвищенню його прозорості. Очевидно, цей факт є відображенням взаємної стабілізації фторидів різних металів і може слугувати розробці нових плівкоутворюючих матеріалів з поліпшеними оптичними і експлуатаційними характеристиками.

Роботу виконано при підтримці Науково-технологічного Центру в Україні (проект № 1356).

- [1] *Технологические лазеры*. Справочник / Г.А. Абильтитов., В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др. / Под общ. ред. Г.А. Абильтитова / **Т.2**, Машиностроение, М. (1991).
- [2] *Справочник технолога–оптика*. Справочник / И.Я. Бубис, В. А. Вейденбах, И.И. Духопел и др. / Под общ. ред. С.М. Кузнецова и М.А. Окатова / Машиностроение, Ленингр. отд-ние, Л. (1983).
- [3] Н.П. Галкин, Ю.Н. Туманов, Ю.П. Бутылкин. *Термодинамические свойства неорганических фторидов*. Справочник, Атомиздат, М. (1972).
- [4] *Основные свойства неорганических фторидов*. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина / Атомиздат, М. (1975).
- [5] С. Fouassier. *Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics*, Academic Press Inc., Orlando CA. Optical properties of fluorides, pp.477–487 (1985).
- [6] Н.А. Чивирёва, О.Н. Ласовская, В.П. Антонович, Н.Н. Голик. Титриметрическое определение основных компонентов в сульфидах, фторидах и сульфотторидах РЗМ // *Тез. доп. XI-ої науково-технічної конференції "Складні оксиди, халькогеніди та галогеніди для функціональної електроніки"*, Ужгород, с.38 (2000).
- [7] Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // *Усп. физ. наук*, **85**(2), сс.365–380 (1965).
- [8] O. Greis. Uber neue Verbindungen in der System $\text{EuF}_2\text{--EuF}_3$ and $\text{SrF}_2\text{--EuF}_3$ // *Z. anorg allg. Chem.*, **B.441**, pp.39–46 (1978).

V.F. Zinchenko¹, N.P. Efyushina¹, G.I. Kocherba¹, O.G. Eryomin¹,
V.P. Sobol², O.V. Mozkova², V.Ya. Markiv³, N.M. Bilyavina³

Optical and Operational Properties of Thin-Film Coatings Obtained by the Vacuum Evaporation of RE Fluorides

¹*O.V. Bogatskiy Physics-Chemical Institute NAS Ukraine,*

86, Lyustdorfska Str., Odessa, 65080, E-mail: physchem@paco.net

²*CCB "Arsenal", 8, Moskovska Str., Kyiv, 01010, tel. 044-254-59-08, E-mail: pagor@ukrpost.net*

³*Taras Shevchenko National University, 60, Volodymyrska Str., Kyiv, 01003, E-mail: belmar@mail.kiev.ua*

The regular research of binary and complex Rare Earths (RE) fluorides such as LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$) and $\text{LnF}_3\text{--Ln}'\text{F}_3$, $\text{LnF}_3\text{--Ln}'\text{F}_3\text{--MF}_x$ ($\text{M-s}, \text{d-metal}$) as prospective materials for creation of coatings with a low refractive index is carried out. The materials are synthesised by a method of sedimentation by H_2F_2 from water solutions with the following fluoridation and thermal treating. X-ray method, chemical analysis and diffuse reflection spectroscopy identify the materials. The thin-film coatings are put by methods of thermal vacuum evaporation on substrates from different materials. The refractive index of coatings lays in borders $1,44 \div 1,61$ while factor of dispersion essentially changes depending on a nature RE being 2,2–2,5 % for ScF_3 up to 0,03–0,12 % for EuF_3 . The crystal structure of fluorides in coatings essentially does not change in comparison with initial FFM, with exception of EuF_3 . The possible reasons of change of the composition and structure of EuF_3 during evaporation are discussed. The optical and operational properties of coatings on a basis of RE fluorides (particularly YbF_3) are essentially improved under action of the admixtures of other metals fluorides.