

УДК 546.47:546.16.22

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367445](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367445)**А. В. Бабенко^{1,2*}, В. Ф. Зінченко¹, О. В. Мозкова³, І. Р. Магунов¹,
П. Г. Дога¹**¹ Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дор., 86, м. Одеса, 65080, Україна;² Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;³ Державне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал»,
вул. Князів Острозьких, 8, м. Київ, 02010, Україна;

*e-mail: anton.octane.sr@gmail.com

ОПТИЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$

Проведено синтез ZnF_2 , що відбувався при взаємодії фторидної кислоти з цинковим пилом. Методом рентгенівського фазового аналізу виявлено домішку $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у синтезованому продукті з вмістом 10%, що також було підтверджено методом ІЧ спектроскопії. Показано, що термообробка синтезованого ZnF_2 у вакуумі, призвела до видалення кристалізаційної води з $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Зроблено висновок, що результатом термообробки є утворення ZnO , який погіршує оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з системи на основі ZnF_2 . Встановлено, що сам ZnF_2 утворює не надто міцне покриття, що є наслідком передчасного перегорання випарника через імовірну наявність домішки ZnO . Аналогічною є дія домішки ZnO у ZnS . Для зменшення негативного ефекту запропоновано додавати ZnS , який зв'язує оксидну домішку у складну сполуку і, як наслідок, покращує оптичні властивості покриття, одержаного з ZnF_2 . Показано, що спостерігається погіршення властивостей покриття, одержаного з ZnF_2 з добавкою ZnS , що містить домішку ZnO . Виявлено, що добавка ZnS , що не містить оксидної домішки, покращує властивості базового матеріалу. Зроблено висновок, що ZnF_2 є перспективним для застосування як матеріалу інтерференційної оптики з низьким показником заломлення.

Ключові слова: фторид Цинку, тонкоплівкове покриття, ІЧ спектроскопія, люмінесценція, рентгенівський фазовий аналіз, інтерференційна оптика, синтез

ВСТУП

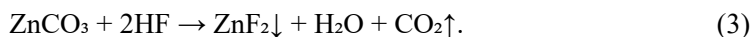
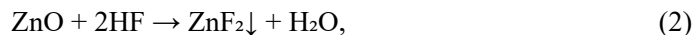
Фториди та сульфід металів II–IV груп привертають значну увагу завдяки своїм оптичним властивостям. Фторид Цинку є відомим матеріалом, який широко використовується в оптичних покриттях [1, 2] та різного типу матеріалах [3, 4]. Автори [2] досліджують тонкі плівки, отримані методом електронно-променевого випаровування у вакуумі, на основі ZnF_2 як оптичного матеріалу в УФ області прозорості, аналогічного до таких матеріалів, як CaF_2 [5] та MgF_2 [6], що доводить перспективність використання фториду Цинку. Він впливає на густину та переважно на структуру стекол, покращуючи їхні оптичні властивості [3]. Окрім того, автори [4] застосували ZnF_2 як зневоднюючий агент для зв'язування гідроксильних груп з метою поліпшення структурних та оптичних властивостей матеріалу. Також фторид Цинку застосовується у гетерогенному каталізі як кислотно-основний каталізатор [7]. У роботі [8] описано дослідження коливань у кристалах



ZnF_2 методом ІЧ спектроскопії відбиття за різних температур. Невід'ємною частиною ZnF_2 , синтезованого з водних розчинів, є домішка його кристалогідрату — $ZnF_2 \cdot 4H_2O$, що досліджується у роботі [9]. Хоча деякі експерименти щодо властивостей фториду Цинку були проведені раніше, їх результати відрізняються від таких отриманих нами. Автори [1] звертають увагу на процес взаємодії у системі $ZnS-EuF_3$, одним з продуктів якої є ZnF_2 . Отримане покриття на основі цієї системи відзначилося високою міцністю, що відіграє велику роль в приладобудуванні оптичних систем. Сульфід Цинку широко застосовують як матеріал для оптичних елементів та тонкоплівкових покриттів інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру [10]. Їхні оптичні властивості легко піддаються зміненню шляхом уведення спеціальних добавок; як альтернатива, домішки у базовому матеріалі виникають у процесі синтезу, обробки, зберігання або застосування матеріалів та виробів з сульфиду Цинку [11]. Спираючись на перелічені факти щодо оптичних властивостей ZnF_2 та ZnS , було створено систему ZnF_2-ZnS і отримано покриття на її основі як матеріалі інтерференційної оптики.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У деяких джерелах описуються різні методи синтезу ZnF_2 . Найпростіші з них представлені у вигляді наступних схем:



За допомогою термодинамічних розрахунків проведено прогнозування перебігу таких реакцій з метою визначення найбільш ефективного способу отримання фториду Цинку [12]. Вихідні дані для розрахунків термодинаміки реакцій взято з довідника [13].

Таблиця 1

Термодинамічні функції ймовірних реакцій утворення ZnF_2 [12]

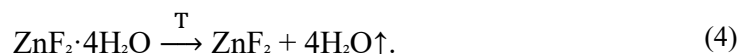
Table 1

Thermodynamic functions of probable reactions of ZnF_2 formation [12]

Рівняння реакції	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль·К	ΔG_{298}° , кДж/моль
(1)	-124,20	-61,30	-105,93
(2)	-59,50	-123,90	-22,58
(3)	14,40	51,10	-0,83

За результатами термодинамічних розрахунків встановлено, що реакція за схемою 1 є більш сприятливою. Виходячи з цього, розроблено спосіб синтезу ZnF_2 фторуванням цинкового пилу кваліфікації ос.ч. (Південна Корея) водним розчи-

ном фторидної кислоти H_2F_2 (40%). Синтез проводився у тефлоновому посуді на електричній плитці з періодичним перемішуванням розчину. У процесі реакції спостерігалось активне виділення газу та випадіння білого осаду. Після тривалої реакції проводилося випаровування розчину на електричній плитці та висушування осажденного порошку безпосередньо у тефлоновій склянці. Одержаний білий порошок фториду Цинку з домішкою його кристалогідрату — $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ прожарювали в печі у вакуумі при $300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом однієї години для видалення води за схемою 4 [12].



Отриманий ZnF_2 зберігали в ексикаторі з метою недопущення прояву гігроскопічних властивостей даної речовини.

Системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.) готували з синтезованого ZnF_2 пресуванням з ZnS у масовому співвідношенні 1:1 та проводили термообробку при $300\text{ }^\circ\text{C}$ у вакуумі. Сульфід цинку одержано методом самопоширюваного високотемпературного синтезу з суміші порошків цинку та сірки, взятих у молярному співвідношенні 1:1 так, як описано в [14]. За вмістом домішок важких металів (Cu, Fe, Ni, тощо) продукт синтезу відповідав кваліфікації ос.ч., натомість вміст кисню в ZnS не нормувався. Один із вихідних продуктів синтезу ZnS було взято з периферійної області (з високим вмістом ZnO), а другий — з центральної частини булі (позбавлений кисню). Їх позначено, відповідно, як ZnS (у.) та ZnS (г.) через те, що перший зі зразків мав біле з жовтуватим (yellowish) відтінком забарвлення, у той час як другий мав сіруватий (grayish) відтінок [14].

ІЧ-спектри записували в координатах $T = f(\tilde{\nu})$, де T означає пропускання і $\tilde{\nu}$ — хвильове число, використовуючи ІЧ спектрофотометр з Фур'є перетворенням Frontier Perkin-Elmer (Perkin-Elmer Inc., Waltham, MA, USA) в діапазоні хвильових чисел $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ [15]. ІЧ-спектри пропускання записували для зразків шихти та розтертих у порошок таблеток, запресованих у матрицю попередньо зневодненого нагріванням при $180\text{ }^\circ\text{C}$ CsI кваліфікації ос.ч. (виробництво Інституту монокристалів НАН України, Харків) у масовому співвідношенні зразок: матриця = 1:20 [16]. Для ІЧ спектроскопії пропускання, спектральний діапазон становив $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$, а роздільна здатність приладу біля $0,4\text{ см}^{-1}$; відтворюваність довжини хвилі становила приблизно $0,008\text{ см}^{-1}$; а відношення сигнал/шум перевищувало 50 000:1 [15].

Спектри люмінесценції (емісії) та її збудження записували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL3-22 (HORIBA Jobin Yvon Inc, Longjumeau Cedex, Франція). Джерелом збудження слугувала ксенонова лампа потужністю 450 Вт (модель 1907). Для видимої області спектра як детектор випромінювання використовувався фотопомножувач R928P. Діапазон довжин хвиль збудження становив від 240 до 600 нм, діапазон довжин хвиль люмінесценції — від 290 до 850 нм.

Фотопомножувач реєстрував інтенсивність випромінювання шляхом підрахунку окремих фотонів світла, зберігаючи пропорційність у діапазоні від 1 000 до 2 000 000 відліків за секунду (CPS). На основі цього діапазону чутливості було налаштовано вхідні та вихідні щілини приладу, відповідно. Вимірювання люмінесценції проводили в спеціалізованій кюветі для твердих порошкових матеріалів глибиною 1,5 мм і площею поверхні 70 мм². Перед реєстрацією спектру люмінесценції кристалічний зразок подрібнювали до однорідного дрібного порошку [15].

Дифрактограми зразків полікристалічних матеріалів (порошків) одержували на автоматизованому рентгенівському апараті ДРОН-3М у мідному фільтрованому випромінюванні (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА, вхідні щілини 2 і 4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм) в дискретному режимі. В залежності від хімічного складу зразка та мети подальшого його дослідження крок сканування становив 0,05°, час експозиції у кожній точці від 2 до 20 с, кутовий інтервал запису від 8° до 150°. Зйомка відбувалася з обертанням зразка у площині вертикально закріпленої кювети з досліджуваною речовиною [17].

Тонкоплівкові одношарові покриття наносили на підкладки з лейкосапфіру (монокристалічний Al_2O_3 , показник заломлення 1,75) та кварцового скла (SiO_2 , показник заломлення 1,54). Процес випаровування у вакуумі проводили за допомогою установки ВУ-1А із застосуванням випарників «човників» з молібдену, нагрівання відбувалося за допомогою струму (I) (резистивний варіант). При цьому підкладки мали підвищену температуру (120 °C), швидкість нанесення шарів у середньому становила біля 1,1 нм/с для ZnF_2 , 0,4 для системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та 0,5 нм/с для системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.) [11].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

ІЧ спектри пропускання ZnF_2 значно відрізняються від таких для ZnS (у.) та ZnS (г.), описаних в [1]. На рис. 1а, зображені смуги поглинання близько 392 см⁻¹, на обох кривих. Ця смуга характеризує валентні коливання зв'язків Zn–F, проте на кривій 2 зображено дуплет у діапазоні 392–400 см⁻¹. Ймовірно, таке явище відбувається за присутності домішки кристалогідрату у зразку. Молекули води створюють додаткову взаємодію з йонами Zn^{2+} та F^- , що впливає на коливальні моди зв'язків Zn–F. Після прожарювання зразка – рис. 1а, крива 1, дуплет у 392 см⁻¹ зникає через, вочевидь, видалення кристалізаційної води із суміші зразку, що також підтверджується методом РФА. Також спостерігається смуга поглинання при 244 см⁻¹, що, ймовірно, відповідає деформаційним коливанням зв'язків Zn–F. На відміну від смуги, характерної для валентних коливань цих зв'язків, смуга при 244 см⁻¹ є синглетною і зберігається незалежно від наявності у матеріалі домішки кристалогідрату.

Спектри люмінесценції, рис. 1б, показали, що інтенсивність термообробленого зразка (крива 4), на 25% вища за таку для зразка з домішкою кристалогідрату (крива 6). Ймовірно, що вода у кристалогідраті виконує функцію гасіння люмінесценції у зразку з його домішкою $\text{ZnF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Після видалення води внаслідок тер-

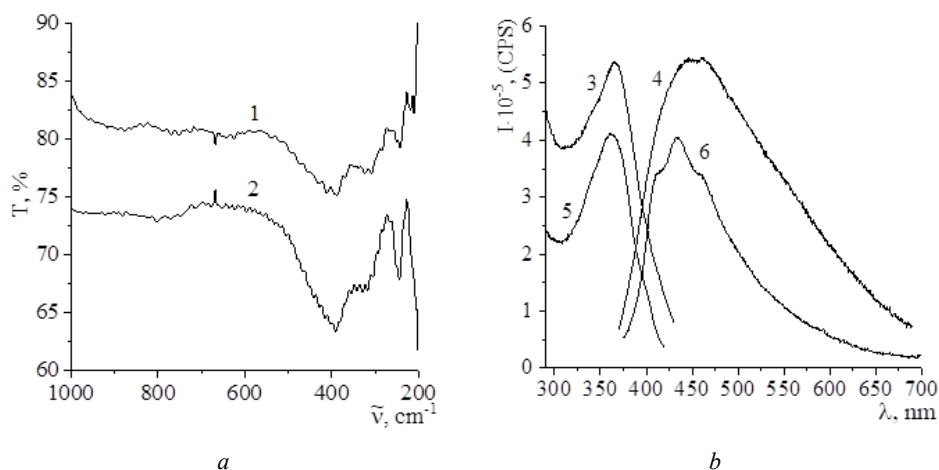


Рис. 1. (а) ІЧ спектри пропускання: 1 — ZnF₂; 2 — ZnF₂ з домішками ZnF₂·4H₂O; (б) Спектри збудження та люмінесценції з щілиною 5–1 нм: 3 — спектр збудження при $\lambda_{em} = 450$ нм та 4 — люмінесценції при $\lambda_{ex} = 357$ нм - ZnF₂; 5 — спектр збудження при $\lambda_{em} = 440$ нм та 6 — люмінесценції при $\lambda_{ex} = 362$ нм - ZnF₂ з домішками ZnF₂·4H₂O [12]

Fig. 1. (a) IR transmission spectra: 1 — ZnF₂; 2 — ZnF₂ with ZnF₂ impurities 4H₂O; (b) Excitation and luminescence spectra with a slit of 5–1 nm: 3 — excitation spectrum at $\lambda_{em} = 450$ nm and 4 — luminescence at $\lambda_{ex} = 357$ nm - ZnF₂; 5 — excitation spectrum at $\lambda_{em} = 440$ nm and 6 — luminescence at $\lambda_{ex} = 362$ nm - ZnF₂ with ZnF₂ impurities 4H₂O [12]

мообробки спостерігається уширення кривої 4 в порівнянні з кривою 6. Відбулася деформація кристалічної решітки, що могло викликати батохромне зміщення кривої 4 та її уширення. Також є ймовірність, що молекули H₂O впорядковують локальне розміщення йонів Цинку у кристалічній структурі, що створює однорідні умови для електронних переходів.

На рис. 2 спостерігається деяка розбіжність між дифрактограмами, а саме зникнення деяких піків в області 20 та 30 2 θ градусів, а також зниження їх інтенсивності на рис. 2а, в порівнянні з такими на рис. 2б. Встановлено, що ZnF₂ кристалізується у тетрагональній сингонії, а ZnF₂·4H₂O — в орторомбічній сингонії. Параметри решіток обох зразків подібні, але відрізняються від літературних даних. Для ZnF₂ ймовірно є деформація решітки внаслідок термообробки, а для зразка з домішкою ZnF₂·4H₂O — вплив кристалогідрату.

На рис. 3 подано залежності пропускання підкладок з лейкосапфіру без покриття, (крива 1), та з покриттям з ZnF₂, (крива 2). Крива 2 на рис. 3а, майже цілком лежить під кривою 1 і перетинає її у видимій області спектра. Слабка інтерференція спостерігається на кривій 2 через доволі низький показник заломлення — (n) порівняно з підкладкою (відповідно, ~1,60 та 1,75). На кривих пропускання в ІЧ діапазоні спектру інтерференція не спостерігається, тим не менш, для встановлення області прозорості у далекому ІЧ діапазоні спектру, межу поділу

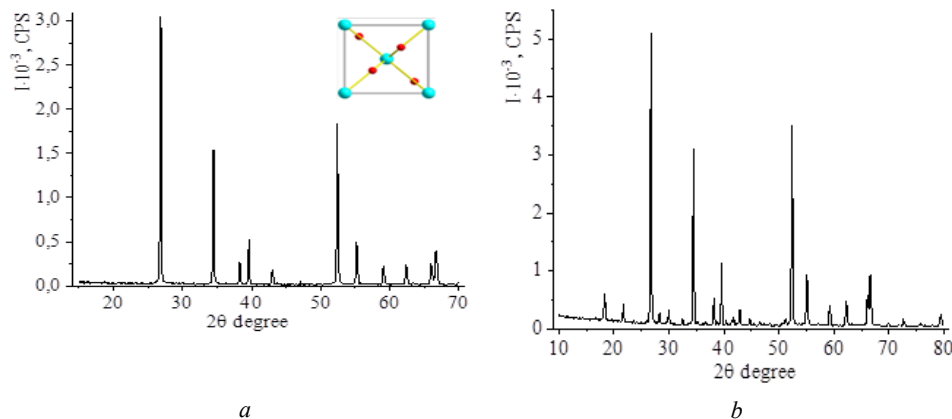


Рис. 2. Дифрактограми зразків: *a* — ZnF_2 та *b* — $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9:1) [12] і схематичне зображення ZnF_2 , де атоми Цинку позначено блакитним кольором, атоми фтору — червоним.

Fig. 2. Diffraction patterns of samples: *a* — ZnF_2 and *b* — $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9:1) [12] and a schematic image of ZnF_2 ; where zinc atoms are marked in blue, fluorine atoms in red.

Таблиця 2

Параметри структури фториду та сульфиду Цинку [12]

Table 2

Structure parameters of Zinc fluoride and sulfide [12]

Зразок	Фазовий склад	Тип структури	Просторова група	Параметри решіток фази, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ZnF_2	ZnF_2 (100%)	TiO_2 rutile	$P4_2/mnm$	4,7108(8)	4,7108(8)	3,1301(5)
ZnF_2 з домішкою кристало-гідрату	ZnF_2 (90%)	TiO_2 rutile	$P4_2/mnm$	4,7172(7)	4,7172(7)	3,1212(5)
	$\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10%)		$Pmmm$	7,5440(0)	12,6410(0)	5,2920(0)
ZnS (y.)	ZnS (98%) ZnO (2%)	ZnS wurtzite	$P6_3mc$	0,38117(10)	0,38117(10)	0,62390(21)

фаз не виявлено, через збіг показників заломлення покриття та підкладки у цьому діапазоні. Виразнішою видається інтерференційна картина на кривій відбиття, що зображена на рис. 4.

З інтерференційного спектру відбиття, рис. 4, розраховано показник заломлення ZnF_2 за допомогою програми Optylayer. Виявилося, що покриття є неоднорідним і це вплинуло на показник заломлення. Його значення лежить у межах 1,58–1,61 при довжині хвилі 500 нм. Оптична товщина (d_{opt}) покриття становила 530 нм, а його фізична товщина — приблизно 331 нм; міцність покриття (H_m) біля 1000 обертів. Справа в тому, що у процесі випаровування ZnF_2 перегорів молібденовий випарник. Це відбулося, скоріш за все, через перебіг реакції між молібде-

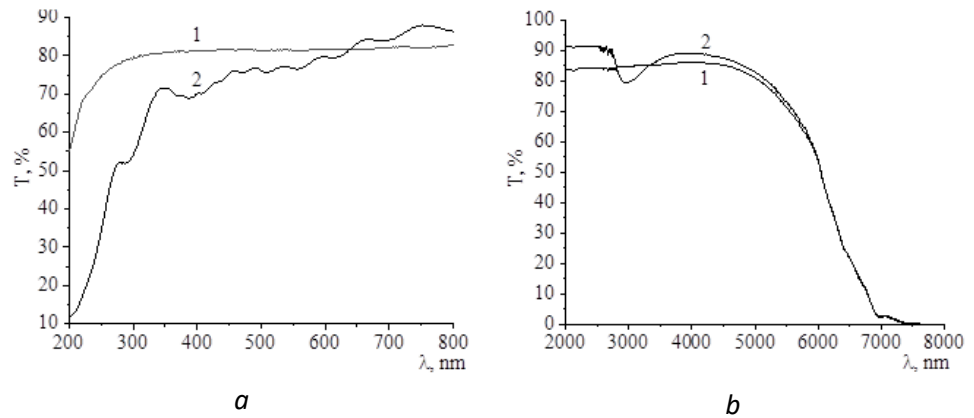


Рис. 3. Інтерференційний спектр на кривій пропускання в УФ–видимому діапазоні (а) та спектр пропускання в ІЧ діапазоні (b): 1 — сапфірова підкладка без покриття; 2 — сапфірова підкладка з покриттям ZnF_2

Fig. 3. Interference spectrum on the transmission curve in the UV–visible range (a) and the transmission spectrum in the IR range (b): 1 — uncoated sapphire substrate; 2 — sapphire substrate coated with ZnF_2

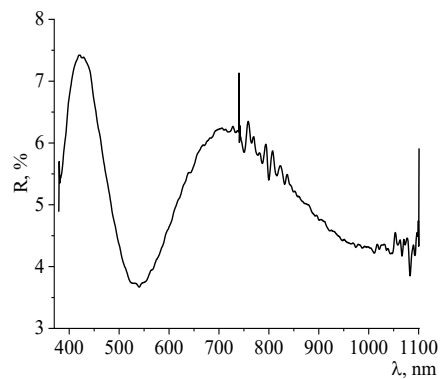


Рис. 4. Інтерференційний спектр відбиття від клиноподібної кварцової підкладки з покриттям ZnF_2

Fig. 4. Interference spectrum of reflection from a wedge-shaped quartz substrate coated with ZnF_2

ном та домішкою ZnO , яка утворилася внаслідок термообробки фториду Цинку при видаленні води з його кристалогідрату за схемою:



Для зменшення негативного впливу оксиду Цинку на властивості покриття, до фториду Цинку були додані ZnS (у.) та ZnS (г.). Характеристики покриття з ZnF_2 внесені до табл. 3.

Таблиця 3

Характеристики покриття з ZnF_2 на підкладці з кварцу

Table 3

Characteristics of ZnF_2 coating on quartz substrate

Покриття	I, A	$\tau, \text{хв}$	$d_{\text{opt}}, \text{нм}$	$H_m, \text{об. (група)}$	n
ZnF_2	120	5	530	1000, (3)	1,60

Покриття, отримане з систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (рис. 5), значно відрізняється від покриття з ZnF_2 . На спектрі пропускання (рис. 5а) майже не помітно інтерференцію через надто тонкі покриття, отримані з систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.). Цікавою видається смуга при довжині хвилі $\sim 745 \text{ нм}$, що спостерігається на обох кривих. Вона показує відносно сильне падіння інтенсивності для кривої 2 (рис. 5а), та ледь помітне — для кривої 1. Ймовірно, це вказує на мінімум інтерференції, що може виникати через накладання коливань з протилежними фазами, проте важко встановити точну причину через надто тонкий шар покриття. На спектрі відбиття (рис. 5б) спостерігається виразна інтерференційна картина, з якої розраховано значення показників заломлення для обох систем.

Обидва покриття з систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.) виявилися надто тонкими: товщина становила приблизно 203 нм та 161 нм відповідно. Це пояснюється

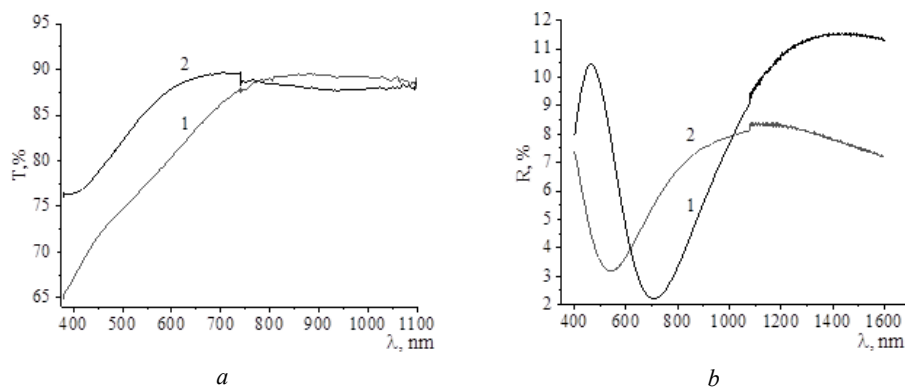


Рис. 5. Спектри пропускання (а) та відбиття (б) в УФ – ближньому ІЧ діапазоні на підкладці з кварцового скла з покриттями систем: 1 — $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.); 2 — $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.)

Fig. 5. Transmission spectra (а) and reflection ones (б) in the UV – near IR ranges on a quartz glass substrate coated with the systems: 1 — $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.); 2 — $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.)

тим, що у процесі випаровування зразків в обох випадках перегорів випарник, що також підтверджує наявність домішки оксиду Цинку у системах $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.), особливо у першій з них. Покриття, отримане з системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.), вийшло надто крихким і стиралося звичайною серветкою, змоченою спиртом, під час підготовки зразка до перевірки на міцність, що зробило неможливим встановлення його механічної міцності. Покриття, отримане із системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.), навпаки, виявилось достатньо міцним, що пояснюється можливо частковим зв'язуванням кисню, що перешкоджало негативному впливу ZnO на покриття. Під час перевірки покриття даної системи на міцність, розтріскування та утворення подряпин на ньому не виявлено: вочевидь, його було просто механічно стерто з підкладки. Тому саме через надто тонкий шар покриття, встановити граничну міцність не вдалось. Характеристики покриттів, отриманих із систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.), внесені до табл. 4.

Таблиця 4

Характеристики покриттів з систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.)
на підкладки з кварцу

Table 4

Characteristics of coatings from the $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) and $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.) systems
on quartz substrates

Покриття	I , А	τ , хв	d_{opt} , нм	H_m , об. (група)	n
ZnS (у.)– ZnF_2	130	8	350	—, (—)	1,72
ZnS (г.)– ZnF_2	130	5	260	3000, (1)	1,61

ВИСНОВКИ

Синтезовано ZnF_2 прямою взаємодією цинкового пилу з фторидною кислотою за схемою (1). Отриманий фторид Цинку містив домішку у вигляді кристалогідрату, $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Після термообробки при 300°C у вакуумі, спектроскопічними методами встановлено факт позбавлення ZnF_2 від небажаної домішки. Описано оптичні характеристики ZnF_2 і систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.). Методом рентгенівського фазового аналізу виявлено небажану домішку кристалогідрату $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, наявність якої було підтверджено методом ІЧ спектроскопії пропускання. Характерною зміною після термообробки ZnF_2 з його кристалогідратом було зникнення дуплету у діапазоні $392\text{--}400\text{ см}^{-1}$ і утворення однієї смуги поглинання з мінімумом при 392 см^{-1} . Відповідні зміни виявлено й у спектрах люмінесценції зразків. Встановлено зростання інтенсивності на 25% та деяке уширення смуги люмінесценції термообробленого зразка у порівнянні з таким, що не пройшов термообробку. Вочевидь, гасіння люмінесценції ZnF_2 відбувається за рахунок кристалізаційної води, а уширення смуги люмінесценції — завдяки дефектам у структурі ZnF_2 , що утворилися внаслідок дегідратації зразка. Методом РФА доведено деяку зміну кристалічної решітки унаслідок термообробки отри-

маної суміші, що було підтверджено попередніми спектроскопічними методами. Проведено випробування методом термічного випаровування у вакуумі зразків, за яким одержано тонкоплівкові покриття з ZnF_2 і системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.), які дали не надто позитивний результат, імовірно, через наявну домішку ZnO . Проте механічна міцність покриття, одержаного з $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.), сягнула 3 000 обертів, що вказує на зменшення впливу оксиду Цинку на властивості покриття. Покриття, отримане з ZnF_2 , мало товщину приблизно 330 нм з показником заломлення 1,60. Проте покриття, отримані з систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.), виявилися надто тонкими (приблизно 203 нм та 161 нм відповідно), що не дозволило провести визначення деяких характеристик цих покриттів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Zinchenko V. F., Mozkova O. V., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Khoma R. E. Study of the interaction of Zinc sulfide with Europium (III) fluoride by spectroscopic methods. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2025, 26(4), 781–786. <https://doi.org/10.15330/pess.26.4.781-786>
2. Suzuki T., Ohishi Y., Horiuchi T., Yoshida H., Saito T. Fabrication of ZnF_2 thin films and their vacuum ultraviolet transparency. *Thin Solid Films*. 2013, 539(4), 340–344. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.071>
3. Almuqrin A. H., Sayyed M. I. Influence of ZnF_2 and WO_3 on radiation attenuation features of oxyfluoride tellurite $\text{WO}_3\text{--ZnF}_2\text{--TeO}_2$ glasses using Phy-X/PSD software. *Materials*. 2022, 15(6), 2285. <https://doi.org/10.3390/ma15062285>
4. Capelo R. G., Baltieri R. S., De Oliveira Junior M., Manzani D. Exploring the influence of ZnF_2 on zinc-tellurite glass: Unveiling changes in OH content, structure, and optical properties. *ACS Omega*. 2023, 8(38), 35266–35274. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05010>
5. Hahn D. Calcium fluoride and barium fluoride crystals in optics. *Optik & Photonik*. 2014, 9(4), 45–48. <https://doi.org/10.1002/opph.201400066>
6. Патент Німеччини DE685767. МПК: G02B1/10. Verfahren zur Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit optischer Teile durch Erniedrigung des Brechungsindex an den Grenzflächen dieser optischen Teile. Smakula A. № 685767; заявл. 01.11.1935; опубл. 1935. <https://patents.google.com/patent/DE685767C/>
7. Guo Y., Wuttke S., Vimont A., Daturi M., Lavalley J.-C., Teinz K., Kemnitz E. Novel sol-gel prepared zinc fluoride: synthesis, characterisation and acid-base sites analysis. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22(29), 14587–14593. <https://doi.org/10.1039/c2jm31357j>
8. Giordano J. Temperature dependence of IR spectra of zinc and magnesium fluoride. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1987, 20(10), 1547–1562. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/20/10/023>
9. Swanepoel J., Heyns A. M. An infrared study of the stretching modes of the water molecules in $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1991, 47(11), 1595–1605. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80147-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80147-6)
10. Zinchenko V. F. Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: A review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021, 57(4), 262–271. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>
11. Zinchenko V. F., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Gorshtein B. A., Mozkova O. V. New materials for interference optics based on ZnS--CeF_3 . *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2024, 60(6), 353–358. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09840-0>
12. Babenko A. V., Zinchenko V. F. Синтез, структура та спектральні властивості ZnF_2 . *The process and dynamics of the scientific path*: collection of scientific papers “Scientia” with proceedings of the IX International scientific and theoretical conference (Strasbourg, 7 November 2025). Strasbourg, French Republic: International Center of Scientific Research, 2025. P. 74–77. <https://doi.org/10.36074/scientia-07.11.2025>
13. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. 2nd rev. and ext. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. P. 3–467. <https://archive.org/details/thermochemicalda0000binn>
14. Klocek P. Handbook of infrared optical materials. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker Inc. 1991, 632 p. <https://doi.org/10.1201/9781315213996>
15. Zinchenko V., Volchak G., Chivireva N., Doga P., Bobitski Y., Ierimomin O., Smola S., Babenko A., Sznajder M. Solidified salt melts of the $\text{NaCl--KCl--CeF}_3\text{--EuF}_3$ system as promising luminescent materials. *Materials*. 2024, 17(22), 5565. <https://doi.org/10.3390/ma17225565>

16. Зінченко В. Ф., Чигринов В. С., Мозкова О. В., Магунов І. Р., Садковська Л. В. Вплив взаємодії у системах GeO-GeO_2 та Ge-GeO_2 (SnO_2) на оптичні властивості композитів. *Український хімічний журнал*. 2013, 79(10), 91–95. http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhJh_2013_79_9-10_18
17. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Металофізика та новітні технології*. 2017, 39(4), 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>

Стаття надійшла до редакції 15.03.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 28.04.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

A. V. Babenko^{1,2*}, V. F. Zinchenko¹, O. V. Mozkova³, I. R. Magunov¹, P. G. Doga¹

¹ A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,

86 Lustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine;

² Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Zmiiienka Vsevoloda, Odesa, 65026, Ukraine;

³ State Enterprise of Special Instrumentation “Arsenal”,
9 Kniaziv Ostrozkykh St, Kyiv, 02010, Ukraine;

* e-mail: anton.octane.sr@gmail.com

OPTICAL MATERIALS BASED ON THE ZnF_2 – ZnS SYSTEM

The aim of this work is the development of a synthesis method for zinc fluoride and the optimization of its preparation conditions, taking into account its high practical significance. In particular, the prospects of its use as a material in interference optics are demonstrated. The advantages of synthesizing ZnF_2 using finely dispersed zinc (zinc powder) and concentrated hydrofluoric acid are shown. It was established that during synthesis, a crystalline hydrate of the composition $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is formed as an impurity, which negatively affects the properties of the main synthesis product. It was revealed that the hydrate impurity primarily influences the operational characteristics of ZnF_2 , since ZnO , a harmful impurity, is formed during thermal treatment. To minimize the negative impact of ZnO impurities, the addition of ZnS was proposed, which binds zinc oxide into oxysulfide-type compounds. Experimental tests confirmed the feasibility of introducing such an additive. It was shown that pure ZnF_2 forms coatings of insufficient strength due to its hygroscopicity. Two samples of ZnF_2 – ZnS system materials were synthesized, both of which demonstrated significantly lower hygroscopicity. It was shown that this substantially affects the operational properties of materials with ZnS additives. While the material with the additive containing oxide impurity exhibited unsatisfactory operational properties (the coating degraded), the second, without oxide impurity, demonstrated sufficiently high mechanical strength of the coating, indicating that the goal was at least partially achieved. It was concluded that in this case, the influence of the acid–base factor on the mechanical and optical properties of both the materials themselves and the coatings based on them cannot be excluded. From the interference curves of transmittance and reflectance versus wavelength, the refractive indices of the materials in thin-film coatings were calculated. They are 1.60, 1.72, and 1.61, respectively, for ZnF_2 , ZnF_2 – ZnS (with and without oxide impurity). A conclusion was made about the possibility of using ZnS without oxide impurity to improve the operational properties of the base material, ZnF_2 . In the future, ZnF_2 may be applied not only in interference optics but also as an effective component in glasses transparent in the UV spectral range.

Keywords: zinc fluoride, thin film coating, IR spectroscopy, luminescence, X-ray phase analysis, interference optics

REFERENCES

1. Zinchenko V. F., Mozkova O. V., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Khoma R. E. Study of the interaction of Zinc sulfide with Europium (III) fluoride by spectroscopic methods. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2025, 26(4), 781–786. <https://doi.org/10.15330/pcss.26.4.781-786>
2. Suzuki T., Ohishi Y., Horiuchi T., Yoshida H., Saito T. Fabrication of ZnF_2 thin films and their vacuum ultraviolet transparency. *Thin Solid Films*. 2013, 539(4), 340–344. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.071>
3. Almuqrin A. H., Sayyed M. I. Influence of ZnF_2 and WO_3 on radiation attenuation features of oxyfluoride tellurite $\text{WO}_3\text{--ZnF}_2\text{--TeO}_2$ glasses using Phy-X/PSD software. *Materials*. 2022, 15(6), 2285. <https://doi.org/10.3390/ma15062285>
4. Capelo R. G., Baltieri R. S., De Oliveira Junior M., Manzani D. Exploring the influence of ZnF_2 on zinc-tellurite glass: Unveiling changes in OH content, structure, and optical properties. *ACS Omega*. 2023, 8(38), 35266–35274. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05010>
5. Hahn D. Calcium Fluoride and barium fluoride crystals in optics. *Optik & Photonik*. 2014, 9(4), 45–48. <https://doi.org/10.1002/opph.201400066>
6. Smakula A. Verfahren zur Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit optischer Teile durch Erniedrigung des Brechungsexponenten an den Grenzflächen dieser optischen Teile. Patent Deutsches DE685767, Reich No. 685767; filed 01.11.1935; publ. 1935. IPC: G02B1/10. <https://patents.google.com/patent/DE685767C/>
7. Guo Y., Wuttke S., Vimont A., Daturi M., Lavalley J.-C., Teinz K., Kemnitz E. Novel sol-gel prepared zinc fluoride: synthesis, characterisation and acid–base sites analysis. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22(29), 14587–14593. <https://doi.org/10.1039/c2jm31357j>
8. Giordano J. Temperature dependence of IR spectra of zinc and magnesium fluoride. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1987, 20(10), 1547–1562. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/20/10/023>
9. Swanepoel J., Heyns A. M. An infrared study of the stretching modes of the water molecules in $\text{ZnF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1991, 47(11), 1595–1605. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80147-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80147-6)
10. Zinchenko V. F. Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: A review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021, 57(4), 262–271. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>
11. Zinchenko V. F., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Gorshtein B. A., Mozkova O. V. New materials for interference optics based on ZnS--CeF_3 . *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2024, 60(6), 353–358. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09840-0>
12. Babenko A. V., Zinchenko V. F. Syntez, struktura ta spektralni vlastyivosti ZnF_2 [Synthesis, structure and spectral properties of ZnF_2]. *The process and dynamics of the scientific path: collection of scientific papers “Scientia” with proceedings of the IX International scientific and theoretical conference (Strasbourg, 7 November 2025)*. Strasbourg, French Republic: International Center of Scientific Research, 2025. P. 74–77. <https://doi.org/10.36074/scientia-07.11.2025> [in Ukrainian].
13. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. 2nd rev. and ext. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. P. 3–467. <https://archive.org/details/thermochemicalda0000binn>
14. Kloczek P. Handbook of infrared optical materials. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker Inc. 1991. 632 p. <https://doi.org/10.1201/9781315213996>
15. Zinchenko V., Volchak G., Chivireva N., Doga P., Bobitski Y., Ieromin O., Smola S., Babenko A., Sznajder M. Solidified salt melts of the $\text{NaCl--KCl--CeF}_3\text{--EuF}_3$ System as Promising Luminescent Materials. *Materials*. 2024, 17(22), 5565. <https://doi.org/10.3390/ma17225565>
16. Zinchenko V. F., Chyhyrnov V. E., Mozkova O. V., Mahunov I. R., Sadkovska L. V. Vplyv vzaiemodii u systemakh GeO--GeO_2 ta $\text{Ge--GeO}_2(\text{SnO}_2)$ [The influence of the interaction in the GeO--GeO_2 and $\text{Ge--GeO}_2(\text{SnO}_2)$ systems on the optical properties of composites]. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2013, 79(10), 91. http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhJh_2013_79_9-10_18 [in Ukrainian].
17. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2017, 39(4), 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>

ORCID iDs

A. B. Бабенко <https://orcid.org/0009-0004-1637-7424>
B. Ф. Зінченко <https://orcid.org/0000-0003-4778-495X>
O. B. Мозкова <https://orcid.org/0009-0006-0257-5854>
I. P. Магунов <https://orcid.org/0009-0008-3057-9670>
П. Г. Дога <https://orcid.org/0009-0007-9312-7244>