

В.Ф. Зінченко<sup>1</sup>, О.Г. Єр'омін<sup>1</sup>, Є.В. Тімухін<sup>1</sup>, Н.П. Єфрюшина<sup>1</sup>,  
О.В. Мозкова<sup>2</sup>, Н.М. Белявіна<sup>3</sup>

## Тонкоплівкові покриття на основі складних фторидів РЗЕ

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86, Люстдорфська дорога,  
65080, Одеса, Україна; E-mail: [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net)

<sup>2</sup>Центральне конструкторське бюро "Арсенал", 8, Московська вул.,  
02010, Київ, Україна E-mail: [borisgor@i.com.ua](mailto:borisgor@i.com.ua)

<sup>3</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,  
64, Володимирська вул., 01003, Київ, Україна; E-mail: [belmar@mail.univ.kiev.ua](mailto:belmar@mail.univ.kiev.ua)

Встановлено вплив донорно-акцепторної взаємодії між фторидами магнію, алюмінію, гафнію та РЗЕ (Sc, Ce, Eu, Yb) у різних валентних станах на характер процесів термічного випаровування у вакуумі та утворення тонких плівок. Додавання EuF<sub>3</sub> сприяє дофторуванню залишків оксидних фаз у MgF<sub>2</sub> та HfF<sub>4</sub>, що дозволяє суттєво поліпшити оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів. У деяких покриттях виявлено значний вміст рентгеноаморфної компоненти.

**Ключові слова:** складні фториди, РЗЕ, взаємодія, покриття, фазовий склад, оптичні властивості.

Стаття постуила до редакції 11.10.2004; прийнята до друку 10.05.2005.

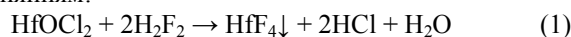
### Вступ

Фториди металів, зокрема, MgF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, ScF<sub>3</sub>, HfF<sub>4</sub>, LnF<sub>3</sub> (Ln = La+Lu) використовуються як плівкоутворюючі матеріали (ПУМ) для одержання оптичних покриттів з низькими (1.4÷1.6) значеннями показника заломлення (n) для інтерференційної оптики різного призначення [1-3]. Індивідуальні фториди металів з різних причин не дозволяють одержувати покриття з низькими оптичними втратами та високою механічною міцністю. У даній роботі показано можливості та переваги застосування у якості ПУМ складних фторидів РЗЕ (композицій) з фторидами інших металів. Позитивним взірцем слугують матеріали системи EuF<sub>3</sub>-CeF<sub>3</sub> та MgF<sub>2</sub>-LuF<sub>3</sub>, покриття на основі яких виявили надзвичайно високі оптичні та експлуатаційні властивості [4-6].

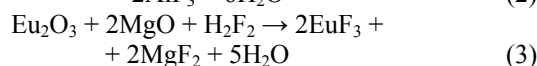
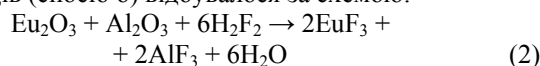
### I. Синтез та ідентифікація матеріалів

Складні фториди та композиції готували за двома основними способами: а) спіканням заздалегідь синтезованих індивідуальних речовин (системи CeF<sub>3</sub>-YbF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>-ScF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>-HfF<sub>4</sub>); б) фторуванням суміші оксидів металів фтороводневою (плавневою) кислотою (EuF<sub>3</sub>-MgF<sub>2</sub>, EuF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>). Методику одержання EuF<sub>3</sub> та CeF<sub>3</sub> детально описано у роботі [6]; за аналогічною методикою одержано й YbF<sub>3</sub> та ScF<sub>3</sub>. Тетрафторид гафнію одержували осадженням з

гідроксохлориду гафнію фтороводневою кислотою за рівнянням:



Одержаний продукт зневоднювали шляхом тривалої витримки у вакуумній сушильній шафі з наступною високотемпературною термообробкою в середовищі інертного газу (He). Складні фториди та композиції одержували шляхом тривалою твердофазного синтезу при 800-900°C. Для оптимізації умов термообробки попередньо проводили зйомку термограм та термогравіметричних кривих суміші на приладі „Derivatograph-1000”. За верхню границю температур термообробки вважали температуру, при якій відбувалося помітне зниження маси зразка та ендоефект за рахунок випаровування або гідролізу (у випадку системи EuF<sub>3</sub>-HfF<sub>4</sub>). Фторування суміші оксидів (спосіб б) відбувалося за схемою:



Наступну термообробку проводили з наведеною вище схемою.

Кількісний рентгенівський фазовий аналіз проводили на автоматизованому рентгенівському апараті ДРОН-3 за методикою, детальний опис якої наведено в роботі [3]. Дифракційні спектри одержували в мідному фільтрованому випромінюванні. Зйомку дифрактограм проводили у

Таблиця 1

Фазовий склад, структура та параметри кристалічних решіток фаз у фторидних матеріалах

| Система,<br>(мол. %)                       | Фазовий склад (мас.%)                | Параметри решіток фаз, нм (°) |             |              |
|--|--------------------------------------|-------------------------------|-------------|--------------|
|  |                                      | a (α)                         | b (β)       | c (γ)        |
| CeF <sub>3</sub> -YbF <sub>3</sub><br>(50) | (Ce, Yb)F <sub>3</sub> , гекс.(31)   | 0,7126                        | 0,7126      | 0,7282       |
|  | (Yb, Ce)F <sub>3</sub> , ромб.(69)   | 0,6175                        | 0,6779      | 0,4485       |
| EuF <sub>3</sub> -MgF <sub>2</sub><br>(50) | EuF <sub>3</sub> , ромб.(44)         | 0,6621                        | 0,7013      | 0,4390       |
|  | MgF <sub>2</sub> , тетр.(28)         | 0,4618                        | 0,4618      | 0,3046       |
|  | Eu(O, F) <sub>2,35</sub> монокл.(28) | 0,5573 (90)                   | 0,5585 (90) | 0,5613 (92)  |
| EuF <sub>3</sub> -AlF <sub>3</sub><br>(50) | EuF <sub>3</sub> , ромб.(71)         | 0,6623                        | 0,7019      | 0,4396       |
|  | AlF <sub>3</sub> , гекс.(29)         | 0,4925                        | 0,4925      | 1,2444       |
| EuF <sub>3</sub> -ScF <sub>3</sub><br>(50) | EuF <sub>3</sub> , ромб.(56)         | 0,6617                        | 0,7011      | 0,4339       |
|  | ScF <sub>3</sub> , гекс.(44)         | 0,5673                        | 0,5673      | 0,6947       |
| EuF <sub>3</sub> -HfF <sub>4</sub><br>(50) | EuHfF <sub>7</sub> , монокл.(74)     | 0,6104 (90)                   | 0,8246 (90) | 0,5711 (103) |
|  | HfO <sub>2</sub> , монокл.(20)       | 0,5108 (90)                   | 0,5275 (90) | 0,5171 (99)  |
|  | EuF <sub>3</sub> , ромб.(6)          | 0,6611                        | 0,7013      | 0,4393       |

дискретному режимі з кроком сканування 0,05° та часом експозиції в кожній точці 4 с для порошоків та 8 с для покриттів. Відносна похибка визначення періодів кристалічної ґратки фазових складових не перевищувала 0,03 %. Характерний дифракційний спектр зразка системи EuF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub> наведено на рис.1. Результати рентгенівського фазового аналізу синтезованих матеріалів наведені у табл.1. Як впливає з наведених даних, фазовий склад матеріалів систем EuF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub> та EuF<sub>3</sub>-ScF<sub>3</sub> приблизно відповідає заданому при синтезі масовому співвідношенню індивідуальних фторидів. Матеріали систем EuF<sub>3</sub>-MgF<sub>2</sub> та EuF<sub>3</sub>-HfF<sub>4</sub> містять досить

велику кількість кисеньвмісних фаз, які, очевидно є результатом процесів термогідролізу при зневодненні зразків. Утворення складного фториду EuHfF<sub>7</sub> є очікуваним з огляду на загальний характер фазових діаграм систем LnF<sub>3</sub>-HfF<sub>4</sub> [7]. Те ж стосується системи YbF<sub>3</sub>-CeF<sub>3</sub>, в якій утворюються досить обширні тверді розчини на основі кожного з компонентів відповідної структури.

Сpektри дифузного відбиття (СДВ) полікристалічних зразків (порошок) знімали за допомогою спектрофотометра "Lambda-9" у діапазоні 200-2600 нм, зразком порівняння слугував тонкодисперсний MgO. Вимірювалися спектральні

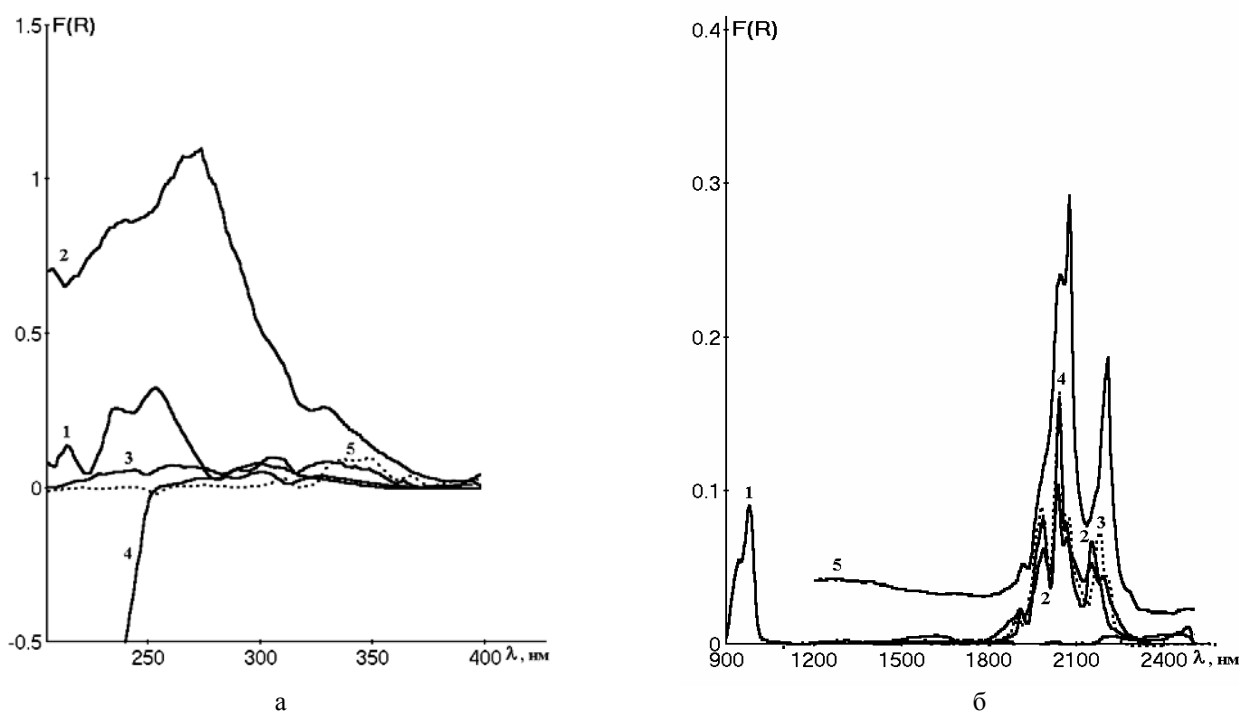


Рис. 1. Сpektри дифузного відбиття в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах спектру порошоків складних фторидів систем: 1 – CeF<sub>3</sub>-YbF<sub>3</sub>, 2 – EuF<sub>3</sub>-MgF<sub>2</sub>, 3 – EuF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>, 4 - EuF<sub>3</sub>-ScF<sub>3</sub>, 5 - EuF<sub>3</sub>-HfF<sub>4</sub>

залежності  $F(R) = f(\lambda)$ , де  $F(R)$  – функція Кубелки-Мунка, що визначається рівнянням:

розсіювання покриття ( $\sigma$ ) вимірювався на лазерному стенді із застосуванням (He-Ne) лазера ( $\lambda = 682$  нм).

Таблиця 2

Фазовий склад, структура та параметри кристалічних решіток фаз у залишках від випаровування фторидних матеріалів

| Система                            | Фазовий склад (мас.%)              | Параметри решіток фаз, нм |        |        |
|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------|--------|
|                                    |                                    | a                         | b      | c      |
| CeF <sub>3</sub> -YbF <sub>3</sub> | (Ce, Yb)F <sub>3</sub> , гекс.(47) | 0,6967                    | 0,6967 | 0,7108 |
|                                    | (Yb, Ce)F <sub>3</sub> , ромб.(53) | 0,6261                    | 0,6824 | 0,4443 |
| EuF <sub>3</sub> -MgF <sub>2</sub> | EuF <sub>2+x</sub> , куб.(91)      | 0,5778                    | 0,5778 | 0,5778 |
|                                    | MgF <sub>2</sub> , тетр.(9)        | 0,4619                    | 0,4619 | 0,3048 |
| EuF <sub>3</sub> -AlF <sub>3</sub> | EuF <sub>3</sub> , ромб.(88)       | 0,6617                    | 0,7018 | 0,4392 |
|                                    | EuF <sub>2+x</sub> , куб.(12)      | 0,5763                    | 0,5763 | 0,5763 |
| EuF <sub>3</sub> -ScF <sub>3</sub> | EuF <sub>2+x</sub> , куб.(42)      | 0,5781                    | 0,5781 | 0,5781 |
|                                    | EuF <sub>3</sub> , ромб.(30)       | 0,6623                    | 0,7019 | 0,4396 |
|                                    | ScF <sub>3</sub> , гекс.(28)       | 0,5675                    | 0,5675 | 0,6949 |
| EuF <sub>3</sub> -HfF <sub>4</sub> | EuF <sub>2+x</sub> , куб.(89)      | 0,5777                    | 0,5777 | 0,5777 |
|                                    | EuF <sub>3</sub> , ромб.(7)        | 0,6635                    | 0,7025 | 0,4405 |
|                                    | HfO <sub>2</sub> , куб.(4)         | 0,5261                    | 0,5261 | 0,5261 |

$$F(R) = (1-R)^2/2R = k/s, \quad (4)$$

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

Криві СДО порошоків синтезованих матеріалів систем наведені на рис.1. Характерним для них є вельми слабе поглинання у видимому діапазоні. В близькому ІЧ діапазоні спектру чітко виявляються характерні групи піків поглинання іонів Yb<sup>3+</sup> в області 900-1100 нм (система CeF<sub>3</sub>-YbF<sub>3</sub>) та іонів Eu<sup>3+</sup> в області 1900-2300 нм (решта систем на основі EuF<sub>3</sub>), обумовлені внутрішньоцентровими 4f-4f електронними переходами. Що стосується УФ діапазону спектру, для більшості матеріалів в цьому діапазоні спектру спостерігаються смуги поглинання різної інтенсивності, походження яких є відмінним для різних систем. Так, в системі CeF<sub>3</sub>-YbF<sub>3</sub> виникнення смуги поглинання зумовлене, скоріш за все, внутрішньоцентровими електронними 4f-5d переходами у іоні Yb<sup>2+</sup>, а також явищами переносу заряду Yb<sup>2+</sup> → Yb<sup>3+</sup> та Ce<sup>3+</sup> → Ce<sup>4+</sup>, тобто з різновалентним станом елементів у системі [8]. Аналогічне явище, тільки в меншій мірі, може відбуватися у матеріалах систем на основі EuF<sub>3</sub>. У той же час, інтенсивна смуга поглинання з максимумом при ~270 нм в матеріалі EuF<sub>3</sub>-MgF<sub>2</sub>, вочевидь, зобов'язана своєю появою оксофторидній фазі [9].

## II. Нанесення та властивості покриттів

Тонкоплівкові покриття наносили у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі  $(2-3) \cdot 10^{-3}$  Па з швидкістю нанесення 25-30 нм/хв. Оптична товщина  $nd$ , ( $d$  – фізична товщина) покриттів встановила 1,5-2,5 мкм. Визначення  $n$  покриття проводили на мікроспектрофотометрі МСФУ шляхом визначення відбиття ( $R$ ) від клиновидної пластини з нанесеним на неї покриттям [3]. Коефіцієнт

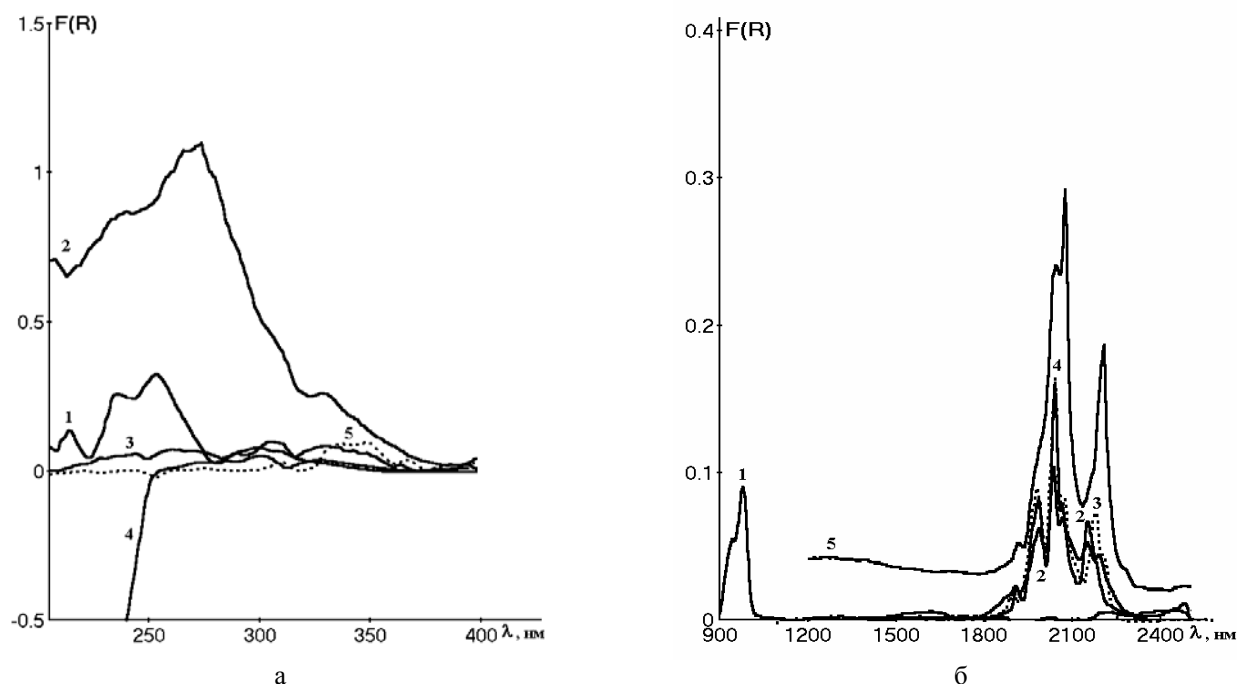
Неоднорідність  $n$  за товщиною визначалася за допомогою спеціальної програми. Механічну міцність ( $H_m$ ) покриттів визначали на пристрої СМ-55 методом стирання покриття за кількістю обертів до появи подряпини. Термічну міцність ( $H_t$ ) оцінювали шляхом якісної оцінки стану покриття після термоудару у діапазоні  $\pm 60^\circ\text{C}$  протягом 3-5 хв.

Після термічного випаровування у вакуумі синтезованих фторидних матеріалів було проведено ідентифікацію та дослідження залишків у човнику та одержаних покриттів. Рентгенівський фазовий аналіз залишків виявив суттєву зміну їх складу порівняно з вихідними матеріалами (табл. 2). Виняток становить лише система CeF<sub>3</sub>-YbF<sub>3</sub>, в якій зміни носять лише кількісний характер, а саме, змінюється співвідношення між вмістом фаз та параметри їхніх решіток. У решті систем зміни є якісними і стосуються зникнення одних і появи інших фаз. Так, у системах EuF<sub>3</sub>-MgF<sub>2</sub>, EuF<sub>3</sub>-HfF<sub>4</sub> зникають (або майже зникають) кисеньвмісні фази. Другою характерною рисою є поява фаз на базі EuF<sub>2</sub> у більшій або меншій кількості. Зникають або зменшуються за вмістом фази легкіших фторидів (MgF<sub>2</sub>, ScF<sub>3</sub>, і, особливо, AlF<sub>3</sub> та HfF<sub>4</sub>). Нарешті, суттєво змінюються параметри фази EuF<sub>3</sub>. Усе це свідчить про глибокий характер змін, що відбуваються з компонентами систем під час випаровування у вакуумі.

Дані фазового аналізу підтверджуються результатами спектроскопії дифузного відбиття. Найбільш разючі зміни СДВ відбуваються у УФ діапазоні, (якщо не брати до уваги загальне підвищення рівня поглинання в усіх діапазонах спектру та розмиття характерних для іонів Yb<sup>3+</sup> та Eu<sup>3+</sup> піків поглинання в ІЧ діапазоні спектру). Як випливає з рис. 3, в УФ діапазоні спектру залишків від випаровування спостерігаються широкі та вельми інтенсивні смуги поглинання. Їх інтенсивність, в цілому, є тим більшою, чим більшим є вміст у залишку фази типу EuF<sub>2+x</sub>. Отже, їх виникнення без

сумніву, є обумовленим внутрішньоцентровими 4f-5d переходами електронів, а також переносом зарядів

$\text{MeF}_x$  (Me – Mg, Al, Sc, Hf), очевидно, містять значну частку  $\text{EuF}_3$  у своєму складі, про що свідчать



**Рис. 2.** Спектри дифузного відбиття в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах спектру залишків від термічного випаровування у вакуумі складних фторидів систем: 1 –  $\text{CeF}_3\text{-YbF}_3$ , 2 –  $\text{EuF}_3\text{-MgF}_2$ , 3 –  $\text{EuF}_3\text{-AlF}_3$ , 4 –  $\text{EuF}_3\text{-ScF}_3$ , 5 –  $\text{EuF}_3\text{-HfF}_4$

типу  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ . Природу процесів виникнення фаз  $\text{EuF}_{2+x}$  буде розглянуто далі.

Фазовий склад та властивості покриттів наведені у табл.3. В ній для порівняння наведені дані для одного зі зразків системи  $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$  [6]. Як випливає з табл. 3, покриття суттєво відрізняються за фазовим складом як від вихідних матеріалів, так і від залишків від випаровування. Це є наочним свідченням інконгруентного характеру випаровування досліджуваних матеріалів через суттєву відмінність у леткості компонентів. Дещо несподіваним є одержання рентгеноаморфних покриттів у випадку систем, компоненти яких не є схильними до склоутворення (за винятком  $\text{HfF}_4$ ). Досить великий вміст (до 100%) фаз гексагональної структури у покриттях на основі систем  $\text{CeF}_3\text{-YbF}_3$  (подібно до системи  $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ ) є наслідком стабілізації високотемпературної модифікації  $\text{YbF}_3$  (як і  $\text{EuF}_3$ ) у покритті. Крім того, покриття на основі систем  $\text{EuF}_3\text{-$

аномально високі значення показника заломлення (у випадку  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ScF}_3$  його значення коливається у межах 1,38÷1,41). В цілому, за своїми оптичними та експлуатаційними властивостями покриття, одержані зі складних фторидів або композицій, помітно перевищують аналогічні покриття на основі простих фторидів – компонентів систем [3]. У випадку систем  $\text{EuF}_3\text{-AlF}_3$  або  $\text{EuF}_3\text{-HfF}_4$  таке порівняння є неможливим через брак даних для другого з компонентів системи. Особливо вражаючими є дані для покриттів на основі систем  $\text{EuF}_3\text{-MgF}_2$  ( $-\text{AlF}_3$ ,  $-\text{HfF}_4$ ), яким притаманне поєднання високої оптичної прозорості (коефіцієнт розсіювання  $\sigma$  менший за  $10^{-2}\%$ ), та коефіцієнт механічної міцності ( $H_m$  відповідає або майже відповідає вимогам покриттів 0 групи або перевищує їх).

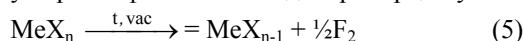
**Таблиця 3**

Фазовий склад та властивості складних фторидів РЗЕ у покриттях

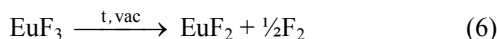
| Система                     | Фазовий склад,<br>(мас. %)  | Оптичні та експлуатаційні властивості |              |                 |       |
|-----------------------------|---|---------------------------------------|--------------|-----------------|-------|
|                             |   | $n_{\lambda=400\text{ нм}}$           | $\sigma$ , % | $H_m$ , обертів | $H_t$ |
| $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ | $(\text{Ce}, \text{Eu})\text{F}_3$ , гекс.- 78<br>$\text{EuF}_{2+x}$ , куб.- 22 | 1,59                                  | 0,07         | 18000           | +     |
| $\text{CeF}_3\text{-YbF}_3$ | $(\text{Ce}, \text{Yb})\text{F}_3$ , гекс.-100                                  | 1,56                                  | 0,4          | >1000           | +     |
| $\text{EuF}_3\text{-ScF}_3$ | Рентгеноаморфне   | 1,49                                  | 0,01         | 1000            | +     |
| $\text{EuF}_3\text{-MgF}_2$ | $\text{MgF}_2$ , тетр.  | 1,55                                  | 0,003        | 10000           | +     |
| $\text{EuF}_3\text{-AlF}_3$ | Рентгеноаморфне   | 1,45                                  | 0,015        | 3000            | +     |
| $\text{EuF}_3\text{-HfF}_4$ | Рентгеноаморфне   | 1,62                                  | 0,005        | 2000            | +     |

### III. Механізм процесів

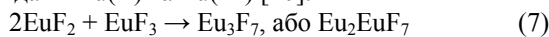
Суть процесів, що відбуваються при одержанні покриттів шляхом термічного випаровування у вакуумі складних фторидів на основі  $\text{EuF}_3$  (і, частково,  $-\text{YbF}_3$ ), можна зрозуміти, виходячи з концепції стабілізації певного валентного стану  $\text{Eu}$  ( $\text{Yb}$ ) та з аналізу причин дефектності фторидних покриттів. Справа у тому, що в умовах глибокого вакууму та високих температур молекули фторидів металів у паровій фазі частково диспропорціонують:



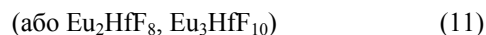
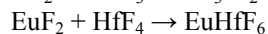
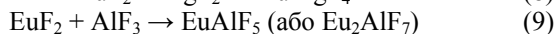
Фтор, що вивільнився при цьому, частково захоплюється елементами конструкції. Крім того, уламки молекул (радикали) фторидів самі можуть захоплювати залишки кисню або водяної пари і утворювати на підкладці оксидні або оксофторидні фази, які, в свою чергу, є центрами розсіювання світла та джерелами виникнення механічних напружень. Отже, до легкого фториду ( $\text{MeF}_n$ ) слід додати інший фторид, що міг би постачати фтор до випарувальної камери і тим самим зсувати рівновагу у зворотний бік. Такою функціональною здатністю володіє  $\text{EuF}_3$  завдяки можливості в умовах високих вакууму та температур відщеплювати вільний фтор, переходячи з валентного стану  $\text{Eu(III)}$  до стану  $\text{Eu(II)}$  і утворюючи значно менш леткий  $\text{EuF}_2$ :



Цим, до речі пояснюються вельми високі параметри покриттів з самого  $\text{EuF}_3$  [3]. Цьому процесові сприяє донорно-акцепторна взаємодія між фторидами  $\text{Eu(II)}$  та  $\text{Eu(III)}$  [10]:

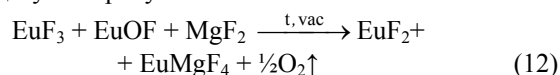


Заміна  $\text{EuF}_3$  на фториди металів, що володіють більшими акцепторними (кислотними) властивостями ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$  і особливо  $\text{HfF}_4$ ), сприятиме процесові зв'язування  $\text{EuF}_2$  у складнофторидні сполуки:

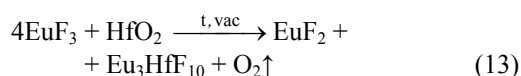


Через вилітання у вакуумі другого, легкішого компонента у залишку можуть утворюватися тверді розчини зазначених сполук у  $\text{EuF}_2$  і утворювати флюоритоподібні фази типу  $\text{EuF}_{2+x}$  з незвичними параметрами решіток, що, вочевидь, і має місце. Звичайно, при цьому вилітає (хоча й в значно меншій мірі) і  $\text{EuF}_3$ , а також  $\text{EuF}_2$ , що сприяє утворенню багатокомпонентного покриття з незначною концентрацією дефектів у структурі.

Зникнення кисеньвмісних домішок можна пояснити процесами відновлення, що відбуваються в умовах високих температур та вакууму на початку процесу випаровування:



та



Проведені термодинамічні розрахунки підтверджують можливість перебігу таких реакцій в зазначених вище екстремальних умовах. Кисень, що вивільняється у цих процесах, активно сполучається з матеріалом човника або конструкції камери, утворюючи субоксиди, що може призвести (і призводить) до руйнування випарувального човника. Для запобігання цього небажаного явища слід жорсткіше підходити до контролю вмісту кисеньвмісних фаз у фторидних матеріалах.

**Зінченко В.Ф.** – провідний науковий співробітник відділу фізико-хімії неорганічних матеріалів, д. хім. н., доцент,

**Єфрюшина Н.П.** – завідувач відділу фізико-хімії неорганічних матеріалів, д. хім. н., професор,

**Єрємін О.Г.** – молодший науковий співробітник відділу фізико-хімії неорганічних матеріалів,

**Тімухін Є.В.** – аспірант,

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

**Белявіна Н.М.** – старший науковий співробітник кафедри фізики металів, канд. фіз-мат. наук.

- [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.–Л.:Машиностроение, Ленингр.отд.-ие.–414 с (1983).
- [2] *Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories.* Leybold Optics GmbH catalogue, Alzenau, 87 PP. (2003).
- [3] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єрємін, 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).
- [4] Патент № 60760А України, МКІ<sup>7</sup>С03С17/22 Плівкоутворюючий матеріал для інтерференційних покриттів / В.Ф. Зінченко, О.Г. Єрємін, Н.П. Єфрюшина, В.Д. Козлов, О.В. Мозкова, Б.А. Горштейн. – Опубл. 15.10.2003 р., Бюл. №10.
- [5] Патент № 68929А України, МКІ<sup>7</sup>С03С17/22 Матеріал для інтерференційних покриттів, покриття для спектроподільника і покриття для вузькосмугового фільтра // В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, В.П. Соболев, О.В. Мозкова, Б.А. Горштейн, Г.І. Кочерба – Опубл. 16.08.2004 р., Бюл. №8.
- [6] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, О.Г. Єрємін, В.Я. Марків, І.В. Стоянова, В.П. Антонович, О.В. Мозкова, Н.М. Білявіна. Структура і оптичні властивості фаз у системі  $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$  // *Фізика і хімія твердого тіла*.– 5(3), сс.525–532 (2004).

- [7] Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов. *Галогенидные системы*. Металлургия, М., 304 с. (1984).
- [8] V. Zinchenko, O. Eryomin, N. Efyushina, I. Stoyanova, V. Markiv, N. Belyavina. Crystal structure and optical properties of the systems  $\text{LnF}_3\text{-CeF}_3$  (Ln - Sm, Eu, Yb) and  $\text{EuF}_3\text{-TbF}_3$  // *Moldavian J. Phys. Sciences.*–**4**(1), (2005).
- [9] В.Ф. Зинченко, О.Г. Еремин, Н.П. Ефрюшина, Н.Н. Белявина, И.В. Стоянова, И.П. Ковалевская, А.В. Кириак. Синтез и термическая устойчивость фторида европия (II) // *Журн. неорг. химии.*–**50**(5), сс.1-6 (2005).
- [10] O. Greis. Über neue Verbindungen in den systemen  $\text{EuF}_2\text{-EuF}_3$  und  $\text{SrF}_2\text{-EuF}_3$  // *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **441**, ss.39–46 (1978).

V.F. Zinchenko<sup>1</sup>, O.G. Eryomin<sup>1</sup>, Ye.V. Timukhin<sup>1</sup>,  
N.P. Efyushina<sup>1</sup>, O.V. Mozkova<sup>2</sup>, N.M. Belyavina<sup>3</sup>

### Thin-film coatings on the base of complex RE fluorides

<sup>1</sup>A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,  
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net)  
<sup>2</sup>"Arsenal" Central Design Office, 8, Moscovska Street, 02010, Kyiv, Ukraine, [borisgor@i.com.ua](mailto:borisgor@i.com.ua)  
<sup>3</sup>Taras Shevchenko Kyiv National University, 64, Volodymyrska Street,  
01003, Kyiv, Ukraine, [belmar@mail.univ.kiev.ua](mailto:belmar@mail.univ.kiev.ua)

The effect of donor-acceptor interaction between Magnesium, Aluminium, Hafnium and RE (Sc, Ce, Eu, Yb) fluorides in various valence states on the character of processes of the thermal evaporation in vacuum and formation of thin films has been established. Addition of  $\text{EuF}_3$  promotes extra fluoridation of the residues of oxide phases in  $\text{MgF}_2$  and  $\text{HfF}_4$ , which enables a sufficient improvement of the optical and operational properties of thin - film coatings. Some coatings reveal a noticeable content of amorphous component.