

Є.В. Тімухін, В.Ф. Зінченко, Є.О. Жихарева, І.П. Ковалевська

Вплив домішки EuF_3 на фазовий склад та оптичні властивості фториду свинцю

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога,
Одеса, 65080, Україна, Тел: 380-482-618225; E-mail: vfzinchenko@ukr.net

Методами рентгенівського фазового аналізу, термічного аналізу та спектроскопії дифузного відбиття досліджено взаємодію фториду свинцю з домішкою фториду європію (III). Встановлено характер обмінних реакцій між оксигенвмісною домішкою у вихідному зразку PbF_2 та EuF_3 з її частковою нейтралізацією. Показано відмінність у поведінці легованого та нелегованого матеріалів у твердому стані та після топлення.

Ключові слова: фторид свинцю, фторид європію (III), взаємодія, фазовий склад, оптичні властивості.

Стаття поступила до редакції 12.12.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

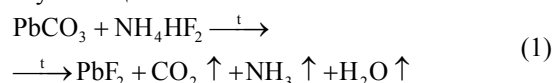
Вступ

Фторид свинцю (II) широко використовується як вихідний матеріал для створення покриттів для інтерференційної оптики, прозорих у середньому ІЧ діапазоні спектру [1-3]. Оптичні і експлуатаційні параметри цих покриттів визначаються фізико-хімічними властивостями вихідного фториду свинцю (II), які, в свою чергу, залежать від таких факторів, як наявність домішок, фазового складу PbF_2 тощо. Оксигенвмісні домішки виникають при синтезі фториду свинцю (II) в результаті неповного фторування солей свинцю (II) фтороводневою кислотою. Подальша температурна обробка PbF_2 (спіканням в індиферентному матеріалі (корунд, платина) або топленням у графітовому тиглі) сильно змінює співвідношення фаз і домішок. Так, при спіканні PbF_2 частково гідролізується, а при топленні у графітовому тиглі відбувається відновлення оксигенвмісних домішок матеріалом тиглів [4]. Водночас у зразках, одержаних спіканням або топленням, завжди наявна високотемпературна фаза фториду свинцю ($\beta\text{-PbF}_2$ кубічної структури [5]), що сильно впливає на фізико-хімічні характеристики матеріалу. У даній роботі вивчено можливість використання EuF_3 як легуючої домішки до PbF_2 для покращення його властивостей як плівкоутворюючого матеріалу. З одного боку, EuF_3 в умовах випаровування (висока температура, глибокий вакуум) свинцю (II) частково диспропорціонує на фтор та фторид європію (II) і, отже, може слугувати фторуючою домішкою [6]; з

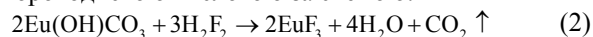
іншого ж боку, він взаємодіє з оксигенвмісними сполуками у матеріалі, зв'язуючи їх у нелеткі форми [7].

I. Експериментальна частина

Для дослідження було експериментальний зразок топленого PbF_2 виробництва підприємства „Нові матеріали і технології” (м. Одеса), який був одержаний шляхом високотемпературного фторування карбонату свинцю гідрофторидом амоніаку. Реакцію можна описати загальною схемою:



Одержаний фторид свинцю перетоплювали у тиглях з графіту або з скловуглецю. Фторид європію (III) одержували фторуванням заздалегідь синтезованого гідроксокарбонату європію (III) фтороводневою кислотою за схемою:



з наступною термообробкою продукту гідрофторидом амонію у вакуумі. Спочатку з одержаних зразків PbF_2 та EuF_3 готували механічну суміш шляхом ретельного розтирання у агатовій ступці вихідних матеріалів з масовою часткою EuF_3 10 мас. %. Пресовані таблетки піддавали термічній обробці при 650°C (спікання) та 800°C (топлення) у алундових тиглях в атмосфері інертного газу (гелію). В якості порівняльного зразка шляхом спікання на повітрі порошоків PbF_2 та PbO (продажний препарат кваліфікації х.ч.) було одержано оксофторид свинцю складу Pb_2OF_2 .

Таблиця

Умови термообробки, фазовий склад та термічні властивості зразків матеріалу фториду свинцю з різними домішками

Номер зразку	Вихідний склад	Умови термообробки: температура, атмосфера	Фазовий склад	Температура початку ендоефекту, °С
1	PbF ₂	без обробки	β-PbF ₂ (куб.); α-PbF ₂ (орторомб.)	695
2	зразок 1	перетоплений при 800°С, He	α-PbF ₂ (орторомб.); Pb ₂ OF ₂ (тетрагон., деформація ліній);х-фаза	715
3	зразок 1 + PbO (50% мол.)	спечений при 450°С, повітря	Pb ₂ OF ₂ (тетрагон.)	490
4	зразок 1+ EuF ₃ (10 %мас.)	механічна суміш	β-PbF ₂ (куб); α-PbF ₂ (орторомб.); EuF ₃ (орторомб.)	ендоефект відсутній
5	зразок 5	спечений при 650°С, He	тв.розчин на основі β-PbF ₂ (куб.), сліди α-PbF ₂ (орторомб.)	800
6	зразок 5	перетоплений при 800°С, He	Суміш фаз	початок 490

Отриманий експериментальний зразок PbF₂, інші синтезовані нами матеріали ідентифіковані методом рентгенівського фазового аналізу (РФА). Рентгенівський фазовий аналіз зразків виконували за допомогою апарату ДРОН-3. Дифракційні спектри одержували в мідному фільтрованому випромінюванні. Зйомку кривих термічного аналізу (ТА) проводили на приладі „Derivatograph-1000” (МОМ, Угорщина). Спектри дифузного відбиття (ДВ) полікристалічних зразків (порошків) знімали за допомогою спектрофотометра "Lambda-9" у діапазоні 200-2600 нм, зразком порівняння слугував тонкодисперсний MgO. Вимірювалися спектральні залежності $F(R) = f(\lambda)$, де $F(R)$ – функція Кубелки-Мунка, що визначається рівнянням:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = k/s, \quad (3)$$

де R – відносне відбиття, k та s – коефіцієнти поглинання та розсіювання, відповідно.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

За даними РФА (табл.) усі зразки PbF₂ не містили фаз сторонніх речовин, крім фаз основної сполуки. Дещо дивним видається надто великий вміст високотемпературної (кубічної) модифікації PbF₂ порівняно з низькотемпературною (ромбічною) модифікацією. Це наводить на думку про наявність в матеріалі оксигенвмісної домішки, що стабілізує β-PbF₂. Це підтверджується спектром дифузного відбиття одного зі зразків PbF₂ (рис. 1, крива 1), на якому спостерігається наявність плеча у діапазоні 270-300 нм. Ця особливість, очевидно, відповідає смузі електронного переносу заряду O²⁻ → Pb²⁺. Аналогічне явище у вигляді максимуму на смузі ДВ має місце для синтезованої нами сполуки Pb₂OF₂ (рис.1, крива 3). Наявність оксигенвмісної фази у

вихідному зразку PbF₂ підтверджується також надто низьким значенням температури його топлення, що одержано методом диференційного термічного аналізу (рис.2, крива 1). Вона становить біля 700°С (табл.), що є значно нижчою за температуру топлення чистого PbF₂, яка становить біля 850°С [5]. У той же час температура топлення (рис. 2, крива 3) зразка Pb₂OF₂, синтезованого нами, є значно нижчою (біля 490°С), що майже збігається з температурою топлення евтектики в системі Pb₂OF₂ – PbO (53 мол. %), про яку наведені дані авторами [5]. Отже, можна зробити висновок, що замість стехіометричної сполуки Pb₂OF₂ нами отримано зразок з певним надлишком PbO. Звідси ми оцінили вміст PbO у експериментальному зразку фториду свинцю в 6 мол. %, або у перерахунку на Pb₂OF₂ – 12 мол. %.

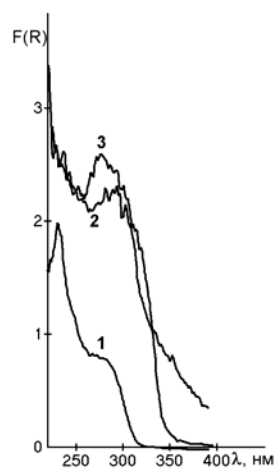
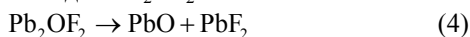


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття зразків фториду свинцю в УФ діапазоні: 1 – зразок №1; 2 – зразок №2; 3 – зразок – №3 (нумерація зразків відповідає табличній).

Цікаво, що зразок PbF₂, перетоплений у інертній атмосфері, майже зовсім не містить

високотемпературної фази; натомість спостерігається певний вміст фази Pb_2OF_2 (табл.). Очевидно, вивільнення окремої фази Pb_2OF_2 дестабілізує високотемпературну модифікацію PbF_2 . На спектрах ДВ перетопленого зразка PbF_2 спостерігається поява широкої смуги в діапазоні 270-350 нм. (рис. 1, крива 2), тобто відбувається багатохромний зсув смуги поглинання Pb_2OF_2 . Очевидно, це пов'язано з частковим розкладом Pb_2OF_2 за схемою:



Крім того, оскільки перетоплення відбувалося у алундовому тиглі, не можна виключати також взаємодії розтопу з матеріалом тигля за рівнянням:



Саме усунення Pb_2OF_2 з фториду свинцю та заміна його на важкотопну оксидну сполуку, очевидно, призводить до деякого зростання температури топлення перетопленого зразка PbF_2 (рис. 2, крива 2, табл.).

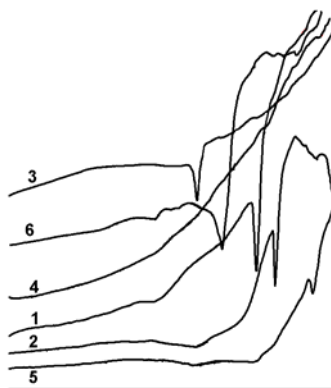


Рис. 2. Криві диференційного термічного аналізу: 1-6 – зразки №№1-6 (нумерація зразків відповідає табличній).

Як зазначалося вище, ефективною речовиною, або легуючою домішкою, що дає можливість позбутися оксигенвмісних домішок у фторидах, у тому числі PbF_2 , є фториди рідкісноземельних елементів (РЗЕ), зокрема EuF_3 . Виходячи з попереднього досвіду [6] та враховуючи оцінені нами вміст PbO у вихідному зразку PbF_2 , кількість домішки EuF_3 становила 10 мас. %. Введення домішки EuF_3 суттєво змінює характер спектру ДВ вихідного фториду свинцю в УФ діапазоні спектру, а саме, плече поглинання суттєво послаблюється (рис.3, крива 1). Зазначене явище очевидно обумовлене деяким зменшенням вмісту високотемпературної модифікації PbF_2 під впливом EuF_3 ромбічної структури, а також механохімічної дії при розтиранні суміші [5].

Деяко незвичним видається характер диференційної кривої ТА для цього зразка, на якому практично відсутній будь-який ендоефект (рис.2, крива 4). Це може бути пов'язане з перекриттям ендоефекту топлення з екзоелементом взаємодії між оксигенвмісною домішкою та EuF_3 за схемою:



На можливість такої взаємодії з утворенням

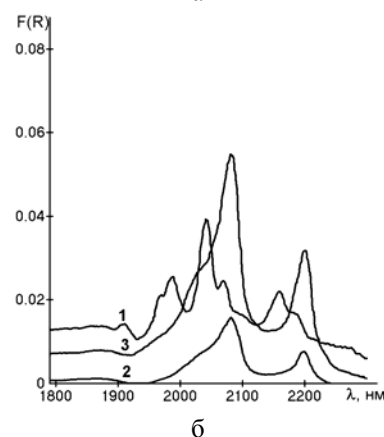
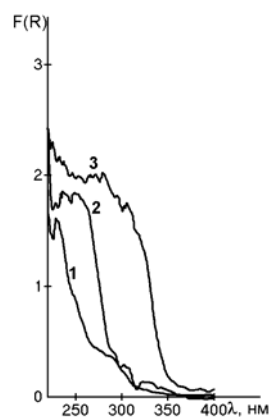
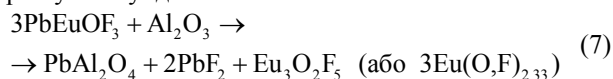


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття в УФ (а) та близькому ІЧ (б) діапазонах спектру зразків фториду свинцю з домішкою EuF_3 (10 мас.%): 1 – зразок №4; 2 – зразок №5; 3 – зразок – №6 (нумерація зразків відповідає табличній).

складного оксофториду або твердого розчину на його основі кубічної структури вказував автор [8]. Саме тому цієї нової фази не виявлено методом РФА (табл.), оскільки вона фактично стабілізує високотемпературну фазу $\beta\text{-PbF}_2$. Після термічної механічної суміші PbF_2 та EuF_3 при 650°C в атмосфері гелію на спектрах ДВ в УФ діапазоні (240-270 нм) з'являється (рис. 3а, крива 2) характерна для оксофторидних сполук Європію (III) смуга поглинання [9]. Вона, вочевидь, відповідає електронному переносові заряду у сполуці PbEuOF_3 ; спостерігається незначний гіпсохромний зсув максимуму зазначеної смуги поглинання відносно аналогічних смуг поглинання для індивідуальних оксофторидів Pb_2OF_2 (рис.1, крива 3) та $\text{Eu}(\text{O,F})_{2,33}$ [10]. Суттєво також змінюється характер спектру індивідуального EuF_3 у близькому ІЧ діапазоні спектру (рис. 3б, крива 1), який стає подібний до аналогічного спектру $\text{Eu}(\text{O,F})_{2,33}$.

На диференційній кривій ТА (рис. 2, крива 5) зразка, який пройшов термічну обробку, ендоефект топлення відбувається при значно вищій температурі (біля 800°C), ніж для вихідного PbF_2 . Очевидно, це пов'язано з тим, що під дією домішки EuF_3 відбувається вищезгадана реакція усунення Pb_2OF_2 із заміною його на високотемпературну сполуку (див. рівняння (6)). Термограма перетопленого зразка

(рис. 2, крива б) дещо нагадує аналогічну криву для Pb_2OF_2 , хоча й з дещо зсунутим у бік вищих температур ендоефектом. Спектр ДВ в УФ діапазоні (рис. 3а, крива 3) цього зразка PbF_2 - EuF_3 є подібним до аналогічного спектру перетопленого PbF_2 . Це може свідчити на користь близького характеру поведінки зазначених речовин у розтопленому стані. Очевидно, $PbEuOF_3$ розкладається у розтопі, а також реагує з алундом за схемою:



При цьому спостерігається значне підвищення інтенсивності смуги поглинання у близькому ІЧ діапазоні спектру, у той час як форма смуги залишається майже незміною (рис. 3б, крива 3).

Висновки

Встановлено складний характер фазових рівноваг у системі PbF_2 - PbO - EuF_3 при різних режимах термообробки.

Показано можливість застосування EuF_3 для зв'язування оксигенвмісних домішок у зразках фториду свинцю та наступне поліпшення його оптичних та експлуатаційних властивостей.

Тімухін Є.В. – аспірант;

Зінченко В.Ф. – зав. відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів, доктор хімічних наук, доцент;

Жихарева Є.О. – старший науковий співробітник відділу хімії лантанідів, кандидат хімічних наук;

Ковалевська І.П. – провідний співробітник відділу хімії лантанідів.

- [1] И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах, И.И. Духопел и др. *Справочник технолога-оптика: Справочник*. Под общ. ред. С.М. Кузнецова и М.А. Окатова. Машиностроение, Л., Ленингр.отд-ие. 414 с. (1983).
- [2] *Технологические лазеры. Справочник в 2-х томах*. Под ред. Г.А. Абилюсипова. Машиностроение, М. Т.2. 650 с. (1991).
- [3] *Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories*. Leybold Optics GmbH catalogue. Alzenau. 87 p. (2003).
- [4] Г.А. Тетерин, В.Ф. Зинченко, Г.С. Салищев, Г.И. Кочерба. Оптимизация условий получения и повышение качества фторида свинца // *Хим. технолог.*, (3), сс. 109-111 (1989).
- [5] И.Г. Рысс. *Химия фтора и его неорганических соединений*. ГНТИХЛ, М. 718 с. (1956).
- [6] V.F. Zinchenko, Ye.V. Timukhin, N.P. Efrushina, O.G. Eryomin, N.M. Belyavina, M.I Zakharenko. Complex fluorides of Europium (II,III) and Aluminium as prospective filmforming materials for IR optics and optoelectronics // *Proc. 2nd Intl. Conf. Adv. Optoelectron. Lasers*. Yalta, Ukraine. September 12-17, 2. pp. 70-73 (2005).
- [7] В.Ф. Зінченко, О.Г. Єрьомін, Є.В. Тімухін, Н.П. Єфрушина, О.В. Мозкова, Н.М. Белявіна. Тонкоплівкові покриття на основі складних фторидів РЗЕ // *Фізика і хімія твердого тіла*, 6(3), сс. 442-447 (2005).
- [8] Л.Р. Бацанова. Фториды редкоземельных элементов // *Усп. химии*, 40(6), сс. 645-679 (1971).
- [9] С.С. Бацанов, С.С. Дербенева, Л.Р. Бацанова. Электронные спектры фторидов, оксифторидов и окислов редкоземельных металлов. // *Журн. прикл. спектроскопии*, сс. 332-336 (1969).
- [10] В.Ф. Зинченко, О.Г. Еремин, Н.П. Ефрушина, Н.Н. Белявина, И.В. Стоянова, И.П. Ковалевская, А.В. Кирияк. Синтез и термическая устойчивость фторида европия (II) // *Журн. неорган. химии*, 50(5), сс. 1-6 (2005).

Ye.V. Timukhin, V.F. Zinchenko, E.O. Zhikhareva, I.P. Kovalevska

Effect of EuF_3 Admixture on the Phase Composition and Optical Properties of Lead Fluoride

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

Interaction of Lead Fluoride with Europium (III) Fluoride admixture was studied by the methods of X-ray phase analysis, thermal analysis and diffuses reflectance spectroscopy. The character of exchange reactions between Oxygen-containing admixture to the initial specimen of PbF_2 and EuF_3 with the partial neutralization of the first one has been established. The alternative behaviour of the doped and non-doped materials in the solid state and in the post-melted state was shown.