

PACS: 81.15.-z

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

В.Ф. Зінченко¹, О.В. Мозкова², І.Р. Магунов¹, Г.В. Вольчак¹, О.Г. Єр'омін¹,
А.В. Бабенко¹

Вплив додавання V_2O_3 до фторидів Магнію, Цирконію, Гафнію на параметри утворених з них тонких плівок

¹Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, Одеса, Україна, vfzinchenko@ukr.net

²Державне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал», м. Київ, Україна, olgamozk@ukr.net

Вперше досліджено вплив добавки V_2O_3 на фториди Магнію, Цирконію та Гафнію, що охоплює їх структурні та оптичні властивості. Фазовий склад системи $MgF_2-V_2O_3$ встановлено за допомогою рентгенівського фазового аналізу та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії пропускання. Примітно, що було виявлено помітну присутність новоутвореної фази, яка характеризується як комплексна сполука – фторборат Магнію ($Mg_3(VO_3)F_3$). У випадках систем $ZrF_4-V_2O_3$ і $HfF_4-V_2O_3$ зміна характеристик ІЧ-спектрів пояснюється фазовими переходами $\alpha \rightarrow \beta$, що відбуваються у відповідних тетрафторидів металів. Згодом методом термічного випаровування в умовах вакууму були виготовлені тонкоплівкові покриття з фторидів металів, оброблених добавкою V_2O_3 . Було визначено, що показник заломлення MgF_2 зазнав незначного зниження (з 1.42 до 1.41) після введення добавки, тоді як механічна міцність продемонструвала незначне збільшення. І навпаки, показник заломлення покриттів, отриманих з тетрафторидів Цирконію та Гафнію, після термічної обробки V_2O_3 , залишався майже постійним і становив 1.53 для всіх зразків. Крім того, була проведена оцінка леткості зразків, яка виявила незначне збільшення леткості після обробки добавкою V_2O_3 , за винятком системи $MgF_2-V_2O_3$. Запропоновано вірогідний механізм, що пояснює вплив V_2O_3 на оксигенвмісні домішки, присутні у фторидів металів.

Ключові слова: фториди металів, добавка V_2O_3 , термічне випаровування у вакуумі, тонкоплівкове покриття, показник заломлення.

Подано до редакції 19.11.2023; прийнято до друку 26.02.2024.

Вступ

Фториди металів, зокрема MgF_2 , ZrF_4 , HfF_4 та інші, служать плівкоутворюючими матеріалами в інтерференційній оптиці для отримання покриттів, що характеризуються низьким показником заломлення, що робить їх прозорими в ультрафіолетовому (УФ) діапазоні електромагнітного спектру [1-4].

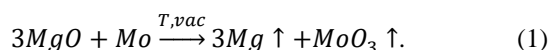
Слід зазначити, що MgF_2 є першим матеріалом у світі, використаним нашим земляком О. Смакулою для виготовлення пропускних покриттів [5].

Істотний недолік, притаманний фторидним матеріалам, стосується присутності домішок оксиду металу, які справляють шкідливий вплив на оптичні та робочі характеристики покриттів, отриманих із цих

матеріалів. Методології, запропоновані для усунення або секвестрації домішок у менш реакційноздатні форми [6-8], є помітно трудомісткими та не однаково ефективними. У нашій попередній роботі ми запровадили та успішно реалізували, у випадку сульфїду Цинку, використання сесквіоксиду Бору (V_2O_3) як добавки для зв'язування домішок ZnO , створюючи складну сполуку типу борату Цинку [9]. Коли V_2O_3 взаємодіє з цими домішками, оксидна оболонка, що оточує зерна основного матеріалу, додатково руйнується, що потенційно покращує технологічні параметри, що регулюють процес термічного випаровування в умовах вакууму. Тим не менш, жодні попередні роботи не досліджували вплив добавки V_2O_3 на технологічні параметри, що

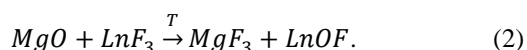
регулюють випаровування фторидів металів у вакуумному середовищі, або на властивості отриманих покриттів.

Основною метою цього дослідження є вивчення взаємодії між V_2O_3 і оксидними домішками у дифториді Магнію й співставлення з таким для тетрафториду Цирконію та тетрафториду Гафнію та її подальший вплив на властивості цих матеріалів як у кристалічному, так і в тонкоплівковому станах. Слід зазначити, що фторид Магнію, як і інші фториди металів, що використовуються в оптичних додатках, має певні недоліки, головним з яких є наявність оксигенвмісних домішок у матеріалі. Це пов'язано з тим, що, зосереджуючись на поверхні кристалітів MgF_2 (тверді розчини відсутні в системі MgF_2 – MgO [10-14]), оксид Магнію легко взаємодіє з матеріалами випарника (такими як Mo і Ta) під час термічного випаровування у вакуумному середовищі, як описано такою схемою хімічної реакції:



Термодинамічні розрахунки однозначно показують, що фторид Магнію не здатний до таких взаємодій. Продукти реакції (1) при введенні в покриття призводять до погіршення його оптичних і експлуатаційних характеристик. Оксигенвмісні домішки справляють аналогічний, якщо не більш згубний вплив на волоконно-оптичні матеріали. Для пом'якшення їх присутності висувається пропозиція щодо використання неметалічних (Cl , Br) фторидів, а також KrF_2 або XeF_2 [15]. Проте варто зазначити, що як самі реагенти, так і методики, які на них ґрунтуються, можуть розглядатися як нетрадиційні та, крім того, потенційно небезпечні для навколишнього середовища та здоров'я людини. В інтересах повноти слід визнати, що в окремих випадках композити, отримані з системи MgF_2 – MgO , знаходять застосування як матеріали для нанесення антиблікових покриттів, призначених для інфрачервоного (ІЧ) спектру [16].

Раніше ми розробили методику іммобілізації оксидних домішок у фториді Магнію за допомогою реакцій обміну за участю добавок фторидів металів (LnF_3 , де Ln являє собою Sc , Nd , Lu) [7], як показано такою схемою:



Отримані оксофториди лантанідів (їхню присутність було підтверджено рентгенівським дифракційним аналізом) виявляють меншу чутливість до хімічної взаємодії з матеріалами випарника порівняно з MgO .

У недавньому дослідженні автори цієї статті продемонстрували надзвичайну ефективність оксиду Бору (V_2O_3) як добавки для поглинання оксидних домішок, зокрема ZnO , у сульфіді Цинку та системі ZnS – Ge [9]. Крім того, V_2O_3 виявився ефективним у стабілізації $Ge(II)$ у GeO [17, 18]. Враховуючи легку доступність V_2O_3 , головним чином у формі ортоборної кислоти, і низьку молекулярну масу видаленої

сполуки, доцільно дослідити вплив додавання V_2O_3 на властивості фторидів, зокрема MgF_2 .

I. Експериментальна частина

Початковий матеріал MgF_2 було закуплено у СНВП «Нові матеріали та технології» (м. Одеса). Вихідним матеріалом для отримання V_2O_3 служила ортоборна кислота 14–3 класу (комерційно доступна). Зразки піддавалися термічній обробці у високотемпературній горизонтальній трубчастій печі моделі RHTC 804-450 (виробництва Nabertherm, Німеччина) в середовищі додатково очищеного аргону. Систему очищення надала компанія Valco Instruments Co Inc., США. Термічна обробка відбувалася в кілька етапів, з температурою в діапазоні від 250 до 400°C з кроком 50°C, при цьому кожна стадія мала час витримки 10 хвилин. Висновок кожного етапу визначали за відсутністю конденсату на холодних ділянках реактора. Згодом була проведена серія етапів при значно вищих температурах, що досягали 1000°C, з невеликим надлишковим тиском аргону. Ці стадії мали довший час витримки з інтервалами 100°C. Завершення цього етапу ознаменувалося повною відсутністю викидів газу. Після термообробки матеріал охолоджували до кімнатної температури, реактор відкривали і матеріал витягували для тестування. Досліджуваний матеріал піддавався попередньому подрібненню та пресуванню в таблетки. Для цього дослідження було підготовлено три типи зразків: вихідний MgF_2 , матеріал, що містить кількість V_2O_3 , що відповідає зв'язуванню 10% мол. MgO в MgF_2 , і матеріал промивають етанолом для видалення залишків V_2O_3 з подальшим інтенсивним прожарюванням для видалення летких сполук Бору та етанолу.

В якості основного матеріалу використовували також тетрафлюориди Цирконію та Гафнію кваліфікації ос.ч. (ВО «Вільногірський гірничо-металургійний комбінат», м. Вільногірськ, Дніпропетровська область), а як добавку використовували оксид Бору також тієї ж кваліфікації (поставляється підприємством «РЕАХІМ», м. Донецьк). Зразки систем ZrF_4 – V_2O_3 та HfF_4 – V_2O_3 масою 35 г кожна готували шляхом змішування вихідних компонентів (ZrF_4 та HfF_4 з V_2O_3) у пропорціях, що відповідають вмісту кисневмісної домішки, а саме гіпотетичної сполуки $ZrOF_2$ ($HfOF_2$), при 10% мас. Виходячи з розрахунків, вміст V_2O_3 склав приблизно 4.80% мас. і 3.07% мас. для систем ZrF_4 – V_2O_3 та HfF_4 – V_2O_3 відповідно. Ці зразки пройшли термічну обробку у високотемпературній вертикальній трубчастій печі в атмосфері інертного газу гелію. Партію поміщали в трубку з кварцового скла, яку згодом закривали в реакторі з ідентичного матеріалу. Термічна обробка проходила в два етапи: спочатку нагрівання відбувалося в умовах невеликого вакууму (10^{-2} атм.) при 450°C протягом 1 години. Після цього вводили інертний газ для досягнення тиску трохи вище атмосферного (1.05-1.1 атм.), а температуру підвищували до 750°C. Зразки витримували при цій температурі протягом 3 годин до

появи білого нальоту на холодних поверхнях реактора.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) продуктів проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ випромінюванням порошковим методом. Рентгенограми були отримані з фокусуванням за схемою Брегга-Брентано, охоплюючи діапазон кутів $10\text{-}80^\circ$ з розміром кроком 0.5° та часом експозиції 1 с. Анод рентгенівської трубки працював при 20 мА і 30 кВ, з щільностями Солера розміром 002/12/025 мм. Пристрій продемонстрував похибку 0.01%.

Враховуючи схильність V_2O_3 до склування, початкову ідентифікацію зразків проводили за допомогою інфрачервоної (ІЧ) пропускаючої спектроскопії. Спектри отримані із зразків, запресованих у матриці CsI (надані Інститутом монокристалів НАН України, м. Харків) на Фур'є-спектрометрі моделі Frontier фірми Perkin-Elmer (США). Вимірювання хвильового числа охоплювало діапазон $200\text{-}4000\text{ см}^{-1}$.

Тонкоплівкові покриття отримували термічним напарюванням (резистивний метод) у вакуумі на установці ВУ-1А з конденсацією на підкладки, нагріті до 250°C (для MgF_2 або $\text{MgF}_2\text{-V}_2\text{O}_3$) і 200°C або 250°C (для ZrF_4 , $\text{ZrF}_4\text{-V}_2\text{O}_3$ або HfF_4 , $\text{HfF}_4\text{-V}_2\text{O}_3$). Використаними підкладками були скло ТФ-4 (важкий флінт), клиноподібні пластини з кутом клина 12° . Подрібнений матеріал (таблетки) поміщали у молібденовий випарник, розташований у вакуумній установці, яку згодом відкачували. Випарник з молібдену нагрівався струмом 120-150 А, і процес випаровування та нанесення покриття відбувався протягом 10-30 хвилин. Відносну леткість випаровуваних матеріалів оцінювали за формулою, попередньо розробленою нашою групою [19]:

$$f = \frac{d_{opt.}}{\tau \cdot I^2 \cdot n'} \quad (3)$$

де $d_{opt.}$ – оптична товщина, τ – тривалість нанесення покриття у хв., I – струм, що проходить через випарник в амперах, а n' – показник заломлення. Сила струму була ретельно підібрана для того, щоб норми нанесення покриття з різних матеріалів точно відповідали одна одній. Показник заломлення покриття визначали за допомогою клиноподібної пластини зі скла ТФ-4. Це визначення було виконано шляхом вимірювання коефіцієнта відбиття (R) від скляної пластини та ідентифікації екстремальних значень R в інтерференційній картині. Слід зазначити, що оптична товщина ($d_{opt.}$) і фізична товщина (d) пов'язані між собою наступним співвідношенням, яке включає показник заломлення (n):

$$d_{opt.} = nd, \quad (4)$$

де d – фізична товщина покриття.

Оптичну товщину визначали за кількістю мінімумів (максимумів) інтерференційної картини за формулою [1]:

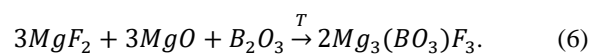
$$d_{opt.} = m \cdot \frac{\lambda}{4}, \quad (5)$$

де m – кількість мінімумів (максимумів); λ – довжина хвилі, нм.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Була підтверджена тетрагональна симетрія кристалів MgF_2 у всіх трьох зразках.

Параметри комірки MgF_2 , стандартне значення яких ми уточнили в дужках: $a = 4.62485 \text{ \AA}$ (5.623 \AA), $c = 3.05165 \text{ \AA}$ (3.0549 \AA), просторова група $R42/mnm$. Комплексна сполука – фторборат Магнію, що кристалізується в гексагональній кристалічній системі, просторова група $R63/m$, кристаліграфічні параметри: $a = 8.827 \text{ \AA}$, $c = 3.1021 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, виникає внаслідок реакції:



Інфрачервоний спектр пропускання відпаленого зразка MgF_2 , за відсутності додавання V_2O_3 , демонструє помітну широку смугу, що складається з двох чітких смуг, що характеризуються різною шириною та положенням піків при 410 і 456 см^{-1} . Крім того, спостерігається набагато вужча смуга з вираженим піком поглинання при 262 см^{-1} . Очевидно, ці смуги відповідають валентним коливанням, пов'язаним із зв'язками Mg-F в матриці та зв'язками Mg-Cl , присутніми як домішка відповідно. Крім того, було виявлено відносно вузький, але слабкий пік при 3616 см^{-1} , який відповідає валентним коливанням гідроксильної групи (Mg-OH) (див. рис. 1).

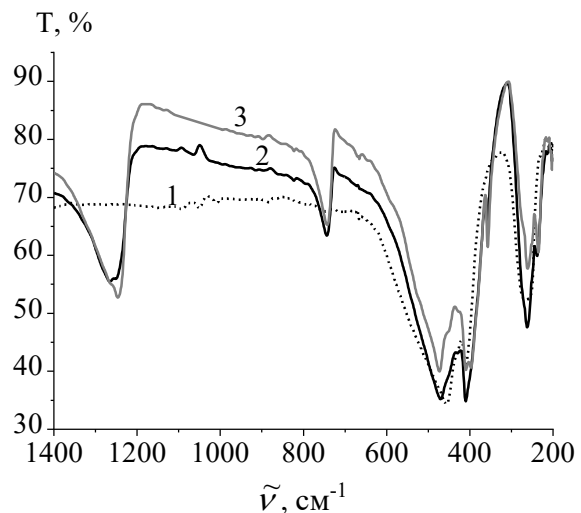


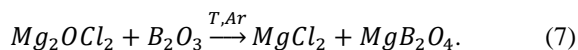
Рис. 1. Спектри інфрачервоного пропускання в інтервалах $1400\text{-}200\text{ см}^{-1}$ зразків MgF_2 : 1 – вихідний зразок, 2 – зразок після термообробки V_2O_5 , 3 – зразок після термообробки V_2O_5 , змивання надлишку V_2O_5 та повторного нагрівання.

Спектри відбиття покриттів, отриманих випаровуванням зразків MgF_2 та $\text{MgF}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ на підкладки, представлені на рис. 2.

Спектри демонструють характерну «синусоїду» зі змінною періодичністю. Проте варто відзначити, що

«амплітуда» «синусоїди» для плівки MgF₂ виявляється дещо більшою порівняно зі спектром відбиття плівки MgF₂-В₂О₃. Це спостереження надає докази на підтримку вищого показника заломлення попереднього покриття. Дійсно, розраховані значення показника заломлення при λ = 500 нм становлять 1.42 і 1.41 для плівок MgF₂ і MgF₂-В₂О₃ відповідно, обидва суттєво перевищують значення для чистих плівок MgF₂ (n = 1.38). Крім того, варто зазначити, що кількість екстремумів на кривих залишається практично однаковою, що не дивно, враховуючи дуже близькі значення оптичної товщини покриттів, приблизно 1300 нм (як представлено в табл. 1).

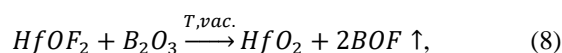
Розраховані значення ефективної леткості MgF₂, визначені за формулою, наданою раніше, дають результати 4.52 і 2.74 (усереднене) 10⁻³. Отже, виникає інтригуюче явище, коли матеріал, підданий термічній обробці В₂О₃, демонструє зниження леткості. Одне з вірогідних пояснень цього явища полягає в наступному: MgF₂, як і інші фториди активних металів, містить у своєму складі MgO та MgCl₂, що було раніше виявлено та підтверджено нашими дослідженнями [20, 21]. Ці компоненти поєднуються, утворюючи дуже міцну сполуку, оксихлорид Магнію (Mg₂OCl₂). Ця сполука, ймовірно, має полімерну та, можливо, аморфну структуру, що робить її неможливою виявити методами рентгенофазового аналізу. Коли В₂О₃ взаємодіє з MgF₂, що містить цю конкретну сполуку, при підвищених температурах відбувається кислотно-лужна реакція, як показано наступною потенційною схемою:



Під час процесу термічної обробки частина MgCl₂

втрачається, але більша частина випаровування відбувається у вакуумній камері. Враховуючи те, що показник заломлення MgCl₂ значно перевищує показник заломлення MgF₂ (відповідно, 1.68 і 1.38), зразок, термічно оброблений В₂О₃, демонструє порівняно менший приріст показника заломлення. Ця невідповідність, очевидно, пояснюється втратою частини MgCl₂, що призводить до значного зниження леткості (більш ніж у 1.5 рази) для обробленого зразка. Це явище також впливає на механічну міцність покриттів, як показано в таблиці 1. Зокрема, механічна міцність цих покриттів є значно нижчою, ніж у покриттів, що складаються з чистого MgF₂ (2500 обертів), але вона зазнає приблизно 20% збільшення після термічної обробки В₂О₃.

Спектри інфрачервоного пропускання зразків ZrF₄, ZrF₄-В₂О₃, HfF₄ та HfF₄-В₂О₃ демонструють загальну подібність. Кожен спектр має характерні піки в межах смуг, що відповідають коливанням решітки (валентних коливань) зв'язків Zr(Hf)-F, як правило, поблизу 500 см⁻¹ [4]. Крім того, в деяких ІЧ-спектрах виявляються смуги, що вказують на різні коливання зв'язків В-О. Очевидно, що реакція відбувається між добавкою В₂О₃ і фторидом Гафнію під час термічного випаровування у вакуумі, потенційно за схемою, подібною до запропонованої нижче:



в результаті чого видаляється добавка шляхом випаровування леткого борвмісного продукту.

У цих системах інтерференційна картина розташована нижче контурної кривої спектрального відбивання підкладки (рис. 3) [4]. Спектральні

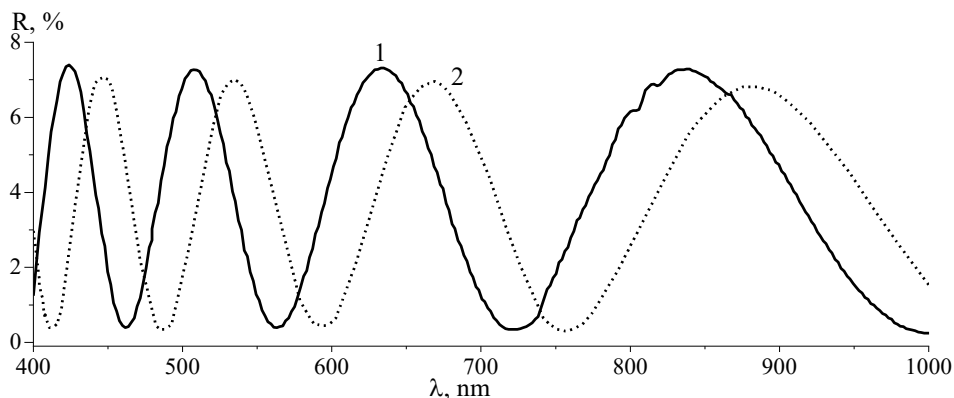


Рис. 2. Спектри інтерференції покриттів зі зразків MgF₂ (1) та MgF₂-В₂О₃ (2).

Таблиця 1.

Параметри термічного випаровування у вакуумі та характеристики покриттів

Параметри	I, А	τ, хв.	n (λ = 500 нм)	d _{opt.} , нм	f · 10 ³ , нм/хв · А ²
MgF ₂	140	10	1.42	1258	4.52
MgF ₂ -В ₂ О ₃	140-150	16	1.41	1300	2.94-2.56
ZrF ₄	140	25	1.53	2000	2.66
ZrF ₄ -В ₂ О ₃	120	30	1.53	2000	3.03
HfF ₄	140	20	1.57	2000	3.25
HfF ₄ -В ₂ О ₃	120	20	1.53	2000	4.54

характеристики всіх тонкоплівкових систем демонструють дивовижну подібність, що відображає близьке вирівнювання їх товщини та показників заломлення разом із майже однаковою оптичною неоднорідністю. Однак тонкі відмінності існують. У випадку покриттів без добавки V_2O_3 криві інтерференції незначно перетинаються з характеристикою відбиття підкладки, а кількість піків незначно змінюється. Примітно, що інтерференційна крива покриття $HfF_4-V_2O_3$ м'яко вигинається під кривою відбиття основи підкладки, що вказує на чудову оптичну однорідність у системі. Спектри відбиття були використані для розрахунку оптичних параметрів покриттів, як показано в таблиці 1. Крім того, у тій же таблиці наведено технологічні параметри термічного випаровування у вакуумі, з яких отримано коефіцієнт випаровування (леткість).

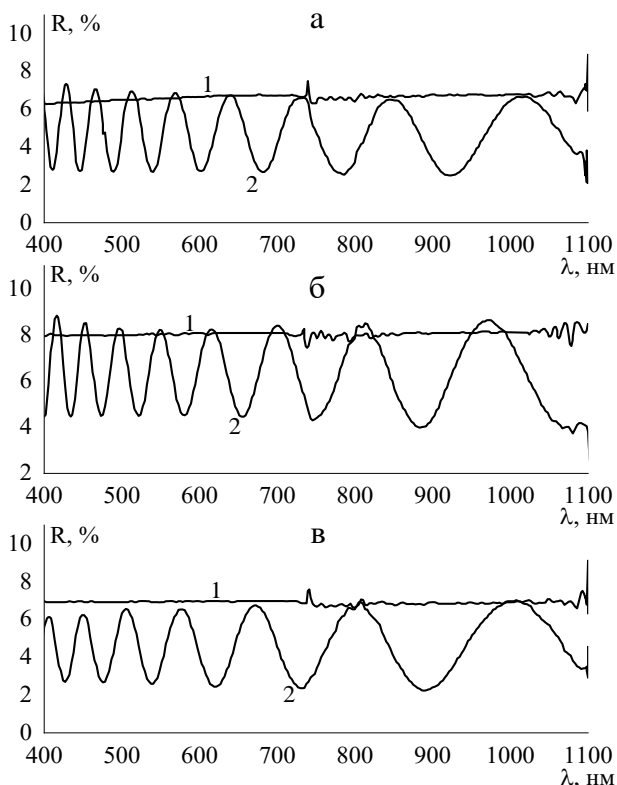


Рис. 3. Спектральні характеристики відбиття від клиновидних зразків скла ТФ-4 без покриття (1) та з покриттям (2): а – $ZrF_4-V_2O_3$; б) HfF_4 ; в) $HfF_4-V_2O_3$ [4].

Слід зазначити, що показник заломлення покриттів залишається практично постійним і становить приблизно 1.53, за винятком зразка HfF_4 . Це відхилення може свідчити про часткове утворення певних побічних сполук під час процесу випаровування HfF_4 . Загалом, значення f демонструють помітне збільшення від ZrF_4 до HfF_4 , і це збільшення ще більше посилюється, коли додається V_2O_3 , порівняно з оригінальними зразками ZrF_4 та HfF_4 . Це явище свідчить про вищу леткість HfF_4 порівняно з ZrF_4 в умовах високого вакууму та досить низьких температур, що є несподіваним результатом, який вимагає подальшого дослідження.

Що стосується впливу додавання V_2O_3 до ZrF_4 і HfF_4 на збільшення їх леткості, пояснення є простим.

Відомо, що фториди та халькогеніди металів зазвичай містять домішки оксидів, які переважно розташовані на поверхні зерен і мають більш високі температури плавлення та кипіння, що перешкоджає їх випаровуванню. Додавання V_2O_3 служить для руйнування цих «оболонок», тим самим полегшуючи процес випаровування. Подібне явище підвищеної леткості спостерігалось у випадку очищеного ZnS порівняно з вихідним матеріалом, що містить домішки оксиду Цинку. Варто зазначити, що ефективність добавки V_2O_3 значно нижча у випадку ZrF_4 порівняно з HfF_4 , про що свідчить співвідношення значень f (1.14 і 1.40 відповідно). Ця невідповідність свідчить про меншу міцність оксидних «оболонок» у ZrF_4 , а також про підвищену реакційну здатність V_2O_3 щодо «оболонок» HfO_2 у складі HfF_4 .

Висновки

Дослідження було зосереджено на впливі додавання V_2O_3 до різних фторидів металів під час термообробки на властивості тонкоплівкових покриттів. Було помічено, що додавання V_2O_3 призвело до покращення показників заломлення покриттів на основі MgF_2 , покращуючи їх оптичні властивості для потенційних оптичних застосувань.

І навпаки, у випадку покриттів ZrF_4 і HfF_4 додавання V_2O_3 значно підвищило їх леткість. Цей ефект пояснюється руйнуванням оксидних домішок на поверхні зерна, причому більш виражений вплив спостерігається в покриттях HfF_4 порівняно з ZrF_4 .

Ці висновки підкреслюють багатогранний вплив V_2O_3 у процесах нанесення тонкоплівкових покриттів, підкреслюючи його потенціал для адаптації оптичних властивостей і леткості в різних системах матеріалів. Необхідні подальші дослідження, щоб заглибитися в механізми, що лежать в основі, і вдосконалити оптимізацію цих покриттів для конкретних застосувань.

Подяки

Автори висловлюють подяку за фінансову підтримку проекту № III.10.22 (427) НАН України.

Зінченко В.Ф. – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділом хімії функціональних неорганічних матеріалів;

Мозкова О.В. – завідувач лабораторії оптичних покриттів Державного підприємства спеціального приладобудування «Арсенал» Державного космічного агентства України;

Магунов І.Р. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів

Вольчак Г.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів

Єр'омін О.Г. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів

Бабенко А.В. – провідний інженер відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів, аспірант.

- [1] M.A. Okatov, E.A. Antonov, A. Baygozhin, et al, Handbook of Technologist-Optician. Politekhnik, St. Petersburg, 2004, 679 p.
- [2] H.A. Abilsiitov, V.H. Hontar, A.A. Kolpakov, L.A. Novitskii & all. Technological lasers: Handbook Issue 2, Vol. 2. Mashinostroenie, Moscow, 1991, 436 p.
- [3] Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories. Leybold Optics. GmbH catalogue, Alzenau, 2003, 87 p.
- [4] V.F. Zinchenko, G.V. Volchak, O.V. Mozkova, O.H. Yeriomin, P.H. Doha, *Effect of B_2O_3 Addition on Optical Properties of Zirconium and Hafnium Tetrafluorides in Polycrystalline and Thin Film States*, Physics and Chemistry of Solid State, 24 (3), 484 (2023); <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.484-489>.
- [5] A. Smakula Patent Deutsches Reich No. 685767. 01.11.1935.
- [6] V.F. Zinchenko, O.G. Eryomin, Ye.V. Timukhin, N.P. Efyushina, O.V. Mozkova, N.M. Belyavina, *Thin-film coatings on the base of complex RE fluorides*, Physics and Chemistry of Solid State, 6 (3), 442 (2005).
- [7] V.F. Zinchenko, *Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as perspective materials for interference optics: present status and development*, J. Fluorine Chem., 131 (2), 159 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2009.12.001>.
- [8] V.F. Zinchenko, *Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: a review*, Theoretical and Experimental Chemistry. 57 (4), 262 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>.
- [9] V.F. Zinchenko, I.R. Magunov, G.V. Volchak, O.V. Mozkova, G.I. Kocherba, *Effect of B_2O_3 additive on the properties of ZnS-Ge system and the resulting thin-film coatings*, Materials Today: Proceedings, 62 (9), 5767 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.477>.
- [10] W. Hinz, P.-O. Kunth, *Phase equilibrium data for the system $MgO-MgF_2-SiO_2$* , The American mineralogist, 45, 1198 (1960); http://www.minsocam.org/ammin/AM45/AM45_1198.pdf.
- [11] R.A. Sharma, *Phase Equilibria and Structural Species in MgF_2-MgO , MgF_2-CaO , and $MgF_2-Al_2O_3$ Systems*, J. Am. Ceram. Soc., 71 (4), 272 (1988); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05859.x>.
- [12] M. Zielinski, A. Kiderys, Pietrowski M., I. Tomska-Foralewska, M. Wojciechowska, *Synthesis and characterization of new Mg-O-F system and its application as catalytic support*, Catalysis Communications, 76, 54 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.12.021>.
- [13] M. Zielinski, B.Czajka, M. Pietrowski, I. Tomska-Foralewska, E. Alwin, M. Kot, M. Wojciechowska, *$MgO-MgF_2$ system obtained by sol-gel method as an immobilizing agent of the electrolyte applied in the high temperature cells*, J. Sol-Gel Sci. Technol, 84, 368 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4495-8>.
- [14] S. Baek, I.-H. Jung, *Phase diagram study and thermodynamic modeling of the $MgO-Y_2O_3-MgF_2-YF_3$ system*. Journ. of the European Cer. Soc., 43 (4), 1723 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.027>.
- [15] M.N. Brekhovskikh, V.A. Fedorov, *Purification of fluorides for optical materials synthesis*, Inorg. Mater., 50 (12), 1277 (2014); <https://doi.org/10.1134/S0020168514120036>.
- [16] H. Schreiber, J. Wang, S. Wilkinson, U.S. Patent. *Durable $MgO-MgF_2$ composite film for infrared antireflection coating*, Pub. N: US 20212/0307353A1, Dec. 6, 2012.
- [17] V.F. Zinchenko, I.R. Magunov, O.V. Mozgova, G.V. Nechyporenko, I.V. Stoyanova, *Study of the interaction in the $GeO-B_2O_3$ system by spectroscopic methods*, Physics and Chemistry of Solid State, 19 (2), 163 (2018); <https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.163-170>.
- [18] V.F. Zinchenko, V.P. Sobol, I.R. Magunov, O.V. Mozgova, *Germanium monoxide as a promising material for interference optics of infra-red spectral range*, Issues of Chemistry and Chemical Technology, 6, 29 (2018); <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-29-33>.
- [19] V.F. Zinchenko, V.E. Chyhrynov, O.V. Mozghova, V.P. Antonovych, *Kinetic regularities of evaporation and condensation of coatings from CVD composites of the chalcospinel-germanium system*, Bulletin of the Ukrainian Material Science Society of I.M. Frantsevich, 11, 24 (2018); <http://www.materials.kiev.ua/article/2937>.
- [20] V.F. Zinchenko, Ye.V. Timukhin, O.H. Yeriomin, N.A. Chivireva, V.E. Chyhrynov, O.V. Mozghova, G.I. Kocherba, *Influence of the alloying of film-forming material MgF_2 on operational properties of coatings*, Odesa National University Herald. Chemistry, 18 (2), 41 (2013); [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31347](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31347).
- [21] V.F. Zinchenko, Ye.V. Timukhin, I.R. Magunov, *Spectroscopic study of interaction in the $MgF_2-MgO-Ge$ system*, Ukrainian Chemistry Journal, 81 (10), 92 (2015).

V.F. Zinchenko¹, O.V. Mozkova², I.R. Magunov¹, G.V. Volchak¹, O.G. Ieriomin¹,
A.V. Babenko¹

Effect of B₂O₃ addition to Magnesium, Zirconium, Hafnium fluorides on the parameters of thin films formed from them

¹*O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute NAS of Ukraine, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net*

²*State Enterprise for Special Instrument Making «Arsenal», Kyiv, Ukraine, olgamozk@ukr.net*

For the first time, the influence of a B₂O₃ additive on Magnesium, Zirconium, and Hafnium fluorides, encompassing their structural and optical properties, was subjected to investigation. The phase composition of the MgF₂-B₂O₃ system was ascertained through the utilization of X-ray phase analysis and infrared (IR) transmission spectroscopy. Notably, a discernible presence of a newly formed phase, characterized as a complex compound of Magnesium fluoroborate (Mg₃(BO₃)F₃), was unveiled. In the instances of the ZrF₄-B₂O₃ and HfF₄-B₂O₃ systems, the modification in the characteristics of IR spectra was attributed to the α → β phase transitions occurring within the respective metal tetrafluorides. Subsequently, thin-film coatings of metal fluorides treated with the B₂O₃ additive were fabricated employing thermal evaporation under vacuum conditions. It was determined that the refractive index of MgF₂ experienced a slight reduction (from 1.42 to 1.41) following the incorporation of the additive, while the mechanical strength exhibited a marginal augmentation. Conversely, the refractive index of coatings derived from Zirconium and Hafnium tetrafluorides, subsequent to heat treatment with B₂O₃, remained nearly constant at 1.53 across all samples. Additionally, an evaluation of the volatility of the samples was conducted, revealing a slight increase in volatility following treatment with the B₂O₃ additive, with the exception of the MgF₂-B₂O₃ system. A plausible mechanism elucidating the influence of B₂O₃ on oxygen-containing impurities present in metal fluorides is proposed.

Keywords: metal fluorides, B₂O₃ additive, thermal evaporation in a vacuum, thin film coating, refractive index.