Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук

На правах рукописи

Мишинов Сергей Валерьевич

Адгезия стеклообразных халькогенидов мышьяка к кварцевому стеклу

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

Диссертация на соискание

ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: Доктор химических наук Ширяев В.С.

Нижний Новгород – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	.13
1.1. Явление адгезии	.13
1.1.1. Адгезия в системах «жидкость-твердое тело», методы измерения	15
1.1.2. Адгезия в системах «твердое тело-твердое тело», методы измерения	19
1.1.3. Факторы, влияющие на адгезию	.23
1.2. Адгезионная прочность границы твердых фаз в системах	co
стеклообразными субстратами либо адгезивами	25
1.3. Халькогенидные стекла	28
1.3.1. Составы и свойства халькогенидных стекол для волоконной оптики	
(As-S, As-Se, As-Se-Te)	.28
1.3.2. Структура халькогенидных стекол	.31
1.3.2.1. Система As-S	.32
1.3.2.2 Система As-Se	33
1.3.2.3.Системы As-S-Se, As-Se-Te, As-S-Te	35
1.3.3. Расплавный метод получения халькогенидных стекол	.36
1.3.4. Альтернативные методы получения халькогенидных стекол	37
1.4. Адгезионные свойства халькогенидных стекол	.38
1.5. Заключение	.41
Глава 2. Исследование алгезионной прочности границы твердых фа	3
«хялькогенилное стекло-квяршевое стекло»	, 42
2.1. Используемые материалы и реактивы	42
2.2. Методика эксперимента	45
2.3. Влияние температуры отрыва на величину адгезионной прочности	46
2.4. Влияние максимальной температуры формирования контакта на	
величину адгезионной прочности	48

2.5. Влияние времени выдержки при максимальной температуре контакта на
величину адгезионной прочности50
2.6. Влияние морфологии поверхности субстрата на величину адгезионной
прочности
2.7. Влияние макросостава халькогенидных стекол на величину адгезионной
прочности
2.7.1. Зависимость адгезионной прочности от природы халькогенов, входящих
в состав стекла
2.7.2. Влияние соотношения элементов в составе халькогенидного стекла на
величину адгезионной прочности56
2.8. Погрешность метода нормального отрыва при определении адгезионной
прочности границы твердых фаз «халькогенидное стекло-кварцевое стекло»60
Глава 3. Исследование работы адгезии халькогенидных расплавов к
кварцевому стеклу

3.1. Смачивание поверхности кварцевого стекла халькогенидными расплавами62
3.1.1. Экспериментальное исследование смачивания поверхности кварцевого
стекла халькогенидными расплавами
3.1.2. Погрешность измерения краевых углов смачивания кварцевого стекла
расплавами халькогенидных стекол методом сидячей капли
3.2. Исследование поверхностного натяжения халькогенидных стекол
3.2.1. Экспериментальное определение поверхностного натяжения халькоге-
нидных стекол методом плавления стекловолокна
3.2.2 Погрешность измерения поверхностного натяжения методом плавления
стекловолокна
3.3. Работа адгезии халькогенидных расплавов к кварцевому стеклу
Глава 4. Адгезионный механизм загрязнения халькогенидных стекол в
процессе формованиия заготовок методом литья из расплава

-			-	
4.1	Поверхностное загр	язнение халькогенилных с	текол	.72
	. modeprinde moe surp		101001111111111111111111111111111111111	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••

4.2. Объемное загрязнение халькогенидных стекол
Глава 5. Обсуждение результатов79
5.1. Адгезионная прочность, параметры, влияющие на нее
5.2. Поверхностное натяжение, смачивание и работа адгезии стеклообразных
халькогенидов мышьяка к кварцевому стеклу
5.2.1. Влияние поверхностного натяжения халькогенидных стекол на процесс
изготовления капилляров и микроструктурированных световодов
5.3. Механизмы формирования гетерогенных включений
5.4. Влияние гетерофазных включений на свойства волоконных световодов93
5.4.1. Влияние гетерофазных включений на оптические свойства световодов93
5.4.2. Влияние гетерофазных включений на лазерную прочность световодов95
5.4.3. Влияние гетерофазных включений на механическую прочность
световодов
Выводы
Благодарности
Список литературы100

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла как материалы для ИК-оптики известны более 50 лет [1, 2]. Наиболее характерными представителями данного класса оптических материалов являются стеклообразные халькогениды мышьяка и германия. Эти стекла обладают широкой областью прозрачности, низкими оптическими потерями в среднем ИК-диапазоне, устойчивостью к атмосферной влаге, высокой нелинейностью оптических свойств И рядом других привлекательных характеристик. Возможность варьировать макросостав стекол в достаточно широких пределах и за счет этого управлять их свойствами благоприятствует их использованию в оптоволоконных и оптоэлектронных устройствах различного назначения. В настоящее время изделия на основе высокочистых халькогенидных стекол находят широкое применение в науке и технике (низкотемпературные пирометры, аналитическая ИК-спектроскопия, силовая волоконная оптика, медицинская техника).

Наибольшее применение халькогенидные стекла находят в виде волоконных световодов, работающих в средней и дальней ИК-области. Световоды на основе стеклообразного сульфида мышьяка могут применяться в области спектра до 8 мкм, а содержащие теллур стекла пропускают излучение с длиной волны до 20 мкм [3].

Оптические волокна, работающие по принципу полного внутреннего отражения, изготавливают вытяжкой расплава из фильеры двойного тигля или из преформ «стержень-трубка». В технологических операциях получения заготовок и световодов исходное стекло подвергается нагреву до вязкотекучего состояния, механическому воздействию, контакту с другими материалами. К получаемым изделиям предъявляется набор требований по геометрическим, механическим, оптическим параметрам, обеспечиваемым как качеством исходного стекла, так и технологией изготовления оптических элементов.

При изготовлении световодов методом «стержень-трубка» и фотоннокристаллических волокон важным технологическим параметром является качество поверхности монолитных стержней и трубок. Поверхностные дефекты заметно влияют на оптические и механические характеристики получаемых световодов и на выход годных стержней и трубок. Последнее крайне важно для развития технологии микроструктурированных световодов, изготавливаемых вытяжкой оптического волокна из преформ, состоящих из опорной трубки и внутренней капиллярной структуры.

Одной из существенных проблем в технологии халькогенидных стекол остается получение образцов с минимальным содержанием примесей как в растворенной форме, так и в виде примесных гетерогенных частиц. В настоящее время концентрация растворимых лимитируемых примесей в лучших образцах халькогенидных стекол находится на уровне 10⁻⁷-10⁻⁵ % масс. Содержание гетерогенных включений размером 0,05-0,1 мкм в лучших образцах сульфидномышьякового стекла находится на уровне ≤2×10⁴ см⁻³, в халькогенидных стеклах других составов содержание примесных частиц может достигать 10⁶ см⁻³. Максимальный размер гетерогенных включений при этом может достигать десятков микрометров [4, 5]. Чистота получаемых образцов зависит от содержания примесных компонентов в исходных веществах (прекурсорах) и от поступления примесей из стенок аппаратуры и окружающей среды на всех этапах технологического процесса. При этом загрязняющее действие конструкционного материала аппаратуры зависит как от структуры и уровня чистоты поверхности взаимодействия используемых контейнеров, так И ОТ интенсивности халькогенидного расплава с поверхностью ампул. В работах [4, 5] было исследовано поступление примесных гетерофазных частиц из стенок кварцевой аппаратуры в расплавы халькогенидных стекол на стадии синтеза при температурах 700-950°С. Установлено, что содержание гетерогенных частиц зависит от температуры и продолжительности синтеза стеклообразующего расплава.

Практика получения стекол свидетельствует о высокой адгезии многих составов к кварцевому стеклу, которое, как правило, используется в качестве конструкционного материала аппаратуры [6, 7]. Коэффициенты линейного

термического расширения халькогенидных стекол значительно (на порядок) превышают аналогичный для кварцевого стекла. По этой причине, в случае высокой адгезии получаемых стекол к материалу контейнера, выступы на внутренней поверхности формообразующей кварцевой ампулы могут «срезаться» при радиальной и продольной термоусадке охлаждаемого халькогенидного слитка. Данное явление может приводить к загрязнению поверхностных слоев слитков халькогенидного стекла частицами диоксида кремния нано-И микроразмеров. При последующей термической обработке удерживаемые на поверхности халькогенидных образцов частицы кварца способны переходить в расплав, ухудшая качество конечного изделия. Однако до настоящего времени механизм этого процесса и его влияние на фазовую чистоту получаемых стекол и заготовок из них в научной литературе описаны не были.

Помимо загрязнения поверхностных слоев частицами диоксида кремния, высокая адгезия к кварцевому стеклу затрудняет получение халькогенидных заготовок методом литья из расплава. В случае стекол с высоким содержанием халькогенов адгезия к кварцевому стеклу столь высока, что может служить причиной разрушения кварцевых контейнеров либо заготовок на стадиях охлаждения, отделения халькогенидного слитка от кварцевого контейнера и последующего отжига формуемых образцов.

Сведения о величине адгезии между халькогенидными и кварцевым стеклами и ее температурной зависимости необходимы для выбора оптимальных условий изготовлении халькогенидных при оптических элементов С малодефектной поверхностью и с наименьшим поверхностным загрязнением частицами SiO₂. Вместе с тем, в литературе на сегодняшний день практически отсутствуют работы, посвященные экспериментальному либо теоретическому поверхностного взаимодействия исследованию халькогенидных стекол С субстратами различной природы. Имеющиеся данные носят отрывочный и зачастую лишь качественный либо полуколичественный характер. Разработаны отдельные приемы, технологические позволяющих увеличить выход

качественных образцов халькогенидного стекла, однако их научное обоснование недостаточно.

<u>Целью данной работы</u> являлось исследование адгезии стеклообразных халькогенидов мышьяка к кварцевому стеклу, включая экспериментальное определение адгезионной прочности границы твердых фаз, выявление факторов, влияющих на ее величину и роли адгезии в загрязняющем действии материала контейнера при получении халькогенидных стекол. Достижение указанной цели связано с решением следующих задач:

1. Обоснование и адаптация методики нормального (равномерного) отрыва для определения величины адгезионной прочности границы твердых фаз в системах «кварцевое стекло - халькогенидное стекло».

2. Исследование влияния температурно-временных условий формирования адгезионного контакта и отделения отвержденного халькогенидного стекла от поверхности кварцевого стекла на величину адгезионной прочности границы твердых фаз.

3. Изучение влияния морфологии субстрата на величину адгезионной прочности границы твердых фаз «кварцевое стекло - халькогенидное стекло».

4. Исследование зависимости адгезии к кварцевому стеклу от макросостава халькогенидных стекол.

5. Исследование температурной зависимости смачивания и работы адгезии расплавов халькогенидных стекол к кварцевому стеклу, установление взаимосвязи между данными величинами и адгезионной прочностью границы твердых фаз.

6. Проверка предположения о дополнительном механизме загрязняющего действия материала аппаратуры при получении халькогенидных стекол и заготовок на стадии отверждении халькогенидного расплава в монолитный образец в результате отрыва частиц с внутренней поверхности кварцевого контейнера.

Научная новизна работы

Впервые экспериментально определена адгезионная прочность границы твердых фаз «кварцевое стекло – стекла систем As-S, As-Se, As-Se, As-Se-Te». Исследовано влияние температуры и времени контакта халькогенидного расплава с кварцевым стеклом, температуры отрыва, морфологии поверхности кварцевого стекла и макросостава стеклообразных халькогенидов мышьяка на величину адгезии к кварцевому стеклу.

Впервые экспериментально установлены температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов стекол As₂S₃, As₂S_{1,5}Se_{1,5} и As₂Se₃ и краевых углов смачивания поверхности кварцевого стекла указанными расплавами. Определена работа адгезии халькогенидных расплавов к кварцевому стеклу, установлена взаимосвязь между величинами работы адгезии расплавов и адгезионной прочностью границы твердых фаз.

Впервые установлен специфичный механизм загрязняющего действия материала аппаратуры при получении монолитных образцов сульфидномышьяковых стекол, обусловленный отрывом частиц с внутренней поверхности кварцевого контейнера на стадии отверждении халькогенидного расплава в стекло.

Практическая значимость работы

Результаты исследования представляют собой физико-химические основы заключительной стадии технологического процесса получения особо чистых халькогенидных стекол для волоконной оптики среднего ИК-диапазона и вытяжки микроструктурированных световодов с малыми оптическими потерями.

Установление факторов, влияющих на величину адгезионной прочности границы твердых фаз «халькогенидное стекло - кварцевое стекло», позволяет объяснить экспериментальные особенности получения халькогенидных стекол на стадии отверждения расплава. Это необходимо для выбора оптимальных температурно-временных режимов охлаждения и отделения халькогенидных образцов от кварцевого контейнера с целью получения монолитных слитков и трубок с высоким выходом, требуемым качеством боковой поверхности и низким

содержанием примесей в форме частиц диоксида кремния в приповерхностных слоях стекла.

Полученные данные о температурной зависимости поверхностного натяжения халькогенидных расплавов позволяют априори оценить интервал рабочих параметров при вытяжке микроструктурированных световодов из преформ, состоящих из опорной стеклянной трубки и внутренней капиллярной структуры, определяя степень схлопывания микрокапилляров в зависимости от избыточного внутреннего давления инертного газа.

На защиту выносятся следующие положения:

Адгезия стеклообразных халькогенидов мышьяка к кварцевому стеклу зависит от температурно-временных условий формирования и разрушения адгезионного контакта, морфологии поверхности субстрата и макросостава халькогенидного стекла. В температурно-временных условиях получения стекол и заготовок методом литья из расплава адгезия уменьшается при переходе в составе стекла от серы к более тяжелым халькогенам.

Поверхностное натяжение расплавов стеклообразных халькогенидов мышьяка в интервале температур 330-365°С линейно уменьшается с ростом температуры. При этом поверхностное натяжение сульфидно-мышьякового стекла превышает аналогичную величину для стекол других составов.

Краевые углы смачивания поверхности кварцевого стекла расплавами стеклообразных халькогенидов мышьяка в интервале температур 330-370°С линейно уменьшаются с ростом температуры. Наименьшие углы смачивания в исследованном интервале температур характерны для расплава стекла As₂Se₃.

Высокая адгезия халькогенидных стекол к поверхности кварцевого стекла является причиной загрязнения поверхностных слоев халькогенидного слитка микрочастицами диоксида кремния на стадии отверждения стеклообразующего расплава в кварцевых контейнерах.

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 2-ом Симпозиуме и 7-ой Школе молодых ученых «Новые высокочистые материалы» (г. Нижний Новгород, 2013 г.), XIX Международном симпозиуме по неоксидным и новым оптическим стеклам (Чеджу, Корея, 2014 г.), XVIII конференции молодых ученых-химиков (г. Нижний Новгород, 2015 г.), XV Всероссийской конференции и VIII Школе молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2015 г.), XIX конференции молодых ученых-химиков (г. Нижний Новгород, 2016 г.), XX Международном симпозиуме по неоксидным и новым оптическим стеклам (г. Нижний Новгород, 2016 г.), XX Международном симпозиуме по неоксидным и новым оптическим стеклам (г. Нижний Новгород, 2016 г.), 8-м Всероссийском семинаре «Физико-химия поверхности и наноразмерных систем» (г. Москва, 2017 г.).

<u>Публикации</u>

По материалам диссертации опубликованы 5 статей в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах и 6 тезисов докладов.

<u>Личный вклад автора</u> заключается в проведении основной части экспериментальных исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке и оформлении публикаций. Постановка целей и задач исследования проводилась при непосредственном участии автора.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы из **117** наименований. Работа изложена на **112** страницах машинописного текста, включая **40** рисунков и **19** таблиц.

Во введении обосновывается выбор темы диссертационной работы, ставится цель и задачи исследования.

В первой главе, являющейся литературным обзором, дается краткое описание явления адгезии и основных методов ее исследования. Рассматриваются случаи, когда в качестве одного компонентов адгезионной системы выступает материал в стеклообразном состоянии. Дается описание объекта исследования (стеклообразных халькогенидов мышьяка), приводятся известные факты об адгезионном взаимодействии халькогенидных стекол с субстратами различной природы.

Во второй главе исследуется адгезионная прочность границы твердых фаз «халькогенидное стекло – кварцевое стекло», рассматриваются факторы, влияющие на прочность адгезионного контакта.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию поверхностного взаимодействия халькогенидных расплавов с кварцевым стеклом. Рассматриваются процессы смачивания поверхности кварцевого стекла расплавами халькогенидных стекол, поверхностное натяжение халькогенидных расплавов и их работа адгезии к поверхности кварцевого стекла.

В четвертой главе дается описание адгезионного механизма загрязнения халькогенидных стекол частицами кварцевого стекла. Рассматривается возможность поверхностного загрязнения образцов стеклообразных халькогениднов мышьяка частицами диоксида кремния, а так же переход гетерогенных включений в объем стекла при многократном плавлении в кварцевых ампулах.

Пятая глава посвящена обобщению полученных результатов. В ней формулируются выводы, рассматриваются возможные направления дальнейших исследований.

ГЛАВА 1. АДГЕЗИЯ В СИСТЕМАХ СО СТЕКЛООБРАЗНЫМИ АДГЕЗИВАМИ И СУБСТРАТАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Явление адгезии

Адгезия (от лат. adhaesio – прилипание, притяжение) – поверхностное явление, заключающееся в возникновении механического соединения при контакте поверхностей двух разных тел (конденсированных фаз). Причиной адгезии может являться молекулярное притяжение контактирующих фаз или их химическое взаимодействие. Явление адгезии лежит в основе образования прочного контакта (склеивания) между твердым телом – субстратом и клеящим агентом – адгезивом, являющимися основными компонентами адгезионного соединения [8].

При этом необходимо отметить важность рассмотрения адгезионного соединения как цельной системы, а не как простой совокупности двух взаимодействующих сред. Многие характеристики адгезионных соединений могут определяться не только химическими и физическими характеристиками адгезива и субстрата, но и другими факторами, например морфологией поверхности субстрата, предварительной механической и химической обработкой, используемыми праймерами. Большое влияние на механические свойства соединения оказывают особенности его конструкции, например, геометрические параметры и способ передачи приложенной нагрузки от одного субстрата к другому [9].

Данное явление широко используется в практической деятельности в процессах склеивания, нанесения покрытий, получения композитных и армированных конструкций. Активные исследования процессов, так или иначе связанных с адгезионным взаимодействием, ведутся в течение последнего столетия. В то же время, следует отметить, что на данный момент отсутствует единая точка зрения о природе и механизмах возникновения адгезионных сил.

В настоящее время существуют четыре основные теории, с различных позиций описывающие явление адгезии.

В механической теории основным механизмом адгезионного взаимодействия считается механическое сцепление адгезива с дефектами морфологии поверхности субстрата. Существует большое количество научных публикаций, которые свидетельствуют о значительном влиянии шероховатости поверхности субстрата на прочность адгезионных соединений [10, 11]. В то же время, в рамках данной концепции не находит объяснения, например, информация об адгезии гладких слюдяных поверхностей [12], оптических контактах [13], взаимодействии оптически гладких поверхностей с полимерами [14], что свидетельствует об ограниченной применимости механической теории.

С точки зрения диффузионной теории, адгезия обусловлена диффузией адгезива в субстрат. Предложивший данную теорию Воюцкий С. С. считал экспериментальным подтверждением ее справедливости влияние времени контакта, температуры и природы адгезива (его молекулярной массы и вязкости) на прочность адгезионного соединения [9, 15, 16]. Основанием для этого являлся характер зависимостей последней характеристики от перечисленных параметров, подобных ожидаемым для диффузионных процессов. Ключевым аргументом для критиков данной теории является то, что зависимость адгезии от температуры, времени контакта и молекулярной массы адгезива может объясняться их влиянием на кинетику смачивания в той же мере, что и на диффузионные процессы. В то же время, в некоторых случаях, например, при сварке полимеров, характеризующихся высокой взаимной растворимостью, взаимная диффузия может иметь большое значение.

Электронная теория адгезии была выдвинута Дерягиным Б. В. и Кротовой Н. А. [17]. Система адгезив-субстрат при данном подходе рассматривается как конденсатор, заряд которого обусловлен контактом двух различных материалов. Таким образом, предполагалось, электростатические что силы вносят существенный вклад в адгезионное взаимодействие. В то же время, ряд исследователей отмечал, что электростатические силы являются скорее следствием, чем причиной высокой прочности адгезионных соединений [9, 18, 19].

Адсорбционная (молекулярная) теория объясняет сцепление адгезива и субстрата действием сил межатомного и межмолекулярного притяжения. При этом могут возникать как химические, так и вторичные (Ван-дер-Ваальсовы) связи. В последнее время принято считать, что адсорбционная теория применима в большинстве случаев, а остальные теории могут быть использованы для установления вклада других факторов в адгезионное взаимодействие.

1.1.1. Смачивание и адгезия в системах «жидкость-твердое тело», методы измерения

Установление молекулярного контакта является необходимым условием формирования прочных адгезионных соединений. Основным параметром, характеризующим адгезионное взаимодействие с твердой жидкости поверхностью, является работа адгезии W_a. С точки зрения термодинамики, это работа, которая затрачивается на формирование границы раздела «жидкостьтвердое тело» вместо ранее существоваших границ раздела «жидкость-газ» и «твердое тело-газ». Хотя экспериментальное измерение работы адгезии жидкости затруднено, параметры, которые определяют эту величину согласно уравнению Дюпре-Юнга (1.1)

$$W_a = \gamma (1 + \cos \theta) , \quad (1.1)$$

где W_a – работа адгезии, γ – поверхностное натяжение, θ - краевой угол смачивания, поддаются непосредственному измерению.

Смачиванием называют поверхностное явление, наблюдаемое при контакте жидкости с твердым телом. В зависимости от числа фаз, участвующих в смачивании, различают два основных случая:

1. Смачивание при полном погружении твердого тела в жидкость (так называемое иммерсионное смачивание), в котором участвуют только две фазы – жидкость и твердое тело. Иммерсионное смачивание реализуется, как правило, при смачивании порошков и мелких частиц.

2. Контактное смачивание – процесс, в котором наряду с жидкостью и твердым телом участвует третья фаза – газ или вторая жидкость [20].

Характер смачивания определяется, прежде всего, физико-химическим взаимодействием на границе раздела фаз. При иммерсионном взаимодействии основной численной характеристикой процесса является теплота смачивания, при контактном смачивании – краевой угол между поверхностями жидкости и твердого тела на границе с окружающей средой.

При этом следует различать равновесные и неравновесные (динамические) краевые углы смачивания. Динамические углы смачивания изменяются с течением времени в результате растекания капли жидкости по поверхности субстрата. Зависимость динамических краевых углов от времени характеризует скорость растекания жидкости и косвенно дает оценку о скорости смачивания [21]. Равновесный краевой угол зависит только от термодинамических свойств системы, а именно от поверхностных натяжений на границе раздела фаз, участвующих в процессе смачивания. Таким образом, для каждой системы для заданных условий равновесный краевой угол смачивания принимает одно определенное значение.

В зависимости от значений равновесного краевого угла различают три основных случая:

1. Смачивание (90°>θ>0°) (рисунок 1.1.а)

2. Несмачивание (180°>θ>90°) (рисунок 1.1.б)

3. Полное смачивание. Равновесный краевой угол не устанавливается, жидкость растекается в тонкую пленку.



Рисунок 1.1. Краевой угол смачивания при смачивании (а) и несмачивании (б) твердого субстрата жидкой фазой

Краевые углы смачивания измеряют, как правило, с помощью горизонтального микроскопа с гониометрической насадкой либо фото- и видеоизображений. Так же могут использоваться методы итерферометрии, капиллярного подъема или наклонной пластинки. Выбор метода определяется исходя из свойств субстрата и адгезива.

Поскольку кварцевое стекло часто используется в качестве конструкционного материала лабораторной и промышленной аппаратуры, существует большое количество научных работ, в которых рассматривается его смачивание различными жидкостями и расплавами [22-27]. В таблице 1.1 приведены некоторые значения контактных углов смачивания поверхности кварцевого стекла различными расплавами.

	T °C	<i>۵</i> ۵	Литературный
Адгезив	1, C	0,	источник
Sn	800	140	[25]
Au	1100	151	[23]
	1100	145	
Cu	1200	138	[26]
	1300	131	
	500	149	
Zn	600	130	[26]
	700	121	
Сплав: 86%А1	1227	125	
6%Ni. 8% Y	1277	126	[22]
0,01,0,0,0 1	1327	55	
Ge	1000	87	[27]

Таблица 1.1. Смачивание кварцевого стекла различными расплавами

Данные о смачивании различных субстратов расплавами стекол в литературе встречаются значительно реже. В большинстве случаев они посвящены технологии нанесения защитных [28] или полупроводниковых покрытий [29], взаимодействию материала формуемой аппаратуры С 31] стекломассой [30, либо получению композитных материалов co стеклообразным связующим [32]. Во всех указанных случаях исследовалось контактное взаимодействие расплавов различных оксидных стекол с твердым субстратом методом сидячей капли. Некоторые результаты приведены в таблице 1.2.

Субстрат	Адгезив (стекло)	Т, ⁰С	θ, °	Литературный источник
Сплав:	(SiO ₂) ₄₃ (Al ₂ O ₃) ₁₃ (Fe ₂ O ₃) ₁₀ (CaO) ₂₃	1250	23	_
Pt-Rh	$(M_{\Omega}\Omega)_{2} = (N_{2}\Omega)_{2} = (K_{2}\Omega)_{1}$	1275	21	[30]
I t-Kli	(11120)7,5(11420)2,5(1120)7	1300	20	
Сплав: 5%		1050	90	
Au, 10% Rh,	SiO ₂ -B ₂ O ₃	1200	80	[31]
85%Pt		1400	76	
		800	126	
Al_2O_3	$(La_2O_3)_{15}(B_2O_3)_{70}(Al_2O_3)_{15}$	840	112	[32]
		880	101	
SiC	(SiO ₂) _{78,2} (B ₂ O ₃) _{19,5} (A1 ₂ O ₃) _{2,3}	1100	97	
		1200	94	[33]
		1300	87	
Al	$(Bi_2O_3)_{11}(B_2O_3)_{46}(ZnO)_{31}$ $(Al_2O_3)_4(SiO_2)_8(BaO)_{10}$	660	114	
		680	95	[29]
		700	68	
Сталь	$(SiO_2)_{68}(B_2O_3)_2(Na_2O)_{10}(K_2O)_3$ $(Li_2O)_5(CaO)_2(SrO)_3(ZrO_2)_7$	800	110	
		840	64	[28]
		880	50	

Таблица 1.2. Смачивание поверхности различных субстратов расплавами стекол

Вторым параметром, определяющим работу адгезии жидкости к твердой поверхности, является поверхностное натяжение – работа, затрачиваемая на образование единицы новой поверхности вещества.

Работы по исследованию поверхностного натяжения стекол различного состава ведутся с начала XX века. При этом применяются различные методы, как универсальные, применимые для других систем (метод максимального давления пузырька [34], метод отрыва кольца [35], метод висячей капли [36], метод сталагмометрии [37]), так и специфичные, используемые исключительно для стеклообразных [38. веществ (метод плавления стекловолокна 39]). Поверхностное натяжение является критическим параметром BO многих процессах получения и обработки стекол, таких как осветление и гомогенизация расплава стекла, огненная полировка поверхности стекол. Особую значимость поверхностное натяжение имеет при моделировании процессов вытяжки микроструктурированных световодов, поскольку именно эта характеристика обусловливает необходимость избыточного давления инертного газа внутри капилляров в процессе вытяжки. Если давление будет недостаточным, чтобы уравновесить силу поверхностного натяжения, капилляр схлопнется при нагревании, если же давление будет избыточным, капилляр может разорваться [40-43].

Для большинства силикатных стекол поверхностное натяжение слабо зависит от температуры, и находится в интервале значений 0,2-0,5 Н/м. Для кварцевого стекла эта величина составляет приблизительно 0,3 Н/м в температурном интервале 1300-1800°С [44]. Поверхностное натяжение стекол других классов (висмутатные, фторидные, теллуритные), как правило, ниже, чем характерное для силикатных, и составляет 0,1-0,2 Н/м [29, 36, 39]. Для халькогенидных стекол экспериментально найденные значения поверхностного натяжения в литературе отсутствуют.

1.1.2. Адгезия в системах «твердое тело-твердое тело», методы измерения

Вопрос об адгезии в системах «твердое тело-твердое тело» имеет первостепенную значимость при склеивании материалов, нанесении покрытий, получении многослойных или армированных композиционных материалов.

Экспериментальные методы измерения при этом сводятся к приложению внешней механической нагрузки к исследуемому адгезионному контакту до его разрушения. При этом за меру адгезии могут приниматься сила, энергия, время или количество циклов нагружения [17, 45, 46]. Кроме того, наряду с количественной характеристикой прочности соединения объектом исследования может являться характер разрушения – адгезионный, когезионный или смешанный.

На практике применяется большое число методов измерения адгезионной прочности. Следует отметить, что результаты измерения адгезионной прочности различными методами практически не поддаются сравнению и зачастую противоречат друг другу [46].

Метод скрайбирования (склерометрии, царапания) используется при оценке адгезии пленок к твердым субстратам. На поверхность пленки наносится серия царапин движущейся иглой, к которой приложена вертикальная нагрузка. Нагрузка увеличивается до тех пор, пока пленка не будет удалена полностью, и сквозь царапину не будет просматриваться подложка. Этот момент, как правило, фиксируется с помощью микроскопа. Величина адгезии характеризуется критической нагрузкой, при которой происходит отслоение пленки. Схема установки для измерения адгезии методом царапания приведена на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2. Схема устройства для измерения адгезионных характеристик покрытий методом скрайбирования (царапания) [47]

Метод скрайбирования применяется в тех случаях, когда использование других методов затруднено, например, в случае очень тонких пленок.

Метод вдавливания индентора можно рассматривать как один из вариантов метода скрайбирования. Диаметр вздутия пленки в области вдавливания позволяет оценить адгезионную прочность. Основным достоинством данного метода является то, что он позволяет использовать для определения адгезионной прочности приборы, используемые при измерении микротвердости.

Метод равномерного (нормального) отрыва является основным при определении адгезионной прочности пленочных покрытий и клеевых соединений. При его реализации к адгезионному соединению прикладывается нормальное напряжение разрушения, причем отрыв происходит одновременно по всей площади контакта. Одной из разновидностей метода нормального отрыва является метод двух цилиндров (рисунок.1.3).



Рисунок 1.3. Схема метода двух цилиндров. 1 – цилиндры, 2 – клеевое соединение, 3 – адгезив, 4 – подложка

Исследуемые адгезив и подложка в данном методе приклеиваются к торцам двух цилиндров, расположенных соосно. В ряде случаев один из цилиндров может быть изготовлен из материала подложки, либо подложка может быть жестко закреплена и использован только один цилиндр [46]. Основным источником погрешностей данного метода является отклонение направления приложенной разрушающей силы от нормали и неверный выбор материалов цилиндров либо клея (припоя). Помимо метода двух цилиндров применяются так же методы отрыва «грибков» и проволоки [9, 45]. Адгезионная прочность при этом оценивается как отношение силы, при которой происходит отрыв, к площади контакта.

Методы неравномерного отрыва весьма разнообразны. Общим признаком для них является то, что разрушающее усилие прикладывается не одновременно ко всему соединению, а только к одному его краю, в результате чего адгезионная связь нарушается постепенно. Прикладываемая тангенциальная сила может вызывать сдвиг, кручение и срез. Разделение двух гибких материалов, как правило, называют расслаиванием, а отделение гибкого материала от жесткого субстрата – отслаиванием. В случаях двух жестких материалов испытание обычно называют раскалыванием.

Из всех методов, основанных на приложении тангенциальной нагрузки, можно выделить группу методов сдвига. Они имеют преимущество перед методом нормального отрыва в случае гибких подложек, так как при этом исключается их деформация. Варианты реализации данного метода приведены на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4. Варианты реализации метода сдвига. а) растягивающая нагрузка, б) сжимающая нагрузка, в) сдвиг при кручении [45]

Адгезионная прочность при сдвиговых испытаниях, как и в случае равномерного отрыва, оценивается силой, необходимой для разрушения адгезионного соединения, отнесенной к площади контакта. Важной особенностью данной группы методов является то, что удельная сдвиговая прочность на два порядка уступает прочности при нормальном отрыве [46].

Среди менее распространенных методов можно выделить, метод ультразвукового исследования адгезии, метод масс-спектрометрии напряженного состояния и метод центрифугирования. В первом из них отрыв покрытия от поверхности субстрата происходит в момент, когда сила, возникающая в покрытии и вызываемая колебаниями частоты, превышает силу сцепления [47]. Во втором исследование адгезионных свойств покрытий производится путем масс-спектрометрического анализа летучих низкомолекулярных продуктов, образующихся в процессе деформации и разрушения границы твердых фаз [48]. Третий метод исследования относится к методам отрыва. Его особенностью является то, что отрывающее усилие возникает за счет центробежной силы, действующей на закрепленную в центрифуге адгезионную систему [49].

1.1.3. Факторы, влияющие на величину адгезионной прочности

Как было отмечено ранее, прочность межфазной границы адгезив-субстрат определяется не только природой контактирующих веществ, но и структурой поверхности субстрата, условиями формирования адгезионного контакта и его разрушения во время испытания.

Существует большое количество работ, в которых отмечается влияние морфологии субстрата на величину адгезии [50-52]. Это может быть связано с целым рядом причин. Так увеличение площади фактического контакта за счет высокой шероховатости субстрата способствует увеличению адгезии. В то же время, пузырьки газа, находящиеся в бороздках, порах и трещинах поверхности, при низкой смачиваемости подложки адгезивом, могут снижать прочность межфазной границы. Кроме того, высокая шероховатость субстрата может

привести к формированию поверхностного слоя с низкой когезионной прочностью, что так же уменьшает адгезионную прочность [53].

Учет влияния морфологии поверхности субстрата на величину адгезионной прочности осложняется возможным образованием механических зацеплений и диссипацией напряжений, возникающих в адгезионной системе при нагружении. В случае шероховатой поверхности субстрата пластические деформации наблюдаются в значительно большем объеме материала, чем в случае контакта гладких поверхностей, что увеличивает прочность соединения [9, 45].

Большое влияние на величину адгезионной прочности оказывают температурно-временные условия формирования контакта. Практика показывает, что влияние температуры на прочность формируемого контакта зависит в первую очередь от природы субстрата и адгезива, однако в большинстве случаев отмечается возрастание прочности соединения [16, 46, 48, 54-57] при увеличении температуры.

При получении покрытий или клеевых соединений, когда адгезив проходит стадию отверждения, большое значение имеет время контакта расплава с субстратом. В этом случае величина адгезионной прочности увеличивается до достижения некоторого стационарного значения. Это связано с достижением полноты смачивания субстрата расплавом адгезива, заполнением всех неоднородностей твердой поверхности. Скорость достижения максимально возможной истинной площади адгезионного контакта определяется вязкостью жидкости и способностью смачивать данный субстрат. Наблюдаемое в отдельных случаях дальнейшее постепенное увеличение адгезиионной прочности может быть связано с процессами микрореологии и поверхностной диффузии [16].

Помимо условий формирования адгезионного контакта большое значение имеют условия, при которых происходит измерение прочности либо эксплуатация конечного изделия. Основными факторами при этом являются температура и скорость приложения нагрузки.

Связь адгезионной прочности с температурой испытания в большинстве случаев объясняется изменением механических свойств адгезива при нагревании

либо охлаждении. В зависимости от природы взаимодействующих веществ может наблюдаться как увеличение, так и снижение адгезионной прочности. При этом в случае стеклообразных адгезивов наблюдается экстремальная зависимость с четко выраженным максимумом в области температуры стеклования [45, 58].

В случае варьирования скорости приложения нагрузки при испытаниях на разрыв, адгезионная прочность так же может меняться в широких пределах, при этом возрастание скорости нагружения способствует увеличению получаемых значений прочности адгезионного соединения. Подобная зависимость объясняется закономерностями роста трещин В нагружаемом материале. Особенно сильно это проявляется в случае жестких и хрупких адгезивов, к которым относится стекло [58].

1.2. Адгезионная прочность границы твердых фаз в системах со стеклообразными субстратами либо адгезивами

Литературные данные по адгезии стекол к различным субстратам крайне ограничены. Этот технологический параметр рассматривается при исследовании процессов получения стеклоэмалевых покрытий, полупроводниковых слоев в электронной технике и оптических запоминающих устройствах, а так же фотонно-кристаллических структур [29, 59-64]. Однако в большинстве случаев производится лишь качественная оценка прочности сцепления стеклообразного покрытия с субстратом, позволяющая судить о возможности эксплуатации готового изделия в определенных условиях.

Значительно лучше исследованы системы, в которых стекла различного состава выступают в качестве субстрата. Данные работы, как правило, посвящены склеиванию стекол, нанесению металлических и полупроводниковых покрытий для целей микроэлектроники, а так же получению защитных покрытий для волоконных световодов [16, 54, 65, 66].

В таблице 1.3 приведены некоторые результаты исследований адгезионных систем, где в качестве одного из взаимодействующих компонентов выступают стекла различного состава.

Таблица 1.3. Адгезионная прочность границы твердых фаз в системах со стеклообразным субстратом либо адгезивом

Субстрат Адгезив на		Метод нанесения	Метод измерения	Адгезионная прочность	Литературный источник
SiO ₂	Фторполимеры СҮТОР, СТL-809М	Нанесение расплава	Метод нормального отрыва	2-2,5 МПа	[54]
SiO ₂	Cu	Вакуумно- дуговое напыление	Метод скрайбиро- вания	34-43 МПа	[65]
SiO ₂	Ag	Ионно- стимулиро- ванное осаждение	Метод скрайбиро- вания	25 МПа	[66]
SiO_2	Ti	Ионно- стимулиро- ванное осаждение	Метод скрайбир- ования	350 МПа	[67]
$\begin{array}{c} (SiO_2)_{71,9}(TiO_2+Al_2O_3)_{1,23} \\ (SO_3)_{0,34}(Fe_2O_3)_{0,16}(CaO)_7 \\ (MgO)_{4,3}(Na_2O+K_2O)_{15,06} \end{array}$	полихлорпропен	Осаждение из раствора	Метод неравномер- ного отрыва (отслаивания)	1-1,25 кГ/см	[16]
SiO_2	Циклобутилен- терефталат	Нанесение расплава	Метод сдвига	16 МПа	[68]
ZnSe	As_2S_3	Термичес- кое осаждение	Метод нормального отрыва	1,8 ГПа	[63]
Ti ₆ Al₄V	$\begin{array}{c} (SiO_2)_{56,5}(Na_2O)_{11} \\ (K_2O)_3(CaO)_{15} \\ (MgO)_{8,5}(P2O5)_6 \end{array}$	Нанесение расплава	Метод нормального отрыва	~50 МПа	[62]
ZnSe	As_2S_3	Нанесение расплава	Метод нормального отрыва	11,7 МПа	[64]

Поскольку исследуются системы с различным химическим составом, как стекол, так и контактирующих с ними материалов, в зависимости от целевого назначения изделий, с применением различных методов испытаний, напрямую сравнивать приведенные в таблице результаты между собой невозможно. В то же время можно отметить некоторые общие закономерности.

Так в случае испытаний на разрыв систем со стеклообразным адгезивом, нанесенным в виде расплава, чисто адгезионный отрыв наблюдается достаточно В большинстве случаев разрушение соединения редко. идет ПО приповерхностному слою стекла либо хрупкого субстрата. Адгезионная прочность при этом может достигать нескольких десятков МПа в зависимости от состава субстрата и адгезива, а так же условий формирования адгезионного контакта [16, 62, 64]. В то же время, в условиях, при которых производятся испытания (как правило, при комнатной температуре), прочность границы твердых фаз обычно ниже собственной прочности образующих компонентов адгезионной системы. Данная закономерность, вероятнее всего, связана со значительными структурными и термическими напряжениями полученных систем, возникающими на границе раздела «субстрат-адгезив» при нанесении расплава. Косвенно об этом свидетельствуют и данные о типе разрушения адгезионного соединения при испытании прочности. Смешанный и когезионный разрушения свидетельствуют формировании типы 0 напряженных приповерхностных слоев в адгезиве и субстрате, механическая прочность которых ниже прочности адгезионной связи.

Весьма существенным является различие прочности адгезионных систем, образованных одними и теми же субстратами и адгезивами, но сформированных различными методами. Так из работ [63, 64] видно, что формирование адгезионного слоя путем осаждения из газовой фазы влечет возрастание адгезионной прочности на несколько порядков, по сравнению с системой, полученной путем нанесения стеклообразного адгезива в виде расплава.

1.3 Халькогенидные стекла

Халькогенидные стекла состоят из сульфидов, селенидов и теллуридов элементов главных подгрупп IV и V групп периодической системы, их комбинаций друг с другом и комбинаций с галогенами. Как класс материалов халькогенидные стекла известны с конца XIX века (образование стекла при затвердевании расплава As₂S₃ впервые описано в 1870 году [69]), однако их активное изучение началось только в пятидесятые годы XX столетия. Первоначально это было связано с исследованием полупроводниковых свойств халькогенидных стекол, позднее - оптических.

В настоящее время имеется значительное число технических задач в оптике, оптоэлектронике, медицинской и технической диагностике, специальном приборостроении, эффективное решение которых может быть достигнуто с использованием инфракрасных халькогенидных стекол и световодов с низкими оптическими потерями. Результатом этого является постоянный научный и прикладной интерес к халькогенидным стеклам и световодам. Дальнейшее развитие технологии халькогенидных стекол представляет интерес в связи с разработками в области фотонно-кристаллических световодов, устройств оптической записи информации, разработки новых лазерных сред, прозрачных в средней и дальней ИК-области для научного, медицинского и промышленного применения. Основными направлениями в исследованиях остаются поиск новых составов, устойчивых к кристаллизации и ликвации и повышение уровня чистоты используемых стекол.

1.3.1. Составы и свойства халькогенидных стекол для волоконной оптики

Одним из направлений применения халькогенидных стекол является их использование в качестве материала для волоконных световодов. При этом выбор конкретных составов стекол определяется несколькими параметрами. Совокупность требований к стеклам для волоконной оптики среднего ИКдиапазона включает прозрачность и ее спектральную зависимость, устойчивость к действию влаги и кристаллизации, высокую механическую прочность, нетоксичность, широкий интервал рабочих температур. Полного набора этих характеристик на уровне максимального значения не имеет ни одно халькогенидное стекло [3]. Для конкретных целевых применений необходим выбор подходящих составов стекол.

Основными параметрами, определяющими возможность использования халькогенидного стекла для изготовления оптических волокон, является прозрачность в требуемом спектральном диапазоне и устойчивость данного стекла к кристаллизации. Некоторые свойства халькогенидных стекол приведены в таблице 1.4.

Свойство	Стекло				
	$As_2S_3 \qquad As_2S_{1,5}Se_{1,5}$		$As_2Se_3 As_2Se_{1,5}Te_1$		
T _g , °C	185	175	170	148	
T _c , °C	_	_	322	245	
Коротковолновый край пропускания при α=1см ⁻¹ , мкм	0,62	0,75	0,85	1,23	
Длинноволновый край пропускания при α=1см ⁻¹ , мкм	11,53	12,5	17,50	18,52	
n*, (λ=5 мкм)	2,386	2,60	2,7984	2,9	
Е**, ГПа	16,7	16,8	17,0	18,0	
Н***, ГПа	1,1	1,45	1,5	1,46	

Таблица 1.4. Свойства халькогенидных стекол [3, 70]

* - показатель преломления

** - Модуль Юнга

*** - микротвердость

При распространении излучения в волоконных световодах в результате его поглощения и рассеяния наблюдается снижение оптической мощности. В связи с этим, одним из важнейших параметров, определяющих возможность применения оптических световодов в интересующей области спектра, являются их оптические потери. Они могут быть разделены на собственные, определяемые фундаментальными механизмами распространения излучения в материале, и избыточные, возникающие вследствие несовершенства технологии изготовления оптического волокна.

Собственное поглощение вызвано взаимодействием распространяющегося излучения с оптической средой в виде квантовых переходов между различными колебательными электронными И энергетическими уровнями материала световода. Флуктуации плотности и состава в объеме стекла, формирующиеся на стадии охлаждения, приводят к неоднородности показателя преломления и являются причиной рэлеевского рассеяния в световодах. В окнах прозрачности материала рэлеевское рассеяние является основным фундаментальным механизмом потерь, и определяет минимальные оптические потери в волоконных световодах.

Избыточное поглощение связано с присутствием в материале световода поглощающих примесей и рассеивающих центров в виде гетерогенных включений (примесных частиц, кристаллов, пузырьков газа), а так же с непостоянством геометрических параметров световода. Численно полные оптические потери в материале характеризуются с помощью выражаемого из закона Бугера-Ламберта-Бера коэффициента ослабления (затухания) излучения *а*, измеряемого в дБ/км:

$$\alpha = \frac{10}{l} \log_{10} \frac{I_0}{I_l} , \quad (1.2)$$

где I_0 - поток излучения на входе в среду, I_l - поток излучения после прохождения им в поглощающей среде расстояния l (км). В халькогенидных световодах теоретические собственные потери, обусловленные только рэлеевским рассеянием и многофононным поглощением, оцениваются на уровне 0,05 дБ/км

[3]. Минимальный достигнутый уровень оптических потерь в волоконных световодах на основе халькогенидных стекол на настоящий момент составляет 10-20 дБ/км для стекла As₂S₃ и порядка 70 дБ/км для стекла As₂Se₃.

На рисунке 1.5 приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения ряда стеклообразных халькогенидов мышьяка, используемых для получения волоконных световодов.



Рисунок 1.5 Спектральная зависимость коэффициента поглощения стекол [3]: a) As₂S₃, б) As₄S₃Se₃, в) As₂Se₃, г) As₂Se₂Te

Из данных, приведенных в таблице 1.3 и на рисунке 1.5, видно, что при переходе в составе стекол от серы к более тяжелым халькогенам длинноволновая граница пропускания смещается в сторону больших длин волн. При этом наблюдается уменьшение температуры стеклования и увеличение склонности к кристаллизации.

1.3.2. Структура халькогенидных стекол

Структура халькогенидных стекол во многом влияет на их механические, оптические и физико-химические свойства. Строение стеклообразных

халькогенидов мышьяка изучено достаточно подробно. Многочисленные исследования показывают, что структура всех стеклообразных халькогенидов мышьяка сходна между собой. Основными структурными элементами в данных стеклах являются пирамидальные структурные единицы типа [AsX_{3/2}], связанные между собой через цепочки атомов халькогенов.

1.3.2.1. Система As-S

Исследования стекол системы мышьяк-сера проводилось рентгеновскими методами, а так же методами Рамановской и ИК-спектроскопии. Было установлено, что структурно-химическое построение сульфидов мышьяка в основном определяется сочетанием структурных единиц, соответствующих соединениям As_2S_3 , As_2S_5 а так же элементарной сере. Структурные единицы, соответствующие соединению As_2S_5 , образуются лишь в области составов с содержанием мышьяка меньше 40%. В области составов с содержанием мышьяка больше 40% могут наблюдаться структурные единицы, характерные для соединения As_4S_4 . В стеклах, содержащих более 85% ат. серы так же присутствует растворенная сера, которую можно выделить с помощью экстракции [69].

Основными структурными элементами в сульфидно-мышьяковых стеклах являются пирамидальные структуры [AsS_{3/2}]. При этом указанные структурные единицы могут быть увязаны в цепочечные либо кольцевые структуры (рисунок 1.6). Существование кластерных структур в сетке стекла не подтверждено [72].

Для обогащенных серой составов стекол во внимание может приниматься структурная единица [S=AsS_{3/2}]. С увеличением содержания мышьяка в составе стекол средняя длина цепочек серы между структурными единицами [AsS_{3/2}] уменьшается. Так же можно отметить, что из-за близости энергий связи As-S, S-S и As-As в структуре стекла стехиометрического состава As₂S₃ концентрация гомоатомных связей достаточно велика и при температуре стеклования составляет до $2,7 \times 10^{20}$ см⁻³ [69]. При этом исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния показывают, что содержание гомоатомных связей

может изменяться в зависимости от температурно-временных условий получения стекла [71].



Рисунок 1.6. Организация структурных единиц в сетке сульфидно-мышьякового стекла [72].

1.3.2.2 Система As-Se

Структура стекол системы As-Se стехиометрического состава, а так же обогащенных селеном, исследовалась методом ЯМР на изотопе ⁷⁷Se [73, 74]. Результаты показывают, что стекло имеет однородную структуру, в которой пирамиды [AsSe_{3/2}] разделены цепочками, образованными атомами селена. Кластерные структуры в данных стеклах так же, как и в стеклах системы As-S, не наблюдались. В таблице 1.6 приведена концентрация различных «сортов» атомов селена, классифицируемых в зависимости от их атомного окружения, вычисленная по результатам ЯМР-исследования.

Состав	Концент	грация атомов с	Литературный	
стекла	Se-Se-Se	Se-Se-As	As-Se-As	источник
As_2Se_3	0	0	100	[74]
AsSe ₃	19	60	21	[74]
AsSe _{3,3}	10	90	0	[74]
AsSe _{4,5}	33 31	66 57	0 12	[74] [73]
AsSe ₆	44	56	0	[73]
AsSe ₉	66	33	0	[74]
Se	100	0	0	[74]

Таблица 1.6. Концентрация различных «сортов» атомов селена в стеклах As-Se, классифицируемых в зависимости от их атомного окружения

Схематичные изображения структуры стекол различного состава приведены на рисунке 1.7. При этом теоретическая оценка показывает, что содержание гомоатомных связей в стекле As_2Se_3 составляет до 4×10^{20} см⁻³ при температуре стеклования [69].



Рисунок 1.7. Схематичное изображение структуры стекол составов a) As₂Se₃, б) AsSe₃, в) AsSe_{4,5}, г)AsSe₆[74]

1.3.2.4. Системы As-S-Se, As-Se-Te, As-S-Te

Предполагается, что структура стекол систем As-S-Se, As-Se-Te и As-S-Te образована теми же структурными единицами, которые существуют в двойных системах [69].

В системе As_2S_3 - As_2Se_3 образуется непрерывный ряд твердых растворов. Их образование происходит путем замены атомов Se атомами S в цепях As-Se и характеризуется уменьшением межатомных расстояний, то есть взаимодействие между атомами отличается от статистического смешивания. Структура стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ была исследована методом спектроскопии комбинационного Было рассеяния. показано. что она образована преимущественно пирамидальными структурными единицами [AsS_{3/2}] и [AsSe_{3/2}] со значительным содержанием смешанных [AsS(Se)_{3/2}] групп и гомогенных связей S(Se)-S(Se) и As-As [71]. При этом при переходе от As_2S_3 к As_2Se_3 связность сетки стекла возрастает [75].

Добавление небольших количеств теллура в состав сульфидномышьякового стекла приводит к частичному замещению серы с образованием пирамидальных структур [AsS(Te)_{3/2}]. При этом можно отметить, что в ИКспектрах и спектрах комбинационного рассеяния объемных образцов стекол (As₂S₃)_{100-x}Te_x ($x \le 10$) не наблюдается полос, отвечающих колебаниям связи As-As, характерных для аморфных тонких пленок того же состава, полученных методом вакуумного испарения [76].

Стекла системы As-Se-Te исследовались различными методами. Как и для As-S-Te, теллура стекол состава увеличение содержания приводит К формированию $[AsSe(Te)_{3/2}].$ Из смешанных пирамидальных структур структурных особенностей стекол данной системы можно выделить отсутствие связей Те-Те даже для обогащенных теллуром составов [77, 78].

1.3.3. Расплавный метод получения халькогенидных стекол.

Традиционно объемные образцы халькогенидных стекол с низким содержанием оптически активных примесей (металлы, газообразующие примеси) получают отверждением стеклообразующего расплава. Исходные вещества, прошедшие глубокую очистку, взятые в заданном соотношении, загружаются в предварительно подготовленную кварцевую ампулу методом вакуумного испарения либо сублимации, после чего ампула вакуумируется и перепаивается. Элементный состав шихты задается элементным составом стекла, химическая форма исходных компонентов шихты может быть различной. Шихта плавится с тщательным перемешиванием при определенной температуре в течение заданного времени, после чего расплав охлаждается в температурно-временном режиме, исключающем протекание процессов кристаллизации, ликвации и образования свилей в объеме стекла. На начальной стадии сплавления по соображениям взрывобезопасности температура синтеза не должна превышать температуру кипения наиболее легколетучего компонента. Максимальная температура синтеза 800-850°C составляет для стеклообразных халькогенидов мышьяка, ЛЛЯ германийсодержащих стекол - 950°С. Полученные образцы подвергаются отжигу при температуре, близкой к температуре стеклования, с целью снятия термических напряжений, возникающих при охлаждении стекла.

Конкретные температурно-временные условия для всех стадий синтеза определяются исходя из свойств получаемого стекла. Например, значения критической скорости охлаждения для стеклообразных As_2S_3 и As_2Se_3 различаются более чем на три порядка и равны $2,4\times10^{-6}$ и 9×10^{-3} K/c, соответственно [3]. Продолжительность полного технологического цикла получения халькогенидного стекла может составлять до нескольких суток в зависимости от состава стеклообразных халькогенидов и их массы.

В ряде случаев требуется введение в технологический процесс дополнительных стадий, направленных на снижение негативного влияния адгезии
халькогенидных стекол к конструкционному материалу аппаратуры. Подробно данные технологические приемы рассмотрены в разделе 1.4.

1.3.4. Альтернативные методы получения халькогенидных стекол

Начиная с середины XX века на поиск новых путей получения халькогенидных стекол и тонких пленок направляются значительные усилия. В работе [79] авторами предложен скоростной метод получения стеклообразных халькогенидов мышьяка (1-5 минут). Такая высокая скорость достигается за счет проведения синтеза при высоком (до 10⁹ Па) давлении. Температура синтеза 400-500°C. Продукт, полученный составляет таким способом, обладает свойствами характерными для стеклообразного состояния (рентгеноаморфность, изотропность В отраженном свете, гомогенность при электронномикроскопическом исследовании, эффекты кристаллизации на термограммах). Применение данного метода позволяет получать стекла систем As-S и As-Se с содержанием мышьяка до 70% ат., чего не удается достичь при использовании традиционного метода синтеза.

В работе [80] сообщается о синтезе халькогенидного стекла Sb-Se-Te путем нагрева в высокочастотной печи. Показано, что халькогенидные стекла могут быть синтезированы с высокой скоростью (~2-5 минут), если в состав шихты входит хотя бы один компонент, электропроводность которого достаточно высока для «холодного» старта микроволнового нагрева.

Известно о получении оптических материалов методом химического парофазного осаждения (CVD-метод) с использованием гидридов и хлоридов рэлементов. Применительно к халькогенидным стеклам эти методы позволяют получать тонкие пленки или аморфные слои халькогенидов, которые затем сплавляются в стекло [81, 82]. Авторами работы [83] рассматривался так называемый «пузырьковый» механизм для получения тонких аморфных слоев As-S, As-Se и As-S-Se в испарителе открытого типа при температуре испарения, равной температуре пузырькового кипения расплава. Такой механизм позволяет получать пленки со стабильными электрофизическими свойствами, что важно при использовании их в системах голографической записи.

1.4. Адгезионные свойства халькогенидных стекол

Исследование адгезионных свойств халькогенидных стекол было начато достаточно давно. Однако исследования не носили систематического характера, в связи с чем имеющиеся к настоящему времени данные отрывочны и имеют по большей части качественный либо полуколичественный характер, ориентированный на конкретное практическое приложение.

С развитием оптических систем, работающих в инфракрасной области спектра, возникла необходимость в специальных оптических клеях, прозрачных в области спектра 1-15 мкм и имеющих высокий показатель преломления. В качестве подобных клеев были предложены ряд составов халькогенидных стекол. Основными требованиями, предъявляемыми к выбранным составам, были: высокая адгезия к широкому спектру оптических материалов, низкая температура размягчения, высокая механическая прочность и устойчивость к термоударам. В качестве перспективных рассматривались системы As-Sb-S-I [84], As-Sb-Tl-S [85], As-Tl-S-Se [86]. При этом, как правило, применялись стекла с высоким содержанием халькогенов либо йода. Температура склеивания при использовании указанных составов составляла 120-300°С, наблюдалась высокая адгезия ко многим оптическим и полупроводниковым материалам (KBr, CsI, Ge, ZnSb, ZnAs, GaAs, GaP, InAs, InP).

Высокая адгезия ряда стеклообразных халькогенидов к кварцевому стеклу является негативным фактором, затрудняющим процессы синтеза стекол и формования заготовок. Особенно сильно это проявляется при работе с халькогенидными стеклами, обогащенными халькогенами, либо легированными металлами, например, алюминием, который используется в процессе химикодистилляционной очистки халькогенидных стекол. В работе [87] отмечалось, что добавление 2% алюминия увеличивает адгезию стекла As₂Te₃ к кварцевому стеклу на порядок.

В работах [7, 88] показано, что на поверхности слитка стекла As_2S_3 , синтезированного в кварцевой ампуле, обнаруживается тонкий слой диоксида кремния. Последнее свидетельствует о величине адгезии, достаточной для того, чтобы разрыв при охлаждении ампулы произошел по поверхностным слоям кварцевого стекла. По данным [7], содержание кремния в поверхностном слое халькогенидного стекла зависит от времени и температуры контакта халькогенидного расплава с кварцевым стеклом.

Помимо загрязнения поверхностных слоев халькогенидного слитка частицами конструкционного материала аппаратуры, высокая адгезия зачастую является причиной разрушения кварцевых реакторов и получаемых образцов стекол и заготовок на стадиях охлаждения и последующего отжига. В связи с этим был разработан ряд технологических приемов, направленных на снижение негативного влияния адгезионного взаимодействия на процесс получения халькогенидных стекол и заготовок.

В [89] был предложен метод получения цельных стержней из халькогенидного стекла. С целью уменьшения времени контакта халькогенидного расплава с поверхностью кварцевой ампулы на заключительном этапе синтеза стекла качающаяся печь с помещенным в нее реактором наклонялась таким образом, чтобы стеклообразующий расплав стекал в ранее не контактировавшую с ним часть ампулы (рисунок 1.8), после чего стекло подвергалось быстрому охлаждению.



Рисунок 1.8. а) Схема метода «переворачивания» для получения стержней из халькогенидного стекла, б) конструкция ампулы [89]

Альтернативным методом получения цельных халькогенидных заготовок можно считать технологию отделения халькогенидного стекла от стенок кварцевого контейнера путем локального охлаждения поверхности реактора с помощью струи воздуха диаметром 1-2 мм [90]. Процедура отделения проводится при температуре вязкопластического состояния стекла lg $\eta \approx 9,5$ Па×с. Охлаждение начинается от начала границы раздела «расплав-кварцевый контейнер» до появления отставания стекла от стенки ампулы. Такой способ позволяет получать цельные, с хорошей поверхностью, стержни диаметром от 10-45 мм и длиной до 180 мм из стекол составов $As_{35}S_{65}-As_{42}S_{58}$ [90].

Следует отметить, что, не смотря на актуальность проблемы, количественные данные о силе поверхностного взаимодействии халькогенидных расплавов и стекол с конструкционным материалом аппаратуры для синтеза и формования заготовок (в первую очередь – с кварцевым стеклом), в научной литературе отсутствуют.

1.5. Заключение

На основании данных, приведенных в литературном обзоре, можно сделать вывод, что адгезия халькогенидных расплавов и стекол к кварцевому стеклу изучена в недостаточной мере. В то же время, изучение адгезионного взаимодействия между конструкционным материалом аппаратуры и формуемой стекломассой необходимо для выбора оптимальных температурно-временных условий получения стекол и образцов с высоким качеством поверхности и минимальным содержанием гетерогенных включений.

В связи с этим, <u>целями</u> данной работы являлось исследование поверхностного взаимодействия стеклообразных халькогенидов мышьяка с кварцевым стеклом, а так же его влияния на фазовую чистоту получаемых халькогенидных образцов.

Для достижения данных целей на различных этапах работы решались следующие основные <u>задачи</u>:

1. Обоснование и адаптация методики нормального (равномерного) отрыва для определения величины адгезионной прочности границы твердых фаз в системах «кварцевое стекло - халькогенидное стекло».

2. Исследование влияния температурно-временных условий формирования адгезионного контакта и отделения отвержденного халькогенидного стекла от поверхности кварцевого стекла на величину адгезионной прочности границы твердых фаз.

3. Изучение влияния морфологии субстрата на величину адгезионной прочности границы твердых фаз «кварцевое стекло - халькогенидное стекло».

4. Исследование зависимости адгезии к кварцевому стеклу от макросостава халькогенидных стекол.

5. Исследование температурной зависимости смачивания и работы адгезии расплавов халькогенидных стекол к кварцевому стеклу, установление взаимосвязи между данными величинами и адгезионной прочностью границы твердых фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 2. АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ГРАНИЦЫ ТВЕРДЫХ ФАЗ «ХАЛЬКОГЕНИДНОЕ СТЕКЛО-КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО»

Как упоминалось в литературном обзоре, именно не оптимально подобранные условия охлаждения, закалки и отжига зачастую становятся образцов причинами разрушения получаемых халькогенидных либо формообразующих кварцевых контейнеров. Информация о величине адгезионной прочности границы твердых фаз «халькогенидное стекло-кварцевое стекло» и факторах, влияющих на нее, является значимой при выборе оптимальных температурно-временных режимов получения цельных заготовок и объемных образцов из халькогенидных стекол. В литературе данные сведения отсутствуют.

Из всех приведенных в литературном обзоре методов исследования адгезионной прочности границы твердых фаз наиболее подходящим в случае системы «халькогенидное стекло-кварцевое стекло» можно считать метод нормального (равномерного) отрыва. Данный метод обладает следующими достоинствами: он прост в реализации, применим в случае жестких и хрупких которым относится стекло, может быть использован адгезивов, К ЛЛЯ исследования относительно толстых слоев адгезива. Определение удельной прочности адгезионного соединения в единицах давления (Па) производится непосредственно после определения силы, необходимой для разделения двух сред, и площади адгезионного контакта [46]. Кроме того, не смотря на свою простоту, данный метод позволяет получить исчерпывающую информацию о величине адгезионной прочности и факторах, влияющих на нее.

2.1. Используемые материалы и реактивы.

Для исследования адгезионной прочности был синтезирован ряд стекол систем As-S, As-Se, As-Se и As-Se-Te. Стекла систем As-Se и As-Se-Te были

приготовлены путем прямого синтеза из исходных высокочистых элементов по методике, принятой при получении халькогенидных стекол оптического качества [4, 91]. Для получения As-S И As-S-Se стекол систем В качестве мышьяксодержащего применялся очищенный дистилляцией компонента моносульфид мышьяка.

Исходные компоненты загружали в реактор для синтеза путем вакуумной дистилляции либо сублимации. Кварцевая ампула с исходными веществами вакуумировалась, отпаивалась и помещалась в качающуюся муфельную печь, в которой шихта плавилась при температуре 700-850°C в течение 7 часов. После синтеза халькогенидный расплав подвергался дополнительной дистилляционной очистке с низкой скоростью испарения. Затем проводилось гомогенизирующее плавление при температуре 600-700°C в течение 7 часов. Стекло получали закалкой в воду (As-Se-Te) или на воздухе (As-S, As-S-Se, As-Se), после чего отделяли полученный халькогенидный слиток от кварцевой ампулы методом локального охлаждения с помощью воздушной струи и отжигали полученные образцы при температуре стеклования в течение 2 часов для снятия возникающих термических напряжений.

Содержание лимитируемых примесей в полученных образцах составило, по данным лазерной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии: углерода - $<2\times10^{-4}$ % мас., водорода в виде SH- или SeH-групп - $<10^{-5}$ % мас., кислорода - $<10^{-4}$ % мас., кремния - $\le5\times10^{-5}$ % мас., металлов - $\le10^{-5}$ % мас..

В экспериментах по определению адгезионной прочности в качестве адгезива использовались пластинки из халькогенидного стекла, толщиной 1 мм и диаметром 8-10 мм.

В качестве субстрата использовались кварцевые стержни из стекла КУ-1 диаметром 10 мм и длиной 25-30 мм, торцы которых имели различную степень шероховатости. Морфология поверхности стержней исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) Solver Pro M производства компании NT-MDT (Зеленоград, Россия). ACM исследования проводились в атмосферных условиях в полуконтактном режиме с использованием кремниевых І-образных кантилеверов NT-MDT NSG-01 с радиусом закругления острия < 10 нм (согласно паспортным данным).

Обработка результатов ACM исследований производилась с помощью специализированного программного обеспечения для обработки и анализа данных C3M NT-MDT Nova Image Analysis 2.0 и компании Veeco Instruments (CIIIA) SPMLab Analysis Only 5.01. Результаты приведены в виде профилограмм на рис. 2.1.



Рисунок 2.1. Профилограммы поверхности кварцевого стекла. а) $R_a=2,5$ нм, б) $R_a=170$ нм, в) $R_a=470$ нм

Средняя шероховатость поверхности R_a определялась как среднее арифметическое отклонение

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| Z_i - \overline{Z} \right| , (2.1)$$

где R_a – средняя шероховатость, Z_i –высота i-рельефа; \overline{Z} – средняя высота рельефа, n – число измерений. Использовались три группы стержней со средней шероховатостью R_a равной 2,5, 170 и 470 нм.

Используемые в экспериментах стержни промывались концентрированной азотной кислотой и дистилированной водой для удаления поверхностных загрязнений.

2.2. Методика эксперимента

При исследовании адгезионной прочности границы твердых фаз образцы халькогенидных стекол в виде пластинок толщиной 1 мм помещались между торцами двух кварцевых стержней, закрепленных в специальных стальных патронах (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2. Схема метода нормального отрыва; 1-халькогенидное стекло, 2-кварцевые стержни, 3-патроны разрывной машины

Для стекол, адгезия которых к кварцевому стеклу в рассматриваемых температурно-временных условиях формирования адгезионного контакта и проведения испытания не превышала 2,5 МПа, исследование адгезионной прочности проводилось с помощью горизонтальной динамометрической машины с предельным усилием на разрыв 200 Н. Сборка помещалась в опорную кварцевую ампулу для обеспечения соосности кварцевых стержней, нагревалась в вертикальной трубчатой печи сопротивления до заданной температуры и выдерживалась при этой температуре в течение заданного времени. После этого сборка охлаждалась в режиме выключенной печи до заданной температуры испытания, извлекалась из опорной ампулы, переносилась в разогретую до той же температуры горизонтальную печь сопротивления и подвергалась испытанию на разрыв с помощью динамометрической машины.

При исследовании адгезии халькогенидных стекол к кварцевому стеклу в условиях, когда адгезионная прочность границы твердых фаз превышала 2,5 МПа, испытания на разрыв производились с помощью вертикальной универсальной испытательной машины Zwick Z 030. Сборка нагревалась в сопряженной с разрывной машиной вертикальной печи сопротивления, выдерживалась при этой температуре заданное время, охлаждалась в режиме выключенной печи до заданной температуры и подвергалась испытанию на разрыв.

Сравнение результатов измерения адгезионной прочности границы твердых фаз As_2S_3 –SiO₂ двумя методами показало, что полученные значения различаются не более чем на 10%, что находится в рамках погрешности данного метода измерения адгезионной прочности.

2.3. Влияние температуры отрыва на величину адгезионной прочности

При исследовании ВЛИЯНИЯ температуры отделения на величину адгезионной прочности образцы халькогенидных стекол As₂S₃, As₂S_{1.5}Se_{1.5} и As₂Se₃ помещались между торцами двух кварцевых стержней, закрепленных в специальных стальных патронах. Сборка нагревалась до температуры 400°С и выдерживалась при этой температуре в течение 15 минут, после чего охлаждалась в режиме выключенной печи до заданной температуры испытания и подвергалась испытанию на разрыв с помощью динамометрической машины при скорости нагружения 30 мм/мин. Полученные температурные зависимости адгезионной прочности представлены на рисунке 2.3. Численные значения адгезионной прочности указаны в таблице 2.1



Рисунок 2.3. Зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз от температуры отрыва; • $- As_2S_3 (R_a = 2,5 \text{ нм}), \blacktriangle - As_2S_{1,5}Se_{1,5} (R_a = 170 \text{ нм}), \blacklozenge - As_2Se_3 (R_a = 170 \text{ нм})$

Таблица 2.1. Значения средней адгезионной прочности границы твердых фаз при различных температурах отрыва (T_{кон}=400°C, t_{кон}=15 мин)

Torn: °C	σ, кПа							
101p, C	As_2S_3	$As_2S_{1,5}Se_{1,5}$	As ₂ Se ₃					
120	111	246						
130	204	366	373					
140	357	577	517					
150	679	857	730					
160	1341	1443	1096					
170	2276	2140	1724					
180	3750	3190	2276					
190	3225	2284	348					
200	417	682						

Как видно из приведенных на рисунке 2.3 зависимостей, адгезионная прочность при отрыве халькогенидных стекол от кварцевого стекла экспоненциально возрастает с ростом температуры испытания и имеет максимум в области температур, близких к температурам стеклования халькогенидных стекол. Такой ход температурной зависимости согласуется с литературными данными по адгезии стеклующихся органических полимеров [16, 45].

Максимум на графике температурной зависимости напряжения отрыва обусловлен переходом адгезива из стеклообразного в высокоэластичное состояние, и как следствие, - сменой механизма отрыва с адгезионного на когезионный. Снижение адгезионной прочности с уменьшением температуры испытания связано как с ослаблением адгезионных связей, так и с нарастанием термических напряжений границе на раздела, вызванных различием коэффициентов термического расширения халькогенидных и кварцевого стекол. При температурах, близких к температуре стеклования адгезива, в результате релаксационных процессов, развивающихся в напряженном теле, может происходить диссипация части опасных остаточных напряжений, что останавливает рост трещин [46].

2.4. Влияние температуры контакта на величину адгезионной прочности

При исследовании влияния температуры контакта на величину адгезионной прочности границы твердых фаз сборка нагревалась в вертикальной трубчатой печи сопротивления до заданной температуры контакта, выдерживалась при этой температуре в течение 15 минут, охлаждалась в режиме выключенной печи до температуры стеклования адгезива, после чего подвергалась испытанию на разрыв. Результаты измерений приведены в таблице 2.2 и на рисунке 2.4. Шероховатость поверхности используемых кварцевых стержней составляла 170 нм.

48



Рисунок 2.4. Зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз от температуры контакта, $\bullet - As_2S_3$, $\blacktriangle - As_2S_{1,5}Se_{1,5}$, $\blacklozenge - As_2Se_3$

Таблица 2.2. Значения адгезионной прочности при различных температурах контакта (T_{отр}=T_g, t_{кон}=10 мин, R_a=170 нм)

Trous °C	σ, кПа							
- KUH7 -	As_2S_3	$As_2S_{1,5}Se_{1,5}$	As_2Se_3					
330		365,6	704,5					
340	500	985,1	1206,4					
345	1028							
350	1520	1460	1537,6					
355	1962							
360	2293	1774,9	1630					
370		2054,8	1672,6					

Из приведенных зависимостей видно, что адгезионная прочность возрастает с увеличением температуры контакта. Это может быть связано с улучшением смачиваемости поверхности кварцевого стекла халькогенидными расплавами с ростом температуры. Можно отметить, что величина адгезии стеклообразного сульфида мышьяка существенно чувствительнее к температурному режиму по сравнению с другими исследованными халькогенидами мышьяка.

Увеличение адгезионной прочности с ростом температуры формирования адгезионного контакта характерно для многих систем и не противоречит имеющимся в научной литературе сведениям. Данная закономерность отмечается при исследовании прочности клеевых соединений, нанесении покрытий и тонких пленок [4, 46, 54].

2.5. Влияние времени выдержки сборки при максимальной температуре контакта на величину адгезионной прочности

При исследовании влияния времени выдержки сборки при максимальной температуре контакта на величину адгезионной прочности сборка нагревалась в течение 5 МИНУТ ДО заданной температуры формирования контакта, выдерживалась при этой температуре в течение заданного времени, охлаждалась в режиме выключенной печи и подвергалась испытанию на разрыв при температуре испытания, равной температуре стеклования адгезива. Результаты измерений адгезионной прочности границы твердых фаз приведены в таблице 2.3 и на рисунке 2.5. Шероховатость поверхности используемых кварцевых стержней составляла 170 нм.



Рисунок 2.5. Зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз от времени выдержки при температуре контакта (R_a=170 нм);

• $-As_2S_3 (T_{KOH}=360^{\circ}C), \blacktriangle -As_2S_{1,5}Se_{1,5}(T_{KOH}=380^{\circ}C), \blacklozenge -As_2Se_3 (T_{KOH}=380^{\circ}C)$

Таблица 2.3. Значения адгезионной прочности при различном времени выдержки сборки при максимальной температуре контакта (T_{отр}=T_g, R_a=170 нм)

		σ, кПа	
t _{кон} , мин	Аs ₂ S ₃ (Т _{кон} =360°С)	As ₂ S _{1,5} Se _{1,5} (Т _{кон} =380°С)	As ₂ Se ₃ (Т _{кон} =380°С)
1	340	238	220
2	1054	1240	1010
3	1716	1614	1503
4	2022	1962	1673
5	2226	2064	1767
7	2386	2200	1816
10	2454	2259	1851
15	2446	2310	1869

Как видно из приведенных зависимостей, при увеличении времени выдержки сборки адгезионная прочность возрастает до достижения некоторого стационарного значения. Это связано с достижением полноты контакта между расплавом халькогенидного стекла и поверхностью кварцевого стекла, заполнением всех неоднородностей на поверхности субстрата.

На рисунке 2.6 приведены зависимости напряжения отрыва стеклообразного сульфида мышьяка от поверхности кварцевого стекла от времени выдержки сборки при различных температурах.



Рисунок 2.6. Зависимость напряжения отрыва As₂S₃ от времени выдержки при различных температурах контакта (R_a=170 нм), ◆ - 350°C, ● - 360°C, ▲ - 370°C, ■ - 380°C

При увеличении температуры контакта помимо общего увеличения адгезионной прочности возрастает скорость достижения стационарного значения. Это связано с уменьшением вязкости халькогенидного расплава и увеличением смачиваемости им субстрата. Следствием этого является более быстрое заполнение поверхностных неоднородностей кварцевого стекла.

прочности

Одним важнейших параметров, определяющих адгезию ИЗ между различными материалами, является морфология поверхности субстрата. При исследовании влияния структуры поверхности кварцевого стекла на величину адгезионной прочности использовалось стекло состава As₂S₃ и кварцевые стержни с различной шероховатостью поверхности. Морфология поверхности субстрата контролировалась методом атомно-силовой микроскопии. Результаты исследования приведены на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7. Морфология поверхности кварцевых стержней а) $R_a=2,5$ нм, б) $R_a=170$ нм, в) $R_a=470$ нм

Методика эксперимента была аналогична описанной в пункте 2.3 данной главы. На рисунке 2.8 приведены результаты исследования температурной зависимости напряжения отрыва стеклообразного сульфида мышьяка от

поверхности кварцевого стекла, характеризующейся различным значением шероховатости.



Рисунок 2.8. Зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз As₂S₃-SiO₂ от температуры отрыва при различной шероховатости кварцевого стекла,

◆ - R_a=2,5 нм, ● - R_a =170 нм, ▲ - R_a =470 нм

Наблюдается увеличение напряжения отрыва As₂S₃ от поверхности кварцевого стекла в зависимости от среднеарифметического отклонения профиля R_a. Возрастание прочности адгезионного соединения с увеличением средней шероховатости поверхности субстрата связано с действием ряда факторов. С эффективная шероховатости поверхности возрастает ростом площадь адгезионного контакта (для образцов со средней шероховатостью R_a=170 нм и R_a=370 нм по сравнению с образцом с R_a=2,5 нм эффективная площадь поверхности будет больше на 5% и 15% соответственно). Кроме того, для образцов с высокой шероховатостью поверхности возможно образование механических зацеплений и изменение характера распределения напряжений вблизи межфазной границы [9].

Таким образом, при получении оптических элементов из сульфидномышьякового стекла большое внимание необходимо уделять качеству поверхности формообразующих кварцевых реакторов. Высокая шероховатость поверхности аппаратуры, может привести к загрязнению получаемых заготовок частицами SiO₂ и значительному снижению качества поверхности получаемых халькогенидных элементов, а в некоторых случаях – к разрушению заготовок либо аппаратуры.

2.7. Влияние макросостава стеклообразных халькогенидов мышьяка на величину адгезионной прочности

2.7.1. Зависимость адгезионной прочности от природы халькогенов, входящих в состав стекла

Из практики получения халькогенидных стекол известно, что различные составы проявляют различную адгезию к кварцевому стеклу. Так при получении образцов и заготовок из стекол систем As-S и As-S-Se необходимо введение в технологический процесс дополнительных стадий, направленных на уменьшение влияния адгезии (переворачивание ампулы со стеклообразующим расплавом или отделение слитка с помощью воздушной струи). В то же время, при охлаждении стекол систем As-Se и As-Se-Te наблюдается самопроизвольное отделение стекла от кварцевой ампулы при охлаждении до комнатной температуры с сохранением целостности заготовки.

На рисунке 2.9 приведена зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз $As_{40}X_{60}$ -SiO₂, где X – общее обозначение входящих в состав стекла халькогенов, от атомной массы халькогенов. Температура формирования адгезионного контакта составляла 360°С, время контакта – 10 минут, испытание на разрыв производилось при температуре стеклования исследуемых стекол.

Видно, что с увеличением атомной массы халькогенов, входящих в состав стекла, наблюдается практически линейное снижение адгезионной прочности

границы твердых фаз, при этом адгезия стекла As₂S₃ к кварцевому стеклу превышает аналогичную величину для As₂Te₃ почти в пять раз.



Рисунок 2.9. Зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз As₄₀X₆₀-SiO₂ от атомной массы входящих в состав халькогенов,
◆ – экспериментально полученные результаты, ● – данные из работы [87]

2.7.2. Влияние соотношения элементов в составе халькогенидного стекла на величину адгезионной прочности

Как правило, при изготовлении волоконных световодов из стеклообразных халькогенидов мышьяка используются стекла в диапазоне составов $As_{42}S_{58}$ - $As_{35}S_{65}$ и $As_{40}Se_{60}$ - $As_{30}Se_{70}$. При этом свойства материалов сердцевины и оболочки волокна могут существенно отличаться друг от друга, особенно в случае получения высокоапертурных световодов. Практика получения халькогенидных стекол, обогащенных халькогенами, свидетельствует об их повышенной адгезии к кварцевому стеклу по сравнению со стеклами стехиометрического состава. В случае сульфидно-мышьяковых стекол с высоким содержанием серы адгезия к кварцевому стеклу является причиной частых случаев разрушения кварцевых

ампул либо заготовок на стадиях охлаждения и последующего отжига формуемых образцов.

На рисунке 2.10 приведены температурные зависимости адгезионной прочности границы твердых фаз (As-Se)-SiO₂ для стекол различного состава. Исследования проводились с использованием кварцевых стержней со средней шероховатостью поверхности R_a=170 нм. Методика эксперимента была аналогична описанной в пункте 2.3 данной главы.



Рисунок 2.10. Зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз от температуры отрыва, ♦ - As₄₀Se₆₀, ● - As_{37,5}Se_{62,5}, ▲ - As₃₅Se₆₅, ■ - As₃₀Se₇₀

Видно, что с увеличением содержания селена в составе стекла адгезионная прочность границы твердых фаз возрастает. Сдвиг максимума температурной зависимости обусловлен снижением температуры стеклования при увеличении содержания халькогена.

На рисунке 2.11 показаны зависимости адгезионной прочности границ твердых фаз от содержания халькогенов в составе стекла. В случае стекол системы As-S использовались кварцевые стержни со средней шероховатостью $R_a=2,5$ нм, температура контакта составляла 380°C. При исследовании стекол системы As-Se применялись стержни с шероховатостью поверхности $R_a=170$ нм, температура контакта составляла 400°C. Температура отрыва во всех случаях была равна температуре стеклования используемого в качестве адгезива халькогенидного стекла. Численные значения адгезионной прочности приведены в таблицах 2.4 и 2.5.





• - As-S (Т_{кон}=380°С, t_{кон}=15 мин), ◆ - As-Se (Т_{кон}=400°С, t_{кон}=15 мин)

Таблица 2.4. Адгезия стекол As-S с различным соотношением макрокомпонентов к кварцевому стеклу

Стекло	As ₄₂ S ₅₈	$As_{41}S_{69}$	$As_{40}S_{60}$	As _{39,2} S _{60,8}	$As_{38}S_{62}$	As ₃₇ S ₆₃	$As_{36}S_{64}$	As ₃₅ S ₆₅
σ, МПа	2,60	3,08	3,18	3,57	3,98	4,84	6,62	>11

Таблица 2.5. Адгезия стекол As-Se с различным соотношением макрокомпонентов к кварцевому стеклу

Стекло	As ₅₀ Se ₅₀	$As_{40}Se_{60}$	As _{37,5} Se _{62,5}	$As_{35}Se_{65}$	As ₃₀ Se ₇₀
σ, ΜΠα	2,3	2,3	2,6	4,7	8,2

Видно, что адгезия возрастает с увеличением содержания халькогенов в составе стекла, при этом адгезия сульфида мышьяка превышает адгезию селенида мышьяка, не смотря на меньшую температуру контакта и более высокое качество поверхности используемых кварцевых стержней (рисунок 2.11). Наблюдается существенное увеличение адгезионной прочности при содержании в составе халькогенидного стекла более 62% ат. халькогена. Для сульфидно-мышьяковых стекол с содержанием серы 65% ат. и более в исследованных температурновременных режимах формирования адгезионного контакта прочность границы твердых фаз (As-S)-SiO₂ превышала предел прочности кварцевого стекла (11 МПа).

Резкое возрастание адгезии к кварцевому стеклу у стекол с содержанием халькогенов выше стехиометрического может быть связано с увеличением содержания дисульфидных -S-S- и диселенидных -Se-Se- групп, а так же с появлением немостиковых атомов халькогенов =S и =Se [73, 74, 92] в структуре стекла. Данные группы атомов могут вступать в химическое взаимодействие с сложными дефектами кварцевого стекла, такими, элементарными И как немостиковый атом кислорода, трехкоординированный атом кремния, пероксидный мостик ≡Si-O-O-Si≡, вакансии кислорода ≡Si-Si [93], а так же с активными центрами на поверхности кварцевого стекла, возникающими вследствие удаления сорбированных примесей при нагревании.

2.8. Погрешность метода нормального отрыва при определении адгезионной прочности границы твердых фаз «халькогенидное стекло-кварцевое стекло»

В таблице 2.6 приведены результаты трех серий опытов по определению адгезионной прочности границы твердых фаз As₂S₃-SiO₂ при различных температурах отрыва. Методика эксперимента была аналогична описанной в пункте 2.3 данной главы.

Таблица 2.6. Адгезионная прочность границы твердых фаз SiO₂-As₂S₃

T °C		σ, κΠα												
1, C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
160	1528,7	1961,8	2038,2	2063,7	1758,0	1859,9	1808,9	1758,0	1783,4	1834,4				
140	535,0	382,2	356,7	484,1	433,1	433,1	382,2	356,7	458,6	458,6				
120	203,8	101,9	101,9	178,3	127,4	101,9	127,4	127,4	152,9	127,4				

Отклонение измеренных величин от среднего значения показано на рисунке 2.12. Среднеквадратичное отклонение среднего арифметического значения адгезионной прочности

$$S_{\sigma_{\rm cp}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\sigma_i - \sigma_{\rm cp})^2}{n(n-1)}}$$
, (2.2)

составило 49 кПа при температуре 160°С, 17 кПа при температуре 140°С и 11 кПа при температуре 120°С. Случайная погрешность измерений

$$\Delta_{0,95} = t_{0,95} S_{\sigma_{cp}}$$
, (2.3)

где $t_{0,95}$ – коэффициент Стьюдента, составила ±111 кПа (6%) при температуре 160°С, ±38 кПа (9%) при температуре 140°С и ±25 кПа (18%) при температуре 120°С.



Рисунок 2.12. Отклонение измеряемых значений напряжения отрыва от среднего значения при различных температурах отрыва на примере стекла состава As₂S₃,

♦ - T_{orp} =160°C, • - T_{orp} =140°C, ▲ - T_{orp} =120°C

Увеличение относительной погрешности измерений при снижении измеряемой величины адгезионной прочности (вызванной уменьшением температуры испытания, температуры контакта либо времени выдержки) может более выраженным проявлением таких быть связано с факторов, как недостаточная соосность кварцевых стержней, колебание толщины слоя адгезива, возникновением термических напряжений и вызванных ими структурных дефектов на границе раздела халькогенидное стекло-кварцевое стекло.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ АДГЕЗИИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ К КВАРЦЕВОМУ СТЕКЛУ

3.1 Смачивание поверхности кварцевого стекла халькогенидными расплавами

Как правило, в рамках отдельной адгезионной системы, полученной в результате отверждения расплава на поверхности субстрата, наблюдается корреляция между адгезионной прочностью границы твердых фаз и краевыми углами смачивания на стадии формирования контакта. Это связано с тем, что величина адгезионной прочности во многом определяется полнотой межфазного контакта субстрата и адгезива. При плохом смачивании подложки расплавом может не происходить заполнения поверхностных пор и микротрещин, что снижает прочность соединения после отверждения адгезива.

Характер смачивания расплавом гладкой поверхности субстрата (при этом гладкой, как правило, считается поверхность со средней шероховатостью <10 нм) позволяет предсказать изменение краевого угла смачивания для поверхностей с различной морфологией. При увеличении шероховатости субстрата для смачивающей жидкости наблюдается уменьшение краевого угла смачивания, для несмачивающей — его увеличение. Следствием этого является изменение величины равновесной работы адгезии расплава при переходе от более гладкой к более шероховатой поверхности субстрата.

3.1.1. Экспериментальное исследование смачивания поверхности кварцевого стекла халькогенидными расплавами

Измерение краевых углов смачивания кварцевого стекла расплавами халькогенидных стекол производилось в атмосферных условиях и атмосфере азота методом сидячей капли [29] в интервале температур 325-370°С.

Образец халькогенидного стекла массой $0,100\pm0,005$ г (As₂S₃) либо $0,140\pm0,005$ г (As₂Se₃ и As₂S_{1,5}Se_{1,5}) помещался на полированную кварцевую подложку со средней шероховатостью поверхности R_a=2,5 нм, предварительно промытую концентрированной азотной кислотой и дистиллированной водой. Подложка с образцом халькогенидного стекла нагревалась в трубчатой печи

сопротивления до заданной температуры, после чего вся система выдерживалась до достижения термодинамического равновесия при данной температуре (~10-15 минут). С помощью катетометра КМ-8 определялись геометрические параметры образующейся капли (высота и диаметр основания), после чего угол смачивания θ рассчитывался из выражений:

$$\cos \theta = \frac{(\frac{d}{2})^2 - h^2}{(\frac{d}{2})^2 + h^2} , \quad (3.1)$$
$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2h}{d} , \quad (3.2)$$

где d – диаметр основания капли, h – высота капли.

Выражение (3.1) применялось в случаях, когда $\theta \leq 90^{\circ}$, выражение (3.2) – в случаях, когда $\theta > 90^{\circ}$. Результаты измерений краевых углов в атмосферных условиях представлены на рисунке 3.1 и в таблице 3.1. Политермы в исследованном интервале температур линейны, краевые углы смачивания уменьшаются с ростом температуры. Смачиваемость поверхности кварцевого стекла расплавом селенида мышьяка в исследованном интервале температур существенно выше аналогичной величины для расплава сульфида мышьяка. Различие результатов измерения краевых углов смачивания в атмосферных условиях и атмосфере азота составило менее 5%, что находится в рамках погрешности данного метода измерений.



Рисунок 3.1. Температурная зависимость краевых углов смачивания поверхности кварцевого стекла расплавами стекол, ● – As₂S₃, ▲ - As₂S_{1,5}Se_{1,5}, ♦ - As₂Se₃

Коэффициенты *а* и *b* линейной аппроксимации температурной зависимости угла смачивания в интервале температур 330-375°С

$$\theta = a - bT$$
, (3.3)

найденные методом наименьших квадратов, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Коэффициенты линейной аппроксимации угла смачивания $\theta = a - bT$ кварцевого стекла расплавами стекол As₂S₃, As₂S_{1,5}Se_{1,5} и As₂Se₃

Стекло	а, град	<i>b</i> , град/К
As_2S_3	452	-1,00
$As_2S_{1,5}Se_{1,5}$	268	-0,526
As_2Se_3	234	-0,45

3.1.2. Погрешность измерения краевых углов смачивания кварцевого стекла расплавами халькогенидных стекол методом сидячей капли

В таблице 3.2 приведены результаты трех серий опытов по измерению краевого угла смачивания кварцевого стекла расплавом стекла As_2S_3 при различных температурах.

Таблица 3.2. Значения краевых углов смачивания кварцевого стекла расплавом

стекла As_2S_3

T, °C					θ_{j}	0				
,	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
340	113	110	115	114	113	114	112	113	109	116
350	103	102	100	99	105	102	102	104	101	100
360	92	89	90	91	91	93	89	94	91	90

Отклонение полученных результатов от среднего значения показано на рисунке 3.2. Среднеквадратичное отклонение измеряемой величины в диапазоне температур 330-370°C составило 1°. Случайная погрешность измерений составила ±3°.



Рисунок 3.2. Отклонение измеряемых значений краевого угла смачивания от среднего значения при различных температурах измерения на примере стекла As₂S₃,

♦ – T=340°C, ▲ – T=350°C, ● – T=360°C

3.2. Исследование поверхностного натяжения халькогенидных стекол

В научной литературе имеется большое количество работ, посвященных исследованию величины и температурной зависимости поверхностного натяжения расплавов стекол различных классов [29, 35, 36, 38, 39, 44], поскольку данный параметр имеет большое технологическое значение. Однако для халькогенидных стекол такие данные практически отсутствуют. В работе [94] авторами предпринята попытка теоретически оценить величину поверхностного натяжения для ряда халькогенидных стекол на основе известных физических свойств. Однако, значительные расхождения между результатами, полученными с использованием различных моделей, делают невозможным их использование для практического применения.

3.2.1. Экспериментальное определение поверхностного натяжения халькогенидных стекол методом плавления стекловолокна

Для измерения поверхностного натяжения халькогенидных стекол применялся метод плавления стекловолокна [38, 39]. Данный метод основан на компенсации сил поверхностного натяжения силой тяжести. Бесструктурное стекловолокно заданного состава диаметром 0,3-0,5 мм помещалось в центр вертикальной трубчатой печи сопротивления и нагревалось с постоянной скоростью 1°С/мин (рисунок 3.3 а). При повышении температуры средняя часть волокна под действием сил поверхностного натяжения укорачивалась и утолщалась, формируя небольшую каплю (рисунок 3.3 б). При дальнейшем увеличении температуры сила тяжести начинала преобладать над силой поверхностного натяжения, волокно удлинялось и утончалось (рисунок 3.3 в).



Рисунок 3.3. Определение поверхностного натяжения методом плавления стекловолокна (a) – начальная стадия, (б) - преобладание сил поверхностного натяжения над силой тяжести, (в) – преобладание силы тяжести над силами поверхностного натяжения

Момент равновесия, когда волокно достигало своей первоначальной длины, т.е. сила поверхностного натяжения полностью компенсировалась силой тяжести,

фиксировался с помощью катетометра КМ-8. Поверхностное натяжение вычислялось по формуле:

$$\gamma = \frac{2mg}{\pi d} \quad , \quad (3.4)$$

где m - масса участка стекловолокна ниже точки начала нагрева, рассчитывалась из измеренных параметров стекловолокна, g – ускорение свободного падения, d – диаметр волокна, измеряемый с помощью микрометра с погрешностью ±10 мкм [38]. Путем варьирования длины стекловолокна, помещенного в нагретую зону, измерялась величина поверхностного натяжения стекол при различных температурах. На рисунке 3.4 приведены результаты измерения поверхностного натяжения длины стекловолокна измерения поверхностного натяжения за измерения поверхностного натяжения в интервале температур 330-365°С.



Рисунок 3.4. Температурная зависимость поверхностного натяжения расплавов стекол, • $- As_2S_3$, • $- As_2S_{1,5}Se_{1,5}$, • $- As_2Se_3$

Значения поверхностного натяжения для всех составов халькогенидных стекол линейно снижаются с увеличением температуры и при этом находятся в пределах, теоретически предсказанных в работе [94] (0,059 – 0,183 Н/м в случае As_2S_3 и 0,050-0,204 Н/м в случае As_2Se_3). Экспериментально полученные значения поверхностного натяжения халькогенидных стекол несколько меньше, чем у описанных в литературе силикатных стекол [44] и сопоставимы с имеющимися данными для теллуритных и фторидных стекол [36, 39].

Температурные коэффициенты $\Delta\gamma/\Delta T$, характеризующие изменение поверхностного натяжения с температурой, составили -0.23×10^{-3} H/(м×K) для стекла As₂Se₃, -0.41×10^{-3} H/(м×K) для стекла As₂S_{1,5}Se_{1,5}, и -0.54×10^{-3} H/(м×K) для стекла As₂S₃, что сопоставимо с температурными коэффициентами поверхностного натяжения стекол других классов [44].

3.2.2. Погрешность измерения поверхностного натяжения методом плавления стекловолокна

В таблице 3.3 приведены результаты серии опытов по измерению поверхностного натяжения стекла As_2S_3 методом плавления стекловолокна при температуре 340°С.

Таблица 3.3. Поверхностное натяжение стекла As₂S₃ при температуре 340°C

№ эксперимента	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
γ, мH/м	140	137	141	134	145	137	140	140	137	145

Отклонение измеренных величин поверхностного натяжения расплава стекла As₂S₃ от среднего значения показано на рисунке 3.5. Среднеквадратичное отклонение среднего арифметического измеряемой величины составило 2 мH/м. Случайная погрешность измерений составила 4 мH/м, что является характерной погрешностью для данного метода измерений [39].



Рисунок 3.5. Отклонение измеряемой величины поверхностного натяжения стекла As₂S₃ от среднего значения

3.3. Работа адгезии халькогенидных расплавов к кварцевому стеклу

Информации о краевом угле смачивания субстрата расплавами зачастую недостаточно для адекватной оценки межфазного взаимодействия. Более корректно характеризует процесс взаимодействия расплавов с твердым субстратом величина работы адгезии.

На рисунке 3.6 приведены температурные зависимости работы адгезии расплавов стеклообразных халькогенидов мышьяка к кварцевому стеклу, рассчитанные по уравнению Дюпре-Юнга

$$W_a = \gamma (1 + \cos \theta).$$

Видно, что работа адгезии возрастает с увеличением температуры, что связано с улучшением смачивания кварцевой подложки халькогенидными расплавами.



Рисунок 3.6. Температурная зависимость работы адгезии халькогенидных расплавов к кварцевому стеклу, ● - As₂S₃, ◆ - As₂Se₃, ▲ - As₂S_{1,5}Se_{1,5}

В таблице 3.4 приведены значения параметров, характеризующие поверхностное взаимодействие халькогенидных расплавов с поверхностью кварцевого стекла.

Таблица 3.4. Параметры, характеризующие поверхностное взаимодействие халькогенидных расплавов с кварцевым стеклом

	As_2S_3 ,				$As_2S_{1,5}Se_2$	1,5	As_2Se_3			
T, °C	θ, °	γ, Н/м	W _a , Дж/м ²	θ, °	γ, Н/м	W _a , Дж/м ²	θ, °	γ, Н/м	W _a , Дж/м ²	
335		0,142		95	0,113	0,095	83	0,094	0,106	
340	113	0,140	0,085	89	0,108	0,103	80	0,091	0,1095	
345	105	0,136	0,1	86	0,107	0,1095	79	0,092	0,112	
350	102	0,134	0,115	85	0,104	0,115	76	0,090	0,1145	
355	99	0,133	0,126	81	0,102	0,119	72	0,0895	0,116	
360	93	0,130	0,135	78	0,099	0,121	69	0,089	0,117	
365	87	0,127	0,143	76	0,098	0,123	66	0,087	0,1175	

Из рисунка 3.7 видно, что адгезионная прочность границы твердых фаз As_2S_3 -SiO₂ и As_2Se_3 -SiO₂ пропорциональна работе адгезии расплавов указанных халькогенидных стекол к кварцевой подложке (рисунок 3.6). Таким образом, уравнению Дюпре-Юнга работа адгезии вычисленная по может быть использована для предварительной оценки прочности формирующегося адгезионного контакта.

В общем случае можно отметить, что уменьшение температуры формования заготовок из халькогенидных стекол может способствовать снижению концентрации частиц SiO₂ в поверхностных слоях. При этом величина работы адгезии стекла As_2S_3 значительно чувствительнее к температурному режиму, по сравнению со стеклом As_2Se_3 .



Рисунок 3.7. Зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз As₂S₃-SiO₂ и As₂Se₃-SiO₂ от работы адгезии расплавов халькогенидных стекол к кварцевому стеклу,

• - As_2S_3 , • - As_2Se_3

ГЛАВА 4. АДГЕЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ В ПРОЦЕССЕ ФОРМОВАНИЯ ЗАГОТОВОК МЕТОДОМ ЛИТЬЯ ИЗ РАСПЛАВА

4.1. Поверхностное загрязнение халькогенидных стекол

Содержание примесей на поверхности сульфидно-мышьяковых стекол после однократного контакта с поверхностью кварцевого стекла было исследовано методом электронной микроскопии. На рисунке 4.1 приведены микрофотографии поверхности стекол системы As-S после контакта с кварцевым стеклом при температуре 360°C и неуправляемого охлаждения до комнатной температуры в экспериментах по определению адгезионной прочности.





в, г) As₃₅S₆₅, σ>11 МПа

Рисунок 4.1. Микрофотографии поверхности стекол системы As-S 1,2,3,4 – поверхностные дефекты 5,6,7 – частицы кварцевого стекла
Видно, что с увеличением содержания серы в составе стекла, увеличивается концентрация и размер поверхностных дефектов. При этом на поверхности стекол As₄₀S₆₀ и As₃₇S₆₃ включений диоксида кремния обнаружено не было. В случае стекла As₃₅S₆₅ на поверхности визуально обнаруживаются включения кварца размером до трех миллиметров, природа частиц подтверждена методом Полученные рентгеноспектрального микроанализа. результаты хорошо согласуются с данными, полученными при исследовании адгезионной прочности границы твердых фаз (рисунок 2.11). Высокая адгезия стекол, обогащенных халькогенами, обуславливает наличие кварцевых частиц на поверхности образца, пониженная образцами халькогенидного a ПО сравнению с стехиометрического состава температура стеклования обеспечивает удержание включений на поверхности при охлаждении.

Рентгенофлоуресцентный анализ поверхности образца стекла $As_{35}S_{65}$ подтвердил присутствие кремнийсодержащих частиц после однократного контакта с кварцевым стеклом (рисунок 4.2). Для сопоставления на этом же графике приведен интегральный сигнал образца чистого кремния.



Рисунок 4.2. РФлА-спектр поверхности образца As₃₅S₆₅ после контакта с кварцевым стеклом

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при среднем размере кремнийсодержащих частиц 35 мкм они могут занимать до 1% площади поверхности образца As₃₅S₆₅, при размере частиц 1 мкм – порядка 30%. Площадь, занимаемая частицами диоксида кремния на поверхности халькогенидного стекла, оценивалась исходя из толщины кремнийсодержащего слоя, способного испускать регистрируемое рентгеновское излучение и интегрального аналитического сигнала с поверхности.

4.2. Объемное загрязнение халькогенидных стекол

Наблюдаемое поверхностное загрязнение халькогенидных стекол В процессе отделения их от кварцевых контейнеров следует учитывать при изготовлении оптических волокон. Световоды, работающие по принципу полного внутреннего отражения, изготавливают вытяжкой расплава из фильеры двойного тигля или из преформ «стержень-трубка». При этом используемые во втором случае заготовки в виде трубок и стержней получают методом литья из расплава в кварцевой аппаратуре. Однако, в некоторых случаях выход цельных заготовок, получаемых данным методом, не превышает 30% [41] даже при введении в технологическую цепочку стадий, направленных на снижение негативного влияния адгезионного взаимодействия [89, 90]. В связи с этим стекло может подвергаться многократному плавлению в кварцевых контейнерах. В результате частицы, удерживаемые на поверхности халькогенидного образца, могут переходить в расплав, ухудшая оптические и механические свойства конечных изделий.

Экспериментальное исследование влияния многократного плавления халькогенидного стекла в кварцевых ампулах на фазовую чистоту проводилось на образцах стекла As₂S₃. Халькогенидное стекло массой 5 г в виде стержней загружалось в ампулы, изготовленные из кварцевых труб производства ООО «ТехноКварц» (г. Гусь-Хрустальный) с внутренним диаметром 10 мм и средней шероховатостью внутренней поверхности R_a=20 нм. Ампулы вакуумировались и

74

отпаивались. Стекло плавилось при температуре 450°С, выдерживалось при этой температуре в течение 30 минут, после чего охлаждалось в режиме выключенной печи в течение двух часов до температуры 250°С, отделялось с помощью воздушной струи и отжигалось при температуре 180°С в течение двух часов. Указанный температурно-временной режим аналогичен используемому при получении халькогенидных заготовок методом литья из расплава [41]. Данный цикл повторялся от одного до пяти раз без извлечения халькогенидного слитка из кварцевого контейнера с целью установления динамики поступления частиц диоксида кремния в халькогенидное стекло. На заключительном этапе стекло плавилось в качающейся муфельной печи при температуре 600°С в течение 3 часов для достижения равномерного распределения примесных частиц в объеме образцов. В качестве контрольных служили образцы стекла, не подвергавшиеся повторному плавлению в кварцевых ампулах.

Полученные образцы халькогенидного стекла извлекались из кварцевых ампул и исследовались на содержание гетерофазных включений методами оптической микроскопии и лазерной ультрамикроскопии (ЛУМ) [95] на длине волны зондирующего излучения 633 нм.

Исследование образцов методом ЛУМ показывает отсутствие в лазерном луче рассеивающих центров, которые можно было бы отнести к примесным включениям субмикронных размеров. Детектируется только изображение лазерного луча, вероятнее всего, обусловленное собственным рассеянием на замороженных флуктуациях плотности в стекле. При этом уровень рассеяния (яркость лазерного луча) одинакова в контрольных и исследуемых образцах, что говорит об отсутствии загрязнения стёкол субмикронными включениями на стадии формования заготовки. В то же время результаты исследования методом оптической микроскопии указывают на существенное загрязнения объёма стекла включениями микронного размера. Типичные размеры И концентрации включений в объёме образцов, а также оценка их массовой доли в предположении, что включения состоят из диоксида кремния, приведены в таблице 4.1.

Во всех образцах, прошедших обработку, обнаружены включения неизометрической формы размерами ~n×(1-10) мкм, в то время как в контрольных образцах включения таких размеров практически отсутствуют (концентрация <1 см⁻³). На рисунках 4.3 и 4.4 показаны микрофотографии и гистограммы счётного и объёмного распределения включений по размерам (эквивалентный диаметр) для образцов, прошедших различное число циклов плавление-отверждение.

Таблица 4.1. Содержание примесных частиц в образцах халькогенидного стекла

№ образца	Количество переплавок	Концентрация включений, см ⁻³	Размеры включений, мкм	Массовая доля дисперсной фазы, % мас.	Вносимые оптические потери, дБ/м
1 (исходное стекло)		<1	4-10	<10 ⁻⁷	<0,01
2	1	8,0×10 ²	4-136	9×10 ⁻⁴	3
3	3	$4,7 \times 10^{3}$	4-92	1,0×10 ⁻³	6
4	5	7,9×10 ³	4-100	1,4×10 ⁻³	9
5	7	2,2×10 ⁴	4-172	1,6×10 ⁻²	48



Рисунок 4.3. Микрофотографии гетерогенных включений в объеме стекла As₂S₃,

- 1 после однократного плавления в кварцевой ампуле (образец №2),
- 2 после семикратного плавления в кварцевой ампуле (образец №5)

Наблюдаемая форма включений в виде хлопьевидных агрегатов и осколков (рисунок 4.3) даёт основания исключить их кристаллическую природу и считать их результатом загрязнения кварцевой аппаратурой при формовании заготовки. Согласно приведенным ранее данным, в условиях обсуждаемого эксперимента (температура формирования контакта 450°C) адгезионная прочность границы твердых фаз As_2S_3 -SiO₂ несколько ниже предела прочности кварцевого стекла (≈ 7 МПа). Однако она может быть достаточной для отрыва выступающих дефектов поверхности аппаратуры и кварцевых чешуек в области микротрещин, образующихся под действием термических и механических напряжений в процессах подготовки кварцевых контейнеров и формования заготовки.



Рисунок 4.4. Счетное (белый) и объемное (серый) распределение гетерогенных включений по размерам в образцах стекла As₂S₃.

Из приведенных данных следует, что с ростом числа циклов обработки содержание гетерофазных включений в объёме образца увеличивается, что свидетельствует о более сильном загрязнении стекла кварцевой аппаратурой. Максимум счётного распределения частиц по размерам приходится на включения размерами ~ n×10 мкм, которые по порядку величины соотносятся с латеральными размерами областей неоднородностей поверхности кварцевого стекла. Наряду с ростом численной концентрации включений значительно увеличивается суммарная объёмная доля дисперсной фазы, прежде всего, из-за появления в образцах сравнительно крупных включений (~ n×100 мкм). Увеличение размеров включений и, соответственно, скорости поступления дисперсной фазы в объем халькогенидного стекла при увеличении числа циклов плавления и отверждения можно связать с деградацией поверхности кварцевой аппаратуры в результате механического воздействия в процессе отверждения и отделения слитка.

ГЛАВА 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Адгезионная прочность, параметры, влияющие на нее

Высокая адгезия ряда стеклообразных халькогенидов к кварцевому стеклу является негативным фактором в процессах получения образцов по расплавной технологии и может приводить к разрушению заготовок и аппаратуры, а так же к поверхностному загрязнению халькогенидных стекол частицами диоксида кремния на стадии отделения халькогенидного слитка от формообразующего контейнера. Особенно сильно это проявляется в случае стекол, обогащенных халькогенами, либо содержащих в своем составе алюминий [87], который применяется в процессах химико-дистилляционной очистки халькогенидных стекол для химического связывания примесного кислорода.

Результаты исследований свидетельствуют 0 TOM, что адгезия стеклообразных халькогенидов к кварцевому стеклу зависит от температурновременных режимов практически всех стадий процесса получения стекол и заготовок. Высокая температура и длительное время плавления халькогенидных контейнерах способствуют увеличению кварцевых стекол В адгезии К конструкционному материалу аппаратуры. При этом снижение температуры ниже определенного предела не целесообразно, поскольку достижения ДЛЯ стеклообразующего расплава однородности последний обладать должен определенными реологическими характеристиками. Уменьшение времени контакта расплава с кварцевым стеклом с целью снижения адгезии может быть реализовано с помощью технологического приема переворачивания ампулы [89]. Недостатком данного метода является то, что он не позволяет получать заготовки сложной формы.

Влияние температуры отрыва на величину адгезии существенно на стадии охлаждения халькогенидного слитка. Отрыв слитка от поверхности ампулы при достаточно высокой температуре (когда величина адгезионной прочности границы твердых фаз близка к максимальной) вследствие термической усадки образца может приводить к указанным выше негативным последствиям. Снизить температуру отделения халькогенидного образца можно с помощью обдувания боковой стенки ампулы воздушной струей. При охлаждении узкой зоны боковой поверхности кварцевого контейнера тонкий кольцевой приповерхностный слой халькогенидного стекла существенно охлаждается по сравнению с внутренним объемом слитка (рисунок 5.1). При этом прочность адгезионного контакта поверхностного охлажденного слоя с кварцевым стеклом заметно понижается. Так же уменьшается радиальное усилие отрыва поверхностных дефектов кварцевого стекла из-за меньшей усадки халькогенидного слитка, поскольку в момент отделения температура внутренних слоев стекла выше, чем наружных.





Т₁ – температура воздушной струи (воды при закалке), Т₂ – температура внешней поверхности кварцевого контейнера, Т₃ – температура внутренней поверхности кварцевого контейнера, Т₄ – температура внутреннего слоя халькогенидного стекла

Альтернативой отделению халькогенидного слитка воздушной струей может служить кратковременная закалка образца в воду, в результате которой так же происходит охлаждение приповерхностного слоя стекла. Данные технологические приемы позволяют получать цельные халькогенидные заготовки в виде стержней, а так же более сложной формы (трубки, линзы). Необходим

дальнейший количественный анализ процесса отделения халькогенидного слитка от поверхности кварцевого контейнера.

Отдельно можно выделить технологию графитизации кварцевых ампул [87, 96]. Данный технологический прием позволяет избежать химического взаимодействия макрокомпонентов халькогенидного стекла и примесей с кварцевым стеклом при высоких температурах синтеза, а так же способствует более легкому отделению халькогенидного слитка от формообразующего контейнера. Однако графит является более хрупким материалом по сравнению с кварцевым стеклом, в результате чего может наблюдаться существенное загрязнение поверхностных слоев халькогенидной заготовки частицами углерода. Кроме того, графитовое покрытие не прозрачно, что делает невозможным визуальный контроль целостности заготовки после стадий отверждения и отжига. Возможным решением данной проблемы может стать использование кварцевых ампул с нанесенным алмазоподобным покрытием [97, 98]. Химическая инертность и высокая прочность такого покрытия может способствовать получению халькогенидных образцов с содержанием гетерогенных включений, определяемым их концентрацией в исходных веществах.

Сильная зависимость адгезии от морфологии поверхности кварцевого стекла диктует требования К качеству используемой аппаратуры. Высокотемпературная обработка кварцевых ампул, применяемая в процессе подготовки контейнеров для синтеза халькогенидных стекол, снижает содержание растворенных примесей в получаемых образцах, но в то же время способна увеличить вероятность поступления гетерофазных включений из-за формирования микротрещин на внутренней поверхности аппаратуры.

5.2. Поверхностное натяжение, смачивание и работа адгезии стеклообразных халькогенидов мышьяка к кварцевому стеклу

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для исследованных стеклообразных халькогенидов мышьяка температурное изменение величины

81

работы адгезии в большей степени определяется изменением краевых углов поверхности кварцевого стекла халькогенидными расплавами. смачивания Информация о краевых углах смачивания и работе адгезии халькогенидных расплавов к кварцевому стеклу позволяет сопоставить между собой величину их поверхностного взаимодействия с конструкционным материалом аппаратуры. В то же время следует отметить, что величина работы адгезии расплавов не позволяет напрямую оценить прочность адгезионного контакта границы твердых фаз, которая представляет наибольший интерес для технологии получения образцов. Линейная зависимость халькогенидных стекол И адгезионной прочности границы твердых фаз от величины работы адгезии расплава для стеклообразных халькогенидов мышьяка стехиометрического состава (рисунок 3.7) может нарушаться в случае стекол, состав которых отличается от стехиометрического. Причиной этого является сильное различие механических свойств (микротвердость, модуль упругости, ЛКТР) стекол с различным содержанием халькогенов (таблица 5.1).

Таблица 5.1. Влияние макросостава стекол систем As-S и As-Se на механические свойства [94, 99, 100]

Стекло	р, г/см ³	Е*, ГПа	Н**, ГПа	ЛКТР, °С⁻¹
As ₁₀ S ₉₀	2,32	5,5	0,10	63×10 ⁻⁶
As ₂₀ S ₈₀	2,54	9,6	0,50	49×10 ⁻⁶
As ₃₀ S ₇₀	2,83	11,0	0,95	31×10 ⁻⁶
As ₄₀ S ₆₀	3,20	16,2	1,1	24×10 ⁻⁶
As ₁₀ Se ₉₀	4,40	11,0	0,65	37×10 ⁻⁶
As ₂₀ Se ₈₀	4,44		0,87	31×10 ⁻⁶
As ₃₀ Se ₇₀	4,54	15,0	1,15	26×10 ⁻⁶
As40Se60	4,55	17,1	1,50	21×10 ⁻⁶
As ₅₀ Se ₅₀	4,52	13,0	0,97	25×10 ⁻⁶

*- модуль упругости

**-микротвердость

5.2.1. Влияние поверхностного натяжения халькогенидных стекол на процесс изготовления капилляров и микроструктурированных световодов

Поверхностное натяжение стекол является отдельным важным технологическим параметром вне контекста адгезионного взаимодействия. От величины поверхностного натяжения зависят температурно-временные условия проведения таких технологических процессов как осветление и гомогенизация стеклообразующих расплавов, огненная полировка, сваривание различных по составу стекол. Поверхностное натяжение является критическим параметром, от которого зависит выбор температурно-временных условий и избыточного внутреннего давления инертного газа при вытяжке стеклянных капилляров и микроструктурированных световодов.





а) – схема вытяжки, 1 – баллон с инертным газом, 2 – система подачи газа в микрокапилляры оболочки, 3 – преформа микроструктурированного световодов, 4 – печь, 5 – наматывающее устройство.

б,в) – фотографии преформ микроструктурированных световодов

Экспериментально полученные значения поверхностного натяжения стекол As_2S_3 , $As_2S_{1,5}Se_{1,5}$ и As_2Se_3 позволяют объяснить закономерности, наблюдающиеся в процессах вытяжки капилляров и микроструктурированных световодов из халькогенидных стекол [40, 41], а именно схлопывание капилляров в процессе вытяжки под действием сил поверхностного натяжения при недостаточном внутреннем давлении инертного газа [42, 43].

На рисунке 5.3 приведены поперечные сечения микроструктурированных световодов из стекла As₂S₃, полученные при различных значениях температуры вытяжки и избыточного давления инертного газа в капиллярах [41].



Рисунок 5.3. Поперечные сечения микроструктурированных световодов из стекла As₂S₃. Температура: *a*, *б*, *в* – 330-340°С, *г* - 320°С, *д* - 310°С. Избыточное давление аргона в капиллярах: *a* – 0 Па, *б* – 100 Па, *в* – 600 Па, *г* – 1000 Па, *д* - 4000 Па.

Видно, что в световодах *а*, *б* и *в* велика доля капилляров, схлопнувшихся под действием силы поверхностного натяжения. Наиболее близкой к оптимальной (сохранившей дизайн исходной преформы) является структура световода *д*.

При изменении геометрических параметров стеклянных капилляров под действием внутреннего давления в идеализированном случае имеет место одномерное радиальное течение. Процесс раздутия (схлопывания) может быть описан уравнением (5.1)

$$\varphi = \frac{\gamma(r_1 P_{amM})^{-1}(1 + (1 + \varepsilon)^{-0.5})}{P_{\kappa an}/P_{amM}}, (5.1)$$

где φ – соотношение скоростей схлопывания и раздутия капилляра, $P_{\kappa an}$ – давление газа в стеклянном капилляре, P_{amm} – атмосферное давление, γ – поверхностное натяжение, r_1 – внутренний радиус капилляра, r_2 – внешний радиус капилляра, $\varepsilon = (r_2/r_1)^2 - 1$ [43].

В зависимости от величины *φ* возможно как раздутие капилляра, так и его частичное схлопывание.

При $\varphi = 0$ наблюдается так называемое «чистое» раздутие. Капилляр монотонно раздувается.

При $0 \le \varphi < 1$ наблюдается частичное схлопывание (схлопываются все участки капилляра, за исключением наиболее нагретого). Диаметр наиболее нагретого участка стремится к максимальному значению.

При φ =1 капилляр не изменяет своих геометрических параметров, внутреннее давление и сила поверхностного натяжения уравновешивают друг друга.

При φ >1 наблюдается схлопывание капилляра уже в начале процесса. При этом скорость коллапса определяется значением динамической вязкости расплава стекла [43].

В таблице 5.2 приведены рассчитанные по указанному уравнению (5.1) значения избыточного внутреннего давления для капилляров с различными значениями внешнего и внутреннего диаметров при используемых температурах вытяжки.

Таблица 5.2. Условия стабильности геометрических параметров капилляров из стекла As₂S₃ в процессе вытяжки микроструктурированного световода

r ₂ , мкм	r_{1}/r_{2}	<i>Р_{изб},</i> Па
100	0.8	6975
100	0.85	6747
	0.9	6544
	0.8	5580
125	0.85	5398
	0.9	5236
150	0.8	4650
150	0.85	4498
	0.9	4363

T = 310°C, γ = 0.155 H/m, μ =31622 Па×c

T = 320°C, γ = 0.150 H/M, μ =15849 Πa×c

г ₂ , мкм	r_{1}/r_{2}	<i>Р_{изб},</i> Па
100	0.8	6750
100	0.85	6529
	0.9	6333
105	0.8	5400
125	0.85	5224
	0.9	5067
150	0.8	4500
150	0.85	4354
	0.9	4222

 $T = 330^{\circ}C, \gamma = 0.145 \text{ H/м}, \mu = 7943 \Pi a \times c$

r ₂ , мкм	r_{1}/r_{2}	<i>Р_{изб},</i> Па
100	0.8	6525
100	0.85	6312
	0.9	6122
105	0.8	5220
125	0.85	5050
	0.9	4898
1.50	0.8	4350
150	0.85	4207
	0.9	4081

Приведенные в таблице 5.2 значения относятся к случаю неподвижно закрепленного в печи капилляра. Они справедливы при допущении, что скорость изменения геометрических параметров капилляра много больше скорости прохождения капилляра через нагретую зону.

Согласно математической модели, приведенной в работе [42] изменение внутренней капиллярной структуры фотонно-кристалических световодов в процессе вытяжки для стационарного режима может быть охарактеризовано с помощью выражения (5.2)

$$C = \frac{\gamma L}{\mu U_f \ln(\frac{U_d}{U_f})} \left[\frac{r_{10} + r_{20}}{r_{10} r_{20}} \right] , \quad (5.2)$$

где C – параметр, характеризующий схлопывание капилляров, γ – поверхностное натяжение, L – длина зоны вытяжки, μ – динамическая вязкость стекла, U_f – скорость подачи заготовки в нагреваемую зону, U_d – скорость вытяжки, r_{10} – начальный внутренний диаметр капилляров, r_{20} – начальный внешний диаметр капилляров. При C=1 наблюдается полное схлопывание капилляров, при C=0 структура полученного волокна полностью повторяет структуру исходной преформы. Полное схлопывание капилляра в процессе вытяжки при этом будет наблюдаться в условиях, определяемых соотношением (5.3)

$$\mu r_{10}(r_{20}-r_{10})U_f \ln(U_d/U_f) < \gamma L r_{20} . (5.3)$$

Таким образом, в установившемся режиме структура волокна определяется соотношением γ/μ , которое на порядок возрастает при увеличении температуры вытяжки с 310°C до 340°C.

В связи с выше изложенным, в случае сульфидно-мышьякового стекла оптимальными условиями вытяжки микроструктурированных световодов с внутренней структурой из капилляров диаметром 100-150 мкм и соотношением внешнего и внутреннего радиусов 0,8-0,9, являются температура порядка 310-320°C и избыточное внутреннее давление инертного газа 4000-7000 Па, что согласуется с экспериментальными данными [41].

5.3. Механизмы формирования гетерогенных включений

Загрязнение гетерофазными расплавов халькогенидных стекол включениями на стадиях синтеза и дистилляционной очистки отмечалось в работах [4, 5]. Наблюдалось увеличение содержания субмикронных включений в объеме получаемых образцов с повышением температуры синтеза стеклообразных халькогенидов В температурном интервале 700-950°C. Рассматривались два механизма поступления примесных частиц в халькогенидное обусловлен стекло. Первый механизм химическим взаимодействием макрокомпонентов стекла и некоторых примесей (CS_2 , TeO_2) с кварцевым стеклом при высокой температуре синтеза.

$$TeO_2 + SiO_2 \rightarrow TeSiO_3$$

 $CS_2 + SiO_2 \rightarrow SiS_2 + CO_2 (T > 800 °C)$

При этом на внутренней поверхности аппаратуры образуются тонкие слои новых твердых компонентов, которые способны механически отделяться от кварцевого стекла и загрязнять расплав [4, 5, 101-104]. Кроме того, растворимые продукты реакций могут образовывать гетерофазные включения, если их концентрация превысит предел растворимости при охлаждении расплава.

Загрязнение халькогенидных стёкол материалом кварцевой аппаратуры на стадии формования заготовок методом литья из расплава ранее не обсуждалось, возможно, из-за более низких температур обработки (400-600°C) по сравнению с He смотря наблюдается температурами синтеза. на это, поступление гетерофазных включений в образцы стекла в результате механического отрыва частиц кварцевого контейнера при отверждении халькогенидного слитка на стадиях охлаждения и последующего отжига. Причиной этого является высокая адгезия стеклообразных халькогенидов мышьяка к кварцевому стеклу и порядок) коэффициентов значительное (на различие ИХ термического расширения.

Возможны два механизма формирования примесных гетерогенных частиц. Первый механизм заключается в отрыве выступающих дефектов поверхности

кварцевого стекла в результате радиальной (рисунок 5.4 а) и продольной (рисунок. 5.4 б) усадки халькогенидного слитка в процессе его охлаждения от температуры стеклования. Данный механизм может проявляться при изначально высокой шероховатости поверхности используемой кварцевой аппаратуры.



Рисунок 5.4. Отрыв выступающих дефектов поверхности кварцевого стекла в результате радиальной (а) и продольной (б) усадки халькогенидного слитка

При этом при радиальной усадке усилие на отрыв выступающих дефектов поверхности должно быть соизмеримо или выше прочности поверхностных микровыступов на разрыв. При продольной усадке возникающие сдвиговые напряжения должны превышать их прочность на изгиб.

В процессах получения высокочистых халькогенидных стекол и заготовок из них используемая кварцевая аппаратура подвергается прокаливанию при высоких температурах и травлению в различных химических реактивах с целью удаления сорбированных на поверхности примесей. Данные технологические операции могут приводить к изменению свойств поверхности кварцевых ампул.

Кварцевое стекло является достаточно химически стойким материалом, устойчивым к действию большинства кислот. Основными веществами, активно взаимодействующими с кварцевым стеклом, являются плавиковая кислота и фторид аммония. Так же при повышенных температурах и давлении в качестве травящего агента может выступать раствор щелочи. Химического травление может отрицательно повлиять на структуру стекла и его свойства, поскольку за счет высокой скорости и активности процесса происходит глубокое разрушение материала. При этом проявляется ячеистая структура кварцевого стекла, размеры глобул на поверхности кварца в зависимости от условий травления могут достигать 50-100 мкм [105, 106].

В то же время при изначально высокой шероховатости стекла химическое травление способно улучшить морфологию поверхности за счет преимущественного взаимодействия с поверхностными дефектами. При этом в качестве полирующего травителя может использоваться как раствор плавиковой кислоты, так и травящие смеси на ее основе [107-109].

Морфология внутренней поверхности кварцевых ампул, используемых в лабораторной практике при получении высокочистых халькогенидных стекол и заготовок, была исследована методом атомно-силовой микроскопии. Результаты в виде профилограмм приведены на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5. Профилограммы поверхности кварцевых ампул, используемых в процессе синтеза и формования халькогенидных стекол: (а) кварцевые трубы производства ООО «ТехноКварц» (г. Гусь-Хрустальный), (б) кварцевые трубы производства фирмы «Heraeus Quarzglas»

Измеренная средняя шероховатость R_a внутренней поверхности ампул составляла от 5 нм (рисунок 5.5 б) до 20 нм (рисунок 5.5 а) в зависимости от

фирмы-производителя. Видно, что поверхность используемых в лабораторной практике ампул содержит выступающие дефекты, при этом шероховатость поверхности отечественных изделий несколько выше, чем у фирмы «Heraeus Quarzglas». В то же время, следует отметить, что полученные значения параметра шероховатости поверхности не являются высокими и значительное улучшение морфологии поверхности в процессе химического травления маловероятно. На рисунке 5.6 приведена профилограмма поверхности кварцевой ампулы производства фирмы «Heraeus Quarzglas» после травления в плавиковой кислоте с добавлением NH₄F в ультразвуковой ванне в течение 20 минут.



Рисунок 5.6. Профилограмма поверхности кварцевой ампулы фирмы «Heraeus Quarzglas» после химического травления

Видно, что поверхность кварца после химической обработки содержит меньше острых выступов за счет преимущественного взаимодействия травящего агента с участками с нарушенной морфологией. В то же время за счет общей деградации поверхности средняя шероховатость R_a поверхности кварцевого стекла увеличилась и составила 11,3 нм.

Второй механизм загрязнения халькогенидных стекол частицами кварцевого стекла заключается в отслаивании частиц конструкционного материала аппаратуры из-за наличия поверхностных трещин (рисунок 5.7). В работах [110, 111] авторами показано, что длительное (более 5 часов) прокаливание изделий из кварцевого стекла при температурах 800-950°С может

приводить к образованию поверхностных трещин глубиной до 500 мкм. В результате этого формируется граничный слой с худшими, по сравнению с бездефектным стеклом, механическими характеристиками. Если объемные образцы кварцевого стекла с малодефектной поверхностью обладают прочностью на разрыв порядка 100 МПа, то частицы кварца в областях поверхностных дефектов могут отрываться при значительно меньшем усилии. Кроме того, под действием термических и механических напряжений, возникающих при формовании халькогенидных заготовок, может происходить рост трещин, приводящий к деградации поверхности аппаратуры либо ее разрушению. Таким образом, данный механизм образования включений диоксида кремния в халькогенидных стеклах зависит не только от исходного качества поверхности аппаратуры, но и от термической предыстории кварцевого стекла.



Рисунок 5.7. Отрыв частиц кварцевого стекла в области поверхностных трещин

Косвенным подтверждением справедливости предположения 0 формировании гетерогенных включений за счет поверхностных трещин может служить известный из практики работы с халькогенидными стеклами факт обнаружения кварцевых чешуек размерами до нескольких миллиметров на Ha 5.8 поверхности халькогенидных слитков. рисунке приведены микрофотографии поверхности кварцевого стекла после прокаливания при

температуре 800-950°С. Частота сетки трещин на поверхности кварцевого стекла согласуется со средними размерами примесных частиц, обнаруживаемых в объеме халькогенидного слитка после многократного плавления в кварцевых ампулах.



Рисунок 5.8. Поверхность кварцевого стекла после прокаливания при температуре 920°С [110] (а) и 825°С [111] (б)

При этом два механизма формирования включений могут присутствовать одновременно, дополняя друг друга. Имеющиеся на поверхности кварцевого стекла дефекты могут выступать центрами концентрации термических и механических напряжений, провоцируя образование и рост микротрещин, которые, в свою очередь, облегчают отделение и перенос на поверхность халькогенидного слитка частиц диоксида кремния.

5.4. Влияние гетерофазных включений на свойства халькогенидных световодов

5.4.1. Влияние гетерофазных включений на оптические свойства световодов

Присутствие включений диоксида кремния в халькогенидных стеклах приводит к дополнительным оптическим потерям за счет рассеяния и поглощения излучения. В отличие от процесса синтеза халькогенидных стёкол, который проводится при сравнительно высоких температурах (700-900°С) и

сопровождается загрязнением в основном субмикронными включениями, на низкотемпературной стадии формования заготовок (350-600°С) наблюдается поступление в объем стекла примесных частиц микронного размера. Для стёкол ИК-материалов загрязнение крайне халькогенидных как такое нежелательно, прежде всего, из-за спектрального характера вносимых потерь: включения размерами больше 1-2 мкм в халькогенидных стёклах дают «серые» потери, не зависящие от длины волны практически во всем диапазоне прозрачности стёкол [112]. На длинах волн больше 4 мкм (область существенной непрозрачности диоксида кремния) наряду с рассеянием становится значимым вклад в общие оптические потери поглощения излучения частицами, хотя в случае включений микронного размера доминирующими остаются потери на рассеяние. Сложная форма включений в исследованных образцах не позволяет провести точный расчёт вносимых ими оптических потерь. Тем не менее, представление об уровне потерь может дать оценка экстинкции на сферических включениях эквивалентного диаметра:

$$\gamma_p(\lambda) = \frac{\pi}{4} N \int_{d1}^{d2} Q_{sca}(d,\lambda) d^2 f(d) dd \quad , (5.4)$$

где Q_{sca} - фактор эффективности экстинкции, который для микрометровых включений диоксида кремния в халькогенидных стёклах близок к 2; f(d) - функция счётного распределения включений по размерам d, нормированная на единицу; N - численная концентрация включений. Из таблицы 4.1 видно, что оптические потери, обусловленные экстинкцией на включениях, могут составлять n(1-10) дБ/м в интервале длин волн 1-10 мкм.

Следует отметить, что в стеклах, склонных к кристаллизации (например, As₄₀Se₆₀, As₄₀Se₃₀Te₃₀), поступающие с поверхности кварцевой аппаратуры частицы могут выступать в роли центров роста кристаллов, таким образом еще больше увеличивая уровень оптических потерь.

5.4.2. Влияние гетрофазных включений на лазерную прочность световодов

Гетерофазные включения могут значительно уменьшать лазерную прочность материалов. Согласно данным работ [113, 114] возникновение лазерного пробоя в халькогенидных стеклах не связано с селективным поглощением материала и коррелирует с концентрацией примесных гетерогенных частиц. Кроме того, при испытании образцов наблюдался эффект накопления.

Таблица 5.3. Оптические параметры образцов стекла As₂S₃ [113]

№ образца	Коэффициент поглощения на λ=2,94 (см ⁻¹)	Концентрация субмикронных включений	Порог разрушения (Дж/м ³)
1	2,2×10 ⁻²	$2,1 \times 10^{6}$	80-90
2	2,2×10 ⁻²	$1,4 \times 10^{6}$	140
3	3,7×10 ⁻²	6,6×10 ⁵	500
4	1,3×10 ⁻¹	<104	1000-2000

Высокие пороги разрушения крайне важны в случае использования изделий из халькогенидных стекол для передачи излучения высокой мощности. Наличие примесных частиц микронного размера может привести к выходу устройства из строя уже на начальном этапе эксплуатации.

5.4.3. Влияние гетерофазных включений на механическую прочность световодов

Известно, что основным параметром, определяющим прочность стеклянных оптических волокон, является наличие дефектов на их поверхности. При этом дефекты различной природы (микротрещины, вплавленные частицы) приводят к близким по величине значениям разрушающих напряжений [115].

Механическую прочность световодов, содержащих поверхностные дефекты, можно оценить из соотношения (5.5)

$$\sigma = \frac{K}{Y\sqrt{d}} , (5.5)$$

где σ – разрушающее напряжение, К – коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость), d – размер дефекта, Y – геометрический параметр, близкий к единице (для полуэллиптического дефекта составляет \approx 1,24) [117]. Согласно данным работы [116], коэффициент интенсивности напряжений для стекла As₂S₃ принимался равным 0,2 МПа×м^{0,5}.

На рисунке 5.9 приведены расчетные значения прочности волоконных световодов из стекла As_2S_3 в зависимости от размеров поверхностных дефектов (включая примесные гетерогенные частицы), рассчитанные из уравнения (5.5).



Рисунок 5.9. Зависимость прочности световодов As_2S_3 от размеров поверхностных дефектов

Полученные значения прочности халькогенидных световодов, содержащих включения субмикронных размеров, близки к определенным экспериментально [90].

выводы

1. Исследована адгезия халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se и As₂Se_{1,5}Te_{1,5} к кварцевому стеклу. Установлено, что адгезионная прочность зависит от температуры формирования и разрушения адгезионного контакта, продолжительности его формирования, макросостава халькогенидного стекла и шероховатости поверхности кварцевого стекла.

2. Впервые методом нормального отрыва измерена адгезионная прочность границы твердых фаз «халькогенидное стекло-кварцевое стекло» при температуре контакта 330-400°С, температуре разрыва 120-200°С при шероховатости поверхности кварцевого стекла 2,5, 170 и 470 нм. Максимальные значения адгезионной прочности при температуре формирования контакта 400°С составили 4,25, 3,2, 2,3 и 1,2 МПа для стекол As_2S_3 , $As_2S_{1,5}Se_{1,5}$, As_2Se_3 и $As_2Se_{1,5}Te_{1,5}$ соответственно.

3. Разрушение адгезионного контакта происходит по границе раздела фаз и локально (на отдельных участках) – по объему контактирующих сред. При этом в халькогенидном стекле наблюдаются частицы диоксида кремния, отрываемые с поверхности кварцевого стекла. В условиях, когда адгезионная прочность превышает предел прочности кварцевого стекла, на поверхности халькогенидного слитка могут обнаруживаться включения размером до нескольких миллиметров. Это свидетельствует о проявлении специфичного загрязняющего действия материала аппаратуры в расплавной технологии получения халькогенидного стекла. Протекание данного процесса возможно на заключительной стадии при отделении халькогенидного слитка от стенок кварцевого контейнера. Повторение цикла «отверждение расплава – отделение халькогенидного слитка – плавление» приводит к увеличению числа частиц диоксида кремния размером до п*10² мкм в объеме халькогенидного стекла.

4. Методом сидячей капли исследована температурная зависимость краевых углов смачивания поверхности кварцевого стекла расплавами стекол As₂S₃, $As_2S_{1,5}Se_{1,5}$ и As_2Se_3 . Установлено, что краевые углы смачивания линейно уменьшаются с ростом температуры в интервале 330-370°С.

5. Методом плавления стекловолокна измерено поверхностное натяжение стекол As₂S₃, As₂S_{1.5}Se_{1.5} и As₂Se₃ в интервале температур 330-365°С. Температурные коэффициенты $\Delta \gamma / \Delta T$, составили -0,54×10⁻³ H/(м×K), -0,42×10⁻³ H/(м×K) и -0,23×10⁻³ H/(м×К) для стекол As_2S_3 , $As_2S_{1,5}Se_{1,5}$ и As_2Se_3 соответственно. Эти рабочие данные позволяют оптимизировать параметры изготовления микроструктурированных волоконных световодов вытяжкой преформ ИЗ «опорная трубка-капиллярная структура».

6. С использованием уравнения Дюпре-Юнга рассчитана работа адгезии расплавов стекол As_2S_3 , $As_2S_{1,5}Se_{1,5}$ и As_2Se_3 к поверхности кварцевого стекла. Установлено, что работа адгезии халькогенидных расплавов к кварцевому стеклу возрастает с увеличением температуры. Для расплавов исследованных халькогенидных стекол стехиометрического состава наблюдается линейная корреляция работы адгезии с адгезионной прочностью границы твердых фаз.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Ширяеву В. С. и академику Чурбанову М. Ф. за всестороннюю помощь в работе над диссертацией. Автор благодарен сотрудникам ИХВВ РАН им. Г.Г. Девятых: д.х.н. Снопатину Г.Е. за предоставленные образцы халькогенидных стекол; д.х.н. Кетковой Л. А. за исследование халькогенидных образцов методами оптической микроскопии и лазерной ультрамикроскопии; к.х.н. Сучкову А. И. за исследование поверхности образцов халькогенидных стекол методом электронной микроскопии. Автор признателен сотрудникам ННГУ им. Н.И. Лобачевского к.т.н. Д.А. Казакову и к.т.н. А.Н. Горохову за помощь в исследовании адгезии обогащенных халькогенами стекол к кварцевому стеклу; А.В. Круглову за исследование морфологии поверхности кварцевого стекла методом АСМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Standler, R.R. Infrared Fiber Optics Technique / R.R. Standler, R.E. Henderson // Infrared Phys. – 1963. – Vol. 3. – P. 223–227.

2. Kapany, N.S. Simms, R.S. Recent Developments in Infrared Fiber Optics / N.S. Kapany, R.S. Simms // Infrared Phys. – 1965. – Vol. 5. – P. 69-80.

Snopatin, G.E. High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics / G.E. Snopatin,
 V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, M.F. Churbanov // Inorganic
 Materials. – 2009. – Vol. 45. – № 13. – P. 1439–1460.

 Churbanov, M.F. Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics / M.F. Churbanov, G.E. Snopatin , V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko , E.M. Dianov. // J. Non-Cryst. Solids. – 2011. – Vol. 357. – P. 2352-2357.

5. Shiryaev, V.S. Heterophase inclusions and dissolved impurities in $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ glasses / V.S. Shiryaev, L.A. Ketkova, M.F. Churbanov, A.M. Potapov, J. Troles, P. Houizot, J.-L. Adam, A.A. Sibirkin // J. Non-Cryst. Solids. – 2009. – Vol. 355. – P. 2640-2646.

6. Aio, L.G. Refractive index of chalcogenide glasses over a wide range of compositions / L.G. Aio, A.M. Efimov, V.F. Kokorina // J. Non-Cryst. Solids. – 1978. – Vol. 27. – P. 299-307.

7. Patent US 3901996. Process for Preparing a Chalcogenide Glass Having Silicon Containing Layer and Product / Y. Hasegawa, H. Tagai. National Institute for Researches in Inorganic Materials, Ibaraki. Japan., 26.10.1975.

8. Богданова, Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов / Ю.Г. Богданова – Москва, 2010. – 68 с.

9. Кинлок, Э. Адгезия и адгезивы / Э. Кинлок. – Москва:Мир, 1991. – 484 с.

10. Н. Волков. Влияние механической подготовки поверхностей на адгезию порошковых лакокрасочных материалов. 17-ая конференция молодых ученых «Наука-будущее Литвы» 8-е мая 2014, Вильнюс. – С. 54-57.

11. Мухина, Т.С. Влияние параметров вакуумно-дуговых установок на свойства тонких пленок. / Т.С. Мухина, С.Г. Петрова // Сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии». – С. 330-332.

12. Tabor, D. The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces / D.
Tabor, R.H.S. Winterton // Proc. R. Soc. – 1969. – Vol. 312. – P. 435-440.

13. Виноградов, А.Н. Проблемы оптического контакта при соединении элементов гелий-неоновых лазеров / А.Н. Виноградов, Н.Р. Запотылько, А.А Катков, Е.В. Матвеев // Оптический журнал. –2014. – Т. 81. – № 4. – С. 61-67.

Johnson, K.L. Surface energy and the contact of elastic solids / K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts // Proc. R. Soc. London. – 1971. – Vol. 324. – P. 301–313.

15. Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С.С. Воюцкий. –М.: Стройиздат, 1986. – 244 с.

16. Воюцкий, С.С. Адгезия полимеров к силикатному стеклу / С.С. Воюцкий, В.Е. Гуль, Чжан Инь-си, В.Л. Вакула // Высокомолекулярные соединения. – Т. 4. – №
2. – С.285-293.

17. Дерягин, Б.В. Адгезия. Исследования в области прилипания и клеящего действия / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова. – Москва: Изд. Академии Наук СССР, 1949. – 245 с.

18. Skinner, S.M. Electrical Phenomena in Adhesion. I. Electron Atmospheres in Dielectrics / S.M. Skinner, R.L. Savage, J.E. Rutzler // J. of Appl. Phys. – 1953. – Vol. $24. - N_{2} 4. - P. 438-450.$

19. H. Graf von Harrach. Charge effects in thin film adhesion / H. Graf von Harrach, B.
N. Chapman // Thin Solid Films. – 1972. – Vol. 13. – P.157-161.

20. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм,
Ю.В. Горюнов. –М. «Химия», 1972. – 232 с.

21. Хамидуллин, Р.Ф. Изучение явления смачивания в нефтяных дисперсных системах при промысловой подготовке / Р.Ф. Хамидуллин, Р.Х. Мингазов, И.К. Киямов, Ф.Ф. Хамидуллина, Р.М. Фатхутдинова, Э.Х. Харлампиди // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №22. – С. 287.

22. Верховлюк, А.М. Межфазное взаимодействие в системе огнеупор—расплав Al₈₆Ni₆Y₈ / А.М. Верховлюк, А.А. Беспалый, В.С. Шумихин, П.А. Верховлюк // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнологіїv. – 2008. – Т. 6. – № 1. – С. 251-256.

23. Богданова, С.А. Растекание эпоксидной смолы и полиэфира на поверхности субстратов с различной полярностью / С.А. Богданова, М.В. Слобожанинова, С.А. Вашурин, Р.Я. Дебердеев, В.П. Барабанов // Структура и динамика молекулярных систем. – Яльчик-2002. – С. 60-63.

24. Njobuenwu, D.O. Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate Leonardo Electronic / D.O. Njobuenwu, E.O. Oboho, R. H. Gumus // Journal of Practices and Technologies. – 2007. – Vol.10. – P. 29-38.

25. Найдич, Ю.В. Влияние гравитации на смачивание и капиллярные явления в контактных системах «жидкость-твердое тело» / Ю.В. Найдич, И.И. Габ, Т.В. Стецюк, Б.Д. Костюк // Космічна наука і технологія. – 2013. – Т. 19. – № 5. – С. 50–55.

26. Верховлюк, А.М. Смачивание огнеупоров расплавами системы Cu–Zn–Mn / А.М. Верховлюк, Ю.М. Левченко, Д.С. Каниболоцкий // Международные конференции: Литье: Металлургия. - Запорожская торгово-промышленная палата. – 2014. – С. 35-36.

27. Вахрин, В.В. Исследование смачивания контейнеров из кварца расплавом германия / В.В. Вахрин, К.А. Арыков, Н.О. Молотковская // Молодёжь и наука: Сборник материалов VII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, посвященной 50-летию первого полета человека в космос. – 2011. – С. 137-138.

28. Брагина, Л.Л. Композиционные покрытия для защиты деталей теплообменников мусоросжигательных установок / Л.Л. Брагина, О.И. Ровенский, Г.К. Воронов, А.М. Губаренко, В.В. Боровая // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ». – 2014. – № 16. – С. 155–164.

29. Seung-Bo, S. Wetting and surface tension of bismate glass melt / S. Seung-Bo, K. Dong-Sun, H. Seongjin, K. Hyungsun // Thermochimica Acta. – 2009. – Vol. 496. – P. 93–96.

30. Татаринцева, О.С. Влияние оксидов железа на вязкость и смачивающую способность силикатных расплавов / О.С. Татаринцева, Н.Н. Ходакова, Д.Е. Зимин, Т.К. Углова, В.Ф. Павлов // Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. 144-149.

31. Selman, G.L. The wetting of platinum and its alloys by glass II-Rhodium-platinum alloys and the influence of gold / G.L. Selman, M.R. Spender, A.S. Darling, A.M. Mech // Platinum Metals Rev. – 1965. – Vol. 9. – P. 130-135.

32. Chen, C.-L. Wetting, densification and phase transformation of $La_2O_3/Al_2O_3/B_2O_3$ -based glass-ceramics / C.-L. Chen, W.-C. J. Wei, A. Roosen // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Vol. 26. – P. 59–65.

33. Yurkov, A.L. The nature of wetting of silicon carbide with the melts of aluminoborosilicate glasses / A.L. Yurkov, B.I. Polyak, E.V. Shurigina, T.V. Murahver // Journal of materials science letters. – 1992. – Vol. 11. – P. 1107-1108.

34. Bradley, C.A. Measurement of surface tension of viscous liquids / C.A. Bradley // In 40th Annual Meeting, American Ceramic Society. – 1938. – P. 339–344.

35. Shartsis, L. Surface tensions of some optical glasses / L. Shartsis, A. Smock // Journal of The American Ceramic Society. – 1947. – Vol. 30. – P. 130–136.

36. Bansal, N.P. Surface Tension of ZrF₄-BaF₂-LaF₃ Glass / N.P. Bansal, R.H. Doremus // Communications of the American Ceramic Society. – 1984. – P. 197.

37. Евдокимова, С.В., Курганова, А.Е., Лобанов, А.С., Овчинников, Д.К., Снопатин, Г.Е. Получение и исследование свойств особо чистых стекол системы As-S-I // Тез. докл. XIV конференции и VI Школы молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», Н. Новгород, 2011. – С. 38-39.

38. Parikh, N.M. Effect of Atmosphere on Surface Tension of Glass / N.M. Parikh // Journal of The American Ceramic Society. – 1958. – Vol. 41. – P. 18-22.

39. Boyd, K. Surface tension and viscosity measurement of optical glasses using a scanning CO₂ laser / K. Boyd, H. Ebendorff-Heidepriem, T. Monro, J. Munch // Optical Materials Express. – 2012. – Vol. 2. – P. 1101-1110.

40. Mazhorova, A. Thin chalcogenide capillaries as efficient waveguides from mid-IR to THz / A. Mazhorova, A. Markov, B. Ung, M. Rozé, S. Gorgutsa, M. Skorobogatiy // J. Opt. Soc. Am. B. – 2012. – Vol. 29. – P. 2116-2123.

41. Shiryaev, V.S. Development of technique for preparation of As_2S_3 glass preforms for hollow core microstructured optical fibers / V.S. Shiryaev, A.F. Kosolapov, A.D. Pryamikov, G.E. Snopatin, M.F. Churbanov, A.S. Biriukov, T.V. Kotereva, S.V. Mishinov, G.K. Alagashev, A.N. Kolyadin // Journal of optoelectronics and advanced material. – 2014. – Vol. 16. – Nº 9-10. – P. 1020 – 1025.

42. Fitt, A.D. Modeling the Fabrication of Hollow Fibers: Capillary Drawing / A.D.
Fitt, K. Furuswa, T.M. Monro, K.P. Please // Journal of lightwave technology. – 2001. –
Vol. 19. – № 12. – P. 1924-1931.

43. Маковецкий, А.А. Дискретная модель раздутия запаянного капилляра в высокотемпературной печи с неравномерным осевым температурным профилем / А.А. Маковецкий // Прикладная механика и техническая физика. – 2011. – Т. 52. – № 6. – С. 140-151.

44. Bansal N.P. Handbook of Glass Properties / N.P. Bansal, R.H. Doremus. –London: Academic Press, 1985. –P. 680.

45. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров/ А.А. Берлин, В.Е. Басин. – Москва: Химия, 1974, 392 с.

46. Углов, А.А. Адгезионная способность пленок / А.А. Углов, Л.М. Анищенко, С.Е. Кузнецов. – М.: Радио и связь, 1987. – 104 с.

47. Лунев, В.М. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения / В.М. Лунев, О.В. Немашкало // ФИП. – 2010. – Т. 8. – № 1. – С. 64-71.

48. Поздняков, О.Ф. Экспериментальные исследования механической и термической стабильности межфазной области полимер-подложка / О.Ф.

Поздняков, А.О. Поздняков, В.Р. Регель // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – С. 924-930.

49. Beck, U. Quantitative adhesion testing of optical coatings by means of centrifuge technology / U. Beck , G. Reiners, D. Lerche, U. Rietz , H. Niederwald // Surface & Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – P. 182–186.

50. Н. Волков Влияние механической подготовки поверхности на адгезию порошковых лакокрасочных материалов // Сборник статей 17-й конференции молодых ученых «Наука – будущее Литвы». – 2014. – С. 54-57.

51. Кузнецова, Л.А. Влияние микрорельефа поверхности электролитической медной фольги на прочность сцепления с диэлектриком / Л.А. Кузнецова, Л.Г. Колзунова // Вестник ДВО РАН. – 2006. – С. 28-37.

52. Нейфельд, В.В. Влияние обработки ионами TI⁺ поверхности медной подложки на адгезию и термоциклическую стойкость покрытий SI–AL–N / В.В. Нейфельд, М.П. Калашников, С.Ю. Жарков, К.С. Пузанова // ВТСНТ – 2013. – С. 258-261.

53. А. И. Егоров, А.А. Железняков, О.А. Саркисов, Структура и свойства поверхности полимерных пленок, модифицированных в плазме барьерного разряда // Труды 4 международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново. – 2005. – С. 343-345.

54. Oh, K.W. A low-temperature bonding technique using spin-on fluorocarbon polymers to assemble microsystems / K.W. Oh, A. Han, S. Bhansali, C.H. Ahn // J. Micromech. Microeng. – 2002. – Vol. 12. – P. 187–191.

55. Joo, Y.-K. Optimization of the Adhesion Strength of Arc Ion Plating Ti-Al-N Films by the Taguchi Method / Y.-K. Joo, S.-H. Zhang, J.-H.Yoon, T.-Y. Cho // Materials. – 2009. – Vol. 2. – P. 699-709.

56. Tamboli, S.H. Oxidation temperature and vapor chopping effects on superficial properties of Bi_2O_3 thin film prepared on glass and alumina substrates / S.H. Tamboli, S.V. Kamat, S.P. Patil, R.B. Patil, J.B. Yadav, V. Puri, R.K. Puri, O.S. Joo // Archives of Physics Research. – 2010. – Vol. 1. – P. 73-81.

57. Altuncu, E. Adhesion properties of plasma spray coatings / E. Altuncu, F. Ustel // Metal 2012 58. Малинский, Ю.М. О влиянии скорости релаксации на прочность клеевых соединений / Ю.М. Малинский, В.В. Прокопенко, В.А. Каргин // Высокомолекулярные соединения. – 1962. – Т. 4. – № 2. – С. 299-303.

59. Feigel, A. Chalcogenide glass-based three-dimensional photonic crystals / A. Feigel,
Z. Kotler, B. Sfez, A. Arsh, M. Klebanov, V. Lyubin // Applied physics letters. – 2000.
– Vol. 77. – P. 3221-3223.

60. Verger, F. RF sputtered amorphous chalcogenide thin films for surface enhanced infrared absorption spectroscopy / F. Verger, V. Nazabal, F. Colas, P. Němec, C. Cardinaud, E. Baudet, R. Chahal, E. Rinnert, K. Boukerma, I. Peron, S. Deputier, M. Guilloux-Viry, J.P. Guin, H. Lhermite, A. Moreac, C. Compère, B. Bureau // Optical materials express. -2013. -Vol. 3. -N 12. -P. 2112-2131.

61. J.P. Kloock, Y.G. Mourzina, J. Schubert, M.J. Schöning A First Step Towards a Microfabricated Thin-Film Sensor Array on the Basis of Chalcogenide Glass Materials / J.P. Kloock, Y.G. Mourzina, J. Schubert, M.J. Schöning // Sensors. – 2002. – № 2. – P. 356-365.

62. Saiz, E. In vitro behavior of silicate glass coatings on Ti_6Al_4V / E. Saiz, M. Goldman, J.M. Gomez-Vega, A.P. Tomsia, G.W. Marshall, S.J. Marshall // Biomaterials. – 2002. – Vol. 23. – P. 3749–3756.

63. Shchurova, T.N. Correlation between mechanical parameters for amorphous chalcogenide films / T.N. Shchurova, N.D. Savchenko // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. -2001. - Vol. 3. - N 2-3. - P. 491 - 498.

64. Hopkins, R.H. Fabrication and evaluation of erosion resistant multispectral optical windows / R.H. Hopkins, W.E. Kramer, G.B. Brandt, J.S. Schruben, R.A. Hoffman, K.B. Steinbruegge, T.L. Peterson // Journal of Applied Physics. – 1978. – Vol. 49. – P. 3133-3139.

65. Белоус, В.А. Количественное определение прочности сцепления тонких металлических пленок со стеклом / В.А. Белоус, В.М. Лунев, В.С. Павлов, А.К. Турчина // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2006. – № 4. – С. 221-223.

66. Kikuchi, A. Measurement of the adhesion of silver films to glass substrates / A. Kikuchi, S. Baba, A. Kinbara // Thin Solid Films. – 1985. – Vol. 124. – P. 343-349.

67. Марченко, Ю.А. Адгезионные свойства тонких металлических покрытий, нанесенных на стекло методом ионно-стимулированного осаждения / Ю.А. Марченко, Н.В. Перун, В.Н. Воеводин, А.Ф. Ванжа, В.А. Александров // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2009. – № 4. – С. 298-301.

68. MaËder, E. Investigation on adhesion, interphases, and failure behavior of cyclic butylenes terephthalate (CBT)/glass fiber composites / E. MaËder, S. Gao, R. Plonka, J. Wang // Composites Science and Technology. – 2007. – Vol. 67. – P. 3140–3150.

69. Фельц, А. Аморфные и стеклообразные твердые тела / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 558 с.

70. Shiryaev, V.S. Preparation of high purity chalcogenide glasses and fibers / V.S. Shiryaev, R. Balda // Photonic Glasses. – 2006. – P. 151–195.

71. Риган, М.Ю. Особливості одержання та структура халькогенідних склоподібних матеріалів для оптичного запису інформації / М.Ю. Риган, П. П. Штець, В.В. Рубіш, Е.В. Гера, А.А. Тарнай, В.К. Кириленко, С.М. Гасинець, В.П. Перевузник, В.М. Мар'ян, Г.М. Шпирко, В.О. Степанович, В.М. Рубіш. // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2007. – Т. 9. – № 3. – С.145-156.

72. Holomb, R. Boson peak in low-frequency Raman spectra of As_xS_{100-x} glasses: nanocluster contribution / R. Holomb, V. Mitsa, P.Johansson, M. Veres // Phys. Status Solidi. – 2010. – Vol. 7. – No. 3–4. – P. 885–888.

73. Deschamps, M. ⁷⁷Se solide-state NMR investigations on As_xSe_{1-x} glasses using CPMG acquisition under MAS / M. Deschamps, C. Roiland, B. Bureau, G. Yang, L. Le Polles, D. Massiot // Solide State Nuclear Magnetic Resonance. – 2011. – Vol. 40. – P. 72-77.

74. Bureau, B. Solid state ⁷⁷Se NMR investigations on arsenic-selenium glasses and crystals / B. Bureau, J. Troles, M. Floch, F. Smektala, G. Silly, J. Lucas // Solid State Sciences. – 2003. – Vol. 5. – P.219–224.

75. Гуранич, О.Г. Діаграми «властивість-склад» і структура стекол As₄₀S_{60-x}Se_x / О.Г. Гуранич, В.В. Рубіш, З.П. Гадьмаші, Ю.А. Горват, М.О. Дуркот, О.С. Микуланинець, Р.П. Пісак, Т.В. Павлишинець, П.П. Штець // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2004. – № 16. – С. 80-84.

76. Vlcek, M. Structure and photoinduced changes in As-S-Te bulk glasses and amorphous layers / M. Vlcek, K. Nejezchleb, T. Wagner, M. Frumar, M. Vlcek, A. Vidourek, P. J. S. Ewen // Thin Solid Films. – 1998. – Vol. 317. – \mathbb{N} 1-2. – P. 228-231. 77. Jovari, P. The structure of As₃Se₅Te₂ infrared optical glass / P. Jovari, B. Bureau, I. Kaban, V. Nazabal, B. Beuneu, U. Rutt // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 488. – P. 39–43.

78. Delaizir, G. Structural characterizations of As–Se–Te glasses / G. Delaizir, M. Dussauze, V. Nazabal, P. Lecante, M. Dolle, P. Rozier, E.I. Kamitsos, P. Jovari, B. Bureau // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 831–836.

79. А. с. 550351 СССР: М. Кл.² С 03С 3/12. Способ получения халькогенидных стекол / Н.В. Тимофеева, Е.М. Фекличев, В.Е Свинтицких, В.Н Аполлонов, Я.А. Калашников, Г.З. Виноградова, С.А. Дембовский; заявитель – Московский ордена Ленина и ордена Красного Трудового знамени государственный университет им. М. В. Ломоносова – № 2047095/33; заявлено 26.07.1974; опубликовано 15.03.1977. 80. Sivakummaran, K. Rapid synthesis of chalcogenide glasses of Se-Te-Sb system by microwave irradiation / K. Sivakummaran, C. K. Shashidharan // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – Vol. 38. – P.2476-2479.

81. Nagels, P. Plasma enhanced chemical vapor deposition and structural characterization of amorphous chalcogenide films / P. Nagels // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – № 8. – С. 958–963.

82. Воронин, Н.И. Волоконные световоды ИК-диапазона на основе халькогенидных стекол, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы / Н.И. Воронин, Г.Г. Девятых, Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко, А.М. Прохоров, И.В. Скрипачев, Б.Е. Улеватый, М.Ф.Чурбанов // Доклады АН СССР. – 1985. – Т. 281. – № 4. – С. 845–847.
83. Prilepov, V. Technology of chalcogenide glassy semiconductor layers fabrication /
V. Prilepov, M. Popescu, A. Chirita, O. Korshak, P. Ketrush, N. Nasedchina //
Chalcogenide Letters. - 2013. - Vol. 10. - P. 249 - 257.

84. А. с. 267791 СССР: Кл. 22i, 2. Термопластичный клеящий состав / Л.Г. Айо,
В.В. Мельников, Л.В. Сергеев, Е.И. Грачева. – № 1182241/23-5; заявлено
21.08.1967; опубликовано 01.01.1970.

85. А. с. 617399 СССР: М. Кл.² С 03С 3/12. Халькогенидное стекло / А.А. Образцов, З.У. Борисова, А.Ю. Бер, Ю.Р. Носов. – № 2390017/29-33; заявлено 01.08.1976; опубликовано 25.07.1978.

86. Patent US № 3431421 Electro-optical device having improved coupling / Edgar L. Irwin, 04.03.1969.

87. А. с. 779320 СССР: М. Кл.² С 03С 3/12. Халькогенидное стекло / А.В. Братов, З.У. Борисова, А.А Дунаев, М.Д. Михайлов, В.Р Панус. –№ 2724773/29-33; заявлено 12.12.1978; опубликовано 15.11.1980.

88. Hasegawa J. et al. Proc. 10th Congress on Glass, Kyoto, 1974. – P. 229.

89. Даниэль Гуигнот. Способ получения стеклянного стержня, пропускающего ИК-излучение. / Даниэль Гуигнот, Джин-Поль Парант. Патент Франции № 8201059, дата опубликования 29.07.1983.

90. Снопатин, Г.Е. Физико-химические основы расплавного получения высокочистых халькогенидных стекол и волоконных световодов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Н.Новгород, 2013 г. – 47 с.

91. Чурбанов, М.Ф. Высокочистые стекла систем As-S-Se и As-Se-Te и световоды на их основе / М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев, А.И. Сучков, А.А. Пушкин, В.В. Герасименко, Р.М. Шапошников, Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко, В.В. Колташев, Ю.Н. Пырков, Ж. Люка, Ж.-Л. Адам // Неорганические Материалы. – 2007. – Т. 43. – № 4. – С. 507-512. 92. Немилов, С.В. Вязкость и упругие свойства расплавов и стёкол системы As–S и их валентная структура / С.В. Немилов // Физика и химия стекла. – 1979. – Т. 5. – № 4. – С. 398–409.

93. Силинь, А.Р. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂ / А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. – Рига: Зинатне, 1985. – 244 с.

94. Мельниченко, Т.Д. О приближенной оценке поверхностного натяжения расплавов халькогенидных стекол / Т.Д. Мельниченко, В.И. Феделеш, Т.Н. Мельниченко, Д.С. Сандитов, С.С. Бадмаев, Д.Г. Дадинов // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35. – № 1. – С. 40-54.

95. Ketkova, L.A. Characterization of heterophase inclusions in glasses opaque in the visible range / L.A. Ketkova, A.V. Kurilin, M.F. Churbanov // Inorg. Mater. – 2008. – Vol. 44. – P.773.

96. Seddon, A.B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications / Seddon, A.B. // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 184. – P. 44-50.

97. Бесценный, С.И. Адгезия алмазоподобных покрытий / С.И. Бесценный, М.В. Мамонова // Вестн. Ом. ун-та. – 2008. – № 3. – С. 15–18.

98. Черданцев, М. Алмазоподобные пленки / М. Черданцев, Д. Будаев // Наука и техника. – 1995. – № 11. – С. 23–27.

99. Tsuchihashi, S. Properties and structure of glasses in the system As-S / S. Tsuchihashi, Y. Kawamoto // J. Non-Cryst. Solids. – 1971. – Vol. 5. – P. 286-305.

100. Борисова, З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла / З.У. Борисова.
– Л.: Изд-во Лен. Ун-та, 1983. – 344 с.

101. Титов, А.А. Исследование взаимодействия кварцевого стекла с Те, Сd, In, As и кислородсодержащими соединениями ниобия / А.А. Титов, Л.Б. Кузьмин, З.В. Еременко, Н.Л. Ополченкова, В.С. Куцев, А.М. Леонов, Н.Н. Степарева, М.Ф. Чурбанов, И.В. Скрипачев // Высокочистые вещества. – 1990. – № 5. – С. 116–122.
102. Чурбанов, М.Ф. Получение высокочистой серы / М.Ф. Чурбанов, И.В. Скрипачев // Высокочистые вещества. – 1988. – № 3. – С. 92–107.

103. Ширяев, В.С. Гетерофазные примесные включения в особо чистом мышьяке / В.С. Ширяев, И.В. Скрипачев, Г.Е. Снопатин, А.И. Сучков, М.Ф. Чурбанов, А.А. Пушкин // Высокочистые вещества. – 1995. – № 3. – С. 114-123.

104. Скрипачев, И.В. О взаимодействии паров мышьяка с кварцевым стеклом /
И.В. Скрипачев, А.К. Винокуров, М.Ф Чурбанов. // Высокочистые вещества. –
1988. – № 1. – С. 221-222.

105. Волков, П.В.Исследование микроструктуры поверхностей кварцевого стекла, подвергнутых химическому и гидротермальному травлению / П.В. Волков, А.Н. Брызгалов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4.

106. Козлова, М.А. Структура поверхности кварцевого стекла и кварца подвергнутых длительному травлению НF / М.А. Козлова, П.А. Шконда // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – № 2. – С. 247-251.

107. Пат. 2433968 РФ: МПК СОЗС 23/00. Способ уменьшения шероховатости поверхности кварцевого стекла / Б.С. Лунин, С.Н Торбин. – №2010102476/03; заявлено 27.01.2010; опубликовано 20.11.2011.

108. Пат. 2301204 РФ: МПК С03С 15/02. Полировальный раствор / Ю.А. Щепочкина. – № 2006106548/03; заявлено 02.03.2006; опубликовано 20.06.2007.

109. Пат. 2367628 РФ МПК С03С 15/02. Травильный раствор / Ю.А. Щепочкина.
№ 2008124407/03; заявлено 16.06.2008; опубликовано: 20.09.2009.

110. Лунин, Б.С. Образование дефектов поверхности кварцевого стекла при термообработке / Б.С. Лунин, С.Н. Торбин // Вестник Московского Университета. Сер.2 Химия. – 2005. – Т. 46. – № 6. – С. 378-381.

111. Лунин, Б.С. Дегидроксилирование и образование дефектов поверхности кварцевого стекла КУ-1 при отжиге / Б.С. Лунин, А.Н. Харланов, С.Е. Козлов // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2 Химия. – 2010. – Т. 51. – № 1. – С. 43-47.

112. Sanghera, J.S. Effect of scattering centers on the optical loss of As_2S_3 glass fibers in the infrared / J.S. Sanghera, L.E. Busse, I.D. Aggatwal // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 75. – No 10. – P. 4885-4891. 113. Антипенко, А.Г. Использование ИАГ: Ег-лазера с волоконным халькогенидным световодом в лазерной хирургии А.Г. Антипенко, Н.В. Артемьев, А.А. Бетин, В.Р. Каменский, В.П. Новиков, В.Г. Плотниченко, И.В. Скрипачев, Г.Е. Снопатин // Квантовая электроника. – 1995. – Т. 22. – № 5. – С. 523-525.

114. Девятых, Г.Г., Чурбанов М.Ф. Высокочистые халькогены. Монография./ Г.Г.
Девятых, М.Ф. Чурбанов. – Н. Новгород: Изд-во Нижегородского университета,
1997. – 244 с.

115. Коробейников, А.Г. Проблемы производства высокопрочного оптического волокна / А.Г. Коробейников, Ю.А. Гатчин, К.В. Дукельский, Е.В. Тер-Нерсесянц // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2013. – № 2. – С. 18-23.

116. Sanghera, J.S. Application of chalcogenide glass optical fibers at NLR / J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, L.B. Shaw, L.E. Busse, P. Thielen, V. Nguyen, P. Pureza, S. Bayya, F. Kung // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. -2001. - Vol. 3. - N = 3. - P. 627 - 640.

117. Sakaguchi, S. Drawing of high-strength long-length optical fibers / S. Sakaguchi,
M. Nakahara, Y. Tajima // J. of Non-Cryst. Solids. – 1984. – Vol. 64. – P. 173-183.