

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской  
академии наук

*На правах рукописи*

**Балуева Кристина Вадимовна**

**Термодинамика висмутсодержащих халькогенидных и теллуридных  
стекол для волоконной оптики**

Специальность 1.4.4 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

**Кутьин Александр Михайлович**

Нижний Новгород

2022

## Содержание

Список условных обозначений.....	5
Введение.....	6
<b>ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ (литературный обзор).....</b>	<b>14</b>
1.1. Люминесценция в висмутсодержащих материалах.....	14
1.2. Свойства и применение халькогенидных стекол.....	16
1.3. Свойства стеклообразующей системы Ge–S–Bi.....	17
1.4. Свойства и применение теллуритных стекол.....	23
1.5. Свойства стеклообразующей системы TeO <sub>2</sub> –WO <sub>3</sub> –Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
1.6. Заключение.....	35
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ И МЕТОДИКИ ИХ ОБРАБОТКИ.....</b>	<b>37</b>
2.1. Аппаратура и методики измерений.....	37
2.1.1. Термический анализ. Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 404 F1 Pegasus.....	37
2.1.2. Измерение термического коэффициента линейного расширения. Горизонтальный кварцевый дилатометр.....	39
2.1.3. Измерение плотности. Пикнометрический метод.....	41
2.2. Методы обработки экспериментальных результатов.....	43
2.2.1. Расчет стандартных термодинамических функций, определение температурных зависимостей плотности и объемного коэффициента термического расширения. Модельно-статистический подход.....	43
2.2.1.1. Калорические свойства.....	43
2.2.1.2. Волюметрические свойства.....	46
2.2.2. Термодинамический анализ кристаллизационной устойчивости стекол. Метод минимизации энергии Гиббса.....	47
2.2.2.1. Методика определения термодинамического фактора на	

кристаллизацию из переохлажденного расплава методом минимизации энергии Гиббса.....	47
2.2.2.2. Определение стандартных энтальпий образования стекол.....	50
2.2.2.3. Решение сопутствующей задачи определения степени окисления висмута в стекле с использованием метода валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА).....	51
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>53</b>
3.1. Халькогенидная стеклообразующая система Ge–S–Bi.....	53
3.1.1. Термодинамические функции.....	53
3.1.2. Плотность и коэффициент термического расширения.....	58
3.1.3. Анализ кристаллизационной устойчивости халькогенидных стекол методом минимизации энергии Гиббса.....	60
3.1.3.1. Определение температуры размягчения стекла состава $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$ .....	61
3.1.3.2. Термодинамический фактор, определяющий состав кристаллизующихся фаз и условия кристаллизации халькогенидных стекол из переохлажденного расплава.....	63
3.1.3.3. Определение стандартной энтальпии образования и расчет степени окисления висмута в халькогенидных стеклах.....	66
3.2. Теллуритная стеклообразующая система $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ .....	72
3.2.1. Термодинамические функции.....	73
3.2.2. Плотность и коэффициент термического расширения.....	78
3.2.3. Анализ кристаллизационной устойчивости теллуритных стекол методом минимизации энергии Гиббса.....	80
3.2.3.1. Определение температуры размягчения стекла состава $76\text{TeO}_2\text{--}22\text{WO}_3\text{--}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	82
3.2.3.2. Термодинамический фактор, определяющий состав кристаллизующихся фаз и условия кристаллизации теллуритных стекол из переохлажденного расплава.....	83

3.2.3.3. Определение стандартной энтальпии образования и расчет степени окисления висмута в теллуритных стеклах.....	87
Выводы.....	94
Список литературы.....	96
Приложение.....	117

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$T$  – температура, К

$p$  – давление, атм

$C_p^\circ(T)$  – молярная теплоемкость, Дж/(моль · К). Здесь и далее верхний индекс « $\circ$ » указывает на отношение величины к стандартному давлению

$T_g$  – температура стеклования (расстекловывания)

$\Delta C_p^\circ(T_g)$  – изменение (скачок) теплоемкости при температуре стеклования

$T_{cr}$  – температура кристаллизации

$T_m$  – температура плавления

$[H^\circ(T) - H_l^\circ(0)]$  – энтальпия нагревания вещества от 0 К до  $T$ . Здесь и далее нижний индекс « $l$ » указывает на отношение величины к жидкому состоянию

$[S^\circ(T) - S_l^\circ(0)]$  – энтропия нагревания вещества от 0 К до  $T$

$[G^\circ(T) - H_l^\circ(0)]$  – функция Гиббса нагревания вещества от 0 К до  $T$

$\Delta_f H_{298}^\circ$  – стандартная энтальпия образования вещества при 298.15 К и 1 атм

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность исследования

История получения и разработок многокомпонентных халькогенидных и теллуритных материалов насчитывает не одно десятилетие. Существующие и сложившиеся области их практического применения в фотонике [1,2], телекоммуникациях [3,4], волоконной оптике [5–16] и других областях [17–20] обусловлена не только многообразием возможных составов, но и рядом востребованных физико-химических свойств. Объекты настоящего исследования – стеклообразующие системы  $\text{Ge-S-Bi}$  и  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  – являются перспективными основами для легирования как модифицирующими элементами [21–28] для обеспечения требуемых физико-химических свойств, так и ионами редкоземельных элементов [29–34] – для оптических.

Стекла  $\text{Ge-S-Bi}$  представляют интерес ввиду наличия у них широкой полосы люминесценции (1.2 – 2.3 мкм) [35], обеспечиваемой активными центрами висмута. Природа таких центров по исследованиям в России [36–41] и за рубежом [42–45], с физико-химической точки зрения свелась к выявлению взаимосвязи инфракрасной (ИК) люминесценции с высоковалентным состоянием [46–50], а в последних работах [51–56] с низковалентным состоянием висмута. Используемый для определения стандартной энтальпии образования метод валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА) позволяет параллельно вычислить распределение зарядов на атомах. В работе эта возможность использована для определения степеней окисления Bi в стеклах  $\text{Ge-S-Bi}$  и  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  в зависимости от их состава. Дополнительная информация о зависимостях валентного состояния висмута от состава стекла может расширить область их оптических приложений.

Стекла  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  показали возможность изготовления из них волоконных световодов [57] и генерации суперконтинуума [58–60]. Несмотря на то, что в этих стеклах люминесценция на висмутовых центрах не

обнаружена, добавка  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  значительно влияет на их оптические и теплофизические свойства, способствуя увеличению их области пропускания в ИК диапазоне спектра, а также линейного и нелинейного показателей преломления [61–64].

Для контроля поведения стекол  $\text{Ge-S-Bi}$  и  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  на стадиях получения из них заготовок и последующей вытяжки волоконных световодов необходима информация об их термодинамических характеристиках. На практике имеются ограниченные литературные данные по плотности, коэффициенту термического расширения и температуре стеклования исследуемых стеклообразующих систем [61,62,65,66] и полное отсутствие информации по их температурным зависимостям и стандартным термодинамическим функциям, в том числе по стандартным энтальпиям образования.

В связи с вышеизложенным, термодинамическое исследование висмутсодержащих стеклообразующих систем  $\text{Ge-S-Bi}$  и  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  с расчетом степеней окисления висмута и возможных продуктов кристаллизации в зависимости от состава является важной и актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 19-33-90220); Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ.

### **Цель работы**

Разработка методик термодинамической характеристики стеклообразующих систем с их применением к халькогенидным  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$  ( $s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ) и теллуридным  $(78-x)\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) висмутсодержащим стеклам, включающих калориметрический и волюметрический эксперимент с расчетом полного набора стандартных термодинамических функций стекол, расплавов и температурных зависимостей плотности и коэффициента термического расширения, а также

исследование кристаллизационной устойчивости стекол с выявлением возможных продуктов и условий их кристаллизации.

### **Задачи исследования:**

Для халькогенидных  $\text{GeS}_s\text{Vi}_{0.02}$  ( $s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ) и теллуритных  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Vi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) висмутсодержащих стекол:

1. определить методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) теплоемкость стекла, расплава, в том числе переохлажденного, и определить характеристики стеклования; определить плотность и коэффициент термического расширения (КТР) методами пикнометрии и дилатометрии соответственно.
2. рассчитать комплекс стандартных термодинамических функций: теплоемкости  $C_p^\circ(T)$ , изменения энтальпии  $H^\circ(T)-H_l^\circ(0)$ , энтропии  $S^\circ(T)-S_l^\circ(0)$  и энергии Гиббса  $G^\circ(T)-H_l^\circ(0)$ , включая температурные зависимости плотности и КТР по параметрам квазичастичной термодинамической теории стекла и расплава, найденным при совместной обработке данных калориметрического и волюметрического эксперимента.
3. показать, что описанная в пунктах 1, 2 методика позволяет:
  - 1) теоретически обоснованно экстраполировать калорические и волюметрические функции в низкотемпературную область до 0 К.
  - 2) предсказать термодинамические свойства в ряду соединений при промежуточных неисследованных составах по установленным регрессионным уравнениям параметров теории от состава.
4. определить стандартные энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ_{298}$ ) исследуемых стекол путем сравнения определенной по данным ДСК энергии Гиббса с соответствующими значениями в области расплава, представляемого ассоциированным раствором из характеризуемых справочными данными компонентов. По найденным значениям  $\Delta_f H^\circ_{298}$  с использованием метода валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА)

рассчитать распределение зарядов по атомам и определить валентное состояние висмута в зависимости от состава стекла.

5. для исследования кристаллизационной устойчивости стекол разработать основанную на методе минимизации энергии Гиббса методику термодинамического анализа возможных продуктов кристаллизации.

### **Научная новизна работы**

Для четырех образцов халькогенидных  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0,02}$  ( $s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ) и трех образцов теллуридных  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) стекол:

- 1) Впервые методом дифференциальной сканирующей калориметрии (приборная база фирмы Netzsch) определены температурные зависимости теплоемкостей в стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях.
- 2) Впервые определены стандартные термодинамические функции  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T)-H_l^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)-S_l^\circ(0)$ ,  $G^\circ(T)-H_l^\circ(0)$  указанных образцов и термодинамические характеристики стеклования (температура и скачок теплоемкости).
- 3) По разработанной методике для всех исследованных образцов стекол впервые установлены стандартные энтальпии образования. Расчеты основаны на сопоставлении энергии Гиббса представляемого ассоциированным раствором расплава и его переохлажденного состояния со значениями, полученными после обработки данных ДСК.
- 4) Ранее отсутствующая методика исследования кристаллизационной устойчивости стекол позволяет выявлять возможные продукты кристаллизации в зависимости от температуры и состава стекла. Наблюдаемые ДСК пики кристаллизации и их рентгенографическая расшифровка подтверждают предсказания методики, основанные на анализе термодинамического фактора.

## Практическая ценность

Впервые полученные данные о теплоемкости, термодинамических функциях и характеристиках высокочистых халькогенидных  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$  ( $s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ) и теллуритных  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) стекол в зависимостях от их состава являются справочными данными и на практике могут быть использованы для совершенствования синтеза стекол и получения оптических волокон. При этом теплоемкость и энтальпия – необходимые данные для оптимизации тепловых режимов обработки заготовок и вытяжки из них волоконных световодов.

Практически значимым результатом является разработанная на основе квазичастичной теории экспресс-методика обработки данных современного ДСК эксперимента по теплоемкости совместно с определением плотности и КТР, которая позволяет: 1) получить полный набор стандартных калорических (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) и волюметрических функций; 2) надежно экстраполировать указанные свойства в область низких температур до 0 К; 3) прогнозировать термодинамические функции неизученных стекол с промежуточными составами по вытекающему из теории параметрическому подобию свойств.

Наличие стандартных термодинамических функций (СТФ) дает возможность использовать наиболее эффективное предсказательное средство анализа многокомпонентных гетерофазных систем в химической термодинамике – метод минимизации энергии Гиббса. Его практически значимое применение в выполненной работе – методика прогнозирования кристаллизующихся компонентов с определением условий их выделения из переохлажденного расплава. Расчетная методика предварительного анализа кристаллизационной устойчивости стекол может сократить трудоемкие экспериментальные исследования при выборе и разработке новых материалов для волоконно-оптических приложений.

## **Личный вклад автора**

Диссертантом выполнены поиск и анализ литературных данных, все экспериментальные исследования, обработаны полученные результаты, проведены необходимые расчеты и их анализ. Автор участвовал в формулировке цели и постановке задач исследования, в обобщении полученных результатов и формулировке выводов.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты определения теплоемкости стекла, расплава, характеристик стеклования методом ДСК, а также плотности и КТР методами пикнометрии и дилатометрии для халькогенидных  $\text{GeS}_3\text{Bi}_{0.02}$  ( $s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ) и теллуритных  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) висмутсодержащих стекол.
2. Полный набор стандартных термодинамических функций для изученных стекол, включая температурные зависимости плотности и КТР, рассчитанный по параметрам квазичастичной термодинамической теории стекла и расплава, как результат совместной обработки данных калориметрического и волюметрического эксперимента. При этом методические дополнения пп 1, 2 включают:
  - результаты экстраполяции калорических и волюметрических функций в низкотемпературную область до 0 К.
  - способ предсказания термодинамических свойств в ряду соединений при неисследованных составах по установленным регрессионным уравнениям параметров теории от состава.
3. Методика и результаты определения стандартных энтальпий образования ( $\Delta_f H_{298}^\circ$ ) исследуемых стекол, а также результаты их использования для расчета распределения зарядов по атомам на основе метода валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА) с последующим определением валентного состояния висмута в зависимости от состава стекла. Установлено, что степень окисления висмута в халькогенидных

стеклах увеличивается с +1.99 до +2.09 с ростом содержания серы, а в теллуритных стеклах – слабо уменьшается с +3.02 до +2.96 с увеличением содержания оксида висмута с 2 до 8 % мольн.

4. Разработанная для исследования кристаллизационной устойчивости стекол методика, основанная на методе минимизации энергии Гиббса. По результатам термодинамического анализа возможных продуктов кристаллизации предсказан порядок и состав последовательно выделяющихся при нагревании  $\text{GeS}$  и  $\text{GeS}_2$  в халькогенидной системе  $\text{Ge-S-Bi}$  и выделение  $\text{TeO}_2$  и  $\text{WO}_3$  из теллуритной системы  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

#### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы были представлены, докладывались и обсуждались на XVI Всероссийской конференции и IX Школе молодых ученых, посвященных 100-летию академика Г.Г. Девярых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» – г. Нижний Новгород, 2018 г.; 24-ой Нижегородской сессии молодых ученых (технические, естественные, математические науки) – г. Нижний Новгород, 2019 г.; X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии – г. Москва, 2020 г.; Второй научно-технической конференции «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» – г. Москва, 2020 г.; 19-ой Международной конференции по лазерной оптике (ICLO 2020) – г. Санкт-Петербург, 2020 г.; Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» – г. Москва, 2020 г.; Научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение (РедМет-2021)» – г. Москва, 2021 г.; XXI, XXII, XXIII, XXV Всероссийских конференциях молодых ученых-химиков (с международным участием) – г. Нижний Новгород, 2018, 2019, 2020, 2022 г.; XVII Всероссийской конференции и X Школе молодых

ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» – г. Нижний Новгород, 2022 г.

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликованы **четыре** статьи в рецензируемых академических журналах: **две** – в российской печати, **две** – в зарубежной; **15** тезисов докладов на научных конференциях.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Диссертационная работа по поставленной цели, решенным задачам и полученным результатам соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа изложена на 124 страницах; состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержит 26 рисунков и 23 таблицы. Список литературы включает 173 ссылки на работы российских и зарубежных авторов.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность:

научному руководителю, в.н.с. ИХВВ РАН, д.х.н. А.М. Кутьину за руководство и помощь при выполнении диссертационного исследования,

с.н.с. ИХВВ РАН, к.х.н. М.В. Суханову за предоставленные образцы халькогенидных стекол,

с.н.с. ИХВВ РАН, к.х.н. В.В. Дорофееву за предоставленные образцы теллуритных стекол,

н.с. ИХВВ РАН, к.х.н. М.Е. Комшиной за проведение рентгенофазового анализа теллуритного стекла.

# ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ (обзор литературных данных)

## 1.1. Люминесценция в висмутсодержащих материалах

Источники лазерного излучения в диапазоне 1-3 мкм являются востребованными для многих фундаментальных и прикладных задач. Помимо широко известных нужд телекоммуникации и радиофотоники, в этом диапазоне находятся полосы поглощения многих неорганических и органических молекул, полосы поглощения гидроксильных групп в твердых телах (в том числе и в биоматериалах) [67–70], что определяет их применение в косметологии, лазерной хирургии, системах мониторинга атмосферы и дистанционной диагностики.

Актуальной задачей телекоммуникационной индустрии является создание эффективных волоконных лазерных усилителей в области ближнего инфракрасного (ИК) диапазона. В качестве активной среды для усиления телекоммуникационного сигнала в области 1150–1500 нм используется оптоволокно на основе кварцевого стекла, допированного неодимом, празеодимом, эрбием, иттербием. Лавинообразный рост объемов передаваемой информации диктует активное освоение новых спектральных диапазонов, а также стимулирует работы по созданию усилителей, работающих во всем диапазоне телекоммуникационного окна. Достижение прогресса в этом направлении возможно при использовании материалов, легированных висмутом. В таких материалах наблюдается долгоживущая (200–1700 мкс) широкополосная (до 500 нм) люминесценция, покрывающая спектральный диапазон от 900 до 2400 нм [24,36,43].

ИК люминесценция в стеклах  $\text{Bi}:\text{SiO}_2$  была впервые описана в 1999 году [71]. На текущий момент явление люминесценции на висмутовых активных центрах обнаружено во многих стеклообразных и кристаллических материалах, в числе которых кварцевые [37,43,72–74], фторидные [40], халькогенидные [24], германатные [42,75], хлоридные [76], боратные и

фосфатные [41] стекла, а также кристаллы: CsPbI<sub>3</sub> [77], RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> [78], BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [79], BaF<sub>2</sub> [80], Ba<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [81] и др. Однако до сих пор остается открытым вопрос о природе ИК-люминесцирующих центров в таких материалах [42,44,82].

Имеется множество предположений о формах нахождения висмута, ответственных за люминесцирующие свойства материалов, среди которых выделяют: ионы Bi<sup>+</sup>, Bi<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>5+</sup>, Bi<sup>2-</sup>, кластеры Bi<sub>5</sub><sup>3+</sup>, Bi<sub>8</sub><sup>2+</sup>, Bi<sub>9</sub><sup>5+</sup>, Bi<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>, Bi<sub>5</sub><sup>+</sup>, Bi<sub>6</sub><sup>2+</sup>, димеры Bi<sub>2</sub><sup>-</sup> и Bi<sub>2</sub><sup>2-</sup> [45,51,52], а также комплексы Bi+дефект структуры [83].

Известно, что ионы Bi<sup>2+</sup> и Bi<sup>3+</sup> люминесцируют в ультрафиолетовом и видимом диапазонах [39,46,84,85] и не ответственны за люминесценцию в ИК-области.

Установлено, что ион Bi<sup>5+</sup> существует в материалах с высоким содержанием щелочных или щелочноземельных металлов как, например, в NaBiO<sub>3</sub>, LiBiO<sub>3</sub>, BaBiO<sub>3</sub>, Bi<sub>0.7</sub>Y<sub>0.3</sub>O<sub>1.5</sub>, BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [47,48,86]. На основании этого было выдвинуто предположение о том, что введение оксидов Na, Ba и Y в висмутсодержащие оксидные стекла будет способствовать образованию и стабилизации ионов Bi<sup>5+</sup>. Однако экспериментальные результаты показали, что легирование стекол оксидами натрия, бария и иттрия приводит к снижению интенсивности ИК люминесценции [49,50,87].

ИК люминесценция кластеров (субвалентных форм) Bi<sup>+</sup>, Bi<sub>5</sub><sup>3+</sup> и Bi<sub>8</sub><sup>2+</sup> была обнаружена во фторидных стеклах ZrF<sub>4</sub>-BiF<sub>3</sub>-NaF и ZrF<sub>4</sub>-BiF<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> [40], а также в кристаллах Bi<sub>5</sub>(GaCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [88], Bi<sub>5</sub>(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [89,90]. В ходе проведенных исследований установлено, что для связывания анионов и стабилизации подобных субвалентных форм висмута необходимо кислотное по Льюису окружение, каким, например, являются ZrF<sub>4</sub>, GaCl<sub>3</sub> или AlCl<sub>3</sub> в вышеуказанных соединениях.

В работе [91] приведены результаты моделирования ряда фторидов, используемых при изготовлении стеклянных и кристаллических матриц, содержащих висмутовые оптически активные центры. Установлено, что с

точки зрения содержания стабильных субвалентных форм висмута наиболее перспективными являются фторидные стекла на основе  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{GaF}_3$ ,  $\text{ScF}_3$  и  $\text{ZrF}_4$ .

Авторы работы [92], изучая спектроскопические свойства цеолитов Y, отнесли пики люминесценции при 1050, 1135, 1145, 1240/1285 нм к кластерам  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Bi}_2^{2+}$ ,  $\text{Bi}_3^{3+}$  и  $\text{Bi}_4^{4+}$  соответственно.

В настоящее время большинство исследователей наиболее вероятным источником ИК люминесценции в висмутсодержащих материалах склонны считать висмут в низших степенях окисления, а именно его вышеназванные субвалентные формы, а также димеры [24,50,53–56,93–95].

## 1.2. Свойства и применение халькогенидных стекол

Халькогенидные стекла благодаря широкой области пропускания в области длин волн от 0.4 до 22 мкм [96,97] и малым оптическим потерям в ней, высокому показателю преломления и нелинейной восприимчивости [98,99], низкой энергии фононов [100], высокой растворимостью редкоземельных элементов [29,30] находят применение в ряде устройств для хранения и передачи информации, в оптоэлектронике [5–8], фотолитографии, фотонике [1] и телекоммуникациях [3]. Особый интерес представляют стекла, легированные висмутом, ввиду наличия у них ультраширокой полосы люминесценции, обеспечиваемой активными центрами висмута [22,24,101,102], что открывает перспективу создания новых широкополосных волоконных усилителей и лазеров в инфракрасном диапазоне длин волн.

Их отличительными преимуществами являются значительно большая область прозрачности в ИК-диапазоне по сравнению с оксидными стеклами, простота изготовления, высокая степень изученности, способность растворять соединения висмута и включать его в свой состав.

Такие стекла удобны для изготовления оптических волокон. Из халькогенидных стекол наиболее пригодными для легирования висмутом

являются сульфидные стекла, которые прозрачны в области люминесценции висмута (1100–2400 нм).

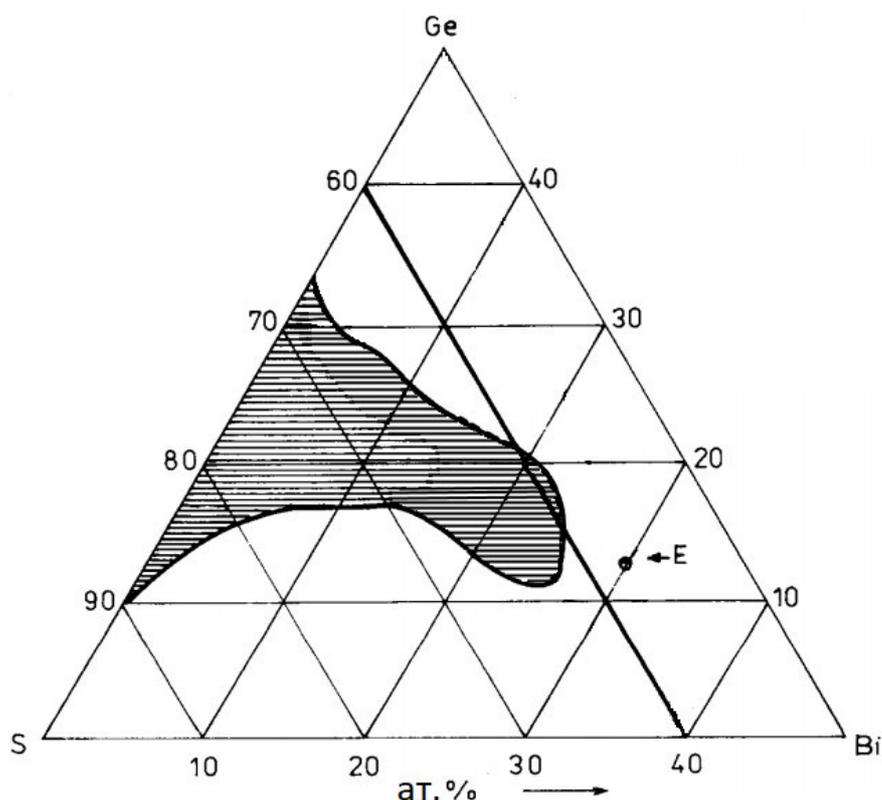
Первые работы, связанные с изучением люминесценции висмута в халькогенидных стеклах, были проведены в 2007 году. Объектами исследования в них являлись стекла на основе сульфида германия – сульфида галлия (например,  $70\text{GeS}_2-9.5\text{Ga}_2\text{S}_3-0.5\text{Bi}_2\text{S}_3-20\text{KBr}$ ) [21–23] и сульфида лантана – сульфида галлия ( $70\text{GaS}_2-23\text{La}_2\text{S}_3-6\text{La}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) [24]. Стекла проявляют интенсивную люминесценцию в области 1300 нм. Оптимальное содержание висмута в них составляет 1 ат.%. Было показано, что температурный режим синтеза и отжига этих стекол влияет на интенсивность их люминесценции, что связано с изменением концентрации висмутсодержащих активных центров. В указанных работах отмечается, что наличие сульфида галлия в составе стекла способствует стабилизации субвалентных форм висмута и является необходимым условием возникновения ИК люминесценции. Значительными недостатками таких стекол являются наличие в их составе бромида калия, понижающего химическую стабильность, и их высокая склонность к кристаллизации, затрудняющая изготовление оптических волокон.

Других работ по исследованию люминесцентных свойств висмутсодержащих халькогенидных стекол в литературе обнаружено не было.

Далее более подробно рассматриваются свойства бескислородной халькогенидной стеклообразующей системы Ge–S–Bi.

### **1.3. Свойства стеклообразующей системы Ge-S-Bi**

Первым объектом настоящего исследования является стеклообразующая халькогенидная система Ge–S–Bi, обладающая широкой областью стеклообразования (рис. 1.1) [103], высокой устойчивостью к кристаллизации [104] и высоким показателем преломления (2.4–2.7, 1.5 мкм) [105].



**Рис. 1.1.** Область стеклообразования системы Ge–Bi–S [103]. E – эвтектический состав:  $(\text{GeS})_{0.48}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.52}$ .

Ранее в работе [35] для данной стеклообразующей системы была обнаружена ИК люминесценция, охватывающая диапазон 1.2 – 2.3 мкм, со временем жизни около 6 мкс. В результате проведенного компьютерного моделирования структуры и спектров поглощения центров, образованных атомами висмута, авторами установлено, что за ИК люминесценцию ответственны возникающие при дефиците серы комплексы междуузельного иона  $\text{Bi}^+$ , примыкающего к отрицательно заряженной вакансии S.

Изучение структуры стекол Ge–S–Bi методами спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК спектроскопии показало, что сетка таких стекол формируется из тетраэдрических  $\text{GeS}_4$  и пирамидальных  $\text{BiS}_3$  структурных единиц, характерных для кристаллических соединений  $\text{GeS}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , а при избытке серы – еще из колец и  $\text{S}_8$  и цепочек  $(-\text{S}_2-)_n$  [106]. Результаты измерения рентгеновского K-излучения (поглощения) германия в

стеклах  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$  ( $x = 0 \div 0.5$ ) [107] предполагают возможность образования кластеров  $\text{GeS}_2$  в них и не подтверждают наличие связей  $\text{Ge}-\text{Bi}$ .

Исследования процессов фазообразования при кристаллизации фаз  $\text{GeS}$ ,  $\alpha\text{-GeS}_2$ ,  $\beta\text{-GeS}_2$  и металлического висмута в стеклах  $\text{GeS}_x:\text{Bi}$  в интервале концентраций  $1.25 \leq x \leq 1.9$  методом рентгенофазового анализа при температурах от комнатной до  $550^\circ\text{C}$  проведены в работе [65]. Установлено, что висмут не входит в кристаллические решетки сульфидов германия. При термообработке стекол в режиме «нагрев – охлаждение – нагрев» наблюдался обратимый процесс кристаллизации и последующего растворения висмута, в связи с чем авторами было высказано предположение, что в данных стеклах висмут находится либо в нулевой ( $\text{Bi}^0$ ), либо в низших степенях окисления.

В работах [103,108,109] изучена электропроводность стекол  $\text{Ge}-\text{S}-\text{Bi}$ . Обнаружено, что все стекла с содержанием висмута более 9 ат.% обладают проводимостью  $n$ -типа, за которую, как предполагается, ответственны либо положительно заряженные вакансии, компенсируемые электронами (как в  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), либо некоторые новые электрически активные центры, возникающие в основном из дефектов на поверхности висмутобогащенных кластеров. Тонкие пленки  $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$  толщинами  $d = 0.5\text{--}5$  мкм благодаря полупроводниковым свойствам нашли успешное применение при записи голографических решеток на их поверхности, которые могут использоваться как светоделители [110].

Термодинамическая информация по висмутсодержащим халькогенидным стеклам на основе  $\text{Ge}-\text{S}$  либо ограничена ДСК-зависимостями  $T_g$  от состава, значениями  $\Delta C_p(T_g)$  и неполными данными о кристаллизации стекол, либо вовсе отсутствует.

В работе [21] проводилось ДСК-измерение (TA DSC 2010, TA Instruments, New Castle, DE) стекла состава  $70\text{GeS}_2\text{--}9.5\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--}20\text{KBr}\text{--}0.5\text{Bi}_2\text{S}_3\text{:}0.1\text{Dy}$  (GGKBD) при скорости нагревания  $10^\circ/\text{мин}$  в атмосфере  $\text{Ne}$  при постоянном давлении. По результатам исследования определена

температура стеклования этого стекла ( $T_g = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ), температура начала кристаллизации ( $T_x = 454 \text{ }^\circ\text{C}$ ), температура кристаллизации ( $T_c = 464 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $\Delta T$  ( $T_x - T_g = 194 \text{ }^\circ\text{C}$ ), термограмма при этом отсутствует. Установлено, что ввиду большого значения показателя устойчивости к расстекловыванию  $\Delta T$ , стекло GGKBD является многообещающим материалом для волоконных усилителей.

Термический анализ стекол  $\text{GeS}_{1.35}:0.48\text{Bi}$  и  $\text{GeS}_{1.5}:0.5\text{Bi}$  [65] осуществлялся на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx при скорости нагревания  $10^\circ/\text{мин}$ . Из приведенных термограмм установлена зависимость температур стеклования ( $T_g$ ) и кристаллизации ( $T_c$ ) от состава стекла. Отмечено, что повышение  $T_g$  от  $356$  до  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  по мере увеличения серы в составе стекла соответствует изученной ранее тенденции [111]. Проведено сопоставление полученных термограмм с фазовой диаграммой и установлено, что при нагревании стекла состава  $\text{GeS}_{1.3}$  кристаллизуются фазы  $\text{GeS}$  ( $451 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $\text{GeS}_2$  ( $492 \text{ }^\circ\text{C}$ ), причем влияние фазового перехода  $\beta\text{-GeS}_2$  в  $\alpha\text{-GeS}_2$  не наблюдалось, а в случае стекла  $\text{GeS}_{1.5}$  кристаллизуется только фаза  $\text{GeS}_2$  ( $526 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Процессы кристаллизации и стеклования  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  ( $0.322 \leq x \leq 0.44$ ) стекол [112] изучались методом ДСК (Perkin-Elmer DSC-4). В работе представлены монотонно убывающая зависимость  $\Delta C_p(T_g)$  и зависимость  $T_g(x)$  с максимумом при  $x = 0.333$ , что объясняется наиболее высоким значением средней энергии связи в системе Ge–S из-за преобладания ионных связей в данном составе. Также рассчитаны кинетические параметры процессов кристаллизации стекол  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ .

Лишь в работе [113] приведены результаты рассчитанных стандартных термодинамических функций и измерения теплоемкости стеклообразного  $\text{GeS}_2$  релаксационным методом, а также методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном диапазоне  $2\text{--}600 \text{ K}$  (табл. 1.1). Значения молярной теплоемкости для стеклообразного  $g\text{-GeS}_2$  ( $T_g = 767 \text{ K}$ ) сравнивались с соответствующими значениями для

кристаллического  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub>. Обнаружено, что молярная теплоемкость g-GeS<sub>2</sub> выше, чем у  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> при  $T > 75$  К. В то же время при  $23 \text{ К} < T < 70 \text{ К}$  молярная теплоемкость стекла ниже, чем у кристалла. Такое поведение объясняется структурными различиями между стеклообразным и кристаллическим состояниями, а именно структурной неупорядоченностью стекла. Авторами сделан вывод о влиянии параметров, определяющих термическую историю стекла (скорость охлаждения, начальная температура), на значение теплоемкости.

**Таблица 1.1**

Термодинамические свойства g-GeS<sub>2</sub> ( $M = 136.77$  г/моль):  $R = 8.31447$  Дж/(моль·К),  $C_{pm}$  – молярная теплоемкость,  $\Delta_0^T H_m^\circ$  – приращение стандартной молярной энтальпии,  $[(S_m^\circ(T)/R) - S_m^\circ(0)/R]$  – стандартная молярная энтропия и  $\Delta_0^T \Phi = \Delta_0^T S_m^\circ - \Delta_0^T H_m^\circ/T$ .

$T, \text{ К}$	$(C_{pm}/R)$	$\Delta_0^T H_m^\circ/R, \text{ К}$	$[(S_m^\circ(T)/R) - S_m^\circ(0)/R]$	$(\Delta_0^T \Phi/R)$
0	0	0	0	0
10	0.171	0.504	0.068	0.018
20	0.606	4.261	0.311	0.098
30	1.150	12.984	0.657	0.224
40	1.722	27.388	1.068	0.383
50	2.276	47.387	1.511	0.563
60	2.764	72.645	1.971	0.760
70	3.198	102.50	2.430	0.966
80	3.598	136.49	2.883	1.177
90	3.974	174.37	3.329	1.392
100	4.331	215.90	3.766	1.607
110	4.670	260.92	4.195	1.823
120	4.989	309.21	4.615	2.038
130	5.290	360.62	5.026	2.252

140	5.572	414.95	5.429	2.465
150	5.834	471.98	5.822	2.675
160	6.075	531.54	6.207	2.885
170	6.300	593.42	6.582	3.091
180	6.509	657.47	6.948	3.295
190	6.700	723.53	7.305	3.497
200	6.876	791.41	7.653	3.696
210	7.041	861.00	7.993	3.893
220	7.185	932.12	8.323	4.086
230	7.322	1004.7	8.646	4.278
240	7.446	1078.5	8.960	4.466
250	7.565	1153.7	9.266	4.652
260	7.667	1229.7	9.565	4.835
270	7.766	1306.9	9.856	5.016
280	7.863	1385.0	10.14	5.194
290	7.953	1464.1	10.42	5.369
298.15	8.021	1529.2	10.64	5.511
300	8.033	1544.0	10.69	5.542
320	8.156	1706.0	11.21	5.879
340	8.284	1870.3	11.71	6.209
360	8.393	2037.1	12.19	6.531
380	8.499	2206.1	12.64	6.834
400	8.611	2377.3	13.08	7.137
420	8.696	2550.4	13.50	7.428
440	8.812	2725.4	13.91	7.716
460	8.935	2902.7	14.31	8.000
480	9.030	3082.4	14.69	8.268
500	9.140	3264.2	15.06	8.532
520	9.220	3447.8	15.42	8.790

540	9.270	3633.0	15.77	9.042
560	9.324	3818.9	16.11	9.291
580	9.362	4005.8	16.43	9.523
600	9.406	4193.1	16.75	9.762

#### 1.4. Свойства и применение теллуритных стекол

Теллуритные стекла по сравнению с силикатными, германатными и фосфатными системами обладают высокой прозрачностью в области длин волн от 0.4 до 5.5 мкм [114,115], химической стойкостью в условиях обычной атмосферы и механической прочностью [116], нелинейностью оптических свойств [117,118], высоким показателем преломления (1.9–2.1, 1.5 мкм), низкой энергией фононов ( $700 \text{ см}^{-1}$ ), более высокой устойчивостью против кристаллизации в отличие от фторидных и халькогенидных стекол, что обуславливает применение теллуритных стекол в фотонной технике [2].

Высокая растворимость редкоземельных элементов (РЗЭ) [9,119] в виде оксидов в теллуритных стеклах открывает возможности их применения в качестве материала для создания лазерных и усилительных устройств [9–15] ввиду наличия интенсивной ИК-люминесценции.

Теллуритные стекла являются перспективными материалами для интегральной и волоконной оптики. Волокна на основе теллуритного стекла работоспособны до 3–3.5 мкм [12], достаточно прозрачны в тривиальной области накачки (до 1 мкм) и уже продемонстрировали возможность лазерной генерации в активированных волокнах, в том числе далее 2.2 мкм [10,16].

Наибольший интерес представляют теллуритные стекла с добавлением оксидов тяжелых металлов ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MoO}_3$  и др.) [120], которые способствуют увеличению показателя преломления (как линейного, так и нелинейного), а также области пропускания в ИК-диапазоне спектра. Такие стекла применяются в качестве защитных материалов против гамма- и рентгеновского излучения [18,121,122].

Содержащие  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  теллуритные стекла были изучены различными исследователями с точки зрения применения в качестве сред для генерации суперконтинуума [123], лазеров с синхронизацией мод на основе эффекта Керра [59,60], оптических переключателей и усилителей [31], защитных материалов от гамма- и рентгеновского излучения [19,20,124]. Были изучены эмиссионные свойства легированных редкоземельными элементами (РЗЭ) висмутсодержащих теллуритных стекол [31–34].

Однако публикаций, посвященных исследованию люминесцентных свойств висмутсодержащих теллуритных стекол, обнаружено не было. Тем не менее, оксид висмута превосходно растворим в теллуритных матрицах и имеется ряд работ, в которых изучается влияние  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на другие свойства теллуритных стекол.

Так, в работах [25–27] установлено положительное влияние оксида висмута на устойчивость против кристаллизации некоторых составов стеклообразующих систем  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-(La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3)$  и  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  соответственно. В то же время для системы  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  [28] было установлено, что увеличение концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  приводит к соответствующему увеличению концентрации кристаллов при той же термической обработке.

Также было изучено влияние оксида висмута на линейный и нелинейный показатели преломления. При исследовании стеклообразующей системы  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  [63] авторами обнаружено, что линейный показатель преломления (2.1–2.27) этих стекол так же, как и нелинейный ( $5.1\text{--}5.9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{Вт}$ ), увеличиваются с повышением содержания оксида висмута и уменьшением содержания оксида цинка.

Увеличение концентрации оксида висмута в стеклах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  приводит не только к увеличению линейного показателя преломления, но и смещению оптической запрещенной зоны в сторону низкой энергии, а энергии Урбаха в сторону высокой, что авторы работы [125] связывают с

повышенной поляризацией ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и образованием немостикового кислорода.

В работе [64] обнаружено, что увеличение содержания ионов висмута и уменьшение содержания ионов бария увеличивает нелинейный показатель преломления стекол  $\text{TeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ .

Далее более подробно рассмотрим свойства исследуемой оксидной стеклообразующей системы  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ .

### **1.5. Свойства стеклообразующей системы $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$**

Вторым объектом данного исследования являются теллуритные стекла системы  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ , которые уже показали весьма высокую оптическую нелинейность [59,126], возможность изготовления волоконных световодов [57] и оптических элементов высокого качества [58], генерации суперконтинуума [58–60]. Тонкие пленки на их основе могут использоваться в качестве оптически чувствительных датчиков [127], а также при производстве волноводов для оптических усилителей [128,129].

Исследования различных свойств этой тройной системы представлены рядом публикаций. Область стеклообразования системы  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$  (рис. 1.2) находится в интервале 0–35 мольн.% концентраций  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . При этом установлено, что увеличение содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с соответствующим уменьшением  $\text{TeO}_2$  в составе стекла приводит к повышению его температуры стеклования  $T_g$  ( $604 \rightarrow 710$  К) и плотности  $\rho$  ( $5.84 \rightarrow 7.40$  г/см<sup>3</sup>), в то время как для температур кристаллизации  $T_c$  и плавления  $T_m$ , а также показателя преломления такая зависимость не наблюдается [61].

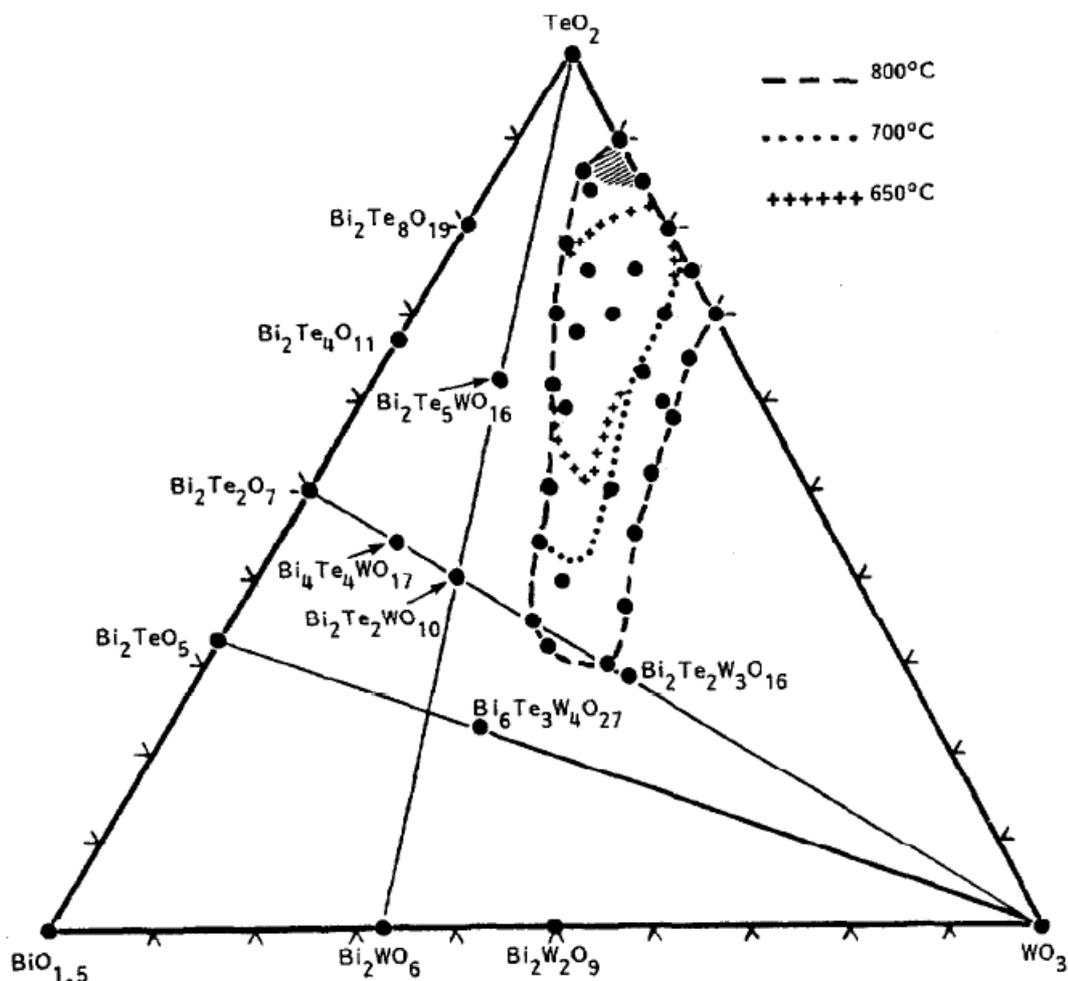


Рис. 1.2. Кристаллические фазы и области стеклообразования (при 650 °С, 700 °С и 800 °С).

В работе [66] исследовали влияние концентрации  $\text{WO}_3$  на оптические и теплофизические свойства стекол  $(100-x-y)\text{TeO}_2-y\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ . С увеличением содержания  $\text{WO}_3$  ( $20 < y < 35$ ,  $x = 8, 10$  мольн.%) значения  $T_g$  возрастают от 678 до 707 К, при этом значения коэффициента термического расширения (КТР) уменьшаются от 15 до 12 ( $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Значения плотности и ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) слабо зависят от состава и варьируются от 6.45 до 6.80  $\text{г/см}^3$  и от 3.21 до 3.36 эВ соответственно.

В работе [62] для системы  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  были найдены восемь кристаллических фаз, показано, что основными структурными группами являются  $[\text{TeO}_2]$ ,  $[\text{WO}_4]$ ,  $[\text{WO}_6]$  и  $[\text{BiO}_6]$ . Установлено, что с увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $4 \rightarrow 17$  мольн.%) плотность и показатель преломления стекол  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  возрастают от 6.221 до 7.152 ( $\text{г/см}^3$ ) и от 2.226 до

2.307, соответственно. Также обнаружено, что данные стекла являются диамагнетиками, для некоторых составов приводится постоянная Верде, значения которой находятся в пределах 0.08–0.11 мин/(Э·см) для длины волны 633 нм.

Несмотря на довольно широкий круг проведенных исследований стеклообразующей системы  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ , наблюдается недостаток литературных данных по теплофизическим свойствам этих стекол, в том числе при увеличении концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , и полное отсутствие информации по их стандартным термодинамическим функциям.

Данные по термическому анализу, полученные методами ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия), ДТА (дифференциальный термический анализ) и СТА (синхронный термический анализ), для близких по составу теллуритных стекол представлены лишь значениями температур стеклования ( $T_g$ ), кристаллизации ( $T_{cr}$ ) и плавления ( $T_m$ ) [130–133], которые позволяют только качественно определить термическую устойчивость стекол ( $\Delta T = T_{cr} - T_g$ ).

Термодинамические свойства теллуритно-вольфраматных стекол, необходимые на стадиях предварительного расчета их тепловых характеристик, формирования на их основе оптических элементов и последующей вытяжки световодов, были изучены лишь в следующих работах.

Методом температурно-модулированной ДСК (ТМ-ДСК) для стеклообразующих систем  $\text{TeO}_2\text{--GeO}_2\text{--WO}_3$  [134] и  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--PbO}$  [135] были получены характеристики стеклования, в том числе значения теплоемкости при  $T_g$  (табл. 1.2 и 1.3 соответственно), однако значения теплоемкости при других температурах не приводятся.

**Таблица 1.2**

Значения температуры стеклования ( $T_g$ ), начала кристаллизации стекла ( $T_o$ ), параметра стабильности ( $\Delta T$ ), температуры конца стеклования ( $T_g^1$ ), ширины стеклования ( $\Delta T_g$ ), теплоемкости стекол ( $C_{pg}$ ) и переохлажденных жидкостей ( $C_{pl}$ ), изменения теплоемкости в области стеклования ( $\Delta C_p = C_{pl} - C_{pg}$ ), отношение  $C_{pl}/C_{pg}$  для  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{GeO}_2-x\text{WO}_3$  стекол

$x$	$T_g$ (°C)	$T_o$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$T_g^1$ (°C)	$\Delta T_g$ (°C)	$C_{pg}$ Дж/(моль ·°C)	$C_{pl}$ Дж/(моль ·°C)	$\Delta C_p$ Дж/(моль ·°C)	$C_{pl}/C_{pg}$
7.5	346	439	93	373	27	12.6	18.8	6.2	1.49
15	356	487	131	388	32	5.1	7.9	2.8	1.55
22.5	368	522	154	410	42	8.8	14.5	5.7	1.65
30	378	516	138	413	35	4.8	6.1	1.3	1.27

**Таблица 1.3**

Значения температуры стеклования ( $T_g$ ), начала кристаллизации стекла ( $T_o$ ), параметра стабильности ( $\Delta T$ ), температуры конца стеклования ( $T_g^1$ ), ширины стеклования ( $\Delta T_g$ ), теплоемкости стекол ( $C_{pg}$ ) и переохлажденных жидкостей ( $C_{pl}$ ), изменения теплоемкости в области стеклования ( $\Delta C_p = C_{pl} - C_{pg}$ ), отношение  $C_{pl}/C_{pg}$  для  $60\text{TeO}_2-(40-x)\text{WO}_3-x\text{PbO}$  стекол

$x$	$T_g$ (°C) (±1)	$T_o$ (°C) (±1)	$\Delta T$ (°C) (±1)	$T_g^1$ (°C) (±1)	$\Delta T_g$ (°C) (±1)	$C_{pg}$ Дж/(моль ·°C)	$C_{pl}$ Дж/(моль ·°C)	$\Delta C_p$ Дж/(моль ·°C)	$C_{pl}/C_{pg}$
0	395	473	78	433	38	3.9	5.8	1.9	1.49
10	369	513	144	414	45	4.4	5.5	1.1	1.25
20	336	474	138	376	40	4.2	7.4	3.2	1.76
30	287	353	66	315	28	5.6	6	0.4	1.07
40	240	293	53	263	23	4.1	4.2	0.1	1.02

Стандартные термодинамические функции такие как теплоемкость  $C_p^\circ(T)$ , изменение энтальпии  $H^\circ(T) - H_l^\circ(0)$ , энтропии  $S^\circ(T) - S_l^\circ(0)$  и энергии Гиббса  $G^\circ(T) - H_l^\circ(0)$  получены в работах [136] и [137] для систем  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3$  (табл. 1.4) и  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--La}_2\text{O}_3$  (табл. 1.5) соответственно. Также для этих стекол приводятся значения изменения теплоемкости при температуре стеклования  $\Delta C_p^\circ(T_g)$ , которые варьировались от 38.3 до 39.4 Дж/(моль·К) для бинарной и от 51.1 до 63.7 Дж/(моль·К) для тройной систем соответственно.

**Таблица 1.4**

Стандартные термодинамические функции серии стекол  $(\text{TeO}_2)_n(\text{WO}_3)_{1-n}$

T, К	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$
	Дж/(моль·К)		кДж/моль	
$n = 0.75, M = 177.66$ г/моль				
Стеклообразное состояние				
0	0	10	0	0
10	0.664	10.2	0.00170	0.101
15	1.78	10.7	0.00780	0.153
20	3.238	11.4	0.02010	0.208
50	14.18	18.4	0.2752	0.647
100	30.01	33.3	1.394	1.94
150	42.28	47.9	3.217	3.97
200	51.45	61.4	5.571	6.71
250	58.28	73.7	8.323	10.1
298.15	63.28	84.4	11.25	13.9
350	67.7	94.9	14.7	18.6
400	72.7	104	18.2	23.5
450	77.2	113	21.9	29.0
500	81.7	121	25.9	34.8
550	85.2	129	30.1	41.1
600	88.6	137	34.4	47.8

626	89.7	141	36.7	51.4
Переохлажденное жидкое состояние				
626	128	141	36.7	51.4
650	128	146	39.8	54.8
$n = 0.85, M = 170.45$ г/моль				
Стеклообразное состояние				
0	0	10	0	0
10	0.685	10.2	0.00180	0.101
15	1.82	10.7	0.00780	0.153
20	3.302	11.4	0.02060	0.208
50	13.95	18.6	0.2800	0.650
100	29.94	33.5	1.401	1.95
150	42.06	48.0	3.214	3.99
200	50.85	61.4	5.550	6.73
250	57.14	73.5	8.257	10.1
298.15	62.32	84.0	11.13	13.9
350	67.6	94.4	14.5	18.5
400	71.6	104	18.0	23.5
450	75.6	112	21.7	28.9
500	79.4	121	25.5	34.7
550	82.6	128	29.6	40.9
600	85.8	136	33.8	47.5
608	86.3	137	34.5	48.6
Переохлажденное жидкое состояние				
608	124	137	34.5	48.6
650	124	145	39.7	54.5
$n = 0.90, M = 166.83$ г/моль				
Стеклообразное состояние				
0	0	10	0	0

10	0.692	10.3	0.00190	0.101
15	1.77	10.7	0.00790	0.153
20	3.249	11.4	0.02040	0.208
50	13.90	18.5	0.2754	0.649
100	29.04	33.1	1.370	1.94
150	40.97	47.2	3.133	3.94
200	49.81	60.2	5.414	6.64
250	56.42	72.1	8.077	9.95
298.15	61.32	82.5	10.92	13.7
350	66.5	92.7	14.23	18.2
400	71.0	102	17.7	23.1
450	75.0	110	21.3	28.4
500	78.3	119	25.2	34.1
550	80.8	126	29.1	40.2
600	81.5	133	33.2	46.7
602	81.6	133	33.4	47.0
Переохлажденное жидкое состояние				
602	121	133	33.4	47.0
650	121	142	38.6	52.9

**Таблица 1.5**

Стандартные термодинамические функции серии стекол  $(1-x)(0.75\text{TeO}_2-0.25\text{WO}_3)+x\text{La}_2\text{O}_3$

T, К	$C_p^\circ(T)$ эксп.	$C_p^\circ(T)$ расчет	$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	Дж/(моль·К)			кДж/моль	
$x = 0.02, M = 180.62$ г/моль					
Стеклообразное состояние					
0		0.00	21.97	17.83	17.83
50		5.03	24.51	17.91	16.69
100		15.47	31.10	18.42	15.31
150		25.96	39.40	19.46	13.55
200		35.09	48.15	20.99	11.36
250		42.66	56.82	22.94	8.74
300		48.82	65.16	25.24	5.69
350	53.7	53.78	73.08	27.80	2.23
400	57.6	57.74	80.53	30.60	-1.61
500	64.5	63.51	94.07	36.68	-10.36
600	67.0	67.93	106.1	43.25	-20.38
656		70.56	112.2	47.13	-26.49
Переохлажденное жидкое состояние					
656		118.8	112.2	47.13	-26.49
700	119.0	119.9	120.0	52.38	-31.60
800	122.4	121.1	136.1	64.43	-44.42
900	127.9	127.5	150.6	76.75	-58.76
1000	166.3	187.5	165.9	91.38	-74.55
$x = 0.04, M = 183.59$ г/моль					
Стеклообразное состояние					
0		0.00	20.72	17.14	17.12

50		5.34	23.30	17.23	16.06
100		17.67	30.70	17.80	14.73
150		29.49	40.15	18.98	12.96
200		39.46	50.05	20.71	10.70
250		47.50	59.75	22.89	7.96
300		53.73	68.99	25.43	4.74
350	57.5	58.36	77.64	28.24	1.07
400	60.9	61.66	85.66	31.25	-3.02
500	65.9	65.60	99.89	37.63	-12.31
600	68.2	68.25	112.1	44.32	-22.93
662		70.44	118.9	48.63	-30.11
Переохлажденное жидкое состояние					
662		110.4	118.9	48.63	-30.11
700	108.7	110.0	125.0	52.80	-34.72
800	109.3	109.7	139.7	63.77	-47.98
900	113.5	114.2	152.8	74.90	-62.61
1000	163.2	132.4	165.6	87.05	-78.52
$x = 0.06, M = 186.19$ г/моль					
Стеклообразное состояние					
0		0.00	22.50	18.83	18.81
50		4.26	24.48	18.90	17.67
100		16.53	31.02	19.40	16.30
150		28.50	40.05	20.54	14.53
200		38.42	49.65	22.22	12.29
250		46.53	59.13	24.35	9.57
300		53.12	68.22	26.85	6.38
350	59.0	58.45	76.82	29.64	2.75
400	62.8	62.72	84.91	32.67	-1.29
500	68.0	68.88	99.62	39.28	-10.53

600	73.0	73.16	112.6	46.39	-21.16
684.7		76.55	122.5	52.73	-31.12
Переохлажденное жидкое состояние					
684.7		134.9	122.5	52.73	-31.12
700	141.8	136.3	125.4	54.80	-33.01
800	143.5	144.4	144.2	68.84	-46.51
900	152.8	152.6	161.6	83.67	-61.81
1000	176.4	165.0	178.3	99.49	-78.81

## 1.6. Заключение

Из анализа литературных источников следует:

- 1) Висмутсодержащие халькогенидные и теллуритные стекла находят широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе в волоконной оптике.
- 2) В халькогенидных висмутсодержащих стеклах обнаружена широкополосная ИК люминесценция на активных центрах висмута, природа которых связана с его степенью окисления. Проведенные исследования не выделяют определяющую роль высоковалентного или низковалентного состояния висмута, хотя наиболее вероятным источником ИК люминесценции считается висмут в низших степенях окисления.
- 3) В теллуритных стеклах люминесценции на висмутовых центрах обнаружено не было, однако в литературе изучено влияние добавки оксида висмута на устойчивость стекол к кристаллизации, их оптические и теплофизические свойства.
- 4) Термодинамические данные по стеклообразующим системам  $\text{Ge-S-Bi}$  и  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ограничены температурами стеклования и начала кристаллизации, разность которых качественно характеризует термическую стабильность стекол. Однако важная для приложений информация о температурных зависимостях калорических свойств (теплоемкость, энтальпия (в том числе энтальпия образования), энтропия и энергия Гиббса), а также волюметрических свойств (плотность, КТР) отсутствует.
- 5) Стеклообразующие системы  $\text{Ge-S-Bi}$  и  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  склонны к кристаллизации, однако состав кристаллизующихся фаз экспериментально изучен лишь для халькогенидной системы.

Таким образом, выбранные объекты исследования по литературным данным являются перспективными как сами по себе, так и в качестве основы

материалов волоконной оптики, для которых практически отсутствуют стандартные калорические и волюметрические функции температуры в качестве термодинамических основ технологии и условий эксплуатации устройств из данных материалов. Только термодинамические функции позволят определить количественный критерий возможных продуктов кристаллизации от состава стекла и температуры. Отметим, что относительная разность температур стеклования и кристаллизации, лишь качественно характеризует термическую стабильность стекол. Наконец, важной для практики остается разработка количественной методики определения степени окисления висмута в халькогенидных и теллуритных стеклах.

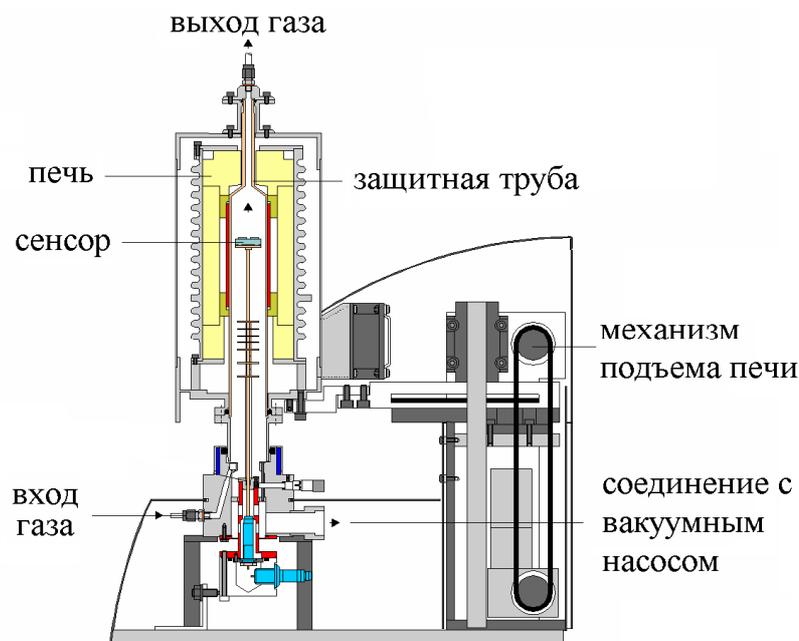
Исходя из вышеизложенного, сформулированы основные цели настоящего исследования, выбраны пути и способы решения поставленных задач.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ И МЕТОДИКИ ИХ ОБРАБОТКИ

### 2.1. Аппаратура и методики измерений

#### *2.1.1. Термический анализ. Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 404 F1 Pegasus*

Для измерения температурных зависимостей теплоемкости и температур фазовых и физических превращений стекол в работе использовался калориметр Netzsch DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch Geratebau, Германия), который позволяет проводить классические ДСК-измерения, а также точно определять удельную теплоемкость материалов при высоких температурах. DSC 404 F1 Pegasus полностью автоматизирован и позволяет проводить калориметрический эксперимент с малым количеством образца. Специальная стальная печь, с интегрированной системой охлаждения позволяет работать в широком температурном диапазоне от  $-150$  до  $1000$  °С. Прибор оборудован системой охлаждения азотом (газообразным или жидким), что позволяет проводить измерения в температурно-модулированном режиме (ТМ-ДСК). Возможна установка графитовой печи с сенсорами W/Re для измерений ДТА при температурах до  $2000$  °С. Точность определения теплоемкости оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) по данным производителя составляет 2% как максимальное отклонение результатов измерений от литературных данных.



**Рис. 2.1.** Разрез прибора DSC 404 F1 Pegasus.

**Методика измерений.** Основные элементы конструкции калориметра DSC 404 F1 Pegasus и методика измерений аналогичны описанным в работе [138].

Проверка надежности работы калориметра осуществлялась в ходе калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления стандартов, демонстрирующих полиморфные превращения. Для платиновых тиглей в качестве калибровочных веществ используются: нитрат рубидия ( $RbNO_3$ ), нитрат калия ( $KNO_3$ ), перхлорат калия ( $KClO_4$ ), сульфат серебра ( $Ag_2SO_4$ ), хлорид цезия ( $CsCl$ ), хромат калия ( $K_2CrO_4$ ), карбонат бария ( $BaCO_3$ ), карбонат стронция ( $SrCO_3$ ). В результате было установлено, что данный прибор и методика измерений позволяют определять температуры фазовых превращений с погрешностью  $\pm 0.5$  К, энтальпии переходов –  $\pm 1$  %.

Теплоемкость определялась методом отношений («Ratio method»). В качестве стандартного образца сравнения (эталона) использовался корунд ( $Al_2O_3$ ). Методика определения  $C_p^\circ$  по данным ДСК-измерений подробно описана в [138] и Netzsch Software Proteus. Расчет индивидуальных значений

теплоемкости при различных температурах проводился по трем измерениям (базовая линия, стандарт, исследуемый образец) согласно уравнению (2.1):

$$C_{p,S}^{\circ} = \frac{DSC_S(T) - DSC_{\text{baseline}}(T)}{DSC_{\text{St}}(T) - DSC_{\text{baseline}}(T)} \cdot \frac{m_{\text{St}}}{m_S} \cdot C_{p,\text{St}}^{\circ} \quad (2.1)$$

где  $C_{p,S}^{\circ}$  - удельная теплоемкость образца при температуре  $T$ ,  $C_{p,\text{St}}^{\circ}$  - удельная теплоемкость стандарта (корунда) при температуре  $T$ ,  $DSC_S$  – величина ДСК-сигнала при температуре  $T$  из кривой образца (мкВ),  $DSC_{\text{St}}$  – величина ДСК-сигнала при температуре  $T$  из кривой стандарта (мкВ),  $DSC_{\text{baseline}}$  – величина ДСК-сигнала при температуре  $T$  из базовой линии (мкВ),  $m_{\text{St}}$  – масса стандарта (мг),  $m_S$  – масса исследованного образца (мг).

Во всех трех измерениях (базовая линия, стандарт, образец) сохранялись идентичными следующие параметры: поток аргона, скорость потока аргона, начальная температура, скорость нагрева, масса тигля и крышки, положение тигля на сенсоре. Измерение теплоемкости осуществлялось по программе, которая включала выдержку образца при постоянной температуре (293 К) в течение 30 минут в атмосфере высокочистого (5N) аргона с суммарным расходом газа 80 мл/мин, последующий нагрев с постоянной скоростью 5 К/мин и охлаждение до комнатной температуры. Измерения базовой линии и стандарта проводились аналогичным образом в том же режиме. Погрешность определения теплоемкости стекол в температурном интервале 293-1000 К была не хуже  $\pm 2\%$ .

### ***2.1.2. Измерение коэффициента линейного теплового расширения.***

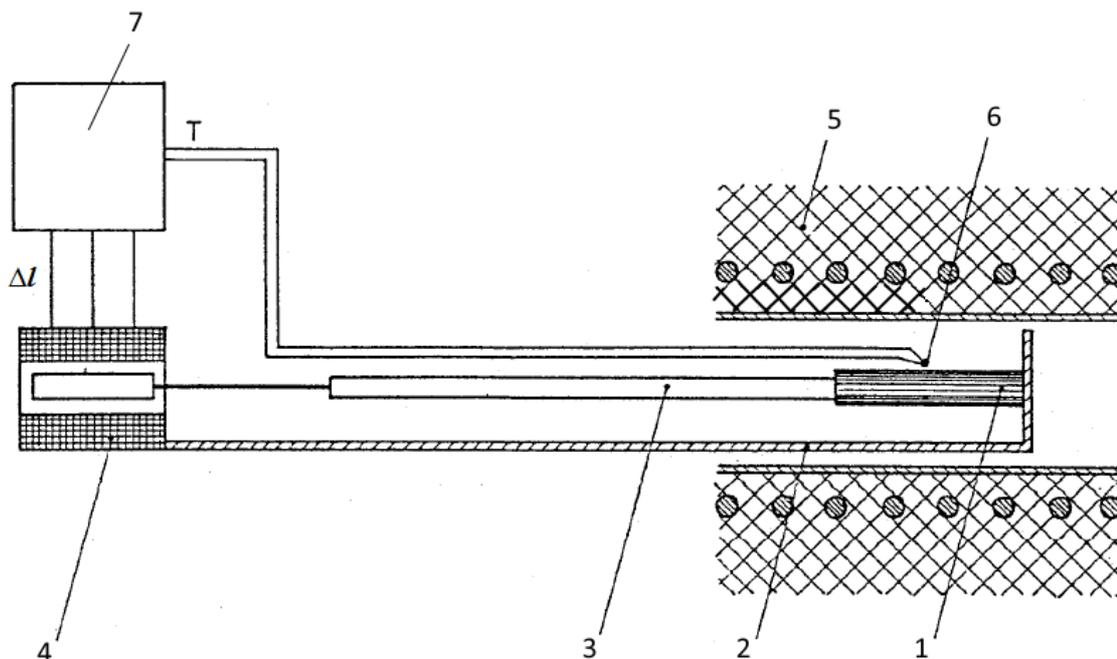
#### ***Горизонтальный кварцевый дилатометр***

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол определялся на горизонтальном кварцевом дилатометре.

Дилатометр (от лат. dilato — «расширяю») – прибор, измеряющий изменения размеров тела, вызванные воздействием температуры, давления, электрического и магнитного полей, ионизирующих излучений или

каких-либо других факторов. Наиболее важная характеристика dilatометра — его чувствительность к абсолютному изменению размеров тела [139].

**Методика измерения.** Принципиальная схема измерительной установки показана на рисунке 2.2.



**Рис. 2.2.** Принципиальная схема установки по измерению термического коэффициента линейного расширения: 1 - образец, 2 - держатель образца, 3 - кварцевый толкатель, 4 - фотоэлектрический датчик перемещения ЛИР-14, 5 - печь, 6 - термопара, 7 - компьютер.

Образец помещался в однородное температурное поле печи 5. Температура контролировалась соответствующей термопарой 6. Длина образца 1, держателя образца 2 и толкателя 3 изменялась с изменением температуры. Таким образом, измеряемой и регистрируемой величиной являлось суммарное изменение в длине образца, держателя образца и толкателя. Эти изменения регистрировались с помощью толкателя датчиком перемещения 4. Результирующее изменение преобразовывалось усилителем несущей частоты в постоянное напряжение, которое пропорционально изменению длины. Сигнал регистрировался компьютером 7.

Погрешности результатов измерения ТКЛР стекол выражаются доверительным интервалом с вероятностью 95 %, вычисленным по формуле:

$$\sigma = t \cdot \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (2.2)$$

где  $t$  – критерий Стьюдента,  $x_i$  – результат  $i$ -ого измерения,  $\bar{x}$  – среднее значение измеренной величины,  $n$  – число измерений.

Значения и доверительные интервалы термических коэффициентов объемного расширения (ТКОР) стекол получаются по формуле:

$$\beta = 3 \cdot \alpha, \quad (2.3)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты линейного и объемного теплового расширения соответственно.

### ***2.1.3. Измерение плотности. Пикнометрический метод***

Плотность стекол определялась пикнометрическим методом (при 343 К и при комнатной температуре 293 К).

Сущность пикнометрического метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов испытуемого вещества и жидкости известной плотности. Метод применяется для определения плотности формованных изделий, пресс-порошков, гранул, хлопьев и обеспечивает точность измерения до 5%.

***Методика измерения.*** Пикнометр объемом 5 мл промывался дистиллированной водой, затем изопропиловым спиртом, после чего высушивался. Сухой пикнометр взвешивался с точностью до 0.0001 г ( $M_1$ ). Далее в пикнометр помещались куски исследуемого стекла, и он взвешивался вместе с образцом ( $M_2$ ). Затем пикнометр наполнялся дистиллированной водой (пикнометрическая жидкость) чуть ниже калибровочной метки – для измерения плотности при 343 К, до калибровочной метки – для измерения плотности при комнатной температуре таким образом, чтобы на стенках не оставалось воздушных пузырьков, и помещался в термостат при  $343.0 \pm 0.1$  К на 30 мин.

Избыток воды из капиллярной трубки удалялся при помощи свернутой фильтровальной бумаги. После этого пикнометр вытирался, и определялась масса пикнометра с исследуемым материалом и дистиллированной водой ( $M_3$ ).

Далее пикнометр освобождался от рабочей жидкости и материала, повторялась подготовка к испытанию (см. выше), после чего пустой и сухой пикнометр наполнялся дистиллированной водой чуть ниже калибровочной метки – для измерения плотности при 343 К, до калибровочной метки – для измерения плотности при комнатной температуре и взвешивался ( $M_4$ ).

Аналогичная методика использовалась для измерения плотности стекол при комнатной температуре. Значения плотности рабочей жидкости были взяты из базы данных NIST [140]. Температура измерялась с точностью  $\pm 1$  К. Значения плотности стекол были получены по следующей методике:

- 1) рассчитывался уточненный объем пикнометра

$$V_{\text{пик}} = \frac{M_4 - M_1}{\rho_{\text{ж}}}, \quad (2.4)$$

где  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность пикнометрической жидкости при температуре в условиях эксперимента.

- 2) рассчитывалась масса стекла в пикнометре

$$M_{\text{п}} = M_2 - M_1 \quad (2.5)$$

- 3) определялась масса пикнометрической жидкости

$$M_{\text{ж}} = M_3 - M_2 \quad (2.6)$$

- 4) определялся объем, занимаемый жидкостью

$$V_{\text{ж}} = \frac{M_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}} \quad (2.7)$$

- 5) рассчитывался объем материала, помещенного в пикнометр

$$V_{\text{п}} = V_{\text{пик}} - V_{\text{ж}} \quad (2.8)$$

- 6) определялась плотность

$$\rho = \frac{M_{\Pi}}{V_{\Pi}} \quad (2.9)$$

Погрешности результатов измерения плотности стекол выражаются доверительным интервалом с вероятностью 95 %, вычисленным по формуле:

$$\sigma = t \cdot \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (2.10)$$

где  $t$  – критерий Стьюдента,  $x_i$  – результат  $i$ -ого измерения,  $\bar{x}$  – среднее значение измеренной величины,  $n$  – число измерений.

## 2.2. Методы обработки экспериментальных результатов

### 2.2.1. Расчет стандартных термодинамических функций, определение температурных зависимостей плотности и объемного коэффициента термического расширения. Модельно-статистический подход

#### 2.2.1.1. Калорические свойства

Настоящая модель в рамках принятых физических терминов определяет базовые термодинамические функции кристаллов и жидкостей, а также содержит в себе возможности описания стеклообразного состояния веществ [141,142].

Математический аппарат модели основан на квазичастичном представлении, отражающем природу тепловых возбуждений в стекле и расплаве (уравнения (2.11–2.18)). Стандартные калорические функции для  $m$  акустических мод на моль структурной (формульной) единицы вещества, отсчитываемой от 0 К, имеют следующий вид:

Энергия Гиббса:

$$G^{\circ}(T) - \left( H^{\circ}(0) - TS^{\circ}(0) \right) = -mRT \cdot \ln \frac{1+b}{1+b_p}, \quad (2.11)$$

Энтальпия:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = -mRT \cdot g^{*'} \cdot \bar{n}, \quad (2.12)$$

Энтропия:

$$S^\circ(T) - S^\circ(0) = mR \cdot \left[ \ln \frac{1+b}{1+b_p} - g^{*'} \cdot \bar{n} \right], \quad (2.13)$$

Теплоемкость:

$$C_p^\circ(T) = m \cdot R \cdot [(g^{*'})^2 (b \cdot (1+b) - (p+1)^2 b_p \cdot (1+b_p)) - (g^{*'} + g^{*''}) \cdot \bar{n}], \quad (2.14)$$

$$b = 1/(\exp(g^*) - 1), \quad b_p = 1/(\exp((p+1)g^*) - 1), \quad \bar{n} = b - (p+1)b_p. \quad (2.14')$$

В выражениях (2.11–2.14, 2.14') содержатся следующие параметры и характеристики:  $\bar{n}$  – среднее число элементарных возбуждений,  $p$  – параметр парастатистики,  $g^{*'}$  и  $g^{*''}$  – первая и вторая производные выражений (2.15) и (2.16) по отношению к относительному изменению температуры. Параметр внутренней размерности  $d = d_0 / (1 - (T / T_g)^t)$ , ( $T < T_g$ ), изменяющийся от начального значения  $d_0$  при 0 К до температуры стеклования  $T_g$ , преобразует энергию Гиббса активации  $g^*$  из вида (2.15), который соответствует стеклообразному состоянию

$$g^* = d \cdot \ln(1 + g_l^*/d), \quad (2.15)$$

в форму (2.16)

$$g_l^* = h^*/T - s^*, \quad (\text{при } T \geq T_g), \quad (2.16)$$

которая соответствует жидкому, а также переохлажденному жидкому состояниям.  $h^*$  и  $s^*$  – энтальпийный и энтропийный параметры элементарных возбуждений,  $t$  – «критический» параметр.

Вклад  $m_e$  оптических и локальных мод в термодинамические функции представлен хорошо известными формулами Эйнштейна, которые можно получить из формул (2.11–2.14, 2.14'), если принять  $g^* = \theta_e / T$  и выполнить математическое преобразование  $p \rightarrow \infty$ :

$$G_e(T) = -m_e R \theta_e \ln(1+b_e), \quad H_e(T) = m_e R \theta_e b_e, \quad (2.17)$$

$$S_e(T) = (H_e(T) - G_e(T))/T, \quad C_{Pe}(T) = m_e R (\theta_e/T)^2 b_e(1+b_e), \quad (2.18)$$

где  $b_e = 1/(\exp(\theta_e(1/T - \alpha_e)) - 1)$ ,  $\theta_e$  – температура Эйнштейна. Колебательный ангармонизм учитывается параметром  $\alpha_e$ . При необходимости к акустической части термодинамических функций с другими характеристическими параметрами  $m_e$ ,  $\theta_e$  и  $\alpha_e$  добавляются несколько вкладов Эйнштейна.

Качественная смена характера и типа, прежде всего, коллективизированной части узлов взаимодействия при фазовом переходе из твердого в жидкое состояние сопровождается заменой Бозе-составляющих с параметрами  $d$  и  $\theta$  на составляющие фермиевского типа с рассмотренными выше активационными параметрами ( $\Delta H^*$  - энтальпией,  $\Delta S^*$  - энтропией) разрыва (возбуждения) межмолекулярных связей. При этом приведенная энергия Гиббса активации в жидкости соответствует форме:

$$g^* = \frac{\Delta H^* - T\Delta S^*}{RT} = \frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} = \frac{h^*}{T} - s^*. \quad (2.19)$$

Взаимосвязанные с качественным переходом от параметров  $\theta$  и  $d$  к параметрам  $h^* = \Delta H^*/R$  и  $s^* = \Delta S^*/R$  вопросы количественного наследования доли бозе- и появления части ферми-узлов наиболее эффективным образом решаются использованием обобщающего класса функций парастатистики [143,144]. Статистики Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна являются ее частными (предельными) вариантами соответственно при значениях параметра  $p = 1$  и  $p \rightarrow \infty$ , который в данном приложении расширяет модельные представления, вкладываемые в понятие узла взаимодействия. При этом параметр  $p$  характеризует бозе-вырожденность его ферми-уровней.

При  $p = 1$  вместе с долей возбужденных узлов (разорванных связей)

$$\bar{n} = b - 2b_1 = \frac{1}{\exp(g^*) - 1} = f \quad (2.20)$$

фермиевский тип приобретают все термодинамические функции (формулы 2.11–2.14, 2.14').

При совершении предельного перехода ( $p \rightarrow \infty$ ) к выражениям бозе-типа следует учесть экспоненциальный характер стремления  $b_p$  к нулю. В результате при  $p \rightarrow \infty$   $\bar{n} \rightarrow b$ , а соответствующее слагаемое в теплоемкости  $(p + 1)^2 b_p (1 + b_p) \rightarrow 0$ .

Обобщенный класс аналитических термодинамических функций, предназначенный для описания коллективных составляющих конденсированных состояний веществ, дополняется эйнштейновскими

функциями, которые используются для отражения вклада оптических, квазилокальных, внутримолекулярных и ряда других составляющих.

### 2.2.1.2. Волюметрические свойства

В рамках используемого модельно-статистического подхода термическое уравнение состояния для жидкости и стекла, определяющее зависимость молярного объема  $V$  и плотности  $\rho = M/V$  ( $M$  – молярная масса) от температуры и давления имеет вид:

$$V = V_0 + \Delta V_{l/g}, \quad (2.21)$$

где  $V_0$  – объем плотной упаковки;  $\Delta V_l$  – изменения температуры, связанные с коллективными степенями свободы для жидкости, в том числе переохлажденной;  $\Delta V_g$  – изменения температуры, связанные с коллективными степенями свободы для стекла.

Указанные изменения в молярном объеме  $\Delta V = (\partial G/\partial P)_T$  являются производными от соответствующих энергий Гиббса:

$$\Delta V_l = m\bar{n}\Delta V^*, \quad \Delta V_g = m\bar{n}\Delta V^* / \left(1 + \frac{g_l^*}{d}\right) \quad (2.22)$$

при этом соответствующие вклады в  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  (коэффициент термического расширения – КТР) после дифференцирования принимают вид:

$$\alpha_l = \frac{\Delta V_l}{V} \left(\frac{B}{\bar{n}} \frac{h^*}{T^2} + \frac{W^*}{\Delta V^*}\right) + \alpha_e \quad (2.23)$$

$$\alpha_g = \frac{\Delta V_g}{V} \left[\left(\frac{B}{\bar{n}} + \frac{1}{d}\right) \left(\frac{h^*}{T} + \frac{g_l^* d'}{d}\right) \frac{1}{TY} - \frac{Bg^* d'}{\bar{n}Td} + \frac{W^*}{\Delta V^*}\right] + \alpha_e \quad (2.24)$$

Рассчитанные с использованием формул (2.21) значения плотности и КТР дают пример предсказания их температурных зависимостей [145,146], опирающихся на экспериментальные значения и некоторые литературные данные.

### ***2.2.2. Термодинамический анализ кристаллизационной устойчивости стекол. Метод минимизации энергии Гиббса***

Принято считать, что кристаллизационные процессы в стеклообразующих системах (СС) из состояния переохлажденного расплава обусловлены чисто кинетическими факторами, поскольку такое состояние является метастабильным. Однако на практике в 2-х и более компонентных СС кристаллизуются не все компоненты сразу, а наблюдается «покомпонентная» кристаллизация, т.е. выделение фазы с превалирующим по составу компонентом. Варьирование исходного состава СС увеличивает или уменьшает кристаллизацию, а может привести к выделению другого компонента. Возрастающее число вариантов поведения многокомпонентных кристаллизующихся систем, особенно при введении дополнительных пробных компонентов ставят задачу определения термодинамических факторов, определяющих условия выделения отдельных кристаллических фаз в зависимости от состава и параметров состояния ( $T, p$ ) стеклообразующих систем в области переохлажденного расплава.

#### ***2.2.2.1. Методика определения термодинамического фактора на кристаллизацию из переохлажденного расплава методом минимизации энергии Гиббса***

Наличие стандартных термодинамических функций (СТФ) дает возможность использовать наиболее эффективное предсказательное средство анализа многокомпонентных гетерофазных систем в химической термодинамике – метод минимизации энергии Гиббса. Его применение для построения методики прогнозирования кристаллизующихся компонентов с определением условий их выделения из переохлажденного расплава при известных СТФ кристаллических фаз требует термодинамической характеристики переохлажденного расплава.

В развиваемой методике исследования кристаллизационной устойчивости стекол термодинамические функции расплава определяются

моделью ассоциированного раствора (Д.И. Менделеев), которая при достаточном полном наборе жидкофазных компонентов и их ассоциатов отражает термодинамические свойства реального раствора.

Термодинамическое моделирование проводилось по программе расчета многокомпонентных гетерогенных систем с химическими и фазовыми превращениями Chemical Thermodynamics Calculator (СТС) (автор А.М. Кутьин), посредством расчетов как равновесных, так и условно-равновесных состояний [147], с учетом неидеальности растворов в ассоциативном приближении. Компьютерная система СТС включает в себя расширенный по литературным источникам банк ТФ (ИВТАНТЕРМО [148]). Безразмерная форма температурной зависимости приведенной (деленной на  $RT$ ) стандартной энергии Гиббса индивидуальных веществ и ассоциатов с безразмерными коэффициентами  $\varphi_i$  и энтальпиями образования  $h_0^\circ$  или  $\Delta_f h_{298}^\circ$ , соответственно при 0 К или при  $T = 298.15$  К представлена выражением:

$$g^\circ(T) = \left\{ \frac{h_0^\circ/x}{\Delta_f h_{298}^\circ/x} \right\} - \left( \varphi_1 + \varphi_2 \ln x + \varphi_3 x^{-2} + \left\{ \varphi_4' \right\} x^{-1} + \varphi_5 x + \varphi_6 x^2 + \varphi_7 x^3 \right), \quad (2.25)$$

где  $x = T/T_x$  – безразмерная температура,  $T_x = 10^4$  К, а также коэффициенты используемых вариантов верхней (2.26) и нижней (2.27) форм выражения (2.25):

$$h_0^\circ = \Delta_f h_{298}^\circ - \delta; \quad \delta = \frac{H^\circ(298) - H^\circ(0)}{RT_x}; \quad (2.26)$$

$$\Delta_f h_{298}^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ(298)}{RT_x}; \quad \varphi_4' = \varphi_4 + \delta. \quad (2.27)$$

Совокупность параметров в выражениях (2.25–2.27) – это исходные для расчетов данные, которые кроме энергии Гиббса (2.25) содержат информацию о полном наборе согласованных калорических функций по индивидуальным химическим соединениям, включая их ассоциативные формы, в температурных интервалах, соответствующих их агрегатным состояниям.

Значение энергии Гиббса  $G$  всей термодинамической системы любой сложности в ее равновесном состоянии определяется содержанием независимых компонентов, в данном случае, элементов  $b_j$  и найденными в результате минимизации значениями их химических потенциалов  $\lambda_j$ :

$$G = RT \sum b_j \lambda_j, \quad (2.28)$$

Например, в формуле общего вида (2.28) рассматриваемой халькогенидной стеклообразующей системе  $\text{GeS}_x\text{Bi}_y$  соответствуют значения  $\{b_j\} = 1, x, y$ . В свою очередь индекс  $\{j\} = 1, 2, 3$  соответствует порядку записи элементов системы.

Энергия Гиббса сосуществующего с паром расплава определяется рассчитанным содержанием  $\{n_i\}$   $i$ -х компонентов ассоциированного жидкого раствора и их химическими потенциалами  $\{\mu_i\}$ .

$$G^{p-p} = RT \sum n_i \mu_i, \quad (2.29)$$

$$\mu_i = \sum_j a_{ij} \lambda_j, \quad (2.30)$$

$$n_i = \bar{n}_{p-p} \exp(\sum_j a_{ij} \lambda_j - g_i^\circ). \quad (2.31)$$

Обеспечение стандартного давления 1 атм при исследовании системы, образованной малолетучими компонентами, как правило, осуществляется добавлением в систему некоторого количества  $n_0$  химически инертного Ar. Термодинамическая характеристика системы в силу аддитивности выражения (2.28) при исключении аргона из суммы сводится к пересчету состава  $b_j = n_j / \sum_{j=1} n_j$  остальных независимых компонентов.

С позиции неравновесной химической термодинамики определяющей величиной для скорости кристаллизации является градиент химического потенциала кристаллизующегося компонента, а в рассматриваемом случае его разность с соответствующей величиной в ассоциированном растворе, моделирующем переохлажденный расплав.

Термодинамический фактор без детализации механизма и скорости процесса (звездочкой отмечено кристаллическое состояние компонента,  $\mu_i$  – его химпотенциал в переохлажденном расплаве):

- условие  $^*\mu_i < \mu_i$  разрешает кристаллизацию  $i$ -го компонента,
- а при  $^*\mu_i > \mu_i$  запрещает его выделение из переохлажденного расплава.

Сравнение соответствующих химических потенциалов в кристаллическом состоянии с их значениями в состоянии переохлажденного расплава (ассоциированного раствора) позволяет установить возможный состав кристаллизующихся фаз. Методика предварительного анализа кристаллизационной устойчивости стекол может сократить трудоемкие экспериментальные исследования при выборе и разработке новых материалов для волоконно-оптических применений. Ее апробация и приложение к халькогенидным и теллуридным стеклам представлены в главе 3.

#### **2.2.2.2. Определение стандартных энтальпий образования стекол**

Способ определения стандартной энтальпии образования стекла  $\Delta_f H_{298}^\circ$  основан на сопоставлении термодинамических функций (ТФ) стеклообразующей системы в области расплава и его переохлажденного состояния, вычисленных двумя способами. С одной стороны, по литературным данным о ТФ жидкофазных компонентов в рамках модели ассоциированного раствора (АР) вычисляются ТФ расплава, а при их экстраполяции в область температур ниже  $T_m$  и переохлажденного расплава. С другой стороны, те же ТФ в указанном для решения задачи температурном интервале определяются по измеренным теплоемкостям стекла и его состояния после температуры стеклования с учетом характеристик этого перехода. Характеристической функцией, определяющей термодинамическое состояние вещества при фиксированных  $T$  и  $p$ , как известно, является энергия Гиббса  $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ . Для одного и того же состояния (расплав, включая переохлажденный) ее значения по модели ассоциированного раствора покомпонентно содержащие  $\Delta_f H_{i,298}^\circ$  будут равны найденным по  $C_p$  значениям энергии Гиббса нагревания от 298.15 К, если добавить к ней искомую стандартную энтальпию образования стекла  $\Delta_f H_{298}^\circ$ :

$$G^\circ (T > T_g, \text{ по модели AP}) = \Delta_f H^\circ_{298} + \Delta G^\circ (T > T_g, \text{ по измеренным } C_p). \quad (2.32)$$

При отсчете энтропийных составляющих от  $S^\circ_{i, 298}$  и равенстве вкладов  $TS^\circ$  в одно и то же состояние получаем:

$$\Delta_f H^\circ_{298} = G^\circ (T > T_g, \text{ по модели AP}) - \Delta G^\circ (T > T_g, \text{ по измеренным } C_p). \quad (2.33)$$

Результаты расчетов энтальпий образования халькогенидных и теллуритных стекол, представленные в главе 3 завершают термодинамическую характеристику исследуемых стеклообразующих систем, добавляя к стандартным ТФ стандартную энтальпию образования.

### **2.2.2.3. Решение сопутствующей задачи определения степени окисления висмута в стекле с использованием метода валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА)**

Расчеты распределения зарядов  $\{\delta_i\}$  на атомах с целью определения относительных степеней окисления висмута в халькогенидных и теллуритных стеклах выполнены по методу валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА), реализующему взаимосвязь стандартных энтальпий образования стекол с зарядами на атомах  $\{\delta_i\}$ :

$$\Delta_f H^\circ = - \sum n_i v_i (a_i - a) \left( 1 + \frac{a_i - a}{b_i} \right) = \sum n_i v_i b_i \delta_i (1 - \delta_i) \quad (2.34)$$

$$a_i = \frac{I + E}{2}, \quad b_i = I - E, \quad (2.35)$$

$$a = \frac{\sum n_i v_i a_i / b_i}{\sum n_i v_i / b_i} \quad (2.36)$$

$$\delta_i = \frac{a - a_i}{b_i} \quad (2.37)$$

Стандартная энтальпия образования в ВОА при заданных числах атомов  $n_i$  и их валентных орбиталей  $v_i$  определяется потенциалами  $a_i$  и потенциальными коэффициентами  $b_i$ , которые однозначно взаимосвязаны с энергиями ионизации ( $I$ ) и сродства атомов к электрону ( $E$ ) в соответствующих валентных состояниях. Заряды на атомах ( $\delta_i$ ) в свою очередь определяются результирующим потенциалом ( $a$ ) химического соединения.

В частном случае бинарного соединения одновалентных атомов формула для расчета стандартной энтальпии образования принимает вид (2.38):

$$\Delta_f H_{12}^\circ = - \frac{(a_1 - a_2)(a_1 - a_2 + b_1 - b_2)}{b_1 + b_2} \quad (2.38)$$

Предварительная параметризация модели с определением валентно-электронных характеристик атомов  $\{a_i\}$  и  $\{b_i\}$  по найденным стандартным энтальпиям образования стекол дает возможность определить заряды на атомах, а по установленному распределению зарядов, в свою очередь, рассчитать степень окисления висмута относительно ее значения в оксиде висмута по формуле:

$$y = +3 \cdot \frac{\delta_{\text{Bi}}}{\delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3}},$$

где принятая степень окисления висмута в его оксиде равна +3.  $\delta_{\text{Bi}}$  и  $\delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3}$  – вычисленные по формулам (2.36), (2.37) заряды висмута в стекле и его оксиде.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

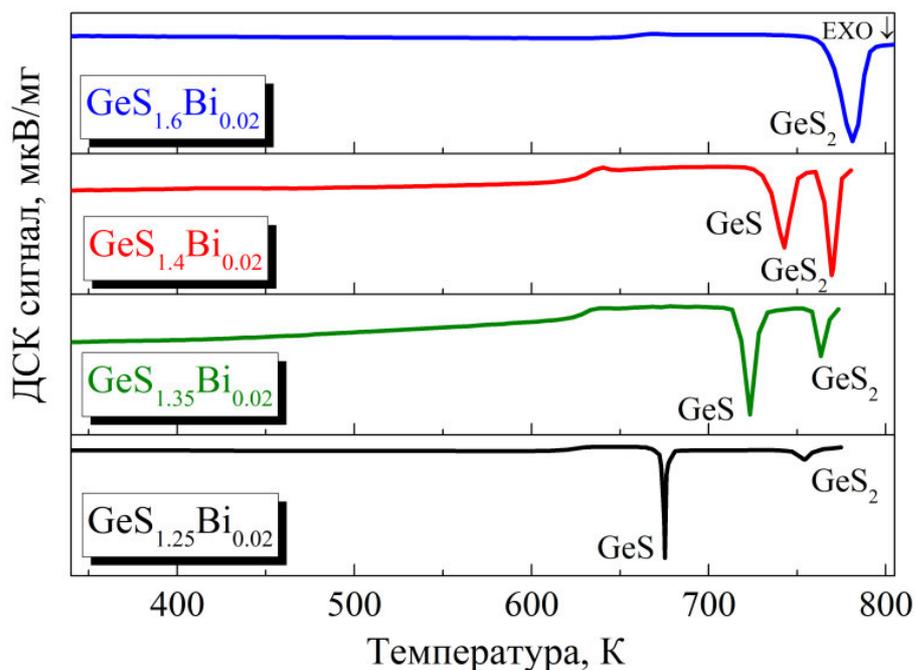
### 3.1. Халькогенидная стеклообразующая система Ge-S-Vi

Исследуемые стекла  $\text{GeS}_s\text{Vi}_{0.02}$  ( $s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ) были получены в лаборатории Химии высокочистых бескислородных стекол Института химии высокочистых веществ РАН (г. Нижний Новгород).

Стекла изготавливались плавлением смеси высокочистых простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах. Содержание примесей металлов в исходных материалах не превышало 0.1–0.5 ppm, примесей легких элементов (C, O, H, S) – не более 2 ppm. Массы навесок реагентов рассчитывались исходя из необходимости получить стекло общей массой 5–7 г и загружались в кварцевые ампулы (внутренний диаметр 8–12 мм), которые предварительно обрабатывались соляной кислотой, промывались в дистиллированной воде, сушились при 623 К и отжигались при 1123 К. Затем ампулы с шихтой вакуумировались до остаточного давления  $10^{-5}$  Торр и гомогенизировались плавлением в течение 2 ч при 1123 К. Закалка стекла осуществлялась на воздухе. Для снижения остаточных напряжений ампулы со стеклами отжигались в режиме охлаждения печи от 603 К до комнатной температуры [65]. Объемные стекла для дальнейших исследований свойств подвергались механической обработке (резке, шлифовке, полировке) для получения дисков диаметром около 5 мм и высотой около 2 мм.

#### 3.1.1. Термодинамические функции

Термограммы стекол  $\text{GeS}_s\text{Vi}_{0.02}$  ( $s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ) были получены в интервале температур 300–820 К. Установлено, что при скоростях нагревания 2.5, 5 и 10 К/мин для всех образцов халькогенидных стекол наблюдается кристаллизация (рис. 3.1), причем температуры кристаллизации  $T_{\text{cr}}$  и стеклования  $T_g$  возрастают по мере увеличения содержания серы в образцах стекол.

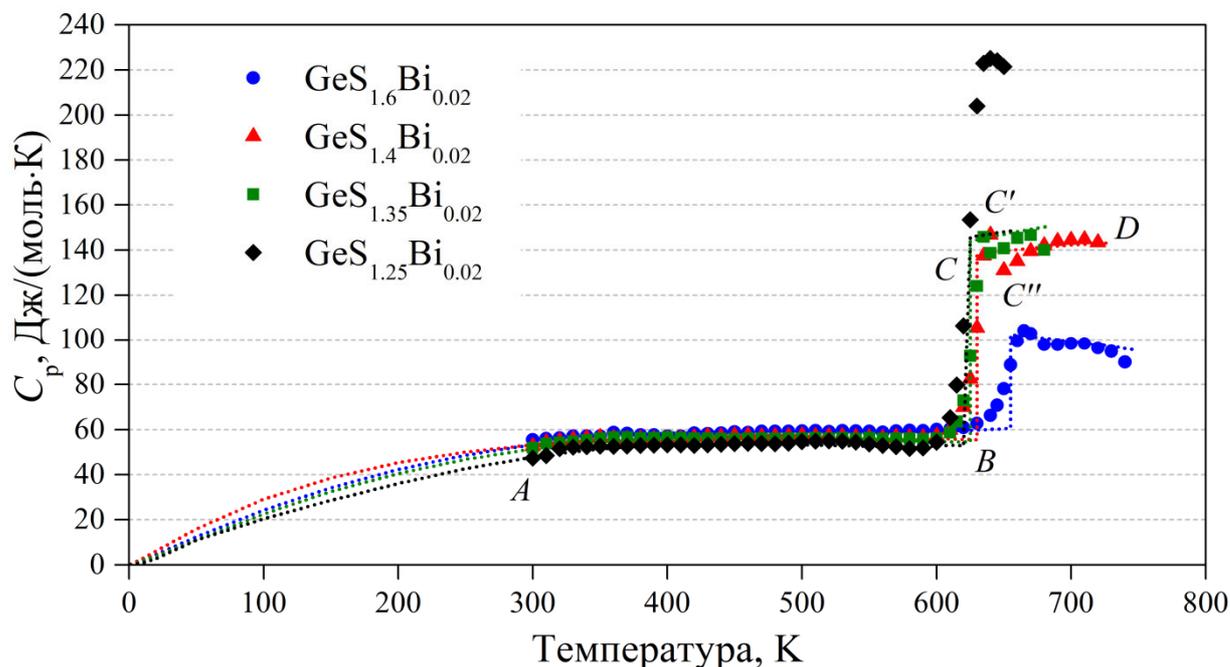


**Рис. 3.1.** Термограммы стекол  $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$  при скорости сканирования 5 К/мин [149].

Экспериментальные значения теплоемкости для исследованных образцов в соответствующих температурных интервалах, а также рассчитанные по статистической модели линии представлены на рис. 3.2.

Теплоемкость  $C_p^\circ$  изученных образцов в стеклообразном состоянии при плавном увеличении с ростом температуры не имеет каких-либо особенностей и, как видно из рис. 3.2, после достижения пикового значения ( $C'$ ) в узком интервале стеклования система переходит в «переохлажденное жидкое» состояние (участок CD на рис. 3.2). На такое поведение  $C_p^\circ$  в области стеклования влияют кинетические факторы, присущие динамической калориметрии, а теплоемкость с «пиковыми» добавками в интервале  $CC'C''$  является кажущейся. «Ступенчатую» картину классического стеклования можно получить по серии измерений экстраполяцией кривой теплоемкости к нулевой скорости нагревания калориметра с веществом. Величину ступени или скачок теплоемкости  $\Delta C_p^\circ(T_g)$  определяли графически линейной экстраполяцией прилегающих к  $T_g$  частей кривых АВ и  $C''D$ , а саму

температуру стеклования – точкой перегиба кривой  $C_p^\circ(T)$  (опции, предоставляемые программой фирмы Netzsch).



**Рис. 3.2.** Экспериментальные значения (значки) теплоемкости стекол  $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$ , где  $x = 1.25$  (◆);  $1.35$  (■);  $1.4$  (▲);  $1.6$  (●) в сопоставлении с результатами расчета и экстраполяции (пунктирная линия) по статистической модели.

По мере увеличения содержания серы в образцах стекол теплоемкость возрастает, а общий характер температурных зависимостей  $C_p^\circ$ , в том числе в интервалах стеклования, аналогичен полученному ранее результату по стеклообразному  $\text{GeS}_2$  [113].

Термодинамические характеристики фазовых переходов приведены в табл. 3.1.

**Таблица 3.1**

Зависимость термодинамических характеристик фазовых переходов образцов стекол  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$  ( $1 < s < 2$ ) от содержания серы

Содержание серы ( $s$ ) в образцах стекол	Температура стеклования $T_g, \pm 2 \text{ К}$	Температура начала кристаллизации $T_{\text{кр}}, \pm 2 \text{ К}$	Скачок теплоемкости $\Delta C_p^\circ(T_g), \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	
			Эксп.	Расчет
а) $s = 1.25$	620	674	$95.1 \pm 2.7$	92.5
б) $s = 1.35$	625	716	$89.2 \pm 1.1$	88.4
в) $s = 1.40$	630	733	$85.7 \pm 1.3$	84.5
г) $s = 1.60$	655	762	$41.5 \pm 1.2$	40.4

Обработка данных по теплоемкости и расчет стандартных термодинамических функций выполнены на основе модельно-статистического подхода, который неоднократно применялся для определения термодинамических функций других стеклообразующих систем [137,150–153].

Результаты расчета и экстраполяции теплоемкости по найденным методом нелинейной регрессии параметрам статистической модели в сравнении с экспериментальными значениями теплоемкости для серии стекол  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$  ( $1 < s < 2$ ) представлены на рис. 3.2. Значения параметров модели приведены в табл. 3.2, а значения стандартных термодинамических функций в Приложении (таблицы 1–4).

**Таблица 3.2**

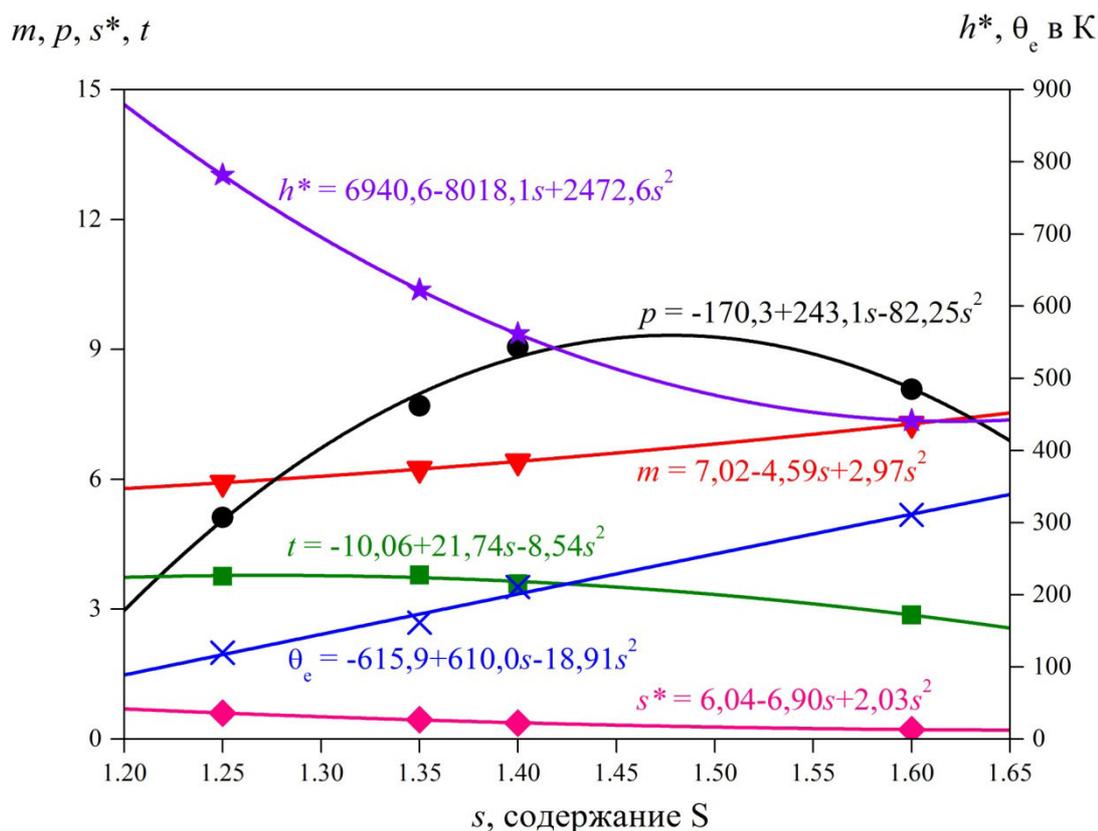
Параметры статистической модели, характеризующие стеклообразное, жидкое и переохлажденное жидкое состояния серии стекол  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$  ( $1 < s < 2$ )<sup>1)</sup>

	Содержание серы в стекле ( $s$ )			
	1.25	1.35	1.4	1.6
Параметры коллективных степеней свободы для указанных в заголовке таблицы состояний				
$m^D$	5.92	6.24	6.41	7.28
$h^*$ , К	781.4	622.3	561.6	441.4
$s^*$	0.60	0.45	0.37	0.22
$p$	5.12	7.70	9.06	8.08
$d_0$	1.2			
$t$	3.76	3.79	3.59	2.87
$m_e$	0.9	0.88	0.86	0.6
$\theta_e$ , К	119.9	161.4	210.9	310.9
$\alpha_e$	0.09	0.01	0.01	0.09

**Примечание.** Здесь  $h^*$ ,  $s^*$  – энтальпийный и энтропийный параметр элементарных возбуждений соответственно;  $p$  – параметр парастатистики;  $d_0$  – параметр внутренней размерности;  $t$  – критический параметр стеклования;  $\theta_e$  – температура Эйнштейна;  $\alpha_e$  – параметр, отражающий ангармонизм Эйнштейновских мод.

<sup>1)</sup>Суммарное число степеней свободы равно утроенному числу атомов в формульной единице вещества:  $m_t = m + m_e = 3 \cdot (1 + x + 0.01 \cdot (1+x))$ .

Дополнительно установленное параметрическое подобие (рис. 3.3) позволяет провести предсказательный расчет термодинамических свойств неисследованных стекол данной серии.



**Рис. 3.3.** Тенденция изменения параметров статистической модели для серии стекол  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$  ( $1 < s < 2$ ) в зависимости от содержания серы в составе стекла.

Как видно из рис. 3.3, для промежуточных составов ( $s = 1.35$  и  $1.4$ ) наблюдается наибольшее отклонение энтальпийного параметра элементарных возбуждений  $h^*$  и параметра парастатистики  $p$ , в то время как остальные параметры меняются незначительно.

### 3.1.2. Плотность и коэффициент термического расширения

Методом пикнометрии для стекол  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$  ( $1 < s < 2$ ) при  $t = 20$  и  $75.5$  °C была определена и статистически обработана их плотность (численные значения представлены в табл. 3.3). Дилатометрически для этих же стекол были определены температурные коэффициенты линейного расширения, среднее значение которых составило  $(15 \pm 0.225) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .

**Таблица 3.3**Плотность стекол  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$  ( $1 < s < 2$ ) при  $t = 20$  и  $75.5$  °C

Состав	$d$ при 20 °C $\pm 0.02$ г/см <sup>3</sup>	$d$ при 75.5 °C $\pm 0.05$ г/см <sup>3</sup>
$\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$	3.34	3.32
$\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$	3.17	3.14
$\text{GeS}_{1.4}\text{Bi}_{0.02}$	3.21	3.20
$\text{GeS}_{1.6}\text{Bi}_{0.02}$	2.84	2.83

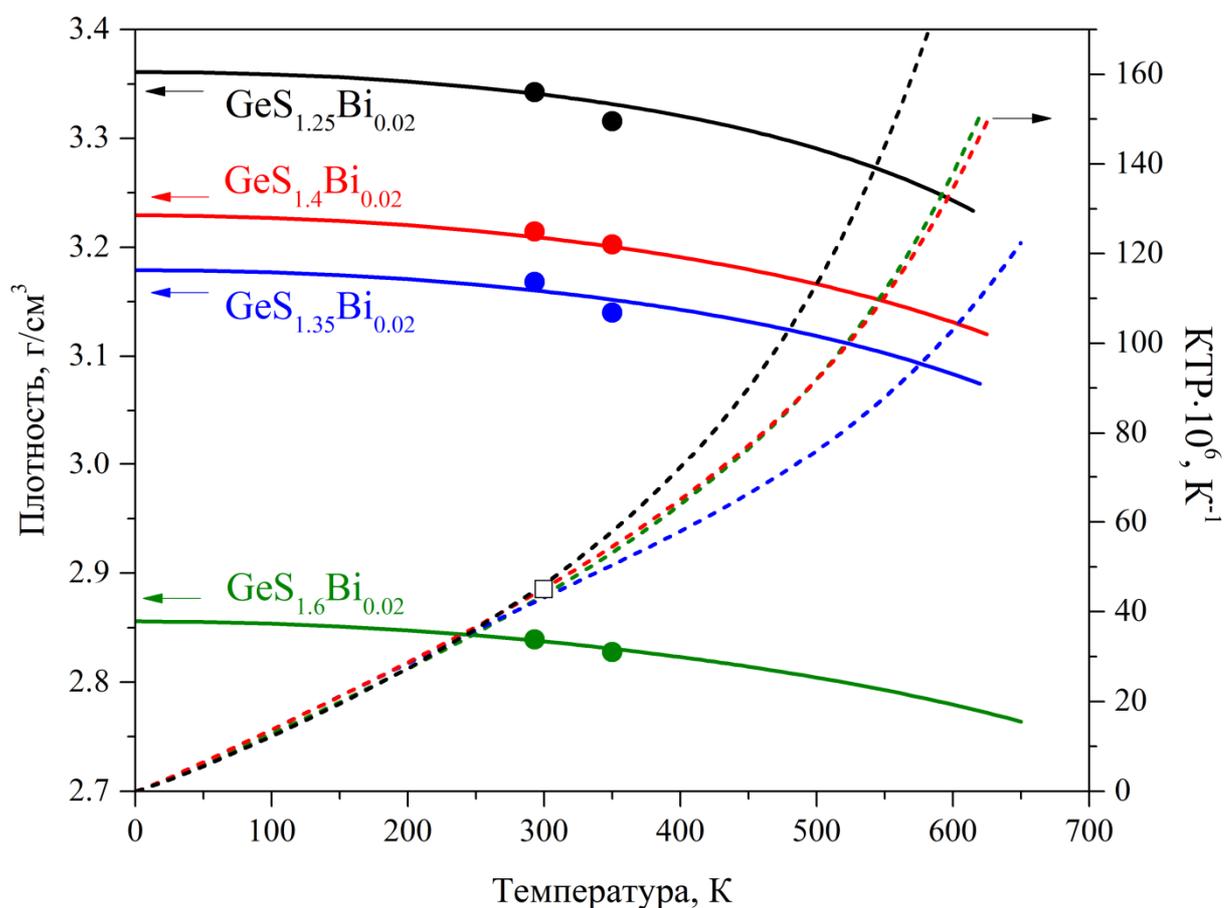
Найденные значения плотности наряду с коэффициентом объемного расширения  $(45 \pm 0.675) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в рамках применяемого в данной работе модельно-статистического подхода использовались для определения объемных параметров (табл. 3.4). На основе установленных параметров были вычислены температурные зависимости плотности и коэффициента объемного расширения (рис. 3.4) в более широком диапазоне температур от 0 К.

**Таблица 3.4**

Объемные параметры элементарных возбуждений халькогенидных стекол в зависимости от состава

Состав стекла	$V_0$ , см <sup>3</sup> / моль	$\Delta V_0^*$ , см <sup>3</sup> / моль
$\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$	34.99	0.244
$\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$	37.19	0.163
$\text{GeS}_{1.4}\text{Bi}_{0.02}$	38.47	0.136
$\text{GeS}_{1.6}\text{Bi}_{0.02}$	44.79	0.120

**Примечание.**  $V_0$  – объем случайной плотной упаковки;  $\Delta V_0^*$  – изменение  $V_0$  при элементарном возбуждении. 1) В формулах (2.22), (2.23) параметр  $W^* = 0$ , определяющий возможные изменения параметра  $\Delta V_0^*$ , установлен равным 0. 2) Объемные характеристики относятся к акустическим модам, поэтому  $\alpha_c = 0$ .



**Рис. 3.4.** Рассчитанные зависимости плотности и коэффициента термического расширения (линии) от температуры и содержания серы с использованием экспериментальных данных (кружки и квадрат) для стеклообразного состояния.

Отметим, что экспериментально определенные значения плотности [154] и коэффициента термического расширения [155,156] близки к литературным.

### ***3.1.3. Анализ кристаллизационной устойчивости халькогенидных стекол методом минимизации энергии Гиббса***

Как и другие халькогенидные стеклообразующие системы [157–159], стекла Ge–S–Bi склонны к кристаллизации, что требует контроля качества, как заготовок, так и вытянутых из них оптических волокон.

Получение качественных стекол в той или иной степени склонных к кристаллизации требует минимизации ее проявлений в процессе охлаждения

расплава. При этом успешному, то есть без кристаллизации, преодолению соответствующего переохлажденному расплаву температурного интервала до температуры стеклования способствует выявление в этой области возможных кристаллизующихся фаз и определение зависящих от состава стеклообразующей системы термодинамических факторов кристаллизации. Последние (см. раздел 2.2.2.1) определяются разностью химического потенциала при переходе компонента из переохлажденного раствора в кристаллическое состояние, соответствующей так называемому пересыщению.

Расчет содержания компонентов в гетерогенной системе “Ge–S–Bi–газ” и характеристик равновесия осуществлялся при близких к получению стекол условиях:

- состав конденсированной фазы  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$  ( $s = 1.25, 1.35, 1.4$  и  $1.6$ );
- температурный диапазон 300 – 1400 К;
- общее давление 1 атм, включая аргон.

Расплав стекла  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$ , включая его переохлажденную часть, был представлен в виде ассоциированного раствора жидкофазных компонентов Ge, S, Bi, GeS,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . При этом последние три соответствуют фазовым диаграммам бинарных систем Ge–S, Ge–Bi и Bi–S [159]. В газовой фазе учитывались следующие компоненты: Ar, Ge,  $\text{Ge}_2$ , GeS,  $\text{GeS}_2$ , S,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_5$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$ ,  $\text{S}_8$ , BiS, Bi,  $\text{Bi}_2$ ,  $\text{Bi}_3$ ,  $\text{Bi}_4$ .

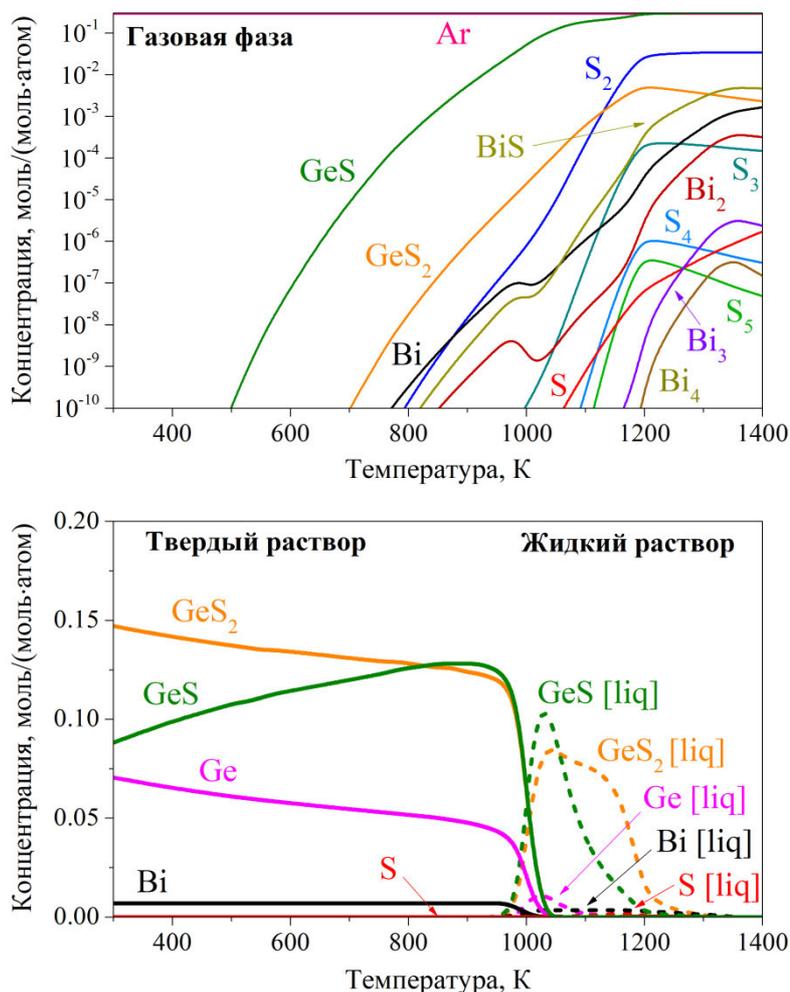
Необходимые для проведения расчетов данные о термодинамических функциях компонентов системы, в частности, стандартных энтальпиях образования, температурных зависимостях теплоемкости и характеристиках переходов между состояниями были взяты из справочников [161–163].

### ***3.1.3.1. Определение температуры размягчения стекла состава $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$***

Если к ассоциированному раствору жидкофазных компонентов добавить такой же раствор кристаллических, то расчет равновесия в такой системе

позволит определить температуру размягчения стекла (рис. 3.5). Отметим, что для многокомпонентных стеклообразующих систем измерение температуры размягчения требует постановки отдельного эксперимента.

Таким образом, в рассматриваемой системе расплав моделируется жидким ассоциированным раствором, сформированным из экстраполированных до температуры стеклования ( $T_g$ ) жидкофазных компонентов, твердая фаза – аналогичным раствором кристаллических компонентов (рис. 3.5).



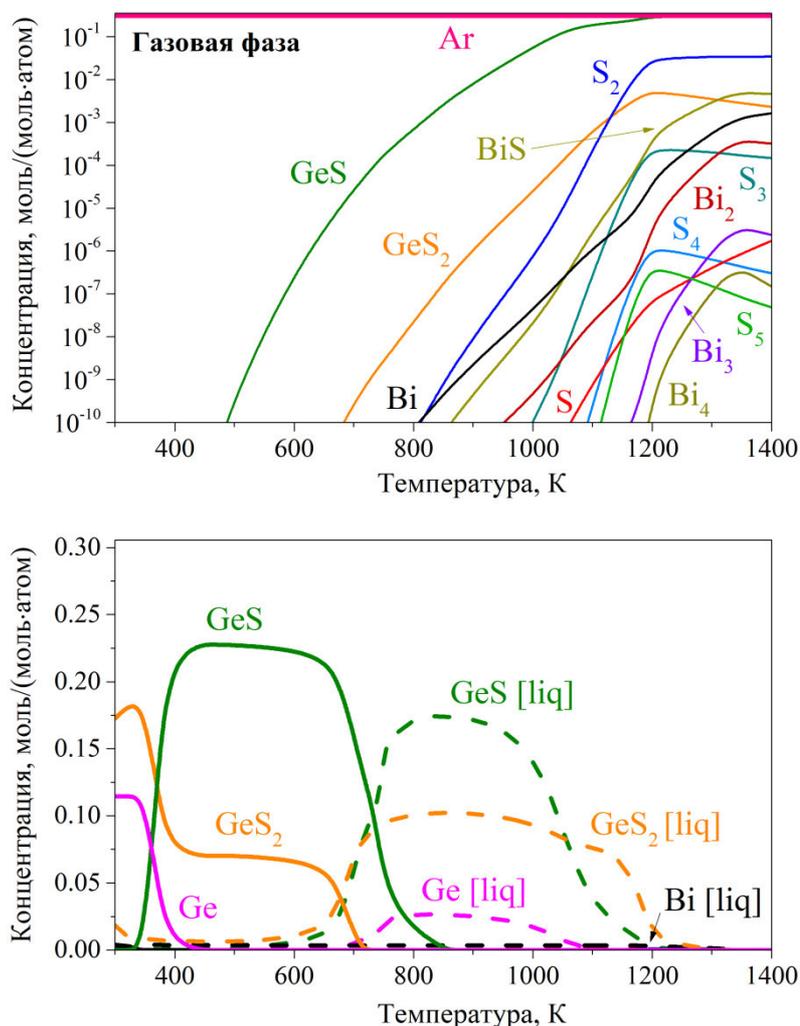
**Рис. 3.5.** Термодинамически обусловленный состав газовой фазы (верхняя часть рисунка) и конденсата (нижняя часть) стеклообразующей системы  $GeS_{1.25}Bi_{0.02}$  в зависимости от температуры при давлении 1 атм.

Нижняя часть рис. 3.5 графически определяет температуру размягчения. Однородный расплав без включений кристаллических фаз образуется при

температурах выше  $\approx 1000$  К, что важно для реализации процесса формирования стекла при охлаждении расплава.

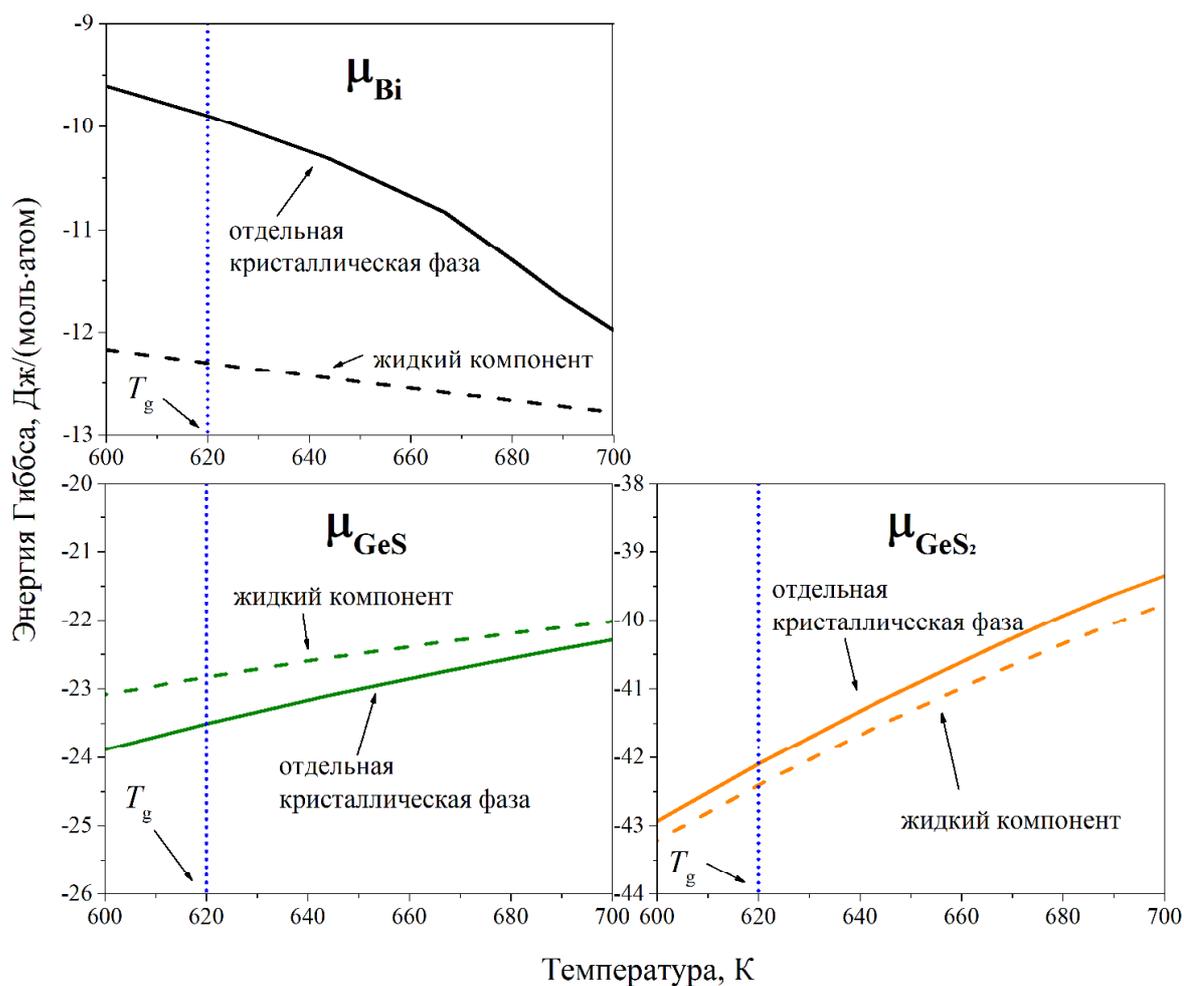
### 3.1.3.2. Термодинамический фактор, определяющий состав кристаллизующихся фаз и условия кристаллизации халькогенидных стекол из переохлажденного расплава

Термодинамическое описание кристаллизации из переохлажденного расплава использует модель ассоциированного раствора для расплава с его экстраполяцией на переохлажденное состояние, при этом кристаллические компоненты представлены отдельно кристаллизующимися фазами (рис. 3.6).



**Рис. 3.6.** Равновесный состав стекла  $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$ . В нижней части рисунка - отдельно кристаллизующиеся фазы и компоненты ассоциированного раствора (расплав).

На последующих рисунках 3.7 и 3.8 сплошными линиями указаны химические потенциалы кристаллических компонентов, прерывистыми – химические потенциалы компонентов расплава. Сравнение химических потенциалов в области переохлажденного расплава осуществлялось от  $T_g$  до 700 К. Левая температурная граница ( $T_g$ ) – начало области переохлажденного расплава, а правая (до 700 К) – граница существования кристаллических фаз компонентов.

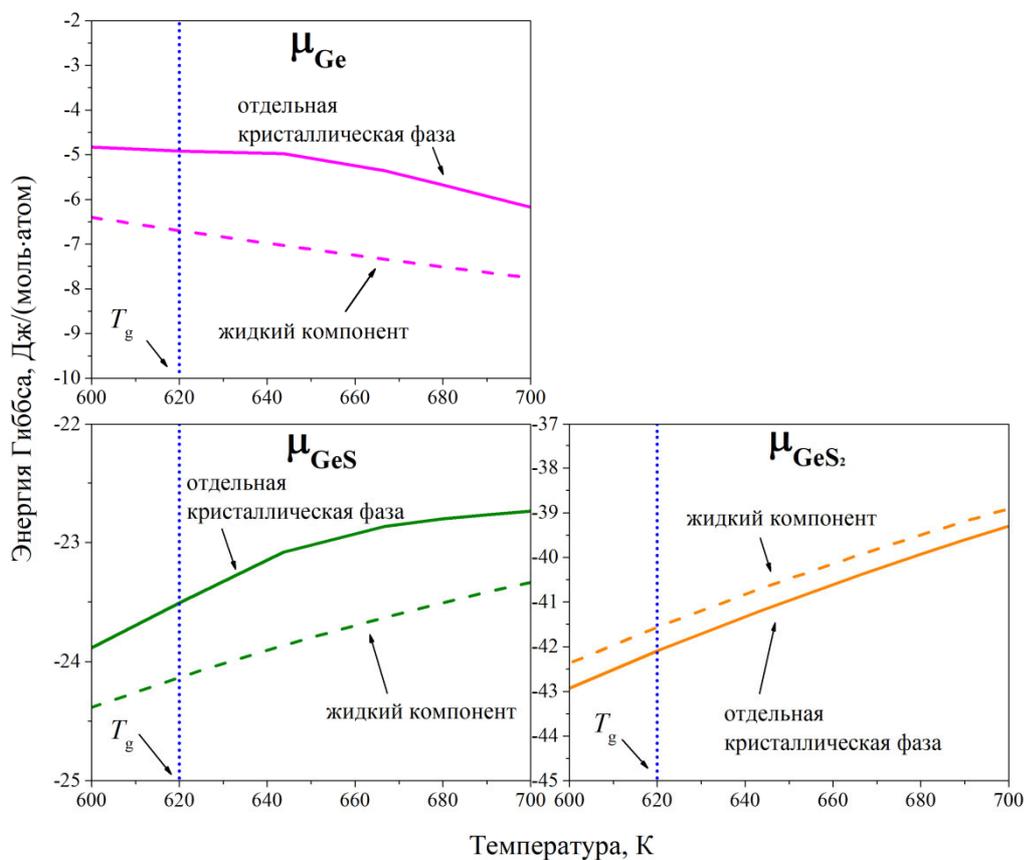


**Рис. 3.7.** Химические потенциалы жидких и кристаллических компонентов стекла  $GeS_{1.25}Bi_{0.02}$ .

Результаты расчетов в левом из нижней части рис. 3.7 показывают, что химический потенциал кристаллического сульфида германия (II) ниже его химического потенциала в переохлажденном расплаве, что свидетельствует об энергетической выгоде  $GeS$  в кристаллическом состоянии

относительно GeS в расплаве, а значит термодинамической разрешенности процесса кристаллизации из расплава при соотношении Ge : S = 1 : 1.25 в исходном образце  $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$ .

Аналогичное сравнение химического потенциала  $\text{GeS}_2$  в виде отдельной кристаллической фазы с химическим потенциалом  $\text{GeS}_2$  в переохлажденном жидком растворе (см. правый из нижней части рисунка 3.7) свидетельствует о термодинамической невыгодности кристаллизации с выделением  $\text{GeS}_2$  (кристалл) в тех же условиях и в образце того же состава.



**Рис. 3.8.** Химические потенциалы жидких и кристаллических компонентов стекла  $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$  с учетом закристаллизовавшегося ранее  $\text{Ge}_{0.7}\text{S}_{0.7}$  (соотношение Ge : S = 1 : 1.83).

Изменение состава переохлажденного расплава после кристаллизации GeS на 70% по Ge, приводит к избыточному содержанию серы и увеличению соотношения Ge : S = 1 : 1.83. Представленные на рис. 3.8 химические

потенциалы компонентов Ge, GeS и GeS<sub>2</sub> показывают тенденцию к кристаллизации лишь сульфида германия (IV).

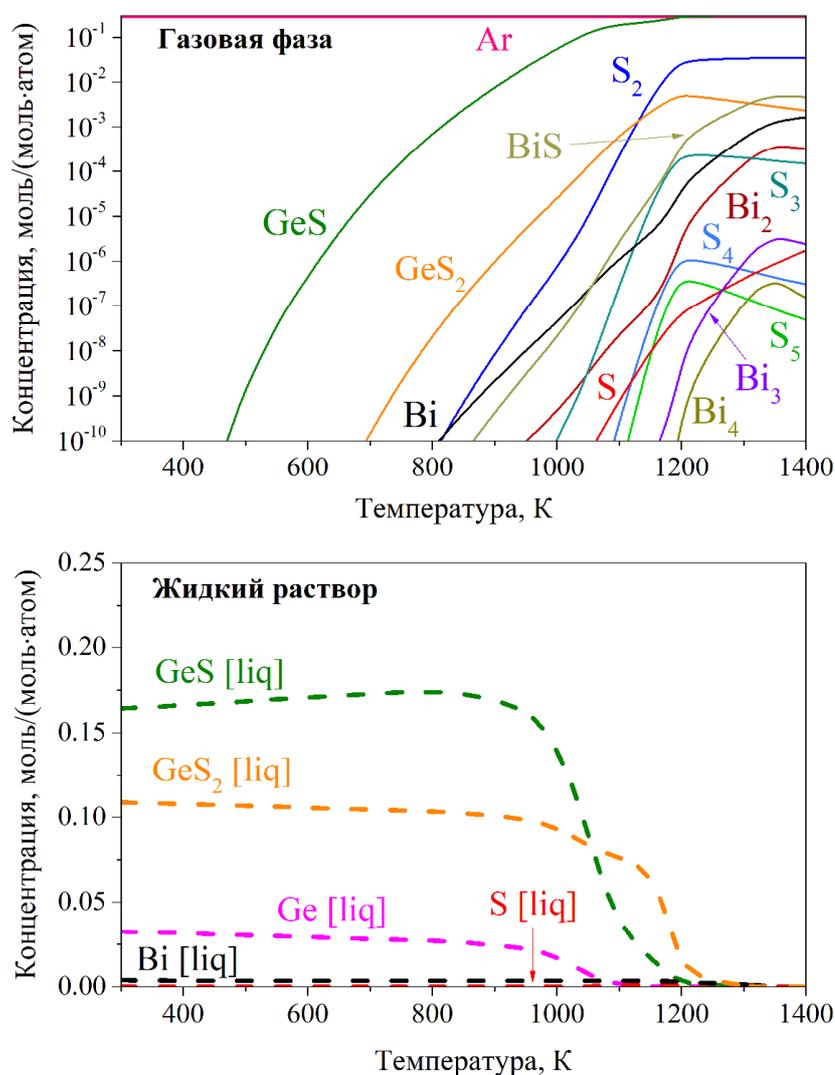
Стоит отметить, что полученная из термодинамических расчетов информация о составе кристаллизующихся фаз подтверждает ранние исследования. Так в [149] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) была изучена кинетика кристаллизации стеклообразующей системы GeS<sub>x</sub>Bi<sub>0.02</sub> (рис. 3.1). При этом было установлено, что при содержании серы  $x < 1.5$  с повышением температуры поочередно выделяются кристаллы GeS и GeS<sub>2</sub>. По мере увеличения содержания серы происходит одновременное сближение двух пиков и их смещение в сторону более высоких температур. При содержании серы  $x \approx 1.5$  кристаллизационные пики сульфидов германия совмещаются в один, а при  $x > 1.5$  кристаллизуется лишь GeS<sub>2</sub>.

Авторами [65] методом высокотемпературной рентгеновской дифракции также было установлено, что при расстекловывании первым кристаллизуется GeS, а затем GeS<sub>2</sub>. При этом кристаллизация происходит не полностью – в образце сохраняются довольно значительные количества аморфной фазы (примерно 10% по массе).

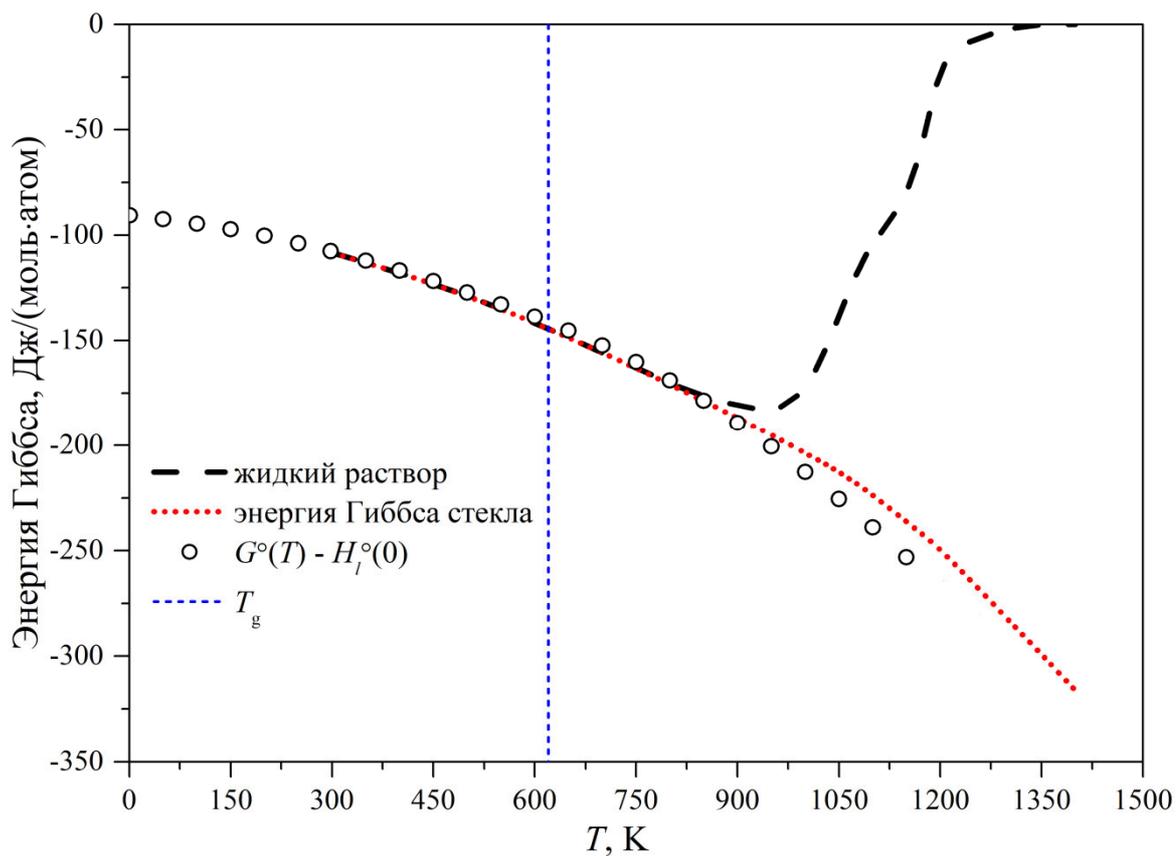
### ***3.1.3.3. Определение стандартной энтальпии образования и расчет степени окисления висмута в халькогенидных стеклах***

Термодинамические функции (ТФ) расплава, как равновесного состояния, не зависят от способа их получения или описания. С одной стороны, ТФ расплава могут быть представлены ассоциированным раствором [163] жидкофазных компонентов, каждый из которых содержит свою  $\Delta_f H^\circ_{298}$ . С другой стороны, «нагревательную» часть ТФ можно получить измерением теплоемкости исследуемого образца от его стеклообразного состояния до расплава [153]. Изложенная в теоретической части процедура определения  $\Delta_f H^\circ_{298}$  при стандартном давлении  $p = 1$  атм, ввиду небольшого температурного интервала существования расплава в таких условиях,

потребовала расширения температурной области сопоставления указанных ТФ в сторону переохлажденного расплава. Иллюстративная часть расчета, так называемого условно-равновесного состояния [147], в котором ассоциированный раствор сформирован только из жидких, экстраполированных до  $T_g$  компонентов с исключенной кристаллизацией, представлен на рис. 3.9. Сопоставление (рис. 3.10) рассчитанной энергии Гиббса с ее полученными из эксперимента значениями в области переохлажденного расплава позволило определить стандартную энтальпию образования для каждого состава стекла. Соответствующие значения представлены в табл. 3.5.



**Рис. 3.9.** Термодинамический расчет стеклообразующей системы  $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$ , представленного в виде раствора жидких компонентов.



**Рис. 3.10.** К определению стандартной энтальпии образования стекла  $GeS_{1.25}Bi_{0.02}$ .

**Таблица 3.5**

Стандартные энтальпии образования стекол, полученные в результате сопоставления энергии Гиббса

Состав стекла	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль
$GeS_{1.25}Bi_{0.02}$	-107.6
$GeS_{1.35}Bi_{0.02}$	-116.8
$GeS_{1.4}Bi_{0.02}$	-114.5
$GeS_{1.6}Bi_{0.02}$	-139.7

Полученные в результате сопоставления энергии Гиббса значения стандартных энтальпий образования халькогенидных стекол (табл. 3.5) использовались далее для параметризации модели валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА) с последующим расчетом степени окисления висмута в каждом составе стекла. В дополнение к найденным значениям  $\Delta_f H^\circ_{298}$  стекол из таблицы 3.5 были использованы значения стандартных энтальпий образования сульфидов германия и висмута (табл. 3.6).

**Таблица 3.6**

Добавленные  $\Delta_f H^\circ_{298}$  сульфидов германия и висмута для определения валентно-орбитальных характеристик Ge, S, Bi

Соединение	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	
	расчетная	литературная [161,165]
GeS	-77.7	-73.4
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-155.7	-155.6

Найденные валентно-орбитальные характеристики атомов Ge, S и Bi позволили установить зависимость распределения зарядов на данных атомах от содержания серы в составе стекла (табл. 3.7).

**Таблица 3.7**

Зависимость распределения зарядов на атомах в стекле GeS<sub>s</sub>Bi<sub>0.02</sub> от содержания серы

	Ge	S	Bi
$s$ , содержание S в стекле	$\delta_i$		
1.25	0.407	-0.338	0.656
1.35	0.425	-0.327	0.667
1.4	0.434	-0.321	0.672
1.6	0.466	-0.302	0.691

**Примечание.** Атомный заряд висмута в соединении Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 0.991.

Поскольку электронное состояние оптически активных ионов, в частности ионов висмута, в литературе принято характеризовать степенью окисления, то в данном исследовании ее значение ( $y$ ) для каждого состава стекла (табл. 3.8) определяется исходя из установленного распределения зарядов относительно степени окисления висмута в оксиде по формуле:

$$y = +3 \cdot \frac{\delta_{\text{Bi}}}{\delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3}}, \quad (10)$$

где +3 – степень окисления висмута в оксиде,  $\delta_{\text{Bi}}$  – заряд висмута в стекле (см. табл. 3.7),  $\delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3}$  – заряд висмута в его оксиде.

**Таблица 3.8**

Степень окисления висмута в зависимости от содержания серы в стекле

Состав стекла	Степень окисления висмута ( $y$ )
$\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$	+1.99
$\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$	+2.02
$\text{GeS}_{1.4}\text{Bi}_{0.02}$	+2.04
$\text{GeS}_{1.6}\text{Bi}_{0.02}$	+2.09

Полученные значения степеней окисления согласуются с данными работ [35,65], в которых было установлено, что в стеклообразующей системе Ge–S–Bi висмут преимущественно находится в трех- ( $\text{Bi}^{3+}$ ) и двухвалентных ( $\text{Bi}^{2+}$ ) формах.

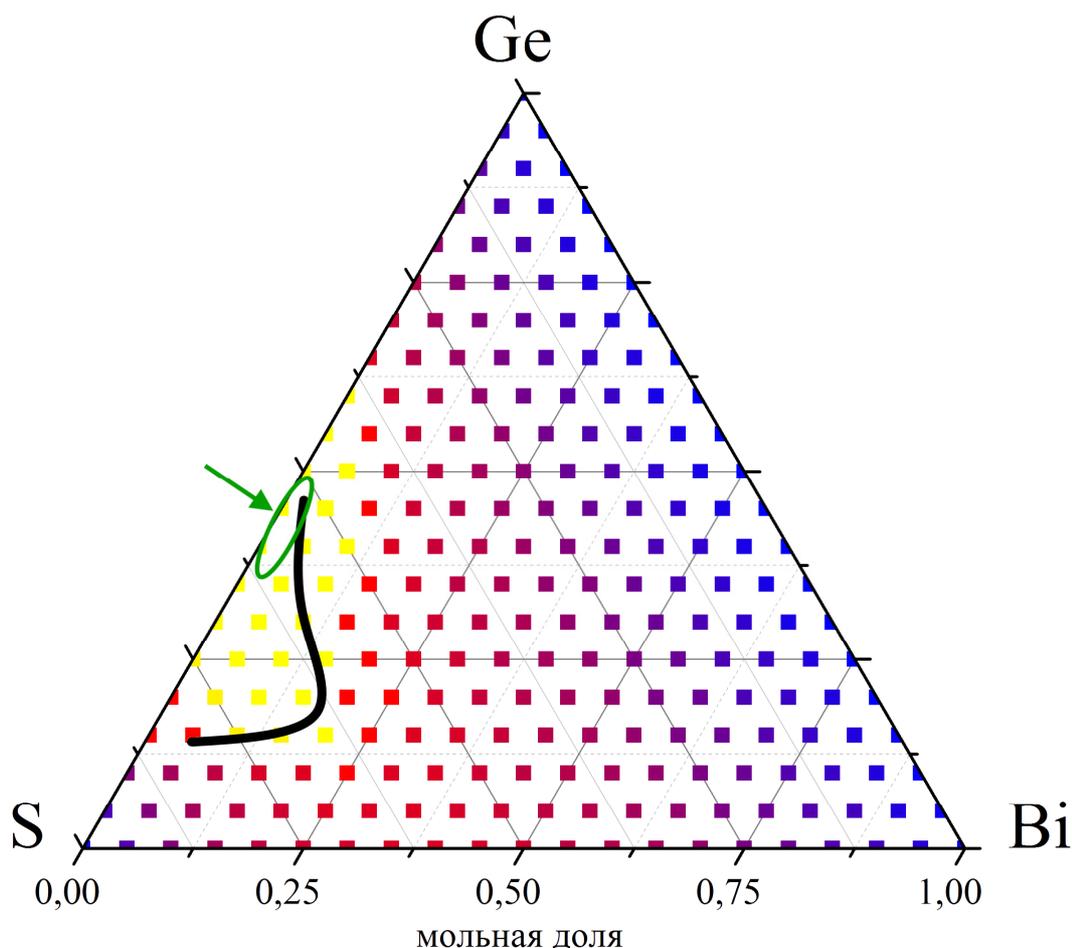
Рассчитанные значения стандартных энтальпий образования исследованных халькогенидных стекол из таблицы 3.9, которые хорошо соответствуют найденным из экспериментальных данных величинам (таблица 3.5), показывают тенденцию уменьшения энтальпии образования стекол, то есть возрастания их энергетической выгодности по мере увеличения содержания висмута в составе стекла.

**Таблица 3.9**

Рассчитанные по ВОА значения стандартных энтальпий образования стекол исследуемых составов

Состав стекла	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль
$\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$	-103.1
$\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$	-114.1
$\text{GeS}_{1.4}\text{Bi}_{0.02}$	-119.4
$\text{GeS}_{1.6}\text{Bi}_{0.02}$	-140.4

Формулы ВОА дают возможность расчетным путем прогнозировать энергетику образования стеклообразующей системы Ge-S-Bi при всех возможных соотношениях компонентов, а по цветовой гамме от синего цвета к желтому, соответствующей возрастанию энергетической выгоды, наглядно отобразить ее на диаграмме Гиббса-Розебома. Положение квадратов отмечает состав, а их цвет – рассчитанные по ВОА значения стандартных энтальпий образования.



**Рис. 3.11.** Мольная энтальпия образования в зависимости от состава системы Ge–S–Bi. На диаграмме Гиббса-Розебома от синего цвета к желтому увеличивается абсолютное значение энтальпии.

На рис. 3.11 линией ограничена область стеклования системы Ge–S–Bi [103,166], в которую попадают квадраты желтого цвета, энергетически соответствующие наиболее выгодному состоянию. Составы исследованных халькогенидных стекол указаны стрелкой на рис. 3.11, а соответствующие им значения стандартных энтальпий образования приведены в табл. 3.9.

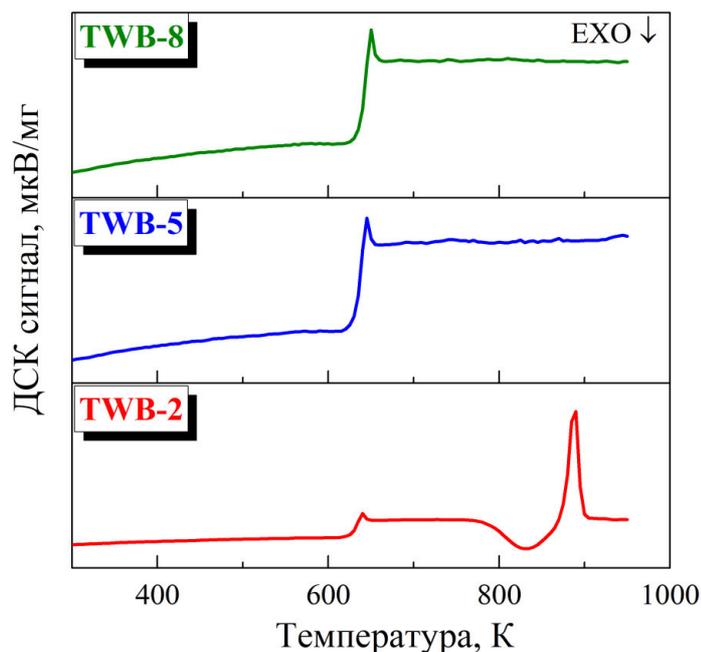
### 3.2. Теллуридная стеклообразующая система $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Исследуемые стекла  $(78-x)\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%, сокращения TWB-2, TWB-5, TWB-8 соответственно) были получены в лаборатории Летучих соединений металлов Института химии высокочистых веществ РАН (г. Нижний Новгород) плавлением смеси оксидов в платиновом

тигле внутри реактора из кварцевого стекла в потоке очищенного кислорода. Для синтеза использовали высокочистый диоксид теллура, полученный вакуумной перегонкой, и промышленно доступные высокочистые оксиды вольфрама и висмута, предоставленные Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск). Синтез стекол включал ряд последовательных стадий: сушка исходной шихты оксидов при низком давлении, плавление при 800 °С в течение нескольких часов, понижение температуры стеклообразующего расплава и формование образцов в цилиндрическую форму из кварцевого стекла, отжиг при температуре стеклования, охлаждение до комнатной температуры. Полученные отливки были механически вырезаны, отшлифованы и отполированы для дальнейших исследований. Более подробно способ производства стекла описан в [26,167].

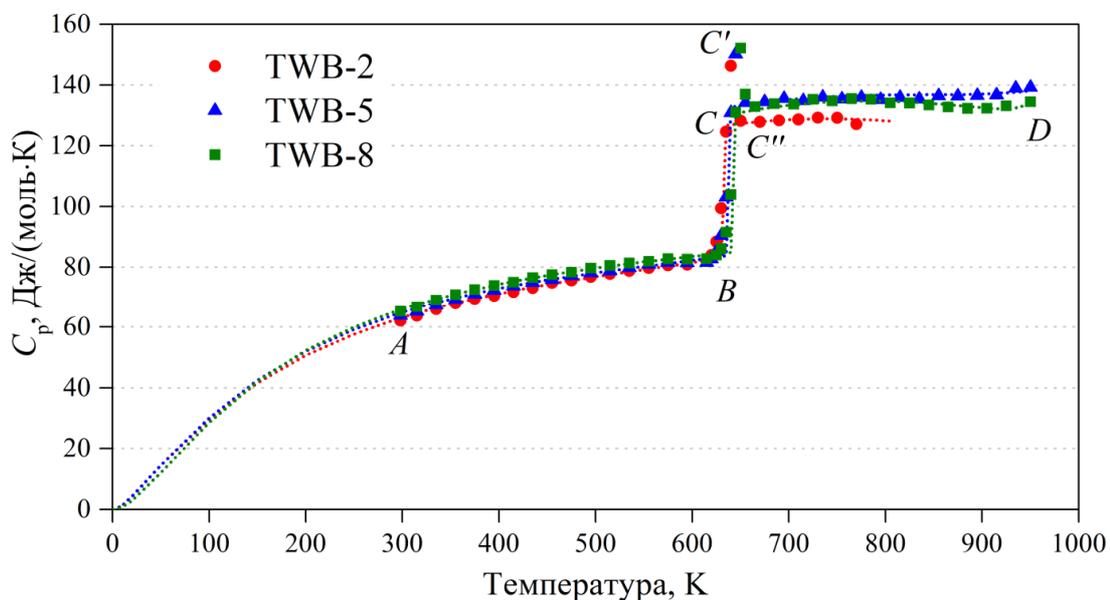
### ***3.2.1. Термодинамические функции***

Термограммы стекол  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) были получены в температурном диапазоне 300–950 К. Установлено, что при трех скоростях нагревания 2.5, 5 и 10 К/мин для образца с наименьшим содержанием оксида висмута наблюдается переходящий в плавление пик кристаллизации (рис. 3.12).



**Рис. 3.12.** Термограммы стекол  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  при скорости сканирования 5 К/мин [168].

Экспериментальные значения теплоемкости для исследованных образцов в соответствующих температурных интервалах, а также рассчитанные по статистической модели линии представлены на рис. 3.13.



**Рис. 3.13.** Экспериментальные значения (значки) теплоемкости стекол  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) в сопоставлении с результатами расчета и экстраполяции (пунктирная линия) по статистической модели.

Теплоемкость  $C_p^\circ$  изученных образцов в стеклообразном состоянии при плавном увеличении с ростом температуры не имеет каких-либо особенностей и, как видно из рис. 3.13, после достижения пикового значения ( $C'$ ) в узком интервале стеклования система переходит в переохлажденное жидкое состояние (участок CD на рис. 3.13). На такое поведение  $C_p^\circ$  в области стеклования влияют кинетические факторы, присущие динамической калориметрии, а теплоемкость с «пиковыми» добавками в интервале  $CC''$  является кажущейся. Рост теплоемкости по мере увеличения содержания оксида висмута в составе стекол связан с увеличением вклада 5-ти атомного  $Bi_2O_3$ , имеющего более высокую температуру плавления  $T_m = 1098$  К и замещающего 3-х атомный  $TeO_2$  с температурой плавления  $T_m = 1006$  К [161].

«Ступенчатую» картину классического стеклования можно получить по серии измерений экстраполяцией кривой теплоемкости к нулевой скорости нагревания калориметра с веществом. На практике величину ступени или скачок теплоемкости  $\Delta C_p^\circ(T_g)$  определяют графически линейной экстраполяцией прилегающих к  $T_g$  частей кривых АВ и  $C''D$ , а саму температуру стеклования – как точку перегиба кривой  $C_p^\circ(T)$  (опции, предоставляемые программой фирмы Netzsch).

Общий характер температурных зависимостей  $C_p^\circ$ , в том числе в интервалах стеклования, такой же, как для ранее изученных теллурично-вольфраматных стекол [137,150,151,169].

Термодинамические характеристики фазовых переходов представлены в табл. 3.10.

**Таблица 3.10**

Зависимость термодинамических характеристик фазовых переходов образцов стекол  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  от содержания оксида висмута

Содержание оксида висмута ( $x$ ) в образцах стекол, мольн. %	Температура стеклования $T_g, \pm 2 \text{ К}$	Температура начала кристаллизации $T_{\text{cr}}, \pm 2 \text{ К}$	Скачок теплоемкости $\Delta C_p^\circ(T_g), \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	
			Эксп.	Расчет
а) $x = 2$	630	785	$46.4 \pm 2.9$	43.6
б) $x = 5$	635	–	$52.8 \pm 3.9$	48.9
в) $x = 8$	640	–	$51.8 \pm 4.2$	45.7

Обработка данных по теплоемкости и расчет стандартных термодинамических функций выполнены на основе модельно-статистического подхода [137,150–153].

Результаты расчета и экстраполяции теплоемкости по найденным методом нелинейной регрессии параметрам статистической модели в сравнении с экспериментальными значениями теплоемкости для серии стекол  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) представлены на рис. 3.13. Значения параметров модели приведены в табл. 3.11, а значения стандартных термодинамических функций в Приложении (таблицы 5–7).

**Таблица 3.11**

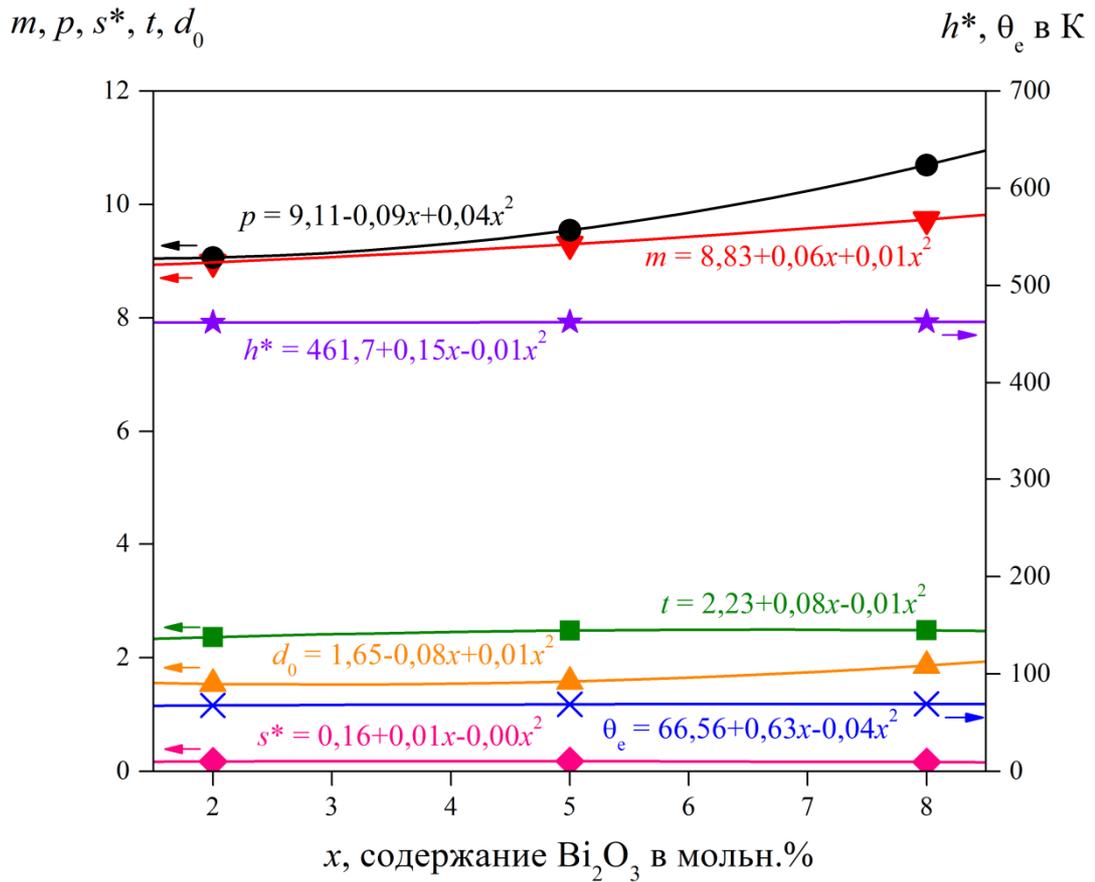
Параметры статистической модели, характеризующие стеклообразное, жидкое и переохлажденное жидкое состояния серии стекол  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%)<sup>1)</sup>

	Содержание оксида висмута в стекле		
	$x = 2$	$x = 5$	$x = 8$
Параметры коллективных степеней свободы для указанных в заголовке таблицы состояний			
$m^1)$	8.980	9.299	9.736
$h^*$ , К	462.01	462.31	462.49
$s^*$	0.1732	0.1765	0.1633
$p$	9.063	9.546	10.696
$d_0$	1.54	1.58	1.86
$t$	2.361	2.475	2.482
$m_e$	0.800	0.661	0.404
$\theta_e$ , К	67.67	68.73	69.07
$\alpha_e$	0.0394	0.0425	0.0339

**Примечание.** Здесь  $h^*$ ,  $s^*$  – энтальпийный и энтропийный параметр элементарных возбуждений соответственно;  $p$  – параметр парастатистики;  $d_0$  – параметр внутренней размерности;  $t$  – критический параметр стеклования;  $\theta_e$  – температура Эйнштейна;  $\alpha_e$  – параметр, отражающий ангармонизм Эйнштейновских мод.

<sup>1)</sup>Суммарное число степеней свободы равно утроенному числу атомов в формульной единице вещества:  $m_t = m + m_e = (3 \cdot (3 \cdot (78-x) + 4 \cdot 22 + 5 \cdot x)) / 100$ .

Дополнительно установленное параметрическое подобие (рис. 3.14) позволяет экстраполировать данные по теплоемкости в низкотемпературную область до 0 К и рассчитать стандартные термодинамические функции для неисследованных стекол серии  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 3.14.** Тенденция изменения параметров статистической модели для серии стекол  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) в зависимости от содержания серы в составе стекла.

Как видно из рис. 3.14, для состава стекла с 8%-ым содержанием оксида висмута наблюдается наибольшее отклонение параметра парастатистики  $p$ , в то время как остальные параметры меняются незначительно.

### 3.2.2. Плотность и коэффициент термического расширения

Методом пикнометрии для стекол  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) при  $t = 20$  и  $75.5$  °С была определена и статистически обработана их плотность (численные значения представлены в табл. 3.12). Дилатометрически для этих же стекол были определены температурные коэффициенты линейного расширения, среднее значение которых составило  $(12.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>.

**Таблица 3.12**Плотность стекол  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  при  $t = 20$  и  $75.5$  °С

Содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ( $x$ , мольн.%)	$d$ при 20 °С $\pm 0.01$ г/см <sup>3</sup>	$d$ при 75.5 °С $\pm 0.03$ г/см <sup>3</sup>
2	5.94	5.92
5	6.11	6.09
8	6.32	6.30

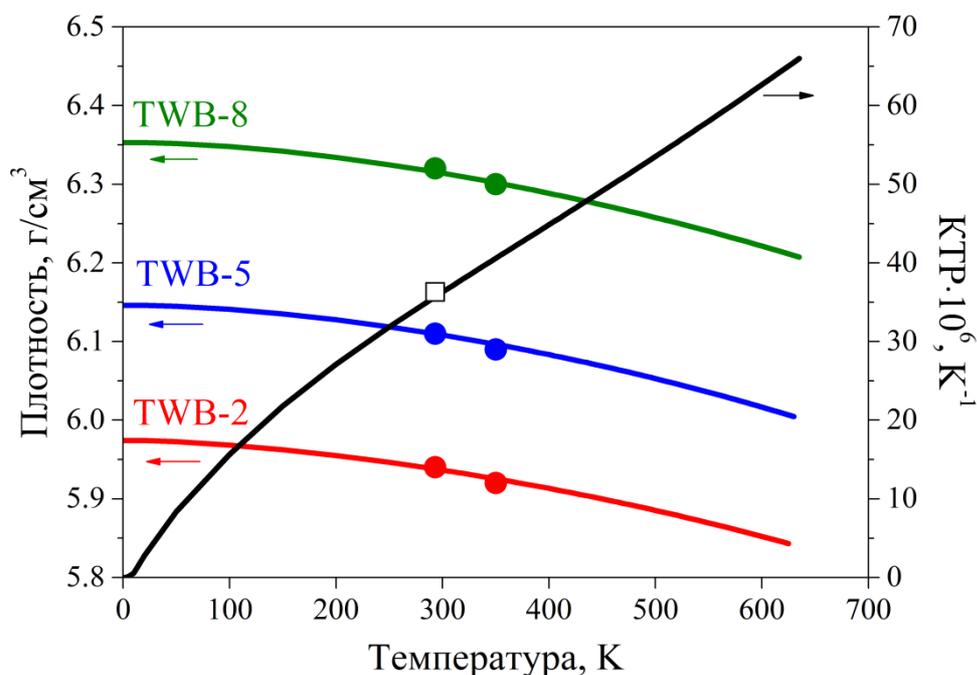
Найденные значения плотности наряду с коэффициентом объемного расширения  $(36.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в рамках применяемого в данной работе модельно-статистического подхода использовались для определения объемных параметров (табл. 3.13). На основе установленных параметров были вычислены температурные зависимости плотности и коэффициента объемного расширения (рис. 3.15) в более широком диапазоне температур от 0 К.

**Таблица 3.13**

Объемные параметры элементарных возбуждений теллуритных стекол

Состав стекла	$V_0$ , см <sup>3</sup> / моль	$\Delta V_0^* \cdot 10^2$ , см <sup>3</sup> / моль
$76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$	30.40	4.0
$73\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-5\text{Bi}_2\text{O}_3$	31.05	5.0
$70\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-8\text{Bi}_2\text{O}_3$	31.48	5.0

**Примечание.**  $V_0$  – объем случайной плотной упаковки;  $\Delta V_0^*$  – изменение  $V_0$  при элементарном возбуждении. 1) В формулах (2.22), (2.23) параметр  $W^* = 0$ , определяющий возможные изменения параметра  $\Delta V_0^*$ , установлен равным 0. 2) Объемные характеристики относятся к акустическим модам, поэтому  $\alpha_e = 0$ .



**Рис. 3.15.** Рассчитанные зависимости плотности и коэффициента термического расширения (линии) от температуры и содержания оксида висмута с использованием экспериментальных данных (кружки и квадрат) для стеклообразного состояния.

Отметим, что экспериментально определенные значения плотности [34,61,66,126] и коэффициента термического расширения [66] близки к литературным.

### ***3.2.3. Анализ кристаллизационной устойчивости теллуридных стекол методом минимизации энергии Гиббса***

Решение задачи по выявлению возможных кристаллизующихся фаз и определению термодинамических факторов, уменьшающих кристаллизацию в процессе охлаждения расплава стеклообразующей системы  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ , выполнено с использованием пересыщения на кристаллизацию, определяемого соответствующей разностью химических потенциалов (см. раздел 2.2.2.1). Предварительно для системы  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$  была рассчитана температура размягчения (рис. 3.16), измерение которой для

многокомпонентных стеклообразующих систем требует постановки отдельного эксперимента.

Расчет содержания компонентов в гетерогенной системе “ $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--газ}$ ” и характеристик равновесия осуществлялся при следующих условиях, близких к условиям получения стекол:

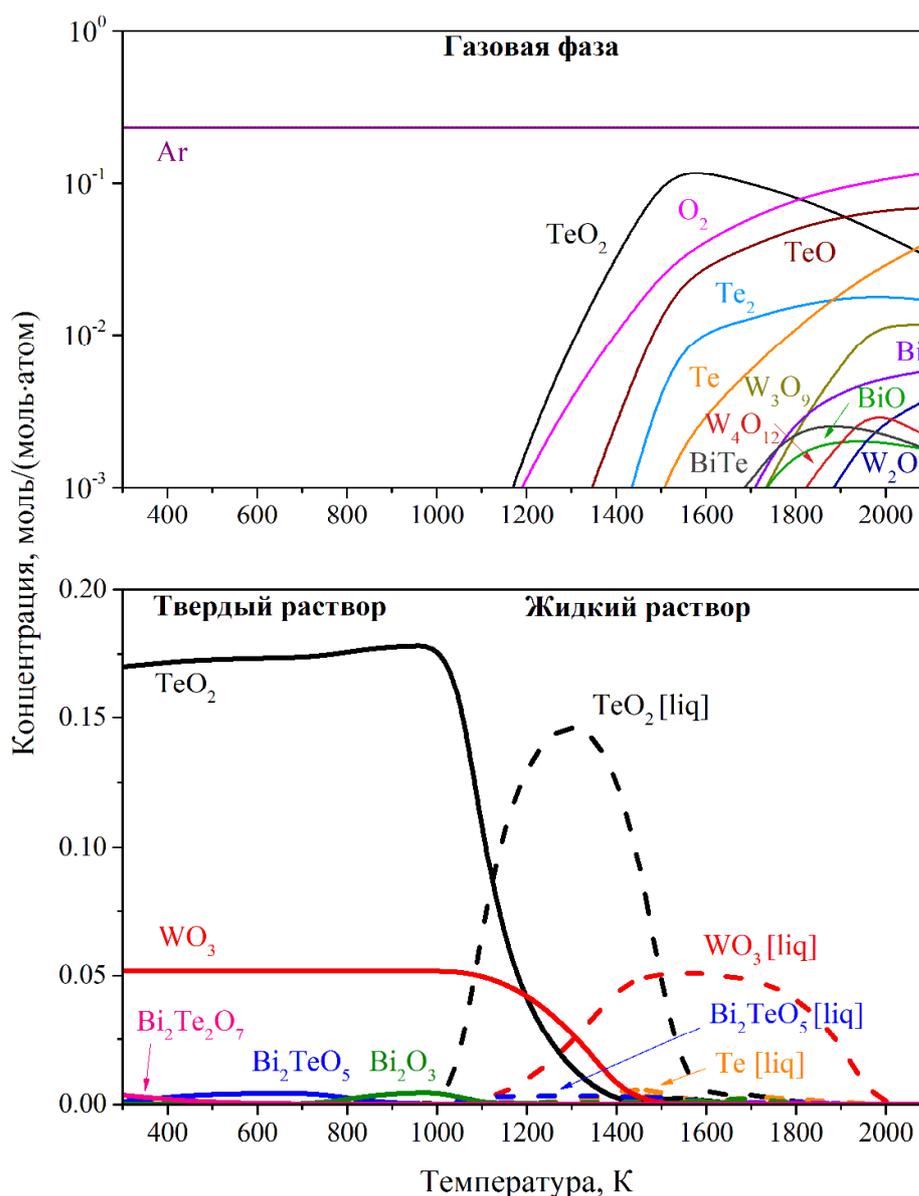
- состав конденсированной фазы  $(\text{TeO}_2)_{0.78-x}(\text{WO}_3)_{0.22}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0.02, 0.05, 0.08$ );
- температурный диапазон 300 – 2100 К;
- общее давление 1 атм, включая аргон.

Расплав стекла  $(\text{TeO}_2)_{0.78-x}(\text{WO}_3)_{0.22}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$ , включая его переохлажденную часть, был представлен в виде ассоциированных растворов жидкофазных компонентов. Согласно фазовым диаграммам бинарных систем  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3$ ,  $\text{TeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$  [170–172] в рассматриваемом температурном диапазоне компоненты Te, W, Bi,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  вводились в расчет в конденсированном состоянии (твердом и жидком). В газовой фазе учитывались следующие компоненты: Ar, Te,  $\text{Te}_2$ ,  $\text{Te}_3$ ,  $\text{Te}_4$ ,  $\text{Te}_5$ ,  $\text{Te}_6$ ,  $\text{Te}_7$ , TeO,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_4$ , BiTe, W, WO,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{W}_2\text{O}_6$ ,  $\text{W}_3\text{O}_9$ ,  $\text{W}_3\text{O}_8$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{W}_5\text{O}_{15}$ , Bi,  $\text{Bi}_2$ ,  $\text{Bi}_3$ ,  $\text{Bi}_4$ , BiO,  $\text{Bi}_4\text{O}_6$ , O,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ .

Необходимые для проведения расчетов термодинамические функции компонентов системы по принятой форме были подготовлены с использованием справочных данных [161–163] о стандартных энтальпиях образования, температурных зависимостях теплоемкости и характеристиках переходов между состояниями. При отсутствии исходных данных для сложных ассоциативных компонентов  $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{O}_z$  в жидком состоянии аппроксимационные коэффициенты приведенной энергии Гиббса (2.30 – 2.32) вычислялись по их более простым составляющим в рамках аддитивной схемы.

### 3.2.3.1. Определение температуры размягчения стекла состава $76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$

В рассматриваемой системе расплав моделируется жидким ассоциированным раствором, сформированным из экстраполированных до температуры стеклования ( $T_g$ ) жидкофазных компонентов, твердая фаза – аналогичным раствором кристаллических компонентов (рис. 3.16).

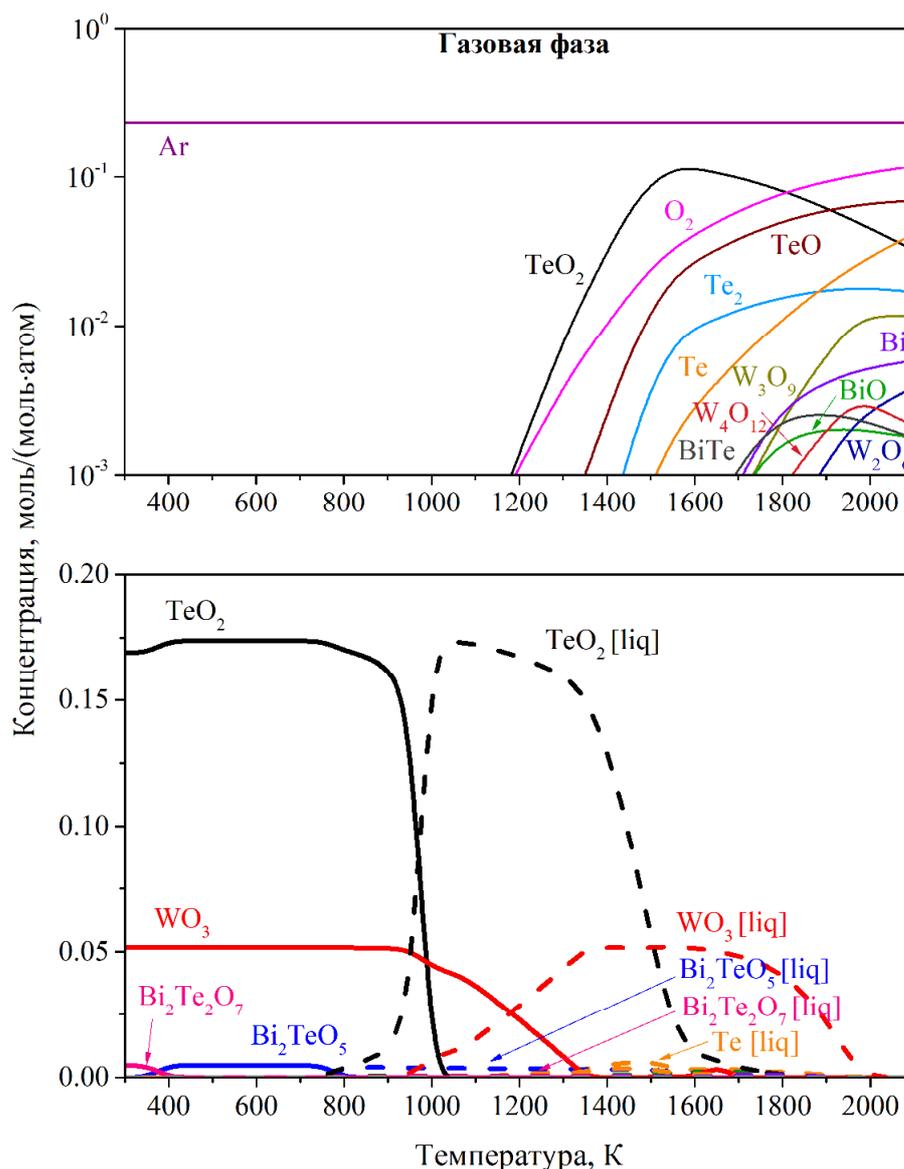


**Рис. 3.16.** Термодинамически обусловленный состав газовой фазы (верхняя часть рисунка) и конденсата (нижняя часть) стеклообразующей системы  $76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$  в зависимости от температуры при давлении 1 атм.

Нижняя часть рис. 3.16 графически определяет температуру размягчения. Однородный расплав без включений кристаллических фаз образуется при температурах выше  $\approx 1100$  К, что важно для реализации процесса формирования стекла при охлаждении расплава.

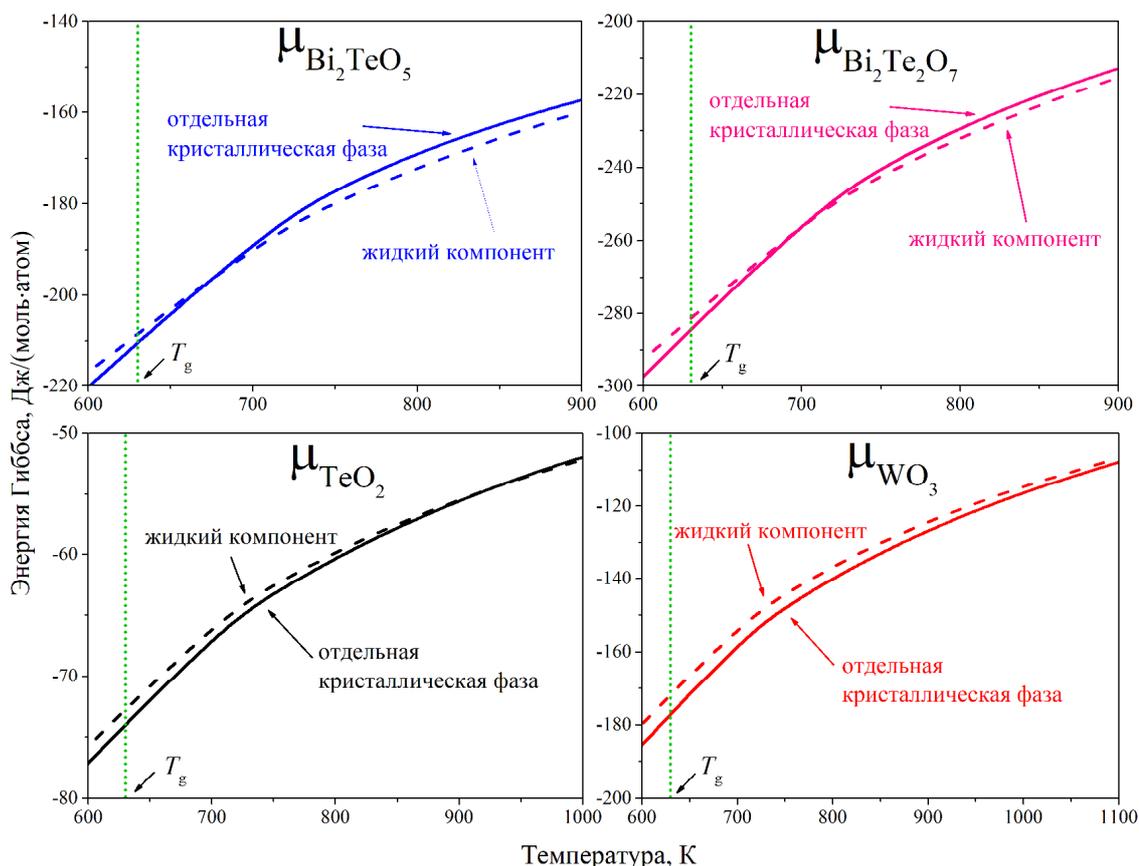
### ***3.2.3.2. Термодинамический фактор, определяющий состав кристаллизующихся фаз и условия кристаллизации теллуридных стекол из переохлажденного расплава***

Термодинамическое описание кристаллизации из переохлажденного расплава использует модель ассоциированного раствора для расплава с его экстраполяцией на переохлажденное состояние, при этом кристаллические компоненты представлены отдельно кристаллизующимися фазами (рис. 3.17).



**Рис. 3.17.** Равновесный состав стекла  $76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В нижней части рисунка – отдельно кристаллизующиеся фазы и компоненты ассоциированного раствора (расплав).

На рисунке 3.18 сплошными линиями указаны химические потенциалы кристаллических компонентов, прерывистыми – химические потенциалы жидких компонентов или компонентов расплава. Сравнение химических потенциалов в области переохлажденного расплава осуществлялось от  $T_g$ , то есть начала области переохлажденного расплава, до границы существования кристаллических фаз компонентов.



**Рис. 3.21.** Химические потенциалы жидких и кристаллических компонентов стекла  $76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

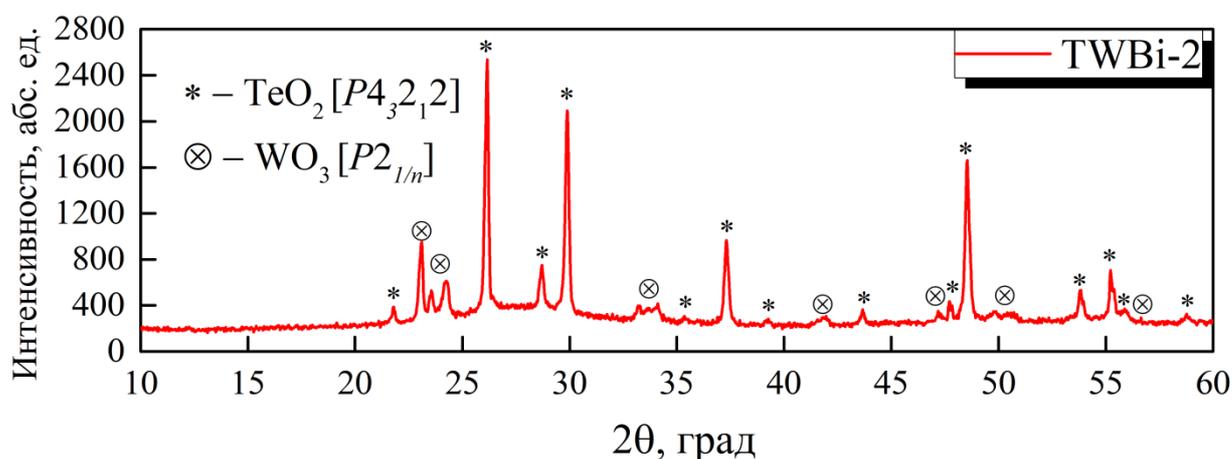
Результаты расчетов в нижней части рис. 3.18 показывают, что поскольку в соответствующей области температур химические потенциалы кристаллических оксидов теллура и вольфрама ниже, чем их химические потенциалы в переохлажденном расплаве, то в стекле наиболее выгодна кристаллизация фаз оксида теллура и вольфрама.

Аналогичное сравнение химических потенциалов  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  в кристаллическом и жидком состояниях (верхняя часть рис. 3.18) свидетельствует о термодинамической невыгодности их кристаллизации в тех же условиях и в образце того же состава.

С целью подтверждения результатов термодинамических расчетов на кафедре Химии твердого тела (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) выполнен рентгенофазовый анализ кристаллизующегося стекла. Для получения кристаллической фазы стекло нагревали со скоростью 15 град/мин до  $525^\circ\text{C}$

и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов. Выбор температуры выдержки обусловлен температурой кристаллизации стекла с 2%-ым содержанием оксида висмута по результатам ДСК-исследования (рис. 3.12). Далее смесь стекла и кристаллов охлаждали со скоростью 20 град/мин до комнатной температуры и измельчали в порошок.

Результаты рентгенофазового анализа кристаллизующегося теллуричного стекла с 2 %-ым содержанием оксида висмута представлены на рис. 3.19. В результате соотнесения пиков рентгенограммы с базой данных были идентифицированы кристаллические фазы оксидов теллура и вольфрама тетрагональной и моноклинной модификаций соответственно.



**Рис. 3.19.** Рентгенограмма закристаллизованного стекла  $76\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

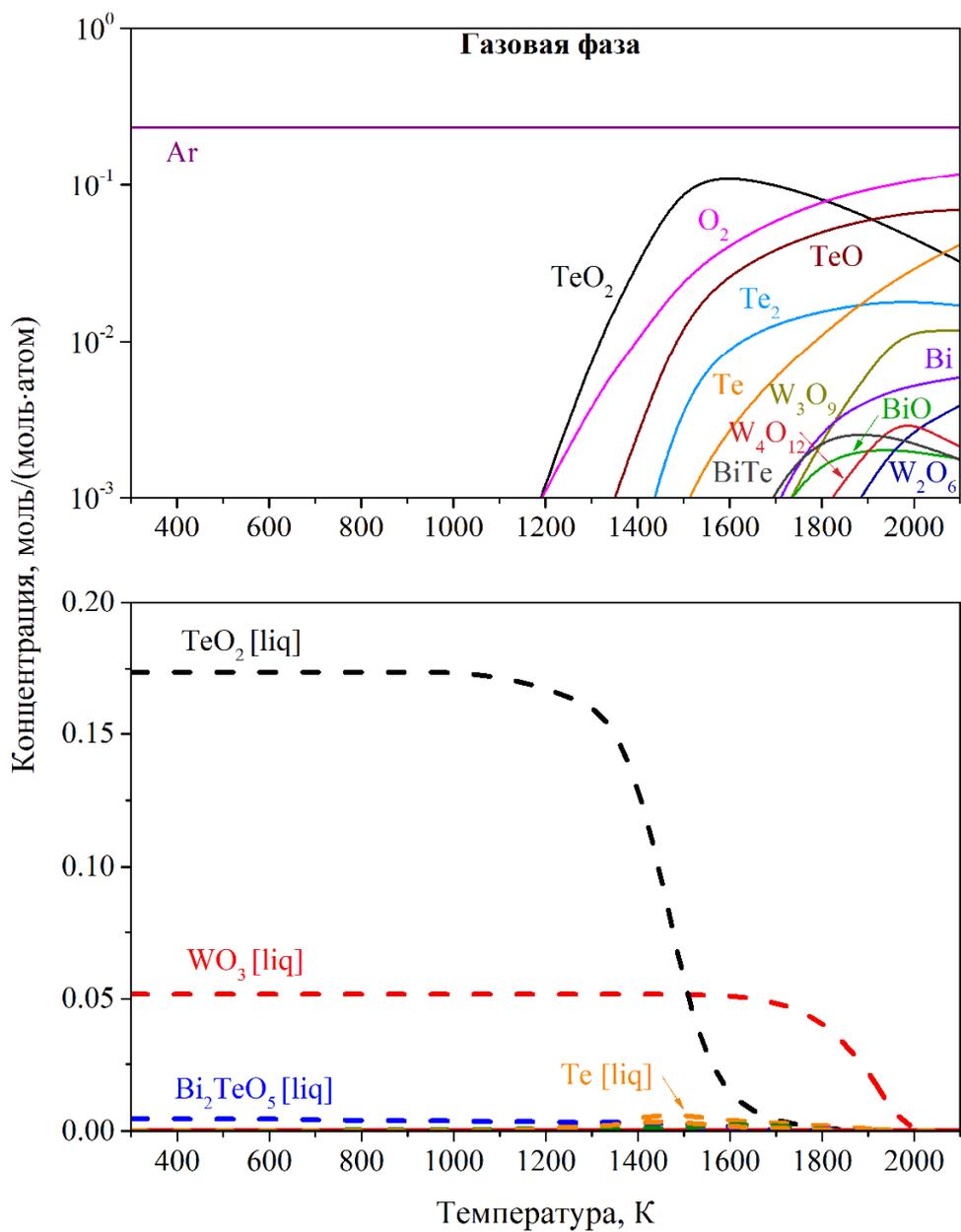
Стоит отметить, что разность химических потенциалов (разделы 3.1.3.2 и 3.2.3.2) компонентов стеклообразующей системы в кристаллическом состоянии и состоянии переохлажденного расплава определяет так называемое пересыщение на кристаллизацию, которое является количественной основой термодинамического фактора кристаллизационного процесса.

Развитие данной методологии в применении к другим стеклообразующим системам позволит прогнозировать возможные продукты кристаллизации и определять температурный интервал их образования, а в

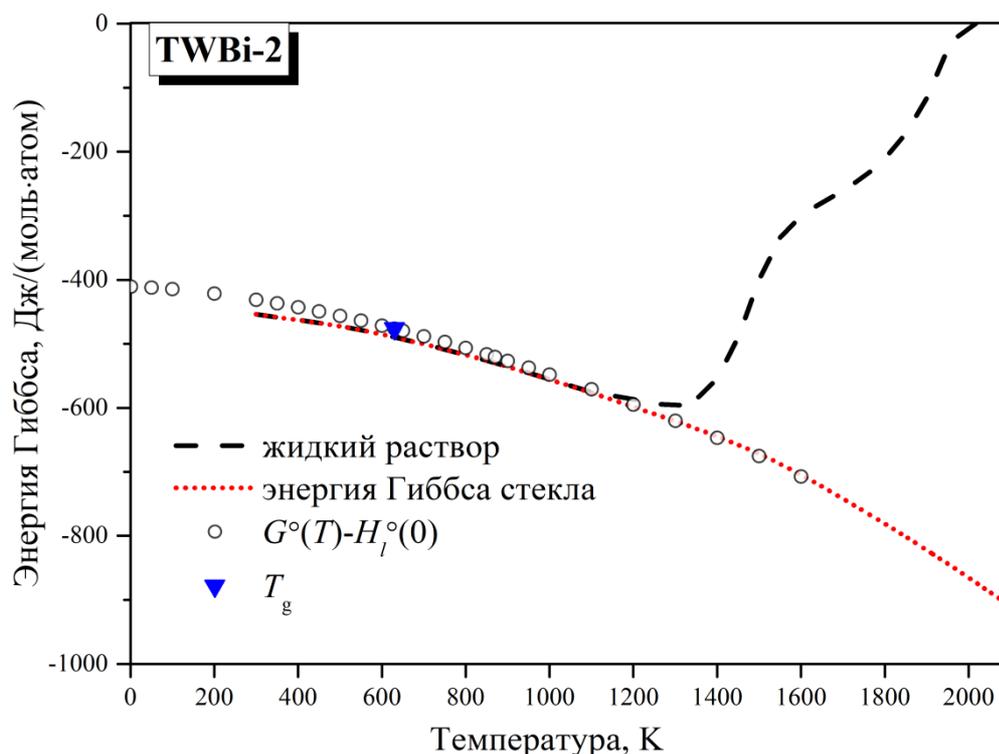
ряде случаев выявлять тенденцию на возможную кластеризацию компонентов.

### ***3.2.3.3. Определение стандартной энтальпии образования и расчет степени окисления висмута в теллуридных стеклах***

С одной стороны, термодинамические функции (ТФ) расплава могут быть представлены ассоциированным раствором [164] жидкофазных компонентов. С другой стороны, «нагревательную» часть ТФ можно получить измерением теплоемкости исследуемого образца от его стеклообразного состояния, включающего  $T = 298.15$  К, до расплава [168]. Изложенная в теоретической части процедура определения  $\Delta H_{298}^{\circ}$  при стандартном давлении  $p = 1$  атм, ввиду небольшого температурного интервала существования расплава в таких условиях, потребовала расширения температурной области сопоставления указанных ТФ в сторону переохлажденного расплава. Расчет состава, так называемого условно-равновесного состояния [147], в котором ассоциированный раствор сформирован только из жидких, экстраполированных до  $T_g$  компонентов с исключенными кристаллическими компонентами, представлен на рис. 3.20. Сопоставление (рис. 3.21) рассчитанной энергии Гиббса с ее полученными из эксперимента значениями в области переохлажденного расплава позволило определить стандартную энтальпию образования для каждого состава стекла. Соответствующие значения представлены в табл. 3.14.



**Рис. 3.20.** Термодинамический расчет стеклообразующей системы  $76TeO_2-22WO_3-2Bi_2O_3$ , представленного в виде раствора жидких компонентов.



**Рис. 3.21.** К определению стандартной энтальпии образования стекла  $76\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 3.14**

Стандартные энтальпии образования стекол, полученные в результате сопоставления энергии Гиббса

Состав стекла	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль
$76\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$	-445.2
$73\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$	-450.5
$70\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}8\text{Bi}_2\text{O}_3$	-461.0

Полученные в результате сопоставления энергии Гиббса значения стандартных энтальпий образования теллуритных стекол (табл. 3.14) использовались для параметризации модели валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА) с последующим расчетом степени окисления висмута в каждом составе стекла. К ним были добавлены значения стандартных энтальпий образования ряда химических соединений, содержащих атомы Те, W, Bi и O (табл. 3.15).

**Таблица 3.15**

Добавленные  $\Delta_f H_{298}^\circ$  соединений, используемых для определения валентно-орбитальных характеристик Te, W, Bi, O

Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	
	расчетная	литературная [161,165]
TeO <sub>2</sub>	-320.1	-322.6
WO <sub>3</sub>	-842.9	-842.9
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-576.7	-573.9

Найденные валентно-орбитальные характеристики атомов Te, W, Bi и O позволили установить зависимость распределения зарядов на данных атомах от содержания оксида висмута в составе стекла (табл. 3.16).

**Таблица 3.16**

Зависимость распределения зарядов на атомах в стекле (78-x)TeO<sub>2</sub>-22WO<sub>3</sub>-xBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от содержания оксида висмута

	Te	W	Bi	O
Содержание Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x, мольн.%)	$\delta_i$			
2	0.251	0.747	0.244	-0.161
5	0.247	0.738	0.240	-0.162
8	0.246	0.736	0.239	-0.162

**Примечание.** Атомный заряд Bi в Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 0.242.

Как и в случае халькогенидных стекол, для теллуридных, исходя из установленного распределения зарядов, были рассчитаны степени окисления висмута  $y$  в каждом составе стекла (табл. 3.17) относительно его степени окисления в оксиде по формуле:

$$y = +3 \cdot \frac{\delta_{\text{Bi}}}{\delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3}}, \quad (10)$$

где +3 – степень окисления висмута в оксиде,  $\delta_{\text{Bi}}$  – заряд висмута в стекле (см. табл. 3.16),  $\delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3}$  – заряд висмута в его оксиде.

**Таблица 3.17**

Степень окисления висмута в зависимости от содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в стекле

Состав стекла	Степень окисления висмута ( $\gamma$ )
$76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$	+3.02
$73\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-5\text{Bi}_2\text{O}_3$	+2.98
$70\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-8\text{Bi}_2\text{O}_3$	+2.96

Полученные значения степеней окисления соответствуют результатам исследований [35,125,173], в которых было установлено, что висмут в теллуридных стеклах находится преимущественно в трехвалентной ( $\text{Bi}^{3+}$ ) форме.

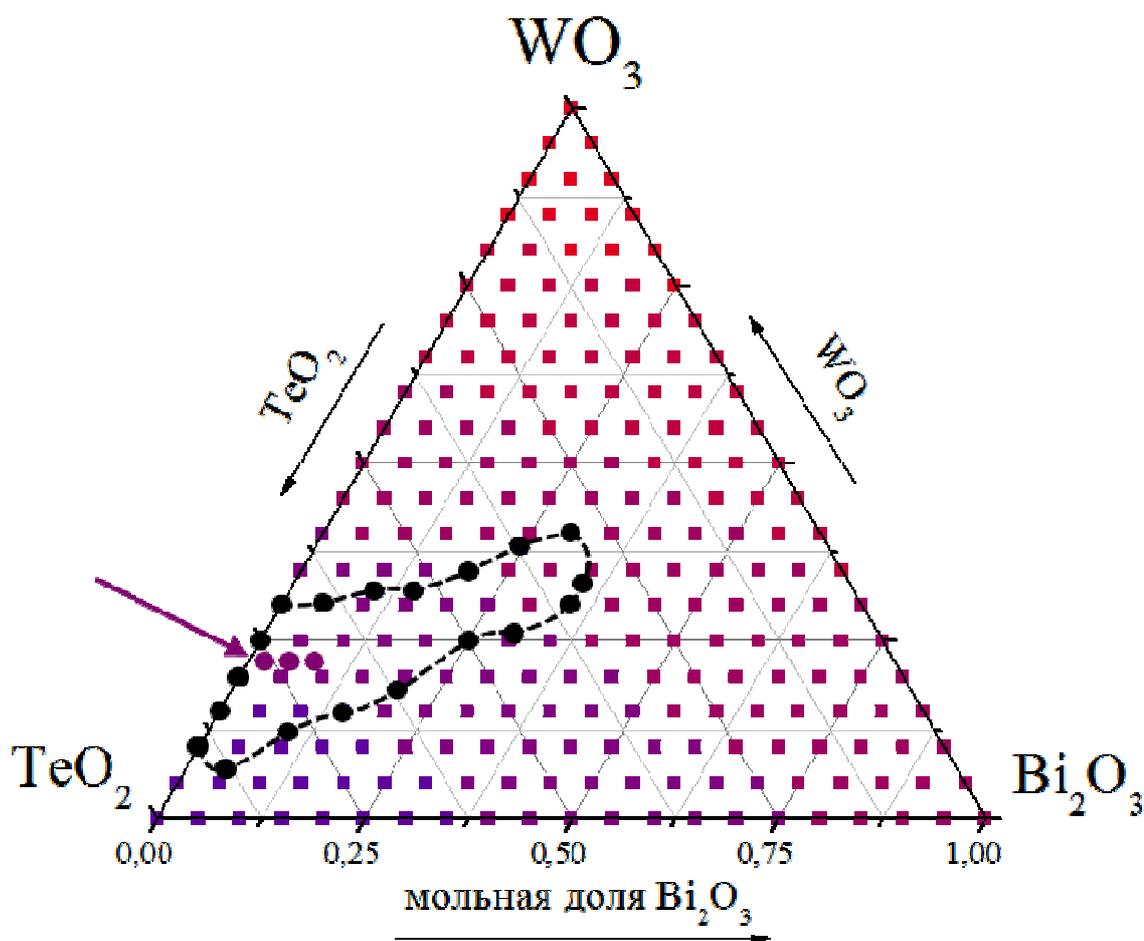
Рассчитанные значения стандартных энтальпий образования исследованных стекол из таблицы 3.18, которые хорошо соответствуют найденным из экспериментальных данных величинам (таблица 3.14), показывают тенденцию уменьшения энтальпии образования стекол, то есть возрастания их энергетической выгодности по мере увеличения оксида висмута в составе стекла.

**Таблица 3.18**

Рассчитанные по ВОА значения стандартных энтальпий образования стекол исследуемых составов

Состав стекла	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль
$76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$	-447.1
$73\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-5\text{Bi}_2\text{O}_3$	-453.5
$70\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-8\text{Bi}_2\text{O}_3$	-459.7

Формулы ВОА дают возможность расчетным путем прогнозировать энергетику образования тройной стеклообразующей системы  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  при всех возможных соотношениях компонентов, а по цветовой гамме от фиолетового цвета к красному, соответствующей возрастанию энергетической выгодности, наглядно отобразить ее на диаграмме Гиббса-Розебома. Положение квадратов отмечает состав, а их цвет – рассчитанные по ВОА значения стандартных энтальпий образования.



**Рис. 3.22.** Мольная энтальпия образования в зависимости от состава системы  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . На диаграмме Гиббса-Розебома от фиолетового цвета к красному абсолютное значение энтальпии увеличивается.

На рис. 3.22 линией ограничена область стеклования системы  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [61], в которую попадают квадраты, по цвету переходящие от фиолетового к красному, а по энергетике переходящие от невыгодных к более выгодным. Составы исследованных теллуридных стекол указаны

стрелкой и кружками на рис. 3.22, а соответствующие им значения стандартных энтальпий образования приведены в табл. 3.18.

## ВЫВОДЫ

1. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии впервые определены теплоемкости стекла, расплава, характеристики переходов между состояниями для халькогенидных  $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$  ( $s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ) и теллуритных  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) висмутсодержащих стекол.
2. Получены стандартные термодинамические функции для изученных стекол, включая температурные зависимости плотности и коэффициента термического расширения, рассчитанные по параметрам квазичастичной термодинамической теории стекла и расплава, как результат совместной обработки данных калориметрического и волюметрического эксперимента.
3. Дополнения экспериментальной и расчетной составляющих методики термодинамической характеристики исследованных стекол (пункты 1 и 2) включают:
  - Теоретически обоснованную экстраполяцию калорических и волюметрических функций в низкотемпературную область до 0 К.
  - Основанное на параметрическом подобии прогнозирование свойств стекол при неисследованных промежуточных составах по параметрам теории, которые дают их регрессионные зависимости от состава, установленные по ряду исследованных стекол.
4. Разработана методика определения стандартных энтальпий образования ( $\Delta_f H^\circ_{298}$ ) исследованных стекол. Полученные значения  $\Delta_f H^\circ_{298}$  использованы для расчета распределения зарядов по атомам на основе метода валентно-орбитальной аппроксимации с последующим определением степени окисления висмута в зависимости от состава стекла. При этом степень окисления висмута в халькогенидных стеклах увеличивается с +1.99 до +2.09 с ростом содержания серы, а в

теллуритных стеклах – слабо уменьшается с +3.02 до +2.96 с увеличением содержания оксида висмута с 2 до 8 % мольн.

5. Для исследования кристаллизационной устойчивости стекол разработана методика, основанная на методе минимизации энергии Гиббса. Результаты термодинамического анализа возможных продуктов кристаллизации предсказали порядок и состав последовательно выделяющихся при нагревании  $\text{GeS}$  и  $\text{GeS}_2$  в халькогенидной системе  $\text{Ge-S-Vi}$  и выделение  $\text{TeO}_2$  и  $\text{WO}_3$  из теллуритной системы  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Vi}_2\text{O}_3$ , что подтверждено данными ДСК и рентгенофазового анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shuo, L. Numerical analysis of the  $\text{As}_2\text{Se}_3$  chalcogenide glass multi-ring photonic crystal fiber / L. Shuo, L. Shu-Guang, Z. Xiao-Xia // *Infrared Physics and Technology*. – 2012. – Vol. 55. – No. 5. – P. 427–430.
2. Koptev, M.Y. Widely Tunable Mid-Infrared Fiber Laser Source Based on Soliton Self-Frequency Shift in Microstructured Tellurite Fiber / M.Y. Koptev, E.A. Anashkina, A.V. Andrianov, V.V. Dorofeev, A.F. Kosolapov, S.V. Muravyev, A.V. Kim // *Optics Letters*. – 2015. – Vol. 40. – No. 17. – P. 4094–4097.
3. Quemard, C. Chalcogenide Glasses With High non Linear Optical Properties for Telecommunications / C. Quemard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthele, J. Lucas // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2001. Vol. 62. – No. 8. – P. 1435–1440.
4. Misoguti, L. Nonlinear refraction and absorption spectroscopy of tellurite glasses within telecom bands / L. Misoguti, L.R.P. Kassab, C.D.S. Bordon, J.J. Rodrigues Jr., M.A.R.C. Alencar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 872. – P. 159738.
5. Sanghera, J.S. Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers / J.S. Sanghera, C.M. Florea, L.B. Shaw, P. Pureza, V.Q. Nguyen // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354. – P. 462–467.
6. Xie, M. Femtosecond laser-induced damage on the end face of an  $\text{As}_2\text{S}_3$  chalcogenide glass fiber / M. Xie, P. Yang, P. Zhang, X. Wang, L. Jiang, C. Yang, S. Dai // *Optics and Laser Technology*. – 2019. – Vol. 119. – P. 105587.
7. Krasteva, V.  $\text{Pr}^{3+}$ -doped Ge–S–I glasses as candidate materials for 1.3  $\mu\text{m}$  optical fiber amplifiers / V. Krasteva, D. Machewirth, G.H. Sigel Jr. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1997. – Vol. 213–214. – P. 304–310.
8. Ma, W. Femtosecond-laser direct-writing volume phase gratings inside Ge–As–S chalcogenide glass / W. Ma, P. Zhang, W. Zhou, Q. Qi, Z. Wu // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P. 17599–17605.

9. Anashkina, E.A. Development of Er<sup>3+</sup>-doped high-purity tellurite glass fibers for gain-switched laser operation at 2.7 μm / E.A. Anashkina, V.V. Koltashev, A.V. Kim // *Optical Materials Express*. – 2017. – Vol. 7. – P. 4337–4351.
10. Muravyev, S.V. Dual-band Tm<sup>3+</sup>-doped tellurite fiber amplifier and laser at 1.9 μm and 2.3 μm / S.V. Muravyev, E.A. Anashkina, A.V. Andrianov, V.V. Dorofeev, S.E. Motorin, M.Y. Koptev, A.V. Kim // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – P. 16164.
11. Mori, A. Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier / A. Mori, Y. Ohishi, S. Sudo // *Electronics Letters*. – 1997. – Vol. 33. – P. 863–864.
12. Anashkina, E.A. Toward a mid-infrared femtosecond laser system with suspended-core tungstate-tellurite glass fibers / E.A. Anashkina, A.V. Andrianov, V.V. Dorofeev, A.V. Kim // *Applied Optics*. – 2016. – Vol. 55. – P. 4522–4530.
13. Li, K. Energy Transfer and 1.8 μm Emission in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Codoped Lanthanum Tungsten Tellurite Glasses / K. Li, Q. Zhang, G. Bai, S. Fan, J. Zhang, L. Hu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 504. – P. 573–578.
14. Li, K. Mid-Infrared Luminescence and Energy Transfer Characteristics of Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Codoped Lanthanum–Tungsten–Tellurite Glasses / K. Li, Q. Zhang, S. Fan, L. Zhang, J. Zhang, L. Hu // *Optical Materials*. – 2010. – Vol. 33. – P. 31–35.
15. Li, K. Broadband ~2 μm Emission in Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> Co-Doped TeO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass / K. Li, G. Wang, J. Zhang, L. Hu // *Solid State Communications*. – 2010. – Vol. 150. – P. 1915–1918.
16. Denker, B.I. 2.3 μm laser action in Tm<sup>3+</sup>-doped tellurite glass fiber / B.I. Denker, V.V. Dorofeev, B.I. Galagan, V.V. Koltashev, S.E. Motorin, V.G. Plotnichenko, S.E. Sverchkov // *Laser Physics Letters*. – 2019. – Vol. 16. – P. 015101.

17. Kebaili, I. Ge-Se-Sb-Ag chalcogenide glasses for nuclear radiation shielding applications / I. Kebaili, I. Boukhris, M.S. Al-Buriahi, A. Alalawi, M.I. Sayyed // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – No. 1. – P. 1303–1309.
18. Çelikkilek Ersundu, M. Evaluation of physical, structural properties and shielding parameters for  $K_2O-WO_3-TeO_2$  glasses for gamma ray shielding applications / M. Çelikkilek Ersundu, A.E. Ersundu, M.I. Sayyed, G. Lakshminarayana, S. Aydin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 714. – P. 278–286.
19. Stalin, S. Structural, optical features and gamma ray shielding properties of  $Bi_2O_3-TeO_2-B_2O_3-GeO_2$  glass system / S. Stalin, D.K. Gaikwad, M.A. Samee, A. Edukondalu, S.K. Ahmmad, A.A. Joshi, R. Syed // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P. 17325–17334.
20. Al-Hadeethi, Y. X-ray photons attenuation characteristics for two tellurite based glass systems at dental diagnostic energies / Y. Al-Hadeethi, M.I. Sayyed, H. Mohammed, L. Rimondini // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P. 251–257.
21. Yang, G. Effects of Melting Temperature on the Broadband Infrared Luminescence of Bi-Doped and Bi/Dy Co-Doped Chalcohalide Glasses / G. Yang, D. Chen, J. Ren, Y. Xu, H. Zeng, Y. Yang, G. Chen // *Journal of American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90. – No. 11. – P. 3670–3672.
22. Xu, Y. Nanocrystal-enhanced near-IR emission in the bismuth-doped chalcogenide glasses / Y. Xu, J. Qi, C. Lin, P. Zhang, S. Dai // *Chinese Optics Letters*. – 2013. – Vol. 11. – No. 4. – P. 041601.
23. Ren, J. Near Infrared Broadband Emission from Bismuth-Dysprosium Codoped Chalcohalide Glasses / J. Ren, D.-P. Chen, G. Yang, Y.-S. Xu, H.-D. Zeng, G.-R. Chen // *Chinese Physics Letters*. – 2007. – Vol. 24. – No. 7. – P. 1958–1960.
24. Hughes, M.A. Ultrabroad emission from a bismuth doped chalcogenide glass / M.A. Hughes, T. Akada, T. Suzuki, Y. Ohishi, D.W. Hewak // *Optics Express*. – 2009. – Vol. 17. – P. 19345–19355.

25. Y.B. Saddeek Physical properties of  $B_2O_3$ – $TeO_2$ – $Bi_2O_3$  glass system / Y.B. Saddeek, K.A. Aly, K.S. Shaaban, M.A. Ali, M.M. Alqhtani, A.M. Alshehri, M.A. Sayed, E.A. Abdel Wahab // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 498. – P. 82–88.
26. Dorofeev, V.V. Production and properties of high purity  $TeO_2$ – $WO_3$ –( $La_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ) and  $TeO_2$ – $ZnO$ – $Na_2O$ – $Bi_2O_3$  glasses / V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov, T.V. Kotereva, A.V. Chilyasov, I.A. Kraev, V.G. Pimenov, L.A. Ketkova, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, A.F. Kosolapov, V.V. Koltashev // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – Vol. 357. – P. 2366–2370.
27. Kaky, K.M. Structural, thermal and optical absorption features of heavy metal oxides doped tellurite rich glasses / K.M. Kaky, G. Lakshminarayana, S.O. Baki, I.V. Kityk, Y.H. Taufiq-Yap, A. Mahdi // *Results in Physics*. – 2017. – Vol. 7. – P. 166–174.
28. Hu, X. Influence of  $Bi_2O_3$  content on the crystallization behavior of  $TeO_2$ – $Bi_2O_3$ – $ZnO$  glass system / X. Hu, G. Guery, J. Boerstler, J. David Musgraves, D. Vanderveer, P. Watchel, K. Richardson // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2012. – Vol. 358. – P. 952–958.
29. Yan, Q. Near Infrared Emission and Energy Transfer of Bismuth–Thulium Codoped Chalcohalide Glasses / Q. Yan, C. Shen, W. Wang, S. Wang, G. Chen // *Journal of American Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 93. – No. 11. – P. 3539–3541.
30. Simons, D.R.  $Pr^{3+}$ -doped  $GeS_x$ -based glasses for fiber amplifiers at 1.3  $\mu m$  / D.R. Simons, A.J. Faber, H. de Waal // *Optics Letters*. – 1995. – Vol. 20. – No. 5. – P. 468–470.
31. Shen, X. Optical transitions of  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  codoped  $TeO_2$ – $WO_3$ – $Bi_2O_3$  glass / X. Shen, Q. Nie, T. Xu, Y. Gao // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 61. – P. 2827–2831.
32. Lin, S.-B. Spectroscopic and thermal properties of  $Yb^{3+}$  doped  $TeO_2$ – $Bi_2O_3$ – $Nb_2O_5$  based tellurite glasses / S.-B. Lin, P.-F. Wang, J.-B. She, H.-T. Guo, S.-

- N. Xu, P.-F. Zhao, C.-L. Yu, C.-X. Liu, B. Peng // *Journal of Luminescence*. – 2014. – Vol. 153. – P. 29–33.
33. Sumalatha, C. White light emission from Dy<sup>3+</sup>-doped ZnO+Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+BaF<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TeO<sub>2</sub> glasses: structural and spectroscopic properties / C. Sumalatha, R. Doddoji, M. Venkateswarlu, P.R. Rani, K. Swapna, S. Mahamuda, A.S. Rao // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 240. – P. 118568.
34. Algarni, H. Thermal and spectroscopic properties of high dense optical glasses TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> (TBW) doped with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as laser material / H. Algarni, M. Reben, Y.M. AbouDeif, K. Damak, A.A. Assadi, R. Maalej, E.S. Yousef // *Science of Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 10. – P. 818–826.
35. Plotnichenko, V.G. Infrared luminescence in Bi-doped Ge-S and As-Ge-S chalcogenide glasses and fibers / V.G. Plotnichenko, D.V. Philippovskiy, V.O. Sokolov, M.V. Sukhanov, A.P. Velmuzhov, M.F. Churbanov, E.M. Dianov // *Optical Materials Express*. – 2014. – Vol. 4. – P. 366–374.
36. Dianov, E.M. Bi-doped glass optical fibers: Is it a new breakthrough in laser materials? / E.M. Dianov // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2009. – Vol. 355. – P. 1861–1864.
37. Bufetov, I.A. Bi-doped optical fibers and fiber lasers / I.A. Bufetov, M.A. Melkumov, S.V. Firstov, K.E. Riumkin, A.V. Shubin, V.F. Khopin, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // *Journal of Selected Topics Quantum Electronics*. – 2014. – Vol. 20. – P. 111–125.
38. Bufetov, I.A. Bi-Doped Fiber Lasers / I.A. Bufetov, E.M. Dianov // *Laser Physics Letters*. – 2009. – Vol. 6. – No. 7. – P. 487–504.
39. Denker, B.I. GeO<sub>2</sub> Influence on the Formation of Near-Infrared Emitting Centers in Bi-Doped Multicomponent Silicate Glasses / B.I. Denker, S.V. Firstov, B.I. Galagan, S.E. Sverchkov // *Laser Physics*. – 2014. – Vol. 24. – No. 11. – P. 115301.
40. Romanov, A.N. Near-IR luminescence from subvalent bismuth species in fluoride glass / A.N. Romanov, E.V. Haula, Z.T. Fattakhova, A.A. Veber, V.B.

- Tsvetkov, D.M. Zhigunov, V.N. Korchak, V.B. Sulimov // *Optical Materials*. – 2011. – Vol. 34. – P. 155–158.
41. Romanov, A.N. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (I). Generation of lowvalence bismuth species by  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Bi}^0$  synproportionation / A.N. Romanov, Z.T. Fattakhova, D.M. Zhigunov, V.N. Korchak, V.B. Sulimov // *Optical Materials*. – 2011. – Vol. 33. – P. 631–634.
42. Murata, T. Matrix effect on absorption and infrared fluorescence properties of Bi ions in oxide glasses / T. Murata, T. Mouri // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Vol. 353. – P. 2403–2407.
43. Suzuki, T. Ultrabroadband near-infrared emission from Bi-doped  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass / T. Suzuki, Y. Ohishi // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 88. – P. 191912.
44. Fujimoto, Y. New Infrared Luminescence from Bi-doped Glasses / Y. Fujimoto / In *Advances in Solid State Lasers: Development and Applications* // InTech: London, UK, 2010. – Vol. 2. – P. 25–44.
45. Khonthon, S. Near Infrared Luminescence from Bi-Doped Soda-Lime-Silicate Glasses / S. Khonthon, S. Morimoto, Y. Arai, Y. Ohishi // *Suranaree Journal of Science and Technology*. – 2007. – Vol. 14. – No. 2. – P. 141–146.
46. Setlur, A.A. The nature of  $\text{Bi}^{3+}$  luminescence in garnet hosts / A.A. Setlur, A.M. Srivastava // *Optical Materials*. – 2006. – Vol. 29. – P. 410–415.
47. Ignatov, A.Yu. Valency states of Bi in  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$  superconducting oxide / A.Yu. Ignatov, A.P. Menushenkov, K.V. Klementev, D.I. Kochubey // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 1995. – Vol. 359. – P. 244–247.
48. Kostikova, G.P. Valence States of Lead and Bismuth Atoms in the High-Temperature Superconductor  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  / G.P. Kostikova, D.V. Korol'kov, Yu.P. Kostikov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2001. – Vol. 71. – No. 7. – P. 1010–1012.

49. Xia, H.-P. Near infrared broadband emission from Bi<sup>5+</sup>-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-X (X=Na<sub>2</sub>O, BaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) glasses / H.-P. Xia, X.-J. Wang // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89. – No. 5. – P. 051917.
50. Ren, J. Infrared Luminescence Properties of Bismuth-Doped Barium Silicate Glasses / J. Ren, J. Qiu, D. Chen, C. Wang, X. Jiang, C. Zhu // Journal of Materials Research. – 2007. – Vol. 22. – No. 7. – P. 1954–1958.
51. Sokolov, V.O. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses / V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov // Optics Letters. – 2008. – Vol. 33. – No. 13. – P. 1488–1490.
52. Sun, H.-T. Ultra-Broad Near-Infrared Photoluminescence from Crystalline (K-Crypt)<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> Containing [Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> Dimers / H.-T. Sun, T. Yonezawa, M.M. Gillett-Kunnath, Y. Sakka, N. Shirahata, S. Gui, M. Fujii, S.C. Sevov // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – No. 38. – P. 20175.
53. Truong, V.G. Study of thermal stability and luminescence quenching properties of bismuth-doped silicate glasses for fiber laser applications / V.G. Truong, L. Bigot, A. Lerouge, M. Douay // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – No. 4. – P. 041908.
54. Romanov, A.N. Subvalent bismuth monocation Bi<sup>+</sup> photoluminescence in ternary halide crystals KAlCl<sub>4</sub> and KMgCl<sub>3</sub> / A.N. Romanov, A.A. Veber, Z.T. Fattakhova, O.V. Usovich, E.V. Haula, L.A. Trusov, P.E. Kazin, V.N. Korchak, V.B. Tsvetkov, V.B. Sulimov // Journal of Luminescence. – 2013. – Vol. 134. – P. 180–183.
55. Razdobreev, I. Photoluminescence in Ga/Bi co-doped silica glass / I. Razdobreev, H.E. Hamzaoui, V.B. Arion, M. Bouazaoui // Optics Express. – 2014. – Vol. 22. – No. 5. – P. 5659–5674.
56. Qiu, Y. Investigation on the spectral characteristics of bismuth doped silica fibers / Y. Qiu, Y. Shen // Optical Materials. – 2008. – Vol. 32. – No. 2. – P. 223–228.
57. Churbanov, M.F. Production and properties of high purity glasses of TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>-ZnO systems / M.F. Churbanov, A.N. Moiseev, G.E. Snopatin,

- V.V. Dorofeev, V.G. Pimenov, A.V. Chilyasov, A.S. Lobanov, T.V. Kotereva, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev, Yu.N. Pyrkov // *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. – 2008. – Vol. 49. – P. 297–300.
58. Smayev, M.P. Femtosecond laser writing of a depressed cladding single mode channel waveguide in high-purity tellurite glass / M.P. Smayev, V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, A.G. Okhrimchuk // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 480. – P. 100–106.
59. Okhrimchuk, A.G. Nonlinear properties of the depressed cladding single mode  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  channel waveguide fabricated by direct laser writing / A.G. Okhrimchuk, Yu.P. Yatsenko, M.P. Smayev, V.V. Koltashev, V.V. Dorofeev // *Optical Materials Express*. – 2018. – Vol. 8. – P. 3424–3437.
60. Okhrimchuk, A.G. Direct laser written waveguide in tellurite glass for supercontinuum generation in 2  $\mu\text{m}$  spectral range / A.G. Okhrimchuk, A.D. Pryamikov, A.V. Gladyshev, G.K. Alagashev, M.P. Smayev, V.V. Likhov, V.V. Dorofeev, S.E. Motorin, Yu.P. Yatsenko // *Journal of Lightwave Technology*. – 2020. – Vol. 38. – P. 1492–1500.
61. Champarnaud-Mesjard, J.-C. Glass formation study in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-TeO}_2$  system / J.-C. Champarnaud-Mesjard, P. Thomas, P. Marchet, B. Frit, A. Chagraoui, A. Tairi // *Annales de Chimie Science des Materiaux*. – 1998. – Vol. 23. – P. 289–292.
62. Ovcharenko, N.V. High refractive index and magneto-optical glasses in the systems  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO}$  / N.V. Ovcharenko, T.V. Smirnova // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol. 291. – P. 121–126.
63. Yousef, E. Effect of  $\text{ZnO}$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition on linear and non-linear optical properties of tellurite glasses / E. Yousef, M. Hotzel, C. Russel // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Vol. 353. – P. 333–338.
64. Xu, T. Glass formation and third-order optical nonlinear properties within  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  pseudo-ternary system / T. Xu, F. Chen, S. Dai, X. Shen, X.

- Wang, Q. Nie, C. Liu, K. Xu, J. Heo // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – Vol. 357. – P. 2219–2222.
65. Iskhakova, L.D. The study of phase formation processes in  $\text{GeS}_x\text{:Bi}$  ( $1 < x < 2$ ) chalcogenide glasses / L.D. Iskhakova, R.P. Ermakov, M.V. Sukhanov, V.V. Voronov, A.P. Velmuzhov, D.V. Philippovskiy, V.G. Plotnichenko, M.F. Churbanov // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – Vol. 428. – P. 132–137.
66. Ozdanova, J. Optical band gap and Raman spectra in some  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{WO}_3)_y(\text{TeO}_2)_{100-x-y}$  and  $(\text{PbO})_x(\text{WO}_3)_y(\text{TeO}_2)_{100-x-y}$  glasses / J. Ozdanova, H. Ticha, L. Tichy // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2009. – Vol. 355. – P. 2318–2322.
67. Ebrahim-Zadeh, M. Mid-infrared Coherent Sources and Applications / M. Ebrahim-Zadeh, I.T. Sorokina // Springer, Netherlands. – 2008.
68. Wartewig, S. Pharmaceutical applications of mid-IR and Raman spectroscopy / S. Wartewig, R.H.H. Neubert // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2005. – Vol. 57. – P. 1144–1170.
69. Seddon, A.B. Mid-Infrared (IR) - a hot topic: the potential for using mid-IR light for non-invasive early detection of skin cancer in vivo / A.B. Seddon // *Physica Status Solidi B*. – 2013. – Vol. 250. – P. 1020–1027.
70. Mukherjee, A. Standoff detection of explosive substances at distances of up to 150 m / A. Mukherjee, S. Von der Porten, C.K.N. Patel // *Applied Optics*. – 2010. – Vol. 49. – P. 2072–2078.
71. Murata, K. Bi-doped  $\text{SiO}_2$  as a new laser material for an intense laser / K. Murata, Y. Fujimoto, T. Kanabe, H. Fujita, M. Nakatsuka // *Fusion Engineering and Design*. – 1999. – Vol. 44. – P. 437–439.
72. Булатов, Л.И. Абсорбционные и люминесцентные свойства висмутовых центров в алюмо- и фосфоросиликатных волоконных световодах / Л.И. Булатов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва. – 2009.

73. Firstov, S.V. Time-resolved spectroscopy and optical gain of silica-based fibers co-doped with Bi, Al and/or Ge, P, and Ti / S.V. Firstov, I.A. Bufetov, V.F. Khopin, A.A. Umnikov, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // *Laser Physics*. – 2009. – Vol. 19. – No. 4. – P. 894–901.
74. Qian, M. Dependence of spectroscopic properties on doping content and temperature of bismuth-doped lanthanum aluminosilicate glass / M. Qian, J. Cheng, L. Hu // *Chinese Optics Letters*. – 2012. – Vol. 10. – No. 11. – P. 111602.
75. Jiang, X. An investigation on the dependence of photoluminescence in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped GeO<sub>2</sub> glasses on controlled atmospheres during melting / X. Jiang, A. Jha // *Optical Materials*. – 2010. – Vol. 33. – P. 14–18.
76. Romanov, A.N. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (II). Subvalent monocation Bi<sup>+</sup> and cluster Bi<sub>5</sub><sup>3+</sup> luminescence in AlCl<sub>3</sub>/ZnCl<sub>2</sub>/BiCl<sub>3</sub> chloride glass / A.N. Romanov, Z.T. Fattakhova, A.A. Veber, O.V. Usovich, E.V. Haula, V.N. Korchak, V.B. Tsvetkov, L.A. Trusov, P.E. Kazin, V.B. Sulimov // *Optics Express*. – 2012. – Vol. 20. – No. 7. – P. 7212–7220.
77. Zhu, F.-P. Superbroad near-infrared photoluminescence from bismuth-doped CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystals / F.-P. Zhu, Z.-J. Yong, B.-M. Liu, Y.-M. Chen, Y. Zhou, J.-P. Ma, H.-T. Sun, Y.-Z. Fang // *Optics Express*. – 2017. – Vol. 25. – No. 26. – P. 33283–33289.
78. Okhrimchuk, A.G. Near-infrared luminescence of RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>:Bi crystals / A.G. Okhrimchuk, L.N. Butvina, E.M. Dianov, N.V. Lichkova, V.N. Zagorodnev, K.N. Boldyrev // *Optics Letters*. – 2008. – Vol. 33. – No. 19. – P. 2182–2184.
79. Su, L. Broadband near-infrared luminescence in gamma-irradiated Bi-doped alpha-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals / L. Su, J. Yu, P. Zhou, H. Li, L. Zheng, Y. Yang, F. Wu, H. Xia, J. Xu // *Optics Letters*. – 2009. – Vol. 34. – No. 16. – P. 2504–2506.

80. Ruan, J. Bi-doped BaF<sub>2</sub> crystal for broadband near-infrared light source / J. Ruan, L. Su, J. Qiu, D. Chen, J. Xu // *Optics Express*. – 2009. – Vol. 17. – No. 7. – P. 5163–5169.
81. Peng, M. Broadband NIR photoluminescence from Bi-doped Ba<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystals: Insights into the nature of NIR-emitting Bismuth centers / M. Peng, B. Sprenger, M.A. Schmidt, H.G. Schwefel, L. Wondraczek // *Optics Express*. – 2010. – Vol. 18. – No. 12. – P. 12852–12863.
82. Denker, B.I. Factors affecting the formation of near infrared-emitting optical centers in Bidoped glasses / B.I. Denker, B.I. Galagan, V.V. Osiko, I.L. Shulman, S.E. Sverchkov, E.M. Dianov // *Applied Physics B*. – 2010. – Vol. 98. – P. 455–458.
83. Филипповский, Д.В. Спектроскопические свойства легированных висмутом халькогенидных стекол и простейших галогенидных кристаллов / Д.В. Филипповский // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва. – 2014.
84. Xu, W. A new study on bismuth doped oxide glasses / W. Xu, M. Peng, Z. Ma, G. Dong, J. Qiu // *Optics Express*. – 2012. – Vol. 20. – No. 14. – P. 15692–15702.
85. Chen, L. Site-selective luminescence of Bi<sup>3+</sup> in the YBO<sub>3</sub> host under vacuum ultraviolet excitation at low temperature / L. Chen, H. Zheng, J. Cheng, P. Song, G. Yang, G. Zhang, C. Wu // *Journal of Luminescence*. – 2008. – Vol. 128. – No. 12. – P. 2027–2030.
86. Mizoguchi, H. Charge transfer band observed in bismuth mixed-valence oxides, Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>1.5+δ</sub> (x = 0.3) / H. Mizoguchi, H. Kawazoe, H. Hosono, S. Fujitsu // *Solid State Communications*. – 1997. – Vol. 104. – No. 11. – P. 705–708.
87. Peng, M. Bismuth-Activated Luminescent Materials for Broadband Optical Amplifier in WDM System / M. Peng, B. Wu, N. Da, C. Wang, D. Chen, C. Zhu, J. Qiu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354. – P. 1221–1225.

88. Sun, H.-T. Photoluminescence from  $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$  molecular crystal / H.-T. Sun, B. Xu, T. Yonezawa, Y. Sakka, N. Shirahata, M. Fujii, J. Qiu, H. Gao // Dalton Transactions. – 2012. – Vol. 41. – No. 36. – P. 11055–11061.
89. Sun, H.-T. Experimental and Theoretical Studies of Photoluminescence from  $\text{Bi}_8^{2+}$  and  $\text{Bi}_5^{3+}$  Stabilized by  $[\text{AlCl}_4]^-$  in Molecular Crystals / H.-T. Sun, Y. Sakka, N. Shirahata, H. Gao, T. Yonezawa // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – No. 25. – P. 12837–12841.
90. Sun, H.-T. Ultrabroad Near-Infrared Photoluminescence From  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$  Crystal / H.-T. Sun, Y. Sakka, H. Gao, Y. Miwa, M. Fujii, N. Shirahata, Z. Bai, J.-G. Li // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21. – No. 12. – P. 4060–4063.
91. Кондакова, О.А. Квантово-химическая оценка фторкислотности как метод определения условий стабилизации субвалентных форм висмута во фторидных стеклах / О.А. Кондакова, А.Н. Романов, Е.Д. Масленников, В.Б. Сулимов // Вычислительные методы и программирование. – 2012. – Т. 13. – С. 347–351.
92. Sun, H.-T. NMR, ESR and Luminescence Characterization of Bismuth Embedded Zeolites Y / H.-T. Sun, Y. Sakka, N. Shirahata, Y. Matsushita, K. Deguchi, T. Shimizu // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – No. 12. – P. 6399–6408.
93. Xu, B. Multifunctional tunable ultra-broadband visible and near-infrared luminescence from bismuth-doped germanate glasses / B. Xu, S. Zhou, D. Tan, Z. Hong, J. Hao, J. Qiu // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113. – P. 083503.
94. Denker, B.I. Bismuth valence states and emission centers in Mg-Al-silicate glass / B.I. Denker, B.I. Galagan, I.L. Shulman, S.E. Sverchkov, E.M. Dianov // Applied Physics B. – 2011. – Vol. 103. – No. 3. – P. 681–685.
95. Song, Z. The effect of  $\text{P}_2\text{O}_5$  on the ultrabroadband near-infrared luminescence from bismuth-doped  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  glass / Z. Song, Z. Yang, D. Zhou, Z.

- Yin, C. Li, R. Wang, J. Shang, K. Lou, Y. Xu, X. Yu, J. Qiu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – Vol. 131. – No. 12. – P. 2593–2596.
96. He, Y. Glass Formation and Optical Properties of Ge-Te-Ga-CuI Far-IR Transmitting Chalcogenide Glasses / Y. He, X. Wang, Q. Nie, Y. Xu, T. Xu, Dai S. // *Infrared Physics and Technology*. – 2013. – Vol. 60. – P. 129–133.
97. Dong, G. Formation, thermal, optical and physical properties of GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-AgCl novel chalcogenide glasses / G. Dong, H. Tao, X. Xiao, C. Lin, X. Zhao // *Journal of Materials Science*. – 2007. – Vol. 42. – P. 9632–9637.
98. Guo, H. Third-order nonlinear optical properties of GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CdS chalcogenide glasses / H. Guo, C. Hou, F. Gao, A. Lin, P. Wang, Z. Zhou, M. Lu, W. Wei, B. Peng // *Optics Express*. – 2010. – Vol. 18. – P. 23275–23284.
99. Dong, G. Study on the third and second-order nonlinear optical properties of GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-AgCl chalcogenide glasses / G. Dong, H. Tao, X. Xiao, C. Lin, Y. Gong, X. Zhao, S. Chu, S. Wang, Q. Gong // *Optics Express*. – 2007. – Vol. 15. – P. 2398–2408.
100. Tang, G. The study of Sm<sup>3+</sup>-doped low-phonon-energy chalcogenide glasses / G. Tang, H. Xiong, W. Chen, L. Luo // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – Vol. 357. – P. 2463–2467.
101. Dong, G.P. Broadband infrared luminescence from bismuth-doped GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glasses / G.P. Dong, X.D. Xiao, J.J. Ren, J.J. Ruan, X.F. Liu, J.R. Qiu, C.G. Lin, H.Z. Tao, X.J. Zhao // *Chinese Physics Letters*. – 2008. – Vol. 25. – P. 1891–1894.
102. Dianov, E.M. Amplification in extended transmission bands using bismuth-doped optical fibers / E.M. Dianov // *Journal of Lightwave Technology*. – 2013. – Vol. 31. – P. 681–688.
103. Tichy, L. The Glass-Forming Region and Electrical Conductivity of Ge-Bi-S Glasses / L. Tichy, H. Ticha, L. Benes, J. Málek // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1990. – Vol. 116. – P. 206–218.
104. Bletskan, D.I. Glass formation in binary and ternary chalcogenide systems / D.I. Bletskan // *Chalcogenide Letters*. – 2006. – Vol. 3. – P. 81–119.

105. Sedeek, K. Characterization of Ge-Bi-S glass by thermal, electrical, switching and optical measurements / K. Sedeek, M. Fadel, M.A. Afifi // *Journal of Materials Science*. – 1998. – Vol. 33. – P. 4621–4626.
106. Блецкан, Д.И. Колебательные спектры и структура стекол системы Ge-S-Bi / Д.И. Блецкан, В.С. Герасименко // *Физика и химия стекла*. – 1987. – Т. 13. – No. 3. С. 359–363.
107. Drahoukoupil, J. Amorphous Bi-Ge-S(Se) systems studied by X-ray Ge K emission and absorption bands / J. Drahoukoupil, I. Drbohlav, M. Polcik, L. Tichy // *Acta Physica Polonica A*. – 1994. – Vol. 86. – No. 5. P. 721–726.
108. Frumar, M. Semiconducting glasses of the Ge-S-Bi system / M. Frumar, H. Ticha, L. Koudelka, J. Faimon // *Materials Research Bulletin*. – 1976. – Vol. 11. – P. 1389–1396.
109. Вихров, С.П. К природе инверсии типа проводимости в ХСП систем Ge-Se-Bi и Ge-S-Bi / С.П. Вихров, Г. Юшка, В.Н. Ампилогов // *Физика и техника полупроводников*. – 1984. – Т. 18. – No. 2. – С. 348–350.
110. Блецкан, Д.И. Структура, механические свойства пленок  $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$  и запись голографических решеток на них / Д.И. Блецкан, И.М. Митровций, В.П. Иваницкий, Е.Н. Салькова, А.В. Савчук, М.Д. Гродзинская, В.В. Оношко, А.П. Острица // *Украинский физический журнал*. – 1985. – Т. 30. – No. 12. – С. 1836–1842.
111. Bissert, G. Verfeinerung der Struktur von Germanium(II)-sulfid, GeS / G. Bissert, K.-F. Hesse // *Acta Crystallographica Section B*. – 1978. – Vol. 34. – No. 4. – P. 1322–1323.
112. Malek, J. The glass transition and crystallization of germanium-sulphur glasses / J. Malek // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1989. – Vol. 107. – P. 323–327.
113. Málek, J. Heat capacity of vitreous  $\text{GeS}_2$  / J. Málek, J. Chovanec, R. Svoboda, Y. Taniguchi, H. Kawaji // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2015. – Vol. 81. – P. 101–108.

114. Thapa, R. Mid-IR Supercontinuum Generation in Ultra-Low Loss, Dispersion-Zero Shifted Tellurite Glass Fiber With Extended Coverage Beyond 4.5  $\mu\text{m}$  / R. Thapa, D. Rhonehouse, D. Nguyen, K. Wiersma, C. Smith, J. Zong, A. Chavez-Pirson // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. Dresden, Germany, 2013. – P. 889808.
115. El-Mallawany, R.A.F. Tellurite Glasses Handbook: Properties and Data / R.A.F. El-Mallawany // CRC Press: Boca Raton, Florida, 2002. – 540 p.
116. Wang, J.S. Tellurite Glass: a New Candidate for Fiber Devices / J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer // Optical Materials. – 1994. – Vol. 3. – P. 187–203.
117. Kim, S.-H. Linear and Nonlinear Optical Properties of  $\text{TeO}_2$  Glass / S.-H. Kim, T. Yoko, S. Sakka // Journal of American Ceramic Society. – 1993. – Vol. 76. – P. 2486–2490.
118. Mirgorodsky, A.P. Ab Initio Study of the Nonlinear Optical Susceptibility of  $\text{TeO}_2$ -Based Glasses / A.P. Mirgorodsky, M. Soulis, P. Thomas, T. Merle-Mejean, M. Smirnov // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2006. – Vol. 73. – P. 134206.
119. Motorin, S.E. Study of absorption and IR-emission of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  doped high-purity tellurite glasses / S.E. Motorin, V.V. Dorofeev, B.I. Galagan, S.E. Sverchkov, V.V. Koltashev, B.I. Denker // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 347. – P. 012038.
120. Dumbaugh, W.H. Heavy-Metal Oxide Glasses / W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp // Journal of American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75. – P. 2315–2326.
121. Kurudirek, M. Radiation shielding and effective atomic number studies in different types of shielding concretes, lead base and non-lead base glass systems for total electron interaction: A comparative study / M. Kurudirek // Nuclear Engineering and Design. – 2014. – Vol. 280. – P. 440–448.
122. Gaikwad, D.K. Comparative study of gamma ray shielding competence of  $\text{WO}_3$ - $\text{TeO}_2$ - $\text{PbO}$  glass system to different glasses and concretes / D.K. Gaikwad, S.S. Obaid, M.I. Sayyed, R.R. Bhosale, V.V. Awasarmol, A. Kumar,

- M.D. Shirsat, P.P. Pawar // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – Vol. 213. – P. 508–517.
123. Yatsenko, Yu.P. Dispersion and guidance characteristics of microstructured  $68\text{TeO}_2\text{--}22\text{WO}_3\text{--}8\text{La}_2\text{O}_3\text{--}2\text{Bi}_2\text{O}_3$  glass fibres for supercontinuum generation / Yu.P. Yatsenko, V.O. Nazaryants, A.F. Kosolapov, M.S. Astapovich, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov, V.V. Dorofeev, A.V. Chilyasov, G.E. Snopatin // *Quantum Electronics*. – 2010. – Vol. 40. – P. 513–518.
124. Tijani, S.A. The influence of  $\text{TeO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the shielding ability of lead-free transparent bismuth tellurite glass at low gamma energy range / S.A. Tijani, Y. Al-Hadeethi // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 23572–23577.
125. Oo, H.M. Optical Properties of Bismuth Tellurite Based Glass / H.M. Oo, H. Mohamed-Kamari, W.M.D. Wan-Yusoff // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2012. – Vol. 13. – No. 4. – P. 4623–4631.
126. Chen, Y. A study of nonlinear optical properties in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{TeO}_2$  glasses / Y. Chen, Q. Nie, T. Xu, S. Dai, X. Wang, X. Shen // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354. – P. 3468–3472.
127. Kassab, L.R.P. Laser stimulated light reflection for  $\text{TeO}_2\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films with incorporated Si nanoparticles / L.R.P. Kassab, M.E. Camilo, T.A.A. de Assumpção, G.L. Myronchuk // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – Vol. 376. – P. 90–93.
128. Camilo, M.E. Fabrication and characterization of pedestal optical waveguides using  $\text{TeO}_2\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin film as core layer / M.E. Camilo, L.R.P. Kassab, T.A.A. de Assumpção, V.D.D. Cacho, M.I. Alayo // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol. 571. – P. 225–229.
129. Del Cacho, V.D. Fabrication of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  codoped  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{TeO}_2$  pedestal type waveguide for optical amplifiers / V.D. Del Cacho, D.M. da Silva, T.A.A. de Assumpção, L.R.P. Kassab, M.I. Alayo, E.G. Melo // *Optical Materials*. – 2014. – Vol. 38. – P. 198–203.

130. Cenk, S. Thermal properties and optical transition probabilities of  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  glass / S. Cenk, B. Demirata, M.L. Ovecoglu, G. Ozen // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2001. – Vol. 57. – P. 2367–2372.
131. Zaki, M.R. Synthesis, thermal, structural and linear optical properties of new glasses within the  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$  system / M.R. Zaki, D. Hamani, M. Dutreilh-Colas, J.-R. Duclere, O. Masson, P. Thomas // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 484. – P. 139–148.
132. Gedikoğlu, N. Crystallization behavior of  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-TeO}_2$  glasses / N. Gedikoğlu, A.E. Ersundu, S. Aydin, M. Çelikbilek Ersundu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 501. – P. 93–100.
133. Wang, X. Investigation of thermal stability and spectroscopic properties in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped niobic tungsten tellurite glasses / X. Wang // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2008. – Vol. 70. – P. 99–103.
134. Upender, G. Structure, physical and thermal properties of  $\text{WO}_3\text{-GeO}_2\text{-TeO}_2$  glasses / G. Upender, C.P. Vardhani, S. Suresh, A.M. Awasthi, V. Chandra Mouli // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol. 121. – P. 335–341.
135. Upender, G. Optical, thermal and electrical properties of ternary  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO}$  glasses / G. Upender, V. Chandra Mouli // *Journal of Molecular Structure*. – 2011. – Vol. 1006. – P. 159–165.
136. Smirnova, N.N. Thermodynamic properties of  $(\text{TeO}_2)_n(\text{WO}_3)_{1-n}$  Glasses in the range 0–650 K / N.N. Smirnova, K.V. Kandejev, A.M. Kut'in, A.V. Markin, M.F. Churbanov, I.A. Grishin, T.A. Bykova // *Inorganic Materials*. – 2007. – Vol. 43. – P. 1145–1151.
137. Kut'in, A.M. Glass transition characteristics and thermodynamic functions of  $(1-x)(0.75\text{TeO}_2\text{-}0.25\text{WO}_3)+x\text{La}_2\text{O}_3$  glasses / A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, **K.V. Balueva**, V.V. Dorofeev // *Inorganic Materials*. – 2018. – Vol. 54. – P. 706–712.

138. Hohne, G. Differential Scanning Calorimetry / G. Hohne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim // Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2014. – 236 p.
139. Большая советская энциклопедия / под ред. А.М. Прохорова // М.: Сов. энциклопедия, 1972.
140. Linstrom, P.J. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 (National Institute of Standards and Technology) / P.J. Linstrom, W.G. Mallard // Gaithersburg, 2020 (<http://webbook.nist.gov>).
141. Kutysin, A.M. Presentation of excess thermodynamic functions of glass-forming systems in databases / A.M. Kutysin, A.D. Plekhovich // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015). Nizhny Novgorod, Russia, June 22-26, 2015. – P. 52.
142. Kutysin, A.M. Quasiparticle formulation of thermodynamic functions of glasses and melts / A.M. Kutysin // 20th International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (ISNOG 2016). Nizhny Novgorod, Russia, August 21-26, 2016. – P. 61.
143. Исихара, А. Статистическая физика. М.: Мир, 1973. С. 472.
144. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред. П. Ландсберга. Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 648 С.
145. **Балуева К.В.** Волюметрические свойства высокочистых  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  стёкол / К.В. Балуева, А.М. Кутыин, А.Д. Плехович, В.В. Дорофеев // Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: сб. материалов II научно-технической конференции. Москва: НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА, 2020. – С. 138.
146. Plekhovich, A.D. Volumetric properties of high-purity  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0.3\text{-}0.5$ ) glasses / A.D. Plekhovich, **K.V. Balueva**, A.M. Kut'in // International conference "Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2019)". Nizhny Novgorod, Russia, February 12–14, 2019. – P. 70.

147. Воронин, Г.Ф. Основы термодинамики / Г.Ф. Воронин. – М.: МГУ, 1987. – 192 с.
148. Belov, G. IVTANTHERMO for Windows - Database on thermodynamic properties and related software / G. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman // *Calphad*. – Vol. 23. – No. 2. – P. 173–180.
149. Kut'in, A.M. Crystallization Resistance of optically active  $\text{GeS}_x\langle\text{Bi}\rangle$  glasses / A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, M.V. Sukhanov, **K.V. Balueva** // *Inorganic Materials*. – 2019. – Vol. 55. – No. 10. – P. 1039–1045.
150. Kut'in, A.M. Effects of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  content on heat capacity, thermodynamic functions and vitrification characteristics of  $\text{Er}^{3+}$ -doped tellurite glass / A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, **K.V. Balueva**, V.V. Dorofeev // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 480. – P. 95–99.
151. Kut'in, A.M. Thermodynamic properties of  $(\text{TeO}_2)_{0.95n-z}(\text{ZnO})_z(\text{Na}_2\text{O})_n(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}$  glasses / A.M. Kut'in, A.V. Markin, V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev // *Inorganic Materials*. – 2011. – Vol. 47. – P. 1147–1152.
152. Kut'in, A.M. Thermal properties of high purity zinc-tellurite glasses for fiber-optics / A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, **K.V. Balueva**, S.E. Motorin, V.V. Dorofeev // *Thermochimica Acta*. – 2019. – Vol. 673. – P. 192–197.
153. Kut'in, A.M. Standard thermodynamic functions of  $\text{GeS}_x\text{:Bi}$  ( $1 < x < 2$ ) glasses / A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, **K.V. Balueva**, M.V. Sukhanov, I.V. Skripachev // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. Vol. 509. P. 74–79.
154. Popescu, M.A. Non-Crystalline Chalcogenides (Solid-State Science and Technology Library) / M.A. Popescu // Kluwer Academic Publishers, Springer: Berlin, 2000. – Vol. 8. – 182 p.
155. Seddon, A.B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications / A.B. Seddon // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1995. – Vol. 184. – P. 44–50.
156. Adam, J.-L. Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications / J.-L. Adam, X. Zhang // Woodhead Publishing Ltd: Oxford, 2014. – 704 p.

157. Zhang, J. Glass forming region and optical properties of chalcogenide glasses within a gallium-tin-selenium ternary system / J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, F. Chen, X. Zhang, W. Ji // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2020. – Vol. 545. – P. 120240.
158. Asha Bhat, N. A consistent approach towards Bi doping mechanism in chalcogenide glasses from  $C_p$  measurement in Ge–Se–Te–Bi system / N. Asha Bhat, K.S. Sangunni // *Solid State Communications*. – 2000. – Vol. 116. – P. 297–302.
159. Fernandes, B.J. Crystallization kinetics of  $Si_{20}Te_{80-x}Bi_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) chalcogenide glasses / B.J. Fernandes, K. Ramesh, N.K. Udayashankar // *Materials Science and Engineering B*. – 2019. – Vol. 246. – P. 34–41.
160. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев // М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1–3.
161. Binnewies, M. Thermochemical Data of Elements and Compounds / M. Binnewies, E. Milke // Willey-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2002. – 928 p.
162. Глушко, В.П. Термические константы веществ / В.П. Глушко // М.: ВИНТИ. 1965. – Т. 1–10.
163. Robie, R.A. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar ( $10^5$  Pascals) Pressure and at Higher Temperatures / R.A. Robie, B.S. Hemmingway, J.R. Fisher // *US Geological Survey Bulletin*. – 1978. – Vol. 1452. – 456 p.
164. Berdnikov, V.I. Thermodynamic Model of Ideal Associated Solutions with Positive Deviation from Raoult's Law / V.I. Berdnikov, Y.A. Gudim // *Steel in Translation*. – 2014. – Vol. 44. – P. 635–639.
165. Lide, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press: Boca Raton, Florida, 2005. – 86th Ed.
166. Виноградова, Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы / Г.З. Виноградова. – М.: Наука, 1984. – 176 с.

167. Dorofeev, V.V. High-purity  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-(La}_2\text{O}_3\text{,Bi}_2\text{O}_3\text{)}$  glasses for fiber-optics / V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, A.V. Chilyasov, I.A. Kraev, A.S. Lobanov, T.V. Kotereva, L.A. Ketkova, A.A. Pushkin, V.V. Gerasimenko, V.G. Plotnichenko, A.F. Kosolapov, E.M. Dianov // *Optical Materials*. – 2011. – Vol. 33. – P. 1911–1915.
168. **Balueva, K.V.** Thermophysical characterization of  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  glasses for optical applications / K.V. Balueva, A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, S.E. Motorin, V.V. Dorofeev // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2021. – Vol. 553. – P. 120465.
169. Kosuge, T. Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in  $\text{K}_2\text{O-WO}_3\text{-TeO}_2$  glasses / T. Kosuge, Y. Benino, V. Dimitrov, R. Sato, T. Komatsu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 242. – P. 154–164.
170. Blanchandin, S. New investigations within the  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  system: phase equilibrium diagram and glass crystallization / S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui // *Journal of Materials Science*. – 1999. – Vol. 34. – P. 4285–4292.
171. Schmidt, P. Untersuchungen zum ternären System Bi/Te/O. I Das Zustandsdiagramm des quasibinären Schnittes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{/TeO}_2$  / P. Schmidt, H. Oppermann // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1997. – Vol. 623. – P. 174–178.
172. Kudinov, P. An experimental study on debris formation with corium stimulant materials / P. Kudinov, A. Karbojian, W. Ma, T.-N. Dihn // *Proceedings of the International Congress on Advanced Nuclear Power Plants (ICAPP'08)*. Anaheim, CA, USA, June 8-12, 2008. – Paper 8390.
173. Gupta, N. Structure of bismuth tellurite and bismuth niobium tellurite glasses and  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  anti-glass by high energy X-ray diffraction / N. Gupta, A. Khanna, Hirdesh, A. Dippel, O. Gutowski // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – P. 13237–13251.

**ПРИЛОЖЕНИЕ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ  
ТЕПЛОЕМКОСТИ ИЗУЧЕННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И  
ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ И РАССЧИТАННЫЕ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ.**

Таблица 1

Значения стандартных термодинамических функций стеклообразующей системы  $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$  ( $M = 117.63$  г/моль)

T, К	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	эксперимент	расчет			
	Дж/(моль·К)			кДж/моль	
Стеклообразное состояние					
0		0.00	34.97	21.64	21.61
50		7.22	40.96	21.81	19.76
100		16.52	48.78	22.40	17.52
150		25.85	57.26	23.46	14.87
200		34.52	65.91	24.97	11.79
250		42.07	74.44	26.89	8.28
300	47.32	48.14	82.68	29.16	4.35
400	53.18	54.87	97.63	34.37	-4.68
500	54.67	54.51	109.9	39.89	-15.08
600	54.40	51.98	119.6	45.18	-26.58
620	–	52.50	121.3	46.23	-28.99
Переохлажденное жидкое состояние					
620	–	212.5	133.0	53.49	-28.99
630	204.0	216.8	136.5	55.64	-30.34
640	225.1	221.0	139.9	57.83	-31.72
650	221.5	225.1	143.4	60.06	-33.14
660	238.1	229.1	146.8	62.33	-34.59

Таблица 2

Значения стандартных термодинамических функций стеклообразующей системы  $\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$  ( $M = 120.80$  г/моль)

T, К	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	эксперимент	расчет			
	Дж/(моль·К)			кДж/моль	
Стеклообразное состояние					
0		0.00	25.56	15.91	15.89
50		10.93	35.14	16.17	14.41
100		22.54	46.35	17.01	12.38
150		32.47	57.43	18.40	9.78
200		40.50	67.92	20.23	6.64
250		46.76	77.66	22.42	3.00
300	51.90	51.39	86.62	24.88	-1.11
400	56.51	56.37	102.2	30.31	-10.57
500	55.96	56.74	114.9	36.00	-21.45
600	56.11	54.78	125.1	41.58	-33.47
625	–	54.38	127.3	42.94	-36.63
Переохлажденное жидкое состояние					
625	–	143.9	135.4	48.02	-36.63
630	124.0	144.6	136.6	48.74	-37.31
640	138.7	145.8	138.9	50.19	-38.68
660	145.4	148.2	143.4	53.13	-41.51
680	140.1	150.2	147.8	56.12	-44.42

Таблица 3

Значения стандартных термодинамических функций стеклообразующей системы  $\text{GeS}_{1.4}\text{Bi}_{0.02}$  ( $M = 122.39$  г/моль)

T, К	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	эксперимент	расчет			
	Дж/(моль·К)			кДж/моль	
Стеклообразное состояние					
0		0.00	31.52	19.76	19.73
50		15.87	46.21	20.15	17.84
100		29.04	61.49	21.29	15.14
150		38.55	75.16	22.99	11.72
200		45.29	87.23	25.10	7.65
250		50.01	97.88	27.48	3.02
300	52.60	53.23	107.3	30.07	-2.12
400	56.03	56.55	123.2	35.59	-13.67
500	57.25	57.11	135.9	41.29	-26.65
600	57.13	56.00	146.2	46.96	-40.77
630	–	55.46	148.9	48.63	-45.19
Переохлажденное жидкое состояние					
630	–	138.5	157.2	53.86	-45.19
640	146.9	139.1	159.4	55.25	-46.78
650	131.1	139.7	161.6	56.65	-48.38
700	144.5	142.2	172.0	63.70	-56.72
720	143.5	143.0	176.0	66.55	-60.21

Таблица 4

Значения стандартных термодинамических функций стеклообразующей системы  $\text{GeS}_{1.6}\text{Bi}_{0.02}$  ( $M = 128.74$  г/моль)

T, К	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	эксперимент	расчет			
	Дж/(моль·К)			кДж/моль	
Стеклообразное состояние					
0		0.00	18.66	12.15	12.13
50		12.39	29.81	12.45	10.96
100		24.27	42.14	13.37	9.16
150		34.23	53.93	14.84	6.75
200		42.30	64.93	16.76	3.78
250		48.63	75.08	19.04	0.27
300	55.47	53.30	84.38	21.60	-3.72
400	57.01	58.28	100.5	27.22	-12.99
500	59.33	59.24	113.7	33.12	-23.72
600	59.96	59.36	124.5	39.04	-35.64
655	–	60.50	129.7	42.33	-42.64
Переохлажденное жидкое состояние					
655	–	102.4	136.2	46.60	-42.64
670	102.9	101.5	138.5	48.12	-44.70
700	98.41	99.35	142.9	51.14	-48.92
750	79.22	95.15	149.7	56.00	-56.24

Таблица 5

Значения стандартных термодинамических функций стеклообразующей системы  $76\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $M = 181.62$  г/моль)

T, К	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	эксперимент	расчет			
	Дж/(моль·К)				
Стеклообразное состояние					
0		0.00	23.28	16.57	16.71
50		18.28	37.94	17.12	15.22
100		32.56	55.21	18.41	12.89
150		43.53	70.59	20.32	9.73
200		51.94	84.31	22.72	5.85
250		58.48	96.63	25.48	1.33
300	62.3	63.65	107.8	28.54	-3.79
350	67.3	67.82	117.9	31.83	-9.44
400	70.9	71.25	127.2	35.31	-15.57
500	77.1	76.71	143.7	42.72	-29.13
600	80.7	81.64	158.1	50.64	-44.24
630	–	83.26	162.1	53.11	-49.04
Переохлажденное жидкое состояние					
630	–	126.7	162.1	53.11	-49.04
700	128.8	128.6	175.6	62.05	-60.87
735	128.8	128.9	181.9	66.56	-67.13
770	127.1	129.0	187.9	71.07	-73.60

Таблица 6

Значения стандартных термодинамических функций стеклообразующей системы  $73\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $M = 190.81$  г/моль)

T, К	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	эксперимент	расчет			
Дж/(моль·К)			кДж/моль		
Стеклообразное состояние					
0		0.00	28.38	18.97	18.84
50		17.56	42.29	19.42	17.31
100		32.47	59.24	20.69	14.76
150		44.09	74.71	22.61	11.41
200		53.00	88.67	25.05	7.32
250		59.88	101.3	27.88	2.56
300	64.0	65.26	112.7	31.02	-2.79
350	69.0	69.51	123.1	34.39	-8.69
400	72.6	72.92	132.6	37.95	-15.08
500	78.3	78.05	149.4	45.51	-29.20
600	81.5	82.31	164.0	53.53	-44.89
635	–	83.91	168.8	56.44	-50.72
Переохлажденное жидкое состояние					
635	–	132.6	168.8	56.44	-50.72
700	135.2	135.2	181.8	65.15	-62.12
800	135.7	136.7	200.0	78.77	-81.23
900	136.6	137.1	216.1	92.46	-102.0
950	139.3	137.5	223.5	99.32	-113.0

Таблица 7

Значения стандартных термодинамических функций стеклообразующей системы  $70\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}8\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $M = 200.00$  г/моль)

T, К	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	эксперимент	расчет			
Дж/(моль·К)			кДж/моль		
Стеклообразное состояние					
0		0.00	26.18	17.63	17.64
50		15.00	36.74	17.97	16.13
100		30.92	52.18	19.13	13.91
150		43.60	67.22	21.01	10.92
200		53.24	81.15	23.44	7.21
250		60.58	93.85	26.29	2.83
300	65.4	66.25	105.4	29.47	-2.16
350	70.5	70.72	116.0	32.90	-7.70
400	74.0	74.30	125.7	36.52	-13.74
500	79.7	79.64	142.9	44.24	-27.19
600	83.0	83.58	157.7	52.41	-42.24
640	–	85.04	163.1	55.78	-48.66
Переохлажденное жидкое состояние					
640	–	130.4	163.1	55.78	-48.66
700	134.5	133.3	175.0	63.70	-58.81
800	133.9	134.7	192.9	77.13	-77.22
900	133.3	132.8	208.7	90.53	-97.32
950	134.5	131.0	215.9	97.13	-107.9