ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 4 (2011) С. 974-979

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 4 (2011) P. 974-979

УДК 539.213.1:546.47/546.221.1:546.289

ISSN 1729-4428

В.Ф. Зінченко[1], І.Р . Магунов[1], Є.В. Тімухін[1], М.Ю. Кривда[2]

# Особливості взаємодії MgO з сульфофторидами лантанідів

*[1]Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net*
*[2]Одеський національний політехнічний університет, пр. Шевченка, 1, м. Одеса, 65044, Україна*

Встановлено характер взаємодії у системах MgO – сульфофториди лантану, самарію та тулію, яке полягає у реакції подвійного йонного обміну з утворенням $MgF_2$ та $Ln_2O_2S$. Результати РФА узгоджуються зі спектрами дифузного відбиття продуктів реакції, згідно яких спостерігається гіпсохромний зсув смуги поглинання в УФ діапазоні та батохромний зсув піків 4*f* - 4*f* переходів в ІЧ діапазоні спектра. Показано принципову можливість прогнозування напряму реакцій обміну (фторування або сульфідування), що дозволяє пропонувати сульфофториди лантанідів в якості ефективної легуючої добавки до плівкоутворюючих матеріалів.

**Ключові слова:** оксид магнію, сульфофториди лантанідів, взаємодія, фторид магнію, фазовий аналіз, спектральні характеристики.

*Стаття поступила до редакції 22.062011; прийнята до друку 15.092011.*

## Вступ

Фторид магнію є одним з найбільш поширених й уживаних плівкоутворюючих матеріалів для нанесення шарів з низьким показником заломлення для інтерференційної оптики УФ, видимого й близького (частково – середнього) ІЧ діапазонів спектра [1 - 5]. Матеріал відрізняється сполученням низького коефіцієнта розсіювання у тонкошаровому покритті з вельми високими експлуатаційними характеристиками останнього (механічна міцність, кліматична стійкість тощо). Проте він не повною мірою відповідає усім вимогам, що ставляться до отримуваних з нього покриттів, переважно, через наявність у ньому оксигенвмісних домішок (переважно MgO). Вони погіршують технологічний процес нанесення покриття, викликаючи нерівномірність процесу, випаровування, розбризкування матеріалу, а також суттєво позначаються на параметрах покриття, погіршуючи його адгезію з підкладкою й, особливо, його міцність. Справа у тім, що покриття з MgF2, як із більшості фторидів металів, одержують переважно термічним випаровуванням у вакуумі з випарників (виготовлених з тугоплавких металів – Ta, Mo, W). Як показують термодинамічні розрахунки, розтоплений MgF2 не реагує з матеріалом випарника ($\Delta G_{T=T_{умовн.}} > 0$). Натомість оксидна домішка (особливо у фторидному розтопі) охоче з ним взаємодіє з Ta:

$$5MgO + 5MgF_2 + 2Ta \xrightarrow{t} 10MgF\uparrow + Ta_2O_5$$

$$\Delta G_{T=T_{\hat{o}\hat{i}\ \hat{i}\hat{a}\hat{i}\ldots}} < 0 \qquad (1)$$

Леткий субфторид магнію при конденсації на підкладці диспропорціонує з утворенням дефектів структури [6].

Дофторування за допомогою NH4F не дає повного ефекту через розкладання останнього при достатньо низьких температурах. Останнім часом цю проблему розв’язують додаванням легуючих домішок (найчастіше – це фториди скандію та деяких лантанідів) [7 - 10]. В цьому плані викликають зацікавлення як з прикладної, так і з фундаментальної точок зору такі сполуки лантанідів, як сульфофториди: вони містять як фтоpидний, так і сульфідний аніони, отже, можуть відігравати роль біфункціональної легуючої добавки. Як модельні об’єкти для вивчення обрано, з одного боку, MgO, а з другого – сульфофториди лантану, самарію та тулію. Вибір елементів базується на відомому з робіт [11, 12] факті, що за звичайних умов твердофазного синтезу лантан утворює сполуку складу LaSF, самарій – SmSF з домішкою фази $Sm_3S_2F_4$, а тулій – переважно фазу $Tm_3S_2F_4$ з певною кількістю TmSF..

## I. Методика експерименту

Як вихідну речовину використовували оксид магнію, який отримували термічним розкладанням гідроксокарбонату магнію високої чистоти:

$$\left[Mg\left(OH\right)\right]_2 CO_3 \xrightarrow{t} 2MgO + CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow \quad (2)$$

Одержаний продукт мав вигляд білого пухнастого порошку. В якості вихідних продуктів для синтезу легуючих добавок – сульфофторидів лантану, самарію й тулію – взято заздалегідь синтезовані сульфіди $La_2S_3$, $Sm_2S_3$ і $Tm_2S_3$ та фториди $LaF_3$, $SmF_3$ і $TmF_3$. Сульфіди лантанідів одержано синтезом з елементних металів та сірки шляхом тривалої термообробки в ампулах з кварцового скла:

$$2Ln + 3S \xrightarrow{t} Ln_2S_3 \quad (3)$$

Фториди лантанідів (виробництва СНВП „Нові матеріали та технології”, м. Одеса) одержано твердофазним фторуванням оксидів лантанідів фторидом амонію:

$$Ln_2O_3 + 6NH_4F \xrightarrow{t} 2LnF_3 + 6NH_3 \uparrow + 3H_2O \uparrow \quad (4)$$

Синтез сульфофторидів за схемою:

$$Ln_2S_3 + LnF_3 \xrightarrow{t} 3LnSF \quad (5)$$

проводили шляхом тривалого ( ~ 6 год.) прожарювання таблетованих сумішей фторидів й сульфідів лантанідів у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі RHTC 80-450 виробництва фірми Nabertherm (Німеччина) в інертній атмосфері (аргон з додатковою очисткою) при 900 – 1100 °C. Аналогічним чином, шляхом термообробки сумішей при 900 °C вивчали процеси взаємодії між MgO та сульфофторидами лантанідів.

Фазовий склад продуктів ідентифікували методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на автоматизованому апараті ДРОН-3УМ. Дифракційні спектри отримували у режимі безперервної зйомки із застосуванням Cu Kα – випромінювання.

Запис спектрів дифузного відбиття (ДВ) в координатах F(R) = f(λ), де F(R) – функція Кубелки-Мунка, описуваної рівнянням:

$$F(R) = \frac{\left(1-R\right)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (6)$$

де R – відносне відбиття (щодо надимленого MgO), k - коефіцієнт поглинання, s - коефіцієнт розсіювання, проводили на спектрофотометрі Lambda 9 виробництва фірми Perkin-Elmer (США, Швеція) зі спеціальною приставкою у кюветах із товщиною шару порошкоподібного матеріалу не менш як 3 мм в інтервалі довжин хвиль 200 2500 нм. Усі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

За даними рентгенівського фазового аналізу (табл. 1), в результаті твердофазного синтезу одержано фазу LaSF без фазових домішок, SmSF з домішками сторонньої фази, очевидно, ($Sm_3S_2F_4$), у випадку ж синтезу сульфофториду тулію одержано деформовану фазу TmSF (із залишком $TmF_3$), а також значний вміст сторонньої фази (ймовірно, $Tm_3S_2F_4$). Про перебіг синтезу сульфофторидів лантанідів свідчить й зміна забарвлення порівняно з вихідними компонентами: з жовтого ($La_2S_3$) на бежеве (LaSF); з оранжевого (рожево-коричневого), притаманного ($Sm_2S_3$) на жовте, характерне для SmSF; з бежево-жовтого ($Tm_2S_3$) на сірувате, властиве TmSF ($Tm_3S_2F_4$).

Утворення сульфофторидів, звичайно, позначається на спектральних характеристиках сполук. Сам вигляд спектрів дифузного відбиття суттєво змінюється порівняно з вихідними компонентами, тобто $Ln_2S_3$ та $LnF_3$. Особливо це проявляється на спектрах ДВ сульфофторидів тих лантанідів, які містять, крім LnSF, також $Ln_3S_2F_4$, тобто самарію й тулію. Так, суттєво зростає інтенсивність смуг переносу заряду в УФ діапазоні спектра (у випадку сульфофториду тулію смуга набуває виразного „двогорбового” вигляду), а також фонове поглинання у видимому й ІЧ діапазонах; натомість інтенсивність піків й смуг 4*f*-4*f* електронних переходів у йонах Sm(III) та Tm(III) знижується, як і їхня роздільність (рис. 1). В цілому, останні займають положення у спектрі, проміжне між таким для сульфідів та фторидів (табл. 2). Це випливає зі значень поляризовностей аніонів $S^{2-}$ і $F^-$ [13] та йонності зв’язків лантанід – сульфур та лантанід – фтор, відповідно.

**Таблиця 1**

Дані РФА системи MgO – LnSF (Ln – La, Sm, Tm) після термообробки при 900 °C

| Система | Забарвлення | Фазовий склад системи |
|---|---|---|
| LaSF | Бежеве | LaSF тетр., без фазових домішок |
| MgO - LaSF | Біле із бежевим відтінком | LaSF тетр., $MgF_2$ (деформ.), MgO, x - фази |
| SmSF | Жовте із сіруватим відтінком | SmSF тетр., x – фази (домішка) |
| MgO - SmSF | Біле із жовтим відтінком | $Sm_2O_2S$ гекс., $MgF_2$ тетр. (деформ.) |
| TmSF | Сірувате | TmSF (деформ.), $TmF_3$ (домішка), x – фази |
| MgO – TmSF | Біле із сіруватим відтінком | $Tm_2O_2S$ тетр., $MgF_2$ тетр. (деформ.) |

**Таблиця 2**

Положення смуг поглинання 4*f*-4*f* електронних переходів в сполуках Ln(III) та системах MgO -LnSF (λ, нм)

| Сполука (система) | Область спектра | | |
|---|---|---|---|
| | УФ | Видима | ІЧ |
| $SmF_3$ | 220 205 315 340 360 370 385 | 410 420 465 480 560 | 945 **1085 1240 1385** ***1405*** **1490** ***1520*** *1585* **1955 1990** |
| $Sm_2S_3$ | | **480** | 965 **1110 1270** ***1290*** **1425 1530 1565 1625** ***1640*** *1940* **1995** |
| SmSF | 300 330 | 530 565 | 960 *1080* **1105** ***1240*** **1270** ***1390*** 1430 1480 **1540 1600** 1650 1900 *2000* 2015 |
| MgO - SmSF | **275 350 365 380** | **400 430 470 490** *505* 570 850 | 960 *1060* **1105** *1220* **1270** *1370* **1425 1540 1560 1600** *1625* 1830 1980 2030 2065 |
| $TmF_3$ | **230 260 355** | 470 **655 685 700 705 780 790** 800 820 830 | **1160 1215** ***1240*** *1280* 1380 **1670 1685 1710 1750 1790 1820** 1870 2270 |
| $Tm_2S_3$ | **300** | **400 430 470 670 700 790 800** | ***1195*** **1225 1730 1795 1815** *1880* 2275 |
| TmSF | **225 230 275 295** | **400 470 690 795** | 1190 **1220 1670 1695 2275** |
| MgO - TmSF | **250** 365 | **400 470** 675 685 **700 805** 870 | **1190 1220** *1240* **1725 1750 1790** 1840 *1865* 2280 |

Примітка.
Напівжирним шрифтом позначені положення найбільше інтенсивних піків поглинання.
Курсивом позначено плече (прихований пік) поглинання.

Якщо проаналізувати дані РФА та зміни у кольорі, відразу кидається в око суттєва зміна, що відбувається у системах MgO – сульфофторид лантаніду після їх термообробки. Продукти взаємодії, як правило, мають значно світліше забарвлення порівняно із сульфофторидами лантанідів, що не можна цілком віднести на рахунок розведення безбарвним MgO (табл. 1), оскільки вміст останнього є значно меншим за вміст сульфофториду.

Що стосується фазового складу, то найслабіші зміни спостерігаються у випадку системи MgO – LaSF: хоча в ній відбувається фторування MgO з перетворенням на $MgF_2$, помітними є й залишки вихідних реагентів. Отже, процес взаємодії за можливою схемою:

$$2MgO + 2LaSF \xrightarrow{t} MgF_2 + La_2O_2S + (MgS) \quad (7)$$

не відбувається до самого кінця.

Проте, наслідки реакції обміну позначаються на спектрі дифузного відбиття (рис. 1): смуга переносу заряду в УФ діапазоні спектра LaSF значно знижується за інтенсивністю, а також на ній виокремлюється смуга з максимумом біля 290 нм, що може належати $La_2O_2S$ (що відображує заміну зв'язків La – S(F) на La – O(S). Зростання йонності зв'язків позначається не лише на формі зазначеної смуги, але й на зменшенні фонового поглинання у видимому та ІЧ діапазонах спектра.

Щодо взаємодії у системах MgO – сульфофторид самарію (тулію), вони мають багато спільного: між собою в обох випадках реагенти цілком перетворюються на $MgF_2$ та $Ln_2O_2S$ за схемами:

$$2MgO + 2LnSF \xrightarrow{t} MgF_2 + Ln_2O_2S + (MgS) \quad (8)$$

$$2MgO + Ln_3S_2F_4 \xrightarrow{t} 2MgF_2 + Ln_2O_2S + (LnS) \quad (9)$$

Частина продуктів, очевидно, залишається у рентгеноаморфному вигляді або „схованою" у структурі базових речовин, а LnS та MgS, можливо утворюють складні сульфіди типу $LnMgS_2$ або тверді розчини.

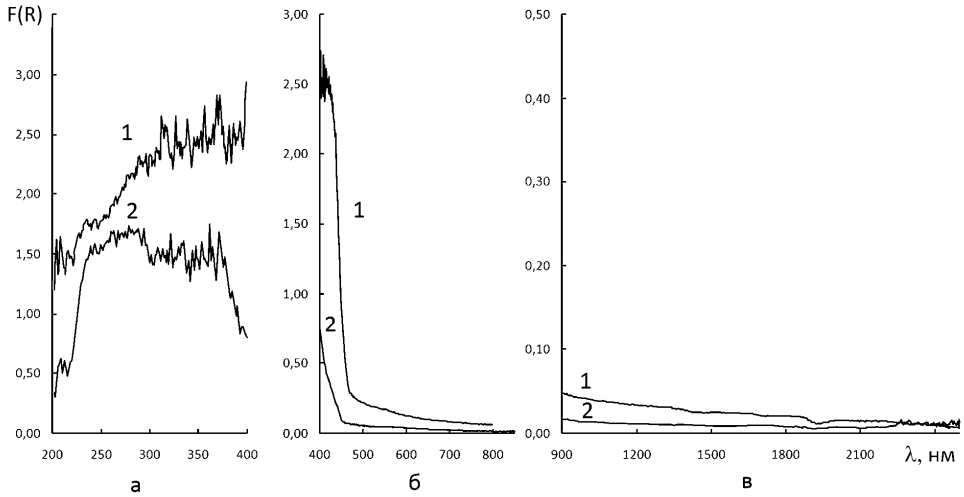


**Рис. 1.** Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) та близькому ІЧ (в) діапазонах спектра зразків системи після термообробки: 1 – LaSF; 2 – MgO-LaSF

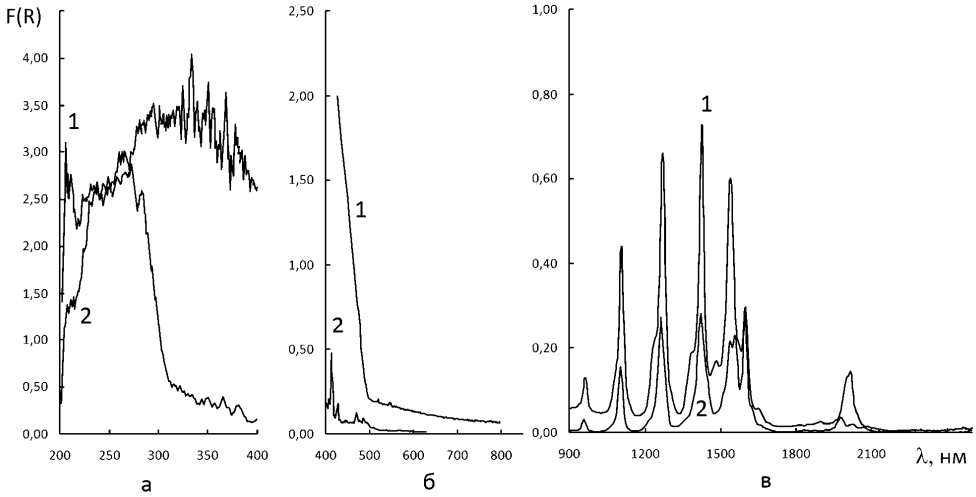


**Рис. 2.** Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) та близькому ІЧ (в) діапазонах спектра зразків системи після термообробки: 1 – SmSF; 2 – MgO-SmSF

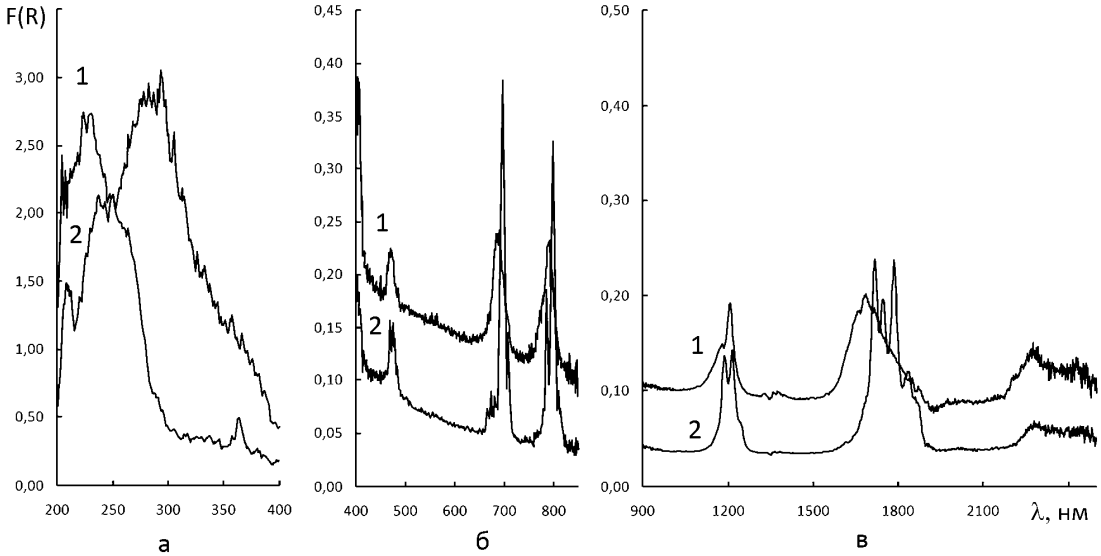


**Рис. 3.** Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) та близькому ІЧ (в) діапазонах спектра зразків системи після термообробки: 1 – TmSF; 2 – MgO-TmSF

Спектри дифузного відбиття систем MgO – сульфофториди лантанідів після термообробки (рис. 2, 3) суттєво змінюються порівняно зі спектральними характеристиками самих сульфофторидів (смуга поглинання MgO лежить у глибокому (вакуумному) УФ діапазоні і не виявляється у спектрах ДВ). Так, смуги поглинання в УФ діапазоні різко звужуються, займаючи діапазон від 200 до 300 нм з певним „хвостом”, що виходить у видимий діапазон. При цьому зберігаються вузькі смуги (у випадку системи MgO – SmSF – плече) в області 200-220 нм, які, вочевидь, є відображенням 4*f* – 5*d* переходів у залишкових йонах Ln(II), що містилися у вихідних $Ln_3S_2F_4$. Як й у випадку системи MgO – LaSF, головні смуги в УФ діапазоні, найімовірніше, відповідають електронному переносові заряду $O^{2-} \rightarrow Ln^{3+}$. У видимому діапазоні більш чітко, (з розщепленням) порівняно з вихідними сульфофторидами проявляються смуги й окремі піки 4*f* – 4*f* електронних переходів в йонах Ln(III), що свідчить, по-перше, про зростання їх вмісту й, по-друге, зниження симетрії їх оточення. Крім того, на виразності смуг поглинання позначається зниження рівня фонового поглинання, певно, через послаблення електронних переходів між йонами різновалентних лантанідів Ln(II) та Ln(III).

Що стосується ІЧ діапазону спектра, спостерігається (особливо у випадку системи MgO – сульфофторид тулію) помітний батохромний зсув піків 4*f* – 4*f* електронних переходів (рис. 2, табл. 2), що пов’язано, вірогідно, зі зменшенням йонності зв’язків і зростанням поляризовності лігандів у оточенні йонів Ln(III).

Отже, усі наявні дані – як структурні (РФА), так і спектральні – підтверджують беззаперечний факт перебігу обмінних реакцій MgO із сульфофторидами лантанідів, що призводить до фторування оксидної домішки до $MgF_2$. При цьому успішність процесу зростає від LaSF до сульфофторидів самарію й, далі, тулію.

Звичайно, можна було б очікувати й на альтернативну дію LnSF на MgO із цілковитим сульфідуванням зав схемою:

$$MgO + LnSF \longrightarrow MgS + LnOF \qquad (10)$$

тобто обміном саме йона $S^{2-}$ у сульфофториді. Проте, термодинамічна оцінка свідчить про термодинамічну невигідність зазначеної реакції ($\Delta G^o > 0$) для сульфофторидів в усьому лантанідному ряді. У той же час, для реакції фторування MgO значення $\Delta G^o < 0$, починаючи з SmSF й аж до LuSF; у випадку ж LaSF значення $\Delta G^o \geq 0$, отже, обмінна реакція не йде до цілковитого завершення (що й насправді має місце).

Зроблено спробу прогнозування (бодай якісного) апріорі напряму реакції подвійного обміну у досліджуваних системах.

Запишемо ще раз загальну схему взаємодії (8) й проаналізуємо її з позицій „тріади” ознак.

1. Принцип кислотності – основності.

Зрозуміло, що $O_{MgO} > O_{LnSF}$, натомість основність продуктів є близькою одна до одної. Отже, принцип виконується, оскільки різниця основності після реакції зменшується, тобто $\Delta O_{реаг.} > \Delta O_{прод.}$

2. Принцип йонності - ковалентності.

Серед усіх сполук, задіяних у реакції, $MgF_2$ має, без сумнівів зв’язки з максимальною йонністю (I); натомість MgS, очевидно, є сполукою з найбільш ковалентними й найменш йонними зв’язками. Отже, $I_{Mg\text{-}F} = I_{max}$, $I_{Mg\text{-}S} = I_{min}$, тобто принцип виконується.

3. Принцип жорсткості - м’якості Пірсона [14].

З усіх катіонів (кислот за Пірсоном) $Mg^{2+}$ є найбільш жорстким, а йон $Ln^{3+}$ має проміжну жорсткість. Серед аніонів (основ за Пірсоном) найжорсткішим є $F^-$, натомість найбільш м’яким – $S^{2-}$, у той час як $O^{2-}$, $SF^{3-}$, $O_2S^{6-}$ займають проміжне становище. Отже, сполучення $Ж_к$-$Ж_о$ в $MgF_2$, а також напівжорстких $Ln^{3+}$ та $O_2S^{6-}$ в оксосульфіді лантаніду найбільш відповідають принципу максимальної толерантності. Дещо осторонь стоїть у цьому ряді MgS (який, до речі, так і не виявлено безпосередньо методом РФА).

Отже, прогнозування за „тріадою” ознак підтверджує як термодинамічну оцінку, так й прямі експериментальні результати щодо напряму взаємодії у системах MgO-LnSF.

## Висновки

1. Показано принципову можливість фторування домішки MgO у плівкоутворюючому матеріалі $MgF_2$ за допомогою легуючої добавки – сульфофторидів лантанідів методом термодинамічної оцінки та прогнозуванням за принципами кислотності – основності, йонності – ковалентності та жорсткості - м’якості за Пірсоном.

2. Методом рентгенівського фазового аналізу встановлено фазовий склад продуктів взаємодії MgO з сульфофторидами, які містять переважно $MgF_2$ та $Ln_2O_2S$ (Ln – La, Sm, Tm). У випадку системи MgO – LaSF реакція відбувається не повністю.

3. Перебіг взаємодії між MgO та сульфофторидами лантанідів підтверджується характерними змінами у спектрах дифузного відбиття: різкому звуженні смуг поглинання в УФ діапазоні та батохромним зсувом піків поглинання за 4*f*-4*f* електронних переходів у йонах Sm(III) та Tm(III) в ІЧ діапазоні спектра.

[1] 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. отделение, Л. 414 с. (1983).

[2] Handbook of Infrared Optical Materials // P. Klocek (Ed.). Marcel Dekker Inc., New-York. Basel. Hong Kong. 613 p. (1991).

[3] Технологические лазеры. Справочник. / Г.А. Абильсиитов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др. / Под общ. ред. Г.А. Абильсиитова. Машиностроение, М. Ч. 2, 436 с. (1991).
[4] M. Friz, F. Waibel. Coating materials // *Optical Interference Coatings* / N. Kaiser and H. K. Pulker (Eds), Springer-Verlag, Berlin, pp. 105-130 (2003).
[5] Справочник технолога-оптика / М.А. Окатов, Э.А. Антонов, А. Байгожин и др. / Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб.и доп. Политехника, СПб. 679 с. (2004).
[6] Основные свойства неорганических фторидов. Справочник. / Э. Г. Раков, Ю. Н. Туманов, Ю. П. Бутылкин, А.А. Цветков, Н.А. Велешко, Е.П Поройков / Под ред. Н.П. Галкина. Атомиздат, М. 400 с. (1976).
[7] В.Ф. Зінченко, В.П. Соболь, Г.І. Кочерба, Є.В. Тімухін. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(3) сс. 441-450 (2007).
[8] Г.І. Кочерба, В.Ф. Зінченко, О.В. Мозкова, М.І. Лихоліт, В.П. Соболь, Б.А. Горштейн. Матеріал для інтерференційних покриттів та інтерференційне просвітлювальне широкосмугове покриття (варіанти) / Патент України на винахід від 26.08.2008 р. за № 83874.
[9] В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, Є.В. Тімухін, В.П. Соболь, О.В. Мозкова, Б.А Горштейн. Розробка і властивості фторидних матеріалів й покриттів для оптичних систем, що функціонують у екстремальних умовах // *Вісник Українського матеріалознавчого товариства*, **1**(2) с. 66-86 (2009).
[10] V. Zinchenko Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as perspective materials for interference optics: present status and development // *Journal of Fluorine Chemistry*, **131**(2) pp. 59-164 (2010).
[11] Th. Schleid, H. Grossholz. Über Fluoridsulfide (MFS) der Lanthanide (M = La-Nd, Sm, Gd-Lu) im A-Typ mit PbFCl-Struktur // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 627,pp. 2693–2699 (2001).
[12] Н.М. Білявіна, В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Н.О. Чивірьова, В.Я. Марків, В.П. Антонович, О.В. Мозкова, О.В. Стамікосто. Умови утворення та кристалічна структура сульфофторидів Ln3S2F4 (Ln = Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) в продуктах синтезу ПУМ LnSF // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(4) сс. 625-632 (2002).
[13] Н.А. Чивирева, В.П. Антонович, Е.В. Тимухин, В.Ф. Зинченко, С.Б. Мешкова, И.В. Стоянова. Приведенная электронная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полос в 4f-спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов // *Укр. хім. журн.*, **73**(6) сс. 67-71 (2007).
[14] Дж. Хьюи. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. Химия, М. 696 с. (1987).

V.F. Zinchenko[1], I.R. Magunov[1],Ye.V. Timukhin[1], M.Yu. Kryvda[2]

## Peculiarities of The Interaction of MgO with Lanthanides Sulfofluorides

*[1]A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,*
*86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net*
*[2]Odesa National Polytechnic University, Shevchenko Av., 1, 65044, Odesa, Ukraine*

The character of interaction in systems MgO- Lanthanum, Samarium, Thulium sifofluorides, that consists of reaction of the double ionic exchange with resulting in $MgF_2$ and $Ln_2O_2S$, has been established. The XRPDA results are in accordance with diffuse reflectance spectra of the products of reaction, due to which a gypsochromic shift in UV interval and bathochromic shift of the peaks of 4*f* - 4*f* transition in the IR interval of a spectrum is observed. A principal possibility of prognostication of the course of reaction (fluorination or sulfidation) is shown, which allows to propose lanthanide sulfofluorides as effective alloying additives to the film-forming materials.