

УДК 539,216,539,26:546,162

В.Ф. Зінченко¹, Н.П. Єфрюшина¹, І.В. Стоянова¹, В.П. Антонович¹,
О.Г. Єрємін¹, Н.М. Білявіна², В.Я. Марків², О.В. Мозкова³

Вплив термообробки у вакуумі на оптичні властивості плівкоутворюючого матеріалу EuF_3

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна,
тел. 0482-61-82-25, E-mail: physchem@paco.net

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, Київ, 01003, Україна,
тел. 044-266-23-35, E-mail: belmar@mail.kiev.ua

³Центральне конструкторське бюро "Арсенал", вул. Московська., 8, Київ, 01010, Україна,
тел. 044-254-59-08, E-mail: borisgor@i.com.ua

Вивчено вплив умов синтезу на кристалічну структуру та оптичні властивості трифториду європію. Встановлено можливість часткового відновлення Eu(III) до Eu(II) у процесах високотемпературної обробки у відновлювальному середовищі та вакуумі. Вивчено оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих нанесенням вихідного $\alpha\text{-EuF}_3$ методами термічного випаровування. Показано, що в залежності від технології виготовлення покриття воно містить або $\beta\text{-EuF}_3$, або суміш з $\alpha\text{-EuF}_3$ та $\beta\text{-EuF}_3$ поліморфних форм.

Ключові слова: європій фторид, валентний стан, структура, тонкоплівкове покриття.

Стаття постуила до редакції 10.02. 2003 р., прийнято до друку 15.05. 2003 р.

I. Вступ

Європій посідає особливе місце у лантанідному ряді у зв'язку з його здатністю при утворенні сполук перебувати у валентних станах Eu(III) та Eu(II) в залежності від складу та типу аніонної підґратки. Зокрема, у фторидних та оксидних сполуках більш стабільним є Eu(III) , у той час як у халькогенідах він перебуває переважно у валентному стані Eu(II) [1].

Відомо, що при взаємодії європію та фтору утворюються сполуки EuF_3 та EuF_{2+x} ($x = 0-0,4$). Результати дослідження характеру фазових рівноваг в області, яка прилягає до сполуки EuF_2 , та кристалічну структуру EuF_{2+x} наведено в [2]. Кристалографічні характеристики сполуки EuF_3 і її термодинамічні параметри вивчені в [3, 4]. Зокрема, встановлено, що EuF_3 кристалізується в двох поліморфних модифікаціях: високотемпературній ($\beta\text{-EuF}_3$) і низькотемпературній ($\alpha\text{-EuF}_3$). Згідно даних [3] кристалічна структура $\beta\text{-EuF}_3$ належить до структури типу тизоніту (просторова група $P\bar{3}c1$; $a = 6,9204 \text{ \AA}$, $c = 7,0856 \text{ \AA}$), а $\alpha\text{-EuF}_3$ – до структури типу $\text{anti-Fe}_3\text{C}$ ($Pnma$; $a = 6,6105 \text{ \AA}$, $b = 7,0157 \text{ \AA}$, $c = 4,3959 \text{ \AA}$). Мета даної роботи – встановлення впливу технологічних параметрів синтезу та нанесення покриття на валентний стан європію в EuF_3 та кристалічну структуру цієї сполуки.

II. Експериментальні методи

Синтез зразків фториду європію (III) проводили шляхом послідовного розчинення оксиду європію високої чистоти (вміст понад 99,9%) у соляній кислоті з наступним осадженням EuF_3 за допомогою концентрованої H_2F_2 . Осад ретельно промивали, висушували над плавним лугом у вакуумі (для остаточного видалення залишків води та кислоти) та витримували 15-20 хв. при 500°C . Частину продукту перетоплювали у графітових тиглях в інертному (гелій) середовищі, а другу частину – спікали при 1000°C у вигляді пігулки. Отримані матеріали відрізнялися за кольором: плавлений мав білий з жовтуватим відтінком колір, а спечений зразок – чисто білий колір.

Фазовий склад проб та кристалічну структуру фазових складових досліджували методами рентгенівського та рентгеноструктурного аналізів. Дифракційні спектри одержували на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (мідне фільтроване випромінювання, крок сканування $(0,02-0,05)^\circ$, час експозиції у кожній точці (4-8) с). Первинну обробку дифракційних спектрів проводили за методом повнопрофільного аналізу. Положення центрів ваги піків визначали з похибкою $\pm(0,001\div 0,005)^\circ$, а інтегральні інтенсивності – з $\pm(5\div 15)\%$. Фазовий

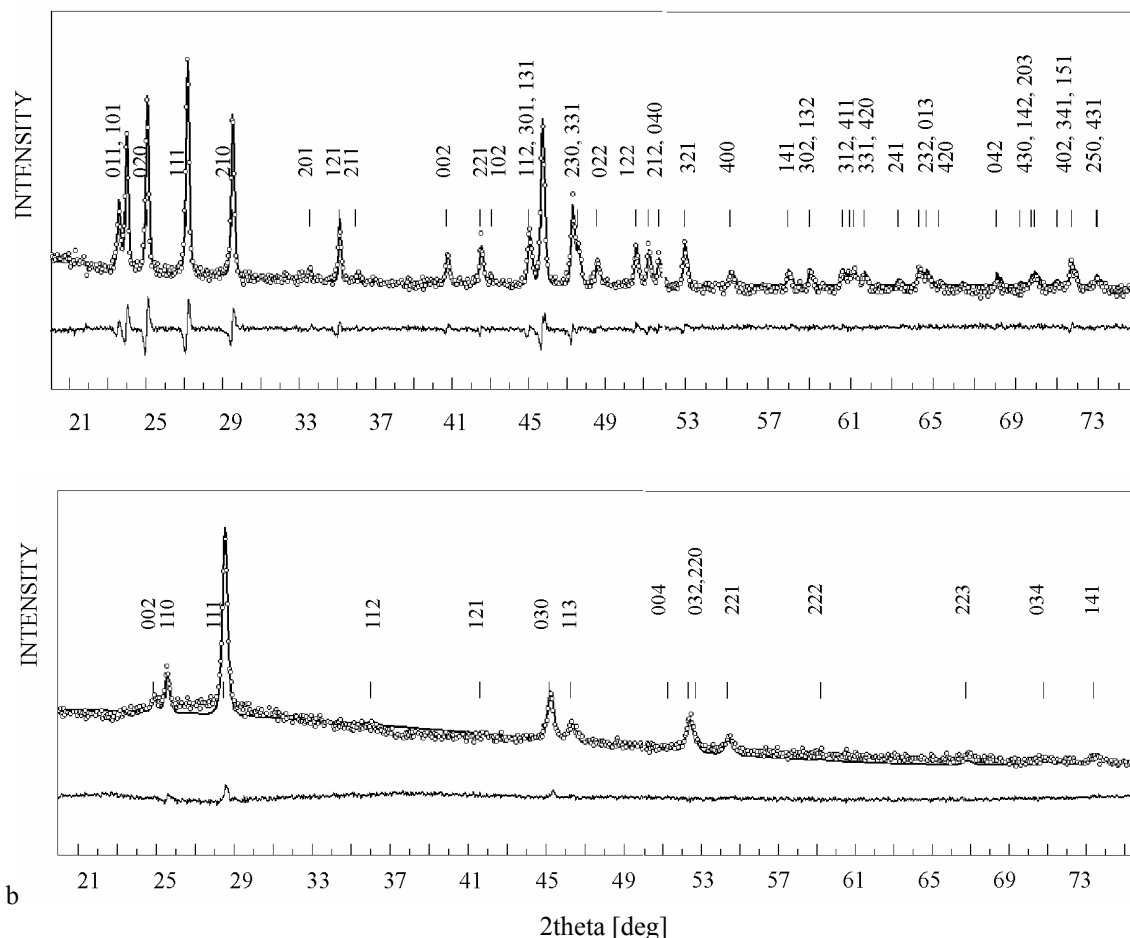


Рис. 1. Фрагменти рентгенівських дифракційних спектрів (експеримент – точки, розрахунок – суцільна лінія) α -EuF₃ в пробі 1 (а) та β -EuF₃ в пробі 8 (б).

аналіз та структурні розрахунки проводили за допомогою оригінальних прикладних програм [5].

Враховуючи можливість утворення в залишках човників-випарювачів значної кількості EuF₂, методами хімічного аналізу було проведено визначення кількості Eu (II) як в вихідних матеріалах, так і в матеріалах залишків. Вміст Eu (II) в зразках визначали за його здатністю до окиснення. До наважки зразка масою (0,03±0,05) г додавали 5 мл 0,025 М розчину сполуки ванадію (V), 10 мл концентрованої H₃PO₄ та нагрівали до повного її розчинення (титрований розчин солі V(V) використовували для запобігання окисненню Eu (II) іонами H⁺). До гарячого розчину додавали 5 мл 9 М H₂SO₄, розводили водою до ~50 мл і титрували надлишок окиснювача розчином сульфату заліза (II) з фенілантраніловою кислотою (індикатор). Паралельно проводили контрольний дослід без E (II).

Оптичні властивості полікристалічних зразків вихідних фторидів та їх залишків після випаровування досліджували методом електронної спектроскопії дифузного відбиття. Спектри дифузного відбиття порошоків знімали у діапазоні довжин хвиль (200 – 900) нм ((50000 – 11000)см⁻¹) на спектрофотометрі "Specord M40". Візцем слугував фторид магнію, який у зазначеному спектральному

діапазоні є прозорим.

Тонкоплівкові покриття наносили з пігулок фториду європію (III) на нагріті до 200⁰С підкладки з оптичного скла К8, германію або силіцію методом термічного випаровування (установка ВУ-1А, залишковий тиск (2÷3)·10⁻³ Па). Випаровування відбувалося під дією електронного променя (струм емісії 30 мА) або резистивним шляхом з молібденових човників-випарювачів (струм нагріву до 120 А) зі швидкістю нанесення (25-30) нм/хв. Оптична товщина (*nd*) покриттів становила (0,8÷2,4) мкм. Показник заломлення покриття визначали на мікроспектрофотометрі МСФУ за коефіцієнтом відбиття (*R*) від клиновидної пластини [6]. Коефіцієнт розсіювання (σ) від покриття, яке нанесене на підкладку з кварцового оптичного скла, вимірювали на лазерному стенді (He-Ne лазер, $\lambda = 682$ нм).

Адгезію покриття до підкладки оцінювали візуально за станом покриття безпосередньо після його нанесення та після 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

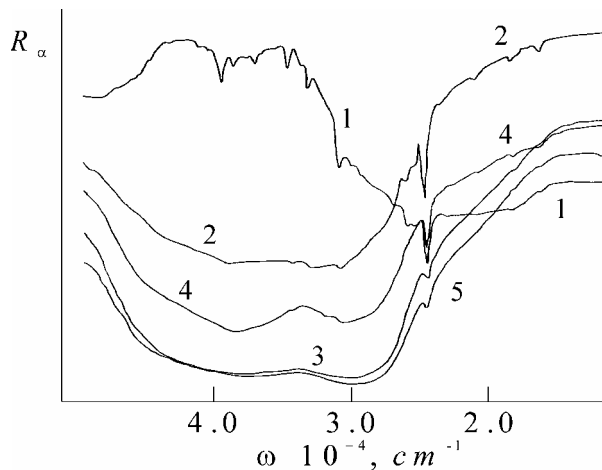


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття для спеченого (1 – проба 1) та плавленого (2 – проба 6) зразків EuF_3 , залишку зразка спеченого EuF_3 після термічного резистивного випаровування (3 – проба 2) та після електронно-променевого випаровування (4 – проба 4), залишку зразка плавленого EuF_3 після термічного резистивного випаровування (5 – проба 7).

покриттів визначали у кліматичній камері при відносній вологості 98 % і температурі 40°C . Термічну стійкість оцінювали за здатністю витримувати термоудар у діапазоні перепаду температур $\pm 60^\circ\text{C}$ при тривалості витримки (3-5) хв. шляхом якісної оцінки стану покриття.

III. Результати експерименту

Результати рентгенівського дифракційного дослідження показують, що термооброблені вихідні продукти синтезу EuF_3 (спечений чисто білого кольору зразок (проба 1) та плавлений білого кольору з жовтуватим відтінком зразок (проба 6) є однофазними. Їх дифракційні спектри (один з яких зображено на рис. 1а) добре індексуються в ромбічній ґратці (періоди наведено в табл. 1), тобто відповідають $\alpha\text{-EuF}_3$.

Дифракційні спектри покриттів, які наносили резистивним методом від кожного з вихідних продуктів, однакові (рис. 1б), проте суттєво відрізняються від дифракційних спектрів проб 1 та 6 (рис. 1а). Вони добре індексуються в гексагональній ґратці з періодами, які наведено в табл. 1. Беручи до уваги дані про існування у EuF_3 високотемпературної модифікації [3], за початкову модель при розрахунку структури EuF_3 в покриттях, було прийнято структурний тип тизоніту (центросиметрична просторова група $P\bar{3}c1$). На жаль, недостатня кількість відбиттів на дифракційному спектрі сильно текстурованого покриття проби 3 (рис. 1б) не дозволило коректно провести уточнення координат атомів його кристалічної структури. Однак проведені розрахунки свідчать, що, найімовірніше, розподіл атомів в структурі відповідає стехіометричній формулі EuF_3

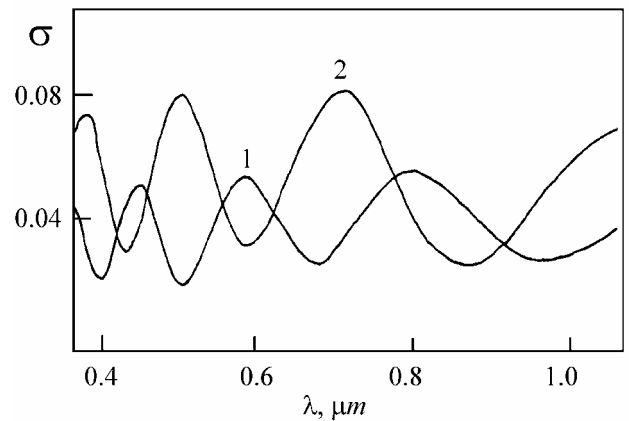


Рис. 3. Спектральні характеристики покриттів, отриманих термічним випаровуванням EuF_3 : резистивне випаровування, $nd = 0,80$ мкм (1 – проба 3), електронно-променево випаровування, $nd=1,132$ мкм (2 – проба 5).

(значення періодів ґраток $\beta\text{-EuF}_3$ в пробах 3 та 8 суттєво відрізняються, табл. 1). Покриття, яке отримано методом електронно-променевого випаровування (проба 5), містить суміш обох модифікацій EuF_3 (ромбічної та тригональної).

За даними рентгенівського фазового аналізу фаза $\alpha\text{-EuF}_3$ є основною фазовою складовою залишків від EuF_3 в човниках-випарювачах після нанесення з нього покриття (проби 2, 4, 7). Проте, крім неї, проби містять значну кількість флюоритоподібної фази EuF_{2+x} як в кубічній, так і в тетрагональній формах (табл. 1). При цьому вміст цієї фази при заміні електронно-променевого випаровування на резистивне зростає.

Дані хімічного аналізу (табл. 2) свідчать про відсутність Eu(II) у спеченому зразку EuF_3 (проба 1). Плавлений же зразок (проба 6) містить досить помітну кількість Eu(II) . Зразки EuF_3 , які зазнали високотемпературної обробки в процесі випаровування, містять значно більшу кількість Eu(II) . Слід відзначити більш відчутний вплив на склад EuF_3 резистивного методу випаровування. При цьому різниця між вмістом Eu(II) в залишках з плавленого і спеченого зразків (проби 7 та 2) якраз відповідає різниці між вмістом Eu(II) у вихідних зразках.

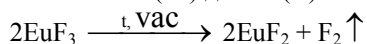
Спектри дифузного відбиття тонкодисперсних порошоків EuF_3 та залишків з нього після випаровування теж суттєво відрізняються один від одного (рис. 2). Так, на спектральній характеристиці спеченого зразка $\alpha\text{-EuF}_3$ (проба 1) проявляються лише гострі піки $4f\text{-}4f$ електронних переходів в іонні Eu^{3+} , а на спектрі плавленого зразка $\alpha\text{-EuF}_3$ (проба 6) з'являється ще додаткова широка смуга поглинання, яка відповідає $4f\text{-}5d$ електронним переходам, характерним для іону Eu^{2+} [7]. Для залишків після випаровування $\alpha\text{-EuF}_3$ зазначена смуга стає ще більш виразнішою, а піки, навпаки,

поступово слабшають при зростанні вмісту фази EuF_{2+x} .

Спектральні характеристики відбиття покриттів наведено на рис. 3. Значення оптичних та експлуатаційних параметрів покриттів (табл. 3) виявляють певну залежність від природи матеріалу та способу випаровування. Показник заломлення покриттів лежить в межах (1,5÷1,6), коефіцієнт розсіювання становить (0,03÷0,12) % і є найнижчим для покриття, отриманого резистивним випаровуванням спеченого $\alpha\text{-EuF}_3$ (проба 3). Саме останнє покриття проявляє і найкращі експлуатаційні характеристики, особливо механічну міцність.

IV. Обговорення результатів

Сукупність отриманих в роботі даних свідчить про суттєві зміни у валентному стані Eu при жорсткій термообробці EuF_3 . В умовах високих температур та вакууму відбувається часткове відновлення Eu (III) до Eu (II) за схемою:



Термодинамічні розрахунки величини ΔG_T^0 цього процесу при $T = T_{\text{пл}}(\text{EuF}_3)$ та $P = 10^{-3}\text{Па}$ (вакуум у робочій камері) дають значення, близькі до 0, Підвищення температури приводить до того, що величина ΔG_T^0 набуватиме негативних значень. Крім того, слід враховувати, що процесові відновлення сприятиме стабілізація валентного стану Eu (II) у структурі EuF_3 за рахунок хімічної взаємодії утворення змішано-валентних сполук європію (наприклад, Eu_2EuF_7). Звертає увагу також більш значні зміни вмісту Eu (II) в EuF_3 (проба 6). Це пов'язане з тим, що він сам містить певну кількість іонів Eu^{2+} у своїй структурі, тобто фактично є високотемпературним твердим розчином на базі $\alpha\text{-EuF}_3$. Наявність фази EuF_{2+x} , певно, є результатом розпаду високотемпературного твердого розчину на базі EuF_2 . Прослідковується досить чітка кореляція у зміні фазового складу і структурних параметрів тонкоплівкового покриття та залишку після випаровування порівняно з вихідними

плівкоутворюючими матеріалами. Це ж стосується також взаємозв'язку між фазовим складом, вмістом Eu (II) та оптичними властивостями залишків після випаровування. Дійсно, зростання вмісту Eu (II) має призводити до посилення ролі $4f\text{-}5d$ електронних переходів і, отже – інтенсивності відповідної смуги поглинання. Що стосується оптичних властивостей покриттів, то значення σ , очевидно, залежить, у першу чергу, від структурної досконалості покриття і лише потім – від наявності Eu (II) в структурі EuF_3 , і тому їх значення не настільки однозначно пов'язані з валентним станом Eu. Не виключено, що Eu (II) відіграє певну стабілізуючу роль в формуванні структури і властивостей тонкоплівкових покриттів з EuF_3 .

V. Висновки

Отже, показано, що в процесі синтезу $\alpha\text{-EuF}_3$, виконаного в різних термічних умовах (спікання та плавлення), атоми в його структурі або упорядковано займають позиції структурного типу $\text{anti-Fe}_3\text{C}$, або європій (II) частково заміщує Eu (III) в структурі EuF_3 . Термічна обробка в процесі вакуумного випаровування $\alpha\text{-EuF}_3$ призводить до виникнення фази EuF_{2+x} , що містить Eu(II) і є результатом термічної деструкції EuF_3 в умовах високого вакууму. Склад EuF_{2+x} та його вміст в зразку залежать як від вихідного матеріалу, так і від способу термічного випаровування. Тонкоплівкові покриття, отримані методом вакуумного випаровування, в основному містять високотемпературну фазу $\beta\text{-EuF}_3$. Часткова зміна валентного стану Eu, яка відбувається у EuF_3 під дією термічної обробки у вакуумі, позначається на оптичних властивостях як самого матеріалу, так і отриманих з нього тонкоплівкових покриттів.

Цю роботу виконано при підтримці Науково-технологічного центру в Україні (проект № 1356).

В.Ф. Зінченко – доктор хімічних наук, доцент, провідний науковий співробітник відділу фізико-хімії люмінесцентних матеріалів;

Н.П. Єфрюшина – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу фізико-хімії люмінесцентних матеріалів;

І.В. Стоянова – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу фізико-хімії координаційних сполук і аналітичної хімії;

В.П. Антонович – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу фізико-хімії координаційних сполук і аналітичної хімії;

О.Г. Єрємін – провідний інженер відділу фізико-хімії люмінесцентних матеріалів;

Н.М. Білявіна – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри фізики металів;

В.Я. Марків – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики металів;

О.В. Мозкова – провідний конструктор лабораторії оптичних вакуумних покриттів.

- [1] Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. *Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов*, Наука, М., 240 с. (1990).
- [2] O. Greis. Über neue Verbindungen in den Systemen $\text{EuF}_2\text{--EuF}_3$ und $\text{SrF}_2\text{--EuF}_3$ // *Z. anorg allg. Chem.*, **441**, pp. 39-46 (1978).
- [3] O. Greis. *Private Communication*, (1976). *Cyt. On "The Powder Diffraction File (PDF-2)* (1993).
- [4] Н.П. Галкин, Я.Н. Туманов, Ю.П. Бутылкин. *Термодинамические свойства неорганических фторидов*. Справочник, Атомиздат, М. (1972).
- [5] V.Ya. Markiv, N.M. Belyavina, In: *Proceeding of the Second International Scientific Conference of Engineering and Functional Materials, EFM-97*, L'viv, pp. 14-16 (1997).
- [6] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єрьомін, В.П. Соболев, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Білявіна. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2** (3), сс.351-360 (2001).
- [7] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах*. Наука, М., 266 с. (1976).

V.F. Zinchenko¹, N.P. Efryushina¹, I.V. Stoyanova¹, V.P. Antonovich¹, O.G. Eryomin¹,
N.M. Bilyavina², V.Ya. Markiv², O.V. Mozkova³

Influence of Thermal Treatment in Vacuum Upon Optical Properties of the Film Forming Material EuF_3

¹*A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Lutorska doroga, 86, Odesa, 65080, Ukraine
tel. 0482-61-82-25, E-mail: physchem@paco.net*

²*Taras Shevchenko National University, Volodymyrska Str., 60, Kyiv, 01003, Ukraine,
tel. 044-266-23-35, E-mail: belmar@mail.kiev.ua*

³*Central Design Office "Arsenal", Moskovska Str., 8, Kyiv, 01010, Ukraine,
tel. 044-254-59-08, E-mail: borisgor@i.com.ua*

The influence of synthesis conditions on the stoichiometry, crystal structure and optical properties of europium trifluoride has been studied. The possibility of partial reducing of Eu(III) to Eu(II) during high-temperature treatment in a reducing medium and in a vacuum has been proved. The optical and operational properties of the thin-film coats prepared from the source $\alpha\text{-EuF}_3$ using thermal evaporation technique have been studied. The coat was shown to contain either $\beta\text{-EuF}_3$ or the mixture of $\alpha\text{-EuF}_3$ and $\beta\text{-EuF}_3$ polymorphs depending on the preparation conditions.