# МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ им. Г.Г. ДЕВЯТЫХ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

## ТЮРИНА Елизавета Александровна

# Получение и физико-химические свойства особо чистых стекол системы $Ga_x Ge_{y-x} S_{100-y}$ (x = 0-15; y = 40-42) для инфракрасной оптики

Специальность 1.4.1. – Неорганическая химия

# Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук Вельмужов А.П.

Нижний Новгород – 2024

## Оглавление

Введение
Глава 1. Обзор свойств и методов получения стекол системы Ga – Ge – S 13
1.1. Фазообразование в системе Ga – Ge – S 13
1.2. Стеклообразование в системе Ga – Ge – S 18
1.3. Структура стекол системы Ga – Ge – S 21
1.4. Свойства стекол системы Ga – Ge – S 26
1.4.1. Физико-химические свойства
1.4.2. Оптические свойства
1.5. Кристаллизация стекол системы Ga – Ge – S. Оптическая стеклокерамика 49
1.6. Методы получения стекол системы Ga – Ge – S 58
Глава 2. Экспериментальная часть
2.1. Физико-химические, оптические свойства и кристаллизационная
устойчивость стекол системы $Ga_x Ge_{y-x} S_{100-y}$ ( $x = 0-15$ ; $y = 40-42$ )
2.1.1. Методика получения и химический состав стекол
2.1.2. Характеристические температуры и параметры кристаллизационной
устойчивости
2.1.3. Адгезия к кварцевому стеклу74
2.1.4. Прозрачность и примесное поглощение в среднем ИК диапазоне 80
2.1.5. Коротковолновый край прозрачности
2.2. Фазообразование в стеклообразующей системе Ga <sub>x</sub> Ge <sub>40-x</sub> S <sub>60</sub>
2.2.1. Природа фаз, образующихся при кристаллизации расплавов системы
$Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$
2.2.2. Природа фаз, образующихся при кристаллизации стекол системы
$Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$

2.3. Разработка способа получения особо чистых стекол на основе сульфидов					
германия и галлия107					
2.3.1. Термодинамическое моделирование 107					
2.3.2. Получение кристаллических сульфидов117					
2.3.3. Очистка исходных веществ 125					
2.3.4. Методика получения стекол Ga – Ge(Sb) – S 127					
2.3.5. Химический состав стекол и содержание примесей					
Глава 3. Обсуждение результатов					
Выводы					
Благодарности					
Литературные источники151					

#### Введение

#### Актуальность работы

К халькогенидным стеклам относится широкий класс неорганических стеклообразных материалов на основе серы, селена, теллура и их соединений, главным образом, с элементами XIII–XV групп Периодической системы [1–3]. Они характеризуются высокой прозрачностью в ближнем и среднем ИК диапазонах, значительной нелинейностью оптических свойств, низкой энергией фононов и большей химической устойчивостью по сравнению со стеклами на основе галогенидов металлов [4, 5]. Это обуславливает достаточно широкое применение халькогенидных стекол в качестве материалов для инфракрасной оптики. Из них изготавливают линзы и окна для тепловизионных систем, пленочные волноводы для нелинейных оптических устройств, волоконные световоды для лазерной хирургии, эндоскопии, визуализации и исследования биологических тканей в режиме реального времени, волоконно-оптические сенсоры для анализа химического состава веществ и другие функциональные материалы [6–14].

Среди большого числа халькогенидных стекол для спектрального диапазона 1–10 мкм особый интерес представляют системы на основе сульфидов германия и галлия. Они обладают высокими значениями температур стеклования (до 490 °C) и существенно меньшей токсичностью по сравнению с широко применяемыми на практике сульфидно-мышьяковыми стеклами [15]. Выраженная способность растворять редкоземельные элементы (РЗЭ), повышающаяся при добавлении галогенидов щелочных металлов, делает стекла системы Ga - Ge - S перспективными материалами для источников излучения, усилителей и лазеров среднего ИК диапазона [5, 15-21]. Волоконные световоды из стекол на основе сульфидов галлия и германия с добавлением сурьмы могут быть использованы в качестве чувствительных элементов для регистрации химического состава газов, жидкостей и биологических объектов методом спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [22–24]. Перспективным направлением практического применения стекол, содержащих сульфид

галлия(III), является разработка стеклокерамических материалов, обладающих высокой оптической прозрачностью и улучшенными по сравнению со стеклом механическими свойствами [25–29].

Исследованию свойств стекол системы Ga – Ge – S посвящено достаточно большое число работ. Определена область стеклообразования, установлены характеристические температуры, исследовано строение структурной сетки, кристаллизационная устойчивость, оптические и механические свойства [30–36]. Однако большинство работ посвящено стеклам, относящимся к разрезу Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> -GeS<sub>2</sub>, с 10-30 мол. % Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, что соответствует содержанию серы 64-66.7 ат. %. По-видимому, выбор исследователей обусловлен тем, что в системе  $Ga_2S_3 - GeS_2$ имеется эвтектическая точка ( $T_{nn}$  = 740 °C; ~ 25 мол. % Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [37]), а стекла, близкие по составу к эвтектическим на соответствующих диаграммах состояния, как правило, обладают повышенной устойчивостью к кристаллизации [38]. Свойства стекол с содержанием серы не более 60 ат. % исследованы в единичных работах [19, 27, 39, 40]. Возрастающий практический интерес к таким стеклам обусловлен тем, что с уменьшением атомной доли серы увеличивается растворимость РЗЭ, улучшаются параметры люминесценции, повышается прозрачность в среднем ИК диапазоне, снижается коэффициент термического расширения [19, 41–44]. Фундаментальный интерес вызван возможностью расширить научные представления 0 ВЛИЯНИИ химического состава халькогенидных стекол на их физико-химические, оптические свойства, кристаллизационную устойчивость и фазообразование при кристаллизации. Это обуславливает актуальность комплексного исследования свойств стекол системы Ga – Ge – S с пониженным содержанием серы для задач оптического материаловедения.

Важнейшей характеристикой халькогенидных стекол, влияющей на оптические свойства и во многом определяющей их практическое применение, является содержание примесей. Основными примесями в стеклах на основе сульфидов германия и галлия являются: водород в форме SH-групп и GeH-групп, поглощающих в областях 3.96–4.05 и 4.85–4.9 мкм соответственно; вода и OH-

группы (2.8–2.9, 6.3 мкм); оксиды германия (7.8, 12.8 мкм); углерод в форме CS<sub>2</sub> (4.65, 6.68, 6.86 мкм), CO<sub>2</sub> (4.33 мкм) и COS (4.95 мкм), переходные металлы, поглощающие в диапазоне 1-3 мкм [45-47]. Особой группой примесей являются гетерогенные включения микронного и субмикронного размеров. Рассеяние излучения гетерогенными примесями, как правило, приводит к поднятию общего уровня потерь во всей области прозрачности халькогенидных стекол [48]. Одной из наиболее вероятных форм примесных включений в халькогенидных стеклах являются частицы диоксида кремния, появляющиеся в результате загрязняющего действия материала аппаратуры [45, 49]. Наряду с рассеянием излучения, диоксид кремния имеет достаточно интенсивную полосу поглощения в области 9.1-9.6 мкм [45]. Влияние гетерогенных частиц на оптические потери определяется их размерами, концентрацией и разницей показателя преломления по сравнению со стеклом. Например, при диаметре частиц диоксида кремния 0.1 мкм в стекле Ge<sub>25</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> оптическим потерям в 1 дБ/м в спектральном диапазоне 1.1–7.4 мкм соответствует их концентрация на уровне  $10^9$  см<sup>-3</sup>. Частицы размером 1 мкм приводят к таким же оптическим потерям уже при концентрациях не выше 10<sup>5</sup> см<sup>-3</sup>[50].

Традиционный способ получения халькогенидных стекол заключается в плавлении простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах [51]. Типичное содержание примесей в стеклах на основе сульфидов германия при использовании для синтеза особо чистых веществ составляет 20–50 ppm(ат.) водорода в форме SH-групп, 0.1–0.7 ppm(масс.) углерода; гетерогенных включений микронного размера  $n \times (10^3 - 10^5)$  см<sup>-3</sup> [49, 51]. Такое содержание примесей приводит к оптическим потерям на 4 порядка выше, чем теоретическая оценка минимальных потерь для структурно однородных беспримесных халькогенидных стекол ( $\approx 1$  дБ/км) [51–53]. Основным приемом очистки сульфидных стекол от примесей является плавление с геттерами, химически связывающими водород и кислород (Al, Mg, TeCl<sub>4</sub>), с последующей вакуумной дистилляцией стеклообразующего расплава [45, 50–51]. Это позволяет снизить содержание примесей на 1–2 порядка по сравнению с простым синтезом [49–51].

Принципиальной проблемой получения особо чистых стекол, содержащих галлий, является крайне низкая летучесть этого элемента в форме простого вещества и халькогенидов [54, 55]. Это делает невозможным использование дистилляционных методов очистки для удаления примесей водорода, кислорода и гетерогенных включений из стеклообразующего расплава Ga – Ge – S. Поэтому разработка новых подходов к получению особо чистых стекол на основе сульфидов германия и галлия является актуальной задачей.

**Целью работы** было исследовать физико-химические, оптические свойства, кристаллизационную устойчивость и фазообразование при кристаллизации стекол системы  $Ga_x Ge_{y-x}S_{100-y}$  (x = 0-15; y = 40-42) и разработать способ их получения с низким содержанием лимитируемых примесей. К таким примесям, оказывающим наиболее негативное влияние на оптические свойства стекол, относятся: водород, кислород и углерод в различных химических формах, переходные металлы и гетерогенные включения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные <u>задачи</u>:

1. Получить серию образцов стекол составов  $Ga_x Ge_{y-x} S_{100-y}$  (x = 0-15; y = 40-42 ат. %) взаимодействием простых особо чистых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах.

2. Определить характеристические температуры полученных образцов (стеклования, начала и максимума кристаллизации, начала плавления кристаллов) и рассчитать параметры кристаллизационной устойчивости на основе этих температур. Исследовать прозрачность стекол в ближнем и среднем ИК диапазонах и влияние химического состава на положение коротковолновой и длинноволновой границ пропускания. На основании полученных результатов установить составы стекол по совокупности свойств наиболее подходящие для изготовления волоконных световодов и оптической стеклокерамики.

3. Исследовать фазообразование при кристаллизации стеклообразующих расплавов и стекол системы  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  (x = 0-15). Определить фазовый и

химический состав кристаллов, их размер и микроструктуру. Установить влияние условий получения образцов и их состава на эти параметры.

4. Разработать способ получения стекол системы Ga – Ge – S с низким содержанием примесей, включающий: 1) синтез, очистку и вакуумную загрузку в реактор сульфида германия(II) пропусканием паров серы над германием; 2) синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой. Для оценки оптимальных условий проведения отдельных этапов способа провести термодинамическое моделирование равновесного состояния систем Ge – S и GaI<sub>3</sub> – S.

5. По разработанному способу получить контрольные образцы стекол с содержанием примеси водорода в форме SH-групп не более 1 ppm(ат.); гетерогенных включений микронного размера < 100 шт./см<sup>3</sup>.

<u>Достоверность</u> полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современных методов анализа и подтверждена их воспроизводимостью в независимых экспериментах.

**Научная новизна** работы заключается в результатах комплексного исследования свойств стекол системы  $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$  (x = 0-15; y = 40-42 ат. %) и фазообразования при их получении и термической обработке. Впервые установлено, что кристаллизационная устойчивость расплавов  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (x = 0-8), характеризуемая объемной долей кристаллических включений, и соответствующих им стекол, определяемая разностью температур кристаллизации и начала стеклования ( $\Delta T$ ), имеет противоположно направленные зависимости от состава. Параметр  $\Delta T$  уменьшается с увеличением содержания галлия, но снижается объемная доля кристаллических включений при закалке расплава.

Впервые показано существенное влияние изоморфизма на химический состав и микроструктуру фаз, образующихся при кристаллизации расплавов и стекол  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (x = 10-15). Установлено образование твердых растворов в матрице стекла, изоструктурных полиморфным модификациям сульфидов галлия и германия. Выявлено влияние концентрации германия на устойчивость твердого раствора  $Ga_{2-x}Ge_xS_3$  с кубической сингонией элементарной ячейки.

Впервые обнаружено, что при закалке расплавов  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  (x = 10-15 ат. %) твердые растворы формируются в виде скелетных кристаллов, расщепление при росте которых приводит к образованию дендритной кристаллической микроструктуры.

Впервые в системе  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  (x = 0-15 ат. %) обнаружено и охарактеризовано микроликвационное расслоение.

Разработан способ получения особо чистых стекол систем Ga – Ge – S и Ga – Sb – S, включающий синтез, очистку и вакуумную загрузку сульфида германия(II) или сульфида сурьмы(III) и синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой. Способ позволяет изготавливать образцы с содержанием примеси водорода в форме SH-групп не более 1 ppm(at.) и гетерогенных включений микронного (1–100 мкм) и субмикронного (0.1–1 мкм) размеров не более 100 шт./см<sup>3</sup>.

## Практическая значимость работы

Установлены составы стекол в системе  $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$  (x = 0-8; y = 40-42 ат. %), которые по совокупности физико-химических, оптических свойств и кристаллизационной устойчивости наиболее пригодны для изготовления волоконных световодов. Определены условия получения этих стекол, исключающие образование кристаллических включений размером более 0.1 мкм в количестве, превышающем 100 шт./см<sup>3</sup>.

Закономерности, выявленные в результате исследования фазообразования при кристаллизации расплавов и стекол  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (x = 10-15), являются научными основами для разработки оптической стеклокерамики, обладающей высокой прозрачностью в спектральном диапазоне 2–10 мкм и улучшенными по сравнению со стеклом механическими свойствами.

Особо чистые стекла, полученные по разработанному способу, могут быть использованы для изготовления волоконных световодов с низкими оптическими потерями в спектральном диапазоне 1–6 мкм.

### Положения выносимые на защиту

• Кристаллизационная устойчивость стеклообразующих расплавов системы  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60} (x = 0-8)$ , характеризуемая объемной долей кристаллической фазы, возрастает при увеличении содержания галлия. Кристаллизационная устойчивость стекол систем  $Ga_x Ge_{42-x} S_{58}$  и  $Ga_x Ge_{41-x} S_{59} (x = 0-8)$ , характеризуемая разностью температур начала кристаллизации и стеклования, имеет экстремальную зависимость от состава, принимая максимальные значения при x = 5 и 3 ат. % соответственно;

• При кристаллизации расплавов и стекол системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> образуются твердые растворы, изоструктурные полиморфным модификациям сульфидов галлия и германия. Устойчивость кристаллической структуры твердых растворов Ga<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub> зависит от их химического состава;

• Твердые растворы при кристаллизации расплавов  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  (x = 10-15) образуют скелетные кристаллы, рост которых определяет дендритную микроструктуру образцов;

• Для системы  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  (x = 0-15) характерно микроликвационное расслоение;

• Способ, включающий синтез, очистку и вакуумную загрузку в реактор сульфида германия(II) или сульфида сурьмы(III) и синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой, позволяет получать образцы особо чистых стекол систем Ga – Ge – S и Ga – Sb – S с содержанием примеси водорода в форме SH-групп < 1 ppm(at.) и гетерогенных примесных включений размером 0.1–100 мкм не более 100 шт./см<sup>3</sup>.

# Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались на XXI Молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 75-летнему юбилею Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (с международным участием), г. Санкт-Петербург, 2023 г., на международной конференции «The International Conference Laser Optics», г. Санкт-Петербург, 2022 г., на научной конференции-школе «Материалы нано-,

микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», г. Саранск, 2022 г., на Всероссийской конференции «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение; Особо чистые стекла для волоконной оптики: Х Школа молодых ученых», г. Нижний Новгород, 2022 г., на XVIII, XXIV–XXVI конференциях «Молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2015 г., 2021 – 2023 гг., на научной школе конференции GlasSPSchool с международным участием для молодых ученых «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства», г. Санкт-Петербург, 2022 г., на форуме молодых ученых государств – участников СНГ «Наука без границ», г. Нижний Новгород, 2022 г., на научной конференции MSF'2020 Materials science of the future: research, development, scientific training, г. Нижний Новгород, 2020 г.

## <u>Публикации</u>

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК (Journal of Non-Crystalline Solids, Heopranuческие материалы), 1 статья в сборнике трудов международной конференции (2022 International Conference Laser Optics), 9 тезисов докладов российских и международных конференций, получено 2 патента.

## Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, выполнена на 174 листах машинописного текста, содержит 80 рисунков, 17 таблиц, 221 литературный источник.

### <u>Личный вклад автора</u>

Автор участвовал в постановке цели и задач диссертационной работы, самостоятельно планировал и проводил эксперименты по синтезу стекол из простых веществ, исследовал их прозрачность в ближнем и среднем ИК диапазонах, определял фазовый состав кристаллических включений. Принимал непосредственное участие в разработке способа получения особо чистых стекол с

низким содержанием примесей, в обработке, систематизации, анализе и обобщении полученных научных результатов и формулировке выводов.

Свойства полученных материалов были исследованы совместно с сотрудниками ИХВВ РАН и ННГУ им. Н.И. Лобачевского:

- обсуждение результатов рентгенофазового анализа (РФА) проводилось совместно с к.х.н. Сухановым М.В.;

- исследования образцов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проводились к.х.н. Плеховичем А.Д.;

- химический состав стекол и кристаллических сульфидов проведен к.х.н. Фадеевой Д.А., к.х.н. Кургановой А.Е., к.х.н. Евдокимовым И.И. и к.х.н. Сучковым А.И.;

- исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ РСМА), проводились с к.х.н. Фукиной Д.А.;

- анализ образцов методами оптической микроскопии (OM) и лазерной ультрамикроскопии (ЛУМ) проведен д.х.н. Кетковой Л.А.;

- измерения адгезии образцов к кварцевому стеклу проводились к.х.н. Мишиновым С.В.

Глава 1. Обзор свойств и методов получения стекол системы Ga – Ge –

S

## 1.1. Фазообразование в системе Ga – Ge – S

Стеклообразование в халькогенидных системах разумно рассматривать начиная с соответсвующих диаграмм состояния в виду хорошо прослеживаемых закономерностей между свойствами кристаллических фаз, расплавов и стекол [1, 3, 38]. Фазовая диаграмма системы Ge – S, построенная по результатам дифференциально-термического рентгеновской анализа И порошковой диффракции, приведена на рис. 1 [56]. При температурах выше 920±2 °С существует широкая область расслоения (ликвации) в интервале содержании серы от 1 до 47 ат. %. В системе обнаружены два бинарных соединения состава  $GeS_2$  и GeS. Сульфид германия(II) плавится инконгруэнтно при 658±5 °C с выделением германия и образованием расплава, содержащего около 53 ат. % серы. Надежно при атмосферном давлении установлено существование одной полиморфной модификации GeS с орторомбической сингонией элементарной ячейки [57] (табл. 1).

Дисульфид германия плавится конгрузнтно при 850 °C. При атмосферном давлении установлено существование высокотемпературной  $(\alpha - \text{GeS}_2)$ И низкотемпературной (β-GeS<sub>2</sub>) полиморфных модификаций дисульфида германия [58, 59]. Обе модификации имеют моноклинную сингонию элементарной ячейки (табл. 1). Полиморфное превращение  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -GeS<sub>2</sub> происходит при 520 °C в области, обогащенной германием, и при 497±3 °С со стороны серы. Известны несколько полиморфных модификаций GeS<sub>2</sub>, стабильных при высоких давлениях [60-62]. Моно- и дисульфид германия взаимодействуют с образованием эвтектики, содержащей 57.5 ат. % серы, с температурой плавления 597±3 °С. Возможно существование второй области расслаивания выше 700±15 °C при содержании серы 77-85 ат. %.



Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ge – S [56].

В литературе имеются неоднозначные данные по диаграмме состояния системы Ga – S (**рис. 2**). Надежно установлено существование сульфидов состава GaS ( $T_{nn}$ = 969 °C), Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $T_{nn}$ = 1110 °C) и эвтектики между ними с температурой плавления около 910 °C [63–65]. В работе [66] на диаграмме дополнительно приведены инконгруэнтно плавящиеся сульфиды галлия Ga<sub>2</sub>S и Ga<sub>4</sub>S<sub>5</sub>. Однако подтверждения существования этих соеднинений методом рентгеноструктурного анализа отсутствуют.

Данные о полиморфных модификациях  $Ga_2S_3$  и их температурных интервалах устойчивости противоречивы. Согласно результатам работы [67] существует 4 модификации  $Ga_2S_3$ : 1) с моноклинной сингонией элементарной ячейки ( $\alpha$ -Ga\_2S\_3, PDF № 48-1432 [68]), стабильная от комнатной температуры до плавления; 2) гексагональная ( $\alpha$ -Ga\_2S\_3, PDF № 48-1433); 3) вюрцитоподобная ( $\beta$ -Ga\_2S\_3, PDF № 48-1434) форма, образующаяся при небольшом недостатке серы и стабильная только при высоких температурах; 4) сфалеритоподобная с кубической сингонией элементарной ячейки ( $\gamma$ -Ga\_2S\_3, PDF № 43-0916), которая существует в узком интервале температур 858–911 °C. В этой же работе

приводятся структурные данные для гексагональной модификации GaS (PDF № 49-1362).

Соединение	Сингония	Пространственная	Параметры	Источник
	элементарной	группа	элементарной	
	ячейки		ячейки, Å	
$\alpha$ -GeS <sub>2</sub>	моноклинная	$P2_{1}/c$	a = 6.720,	[58]
			b = 16.10,	
			<i>c</i> = 11.43	
$\beta$ -GeS <sub>2</sub>	моноклинная	Pc	a = 6.875,	[59]
			b = 22.55,	
			c = 6.809	
GeS	орторомбическая	Pnam	a = 10.47,	[57]
			b = 4.297,	
			<i>c</i> = 3.641	
GaS	гексагональная	R3m	a = 3.601,	[67]
			<i>c</i> = 23.38	
β-GaS	гексагональная	P63/mmc	a = 3.587,	[67]
			<i>c</i> = 15.49	
$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	гексагональная	P61	a = 6.385,	[67], [72]
			c = 18.040	
$\dot{\alpha}$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	моноклинная	Bb	a = 11.094,	[67]
			b = 9.578,	
			<i>c</i> = 6.395	
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	гексагональная	P63mc	a = 3.682,	[67], [72]
			<i>c</i> = 6.031	
$\gamma$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	кубическая	$F\overline{4}3m$	<i>a</i> = 5.17	[67]
$\sigma$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	кубическая	F43m	<i>a</i> = 5.210 / 5.217	[70]
Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	моноклинная	Сс	a = 11.14,	[71]
			b = 6.411,	
			<i>c</i> = 7.038	

Табл. 1. Полиморфные модификации сульфидов германия и галлия.

В работе [69] на основании литературных данных сообщается о существовании трех полиморфных модификаций  $Ga_2S_3$ : 1) низкотемпературная сфалеритоподобная модификация с кубической сингонией элементарной ячейки; 2) гексагональная модификация с искаженной структурой вюрцита, в которую переходит кубический  $Ga_2S_3$  при нагревании до 550–600 °C; 3) моноклинная модификация, устойчивая выше 1020 °C.



**Рис. 2.** Диаграммы состояния системы Ga – S, приведенные в работах [65] (a) и [66] (б).



Рис. 3. Диаграмма состояния системы Ga – S [73]. а – общий вид; б – область существования кубической фазы σ-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

При уточнении фазовой диаграммы Ga – S в области содержания серы 30– 60.7 ат. % в работе [70] выделена и структурно охарактеризована фаза σ-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, имеющая сфалеритоподобную структуру. Фаза образуется при содержании серы 59 ат. % и устойчивая в температурном интервале от ~ 877 до 922 °C (**рис. 36**). Параметры кристаллических решеток и пространственные группы симметрии полиморфных модификаций сульфида галлия(III) отличаются в разных источниках (**табл. 1**).



Рис. 4. Диаграмма состояния системы  $GeS_2 - GaS_{1.5}$  [37].

В системе Ga – Ge – S установлено существование единственного сложного сульфида состава GaGe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, который может быть получен взаимодействием моносульфида германия, моносульфида галлия и металлического галлия в вакуумированной ампуле из кварцевого стекла при 870 °C [75]. Данные о существовании соединений типа MeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> или MeGa<sub>6</sub>S<sub>10</sub>, характерных для двухзарядных катионов (Hg<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и др. [74, 76–79]), в литературе не найдены.

Как и для системы Ge – S при исследовании равновесия Ga – S установлены две достаточно широкие зоны ликвации [67, 73] (**рис. 2, 3a**). Первая зона простирается от 8 до 52 ат. % серы с температурой монотектики 930 °C [76] или 950 °C [73]. Вторая зона расположена в области концентраций серы 70–95 ат. % выше 922 °C.

Для тройной системы Ga – Ge – S в литературе известна квазибинарная диаграмма Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> [37] (**рис. 4**). На диаграмме имеется эвтектическая точка с координатами 78 мол. % GeS<sub>2</sub> и 740 °C. В системе образуются твердые растворы на основе высокотемпературной и низкотемпературной модификаций Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [74]. Область существования твердых растворов не превышает 3 мол. % GeS<sub>2</sub> (0.6 ат. % Ge) при 720 °C.

## 1.2. Стеклообразование в системе Ga – Ge – S

Для германия, галлия и серы известны две стеклообразующие системы: бинарная Ge – S и тройная Ge – Ga – S [2]. Сера является индивидуальным стеклообразователем, но в виду низкой температуры стеклования (-40 °C) [2] малопригодна в качестве оптического материала. В системе Ga – S получение стекол традиционной закалкой расплава в ампуле затруднено.

Первое упоминание о стеклообразовании в бинарной системе Ge – S относится к 1930 г и приводится в работе [80]. В дальнейшем получение стекол на основе сульфидов германия исследовалось в достаточно большом количестве работ, результаты которых обсуждаются в обзорах [2, 81]. Наиболее широкая область стеклообразования приведена в работе [82]. Закалкой расплава в ампулах диаметром 2–3 мм от 900–1000 °C в воду (скорость закалки ~ 100 град/мин) авторам удалось получить стекла составов от GeS<sub>1.1</sub> до GeS<sub>9</sub>. Для получения стеклообразного GeS проводили вдувание расплава под давлением аргона в капилляр, охлаждаемый водой.

На основании литературных данных в системе  $\text{GeS}_x$  условно можно выделить три области стеклообразования: 1)  $1.0 \le x \le 1.10$  с низкой стеклообразующей способностью; 2)  $1.10 < x \le 2.20$  с более высокой способностью образовывать стекла; 3)  $2.20 < x \le 9$ , в которой стекла относительно устойчивы к кристаллизации. Во второй области склонность к стеклообраованию в наибольшей степени проявляется для состава  $\text{GeS}_{1.5}$ . Предполагается, что это связано с существованием соединения  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  в непериодической решетке [83], однако надежные подтверждения этому в настоящее время отсутствуют.

Возможная причина широкой области стеклообразования в системе Ge – S заключается в том, что GeS<sub>2</sub> является кристаллохимическим аналогом SiO<sub>2</sub>. Стабильность стекол с  $2.20 < x \le 9$ , по-видимому, обеспечивается высокой вязкостью расплавов, обусловленной полимерной структурой серы [84], что затрудняет кристаллизацию. Относительная устойчивость стекол с повышенным содержанием германия может быть связана с образованием эвтектики между GeS

и GeS<sub>2</sub>. Конкурирующая кристаллизация этих сульфидов снижает вероятность образования кристаллической фазы при закалке расплава.

Стеклообразование в системе Ga – Ge – S исследовано в нескольких работах [19, 37, 39, 85]. Авторы [37] получали стекла составов, соответствующих квазибинарному разрезу GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Образцы синтезировали сплавлением сульфида галлия(III) и сульфида германия(IV) при температуре до 1100 °C в течение 1 часа и закаливали в холодную воду. По такой методике удается получить однородные стекла в интервале составов от GeS<sub>2</sub> до 21 ат. % галлия. Снижение температуры закалки до 1000 °C уменьшает максимальное содержание галлия в стеклах до 20 ат. %.

В работе [39] получали стекла массой 5 г методом вакуумного синтеза из простых веществ при максимальной температуре 900 °C с последующей закалкой расплава в воду. Получены образцы с содержанием галлия 2–10.5 ат. %, германия 28.9–41.3 ат. %, серы 56.5–61.5 ат. %. На **рис. 5а** представлены границы области стеклообразования в системе Ga – Ge – S, расположенные внутри многоугольника  $(GeS_2)_{1-y-a\pm k} - (GeS)_{y\pm k} - (GaS_{1\pm k})_a$ , где k = 0 или 0.5; у и a – параметры, принимающие одинаковые значения.



Рис. 5. Область стеклообразования в системе Ga – Ge – S по данным [39] (a) и [19] (б) ((○) стеклообразование при охлаждении на воздухе, (Δ) стеклообразование при закалке в ледяную воду; (●) кристаллизация).

В работе [19] стекла получали плавлением простых особо чистых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 820-950 °C в зависимости от содержания серы. Расплав закаливали в воду или на воздухе. Построена область стеклообразования (**рис. 56**). Получены стекла с содержанием галлия до 15 ат. %, германия от 15 до 40 ат. % и серы от 55 до 85 ат. %. Авторы отмечают, что наиболее легко охлаждением на воздухе получаются образцы с содержанием серы 70-85 ат. % в системе Ge – S и 70 ат. % серы, 1-5 ат. % галлия в системе Ga – Ge – S.

В работе [86] при исследовании тройной системы HgS –  $\text{GeS}_2$  –  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ закалкой расплавов массой до 2 г от температуры 1270 К получены стекла по разрезу  $x\text{Ga}_2\text{S}_3$  – (100-x)GeS<sub>2</sub> с содержанием 0–28 мол. % Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

На основании литературного обзора можно сделать вывод, что данные по области стеклообразования в системе Ga – Ge – S достаточно разрозненные. Возможность получения стекла определяется верхней температурой закалки, скоростью охлаждения (на воздухе, в воду, в солевой раствор), массой навески, диаметром и толщиной стенок ампулы с расплавом. В большинстве работ эти параметры не приводятся, что усложняет сопоставление результатов. Авторы используют различные критерии установления стеклообразности полученных внешний рентгенофазовый образцов \_ вид, анализ, дифференциальнотермический анализ. Не обсуждается, какое количество кристаллической фазы позволяет относить образец к стеклу.

Надежно установлено, что закалка расплава в воду позволяет существенно расширить область стеклообразования в системе Ga – Ge – S за счет увеличения скорости охлаждения. Наиболее устойчивые к кристаллизации составы стекол, которые могут быть получены закалкой расплава на воздухе, находятся в области линии разреза GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

## 1.3. Структура стекол системы Ga – Ge – S

Из накопленного экспериментального и теоретического материала следует, что стекла обладают многоуровневой организацией структуры, включающей фрагменты вариационно-дискретного ближнего порядка (структурные полиэдры), образующие квазиизолированные области (кластеры). Эти области обладают определенной корреляцией структурных параметров и связаны между собой «мягкими» преимущественно нековалентными связями. «Мягкость» межкластерных связей обуславливает их функцию внутренних релаксаторов напряжений и определяет само существование стекла как хрупкого, но монолитного и достаточно прочного материала [38].

Для исследования структуры халькогенидных стекол наиболее часто используют методы малоуглового рентгеновского (EXAFS) и нейтронного (SANS) рассеяния, спектроскопию комбинационного рассеяния (СКР), инфракрасную спектроскопию (ИКС). Дополнительно применяют методы Мессбауровской спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [87–89].



Рис. 6. Структурная модель, объясняющая формирование химической разупорядоченности при образовании аморфного и стеклообразного GeS<sub>2</sub> при плавлении кристаллического α-GeS<sub>2</sub> [91].

Согласно литературным данным, в стеклах системы Ge – S выделяют три основных структурных мотива (молекулярных кластера) [90, 91]. Кластер типа А формально соответствует высокотемпературной модификации дисульфида германия со слоистой структурой и состоит из тетраэдрических фрагментов  $GeS_{4/2}$ , образующих квазидвумерную сетку стекла. В структуре  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> можно выделить слои, состоящие из таких тетраэдров, соединенных вершинами. Между собой слои «сшиты» фрагментами Ge<sub>2</sub>S<sub>2</sub>S<sub>4/2</sub> с общими ребрами (рис. 6а). Разрыв связей Ge-S при плавлении дисульфида германия создает возможность образования димерных связей –S–S– (рис. 66). Насыщение электронной плотности атомов германия может происходить за счет образования гомосвязи Ge–Ge. Это приводит К появлению так называемых этаноподобных квазиодномерных цепочечных фрагментов S<sub>3/2</sub>Ge–GeS<sub>3/2</sub>, формирующих кластеры типа В (рис. 6в). В работе [92] существование связей Ge–Ge подтверждается методом дифракции нейтронов. Согласно результатам СКР и Мессбауровской спектроскопии [90] при увеличении содержания германия в стеклах возрастает вероятность образования слоистых кластеров со структурой типа моносульфида [93, 94] (кластеры типа C) (рис. 7). германия В таких кластерах шестикоординированный атом германия (структура типа NaCl) имеет формальный заряд +2. Присутствие катионов Ge<sup>2+</sup> в стеклах системы Ge - S установлено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [95]. Однако из результатов EXAFS авторы [96] сделали вывод о низкой вероятности существования шестикоординированного германия в сульфидных стеклах. Это подтверждается в одной из последних работ по исследованию структуры стекол системы Ge<sub>x</sub>S<sub>100-x</sub> методом дифракции нейтронов [92]. Координационное число для германия и серы в широком интервале составов от 20 до 42 ат. % Ge составляет 4 и 2 соответственно.

Содержание описанных структурных фрагментов определяется химическим составом стекла. На **рис. 8** приведены расчетные соотношения между кластерами *A*, *B* и *C*, полученные из результатов СКР [91]. С увеличением содержания германия доля слоистых структур возрастает. В стекле Ge<sub>40</sub>S<sub>60</sub> основной

структурный мотив определяется этаноподобными фрагментами. Это объясняет повышенную устойчивость к кристаллизации такого стекла, отмеченную в работе [83], за счет отсутствия структурных аналогов в кристаллическом состоянии. Напротив, стекло состава GeS<sub>2</sub> достаточно сложно получить закалкой расплава ввиду близости структуры к кристаллическому  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub>. В стеклах, обогащенных серой, наряду с германийсодержащими структурными фрагментами присутствуют линейные цепочки –(S)<sub>n</sub>–, где n > 2, и кольца S<sub>8</sub> [95].



Рис. 7. Кристаллическая структура GeS [93] (a), [94] (б). Характерные расстояния равны:  $d_1$  (Ge–S) = 2.438 Å;  $d_2$  (Ge–S) = 2.448 Å;  $d_3$  (Ge–Ge) = 3.329 Å;  $d_4$  (S–S)= 3.644 Å.



**Рис. 8.** Соотношение структурных кластеров *A*, *B* и *C* в стеклах  $\text{Ge}_x \text{S}_{100-x}$ , рассчитанное из данных СКР [91].

Согласно данным XAFS (спектроскопия тонкой структуры спектров поглощения рентгеновского излучения), надежно установлено, что в стеклах системы Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> галлий имеет координационное число, близкое к четырем [97, 98] (**табл. 2**). Этот результат подтверждается другими рентгеновскими методами исследования структуры стекол, методом дифракции нейтронов и СКР [99–101]. Такая координация, по аналогии с бинарной системой Ge – S, реализуется двумя различными способами: 1) в тетраэдрах GaS<sub>4/2</sub>; 2) в этаноподобных структурах S<sub>3/2</sub>Ga–GaS<sub>3/2</sub> и S<sub>3/2</sub>Ga–GeS<sub>3/2</sub>. Первый тип ближнего порядка характерен для кристаллического сесквисульфида галлия [71]. Этаноподобные фрагменты соответствуют структуре моносульфида галлия, в котором присутствуют связи Ga–Ga [102, 103].

**Табл. 2.** Усредненные координационные числа атомов в стеклах системы GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Состав стекла	$N_{\rm Ge}$	$N_{\rm Ga}$	$N_{\rm S}$	Источник
$9(\text{GeS}_2) - 0.5(\text{Ga}_2\text{S}_3)$	4.0(4)	4.1(4)	_	
$7(\text{GeS}_2) - 1.5(\text{Ga}_2\text{S}_3)$	3.9(4)	4.1(4)	—	[97]
$3(\text{GeS}_2) - 1(\text{Ga}_2\text{S}_3)$	3.9(4)	4.1(4)	—	
$(GeS_2)_{0.75}(Ga_2S_3)_{0.25}$	3.94	3.67	2.03	[00]
$(GeS_2)_{0.83}(Ga_2S_3)_{0.17}$	4.07	3.85	2.15	[90]

Добавление Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в сульфидно-германиевые стекла сохраняет общую организацию структурной сетки, но приводит к некоторой ее модификации. Это обусловлено большей длиной связи Ga–S по сравнению с Ge–S (2.28 и 2.22 Å соответственно) и дефицитом серы из-за различающегося соотношения катионного и анионного компонентов в Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и GeS<sub>2</sub>. Дефицит серы компенсируется за счет связывания тетраэдров GaS<sub>4/2</sub> с GeS<sub>4/2</sub> по ребрам (**рис. 6a**). Соединение этих тетраэдров вершинами, по-видимому, менее вероятно. Это следует из результатов XAFS, согласно которым увеличение содержания галлия в стеклах xGeS<sub>2</sub> – (100-x)Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> приводит к уменьшению доли парных взаимодействий Ge–Ge(Ga), находящихся на большем расстоянии (–Ge–S–Ge– в соседних тетраэдрах, связанных вершинами) и увеличению доли более коротких

взаимодействий атомов (–Ge–S–Ge– в соседних тетраэдрах, связанных ребрами) [97]. Другим способом компенсации дефицита серы является образование связей Ga–Ga. Положение основных структурных фрагментов в спектрах КР стекол системы Ga – Ge – S наглядно представлены на **рис. 9** [104].



Рис. 9. Спектры комбинационного рассеяния стекол  $Ge_{28}S_{72}$  (Ga<sub>0</sub>),  $Ga_2Ge_{27}S_{71}$  (Ga<sub>2</sub>),  $Ga_5Ge_{26}S_{69}$  (Ga<sub>5</sub>),  $Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$  (Ga<sub>10</sub>),  $Ga_{15}Ge_{24}S_{61}$  (Ga<sub>15</sub>) [104].



Рис. 10. Фрагмент конфигурационной модели стекла состава (GeS<sub>2</sub>)<sub>0.75</sub>(Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub>, построенный обратным методом Монте-Карло [98]. Атомы S представлены серыми, пурпурными Ge. Gаи И желтыми шарами соответственно. Некоторые этаноподобные структуры [S<sub>3/2</sub>Ga-GaS<sub>3/2</sub>] и совместно используемые ребра [GeS<sub>4/2</sub>] выделены красными и синими линиями.

В работе [98] установлено, что в стеклах  $(GeS_2)_{0.83}(Ga_2S_3)_{0.17}$  и  $(GeS_2)_{0.75}(Ga_2S_3)_{0.25}$ , германий присутствует только в структуре тетраэдров  $GeS_{4/2}$ , а для галлия характерно образование и тетраэдрических и этаноподобных структур. Фрагмент сетки стекла системы  $GeS_2 - Ga_2S_3$ , построенный на основании результатов исследования структуры с применением обратного метода Монте-Карло, приведен на **рис. 10**.

Из приведенного обзора следует, что для стекол системы Ga - Ge - S характерно образование нескольких структурных единиц (молекулярных кластеров) ближнего порядка, отличающихся типами связи и способами пространственного сочленения атомов. Соотношение между структурными единицами определяется составом стекла. Для большинства из них, за исключением этаноподобных структур S<sub>3/2</sub>Ge-GeS<sub>3/2</sub>, известны аналоги в соответствующих кристаллических фазах. Представления 0 структуре большое стекол имеют халькогенидных значение ДЛЯ понимания И интерпретации закономерностей влияния их химического состава на оптические, физико-химические свойства и кристаллизационную устойчивость.

## 1.4. Свойства стекол системы Ga – Ge – S

Ключевыми для практического применения свойствами халькогенидных 1) характеристические стекол являются: температуры (стеклования, кристаллизации, плавления кристаллов) и параметры кристаллизационной устойчивости, определяемые этими температурами, термическое расширение, теплопроводность, плотность; 2) прозрачность в ИК диапазоне, положение коротковолновой И длинноволновой границ пропускания, показатель преломления. Первую группу свойств можно условно отнести к физико-Важнейшей химическим, вторую \_ К оптическим. характеристикой халькогенидных стекол, во многом определяющей их использование в качестве материалов ИК оптики, является содержание примесей, влияющих на оптические свойства. Далее на основе литературных данных будет представлен краткий обзор

ключевых свойств стекол системы Ga – Ge – S, известных к началу выполнения диссертационной работы.

#### 1.4.1. Физико-химические свойства

Взаимосвязь стеклообразного, жидкого и кристаллического состояний веществ наглядно прослеживается на диаграмме «релаксирующий параметр – температура» [1, 3, 105]. В качестве такого параметра может быть выбрана энтальпия нагревания, удельный объем, вязкость и др. На рис. 11 приведены температурные зависимости энтальпии нагревания Н и изобарной теплоемкости  $C_{p}$  при прямом и обратном переходах «расплав – стекло». При охлаждении жидкости до температуры плавления (кристаллизации), релаксирующий параметр (Н) будет изменяться по кривой А-Б. В точке Б большинство жидкостей с невысокой вязкостью закристаллизуются, что приведет к резкому изменению параметра на величину Б-В. Далее свойство будет меняться по кривой В-Г. В случае вязких жидкостей при скорости охлаждения выше некоторой критической, кристаллизации не произойдет, жидкость перейдет в переохлажденное состояние, и ее свойства будут меняться по кривой Б-Д, являющейся продолжением А-Б. При охлаждении до некоторой точки Е изменения релаксирующего параметра будут понижением успевать за температуры И соответствовать квазиравновесному переохлажденному состоянию.

Ниже точки *E* из-за высокой вязкости время релаксации параметра будет существенно возрастать (приблизительно пропорционально вязкости) и его изменения будут отставать от кривой *Б*–*Д*. Так, при температуре в точке *3* переохлажденная жидкость будет иметь структуру и свойства, отвечающие точке *И*, а не *К*, соответствующей равновесному состоянию. При дальнейшем понижении температуры вдоль участка *3*–*Ж* запаздывание релаксационных процессов будет возрастать, а структура и свойства вещества еще больше отличаться от таковых для переохлажденной жидкости. При заданной скорости охлаждения  $q_B$  точка *E* соответствует началу интервала стеклования, а точка *Ж* – его завершению. Для численной характеристики этого интервала используют

температуру стеклования  $T_g$ . Математически  $T_g$  принято определять как температуру наиболее резкого изменения температурного коэффициента  $\alpha$ какого-либо релаксирующего параметра  $p\left(\alpha = \frac{dp}{dT}\right)$  [105], т.е. температуру, при которой  $\frac{d^2p}{dT^2} = 0$ . Например, для энтальпии таким коэффициентом будет теплоемкость. Вместо графического дифференцирования обычно используют более простой прием: на кривой зависимости релаксирующего параметра от температуры выбирают два прямолинейных участка выше и ниже наиболее резкого изменения параметра p и экстраполируют их до пересечения друг с другом. Точку пересечения принимают за величину  $T_g$ .



Рис. 11. Температурные зависимости энтальпии нагревания H (a) и изобарной теплоемкости  $C_p$  (б) при прямом и обратном переходах «расплав – стекло».  $q_A$ ,  $q_B$  – скорости охлаждения (закалки); 1 – расплав; 2 – кристалл [3].

При уменьшении скорости охлаждения релаксационные изменения приводят к значениям свойства вещества соответствующего переохлажденной жидкости при меньших температурах. Интервал стеклования и  $T_g$  смещаются в низкотемпературную область, поэтому свойства стекол, полученных в разных режимах охлаждения, будут отличаться. Это обуславливает фундаментальность температуры стеклования как параметра, отражающего структуру и свойства стеклообразных веществ.

Ход температурных кривых релаксационного параметра при охлаждении стеклообразующего расплава и нагревании стекла различен. Это связано с тем, что при относительно низких температурах за счет высокой вязкости структурные изменения вещества не успевают за кривой переохлажденной жидкости. С ростом температуры это отставание уменьшается вплоть до пересечения с кривой В-Г, что приводит к гистерезису. Температурный участок Ж–К–Е при нагревании стекла называется интервалом размягчения ИЛИ расстекловывания. Соответствующий параметр  $T_g$  называют температурой стеклования при нагревании или температурой расстекловывания [105]. Этот параметр, в отличие от  $T_g$  при охлаждении, не имеет строгого физического и математического смысла. Его определяют как точку пересечения прямых, экстраполирующих начало интервала стеклования и участок наиболее резкого изменения параметра в этом интервале. В большинстве случаев температура стеклования определяется методами дифференциально-термического анализа (ДТА) или дифференциальносканирующей калориметрии (ДСК) при нагревании. Поэтому в данной работе при использовании обозначения Т<sub>е</sub> будет иметься в виду температура стеклования при нагревании (температура расстекловывания). Для сравнения T<sub>g</sub>, приведенных в разных работах, необходимо использовать значения, отнесенные к одной скорости нагревания. Как правило, ДСК и ДТА стекол проводят при скорости 10 °С/мин. Для исследования кинетики кристаллизации используют несколько скоростей нагревания.

На рис. 12 приведена типичная ДСК кривая нагревания, на которой проявляются характерные для стекол термические сигналы. После интервала

расстекловывания появляется экзотермический пик кристаллизации с максимумом при  $T_p$ . Важным параметром является температура начала кристаллизации  $T_x$  которую определяют графически. Величину

$$\Delta T = T_x - T_g \tag{1}$$

используют для оценки кристаллизационной устойчивости стекол [106]. Чем больше этот параметр, тем более стабильным является стекло. Из практики изготовления оптических волоконных световодов известно, что условной нижней границей пригодности стекол для вытяжки волокна является значение  $\Delta T = 120$  °C [45, 51].



**Рис. 12.** Типичная ДСК кривая нагревания стекла с указанием основных характеристических температур.

Плавление кристаллической фазы приводит к появлению эндотермического пика. Температура начала плавления  $T_m$  используется в нескольких критериях кристаллизационной устойчивости [106]. Одним из наиболее распространенных критериев является параметр Груби ( $K_{gl}$ ), который включает температуру стеклования, начала кристаллизации и начала плавления [106, 107]:

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} = \frac{\Delta T}{T_m - T_x} \,. \tag{2}$$

С ростом параметра  $K_{gl}$  кристаллизационная устойчивость стекол увеличивается. В большинстве работ ограничиваются использованием параметра  $\Delta T$ . Это обусловлено тем, что температура начала плавления кристаллов может лежать выше температурного интервала измерений ДСК, верхняя граница которого обычно не превышает 550–580 °С.



Рис. 13. Зависимости  $T_g$  в системах  $As_xCh_{100-x}$  (а) и  $Ge_xCh_{100-x}$  (б) от состава [108].

На рис. 13 приведены зависимости T<sub>g</sub> от содержания халькогена в бинарных системах  $As_xCh_{100-x}$  и  $Ge_xCh_{100-x}$  (Ch = S, Se, Te) [108]. Прослеживаются три важных закономерности: 1) T<sub>g</sub> стекол на основе халькогенидов германия выше, чем халькогенидов мышьяка (185 °C для стекла  $As_2S_3$  и 427 °C (440 °C [43], 480 °C [90], 489 [109], 520 °С [44]) для GeS<sub>2</sub>, которое, по-видимому, обладает максимальным значением для халькогенидных стекол); 2)  $T_g$  увеличивается при переходе от теллуридов через селениды к сульфидам; 3) зависимости T<sub>g</sub> от состава в системах Ge<sub>x</sub>S<sub>100-x</sub> и Ge<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> имеют экстремум, принимая максимальное значение при x = 33. Первая закономерность обусловлена прочной трехмерной структурной сеткой германийсодержащих стекол, преимущественно состоящей из тетраэдров GeS<sub>4/2</sub> и фрагментов S<sub>3/2</sub>Ge-GeS<sub>3/2</sub>, по сравнению с более рыхлой пирамидальной структурой мышьяковых стекол [110, 111]. Вторая закономерность отражает повышение прочности химической связи Ge-Ch в ряду Те → Se → S при схожем строении структурной сетки (397 кДж/моль, 485 кДж/моль и 535 кДж/моль соответственно [112-114]). Такая же тенденция характерна для температур плавления халькогенидов германия [94]. Третья закономерность связана с максимальной прочностью структурной сетки в области

составов, отвечающих GeS<sub>2</sub>. В этой области структура стекол максимально приближена к таковой для  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub>, состоящей из тетраэдров GeS<sub>4/2</sub>, соединенных вершинами и гранями. При большем содержании германия начинают преобладать менее прочно связанные этаноподобные (кластеры типа *B*) и слоистые (кластеры типа *C*) фрагменты. При меньшем значении *x* в стеклах Ge<sub>x</sub>S<sub>100-x</sub> появляются линейные цепочки –(S)<sub>n</sub>– и отдельные слабосвязанные со структурной сеткой стекла кольца S<sub>8</sub>, которые могут быть экстрагированы в сероуглероде [43]. Экстремальная зависимость  $T_g$  от состава стекла в системе Ge<sub>x</sub>S<sub>100-x</sub> хорошо воспроизводится в разных работах (**рис. 14а, б**).



Рис. 14. Зависимости  $T_g$  (а), (б) и  $\Delta T$  (в), (г) от состава стекол систем: Ge – S (○) [19], (●) [43], (▲) [44]; (▶) [109]; Ga – Ge – S, 5 ат. % Ga ( $\Delta$ ) [19]; Ga – Ge – S, 10 ат. % Ga (□) [19]; Ga – Ge – S, 15 ат. % Ga ( $\nabla$ ) [19].

Для стекол  $Ge_x S_{100-x}$  с содержанием германия от 10 до 30 ат. % характерны две температуры стеклования [44]. Это может быть обусловлено ликвацией, приводящей к образованию двух стеклообразных фаз при закалке расплава, одна

из которых обогащена серой. Это согласуется с диаграммой состояния Ge – S (**рис. 1**), на которой в указанной области имеется купол ликвации.

Кристаллизационная устойчивость стекол системы  $Ge_x S_{100-x}$ , характеризуемая параметром  $\Delta T$ , имеет сложную зависимость от состава. При увеличении содержания германия от 10 ат. %  $\Delta T$  возрастает, достигая максимального значения при x = 25 (**рис. 14г**). Далее быстро убывает до содержания германия 35 ат. %. Последующий резкий рост заканчивается максимумом, соответствующим составу  $Ge_{40}S_{60}$  (стекло  $GeS_{1.5}$ , высокая стеклообразующая способность которого отмечалась в более ранней работе [83]).

Экстремальная зависимость от состава, обусловленная особенностями строения, характерна для многих свойств стекол системы  $Ge_xS_{100-x}$  (**рис. 15**, кривые 1, 2). Однако плотность и коэффициент термического расширения монотонно изменяются с увеличением содержания германия (**рис. 15**, кривые 3, 4). Стекла с содержанием серы выше 73 ат. % обладают высокой устойчивостью к распространению трещин при вдавливании индентора, которая быстро падает с увеличением концентрации германия.



**Рис. 15.** Зависимость микротвердости (кривая 1), модуля Юнга (кривая 2), плотности (кривая 3) и КТР (кривая 4) стекол системы Ge<sub>x</sub>S<sub>100-x</sub> от состава по данным [44].



Рис. 16. Зависимость  $T_g$  (а) и  $\Delta T$  (б) от содержания германия в стеклах  $Ge_xGa_8S_{92-x}$ ,  $Ge_xGa_4S_{96-x}$  (а) [27] и  $Ge_xGa_4S_{96-x}$  (б) [115].

Температура стеклования в системе Ga<sub>x</sub>Ge<sub>v-x</sub>S<sub>100-v</sub> при постоянном содержании галлия имеет такую же экстремальную зависимость от концентрации серы, как в бинарной системе  $Ge_x S_{100-x}$  (рис. 14а, рис. 16а). Это обусловлено тем, что добавление галлия сохраняет общую организацию структурной сетки сульфидно-германиевого стекла. Максимальные значения T<sub>g</sub> при различном содержании галлия достигаются при одинаковой концентрации серы на уровне 66 ат. %. Однако абсолютные значения Tg снижаются при увеличении содержания галлия, несмотря на формально меньшее значение энергии Гиббса образования Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, приходящееся на один атом «катиона», по сравнению с GeS<sub>2</sub> (-279.36 кДж/моль и -182.97 кДж/моль, соответственно [116]) и более высокую температуру плавления  $Ga_2S_3$  ( $T_{III}(GeS_2) = 850$  °C [56],  $T_{III}(Ga_2S_3) = 1110$  °C [73]). По-видимому, это обусловлено возрастанием доли этаноподобных фрагментов и другими особенностями структурных преобразований, происходящих в сетке стекла при замене германия галлием, отмеченных в п. 1.3. Зависимость T<sub>g</sub>, плотности и мольного объема для некоторых составов стекол системы Ga – Ge – S представлены на рис. 17 [19]. При изменении содержания серы от 61.5 до 56.5 ат. %  $T_g$  уменьшается, что согласуется с поведением этого параметра для бинарной системы Ge<sub>*x*</sub>S<sub>100-*x*</sub> (рис. 14а, б).



Рис. 17. Зависимость температуры стеклования (а), плотности (б) и мольного объема (в) от содержания галлия в стеклах систем  $Ga_xGe_{38.5-x}S_{61.5}$  (1),  $Ga_xGe_{40.0-x}S_{60.0}$  (2),  $Ga_xGe_{41.7-x}S_{58.3}$  (3),  $Ga_xGe_{43.5-x}S_{56.5}$  (4) по данным [39].



Рис. 18. Зависимость температуры стеклования ( $T_g$ ) и энергии запрещенной зоны прямых оптических переходов ( $E_g$ ) стекол системы (100-*x*)GeS<sub>2.5</sub> – *x*Ga от содержания галлия [117].

В работе [117] исследовано влияние галлия на свойства стекол системы  $(100-x)\text{GeS}_{2.5} - x\text{Ga}$ . Установлено, что в этой системе  $T_g$  имеет экстремальную зависимость от содержания галлия с максимумом при 25 ат. % (**рис. 18**). Исходя из структурных исследований методом СКР, предполагается, что рост  $T_g$  в интервале значений  $5 \le x \le 25$  обусловлен уменьшением доли связей  $-(S)_n$ -, изначально присутствующих в стекле состава  $\text{GeS}_{2.5}$ . В точке x = 25 ат. % достигается стехиометрический относительно дисульфида германия и

сесквисульфида галлия состав стекла  $85.7 \text{GeS}_2 - 14.3 \text{Ga}_2 \text{S}_3$ , которому соответствует максимальное значение  $T_g$ .



Рис. 19. Зависимость  $T_g$  от состава стекол системы (100-*x*)GeS<sub>2</sub> – xGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [118].

В одной из первых работ по исследованию стеклообразования в системе  $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  отмечалось, что  $T_g$  одинакова в широком интервале составов стекол и находится на уровне 410 °C [37]. Однако позднее было установлено [118], что температура стеклования в этой системе существенно зависит от состава стекла (**рис. 19**). Уменьшение  $T_g$  при увеличении доли  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , как и в случае системы (100-*x*) $\text{GeS}_{2.5} - x\text{Ga}$  при x > 25 ат. %, связывают с образованием «мягких» этаноподобных фрагментов  $\text{S}_{3/2}\text{Ga}$ -Ga(Ge) $\text{S}_{3/2}$ , отвечающих структуре моносульфида галлия. Авторы [118], опираясь на данные РФА, ДСК и СКР, отмечают, что резкое изменение  $T_g$  в области 14.3 мол. % Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> может быть обусловлено эффективным экранированием галлийсодержащих структурных фрагментов тетраэдрами GeS<sub>4/2</sub> при соотношении Ga/Ge < 1:3 (14.3 ат. % Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

В системе Ga – Ge – S при одновременном замещении серы и германия на галлий  $T_g$  и плотность возрастает, а кристаллизационная устойчивость, характеризуемая параметром  $\Delta T$ , монотонно снижается (табл. 3 [104]).


Рис. 20. Зависимость температуры стеклования  $(T_g)$ , начала кристаллизации  $(T_x)$  и разности  $T_x - T_g$  ( $\Delta T$ ) стекол системы (100-*x*)GeS<sub>2</sub> – *x*Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> от состава [119].

**Табл. 3.** Характеристические температуры ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $\Delta T$ ) и плотность ( $\rho$ ) стекол системы Ga – Ge – S [104].

Состав, ат. %					$AT + 4 \circ C$	3	
Ga	Ge	S	$I_g, \pm 2$ °C	$I_x, \pm 2$ °C	$\Delta I, \pm 4$ °C	р, г/см	
0	28	72	301	570	269	2.670	
2	27	71	307	563	256	2.779	
5	26	69	315	520	205	2.790	
10	25	65	352	446	94	2.868	
13	24	63	350	420	70	2.908	
15	24	61	349	397	48	3.155	

Данные по характеристическим температурам стекол системы  $(100-x)\text{GeS}_2 - x\text{Ga}_2\text{S}_3$ , приведенные в работе [119], заметно отличаются от результатов [118] и ряда предыдущих исследований (**рис. 20**). Температура стеклования GeS<sub>2</sub> согласно этой работе составляет 338 °C, что существенно ниже значений, полученных другими авторами [43, 44, 90, 109]. При добавлении 10 мол. % Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  $T_g$  возрастает до 403 °C, далее с увеличением доли сесквисульфида галлия снижается. Кристаллизационная устойчивость, характеризуемая параметром  $\Delta T$ , максимальна для состава GeS<sub>2</sub> и монотонно уменьшается при увеличении содержания Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Этот результат противоречит более ранним работам, из которых известно, что стекло GeS<sub>2</sub> достаточно сложно получить без кристаллизации [2, 37, 82].

На основании приведенного обзора литературы можно заключить, что физико-химические свойства стекол систем Ge – S и Ga – Ge – S, существенно зависят от их состава и могут изменяться в широких пределах. Характер изменения свойств определяется соотношением и химической природой варьируемых компонентов, т.е. типом системы (GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, GeS<sub>x</sub> – Ga, Ga<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>.  ${}_xS_{100-y}$  и т.п.). Введение галлия или его сульфидов в систему Ge – S, как правило, сохраняет общую закономерность влияния состава на свойства. Это объясняется сохранением или слабым изменением структурного мотива сетки стекла. В литературе имеются некоторые противоречия относительно влияния состава стекол систем Ge – S и Ga – Ge – S на их свойства, что сохраняет актуальность уточнения ряда закономерностей.

Важнейшим преимуществом стекол на основе сульфидов германия и галлия являются высокие для халькогенидных систем значения  $T_g$  и связанное с этим малое термическое расширение, что позволяет использовать их в качестве оптических материалов для лазерных и иных применений в условиях значительного температурного воздействия. Основной недостаток этих стекол – меньшая, по сравнению с сульфидно-мышьяковой системой, устойчивость к кристаллизации. Это требует более детального исследования влияния химического состава, условий получения стекол и их термической обработки на формирование кристаллической фазы.

#### 1.4.2. Оптические свойства

Одним из ключевых оптических свойств халькогенидных стекол является прозрачность, которая характеризует ослабление потока монохроматического излучения, прошедшего через слой материала. Количественно это величина определяется по закону Бугера-Ламберта

$$\Phi = \Phi_0 exp(-\gamma(\lambda)L), \tag{3}$$

где Ф и  $\Phi_0$  – прошедший и падающий потоки;  $\gamma(\lambda)$  – коэффициент затухания, характеризующий оптические потери на поглощение и рассеяние [120] на длине волны  $\lambda$ ; L – оптический путь.

Оптические потери являются сложным свойством. Коэффициент затухания как количественная характеристика этого свойства, можно выразить через сумму вкладов от различных механизмов взаимодействия излучения с веществом [84]

$$\gamma(\mathsf{CM}^{-1}) = A_0 e^{\frac{a}{\lambda}} + B_0 e^{-\frac{b}{\lambda}} + \frac{G}{\lambda^4} + F_0 e^{\frac{f}{\lambda}} + D_0 e^{-\frac{d}{\lambda}} + \sum_{1}^{l} \varepsilon_i x_i + \left[\frac{H}{\lambda^4} + \frac{H}{\lambda^2} + I\right].$$
(4)

В этом уравнении  $A_0$ ,  $B_0$ , G,  $F_0$ ,  $D_o$ , H, I, a, b, f, d – постоянные, характерные для данного материала;  $\lambda$  – длина волны электромагнитного излучения (см);  $x_i$  – концентрация *i*-той примеси (атомная или мольная доля);  $\varepsilon_i$  – коэффициент экстинкции *i*-той примеси (см<sup>-1</sup>). Первый член в правой части уравнения – поглощение света на межзонных переходах электронов (определяет положение коротковолновой границы прозрачности материала (**рис. 21**)); второй – поглощение колебаниями кристаллической решетки или сетки стекла (определяет положение длинноволновой границы прозрачности материала); третий член – рассеяние излучения на флуктуациях плотности; четвертый – так называемый «хвост слабого поглощения»; пятый – поглощение света свободными носителями заряда; шестой – поглощение света примесями; седьмой – рассеяние излучения на гетерогенных включениях и дефектах структуры. Первые пять слагаемых входят в собственные (фундаментальные) оптические потери; два последних слагаемых – несобственные (избыточные).



Рис. 21. Вклады различных механизмов в оптические потери.

Детальное понимание природы и особенностей коротковолновой границы пропускания стеклообразных полупроводниковых материалов в целом И халькогенидных стекол в частности остается дискуссионным вопросом [121]. Общепринятое (но не единственное) качественное объяснение возникновения зонной структуры в халькогенидных стеклах, основанное на квантовомеханических расчетах, подразумевает образование верхней валентной зоны за счет неподеленных электронных пар халькогена [122]. Нижняя валентная и зона проводимости формируются из связывающих и антисвязывающих электронных орбиталей соответственно. Отсутствие периодически повторяющейся структуры в стеклах определяет образование «хвоста» плотности локализованных состояний вблизи потолка валентной зоны. Общая картина усложняется присутствием «дефектных» фрагментов (оборванные связи, электронно-дефицитные связи и др.).

Предполагая параболический характер зон, спектр коэффициента поглощения  $a(h\omega)$  в области фундаментального края имеет вид

$$(h\omega)^2 a(h\omega) \sim (h\omega - E_g)^2, \tag{5}$$

где  $E_g$  – энергия оптической запрещенной зоны (оптическая щель). Т.к. при  $h\omega = E_g$  коэффициент поглощения  $a(h\omega) \neq 0$ , величину  $E_g$  находят экстраполяцией уравнения (5) к нулю.

На рис. 22 приведены фотографии стекол  $Ge_xS_{100-x}$  ( $10 \le x \le 45$ ) в видимом и ближнем ИК диапазонах [44]. С увеличением содержания германия цвет образцов меняется от желтого до красного и далее до черного. Стекла обогащенные серой до 89–90 ат. % нестабильны даже при комнатной температуре и на воздухе быстро мутнеют.

Тенденция изменения цвета стекол  $Ge_xS_{100-x}$  ( $10 \le x \le 45$ ) сохраняется и для образцов системы Ga – Ge – S содержащих до 17 ат. % галлия (**рис. 23**) [117]. Это обусловлено определяющей ролью ближнего порядка при формировании электронных энергетических зон в халькогенидных стеклах, которая была теоретически обоснована и подтверждена экспериментально [123].



Рис. 22. Фотографии стекол  $\text{Ge}_x S_{100-x}$  ( $10 \le x \le 45$ ) в видимом и ближнем ИК диапазонах [44]. Изображения образцов с содержанием германия 40 и 43 ат. % в ближнем ИК диапазоне получены с помощью ИК микроскопа со светодиодной подсветкой 940 нм. Цифра после буквы G соответствует содержанию германия в ат. %.



Рис. 23. Фотографии образцов стекол (100-*x*)GeS<sub>2.5</sub> – *x*Ga (5 мол. %  $\leq x \leq 40$  мол. %) [117]. Цифра после буквы G соответствует содержанию галлия в мол. %.



**Рис. 24.** Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава стекол системы Ge<sub>x</sub>S<sub>100-x</sub> [124].

Наблюдаемые изменения халькогенидных цвета стекол связаны с соответствующими преобразованиями структуры, приводящими к смещению коротковолновой границы пропускания. В работе [124] методом функционала плотности рассчитаны энергии запрещенной зоны отдельных молекулярных кластеров, образующих структурную сетку стекла системы  $Ge_r S_{100-r}$ . Ha обоснование полученных результатов проведено качественное основании экстремальной зависимости экспериментально измеренной  $E_g$  прямых оптических переходов (рис. 24). Добавление галлия, как и в случае большинства других свойств, сохраняет общую закономерность изменения  $E_g$  от состава (рис. 18).



**Рис. 25.** Спектры пропускания стекол состава (80GeS<sub>2</sub> – 20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>(CsCl)<sub>x</sub> в видимом диапазоне [126]. На врезке фото стекла 25GeS<sub>2</sub> – 25Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – 50CsCl из работы [27].

Введение ионных соединений, таких как галогениды щелочных металлов, смещают коротковолновый край пропускания сульфидных стекол в видимую область [125]. В работах [27, 126] показано, что при добавлении около 40 мол. % CsCl можно получить практически бесцветные стекла системы  $80\text{GeS}_2 - 20\text{Ga}_2\text{S}_3$ , прозрачные до 11.5 мкм (**рис. 25**). Несмотря на низкую химическую устойчивость

таких материалов, это расширяет область практического применения халькогенидных стекол в ИК оптике.

Длинноволновый край прозрачности стеклообразных оптических материалов определяется энергией колебаний фрагментов структурной сетки стекла (многофононное поглощение). В гармоническом двухатомном приближении частота колебаний *v* может быть выражена через силовую постоянную (жесткость) связи *k* и приведенную массу атомов *m* [127]

$$v = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}},\tag{6}$$

где *т* выражается через массы колеблющихся атомов *m*<sub>1</sub> и *m*<sub>2</sub>

$$m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}.$$
 (7)

Уравнение (6) является достаточно грубым приближением для сложных структурных фрагментов с тетраэдрической симметрией, но в целом удовлетворительно описывает общую закономерность влияния массы атомов в структурной единице на частоту колебаний.



Рис. 26. Окна прозрачности стеклообразных оптических материалов [126].

На рис. 26 приведены типичные спектры пропускания некоторых стеклообразных оптических материалов. Наблюдаемое смещение границы пропускания в длинноволновую область обусловлено увеличением массы атомов

в ряду  $O \rightarrow F \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te$ . Халькогенидные стекла обладают существенно более широким окном прозрачности в ближней и средней ИК области по сравнению с оксидными и галогенидными материалами. Диапазон прозрачности некоторых теллуридных стекол простирается до 35 мкм (система Ge – Te – AgI [128]).



**Рис. 27.** Спектры пропускания стекол системы (100-*x*)GeS<sub>2.5</sub> – *x*Ga (5 мол. % ≤ x ≤ 40 мол. %) [117].

На рис. 27 приведены спектры пропускания стекол системы (100-*x*)GeS<sub>2.5</sub> – *x*Ga (5 мол. %  $\leq x \leq 40$  мол. %) во всей области их оптической прозрачности [117]. Увеличение содержания галлия приводит к незначительному смещению длинноволновой границы пропускания в область бо́льших длин волн. Уровень прозрачности стекол уменьшается при увеличении *x* из-за рассеяния излучения за счет частичной кристаллизации образцов. Несмотря на меньшую массу атомов галлия по сравнению с германием ( $M_{Ga} = 69.723(1)$  а.е.м.;  $M_{Ge} = 72.64(1)$  а.е.м. [129]), пропускание в длинноволновой области спектра стекол системы Ga – Ge – S ограничивается германийсодержащими структурными единицами. Это следует, например, из сравнения длинноволновой границы пропускания текол систем Ga – Sb – S и Ge – Sb – S [130, 131] (рис. 28). Замена германия галлием (стекла состава Ge<sub>8</sub>Sb<sub>32</sub>S<sub>60</sub>) и Ga<sub>8</sub>Sb<sub>32</sub>S<sub>60</sub>) приводит к смещению окна прозрачности с 12.5 до 14.5 мкм. Стекла системы Ga – Sb – S, по-видимому, обладают наиболее широкой областью прозрачности среди известных в литературе сульфидных

стекол. Смещение границы пропускания в длинноволновую область при переходе от структурных единиц GeS<sub>4/2</sub> к GaS<sub>4/2</sub> может быть обусловлено меньшей жесткостью химической связи Ga–S по сравнению с Ge–S, которая не всегда коррелирует с энергией диссоциации.



**Рис. 28.** Спектры пропускания стекол Ga<sub>x</sub>Sb<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> (толщина 1.5 мм) [130].

Полосы поглощения внутри диапазона прозрачности халькогенидных стекол (**рис. 27, 28**) обусловлены присутствием растворенных или химически связанных с сеткой стекла примесей. В **табл. 4** приведены основные примеси, ответственные за поглощение излучения в стеклах на основе сульфидов германия и галлия, и оценка предельно допустимых концентраций примесей, соответствующих собственным оптическим потерям.

Смещение длинноволновой границы пропускания оптических стеклообразных материалов в ряду  $O \rightarrow F \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te$  сопровождается уменьшением уровня прозрачности (**рис. 26**). Это обусловлено увеличением оптических потерь на отражение за счет возрастания показателя преломления в указанному ряду

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2,\tag{8}$$

где *R* – коэффициент отражения от границы «материал – воздух (вакуум)», *n* – показатель преломления материала, который является одним из ключевых оптических свойств.

Примесь	Положение,	Коэффициент	Источник	Предельно
-	см <sup>-1</sup> /мкм	экстинкции для стекла		допустимое
		$As_{40}S_{60}$ ,		содержание,
		дБ/км/ррт(масс.) [45]		ppb
S–H	4762/2.10	2500 (ррт(ат.))/	[132], [133],	0.3
	4000/2.50	57.7 (см <sup>-1</sup> /ат. %)	[134], [135],	
	3184/3.14	для 4.02 мкм	[136]	
	2700/3.70			
	2535/3.94			
	2490/4.02			
	1470/6.80			
$H_2S$	2330/4.29	_	[136]	—
–S–OH	3240/3.09	_	[132]	—
S–O	1300/7.69	_	[132]	—
H <sub>2</sub> O	3650/2.74	_	[132]	_
	3450/2.90			
	1580/6.33			
OH	6934/1.44	1×10 <sup>4</sup> /	[137]	~0.02
	5208/1.92	$0.023 \text{ cm}^{-1}$		
	4348/2.30	ррт(масс.)		
		(для SiO <sub>2</sub> на 2.92 мкм)		
CS <sub>2</sub>	1515/6.60	4.8×10 <sup>5</sup> /	[132]	0.2
		1.11 см <sup>1</sup> /ppm(масс.)		
COS	2050/4.88	10 <sup>5</sup> /	[45]	0.008
		0.23 см <sup>1</sup> ppm(масс.)		
SO <sub>2</sub>	1150/8.70	43/	[45]	2300
		$9.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$		
		ррт(масс.)		
Ge–O	1266/7.90	2610/	[132], [137]	—
	781/12.80	$0.006 \ { m cm}^{-1}$		
		ррт(масс.)		
		для стекла GeSeTe		
Si–O	1040-1100/	_	[132], [137]	—
	9.09–9.62			
CO <sub>2</sub>	2400/4.17	$1.5 \times 10^{4}$	[30]	0.05
		0.035 см <sup>-1</sup>		
		ррт(масс.)		

Табл. 4. Оптически активные примеси в халькогенидных стеклах.



Рис. 29. Дисперсия показателя преломления некоторых халькогенидных стекол.  $1 - As_{30}Se_{45}Tl_{15}Te_{10}$ ;  $2 - As_{30}Se_{60}Tl_{10}$ ;  $3 - As_{30}Se_{50}Te_{20}$ ;  $4 - Ge_{22}As_{22}Se_{36}Te_{20}$ ;  $5 - Ge_{12.5}Se_{67.5}Sb_{20}$ ;  $6 - Ge_{25}As_{20}Se_{50}Pb_5$ ;  $7 - Ge_{12.5}As_{10}Se_{67.5}Sb_{10}$ ;  $8 - As_{20}Se_{80}$ ;  $9 - Ge_{20}As_{20}Se_{60}$ ;  $10 - Ge_{17}Se_{80}Sn_3$ ;  $11 - Ge_{20}Se_{80}$ ;  $12 - Ge_{20}As_{20}Se_{30}S_{30}$ ;  $13 - Ge_{10}Se_{65}S_{25}$  [12].

На рис. 29 приведены спектральные зависимости (дисперсия) показателя преломления некоторых халькогенидных стекол. Из представленных результатов можно сделать следующие основные заключения: 1) начиная от длины волны ~3 мкм показатель преломления халькогенидных стекол изменяется несущественно; 2) n мышьяксодержащих стекол выше, чем германийсодержащих при одинаковой или близкой концентрации халькогена; 3) n для стекол Ge – Ch существенно возрастает в ряду S  $\rightarrow$  Se  $\rightarrow$  Te.

Известные из литературных данных значения *n* стекол системы Ga – Ge – S сведены в **табл. 5**. Показатель преломления увеличивается при повышении содержания галлия и неизменной концентрации серы. Увеличение содержания серы при приблизительно постоянном соотношении германия к галлию приводит к снижению показателя преломления [19]. Наиболее существенный рост *n* наблюдается при одновременном увеличении содержания галлия и уменьшении содержания серы [104]. В связи с этим, в системе GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> показатель преломления возрастает при увеличении доли Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [119].

Состав стекла, ат. %			-n() - 5876 m)	Истонник	
Ga	Ge	S	n(n - 387.0  HM)	ИСТОЧНИК	
1.0	29.0	70.0	2.158		
2.5	27.5	70.0	2.168	[10]	
5.0	25.0	70.0	2.174	[19]	
7.5	22.5	70.0	2.183		
6.3	31.7	62.0	2.310		
5.7	28.6	65.7	2.178		
5.0	25.0	70	2.174	[10]	
4.7	23.3	72	2.172	[19]	
4.3	21.7	74	2.163		
3.7	18.3	78	2.130		
Ga	Ge	S	п (λ = 633 нм)		
0	28	72	2.000		
2	27	71	2.102		
5	26	69	2.152	[104]	
10	25	65	2.165		
13	24	63	2.183		
15	24	61	2.206		
Coc	Состав стекла, мол. %		m(1 - 622 mc)		
GeS <sub>2</sub>		$Ga_2S_3$	$n (\lambda - 033 \text{ HM})$	[110]	
100		0	2.01		
9	90		2.15	[117]	
8	30	20	2.21		
70		30	2.25		

**Табл. 5.** Значения показателя преломления стекол системы Ga – Ge – S.

Оптические, как и физико-химические, свойства стекол на основе сульфидов германия и галлия во многом определяются их структурой, которая, в свою очередь, зависит от химического состава. Преимуществом стекол системы Ga – Ge – S по сравнению с оксидными и галогенидными материалами является широкое окно прозрачности в среднем ИК диапазоне. По этому свойству сульфидные стекла уступают селенидным и теллуридным. Однако более высокий уровень прозрачности за счет меньшего показателя преломления и относительно высокие значения оптической ширины запрещенной зоны являются преимуществами этих стекол для многих практических применений.

Варьируя содержание компонентов халькогенидного стекла можно достигать требуемого значения их свойства. Чувствительность свойств стекол к

их составу неодинакова, что позволяет получать материалы с различающимися значениями одних свойств при практически одинаковом наборе других. Это является важным, например, для подбора пар стекол сердцевины и оболочки многомодовых волоконных световодов, когда требуется существенная разность показателей преломления материалов и малые различия температур стеклования, вязкости, коэффициента термического расширения.

## 1.5. Кристаллизация стекол системы Ga – Ge – S. Оптическая стеклокерамика

В п. 1.4.1 отмечалось, что стекла на основе халькогенидов германия и галлия обладают меньшей устойчивостью к кристаллизации по сравнению с мышьяксодержащими системами. Химическая природа, структура, распределение по размеру, численная и объемная концентрации кристаллической фазы оказывают существенное влияние на физико-химические и оптические свойства халькогенидных стекол [25, 138]. Присутствие кристаллических включений микронного размера в массивных образцах сульфидных стекол недопустимы для изготовления волоконных световодов [45, 49, 50]. Формирование и рост кристаллов при получении стекла и в процессе вытяжки волокна будут приводить к существенным оптическим потерям вплоть до полной непригодности световода для практических применений.

Образование центров кристаллизации и рост кристаллической фазы при охлаждении стеклообразующего расплава и нагревании стекла рассматриваются в рамках кинетической теории стеклообразования [1, 3, 38], основы которой заложены Густавом Тамманом [139]. Типичный вид зависимостей скоростей зародышеобразования и роста кристаллов от температуры (диаграмма Таммана) приведен на **рис. 30**. В области непосредственно примыкающей к точке плавления (ликвидуса) со стороны меньших температур находится метастабильная зона, соответствующая состоянию переохлажденной жидкости. Вероятность образования зародышей в этой области крайне мала. Рост кристаллов возможен при наличии в расплаве гетерогенных примесей, затравок или микровключений

не полностью растворившихся выше температуры плавления кристаллов. Образование переохлажденного состояния обусловлено тем, что понижение термодинамического потенциала за счет фазового перехода «кристалл – расплав» нивелируется его повышением при образовании поверхности фазового раздела. Зародыши с радиусом меньше некоторого критического, обладающие высокой поверхностной энергией, являются нестабильными и расплавляются. При более высокой степени переохлаждения, когда температура достигает критического значения, образуются устойчивые зародыши, не расплавляющиеся ниже точки ликвидуса. Зависимость скорости зародышеобразования имеет экстремальную зависимость от температуры, т.к. при малых степенях переохлаждения (высоких температурах) энергия образования зародыша велика, а при сильном характеризуется переохлаждении (низких температурах) расплав высокой вязкостью (энергией активации вязкого течения). Для стекол температура максимума скорости зародышеобразования, как правило, находится в области  $T_{e}$ .



**Рис. 30.** Зависимости скоростей зародышеобразования и роста кристаллов от температуры (диаграмма Таммана).

Фазообразование при кристаллизации стекол бинарной системы Ge – S исследовано в нескольких работах [140–144]. В образцах с содержанием германия до 40 ат. % включительно (GeS<sub>1.5</sub>) установлено последовательное образование моносульфида германия и низкотемпературной модификации β-GeS<sub>2</sub>. В образцах

GeS<sub>x</sub> с x < 1.5 пики кристаллизации от этих фаз хорошо разрешаются на ДСК кривой нагревания (**рис. 31a**). Стекло GeS<sub>1.5</sub> дает один пик кристаллизации, отвечающий одновременному образованию GeS и  $\beta$ -GeS<sub>2</sub> (**рис. 316**). При кристаллизации стекол состава Ge<sub>38</sub>S<sub>62</sub> в температурном интервале  $420 \le T \le 494$  °C методом оптической микроскопии и рентгенофазового анализа установлено образование  $\beta$ -GeS<sub>2</sub> и  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub>, которые визуально различимы по внешнему облику (**рис. 32**). Вторая фаза образуется за счет полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha$ , которое, согласно равновесной диаграмме состояния (**рис. 1**), происходит в области 520 °C.



Рис. 31. ДСК кривые нагревания сульфидно-германиевых стекол [141].

Фазообразование в системе Ga – Ge – S практически исключительно исследовано для квазибинарной системы GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [28–35, 118]. При кристаллизации таких стекол образуются фазы сесквисульфида галлия и дисульфида германия. Последовательность и интенсивность образования этих фаз определяется исходным составом стекла. Для составов с x > 15-16 мол. % в стеклах (100-x)GeS<sub>2</sub> – xGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub> первым образуется Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. При длительной выдержке или повышении температуры термической обработки формируется фаза GeS<sub>2</sub>. При x < 15-16 мол. % происходит практически одновременное образование обеих фаз. В работе [28] высказано предположение об образовании фазы GaS при кристаллизации стекол (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>35</sub> – (GeS<sub>2</sub>)<sub>25</sub> – (CsCl)<sub>40</sub>. В одной из первых работ по исследованию стеклообразования в системе GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [37] сообщалось о

появлении неизвестной  $\psi$ -фазы при кристаллизации стекол. По предположению авторов, это фаза переменного состава с областью гомогенности в интервале 30–40 мол. % Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Выше 520 °C  $\psi$ -фаза распадается на смесь сульфидов Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub>.



**Рис. 32.** Облик кристаллов α-GeS<sub>2</sub> (а, б) и β-GeS<sub>2</sub> (в, г), образующихся в сульфидно-германиевом стекле [142].

Кристаллизация стекол системы Ga – Ge – S с содержанием серы не более 60 ат. % исследована в единичных работах [27, 145]. Фазообразование в таких стеклах осложняется возможностью формирования моносульфида германия, который не образуется при кристаллизации в системе GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Это становится возможным благодаря недостатку серы относительно стехиометрии сульфидов GeS<sub>2</sub> и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, что создает благоприятные условия для формирования фазы GeS. В работе [145] впервые показано образование твердых растворов при кристаллизации стекол Ga<sub>10</sub>Ge<sub>30</sub>S<sub>60</sub>, легированных ZrS<sub>2</sub>. Однако в дальнейшем изоморфизм в системе Ga – Ge – S не исследовался, и авторы последующих работ приписывали наблюдаемые на рентгенограммах рефлексы чистым фазам бинарных сульфидов.

Наряду с существенным негативным влиянием кристаллических включений на оптические свойства контролируемой кристаллизацией халькогенидных стекол могут быть получены образцы с повышенной стойкостью к механическому воздействию и одновременно допустимым для оптических применений уровнем

прозрачности. Такие материалы называют оптической стеклокерамикой [25, 26, 126]. Кристаллизацию стекол системы Ga – Ge – S в литературе преимущественно исследуют с позиции потенциального применения в качестве стеклокерамического материала.

Принято считать, что для сохранения оптической прозрачности и улучшения механических свойств размер кристаллических включений в стеклокерамике не должен превышать нескольких сотен нм [126]. Для образования кристаллов таких размеров отжиг стекла следует проводить в области высокой скорости зародышеобразования и низкой интенсивности роста кристаллов (**рис. 30**). Поэтому, как правило, формирование халькогенидных стеклокерамических материалов проводят длительным (десятки часов) отжигом при температуре  $T_g$  + (30–50 °C). Для ускорения процесса применяют двухступенчатый отжиг. Сначала при температуре несколько выше  $T_g$  формируют наноразмерные зародыши, затем температуру отжига повышают для более быстрого роста кристаллической фазы.

В табл. 6 приведены составы стеклокерамик на основе системы  $GeS_2$  –  $Ga_2S_3$ , формирования соответствующие И свойства: условия ИХ ИМ микротвердость по Виккерсу  $(H_v)$ , трещиностойкость  $K_c$ , характеризующая трещин при вдавливании индентора, коэффициент распространение И термического расширения (КТР) [25].

Отжиг стекол  $80\text{GeS}_2 - 20\text{Ga}_2\text{S}_3$  при температуре 458 °C ( $T_g = 428$  °C) в течение 5–40 часов приводит к последовательному увеличению микротвердости (до 10 %), трещиностойкости (в 2 раза) и снижению коэффициента термического расширения (на 24 %). Такая же тенденция наблюдается в системе 65GeS<sub>2</sub> – 25Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – 10LiI. При замене йодида лития на хлорид цезия ситуация изменяется. С одной стороны трещиностойкость после отжига существенно возрастает вплоть до полного отсутствия трещин при вдавливании индентора. С другой, микротвердость по Викерсу снижается. Это может быть обусловлено тем, что после образования кристаллической фазы Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> матрица стекла обогащается сульфидом германия и хлоридом цезия. Такое стекло имеет меньшую связанность

структуры, т.е. является более «мягким». Таким образом, микротвердость халькогенидных стеклокерамик, по-видимому, главным образом определяется составом матричного стекла.

Образец	Термическая	Кристаллические	$H_{v}$ ,	$K_c$ ,	KTP,
	обработка	фазы	ГПа	МПа/м <sup>1/2</sup>	$\times 10^{6} \text{ K}^{-1}$
$80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$	Без обработки	_	2.13	0.162	10.2
	458 °С, 5 ч	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.25	0.243	8.7
	458 °С, 20 ч	$Ga_2S_3$	2.29	0.320	9.2
	458 °С, 40 ч	$Ga_2S_3 + GeS_2$	2.34	0.348	8.2
65GeS <sub>2</sub> -	Без обработки	_	2.04	0.458	12.2
$25Ga_2S_3$ -10CsCl	425 °С, 23 ч	$Ga_2S_3$	1.50	0.481	11.3
	425 °С, 36 ч	$Ga_2S_3$	1.35	0.526	10.4
	425 °С, 65 ч	$Ga_2S_3 + GeS_2$	1.45	Без	8.9
				трещин	
$65 \text{GeS}_2$ -	Без обработки	—	2.09	0.199	12.7
$25Ga_2S_3$ -10LiI	403 °С, 20 ч	Li <sub>x</sub> Ga <sub>y</sub> S <sub>z</sub>	2.19	0.193	12.4
	403 °С, 30 ч	Li <sub>x</sub> Ga <sub>y</sub> S <sub>z</sub>	2.20	0.203	11.2
	403 °С, 40 ч	Li <sub>x</sub> Ga <sub>y</sub> S <sub>z</sub>	2.24	0.222	12.8
	403 °С, 60 ч	Li <sub>x</sub> Ga <sub>y</sub> S <sub>z</sub>	2.25	0.258	9.8
	403 °С, 80 ч	Li <sub>x</sub> Ga <sub>y</sub> S <sub>z</sub>	2.26	0.289	10.2
25GeS <sub>2</sub> -	Без обработки	_	1.28	0.405	20.5
$35Ga_2S_3-40CsCl$	350 °С, 20 ч	GaS	1.25	0.393	20.5
	350 °С, 25 ч	GaS	1.30	0.457	20.3
	350 °С, 30 ч	GaS	1.49	Без	17.3
				трещин	
	350 °С, 45 ч	$Ga_2S_3$	1.48	Без	18.0
				трещин	
	350 °С, 54 ч	$Ga_2S_3$	1.49	Без	22.8
				трещин	
	350 °С, 60 ч	$Ga_2S_3+CsGaS_2$	1.40	Без	19.7
				трещин	
	350 °С, 90 ч	$Ga_2S_3 + CsGaS_2 +$	1.18	Без	25.8
		GeS <sub>2</sub>		трещин	
$51 \text{GeS}_2 - 9 \text{Sb}_2 \text{S}_3 -$	Без обработки	_	1.66	0.32	14.8
40PbS	310 °С, 15 ч	PbGeS <sub>3</sub>	_	0.36	14.2
	310 °С, 50 ч	PbGeS <sub>3</sub>	_	0.39	13.8
	310 °С, 75 ч	PbGeS <sub>3</sub>		0.44	12.5
	310 °С, 100 ч	PbGeS <sub>3</sub>	-	0.49	11.7

**Табл. 6**. Свойства стеклокерамик на основе системы  $GeS_2 - Ga_2S_3$  [25].

В противоположность микротвердости, КТР сильно зависит от состава кристаллической фазы. Например, отжиг стекла  $80\text{GeS}_2 - 20\text{Ga}_2\text{S}_3$  приводит к образованию фазы Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и обогащению матричного стекла дисульфидом германия, который имеет высокий КТР ( $14 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ ). Однако сильнокристалличная стеклокерамика на основе этого стекла имеет существенно меньший КТР на уровне  $8.2 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ . Это может быть обусловлено низким КТР сесквисульфида галлия за счет существования катионных вакансий в структуре кристаллической решетки [126]. В целом, к настоящему времени нет полного понимания механизмов влияния химического состава, микро-(нано)структуры и степени кристалличности халькогенидных стеклокерамик на их физико-химические свойства.



**Рис. 33.** Спектр пропускания стекла  $80\text{GeS}_2 - 20\text{Ga}_2\text{S}_3$  и стеклокерамик на его основе после отжига при 458 °C в течение 5 ч, 20 ч и 40 ч: а – образцы, отожженные без предварительной полировки, б – отожженные предварительно отполированные образцы, в – базовое стекло и стеклокерамика [30]. Вставка (б) – фотографии базового стекла и стеклокерамик.

Спектры пропускания стекла  $80\text{GeS}_2 - 20\text{Ga}_2\text{S}_3$  и стеклокерамик на его основе, полученных отжигом при 458 °C, приведены на **рис. 33**. Важное влияние на образование и рост кристаллической фазы оказывает качество поверхности образца перед отжигом. Это обусловлено большим количеством дефектов на поверхности исходного стекла, облегчающим кристаллизацию. Стеклокерамика, полученная из предварительно отполированного образца стекла  $80\text{GeS}_2 - 20\text{Ga}_2\text{S}_3$  отжигом при 458 °C в течение 40 часов сохраняет высокую прозрачность в спектральном диапазоне 2–11 мкм, обладая при этом существенно улучшенными механическими и физико-химическими свойствами.

Важным направлением в области халькогенидной стеклокерамики является получение оптически активных в ИК диапазоне материалов за счет легирования редкоземельными элементами (РЗЭ). Экспериментально показано, что присутствие кристаллической фазы в легированном РЗЭ халькогенидном стекле приводит к существенному улучшению люминесцентных характеристик [146]. Выраженная способность галлийсодержащих халькогенидных стекол растворять РЗЭ [42, 147, 148] делает систему Ga – Ge – S одной из наиболее перспективных для получения активных стеклокерамических материалов.

Кристаллическую фазу в стеклообразной матрице можно формировать не только отжигом стекла, но и на стадии закалки расплава. Как следует из диаграммы Таммана (**рис. 30**) в таком случае с высокой вероятностью будут формироваться достаточно крупные кристаллы в меньшем, чем в случае отжига, количестве. Для оптических применений крупные кристаллы играют негативную роль. Однако в случае близости показателя преломления стеклянной матрицы и кристаллических включений можно добиться высокой прозрачности даже в стеклокерамике с микронными кристаллами [138]. Эта идея была развита в работе [149], в которой удалось получить оксидную стеклокерамику  $Na_{4+2x}Ca_{4-x}[Si_6O_{18}]$ , прозрачную в видимом диапазоне с более 90 об. % кристаллической фазы микронного размера. Недавно было показано, что прозрачная в ближнем и среднем ИК диапазонах стеклокерамика с микронными кристаллическими включениями (50–60 об. %) может быть получена на основе халькогенидного

стекла Ga<sub>20</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>60</sub> [150]. Это открывает новые возможности в области оптического материаловедения на основе халькогенидных стеклокерамических материалов.

Согласно приведенным в обзоре данным, стекла системы Ga - Ge - S перспективными материалами изготовления являются для оптической стеклокерамики с окном прозрачности 2–11 мкм. Это обусловлено несколькими причинами: 1) повышенная склонность к кристаллизации по сравнению с мышьяксодержащими стеклами способствует формированию кристаллической наноразмерной фазы в стеклянной матрице в достаточно «мягких» условиях термической обработки; 2) одновременно с этим, относительная кристаллизационная устойчивость позволяет изготавливать стеклокерамику с контролируемым набором физико-химических, механических и оптических свойств; 3) галлий повышает растворимость РЗЭ в халькогенидных стеклах и улучшает их люминесцентные характеристики; 4) стекла Ga – Ge – S с добавлением галогенидов щелочных металлов обладают высокой прозрачностью видимом диапазоне, что позволяет получать принципиально В новые халькогенидные оптические материалы.

Подавляющее большинство работ по исследованию кристаллизации и получению стеклокерамики на основе стекол системы Ga – Ge – S относятся к системе (100-x)GeS<sub>2</sub> – xGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Стекла с меньшим содержанием серы могут быть более интересны и с фундаментальных позиций, и для практического применения, т.к. в них создается возможность формирования дополнительной фазы GeS, что существенно повлияет на их свойства. В приведенных в литературе работах не исследован изоморфизм при формировании кристаллической фазы В халькогенидных стеклах. Это явление может играть ключевую роль для получения оптической стеклокерамики, т.к. дает возможность контролировать химический состав, структуру кристаллической фазы, и, следовательно, свойства всего материала.

## 1.6. Методы получения стекол системы Ga – Ge – S

Традиционно халькогенидные стекла на основе сульфидов германия и галлия получают взаимодействием простых веществ в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла. Температура синтеза в зависимости от состава шихты варьируется в интервале 750–950 °C, а продолжительность – от нескольких часов до суток. Для получения однородного по составу образца синтез проводят в режиме перемешивающего качания печи [51]. Во избежание взрыва в виду высокого давления насыщенного пара серы температуру печи повышают ступенчато. Расчеты показывают, что разрыв ампулы с внутренним объемом около  $2 \times 10^{-5}$  м<sup>3</sup> с 10 г серы сопровождается выделением энергии, эквивалентной около 60 мг тринитротолуола [151].

Режим закалки стеклообразующего расплава главным образом определяется кристаллизационной устойчивостью стекла. Склонные к кристаллизации составы закаливают в воду комнатной температуры. Еще более высоких скоростей охлаждения можно достичь закалкой в ледяную воду, раствор солей или в жидкий азот [151]. При получении более стабильных стекол расплав охлаждают на воздухе. Важной стадией является отделение образца от стенок кварцевой ампулы. Из-за высокой адгезии халькогенидного стекла к кварцевому на этом этапе может происходить разрушение образца. Для снятия механических напряжений после закалки образец отжигают при температуре вблизи  $T_g$  в течение 20–30 минут и далее охлаждают до комнатной температуры в режиме выключенной печи [3]. Типичный температурно-временной режим для получения стекол системы Ga – Ge – S приведен на **рис. 34**.

Для получения особо чистых стекол используют простые вещества с содержанием примесей на уровне не выше, чем в марках 4N–5N. Галлий и германий к настоящему времени относятся к простым веществам, которые получены в наиболее чистом состоянии [152]. Использование коммерческой серы даже особо чистых марок без дополнительной очистки недопустимо для получения халькогенидных стекол, обладающих высокой оптической прозрачностью. Это обусловлено неконтролируемым высоким содержанием в

коммерческих образцах серы примеси углерода в различной химической форме, гетерогенных включений, воды и водорода [84, 153]. Для снижения содержания этих примесей серу подвергают комплексной очистке, включающей фильтрацию, окисление примесей газообразным кислородом или твердыми катализаторами, многократную вакуумную дистилляцию [45, 84, 153].



**Рис. 34.** Температурно-временной режим получения стекол системы Ga – Ge – S [19].

Кварцевый реактор для получения особо чистых халькогенидных стекол должен быть с низким содержанием примеси водорода и не иметь загрязнений и Для дефектов на внутренней поверхности. удаления водорода реактор предварительно прокаливают при температуре 950-980 °C в потоке чистого инертного газа, кислорода или в вакууме. Это позволяет снизить концентрацию ОН-групп на 1–2 порядка до уровня нескольких ррт(масс.) [154]. Эффективность очистки от водорода во многом определяется маркой кварцевых труб, из которых изготовлен реактор. Для удаления поверхностных загрязнений ампулу протравливают в плавиковой кислоте, затем ополаскивают смесью азотной и соляной кислот, промывают деионизированной водой и сушат в печи.

Менее распространенным способом получения стекол системы Ga – Ge – S является синтез из сульфидов галлия и германия. В работе [104] шихту готовили из смеси GeS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и S. Авторы [19] использовали сульфид галлия(III), серу и

металлический германий. Серу предварительно подвергали дистилляционной очистке для удаления примесей воды и сероводорода. Шихту в вакуумированной кварцевой ампуле выдерживали в печи качания при температуре 750 °C в течение 12 ч со скоростью 3 об/мин, затем температуру синтеза увеличивали до 820–950 °C в зависимости от содержания серы и выдерживали в течение 12 ч (**рис. 34**). Затем проводили закалку расплава на воздухе или в воде и отжигали при температуре стеклования.

В работах [37, 97, 155] шихта для стекла системы Ga – Ge – S состояла только из сульфидов. GeS<sub>2</sub> синтезировали из простых веществ вакуумным методом при температуре 900 °C с последующей выдержкой в течение часа и закалкой расплава. Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> получали нагреванием гидрооксида галлия в потоке сероводорода в течение 5 ч. Смесь полученных сульфидов в кварцевой ампуле нагревали до 1100 °C, выдерживали при этой температуре в течение часа. Закалку расплава проводили в ледяную воду. Получение стекол системы Ga – Ge – S из готовых сульфидов существенно снижает вероятность разрыва ампулы при высоких температурах. Недостатком такого способа является быстрый гидролиз порошкообразных сульфидов на воздухе (в первую очередь Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), что предъявляет жесткие требования к чистоте атмосферы, в которой проводят манипуляции по взвешиванию компонентов шихты и их помещению в реактор.

Стекла системы Ga – Ge – S, полученные плавлением простых веществ, содержат существенные количества примесей водорода в форме SH-групп, воды, оксидов компонентов шихты и гетерогенных включений [19, 153]. Основными источниками гетерогенных примесей являются исходные вещества и кварцевый реактор, который при высоких температурах реагирует с халькогенидным расплавом, что приводит к выделению частиц оксидов кремния [45, 84]. Для примесей используют снижения содержания дополнительную очистку стеклообразующего расплава. Основным приемом такой очистки является плавление шихты с геттерами, селективно связывающими примесь кислорода и водорода и переводящими их в легко удаляемую химическую форму, с последующей вакуумной дистилляцией. Концентрация вводимых геттеров

обычно находится на уровне от нескольких сотен до 10000 ppm(масс.). В качестве геттеров кислорода используют алюминий и магний [19, 45, 49, 50]. Образующиеся оксиды металлов из-за крайне низкой летучести остаются в испарителе при последующей дистилляции расплава. Для связывания примеси водорода в основном используют хлорид теллура(IV) [45, 49, 50]. Эффект очистки основан на протекании реакции типа

$$-S-H + \equiv Te-Cl \rightleftharpoons -S-Te + HCl.$$
(9)

Образующийся хлороводород удаляется из расплава в процессе вакуумной дистилляции. Теллур, связывающийся с сеткой стекла, в количестве нескольких тысяч ppm(масс.) не оказывает заметного влияния на свойства стекол. Дистилляцию расплава проводят сначала в открытой системе (непрерывное вакуумирование) для удаления легколетучих примесей, затем в запаянной с малой скоростью испарения для более эффективной очистки от гетерогенных примесных включений. Описанный прием позволяет снизить содержание примесей в халькогенидных стеклах на 1–2 порядка [19, 45, 49, 50, 84].

Недостатком дистилляционной очистки стекол на основе сульфидов германия является высокая температура процесса (750–800 °C) обусловленная низкой летучестью GeS<sub>2</sub>, являющимся основным компонентом расплава. Для устранения этого недостатка авторы [156] разработали методику получения стекол системы Ge – S – I, которая заключалась в предварительном синтезе моносульфида германия и его последующей сублимационной очистке и загрузке в реактор при температуре не выше 600 °C. Такой подход позволил снизить содержание поглощающих примесей в стеклах в 2–5 раз по сравнению с простой дистилляцией расплава. Недостатком подхода является длительный синтез моносульфида германия в запаянной ампуле в виду взрывоопасности процесса.

Принципиальной проблемой получения особо чистых галлийсодержащих стекол является крайне низкая летучесть этого компонента в форме простого вещества и халькогенидов [64, 157, 158]. Это делает невозможным использование дистилляционных методов очистки для удаления примесей кислорода и водорода

в форме оксидов и гидроксидов галлия, присутствующих в коммерческих образцах. В работах [159, 160] был предложен способ очистки и загрузки галлия в реактор синтеза халькогенидного стекла методом химического транспорта с использованием йодида галлия(III) в качестве транспортирующего агента. Метод основан на проведении реакции

$$GaI_3 + 2Ga \rightleftharpoons 3GaI.$$
 (10)

При температурах 580–600 °C реакция протекает в прямом направлении. Образующийся монойодид галлия испаряется в приемник с температурой 220–250 °C. Это приводит к диспропорционированию GaI на йодид галлия(III) и металлический галлий, который в виде капель оседает в реакторе для шихты. Оксиды и гидроксиды галлия не транспортируются и остаются в испарителе. Метод позволил на 1–2 порядка снизить содержание примеси кислорода и водорода в стеклах. Недостаток химического транспорта заключается в том, что галлий при повышенных температурах взаимодействует со стенками кварцевого реактора. Это может приводить к появлению гетерогенных примесных включений в форме оксидов галлия и кремния на стадиях химического транспорта и высокотемпературного плавления шихты.

Обзор методов получения особо чистых стекол системы Ga – Ge – S указывает на необходимость усовершенствования существующих методик и разработки новых подходов к синтезу, очистке и загрузке в реактор компонентов шихты и стеклообразующего расплава. В особенности это относится к галлию и его халькогенидам. Это позволит дополнительно снизить содержание примесей, поглощающих и рассеивающих излучение в ИК диапазоне, что расширит области практического применения стекол на основе сульфидов германия и галлия. С фундаментальной позиции снижение содержания примесей позволит исследовать собственные свойства стекол, из значений которых будет исключен примесный вклад.

На основании обзора литературы можно сделать вывод о высокой необходимости исследования физико-химических, оптических свойств, кристаллизационной устойчивости и фазообразования при кристаллизации расплавов и стекол системы Ga – Ge – S с содержанием серы не более 60 ат. % для нужд оптического материаловедения. Особо актуально развитие методов и подходов к получению стекол указанной системы с предельно низкой концентрацией примесей. В соответствии с этим была поставлена цель работы и сформулированы основные научные задачи, которые указаны во введении.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Физико-химические, оптические свойства и кристаллизационная устойчивость стекол системы  $Ga_x Ge_{y-x} S_{100-y}$  (x = 0-15; y = 40-42)

### 2.1.1. Методика получения и химический состав стекол

Для синтеза стекол использовали германий марки 6N (AO «Германий», Россия), галлий 7N (ООО «Гирмет», Россия) и серу «осч 17–5» («Норникель», Россия). Серу дополнительно очищали от органических примесей и гетерогенных частиц пропусканием ее паров через катализаторы с последующей вакуумной дистилляцией [153]. Трубки из кварцевого стекла для изготовления ампул предварительно прокаливали при 980 °C в течение 4–5 часов в потоке особо чистого кислорода для удаления ОН-групп [161]. Кварцевые ампулы промывали смесью плавиковой, соляной и азотной кислот, деионизованной водой и сушили при 600 °C в потоке чистого азота.

взаимодействием Стекла синтезировали простых веществ в вакуумированных ампулах ( $10^{-3}$  Па, откачной пост HiCube 80, Pfiefer, Германия) с внутренним диаметром 7 мм и толщиной стенки 1.5 мм. Температура синтеза составляла 850 °С. Для отдельных исследований образцы получали при 920 °С. Шихту плавили в течение 6-8 часов в режиме перемешивающего качания печи для гомогенизации стеклообразующего расплава. Закалку расплава в зависимости от цели последующих исследований образца проводили на воздухе или в воду от температуры 750–920 °С. При достижении заданной температуры печь медленно переводили в вертикальное положение для снижения вероятности образования свилей и пузырей. Затем проводили закалку расплава до характерного отделения халькогенидного стекла от стенок кварцевой ампулы. Полученные стекла отжигали в вертикальной печи вблизи предполагаемой температуры стеклования в течение 30 мин, затем медленно охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Типичная схема температурно-временного режима синтеза, применяемого в данной работе, приведена на рис. 35. Получали образцы в форме стержней диаметром 7 мм, длиной до 100 мм и массой 10–12 г.



**Рис. 35.** Температурно-временной режим получения стекол системы Ga – Ge – S. 1 – плавление шихты 2 – гомогенизация расплава; 3 – стабилизация расплава; 4 – закалка; 5 – отжиг; 6 – остывание стекла.

Химический макросостав стекол определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Основные этапы методики измерений, включающие приготовление стандартных растворов и построение градуировочных функций схожи с описанными в работе [162] для стекол системы Ge – Se. Образцы сравнения готовили совместным растворением навесок галлия, германия и серы общей массой навески ~ 1 г в смеси азотной (69 масс. %) и фтористоводородной (40 масс. %) кислот (объемное соотношение 3:1) в герметичных фторопластовых реакторах объемом 50 мл. Взвешивание проводили на весах с расширенной неопределенностью 0.5 мг. Растворы кислот отмеряли пипетками с регулируемым объемом дозирования. Реактор помещали в микроволновую печь MDS-6 и выдерживали при температуре 150 °C в течение 2 ч для полного растворения компонентов. Полученные растворы переливали в мерные колбы из PFA и объем доводили деионизованной водой до 50 мл.

Для анализа использовали стекла системы Ga – Ge – S в виде диска толщиной до 1 мм и массой ~ 0.1–0.5 г, вырезанного из центральной части образца. Первичные растворы проб готовили растворением стекол в смеси

азотной И фтористоводородной кислот ПО описанной выше методике. Непосредственно перед анализом готовили рабочие калибровочные растворы и рабочие растворы проб разбавлением соответствующих первичных растворов деионизованной водой до суммарной концентрации компонентов 70-100 мкг/мл. Анализ проводили на АЭС ИСП спектрометре-полихроматоре iCAP 6300Duo Scientific. США), обеспечивающем измерение (Thermo одновременное интенсивности до 250-ти спектральных линий на CID-детекторе. Из базы данных спектрометра iTEVA выбирали аналитические линии определяемых элементов, своболные статистически значимых спектральных наложений ОТ И обеспечивающие наилучшую прецизионность измерений. Разбавление растворов и настройки спектрометра подбирали таким образом, чтобы достигалось значение стандартного отклонения измеряемого сигнала и минимальное максимальная линейность калибровочных функций. Рабочие градуировочные растворы и рабочие растворы анализируемых проб последовательно распыляли в плазме и регистрировали интенсивности спектральных линий галлия, германия и серы. Для улучшения точности результатов градуировочные функции строили в интенсивностей виде зависимости относительных ОТ относительных концентраций соответствующих элементов

$$\frac{I_{\text{Ga}}}{I_{\text{Ge}}} = f_1\left(\frac{c_{\text{Ga}}}{c_{\text{Ge}}}\right); \ \frac{I_{\text{S}}}{I_{\text{Ge}}} = f_2\left(\frac{c_{\text{S}}}{c_{\text{Ge}}}\right), \tag{11}$$

где *I* и *с* – значения интенсивностей линий и концентраций Ga, Ge и S в калибровочных растворах.

С использованием обратных градуировочных функций вычисляли относительные концентрации  $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}} (= A)$ ,  $c_{\text{S}}/c_{\text{Ge}} (= B)$  в рабочих растворах проб. Мольные доли (*x*) галлия, германия и серы в анализируемых стеклах рассчитывали по уравнениям

$$x_{Ga} = \frac{A}{A+B+1}, x_S = \frac{B}{A+B+1}, x_{Ge} = 1 - x_{Ga} - x_S.$$
 (12)

Суммарную стандартную неопределенность мольных долей матричных элементов стекол вычисляли с использованием закона трансформирования неопределенностей

$$u(X) = \sqrt{\sum_{i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_{i}} \cdot u(x_{i})\right)^{2}},$$
(13)

где  $u(x_i)$  – стандартная неопределенность входной величины, в данном случае  $u(c_{N/Ge})$ , где N – Ga или S. Расширенную неопределенность U результатов анализа суммарной стандартной рассчитывали умножением неопределенности на коэффициент охвата k = 2. Рассчитанные значения расширенной неопределенности результатов определения Ga, Ge и S находились в интервале 0.02–0.1 ат. % в зависимости от конкретного состава анализируемой пробы.

В работе было получено 20 образцов стекол различного химического состава. Для исследования влияния условий закалки на свойства стекол и проверки воспроизводимости результатов отдельных измерений всего было синтезировано более 50 образцов. Элементный анализ проведен для 23 образцов. Для проверки однородности распределения компонентов по длине образца при используемых условиях гомогенизации стеклообразующего расплава было получено стекло Ga<sub>5</sub>Ge<sub>35</sub>S<sub>60</sub> в форме стержня длиной 100 мм. Из стержня были вырезаны диски толщиной 1 мм непосредственно у дна (G5-S60(д)), из середины (G5-S60(с)) и из верхней части в области, примыкающей к воронке, образующейся за счет усадки во время отверждения расплава (G5-S60(в)).

Макросоставы полученных образцов приведены в табл. 7. Образцы условно обозначали Gx-Sy, где x и y – атомные проценты галлия и серы соответственно. Отклонения средних значений составов стекол от заданных составляли 0.1–0.6 ат. % по сере, 0.1–1.1 ат. % по германию и 0.02–0.5 ат. % по галлию. Отклонения могут быть обусловлены частичным улетучиванием серы при сплавлении шихты в пламени горелки для обезгаживания перед отпайкой ампул от вакуумного поста. Более существенные отклонения состава стекол с высоким содержанием галлия

могут быть связаны со сложностью гомогенизации расплава в виду образования тугоплавкого сульфида галлия(III) в качестве промежуточного продукта.

	Заданный		Найденный состав, ат. %			
Образец	состав, ат. %					
	Ga	Ge	S	Ga	Ge	S
G0-S58	0	42	58	_	$42.1\pm0.1$	$57.9\pm0.1$
G1-S58	1	41	58	$0.99\pm0.02$	$41.1\pm0.1$	$57.9\pm0.1$
G3-S58	3	39	58	$2.97\pm0.03$	$39.3\pm0.1$	$57.7\pm0.1$
G5-S58	5	37	58	$5.0\pm0.1$	$37.0 \pm 0.1$	$58.1 \pm 0.1$
G8-S58	8	34	58	$8.0\pm0.1$	$33.9\pm0.1$	$58.2\pm0.1$
G0-S59	0	41	59	_	$41.1\pm0.1$	$58.9\pm0.1$
G1-S59	1	40	59	$0.99\pm0.02$	$40.1\pm0.1$	$58.9\pm0.1$
G3-S59	3	38	59	$3.01\pm0.02$	$37.7\pm0.1$	$59.3\pm0.1$
G5-S59	5	36	59	$5.03\pm0.02$	$36.3\pm0.1$	$58.7\pm0.1$
G8-S59	8	33	59	$7.9\pm 0.1$	$32.9\pm0.1$	$59.2\pm0.1$
G0-S60	0	40	60	—	$40.1\pm0.1$	$59.9\pm0.1$
G1-S60	1	39	60	$0.98\pm0.02$	$39.1 \pm 0.1$	$59.9\pm0.1$
G3-S60	3	37	60	$2.98\pm0.03$	$37.0\pm 0.1$	$60.0\pm0.1$
G5-S60	5	35	60	$5.1\pm0.1$	$35.4 \pm 0.1$	$59.5\pm0.1$
G7-S60	7	33	60	$7.0\pm0.1$	$32.7\pm0.1$	$60.3\pm0.1$
G8-S60	8	32	60	$8.1\pm0.1$	$32.2\pm0.1$	$59.6\pm0.1$
G9-S60	9	31	60	$9.0\pm0.1$	$30.4\pm0.1$	$60.6\pm0.1$
G10-S60	10	30	60	$10.1\pm0.1$	$29.6\pm0.1$	$60.3\pm0.1$
G12-S60	12	28	60	$12.3\pm0.1$	$27.4\pm0.1$	$60.3\pm0.1$
G15-S60	15	25	60	$15.5\pm0.1$	$23.9\pm0.1$	$60.6\pm0.1$
G5-S60(ч)	5	35	60	$4.7\pm0.1$	$35.8\pm0.1$	$59.5\pm0.1$
G5-S60(в)	5	35	60	$5.15 \pm 0.03$	$34.9 \pm 0.1$	$59.9 \pm 0.1$
G5-S60(c)	5	35	60	$5.10\pm0.03$	$35.1\pm0.1$	$59.9\pm0.1$
G5-S60(д)	5	35	60	$5.08\pm0.03$	$35.0\pm0.1$	$59.9\pm0.1$

Табл. 7. Составы стекол системы Ga – Ge – S.

Образец G5-S60(ч) был получен с применением дистилляционной загрузки шихты Ge<sub>36.8</sub>S<sub>63.2</sub> в реактор с галлием. Закалку расплава проводили от 850 °C в воду. Этот образец был необходим для исследования фазообразования при отжиге стекол методом оптической микроскопии. Дополнительная дистилляционная очистка шихты проводилась с целью минимизации содержания гетерогенных включений, которые могли оказывать мешающее влияние на анализ образца.

Отклонения в содержании элементов между донной (G5-S60(д)) и центральной (G5-S60(с)) частями стекла Ga<sub>5</sub>Ge<sub>35</sub>S<sub>60</sub> находились в пределах погрешности измерений. Для исследования свойств стекол использовали материал из этих частей образцов.

**Табл. 8.** Результаты определения примесей в образце  $Ga_7Ge_{33}S_{60}$  методом АЭС ИСП. U = 20%, P = 95%.

Примесь	Содержание,	Примесь	Содержание,
	масс. %		масс. %
Ag	$< 7 \times 10^{-6}$	Мо	$< 1 \times 10^{-5}$
Al	$< 2 \times 10^{-5}$	Na	$< 1 \times 10^{-5}$
As	$< 1 \times 10^{-4}$	Nb	$< 2 \times 10^{-5}$
Au	$< 5 \times 10^{-5}$	Ni	$< 2 \times 10^{-5}$
Ba	$< 4 \times 10^{-6}$	Р	$< 1 \times 10^{-4}$
Be	$< 3 \times 10^{-6}$	Pb	$< 3 \times 10^{-5}$
Bi	$< 2 \times 10^{-4}$	Re	$< 3 \times 10^{-5}$
Ca	$< 1 \times 10^{-5}$	Sb	$< 2 \times 10^{-4}$
Cd	$< 2 \times 10^{-6}$	Se	$< 1 \times 10^{-4}$
Со	$< 1 \times 10^{-5}$	Sn	$< 4 \times 10^{-5}$
Cr	$< 5 \times 10^{-6}$	Sr	$< 2 \times 10^{-6}$
Cu	$< 1 \times 10^{-5}$	Та	$< 4 \times 10^{-5}$
Fe	$< 7 \times 10^{-6}$	Te	$< 1 \times 10^{-4}$
Hf	$< 1 \times 10^{-4}$	Ti	$< 8 \times 10^{-6}$
K	$< 3 \times 10^{-5}$	V	$< 2 \times 10^{-5}$
Li	$< 3 \times 10^{-6}$	W	$< 2 \times 10^{-5}$
Mg	$< 5 \times 10^{-6}$	Zn	$< 4 \times 10^{-6}$
Mn	$< 6 \times 10^{-6}$	Zr	$< 2 \times 10^{-5}$

В табл. 8 приведены результаты примесного анализа стекла  $Ga_7Ge_{33}S_{60}$  методом АЭС ИСП. Результаты измерений образцов различного химического состава не отличались в пределах погрешности анализа, поэтому в таблице приведены данные для одного образца. Содержание 36 примесных элементов не превышало  $(0.03-2)\times10^{-4}$  масс. %. Это позволяет исключить влияние примесей металлов на исследуемые свойства стекол в форме объемных образцов.

# 2.1.2. Характеристические температуры и параметры кристаллизационной устойчивости

Полученные образцы стекол исследовали методом дифференциальносканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Измерения проводили в алюминиевых тиглях в потоке особо чистого аргона в температурном интервале 100–550 °C при скорости нагревания 10 град/мин. Масса образцов для анализа составляла ~ 30 мг. Предварительная калибровка прибора с использованием стандартов обеспечивала точность измерения температуры  $\pm 0.5$  °C. Погрешность определения температуры стеклования ( $T_g$ ), начала кристаллизации ( $T_x$ ) и начала плавления ( $T_m$ ), обусловленная методикой их нахождения, составляла  $\pm 2$  °C; температуры максимума кристаллизации ( $T_p$ ) –  $\pm 1$  °C.



**Рис. 36.** ДСК кривые нагревания стекол Ga<sub>1</sub>Ge<sub>y-1</sub>S<sub>100-y</sub> (a) и Ga<sub>8</sub>Ge<sub>y-8</sub>S<sub>100-y</sub> (б); 1: y = 42; 2: y = 41; 3: y = 40.

На рис. 36 приведены ДСК кривые нагревания некоторых образцов. На кривых проявляются типичные для стекол интервалы стеклования, пики

кристаллизации и плавления кристаллов. Для большинства образцов проявляются два четко разделенных пика кристаллизации. С увеличением содержания серы температурный интервал между пиками уменьшается и наблюдается их уширение. При возрастании содержания галлия в области первого пика проявляется дополнительный интервал кристаллизации. Указанные особенности свидетельствуют об образовании нескольких кристаллических фаз. В качестве температур максимума кристаллизации формально использовали положения экстремумов, определенные программным обеспечением калориметра.

**Табл. 9.** Значения характеристических температур для стекол системы Ga – Ge – S.

Образец	$T_{g,}$	$T_{x,}$	$\Delta T$ ,	$T_{p1}$	$T_{p2}$	$T_{p3}$	$T_{m'}$	$K_{\rho l}$
	±2 °C	±2 °C	±2 °C	±1 °C	±1°C	±1°C	±2 °C	±0.15
G0-S58	351	441	90	451	_	492	_	_
G1-S58	334	427	93	455	439	475	530	0.94
G3-S58	321	416	95	425	431	475	532	0.79
G5-S58	314	424	110	446	455	478	527	1.07
G8-S58	309	405	96	443	463	475	529	0.77
G0-S59	353	448	95	470	_	496	_	
G1-S59	340	456	96	470	_	491	530	1.30
G3-S59	329	452	123	491	—	_	531	1.56
G5-S59	318	431	113	457	—	479	535	1.09
G8-S59	317	419	102	493			529	0.93
G0-S60	369	520	151	541	—	541	>550	—
G1-S60	344	493	149	508	518	529	>550	—
G3-S60	331	472	141	495	513	526	534	2.27
G5-S60	322	463	141	488	501	514	525	2.27
G7-S60	322	462	136	511	_	_	525	2.16
G8-S60	322	448	126	462	468	480	526	1.62
G9-S60	326	440	114	463	_	496	534	1.21
G10-S60	327	434	107	446	_	517	534	1.04
G12-S60	329	405	76	416	_	509	532	0.60
G15-S60	331	393	62	395	—	509	527	0.46



Рис. 37. Зависимость  $T_g$  (а) и  $\Delta T$  (б) стекол  $Ga_x Ge_{y-x} S_{100-y}$  от содержания галлия. 1: y = 42; 2: y = 41; 3: y = 40; (4) – данные работы для стекла  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  [19].

Численные значения характеристических температур стекол приведены в табл. 9. Температуры стеклования уменьшаются с увеличением содержания галлия от 0 до 8 ат. % и уменьшением содержания серы (рис. 37а). Закономерности изменения  $T_{\rm g}$  для стекол системы  ${\rm Ga}_{\rm x}{\rm Ge}_{40-{\rm x}}{\rm S}_{60}$  согласуются с результатами работы [19] за исключением образца состава Ga<sub>6</sub>Ge<sub>34</sub>S<sub>60</sub>. В качестве кристаллизационной устойчивости использовали общепринятые критериев и K<sub>al</sub> (уравнения (1) и (2)). Из практики получения параметры:  $\Delta T$ халькогенидных стекол известно, что при значениях критерия  $\Delta T > 120$  °C образцы пригодны для вытяжки волоконных световодов [163]. Среди полученных стекол этому условию отвечают образцы  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (x = 0-8) и  $Ga_3Ge_{38}S_{59}$ . Зависимость критерия  $\Delta T$  от состава стекла представлена на **рис. 376**. В системах  $Ga_x Ge_{42-x} S_{58}$  и  $Ga_x Ge_{41-x} S_{59}$  значение  $\Delta T$  проходит через максимум при содержании галлия 5 и 3 ат. % соответственно. Это может быть обусловлено тем, что в структуре таких стекол достаточно высокая доля фрагментов типа С, соответствующих мотиву моносульфида германия. Небольшие добавки галлия сначала улучшают стеклообразующую способность за счет затруднения
формирования фазы GeS. Затем кристаллизационная устойчивость начинает определяться присутствием галлийсодержащих фрагментов. В системе  $Ga_xGe_{40}$  <sub>x</sub>S<sub>60</sub> критерий  $\Delta T$  монотонно уменьшается с увеличением содержания галлия.



**Рис. 38.** ДСК кривые нагревания (а) и зависимость  $T_g$  и  $\Delta T$  от содержания галлия (б) стекол состава Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub>.

Из полученных результатов следует, что стекла с содержанием серы 60 ат. % обладают наибольшей кристаллизационной устойчивостью среди исследованных образцов. Поэтому в дальнейшем физико-химические свойства и фазообразование при кристаллизации были исследованы преимущественно для таких стекол. Для системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> дополнительно были получены образцы с содержанием галлия 7, 9, 10, 12 и 15 ат. %. ДСК кривые нагревания и зависимости температуры  $T_g$  и параметра  $\Delta T$  стекол системы  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  с расширенным содержанием галлия приведены на рис. 38. При изменении содержания галлия от 0 до 8 ат. % T<sub>g</sub> образцов уменьшается от 369 °C до 322 °C (рис. 38б). Это согласуется с общей тенденцией снижения *T<sub>g</sub>* при увеличении содержания галлия, отмеченной в литературном обзоре (п. 1.4.1). Далее T<sub>g</sub> возрастает до 331 °C. Как будет показано в п. 3.3, это может быть обусловлено частичной кристаллизацией приводящей к изменению химического состава стеклообразной образцов,

матрицы. По мере увеличения содержания галлия происходят существенные изменения хода кривой кристаллизации образцов, проявляющиеся сначала в уширении экзотермического пика, а затем в его разделении на несколько интервалов кристаллизации. В образце состава  $Ga_8Ge_{32}S_{60}$  достаточно отчетливо разрешены три экзотермических пика, начала которых обозначены на **рис. 38a** как  $T_{x1}$ ,  $T_{x2}$  и  $T_{x3}$ . Эти пики соответствуют кристаллизации различных фаз. Далее будет показано, что эти фазы изоструктурны полиморфным модификациям сульфида германия(II), сульфида германия(IV) и сульфида галлия(III).

Из приведенных на **рис. 386** результатов следует, что с увеличением содержания галлия параметр  $\Delta T$  уменьшается и принимает значения ниже 120 °C для стекол с x > 8 ат. %. Согласно литературным данным [26], базовые стекла, из которых получают халькогенидную оптическую стеклокерамику традиционным методом низкотемпературного отжига, имеют значения параметра 80 °C  $< \Delta T < 120$  °C. В системе Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> этому критерию формально соответствуют стекла с  $9 \le x \le 12$ . Стекло с 8 ат. % галлия отвечает условной границе между составами, пригодными для вытяжки волокна ( $x \le 8$ ) и для изготовления оптической стеклокерамики.

#### 2.1.3. Адгезия к кварцевому стеклу

При получении халькогенидных стекол одним из механизмов загрязнения стеклообразующего расплава является поступление примесей из материала аппаратуры [84]. Основным конструкционным материалом, используемым для изготовления реакторов при синтезе халькогенидных стекол, является кварцевое стекло. Различие коэффициентов термического расширения халькогенидных и кварцевого стекол в сочетании с высокой адгезией могут приводить к разрушению массивных образцов на стадиях закалки стеклообразующего расплава и отделения от стенок реактора. Отрыв частиц кварцевого стекла на промежуточных этапах получения халькогенидных стекол приводит К загрязнению поверхности отвержденного расплава гетерогенными включениями диоксида кремния [164, 165]. При последующем плавлении эти включения могут

попадать в объем стеклообразующего расплава. Частицы диоксида кремния являются одним из основных источников оптических потерь в волоконных световодах на основе халькогенидных стекол [48]. Вероятность разрушения образца и загрязняющий эффект кварцевой аппаратуры будут возрастать для халькогенидных стекол с наибольшей адгезией к стенкам реактора. Информация о величине адгезии является особо значимой в случае, когда имеется несколько составов с близкими оптическими свойствами и следует выбрать один или ограниченную серию из них. Адгезионные эффекты играют важную роль при изготовлении полых трубок из халькогенидных стекол методом вращения расплава. Такие образцы используются для формирования заготовок типа «штабик в трубке», для вытяжки волоконных световодов с отражающей оболочкой из стекол, склонных к кристаллизации, и микроструктурированных волокон [166, 167].



**Рис. 39.** Схема сборки для измерения адгезионной прочности границы твердых фаз в системе «стекло Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> – кварцевое стекло». 1 – металлические патроны; 2 – стержни из кварцевого стекла; 3 – образец халькогенидного стекла.

Адгезионную прочность стекол состава  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  с содержанием галлия 0–8 ат. % измеряли методом нормального отрыва [168, 169]. Образцы в виде пластинок толщиной 1 мм помещали между торцами двух кварцевых стержней, закрепленных в специальных патронах. Морфологию поверхности стержней исследовали методом атомно-силовой микроскопии. В работе использовали

образцы со средней шероховатостью  $R_a = 0.15-0.20$  мкм. Для определения адгезионной прочности границы твердых фаз при различных температурах отрыва сборку нагревали в горизонтальной резистивной печи до 600 °C, выдерживали при этой температуре 15 минут и охлаждали до заданной температуры испытания. Затем сборку переносили в печь, предварительно разогретую до заданной температуры, и подвергали испытанию на разрыв с помощью горизонтальной динамометрической машины при скорости нагрузки 30 мм/мин. Стыковое адгезионное соединение схематично изображено на **рис. 39**. Величину адгезионной прочности  $\sigma$  (кПа) рассчитывали по уравнению:

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{14},$$

где F – усилие, при котором произошел разрыв (H); S – площадь адгезионного контакта (м<sup>2</sup>), которую определяли по изображению поверхности субстрата после испытания на разрыв. Измерения проводили в интервале температур отрыва 220–380 °C.

Для определения зависимости адгезии стекол  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  к кварцевому стеклу от температуры формирования контакта сборку нагревали в течение 10 минут до заданной температуры, выдерживали 15 минут, охлаждали до  $T_g$  исследуемого образца и подвергали испытанию на разрыв. Измерения проводили в диапазоне температур формирования контакта 570–630 °C.

На рис. 40 приведены зависимости адгезионной прочности границы твердых фаз «стекло  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  – кварцевое стекло» от температуры отрыва. Адгезионная прочность экспоненциально возрастает при увеличении температуры разрушения адгезионного контакта, проходит через максимум в области близкой к температуре стеклования, далее снижается. Такая зависимость обусловлена сменой механизма отрыва с адгезионного при  $T < T_g$  на когезионный в области высоких температур. Характер приведенных зависимостей согласуется с результатами, полученными ранее для стекол на основе халькогенидов мышьяка и селенидов германия [168, 169].



Рис. 40. Зависимость адгезионной прочности от температуры отрыва в системе «стекло  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  – кварцевое стекло». (1) x = 0; (2) x = 1; (3) x = 3; (4) x = 5; (5) x = 8.

Увеличение температуры формирования контакта приводит к повышению адгезионной прочности границы твердых фаз в системах «стекло Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> -**41**). Это обусловлено улучшением смачивания кварцевое (рис. стекло» поверхности субстрата адгезивом, уменьшением вязкости халькогенидного расплава и химическим взаимодействием халькогенидного стекла с поверхностью кварцевой пластины. В области температур выше 580 °С адгезия образца Ge<sub>40</sub>S<sub>60</sub> к кварцевому стеклу существенно выше, чем для образцов с добавкой галлия. Меньшая адгезия стекла Ge<sub>40</sub>S<sub>60</sub> в области температур формирования контакта ниже 580 °С может быть обусловлена присутствием кристаллической фазы. Температура начала плавления на ДСК кривой нагревания стекла Ge<sub>40</sub>S<sub>60</sub> лежит выше 550 °С (верхняя температура измерений в алюминиевом тигле). Поэтому при температурах < 580 °C высока вероятность неполного расплавления кристаллических включений, образующихся при нагревании образца.



**Рис. 41.** Зависимость адгезионной прочности от температуры формирования контакта в системе «стекло  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  – кварцевое стекло». 1: x = 0; 2: x = 1; 3: x = 3; 4: x = 5; 5: x = 8.

На рис. 42 (кривая 1) представлена зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз в системе «стекло Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> – кварцевое стекло» в зависимости от содержания галлия при температуре отрыва равной T<sub>g</sub> и температуре формирования адгезионного контакта 600 °C. Добавление 1 ат. % галлия приводит к существенному уменьшению адгезии халькогенидного стекла к кварцевому. Дальнейшее увеличение содержания галлия ведет к менее резкому снижению прочности адгезионного контакта (на 13 % между образцами  $Ga_1Ge_{39}S_{60}$  $Ga_8Ge_{32}S_{60}$ ). Возможной причиной И такого поведения концентрационной зависимости адгезионной прочности является частичная кристаллизация стекол при нагревании до температуры формирования контакта и последующем охлаждении до температуры отрыва. Включения кристаллической роли концентраторов напряжений при фазы выступают в приложении механической нагрузки к адгезионному соединению. Поэтому снижение кристаллизационной устойчивости образца может способствовать уменьшению адгезионной прочности контакта. Для наглядности на рис. 42 (кривая 2)  $\Delta T$ параметра состава Вероятность приведена зависимость OT стекла.

кристаллизации при нагревании для стекол с меньшим значением Δ*T* возрастает. С увеличением содержания галлия этот параметр уменьшается.



**Рис. 42.** Зависимость адгезионной прочности (1) и параметра  $\Delta T$  (2) от содержания галлия в стеклах Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub>.

Эффективным способом отделения халькогенидного стекла от стенок реактора, позволяющим избежать его разрушение, является точечная обдувка потоком воздуха для создания локальной области отделения, которая далее распространяется вдоль всего образца. На основании полученных результатов можно рекомендовать следующую последовательность отделения стекол Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40</sub>-<sub>x</sub>S<sub>60</sub> от стенок кварцевого реактора: закалка в воду для быстрого охлаждения до температуры T<sub>g</sub> + (30-40 °C); выдерживание в предварительно разогретой печи при указанной температуре; обдувание потоком воздуха до полного отделения; отжиг при температуре T<sub>g</sub>; охлаждение до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Такой режим закалки подходит для изготовления оптической образования стеклокерамики. Для снижения вероятности зародышей кристаллической фазы при температурах в области T<sub>g</sub>, в которой скорость зародышеобразования для стекол максимальна [170], возможным вариантом является закалка в воду и выдерживание вплоть до полного отделения образца,

которое фиксируется по появлению характерной зеркальной поверхности. Этот режим закалки является рекомендуемым для получения образцов с целью вытяжки волоконных световодов. Однако при таком варианте закалки возрастает вероятность разрушения образца за счет механических напряжений, возникающих при термоударе.

#### 2.1.4. Прозрачность и примесное поглощение в среднем ИК диапазоне

Прозрачность образцов исследовали методом ИК-Фурье спектрометрии. Измерения проводили на спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в диапазоне длин волн 2–20 мкм. Для измерений использовали образцы в форме дисков толщиной 2±0.2 мм с плоскопараллельными полированными гранями. Уточнение положения собственных полос поглощения стекол в диапазоне 11–16 мкм проводили на образцах толщиной  $0.3\pm0.05$  мм. На **рис. 43** приведены спектры пропускания стекол состава  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (x = 0-15) и образца  $Ga_8Ge_{34}S_{58}$ . Прозрачность образцов с содержанием галлия 1–8 ат. % в спектральном диапазоне 4.5–7.5 мкм составляет около 76 %. Теоретически прозрачность плоскопараллельной пластины из непоглощающего материала при нормальном падении излучения может быть оценена по уравнению

$$T = (1 - R)^{2} = \left(1 - \left(\frac{n - 1}{n + 1}\right)^{2}\right)^{2},$$
(15)

где n – показатель преломления материала [171]. Исходя из литературных данных, приведенных в главе 1, с учетом дисперсии, величину n для стекол системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> можно принять равной 2.1. Этому значению n соответствует теоретическая оценка прозрачности на уровне 76 %. Следовательно, при толщине 2 мм образцы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> с x = 1-8 ат. % характеризуются высокой оптической однородностью.



Рис. 43. Прозрачность образцов  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  в диапазоне 2–18 мкм: (1) x = 0; (2) x = 1; (3) x = 3; (4) x = 5; (5) x = 8; (6) стекло  $Ga_8Ge_{34}S_{58}$ ; (7) x = 10; (8) x = 12; (9) x = 15. Толщина образцов 2±0.2 мм.

При увеличении содержания галлия от 8 до 15 ат. % прозрачность образцов обусловлено существенно снижается, что рассеянием излучения на кристаллических включениях. Этой же причиной обусловлено меньшее пропускание образца  $Ge_{40}S_{60}$ , что подтверждается изображениями стекол, полученными с помощью инфракрасной камеры в спектральной области до 1 мкм (рис. 44). Образец с 10 ат. % галлия обладают заметной мутностью. Образцы с x =12 и 15 полностью непрозрачны из-за высокой степени кристаллизации.

Прозрачность на уровне 60 %, условно принятая за нижнюю границу пригодности стекол для изготовления ИК линз с просветляющим покрытием [172], достигается в спектральном диапазоне 2–11 мкм. Длинноволновая граница пропускания, обычно определяемая при уровне поглощения 1 см<sup>-1</sup>, составила 11.8 мкм. В области 14–18 мкм появляется второе окно прозрачности, уровень которого возрастает с уменьшением содержания галлия. В спектрах проявляются полосы поглощения от примеси водорода в форме OH-, SH- и GeH-групп. Согласно литературным данным, широкая полоса в области от 8 до 10 мкм может включать собственное поглощение сетки стекла колебаниями тетраэдров GeS<sub>4/2</sub>, атомов серы вдоль связей –S–S– и примесные полосы от оксидов кремния и германия [49, 173, 174].



**Рис. 44.** Изображения полученных стекол в ближнем ИК диапазоне. Цифра после Ga соответствует содержанию галлия в ат. %.



Рис. 45. Спектры пропускания образцов состава  $Ga_{15}Ge_{25}S_{60}$  толщиной 1.5 мм, закаленных при различных условиях: 1 – в воду от 920 °C; 2 – в воду от 750 °C; 3 – на воздухе от 850 °C; 4 – на воздухе от 750 °C.

На рис. 45 приведены спектры пропускания стекол состава Ga<sub>15</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>60</sub>, закаленных при различных условиях. Уменьшение верхней температуры или скорости закалки (в воду, на воздухе) приводит к снижению прозрачности стекол

в ближнем ИК диапазоне. Это обусловлено возрастанием оптических потерь на рассеяние за счет частичной кристаллизации образцов.



Рис. 46. Нормированные спектры поглощения стекол  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  в области 7–18 мкм: (1) x = 0; (2) x = 1; (3) x = 3; (4) x = 5; (5) x = 8; (6) стекло  $Ga_8Ge_{34}S_{58}$ ; (7) стекло  $Ga_8Sb_{32}S_{60}$ . Толщина образцов 2±0.2 мм (а) и 0.3±0.05 мм (б).

На **рис.** 46 приведены спектры поглощения стекол  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  в области их длинноволновой границы пропускания. Замена атомов германия галлием и уменьшение атомной доли серы приводят к увеличению прозрачности стекол в диапазоне 7.5–10 мкм. Заметнее эффект влияния галлия проявляется при полной замене германия сурьмой в стекле Ga<sub>8</sub>Sb<sub>32</sub>S<sub>60</sub>, которое синтезировали при температуре 850 °C с закалкой расплава в ледяную воду. (рис. 46а (кривая 7)). Ранее это было продемонстрировано в работе [131] при сравнении оптических свойств стекол Ge - Sb - S и Ga - Sb - S. Дополнительным эффектом, повышающим прозрачность стекол в области 7-15 мкм, является связывание Это кислорода атомами галлия. заметно снижает интенсивность полос поглощения Ge-O с максимумами при 7.8 и 12.5 мкм. Образующиеся оксиды галлия поглощают в области 15-20 мкм [175]. Такой эффект был установлен ранее в системе Ga - Ge - Te - I [176]. Увеличение интенсивности полосы поглощения в области 8–10 мкм при содержании галлия более 8 ат. % (рис. 43) может быть обусловлено поступлением примеси оксидов кремния (максимум поглощения на 9.1 мкм) за счет взаимодействия галлия со стенками кварцевого реактора и некоторым отклонением составов в сторону большего содержания серы (табл. 9).

### 2.1.5. Коротковолновый край прозрачности

Коротковолновый край прозрачности стекол измеряли на спектрометре UV-3600 (Shimadzu, Япония) в диапазоне 0.6–2 мкм. Для измерений использовали образцы в форме дисков толщиной  $2.2\pm0.2$  мм с плоскопараллельными полированными гранями. Положение коротковолновой границы пропускания и оптическую ширину запрещенной зоны определяли по общепринятой для халькогенидных стекол методике в координатах  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  [122], где  $\alpha$  – коэффициент поглощения, см<sup>-1</sup>; h – постоянная Планка, эВ·с; v – частота излучения, с<sup>-1</sup>.

Спектры поглощения стекол в координатах  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  приведены на **рис. 47**. Энергии прямых оптических переходов  $E_g$  и соответствующие им длины волн коротковолновой границы пропускания  $\lambda_{cut-off}$  стекол приведены в **табл. 10**. Установлено, что при увеличении содержания серы в образцах энергия запрещенной зоны монотонно возрастает, а коротковолновая граница прозрачности сдвигается в видимую область. Этот эффект характерен для стекол на основе сульфидов германия с содержанием серы < 67 ат. % [124].

Закономерность влияния галлия на энергию запрещенной зоны на основании полученных результатов однозначно не прослеживается, что отмечается в литературе. Расчет коротковолнового края прозрачности и ширины запрещенной зоны для образцов с содержанием галлия 10–15 ат. % не проводился ввиду заметного рассеяния на кристаллических включениях.



Рис. 47. Спектры поглощения стекол  $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$  в области коротковолнового края пропускания в координатах  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$ . а – стекла с 1 ат. % Ga; б – стекла с 3 ат. % Ga; в – стекла с 5 ат. % Ga; г – стекла с 8 ат. % Ga.

**Табл. 10.** Значения ширины запрещенной зоны прямых оптических переходов и положения коротковолнового края пропускания стекол системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>y-x</sub>S<sub>100-y</sub>.

Стекло	$E_{\rm g}, (\pm 0.005 \ { m sB})$	$\lambda_{\text{cut-off}}, (\pm 2 \text{ hm})$
G1-S58	1.476	840
G3-S58	1.466	845
G5-S58	1.467	845
G8-S58	1.497	828
G1-S59	1.576	787
G3-S59	1.580	785
G5-S59	1.587	781
G8-S59	1.609	771
G1-S60	1.656	749
G3-S60	1.662	746
G5-S60	1.620	765
G8-S60	1.658	748

Из полученных результатов исследования физико-химических и оптических свойств стекол системы  $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$  следует, что для волоконно-оптических применений наиболее подходящими являются составы  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (x = 0-8 ат. %) и  $Ga_3Ge_{38}S_{59}$ . В качестве основных критериев использовали кристаллизационную устойчивость и оптическую прозрачность. Стекла составов  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (x = 9-15 ат. %) могут быть перспективны для изготовления прозрачной стеклокерамики. Для более детального изучения влияния состава стекол и условий их получения на целевые свойства была поставлена задача исследования фазообразования при закалке стеклообразующего расплава и термической обработке стекол в системе  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (x = 0-15 ат. %).

### 2.2. Фазообразование в стеклообразующей системе Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub>

# 2.2.1. Природа фаз, образующихся при кристаллизации расплавов системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub>

Распределение кристаллических включений по размеру в образцах стекол после закалки стеклообразующего расплава определяли методом оптической микроскопии (OM) на микроскопе Axio Imager.M2m с монохромной фотокамерой, чувствительной в видимом и ближнем ИК диапазонах. Нижний предел детектирования частиц по размеру составлял 0.8–1 мкм. Минимально обнаруживаемая концентрация включений была на уровне 10<sup>2</sup> шт./см<sup>3</sup>. Образцы для измерений имели форму параллелепипеда с полированными гранями. Методика определения размеров и концентраций частиц описана в работе [48].

В образцах с содержанием галлия от 0 до 3 ат. %, полученных при закалке расплава от 750 °C на воздухе, методом ОМ регистрируются кристаллические включения, облик которых соответствует дисульфиду германия [143] (рис. 48). В образцах с 5 и 8 ат. % Ga обнаружены единичные кристаллы. В образце с содержанием галлия 9 ат. % формируются кристаллы другого облика. Исходя из литературных данных был сделан вывод, что это так называемые скелетные кристаллы [177, 178]. Они формируются в условиях сильного пресыщения (закалка расплава), когда атомы быстрее присоединяются к вершинам и ребрам кристаллов, чем к центрам их граней. Наблюдаемые кристаллы, по-видимому, представляют собой октаэдры, преимущественно выросшие в направлении шести Далее будет показано, что эти кристаллы являются твердыми вершин. растворами, изоструктурными сесквисульфиду галлия с кубической сингонией элементарной ячейки. Расчет объемной доли этих кристаллов затруднен из-за сложной формы. Оценка по эквивалентным по площади сферам дает величину около 570 ррт(об.). Объемная доля кристаллов в образце с 10 ат. % галлия находится на уровне 0.8 об. %. В образцах с 12 и 15 ат. % галлия оценочно доля кристаллов составляет десятки об. %. Диапазон диаметров кристаллов  $d_{\kappa p}$ , средние значения  $\bar{d}_{\rm kp}$ , численное содержание N и объемная доля  $C_{\nu}$  приведены в табл. 11.



**Рис. 48.** Объемная доля кристаллических включений в образцах состава Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub>, полученных закалкой расплава от 750 °C на воздухе.

Образец	$d_{ m kp}$ , мкм	$ar{d}_{ ext{ iny kp}}$ , мкм	<i>N</i> , см <sup>-3</sup>	<i>С</i> <sub>ν</sub> , ppm(об.)
$Ge_{40}S_{60}$	8-110	46	$4.9 \times 10^{3}$	$386\pm58$
$Ga_1Ge_{39}S_{60}$	7–115	36	$5.7 \times 10^{3}$	$305\pm46$
$Ga_3Ge_{37}S_{60}$	7–57	26	$4.3 \times 10^{3}$	$63 \pm 9$
$Ga_5Ge_{35}S_{60}$	_	_	$< 10^{2}$	< 1
$Ga_8Ge_{32}S_{60}$	_	_	$< 10^{2}$	< 1
$Ga_9Ge_{31}S_{60}$	2–5	3	$6 \times 10^7$	$570\pm86$
$Ga_{10}Ge_{30}S_{60}$	3–10	5	$1.8 \times 10^{8}$	$8000\pm1200$

**Табл. 11.** Параметры кристаллических включений в образцах, полученных закалкой расплава от 750 °С на воздухе.

В системе Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> обнаружена важнейшая для практики особенность. Кристаллизационные устойчивости стеклообразующих расплавов и стекол имеют противоположно направленные зависимости от состава для образцов с x = 0-8 ат. %. С одной стороны, с увеличением содержания галлия уменьшается параметр  $\Delta T$ (**рис. 386**); с другой – снижается объемная доля кристаллов при закалке расплава. Следовательно, для сравнения кристаллизационной устойчивости стекол необходимо учитывать не только параметр  $\Delta T$ , но и возможное присутствие кристаллической фазы после закалки. Для стекол с x = 9-15 ат. % кристаллизационная устойчивость и расплавов, и стекол уменьшается с увеличением содержания галлия.

Фазовый состав образцов определяли методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония) с медным анодом (CuK<sub>a</sub>-излучение) в интервале значений  $2\theta = 10-60^{\circ}$ . Скорость сканирования составляла 2.0 град/мин, время экспозиции в точке – 0.6 с. Соотнесение рефлексов на полученных рентгенограммах проводили с использованием базы данных PDF-2 [179].

На рис. 49 приведены рентгенограммы образцов, полученных закалкой стеклообразующего расплава от 750 °С на воздухе, и штрих-рентгенограммы двух модификаций сесквисульфида галлия с кубической (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ) и моноклинной (пространственная группа Cc) сингониями элементарных ячеек. Образцы с содержанием галлия от 0 до 10 ат. % являются рентгеноаморфными. Предел обнаружения кристаллической фазы при заданных условиях РФА составлял около 1 об. %. На рентгенограмме образца Ga<sub>12</sub>Ge<sub>28</sub>S<sub>60</sub> проявляется один достаточно интенсивный рефлекс при 20 = 50.3°. Среди возможных фаз в системе Ga – Ge – S этот рефлекс с наибольшей вероятностью соответствует Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с кубической сингонией элементарной ячейки со структурой сфалерита (PDF No.49-1361 [179]). По данным работы [73], для образцов кубического Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, полученных быстрой закалкой в воду, характерно проявление интенсивного пика на  $2\theta = 50.3^{\circ}$  и менее интенсивного широкого пика на  $2\theta =$ 29.9°, который может быть незаметен на фоне плато. В образце с 15 ат. % Ga эта фаза не обнаруживается, проявляются рефлексы от Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с моноклинной сингонией элементарной ячейки с искаженной структурой вюрцита (PDF No.30-0577). Поскольку образцы были получены в идентичных условиях, можно предположить, что в матрице сульфидно-германиевого стекла при увеличении содержания германия происходит стабилизация кубической модификации Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



Рис. 49. Рентгенограммы образцов  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ , закаленных от 750 °С на воздухе. Рентгенограммы стекол с x = 1-8 практически идентичны и не нанесены на рисунок. В нижней части рисунка приведены штрих-рентгенограммы  $Ga_2S_3$  с моноклинной (зеленый) и кубической (оранжевый) сингонией элементарных ячеек [179].

Микроструктуру образцов исследовали на электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) в отраженных и вторичных электронах. Состав кристаллов и распределение элементов между кристаллической и стеклообразной фазами определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионной приставки с детектором X-Max<sup>N</sup> 20 (Oxford Instruments). Для измерений использовали образцы в форме дисков толщиной до 2.5 мм с плоскопараллельными полированными гранями.

На рис. 50 приведены электронные изображения поверхности стекол с содержанием галлия 10, 12 и 15 ат. % и карты распределения элементов. В образце с 10 ат. % Ga наблюдаются отдельные кристаллические включения. Во втором и третьем образцах кристаллы образуют дендритные структуры, подобные тем, которые наблюдались в стеклах на основе селенида германия и галлия в работе [150]. Формирование дендритов подтверждает гипотезу об образовании

скелетных кристаллов, т.к. по своей природе дендриты являются расщепленными кристаллами со скелетной структурой [178]. Для образца с 12 ат. % наблюдается перпендикулярный рост ветвей дендрита, характерный для скелетных кристаллов с кубической сингонией элементарной ячейки [180], что согласуется с результатами РФА. В образце  $Ga_{15}Ge_{25}S_{60}$  проявляется рост ветвей дендрита типичный для гексагональных и моноклинных кристаллов (например, снежинки [180, 181]). Из карт распределения элементов следует, что кристаллическая фаза обогащена галлием, а стекло – германием по сравнению с кристаллами. Сера равномерно распределена между фазами, поэтому на рисунке не представлена.



**Рис. 50.** Электронные изображения поверхности и карты распределения элементов для образцов состава  $Ga_{10}Ge_{30}S_{60}$  (а),  $Ga_{12}Ge_{28}S_{60}$  (б),  $Ga_{15}Ge_{25}S_{60}$  (в), полученных закалкой расплава от 750 °C на воздухе.

		Состав, ат. %						
Образец	Условия закалки	К	Кристаллы			Стекло		
		Ga	Ge	S	Ga	Ge	S	
$Ga_{10}Ge_{30}S_{60}$	от 750 °С на воздухе	20±2	20±2	60±1	10±1	29±1	61±1	
$Ga_{12}Ge_{28}S_{60}$	от 750 °С на воздухе	26±2	$14 \pm 1$	60±1	9±1	$31\pm1$	60±1	
$Ga_{15}Ge_{25}S_{60}$	от 750 °С на воздухе	$31\pm1$	9±2	60±1	$10 \pm 1$	29±1	61±1	
Ga <sub>15</sub> Ge <sub>25</sub> S <sub>60</sub>	от 850 °C на воздухе	26±2	14±1	60±1	10±1	30±1	60±1	
		30±2	$10 \pm 2$	60±1				
Ga15Ge25S60	от 750 °С в воду	20±1	20±2	60±1	11±1	29±1	61±1	
		23±2	17±2	60±1				
$Ga_{15}Ge_{25}S_{60}$	от 920 °С в воду	19±2	20±2	61±1				
		23±2	16±1	61±1	12±1	28±1	$60 \pm 1$	

**Табл. 12.** Составы кристаллических включений и стеклянной матрицы в образцах  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  (*x* = 10, 12, 15 ат. %).

На рис. 51 и в табл. 12 приведены профили распределения элементов вдоль линий, пересекающих кристаллические включения, и составы кристаллических фаз и стеклообразной матрицы, усредненные по 12–15 значениям в произвольно выбранных точках на поверхности. Составы участков поверхности приведены с использованием *t*-критерия Стьюдента для доверительной вероятности 95 %. Значение доверительного интервала округляли до большего целого значения. Из представленных результатов следует, что кристаллическая фаза в полученных образцах представляет собой не чистый Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, а твердый раствор Ga<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub>, изоструктурный одной из полиморфных модификаций сесквисульфида галлия. С увеличением содержания германия в исходном стекле от 25 до 30 ат. % концентрация этого элемента в твердом растворе возрастает от 9±2 ат. % до 20±2 ат. %. Из соотнесения с результатами РФА можно сделать вывод, что твердые растворы с содержанием германия более 10 ат. % имеют структуру сфалерита. При содержании германия на уровне 10 ат. % и менее образуется твердые растворы с искаженной вюрцитной структурой. То есть образование твердого раствора, обогащенного германием, стабилизирует кристаллическую фазу с кубической сингонией элементарной ячейки.



Рис. 51. Профили распределения элементов по поверхности вдоль линий, пересекающих кристаллические включения, в образцах  $Ga_{10}Ge_{30}S_{60}$  (а),  $Ga_{12}Ge_{28}S_{60}$  (б) и  $Ga_{15}Ge_{25}S_{60}$  (в), полученных закалкой расплава на воздухе от 750 °C.

На рис. 52 приведены рентгенограммы образцов состава  $Ga_{15}Ge_{25}S_{60}$ , закаленных при различных условиях. При закалке расплава в воду от 750–920 °C на рентгенограммах проявляется единственный рефлекс, соответствующий структуре сульфида галлия(III) с кубической сингонией элементарной ячейки. В образце закаленном на воздухе от 850 °C наблюдаются рефлексы от двух фаз, что свидетельствует о частичном морфотропном превращении сфалеритной структуры в искаженную вюрцитную. В образце закаленном от 750 °C на воздухе обнаруживается только вюрцитная фаза. Согласно результатам РСМА (**рис. 53**, **табл. 12**), в образцах закаленных в воду содержание германия в твердых

растворах составляет от 16±1 до 20±2 ат. %. В образце, на рентгенограмме которого проявляются две фазы, присутствуют твердые растворы с усредненным содержанием германия 14±1 и 10±2 ат. %. В образце, закаленном от 750 °C на воздухе (**рис. 50в**), присутствуют твердые растворы с содержанием германия 9±2 ат. %. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены тем, что при снижении начальной температуры и скорости закалки (в воду или на воздухе), степень распада твердого раствора  $Ga_{2-x}Ge_xS_3$  с выделением сульфидов германия возрастает. В твердом растворе остается меньше германия, что дестабилизирует сфалеритную фазу, и она переходит в вюрцитную.



Рис. 52. Рентгенограммы образцов  $Ga_{15}Ge_{25}S_{60}$ , закаленных при различных условиях. 1– от 920 °C в воду; 2 – от 850 °C в воду; 3 – от 750 °C в воду; 4 – от 850 °C на воздухе; 5 – от 750 °C на воздухе. В нижней части рисунка приведены штрих-рентгенограммы  $Ga_2S_3$  с моноклинной (зеленый) и кубической (оранжевый) сингонией элементарной ячейки.



**Рис. 53.** Профили распределения элементов по поверхности вдоль линий, пересекающих кристаллические включения, в образцах Ga<sub>15</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>60</sub>, полученных закалкой расплава при различных условиях: а – от 920 °C в воду; б – от 750 °C в воду; в – от 850 °C на воздухе.

Из приведенных результатов следует, что германий стабилизирует твердый раствор на основе сесквисульфида галлия с кубической сингонией элементарной ячейки, образующийся при закалке расплавов  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ . В литературе известны примеры стабилизации кубического  $Ga_2S_3$ , при образовании твердых растворов [73, 182, 183]. Например, в системе ZnS –  $Ga_2S_3$  при содержании ZnS < 10 мол. % (< 2.1 ат. % Zn) образуется твердый раствор с вюрцитной структурой. При бо́льших концентрациях ZnS стабильной становится сфалеритная фаза.



**Рис. 54.** Изображение образца Ga<sub>9</sub>Ge<sub>31</sub>S<sub>60</sub>, закаленного в воду от 750 °C, полученное методом оптической микроскопии.



Рис. 55. Гистаграммы численного (красный) и объемного (синий) распределения ликвационных частиц по размерам в стеклах системы  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ , полученных закалкой расплава на воздухе от 750 °C. (а) x = 1; (б) x = 3; (в) x = 5; (г) x = 8. Приведены концентрации и средние диаметры частиц.

Установлено, фазообразование при стеклообразующих что закалке Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> дополнительно усложняется микроликвацией. Ранее расплавов областей образование ликвационных стекле Ga<sub>10</sub>Ge<sub>30</sub>S<sub>60</sub>, отмечалось В

легированном ZrS<sub>2</sub> [145]. Микроликвационные включения в этой системе были обнаружены в диссертационной работе впервые. Для этого образцы исследовали методами оптической микроскопии и лазерной ультрамикроскопии. На рис. 54 приведено изображение образца состава  $Ga_9Ge_{31}S_{60}$ , закаленного в воду от 750 °C. Видны ликвационные частицы в форме сфер размером 1-3 мкм. Лунки от ликвационных сфер, образующиеся при полировке образца на его поверхности, видны и методом электронной микроскопии (рис. 50в). Однако сами частицы под электронным микроскопом не обнаруживаются ввиду малого содержания и слабого контраста с матричным стеклом, поэтому их химический состав не исследован. Темный цвет включений на ОМ изображениях свидетельствует о том, что их показатель преломления выше, чем стекла-основы, что может означать большее содержание германия. Примечательно, что некоторые сферы находятся внутри кристаллов. Следовательно, ликвационные частицы могут быть центрами кристаллизации при закалке стеклообразующего расплава. Такой механизм формирования кристаллической фазы ранее отмечался в системе Ga – Ge – Se [26]. Известно, что ликвационные частицы оказывают заметное влияние на прозрачность стекол в видимом и ближнем ИК диапазонах [1]. Это может быть причиной отсутствия явной закономерности влияния галлия на положение обнаруженной в коротковолнового края прозрачности стекол, работе И отмеченной в литературе.

В стеклах с содержанием галлия не более 8 ат. % ликвационные включения имеют преимущественно субмикронные размеры. Распределение частиц по размерам было оценено методом лазерной 3D ультрамикроскопии. Результаты приведены на **рис. 55**. Прослеживается тенденция увеличения среднего размера ликвационных частиц и уменьшения их количества при возрастании концентрации галлия в стеклах. В образцах, полученных закалкой расплава в воду от 850 °C ликвационные включения не обнаруживаются. Детальное изучение микроликвации в системе Ga – Ge – S выходит за рамки диссертационной работы.

# 2.2.2. Природа фаз, образующихся при кристаллизации стекол системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub>

Для исследования фазообразования при кристаллизации стекол образцы запаивали в вакуумированных кварцевых ампулах и отжигали при заданных температурно-временных режимах. Затем образцы извлекали, перетирали в порошок и проводили РФА. На рис. 56 приведены рентгенограммы трех серий образцов с содержанием галлия от 0 до 15 ат. %, полученных закалкой расплава на воздухе от 750 °C, и отожженных при температурах 450, 500 и 560 °C в течение восьми часов. Олнозначное соотнесение рефлексов затруднено из-за многокомпонентности кристаллической фазы. На рентгенограммах проявляются рефлексы от фаз, изоструктурных α-GeS<sub>2</sub> с моноклинной сингонией элементарной ячейки (PDF No.29-8644), моноклинному  $\beta$ -GeS<sub>2</sub> (PDF No.75-1978), орторомбическому GeS (PDF No.31-0561), моноклинному  $Ga_2S_3$ . Фаза, изоструктурная кубическому  $Ga_2S_3$ , наблюдается только в образце с x = 8 после отжига при 450 °C. С увеличением содержания галлия в стеклах возрастает относительная интенсивность рефлексов от фазы, изоструктурной Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с моноклинной сингонией элементарной ячейки. В образцах с содержанием галлия 0 и 1 ат. % интенсивность рефлексов возрастает с температурой отжига из-за увеличения доли кристаллической фазы. При содержании галлия от 3 до 15 ат. % интенсивность рефлексов уменьшается с повышением температуры от 500 до 560 °С. Это обусловлено частичным плавлением кристаллической фазы в этих образцах при температуре термической обработки. По этой же причине уменьшается интенсивность рефлексов при увеличении содержания галлия. В образцах с x > 3 после отжига при 560 °C практически исчезает наиболее интенсивный рефлекс на 15.5°, который относится к обеим структурным модификациям дисульфида германия. На рентгенограммах проявляются рефлексы на 11.6, 13.8, 17.5 и 27.9°, которым не было найдено соответствие ни с одной из фаз в системе Ga – Ge – S, имеющихся в базе данных PDF-2. В работе [37] приводится рентгенограмма некой у-фазы состава Ga<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.55</sub>S<sub>2.45</sub>, которая стабильна только в стеклянной матрице ниже 480 °C. Однако рефлексы на

приведенной в работе рентгенограмме (PDF No.30-0567) не совпадают с отмеченными на **рис. 56**. Эти рефлексы присутствуют и на рентгенограмме образца Ge<sub>40</sub>S<sub>60</sub>, не содержащего галлий, что исключает их принадлежность к сложному сульфиду галлия-германия. Возможными причинами появления неидентифицированных рефлексов являются дефекты кристаллической структуры сульфидов германия и образование соединений типа Ge<sup>4+</sup>Ge<sup>2+</sup>S<sub>3</sub> или Ge<sub>2</sub><sup>2+</sup>Ge<sup>4+</sup>S<sub>4</sub>, содержащих катионы германия в степенях окисления 2+ и 4+. Аналоги таких соединений, в которых вместо Ge<sup>2+</sup> присутствуют катионы Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> Sn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и др. известны в литературе [179]. Соотнесение указанных рефлексов требует отдельного исследования.



**Рис. 56.** Рентгенограммы образцов  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ , отожженных при температурах 560 °C (а), 500 °C (б) и 450 °C (в). Идентифицированы наиболее интенсивные рефлексы.

Микрофотографии кристаллических включений в образцах состава Ga<sub>5</sub>Ge<sub>35</sub>S<sub>60</sub>, полученных из стекла G5-S60(ч) (табл. 7), отожженных при различных температурах, приведены на рис. 57. В образце отожженном при 420 °C обнаружен один тип кристаллов игольчатой формы, характерной для моносульфида германия. Отжиг при 500 °C приводил к образованию

пластинчатых кристаллов, облик которых соответствует  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub>. Следовательно, два наиболее интенсивных пика кристаллизации на ДСК кривых нагревания стекол соответствуют последовательному образованию GeS и GeS<sub>2</sub>. Это согласуется с результатами, полученными ранее в работе [140] для системы Ge–S. После отжига при 600 °C регистрировались кристаллы в форме тонких пластинок (**рис. 57в**). Кристаллы сульфида галлия(III) методом ОМ не зарегистрированы. Кристаллизация отожженных стекол начиналась с поверхности и при повышении температуры продвигалась в объем образца (**рис. 57**г).



**Рис. 57.** Микрофотографии кристаллов, образующихся после отжига стекла  $Ga_5Ge_{35}S_{60}$  при 420 °C (а), 500 °C (б) и 600 °C (в) в течение 10–30 минут. Формирование кристаллов на поверхности образца (г).

На рис. 58 приведены карты распределения элементов по поверхности образца Ga<sub>5</sub>Ge<sub>35</sub>S<sub>60</sub> после кратковременного отжига при 600 °C (соответствует образцу на рис. 57в). Пластинчатые кристаллы обогащены серой по сравнению со стеклом и содержат меньше галлия. Усредненный более чем по 10 кристаллам ( $\approx$  50 точек) состав соответствует формуле Ga<sub>3±1</sub>Ge<sub>31±2</sub>S<sub>66±2</sub>. При обычных условиях регистрации рентгенограмм образец не дает отражений от кристаллографических плоскостей. При увеличении времени экспозиции до 5.4 с в интервале  $2\theta = 14-16^{\circ}$ 

обнаруживается пик, соответствующий наиболее интенсивному рефлексу от одной из модификаций GeS<sub>2</sub> (**рис. 59**). Различия в облике кристаллов, относящихся к фазе дисульфида германия (**рис. 576, в**), обусловлены их существенным ростом при повышении температуры отжига. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что пластинчатые кристаллы, наблюдаемые методом ОМ после отжига стекла Ga<sub>5</sub>Ge<sub>35</sub>S<sub>60</sub>, изоструктурны дисульфиду германия и содержат до 4 ат. % галлия. Это свидетельствует об образовании твердых растворов на основе сульфида германия(IV). Установление конкретной структуры GeS<sub>2</sub> по одному широкому пику, характерному для обеих модификаций, затруднительно.



**Рис. 58.** Карты распределения элементов по поверхности образца  $Ga_5Ge_{35}S_{60}$  после отжига при 600 °C.



**Рис. 59.** Рентгенограмма образца Ga<sub>5</sub>Ge<sub>35</sub>S<sub>60</sub> после отжига при 600 °C в области наиболее интенсивного рефлекса от сульфида германия(IV). Время экспозиции 5.4 с.



**Рис. 60.** Рентгенограммы образца  $Ga_{12}Ge_{28}S_{60}$ , закаленного от 850 °C в воду и отожженного при различных температурах в течение восьми часов. 1 – исходный образец; 2 – отжиг при 400 °C; 3 – 440 °C; 4 – 480 °C; 5 – 520 °C; 6 – 560 °C.

На рис. 60 приведены рентгенограммы образца Ga<sub>12</sub>Ge<sub>28</sub>S<sub>60</sub>, полученного закалкой расплава от 850 °C в воду, отожженного при различных температурах в течение восьми часов. Исходный образец является рентгеноаморфным, в отличие от образца того же состава, полученного закалкой на воздухе от 750 °С (рис. 49). Отжиг при 400 °С приводит к появлению фазы, изоструктурной сесквисульфиду галлия с кубической сингонией элементарной ячейки. При нагревании до 440 °С кубическая фаза практически исчезает, проявляются рефлексы от сульфидов германия и неидентифицированные рефлексы. Основная фаза после отжига при 560 °С изоструктурна Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с моноклинной сингонией элементарной ячейки. Важным выводом ИЗ приведенных результатов является возможность формирования твердого раствора со структурой сфалерита и при закалке расплава

 $Ga_{12}Ge_{28}S_{60}$ , и при термической обработке при 400 °C стекла того же состава, изначально не содержащего кристаллов. Это позволит использовать два различных подхода для получения оптической стеклокерамики на основе стекла  $Ga_{12}Ge_{28}S_{60}$ : 1) классический, длительным отжигом стекла при температурах несколько выше  $T_g$ ; 2) закалкой расплава, предложенный относительно недавно [106]. Рентгенограммы образцов одинакового состава из различных серий, отожженные при схожих условиях, хорошо воспроизводились.



**Рис. 61.** ДСК кривые нагревания образцов Ga<sub>15</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>60</sub>, полученных закалкой расплава от 850 °C в воду (а), и соответствующие им рентгенограммы (б). На рентгенограммах удалены рефлексы от алюминиевой кюветы, проявляющиеся изза малого объема образцов.

Для соотнесения пиков кристаллизации на ДСК кривых с конкретными фазами были проведены исследования образцов непосредственно после нагревания в микрокалориметре. Три образца с 15 ат. % галлия, полученных закалкой расплава от 850 °C в воду, нагревали до первого пика кристаллизации, второго пика и до плавления. Затем проводили исследования методами РФА и СЭМ с РСМА. На рентгенограмме образца нагретого до первого пика кристаллизации наблюдается рефлекс от сесквисульфида галлия с кубической сингонией элементарной ячейки, который проявляется и на рентгенограмме исходного образца (рис. 61). Поскольку новых рефлексов не появляется, можно сделать вывод, что первый пик на ДСК кривой соответствует кристаллизации фазы, изоструктурной кубическому Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. В исходном образце эта фаза была образована при закалке расплава, а в ходе ДСК – дополнительно формируется при кристаллизации стеклянной матрицы. После нагревания до второго пика на рентгенограмме появляются рефлексы от фаз изоструктурных моно-И дисульфиду германия и сесквисульфиду галлия с моноклинной сингонией элементарной ячейки. На рентгенограмме образца нагретого до плавления фазы, интенсивность рефлекса от изоструктурной кубическому  $Ga_2S_3$ . существенно снижалась. Рефлексы от неустановленной фазы не проявлялись.

Выше для стекол  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  с содержанием галлия до 8 ат. % было показано, что при закалке расплава первой образуется фаза дисульфида германия, а при нагревании стекла – фаза GeS (**рис. 48**, **рис. 57**). В стеклах с содержанием галлия 10–15 ат. % и при закалке расплава и при нагревании стекла первой формируется фаза, изоструктурная одной из полиморфных модификаций  $Ga_2S_3$ . Отличием стекла состава  $Ga_{15}Ge_{25}S_{60}$  от  $Ga_{12}Ge_{28}S_{60}$ , являющееся его недостатком для получения оптической стеклокерамики традиционным методом, является присутствие кристаллических включений в исходном образце даже при закалке в воду от высоких температур.

На рис. 62 приведены электронные изображения поверхности образцов после нагревания в микрокалориметре. В табл. 13 сведены усредненные составы характерных областей. В образце, нагретом до первого пика кристаллизации, в аморфной матрице присутствуют мелкие кристаллы со слабо развитой дендритной структурой. Они представляют собой твердые растворы Ga<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub> с содержанием германия 18±2 ат. %. На электронных изображениях образца нагретого до второго пика кристаллизации на фоне кристаллов, образующих дендритную структуру, присутствуют отдельные крупные игольчатые кристаллы. Состав соответствует твердому этих кристаллов раствору на основе

моносульфида германия со средним содержанием галлия  $7\pm1$  ат. %. Дендритные кристаллы представляют собой твердые растворы  $Ga_{2-x}Ge_xS_3$ . Содержание германия в них составляет от  $10\pm1$  до  $14\pm1$  ат. %. По-видимому, кристаллы с высоким содержанием германия дают на рентгенограммах рефлексы кубической структуры; с меньшим – моноклинной. После плавления в образце не наблюдаются игольчатые кристаллы, появляется явно выраженная аморфная фаза, состав которой соответствует составу исходного образца. Из приведенных результатов следует, что при отжиге образцов так же имеет место явление изоморфизма в том числе на основе структур моносульфида и дисульфида германия.



**Рис. 62.** Электронные изображения поверхности образцов Ga<sub>15</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>60</sub> после нагревания в микрокалориметре до первого пика кристаллизации (а), второго пика (б), до плавления (г). На врезке (в) увеличенное изображение игольчатого кристалла.

**Табл. 13.** Составы различных областей на поверхности образцов Ga<sub>15</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>60</sub> после нагревания в микрокалориметре.

Верхняя граница	Состав, ат. %		r. %	Тип области
нагревания	Ga	Ge	S	Тип боласти
Первый пик	22±2	18±2	61±1	Слаборазвитые дендритные
кристаллизации				кристаллы
Рторой ник	7±1	41±2	51±2	Крупные игольчатые кристаллы
Второй ник	26±1	$14 \pm 1$	61±1	Дендритные кристаллы
кристаллизации	31±1	10±1	61±1	Дендритные кристаллы
	26±1	14±1	61±1	Дендритные кристаллы
Пик плавления	30±1	9±1	61±1	Дендритные кристаллы
	14±1	26±2	60±1	Аморфная

Из совокупности полученных результатов можно сделать вывод о том, что изоморфизм играет важнейшую роль в фазообразовании при кристаллизации стекол системы  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$ . Формирование твердых растворов состава  $Ga_{2-x} Ge_x S_3$ определяет не только химический состав фазы, но и ее кристаллическую фазообразования при кристаллизации структуру. Ключевой особенностью расплавов является формирование скелетных кристаллов, образующих дендритную микроструктуру образца. Это связано с особенностями роста кристаллов в условиях сильного пересыщения (переохлаждения) при закалке Важнейшим для практики результатом является установление расплава. противоположной направленности зависимостей кристаллизационной устойчивости расплавов и стекол системы  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  с содержанием галлия до 8 ат. % от химического состава.

# 2.3. Разработка способа получения особо чистых стекол на основе сульфидов германия и галлия

Сущность и новизна предлагаемого способа получения особо чистых стекол системы Ga – Ge – S заключается в последовательном проведении двух основных стадий: 1) синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой; 2) синтез и загрузка в реактор сульфида германия(II) пропусканием паров серы над германием. Применение указанных стадий позволяет существенно снизить температуру и длительность синтеза компонентов стеклообразующего расплава, проводить глубокую очистку и вакуумную загрузку в реактор галлия в форме его летучего йодида, что исключает взаимодействие металлического галлия с кварцевым стеклом на всех этапах синтеза.

Разработка способа получения стекол состояла из пяти ключевых этапов: 1) термодинамическое моделирование систем на основе сульфидов германия и галлия; 2) синтез кристаллических сульфидов как компонентов шихты; 3) глубокая очистка исходных веществ; 4) получение контрольных образцов стекол; 5) исследование химического и примесного составов полученных образцов.

## 2.3.1. Термодинамическое моделирование

условий Для оценки оптимальных синтеза сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой и синтеза сульфида германия(II) пропусканием паров серы над германием было проведено термодинамическое моделирование систем Ge – S и GaI<sub>3</sub> – S методом констант равновесия. Начальным этапом этого метода является выделение независимых компонентов, через которые с помощью констант равновесия выражаются все остальные компоненты системы. Для решения задачи о нахождении  $n_{A_i}$  (*i*= 1, 2, ..., *M*) неизвестных концентраций веществ в состоянии термодинамического равновесия составляют математическую модель, которая включает следующие типы уравнений:

1. Закон действующих масс для базисных реакций:

$$K_k^o(T) = \prod_{i=1}^M x_{A_i}^{\nu_{ik}},$$
 (16)

где  $K_k^o(T)$  – константа равновесия *k*-той реакции,  $x_{A_i}^{v_{ik}}$  – концентрация *i*-го компонента в степени его стехиометрического коэффициента  $v_{ik}$  в *k*-той реакции. Для продуктов реакции  $v_{ik} > 0$ , для исходных веществ  $v_{ik} < 0$ ;

2. Уравнения фазового равновесия, например, в приближении закона Рауля:

$$p_i = P_i^0 x_i, \tag{17}$$

где  $p_i$  – парциальное давление *i*-го компонента паровой фазы;  $x_i$  – мольная доля *i*-го компонента в растворе;  $P_i^0$  – давление насыщенного пара чистого *i*-го компонента;

3. Уравнения материального баланса:

$$n_{A_i} = n_{n_{A_i}}^0 + \sum_{k=1}^Q v_{ik} \Delta \xi_k,$$
(18)

где  $n_{n_{A_i}}^0$  и  $n_{A_i}$  – начальное и равновесное количество вещества *i*-го независимого компонента; Q – количество базисных реакций;  $\Delta \xi_k$  – химическая переменная k-той реакции [184];

4. Уравнения нормировки, например:

$$\sum_{i=1}^{M} x_i = 1.$$
(19)

Для однозначности решений рассматриваемых математических уравнений необходимо указать условие

$$n_{A_i} \ge 0. \tag{20}$$

Методика определения независимых компонентов и базисных реакций методом линейной алгебры подробно описана в [185].

Для нахождения равновесного состава системы GaI<sub>3</sub> – S была построена модель, основанная на следующих утверждениях:
1. Сульфид галлия(III) образуется за счет взаимодействия йодида галлия(III) с серой по реакции:

$$2GaI_3 + 3S \rightleftharpoons Ga_2S_3 + 3I_2\uparrow; \tag{21}$$

2. Система является трехфазной: расплав GaI<sub>3</sub> – S – I<sub>2</sub>, индивидуальная кристаллическая фаза сульфида галлия(III), паровая фаза, представленная следующими молекулами: GaI<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>–S<sub>8</sub>.

Для упрощения расчетов были сделаны следующие допущения:

1. Паровая фаза подчиняется законам идеальной газовой смеси;

2. Расплав GaI<sub>3</sub> – S – I<sub>2</sub> ведет себя как идеальный раствор, что позволяет пользоваться мольными долями компонентов вместо их активностей;

3. Давление насыщенного пара Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> пренебрежимо мало.

Из этих утверждений и допущений следует, что В состоянии термодинамического равновесия система содержит жидкий и газообразный йодид газообразную галлия(III); жидкую cepy; cepy, представленную внутримолекулярными аллотропами S<sub>2</sub>-S<sub>8</sub>; кристаллический сульфид галлия(III); жидкий и газообразный йод.

Базисными уравнениями реакций являются:

$$2\operatorname{GaI}_{3(\Gamma.)} + \frac{3}{8}\operatorname{S}_{8(\Gamma.)} \rightleftharpoons \operatorname{Ga}_{2}\operatorname{S}_{3(\kappa p.)} + 3\operatorname{I}_{2(\Gamma.)}, \qquad (22)$$

$$\frac{7}{8}S_{8(r.)} \rightleftharpoons S_{7(r.)},\tag{23}$$

$$\frac{3}{4}\mathbf{S}_{8(\mathbf{r}.)} \rightleftharpoons \mathbf{S}_{6(\mathbf{r}.)},\tag{24}$$

$$\frac{5}{8}S_{8(r.)} \rightleftharpoons S_{5(r.)},\tag{25}$$

$$\frac{1}{2}\mathbf{S}_{8(\mathbf{r}.)} \rightleftharpoons \mathbf{S}_{4(\mathbf{r}.)},\tag{26}$$

$$\frac{3}{8}S_{8(r.)} \rightleftharpoons S_{3(r.)},\tag{27}$$

$$\frac{1}{4}\mathbf{S}_{8(\Gamma.)} \rightleftharpoons \mathbf{S}_{2(\Gamma.)}.$$
(28)

Ниже приведены уравнения, связывающие параметры состояния рассматриваемой системы, которые используются в методе констант равновесия. В первую группу уравнений входят выражения закона действующих масс реакций (29)–(35):

$$K_{1}^{\circ} = \frac{\tilde{p}_{l_{2}}^{3}}{\tilde{p}_{Gal_{3}}\tilde{p}_{S_{8}}^{\frac{3}{8}}} (29); \quad K_{2}^{\circ} = \frac{\tilde{p}_{S_{7}}}{\tilde{p}_{S_{8}}^{\frac{7}{8}}} (30); \quad K_{3}^{\circ} = \frac{\tilde{p}_{S_{6}}}{\tilde{p}_{S_{8}}^{\frac{3}{4}}} (31); \quad K_{4}^{\circ} = \frac{\tilde{p}_{S_{5}}}{\tilde{p}_{S_{8}}^{\frac{5}{8}}} (32); \quad K_{5}^{\circ} = \frac{\tilde{p}_{S_{4}}}{\tilde{p}_{S_{8}}^{\frac{1}{2}}} (33);$$
$$K_{6}^{\circ} = \frac{\tilde{p}_{S_{3}}}{\tilde{p}_{S_{8}}^{\frac{3}{8}}} (34); \quad K_{7}^{\circ} = \frac{\tilde{p}_{S_{2}}}{\tilde{p}_{S_{8}}^{\frac{1}{4}}} (35),$$

где  $K_k^{\circ}$  – стандартная константа равновесия *k*-той реакции;  $\tilde{p}_i$  – относительное парциальное давление *i* – го вещества в паровой фазе.

Во вторую группу входят уравнения закона Рауля для составляющих веществ системы (составляющими веществами называются вещества, входящие в состав системы и способные быть выделенными из системы в индивидуальном состоянии):

$$p_{GaI_3} = P^o_{GaI_3} x_{GaI_3}; (36)$$

$$p_{I_2} = P_{I_2}^o x_{I_2}; (37)$$

$$\sum_{k=2}^{k=8} p_{S_k} = P_S^o x_S; (38)$$

где  $P_i^{\circ}$  – давление насыщенного пара индивидуального *i*-го вещества,  $x_i$  – мольная доля *i*-го вещества в расплаве,  $p_i$  – парциальное давление *i*-го вещества над расплавом.

Система, состоящая из M веществ и описываемая Q базисными реакциями, имеет M - Q независимых уравнений материального баланса, которые составляют третью группу уравнений:

$$n_{GaI_3}^o - 2n_{Ga_2S_3} = x_{GaI_3}N + \frac{p_{GaI_3}V}{RT};$$
(39)

$$n_{S}^{o} - 3n_{Ga_{2}S_{3}} = x_{S}N + \frac{v}{RT} \sum_{k=2}^{k=8} p_{S_{k}} k;$$
(40)

$$3n_{Ga_2S_3} = x_{I_2}N + \frac{p_{I_2}V}{RT},\tag{41}$$

где  $n_{GaI_3}^o$ ,  $n_S^o$  – исходные количества вещества йодида галлия(III) и серы; N – общее количество вещества в жидкой фазе; V – объем газовой фазы; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная.

Наконец, четвертую группу уравнений образуют нормирующие выражения:

$$P = p_{GaI_3} + p_{I_2} + \sum_{k=2}^{k=8} p_{S_k};$$
(42)

$$x_{GaI_3} + x_{I_2} + x_S = 1, (43)$$

где *P* – общее давление в системе.

В итоге получается система из 15 уравнений (29)–(41) с 15 неизвестными:  $x_{GaI_3}$ ,  $x_S$ ,  $x_{I_2}$ ,  $p_{GaI_3}$ ,  $p_{I_2}$ ,  $p_{S_k}$  (k = 2-8), P,  $n_{Ga_2S_3}$ , N. Следовательно, система совместна и имеет конечное число решений. Кроме того, согласно теореме Зельдовича [186], эта система имеет единственное решение для неотрицательных переменных.

Для расчета констант равновесия базисных реакций воспользовались термодинамическими функциями индивидуальных веществ, приведенными в базе данных ИВТАНТЕРМО [187] и справочниках [116, 188]. Стандартные константы равновесия рассчитывали по уравнению:

$$\ln K^{0}(T) = \frac{-\Delta_{r}F^{0}(T)}{RT} = \frac{-\Delta_{r}H^{0}(T) + T\Delta_{r}S^{0}(T) + \Delta nRT}{RT},$$
(44)

где:

$$\Delta_{r}H^{0}(T) = \Delta_{r}H^{0}(T_{0}) + \int_{T_{0}}^{T} \Delta_{r}C_{p}(T)dT$$
(45)

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p(T)}{T} dT$$
(46)

$$\Delta_r H^0(T_0) = \sum v_i \Delta_f H^0(T_0)_{npodykmal} - \sum v_j \Delta_f H^0(T_0)_{pearennmal}$$
(47)

$$\Delta_{r}S^{0}(T_{0}) = \sum v_{i}S^{0}(T_{0})_{npodykmai} - \sum v_{j}S^{0}(T_{0})_{peasehmai}$$
(48)

$$\Delta_r C_p^{\ 0}(T_0) = \Delta a + \Delta b \frac{1}{T^2} + \Delta cT + \Delta dT^2 + \Delta eT^3$$
(49)

Поскольку синтез сульфида галлия(III) проводится в вакуумированной запаянной ампуле, то постоянными параметрами системы являются температура и объем, а ее термодинамическим потенциалом – функция Гельмгольца [189].

Поэтому в выражении для константы равновесия присутствует параметр  $\Delta nRT$ , где  $\Delta n$  – изменение количества молей газообразных участников реакции, который учитывает связь между изменением энтальпии и внутренней энергии реакции. Несмотря на то, что давление в системе может отличаться от одной атмосферы, использование стандартных термодинамических функций вполне корректно, так как они слабо зависят от давления.

По описанной выше методике дополнительно был проведено термодинамическое моделирование системы ZnI<sub>2</sub> – S. Интерес к этой системе вызван возможностью синтеза тиогаллата цинка ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и твердых растворов на основе сульфидов галлия и цинка. Эти соединения перспективны как отдельные оптические материалы [190, 191], и как компоненты кристаллической фазы при получении халькогенидной оптической стеклокерамики [25].



**Рис. 63.** Термодинамически обусловленный состав паровой (а, в) и конденсированной (б, г) фаз в системах GaI<sub>3</sub> – S и ZnI<sub>2</sub> – S.

Результаты совместного решения уравнений (29)–(43) для систем GaI<sub>3</sub> – S и ZnI<sub>2</sub> – S представлены на **рис. 63** в виде температурных зависимостей составов

паровой и конденсированных фаз в интервале температур 200–500 °С. Равновесная степень превращения GaI<sub>3</sub> в Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> близка к 100 % во всем температурном интервале. Степень превращения ZnI<sub>2</sub> в ZnS возрастает от 15 до 27 % при повышении температуры.

Полученные результаты термодинамического моделирования свидетельствуют о возможности получения сульфидов цинка и галлия с практически значимым выходом при определенном экспериментальном оформлении синтеза. В интервале температур 200-500 °C давление насыщенного пара в системе  $ZnI_2 - S$  возрастает от 0.1 до 5.8 атм; в системе  $GaI_3 - S$  изменяется от 1.5 до 44.9 атм. Такое высокое давление может привести к разрыву кварцевого реактора. Этим обусловлена необходимость использования двухсекционного реактора с необогреваемой верхней частью, служащей конденсатором для паров йода.

Из результатов расчета следует, что паровая фаза в исследуемых системах преимущественно представлена йодом. Это дает возможность селективно выводить йод из реакционной смеси конденсацией его паров в необогреваемой части реактора. Согласно принципу Ле-Шателье – де Брауна, это будет способствовать смещению химических реакций в сторону образования продуктов (сульфидов). Такой прием повышения выхода целевого продукта широко используется в неорганических синтезах, например, в промышленном получении металлического калия вытеснением его натрием из легкоплавких солей [192].

По описанной выше методике было проведено термодинамическое моделирование системы Ge – S для оценки оптимальных условий синтеза GeS пропусканием паров серы над германием.

Модель системы Ge – S основывалась на протекании химических реакций

$$\operatorname{Ge}_{(\kappa)} + 1/2S_{2(\Gamma)} \rightleftharpoons \operatorname{GeS}_{(\Gamma)},$$
(50)

$$\operatorname{Ge}_{(\kappa.)} + \operatorname{S}_{2(\Gamma.)} \rightleftarrows \operatorname{GeS}_{2(\Gamma.)},$$
 (51)

где индекс (к.) относится к конденсированной (кристаллической или жидкой) фазе, (г.) – к паровой. Реакция (58) является целевой, т.к. сульфид германия(II)

обладает относительно высокой летучестью по сравнению с GeS<sub>2</sub> и позволяет проводить загрузку германия в реактор и дистилляционную очистку шихты при пониженных температурах [193, 194]. Сульфид германия(IV) является побочным продуктом.

Для универсальности подтверждения ПО отношению синтезу К галлийсодержащих сульфидных стекол, разрабатываемый способ был дополнительно применен к системе Ga – Sb – S. Как отмечалось в литературном обзоре (п. 1.4.2), стекла этой системы обладают повышенной прозрачностью в длинноволновом спектральном диапазоне. Для моделирования синтеза сульфидов сурьмы учитывали реакции

$$2\mathrm{Sb}_{(\kappa)} + 3/2\mathrm{S}_{2(\Gamma)} \rightleftharpoons \mathrm{Sb}_2\mathrm{S}_{3(\Gamma)},\tag{52}$$

$$Sb_{(\kappa.)} + 1/2S_{2(r.)} \rightleftharpoons SbS_{(r.)}, \tag{53}$$

$$4\mathrm{Sb}_{(\mathrm{K}.)} + 3/2\mathrm{S}_{2(\mathrm{\Gamma}.)} \rightleftharpoons \mathrm{Sb}_4\mathrm{S}_{3(\mathrm{\Gamma}.)},\tag{54}$$

$$4Sb_{(\kappa)} \rightleftharpoons Sb_{4(\Gamma)}, \tag{55}$$

$$2Sb_{(\kappa)} \rightleftarrows Sb_{2(\Gamma)}. \tag{56}$$

Для этой системы отсутствует предпочтительная для загрузки форма сульфида сурьмы в паровой фазе, т.к. все они являются продуктами диссоциативного испарения сульфида сурьмы(III) [195].

Для обеих систем учитывали взаимное превращение аллотропных модификаций серы

$$\mathbf{S}_{2(\mathbf{r}.)} \rightleftharpoons 2/k \mathbf{S}_{k(\mathbf{r}.)}, \ (k = 3-8). \tag{57}$$

Выбор компонентов системы проводили на основании известных данных о составе паровой фазы над сульфидами германия и сурьмы [193–195]. Математическая модель анализируемых систем включала уравнения для констант равновесия химических реакций (58–65) и уравнения материального баланса независимых компонентов. Равновесный состав системы определяется температурой испарителя серы, которая задает начальное давление пара серы в системе, и температурой реактора.

На рис. 64а приведены результаты термодинамического моделирования системы Ge – S в виде соотношения равновесных парциальных давлений пара  $p(\text{GeS})/p(\text{GeS}_2)$  (кривая 1). С увеличением температуры реактора доля GeS в паровой фазе возрастает. Однако повышение температуры значительно выше 650 °C может приводить к проявлению загрязняющего действия кварцевого реактора [84, 196]. С увеличением температуры испарителя серы (ее начального давления пара) отношение  $p(\text{GeS})/p(\text{GeS}_2)$  снижается (рис. 64 кривая 2), поэтому процесс предпочтительно вести при невысоких температурах испарителя. Однако проведение загрузки при слишком низком давлении пара серы существенно увеличивает его продолжительность.



Рис. 64. Результаты термодинамического моделирования системы Ge – S; а – зависимость соотношения парциального давления пара  $p(GeS)/p(GeS_2)$  от температуры реактора при температуре испарителя серы 260 °C (1) и температуры испарителя серы при температуре реактора 600 °C (2); б – зависимости парциального давления пара GeS от температуры реактора при различных температурах испарителя серы (3 – давление насыщенного пара GeS); в – зависимости парциального давления серы (3 – давление насыщенного пара GeS); в – зависимости парциального давления пара GeS<sub>2</sub> от температуры реактора при различных температурах испарителя серы (4 – давление насыщенного пара GeS<sub>2</sub>).

На рис. **646** и **в** приведены парциальные давления пара GeS и GeS<sub>2</sub> в зависимости от температуры реактора при различных температурах испарителя серы в сравнении с давлением насыщенного пара чистых сульфидов [193, 194].

Представленные кривые позволяют определить минимальную температуру реактора при заданной температуре испарителя серы, при которой не будет происходить конденсации сульфидов германия (равновесное давление пара не превышает давление насыщенного пара). Это является важным условием проведения процесса, т.к. при конденсации сульфидов будет происходить экранирование германия сульфидным слоем. Образование сульфидного слоя может привести к тому, что заметная часть серы будет покидать реактор без взаимодействия с германием и конденсироваться за зоной осаждения сульфидов, что приведет к отклонению состава шихты от заданного значения. Например, из рис. **646** следует, что при температуре испарителя серы 240 °C температура реактора должна быть не ниже 560 °C во избежание конденсации GeS.



Рис. 65. Результаты термодинамического моделирования системы Sb – S; а – равновесный состав пара; б – зависимость парциального давления пара SbS от температуры реактора при различных температурах испарителя серы и температурная зависимость насыщенного пара Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (красная кривая).

Результаты термодинамического моделирования системы Sb – S приведены на **рис. 65a**. Основным компонентом паровой фазы в системе является SbS. Степень превращения серы в этот сульфид близка к 1 во всем исследуемом температурном интервале. На **рис. 656** приведены равновесные давления пара

компонентов в системе Sb – S при различных температурах испарителя серы в сравнении с насыщенным давлением пара Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [195]. Во избежание конденсации сульфида сурьмы(III) при температуре реактора 680 °C температура испарителя серы должна быть не выше 240 °C.

Из полученных результатов термодинамического моделирования систем Ge – S и Sb – S следует, что оптимальными температурами реактора и испарителя серы для синтеза и загрузки сульфидов (без учета кинетики процесса) являются: 550–600 °C и 240–260 °C для GeS; 600–650 °C и 200–220 °C для Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Эти результаты были использованы в качестве опорных значений при разработке методики получения особо чистых стекол систем Ga – Ge – S и Ga – Sb – S.

#### 2.3.2. Получение кристаллических сульфидов

На следующем этапе разработки способа получения особо чистых стекол систем Ga – Ge – S и Ga – Sb – S проводили экспериментальную проверку возможности синтеза кристаллических сульфидов по предложенным методикам. Для синтеза GeS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> использовали галлий марки 7N, германий 6N, сурьму 5N, серу «осч 17–5» и йод марки «ч» с содержанием основного вещества не менее 99.9 масс. %. Йодид галлия(III) получали пропусканием паров йода над металлом при температуре 350 °C в вакуумированном реакторе из кварцевого стекла. Полученный йодид очищали трехкратной вакуумной дистилляцией, последний из этапов которой совмещали с разгрузкой по ампулам с разбиваемыми перегородками, чтобы исключить контакт с атмосферой на последующих стадиях.

Синтез сульфида галлия(III) проводили на установке, изображенной на **рис. 66**. Рассчитанное количество серы, соответствующее массе йодида галлия(III) в ампуле после разгрузки, подвергали очистке двукратной дистилляцией в вакууме. Ампулы с реагентами подпаивали к установке для синтеза и в режиме динамического вакуума проводили последовательную загрузку веществ в реактор. Общая масса реагентов соответствовала 12–15 г сульфида.



Рис. 66. Установка для загрузки компонентов в реактор (этап 1) и синтеза сульфидов (этап 2). 1, 2, 3 – ампулы с реагентами; 4 – трубчатые печи; 5 – программируемые терморегуляторы; 6 – разбиваемые перегородки; 7 – магнитные бойки; 8 – отводная трубка; 9 – реактор; 10 – приемник йода; А, Б, В – перетяжки.

После загрузки реагентов запаивали отводную трубку 8 и установку отпаивали по перетяжкам А и Б. Реактор 9 помещали в вертикальную печь. Нагревание реакционной смеси до 300 °C приводило к выделению значительных количеств йода по реакции:

$$2GaI_3 + 3S \rightleftharpoons Ga_2S_3 + 3I_2\uparrow, \tag{58}$$

Пары выделяющегося йода конденсировали в приемнике 10 в виде кристаллов, часть жидкого йода стекала обратно в расплав. Давление в реакторе определялось давлением насыщенного пара йода в необогреваемом приемнике, что исключало возможность взрыва. Градиент температуры по высоте реактора

обеспечивал селективное удаление йода из расплава и смещение равновесия реакций (66–68) в сторону образования сульфида. Максимальная температура синтеза сульфида галлия(III) составила 350 °C, продолжительность – 2 часа. По окончании синтеза установку подпаивали к вакуумному посту и прокаливали в динамическом вакууме в течение 1 часа при температуре до 650 °C для удаления остаточных количеств йода. Далее реактор с сульфидом отпаивали по перетяжке В.

Аналогичным образом при темпеартуре 450 °C были синтезированы сульфид цинка и тиогаллат цинка:

$$ZnI_2 + S \rightleftharpoons ZnS + I_2\uparrow, \tag{59}$$

$$ZnI_2 + 2GaI_3 + 4S \rightleftharpoons ZnGa_2S_4 + 4I_2\uparrow.$$
(60)

Получали белых вещества виде высокодисперсных порошков. В Определение химического макросостава сульфидов проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с применением растрового электронного микроскопа SEM-515 (Philips), оснащенного энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 (EDAX). Для анализа порошки прессовали в таблетки диаметром 5 мм и толщиной 2-3 мм. Неопределенность результатов составляла ±10 % от среднего значения по 15-20 измерениям. Фазовый состав порошков определяли методом РФА.

Синтез сульфидов германия и сурьмы пропусканием паров серы над соответствующим простым веществом проводили в трехсекционном реакторе, схематично изображенном на **рис. 67**. В качестве опорных значений температур испарителя серы (секция 1) и зоны реакции (секция 2) использовали результаты термодинамического моделирования (п. 2.3.1). Реактор вакуумировали до остаточного давления 10<sup>-3</sup> Па. Секцию 2 нагревали до 550 °C, секцию 1 – до 200 °C. Далее поочередно повышали температуры секций так, чтобы обеспечить достаточно высокую скорость процесса (не менее 2 г целевого продукта в час) и минимизировать образование сульфида германия(IV) в случае системы Ge – S. Максимальное значение температуры в секции 2 не превышало 650 °C. Контроль

продуктов реакции в ходе процесса проводили визуально: моносульфид германия конденсировался в виде слоев черного цвета, дисульфид – бледно-желтого. После нескольких предварительных экспериментов были подобраны оптимальные температурные режимы синтеза. Химический состав полученных веществ определяли методом АЭС ИСП.



**Рис. 67.** Схема реактора для синтеза сульфида германия(II) и сульфида сурьмы(III). 1 – испаритель серы; 2 – секция с германием; 3 – приемник сульфида.

	Отклонение от								
		Соста	в, ат. %	стехиометрического			Вы-	Метод	
Образцы					состава, %		0	ход,	анали
	Ga/Ge	Zn/Sb	S	Ι	Ga/G	Zn/Sb	S	%	за
	-				e				
$Ga_2S_3-1$	39±3	_	$59\pm5$	$1.8\pm0.1$	1±3	_	1±5	93	
$Ga_2S_3-2$	39±3	_	$60 \pm 5$	$0.4{\pm}0.1$	$1\pm3$	—	$0\pm5$	96	
ZnS-1	_	51±4	49±4	$0.8 \pm 0.1$	_	$1\pm4$	$1\pm4$	88	
ZnS-2	_	51±4	49±4	$0.6\pm0.1$	_	$1\pm4$	$1\pm4$	86	rCIVIA
$ZnGa_2S_4-1$	24±2	17±2	58±5	$0.6\pm0.1$	5±2	3±2	$1\pm5$	92	
$ZnGa_2S_4-2$	29±2	15±2	56±4	$0.4{\pm}0.1$	0±2	$1\pm 2$	$1\pm4$	94	
GeS	50±0.1	_	50±0.1	_	$0\pm0.1$	_	$0\pm 0.1$	>99	АЭС
$Sb_2S_3$	—	$40 \pm 0.1$	$60 \pm 0.1$	—	—	$0\pm0.1$	$0\pm 0.1$	>99	ИСП

Табл. 14. Состав полученных сульфидов.

Согласно результатам РСМА составы полученных веществ соответствуют стехиометрии бинарных сульфидов галлия и цинка в пределах погрешности методики. Остаточное содержание йода в сульфидах изменялось от 0.4 до 1.8 ат. % в зависимости от природы вещества и условий отжига. Получение сульфидов с таким содержанием йода позволяет проводить выращивание их монокристаллов методом химического транспорта непосредственно в реакторе [197]. Это исключает необходимость дополнительной стадии добавления йода к сульфидам, которая приводит к заметному загрязнению материала.

Из результатов, приведенных в **табл. 14**, следует, что уже при температуре 350 °С практический выход Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> составляет 93–96 %. Потери некоторого количества сульфида галлия(III) обусловлены его улетучиванием за счет протекания транспортной реакции с йодом [197]

$$Ga_2S_3 + I_2 \rightleftharpoons 2GaI + 3S. \tag{61}$$

Об этом свидетельствует присутствие в ловушке вакуумного поста белых кристаллов нелетучего  $Ga_2S_3$ . Выход сульфида цинка несколько ниже и составляет 86–88 %. Для удаления остаточного йода сульфиды необходимо прокаливать в вакууме при 600–650 °C в течение 2–3 часов.

Более значительные отклонения состава образца тиогаллата цинка ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1 от стехиометрии, по-видимому, связано с тем, что для его синтеза йодид цинка брали в некотором избытке. Это было обосновано меньшим выходом сульфида цинка по сравнению с сульфидом галлия. Однако, при совместном присутствии йодидов в реакторе, взаимодействие йодида цинка с серой протекает более эффективно. Это может быть обусловлено тем, что при мольном соотношении GaI<sub>3</sub> к ZnI<sub>2</sub>, соответствующем реакции синтеза тиогаллата цинка (2:1), температура ликвидуса составляет около 148 °C ( $T_{nn}$ .(ZnI<sub>2</sub>)= 446 °C) [198], что облегчает взаимодействие йодидов с легкоплавкой серой, так как значительную часть времени реакция протекает в жидкой фазе. По-видимому, по этой же причине выход тиогаллата цинка выше, чем бинарного сульфида ZnS. Элементный состав образца ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-2, синтезированного из стехиометрических количеств GaI<sub>3</sub> и ZnI<sub>2</sub>, соответствует формуле ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> в пределах погрешности элементного анализа.

Рентгенограммы полученных сульфидов приведены на **рис. 68–71.** Сульфид галлия(III) в зависимости от температуры отжига порошка получается с кубической или моноклинной сингонией элементарной ячейки. Это обусловлено полиморфным превращением, которое отмечалось в работе [69].



**Рис. 68.** Рентгенограммы продуктов взаимодействия GaI<sub>3</sub> с серой, отожженных при 550 °C (а) и 650 °C (б).

На рентгенограмме сульфида цинка(II), отожженного в вакууме при 650 °С (**рис. 69**), присутствуют рефлексы отражения, соответствующие исключительно фазе сфалерита (PDF No.77-1200).



**Рис. 69.** Рентгенограмма образца сульфида цинка, отожженного при 650 °C. В нижней части рисунка приведена штрих-рентгенограмма ZnS с кубической сингонией элементарной ячейки (PDF No.77-1200).

На рис. 70 представлены рентгенограммы образца  $ZnGa_2S_4$ -1, отожженного в течение часа при температурах 650, 800 и 1100 °C, и образца  $ZnGa_2S_4$ -2, отожженного при 1100 °C. Повышение температуры отжига  $ZnGa_2S_4$ -1 приводит к увеличению интенсивности и уменьшению полуширины имеющихся рефлексов и появлению новых. Это может быть связано с постепенным образованием фазы тиогаллата цинка из смеси бинарных сульфидов и твердых растворов на их основе, и с ростом уже образованных к моменту отжига кристаллов  $ZnGa_2S_4$ . Рентгенограммы образцов, отожженных при 1100 °C, соответствуют тетрагональному  $ZnGa_2S_4$  (PDF No.84-2007). Полученные результаты являются основой для разработки способа получения  $ZnGa_2S_4$  как индивидуального оптического материала или в составе стеклокерамик с низким содержанием примесей.



Рис. 70. Рентенограммы продуктов взаимодействия GaI<sub>3</sub> и ZnI<sub>2</sub> с серой (ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1), отожженных при 650 °C (1), 800 °C (2), 1100 °C (3) и (ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-2), отожженный при 1100 °C (4). В нижней части рисунка приведена штрихрентгенограмма ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> с тетрагональной сингонией элементарной ячейки (PDF No.84-2007).



**Рис. 71.** Рентгенограммы продуктов взаимодействия серы с германием (а), сурьмой (б). Штрихи соответствуют Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (PDF 75-1310) и GeS (PDF 31-0561).

Отклонения составов GeS и Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, полученных взаимодействием серы с германием и сурьмой в трехсекционном реакторе, не превышали 0.2 ат. %. Рентгенограммы сульфидов приведены на рис. 71. Определены условия, обеспечивающие синтез моносульфида германия с содержанием примеси дисульфида на уровне не более 0.5 масс. %. Было подтверждено, что образованию моносульфида германия способствует повышение температуры реактора и понижение температуры испарителя серы. Температуры реактора, обеспечивающие преимущественное образование GeS, несколько выше, чем предсказывает термодинамический расчет. Это обусловлено тем, ЧТО В моделировании не учитывается кинетика процесса, а при достаточно высоких скоростях испарения серы условия синтеза находятся далеко OT термодинамического равновесия. Оптимальные режимы, исключающие Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в реакторе с сурьмой, согласуются с результатами конденсацию моделирования. В целом термодинамический расчет хорошо описывает и предсказывает оптимальные условия образования целевых сульфидов.

Из полученных результатов следует, что предложенные подходы к синтезу кристаллических сульфидов, как компонентов шихты систем Ga – Ge – S и Ga – Sb – S, перспективны для получения стекол с низким содержанием примесей.

## 2.3.3. Очистка исходных веществ

Серу марки «осч 17-5» (Норникель, Россия) дополнительно очищали от органических примесей И гетерогенных частиц комплексным методом, включающим фильтрацию и химико-термическую обработку паров на твердых волокнистых катализаторах на основе оксидов кремния, алюминия и церия, вакуумную дистилляцию с фильтрацией паров на микронных фильтрах из высокочистого кварцевого стекла. Установка для проведения полного цикла очистки серы схематично изображена на рис. 72. Сущность методики и ее эффективность подробно обсуждены в работе [153]. На финишной стадии очистки получали навески серы, разгруженные по ампулам (13) с разбиваемыми перегородками (14). Это исключало контакт серы с атмосферой на всех последующих стадиях получения стекла.



Рис. 72. Схема установки для химико-дистилляционной очистки серы: 1, 2, 6, 10, 12 – испарители серы; 3, 7, 11 – отпаиваемые ловушки, охлаждаемые жидким азотом для конденсации легколетучих примесей; 4, 8 – катализаторы; 5, 9 – микронные фильтры из кварцевого стекла высокой чистоты; 13 – приемные ампулы для серы; 14 – разбиваемая перегородка [153].

Йод марки «ч» (99.9 масс. % основного вещества по паспорту) очищали трехкратной сублимацией в вакуумируемой установке из кварцевого стекла, схематично изображенной на рис. 73. Масса загрузки составляла 310 г. Первую сублимацию проводили в динамическом вакууме, а последующие – в запаянной установке. Температуры испарителя составляли при первой сублимации 100-110 °C; при второй и третьей – 110–120 °C. После первой сублимации в испарителе оставляли около 5 г йода. Небольшое количество йода конденсировалось в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. После второй сублимации остаток йода в испарителе составил около 2 г. Третью сублимацию проводили до полного йода. Визуально наблюдаемый нелетучий испарения остаток после заключительной сублимации отсутствовал. Приемник йода имел разбиваемую перегородку, чтобы исключить контакт с атмосферой. Масса очищенного йода после трех сублимаций составила 300 г.



**Рис. 73.** Схема установки для сублимационной очистки йода. 1, 2, 3 – секции для сублимации; 4 – приемник йода; 5 – отводная трубка для вакуумирования; 6 – разбиваемая перегородка; 7 – ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 8 – сосуд Дьюара.



Рис. 74. Реактор для синтеза йодида галлия(III). 1 – испаритель йода; 2 – магнитный боек; 3 – секция с галлием; 4 – приемник йодида галлия(III); 5 – ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 6 – сосуд Дьюара.

Очищенный по описанной выше методике йод использовали для синтеза йодида галлия(III). Синтез проводили пропусканием паров йода (5 % избыток) над металлическим галлием в вакуумируемой установке, изображенной на **рис. 74**. Секцию с галлием нагревали до 350 °C. Магнитным бойком разбивали стеклянную перегородку и температуру испарителя йода повышали до 100–110 °C. Это приводило к образованию лимонно-желтых кристаллов в приемнике 4. Получали йодид галлия(III) массой около 335 г с выходом близким к 100 %. Синтезированный йодид очищали трехкратной вакуумной дистилляцией. Температура испарителя составляла 230–240 °C. Заключительный этап очистки совмещали с разгрузкой на ампулы с разбиваемыми перегородками, как на **рис. 72**. Необходимую массу навески йодида галлия(III), соответствующую массе очищенной серы для обеспечения заданного состава стекла, отмеряли по объему йодида в отростке ампулы с внутренним диаметром 5 мм.

## 2.3.4. Методика получения стекол Ga – Ge(Sb) – S

Для синтеза стекол использовали ампулы, изготовленные из кварцевых трубок марки ТКЭДа с внешним диаметром 10 и 14 мм и марки Suprasil F-300 (Heraeus) диаметром 25 мм. Трубки ТКЭДа, содержащие ОН-группы на уровне 100 ppm, предварительно прокаливали при 980 °C в течение 5–6 часов в потоке особо чистого кислорода. Это снижало содержание ОН-групп до 3–5 ppm. Остаточные гидроксо-группы, как показано в работе [161], находятся в трудноудаляемой химической форме с низким коэффициентом диффузии. Трубки из кварцевого стекла марки Suprasil F-300 не требуют прокаливания, так как изначально содержат ОН-группы на уровне < 1 ppm. Изготовленные кварцевые ампулы промывали смесью плавиковой, соляной и азотной кислот (2:1:1), деионизованной водой и сушили при 600 °C в потоке чистого азота.

Для разработки способа получения были выбраны стекла составов Ga<sub>5</sub>Ge<sub>35</sub>S<sub>60</sub> и Ga<sub>8</sub>Sb<sub>32</sub>S<sub>60</sub>. Выбор составов обусловлен хорошей устойчивостью к кристаллизации этих стекол. Шихту синтезировали в несколько этапов. На первом этапе получали сульфид галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой в

вакуумированном кварцевом реакторе с двумя температурными зонами (**рис. 75 a**). Реагенты последовательно загружали вакуумным испарением при остаточном давлении в системе  $10^{-3}$  Па. Нижнюю секцию реактора нагревали до 350 °C, что приводило к интенсивному выделению йода по реакции

$$2\operatorname{GaI}_3 + 3S \rightleftharpoons \operatorname{Ga}_2S_3 + 3I_2. \tag{62}$$

Йод конденсировали в верхней необогреваемой секции реактора и выводили из реакционной зоны. Продолжительность синтеза 2.5-3 г Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (в зависимости от общей заданной массы стекла) составляла около 1 часа. Далее порошок сульфида галлия(III) прокаливали при 650 °C в течение 2 часов в режиме непрерывного вакуумирования системы для удаления остаточных количеств йода.

На следующем этапе проводили синтез сульфида германия(II) или сульфида сурьмы(III) пропусканием паров серы над соответствующим простым веществом с добавлением алюминия для связывания примеси кислорода (1000 ppm(масс.)). Германий предварительно прокаливали в вакууме при 750 °C в течение 1 часа для удаления примеси монооксида германия с поверхности гранул. Сурьму прокаливали в вакууме при температуре 550 °C в течение 1 часа для удаления Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На **рис. 756** приведена схема реактора из кварцевого стекла для синтеза сульфидов. Температура в зоне с германием составляла 580–600 °C; с сурьмой 620–650 °C; испаритель серы нагревали до 220–240 °C. Образующиеся пары сульфидов конденсировались в приемнике 3. После исчерпания германия и сурьмы в секцию 3 испарением догружали остаточное количество серы и проводили дистилляционную очистку полученной шихты.

Далее ампулу с сульфидом германия подпаивали к реактору и проводили вакуумную загрузку в секцию с  $Ga_2S_3$  (**рис 75 в**). Ампулу с полученной шихтой Ga – Ge(Sb) – S отпаивали от вакуумного поста, помещали в печь и гомогенизировали при 850 °C в течение 4-х часов в режиме перемешивающего качания. Закалку расплава проводили в воду; полученное стекло отжигали при температуре стеклования в течение 30 минут, затем охлаждали до комнатной

температуры в режиме выключенной печи. Получали образцы стекол диаметром 7 мм и длиной до 120 мм.



Рис. 75. Схема основных этапов получения шихты Ga – Ge – S; a – синтез сульфида галлия(III), 1 – реактор с йодидом галлия(III) и серой, 2 – трубка для формования стекла; 3 – приемник йода; 4 – разбиваемая перегородка; б – синтез моносульфида германия, 1 – испаритель серы, 2 – реактор с германием, 3 – приемник моносульфида германия; в – загрузка шихты Ge – S к сульфиду галлия(III), 1 – испаритель шихты Ge – S, 2 – реактор с сульфидом галлия(III).

Для оценки эффективности разработанной методики были получены образцы сравнения традиционным методом взаимодействием простых особо чистых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 850 °C в течение шести часов.

# 2.3.5. Химический состав стекол и содержание примесей

Макросоставы стекол  $Ga_5Ge_{35}S_{60}$  и  $Ga_8Sb_{32}S_{60}$ , определенные методом АЭС ИСП, приведены в **табл. 15**. Относительные отклонения в содержании компонентов от заданных значений в образцах, полученных по разработанной методике, составляют 0.3–0.6 ат. % для Ga; 0.8 ат. % для Ge; 0.1 ат. % для Sb; 0.5 ат. % для S. Эти значения находятся на уровне отклонений типичных для образцов, полученных традиционным методом, несмотря на многостадийность методики и потенциально вносимую на каждом этапе синтеза погрешность.

Образец	Содержание компонентов, ат. %							
	Ga	Ge	Sb	S				
Ga <sub>5</sub> Ge <sub>35</sub> S <sub>60</sub> -1	$5.1 \pm 0.1$	$35.4 \pm 0.1$	_	59.5±0.1				
Ga <sub>5</sub> Ge <sub>35</sub> S <sub>60</sub> -2	$4.7 \pm 0.1$	$35.8 \pm 0.1$	—	59.5±0.1				
$Ga_8Sb_{32}S_{60}-1$	$8.1 \pm 0.1$	_	32.0±0.1	$59.9 \pm 0.1$				
$Ga_8Sb_{32}S_{60}-2$	$7.4{\pm}0.1$		32.1±0.1	60.5±0.1				

Табл. 15. Макросостав стекол (АЭС ИСП).

Результаты определения элементных примесей в реагентах и полученных образцах стекол представлены в табл. 16. Суммарное содержание 31 примеси в коммерческом йоде марки «ч» находится на уровне 10 ppm(масс.), что соответствует уровню чистоты 5N. Вакуумная сублимация дополнительно снижает содержание примесей в нем на порядок. Разработанная методика получения йодида галлия(III), включающая очистку исходных веществ и конечного продукта, позволяет синтезировать реагент, который по содержанию примесей находится на том же уровне, что особо чистый галлий марки 7N. Преимуществом йодида галлия(III) по сравнению с металлическим галлием является возможность вакуумной загрузки в реактор и существенное снижение температуры и продолжительности синтеза Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Содержание примесей металлов в полученных образцах стекол находится ниже предела обнаружения методики анализа. При получении стекол по разработанному способу не происходит загрязняющего действия материала аппаратуры и внешней атмосферы. Это достигается за счет снижения температур

и продолжительности процессов и того, что все операции по синтезу, очистке и загрузке компонентов шихты проводятся в вакууме вплоть до извлечения образца стекла из реактора.

Панилост		Содержание примеси, ppm(масс.)							
примесь	Ge	Ga	Sb	S	I(ч)	I(субл.)	GaI <sub>3</sub>	GGS	GSS
Al	< 0.1	< 0.2	< 0.1	< 0.1	0.2	< 0.02	< 0.04	< 0.2	< 0.2
Ca	0.08	< 0.03	0.1	< 0.1	0.4	< 0.1	< 0.07	< 0.1	< 0.1
Mg	< 0.05	< 0.01	< 0.01	< 0.1	0.2	< 0.08	< 0.02	< 0.05	< 0.05
Na	< 0.2	< 0.07	< 0.2	< 0.06	2.1	0.3	< 0.1	< 0.5	< 0.5
K	<1	< 0.2	< 0.2	< 0.1	0.8	< 0.1	< 0.1	< 0.3	< 0.3
Li	< 0.01	0.03	< 0.2	< 0.05	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.03	< 0.03
Fe	< 0.1	< 0.04	0.04	< 0.1	1.7	< 0.1	< 0.02	< 0.07	< 0.07
Cu	< 0.03	< 0.07	< 0.07	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.04	< 0.1	< 0.1
Cr	< 0.07	< 0.02	< 0.02	< 0.07	2.1	< 0.2	< 0.02	< 0.05	< 0.05
Co	< 0.05	< 0.07	< 0.07	< 0.05	0.2	< 0.2	< 0.04	< 0.1	< 0.1
Ni	< 0.4	< 0.2	< 0.2	< 0.5	< 0.1	< 0.1	< 0.03	< 0.2	< 0.2
Ba, Sn, Ti (20 элементов)	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.1	< 0.2	<0.1	<0.1	< 0.2	< 0.2

**Табл. 16.** Содержание примесей в реагентах и образцах стекол  $Ga_5Ge_{35}S_{60}$  (GGS) и  $Ga_8Sb_{32}S_{60}$  (GSS) по результатам АЭС ИСП, U = 20 % (P = 95 %).

На рис. 76 приведены спектры поглощения стекол в диапазоне 2–12 мкм. В спектрах стекол, полученных традиционным методом, наблюдаются интенсивные полосы поглощения SH-, OH- и GeH-групп. Для расчета содержания примесей использовали линейные коэффициенты поглощения, приведенные в литературе (табл. 4). Результаты расчета представлены в табл. 17. Надежно устанолено содержание примеси водорода в фомре SH-групп. Для Ge–H коэффициент поглощения не известен. Определение содержания OH-групп и CO<sub>2</sub> затруднено присутствием этих примесей в воздухе кюветы спектрометра и на торцах образцов после полировки в водной среде. Полосы поглощения SO<sub>2</sub> и оксидов германия в стеклах системы Ga – Ge – S перекрываются с собственными полосами поглощения секти стекла. Содержание остальных поглошающих

примесей в образцах было ниже предела обнаружения методики, который оценивали по уровню шума.



Рис. 76. Спектры поглощения стекол. 1, 2 – образцы  $Ga_5Ge_{35}S_{60}$  и  $Ga_8Sb_{32}S_{60}$  соответственно, полученные традиционным методом; 3, 4 – образцы  $Ga_5Ge_{35}S_{60}$  и  $Ga_8Sb_{32}S_{60}$  соответственно, полученные по разработанной методике.

Табл. 17. Содержание примеси водорода и гетерогенных включений в стеклах.

	Образец						
Примесь	Ga <sub>5</sub> Ge <sub>35</sub> S <sub>60</sub> -1	Ga <sub>5</sub> Ge <sub>35</sub> S <sub>60</sub> -2	$Ga_8Sb_{32}S_{60}-1$	$Ga_8Sb_{32}S_{60}-2$			
[H] в форме							
SH-групп,	25±2	$0.18 \pm 0.02$	33±3	$0.56 \pm 0.06$			
ррт(ат.)							
OH	$0.7 \pm 0.2$	< 0.04	$1.4{\pm}0.2$	< 0.4			
$CS_2$	$< 4 \times 10^{-4}$	$< 6 \times 10^{-4}$	< 0.02	$< 6 \times 10^{-4}$			
COS	$< 0.1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	< 0.02	$< 2 \times 10^{-4}$			
Ge–O	—	—	< 0.02	< 0.01			
$\mathrm{CO}_2$	< 0.08	< 0.03	< 0.7	< 0.15			
Включения <i>d</i> >1 мкм, шт./см <sup>3</sup>	(5.7±1.9)×10 <sup>3</sup>	< 10 <sup>2</sup>	(4.3±1.4)×10 <sup>3</sup>	< 10 <sup>2</sup>			
Включения d = 0.1-1 мкм, шт./см <sup>3</sup>	(2.6±1.3)×10 <sup>8</sup>	< 10 <sup>2</sup>	(2.2±1.1)×10 <sup>8</sup>	< 10 <sup>2</sup>			

Разработанный способ получения стекол позволяет снизить содержание примеси водорода в форме SH-групп на 1.5-2 порядка по сравнению с традиционным методом синтеза из простых особо чистых веществ. Минимальное значение на уровне  $0.18\pm0.02$  ат. % достигнуто для образца Ga<sub>5</sub>Ge<sub>35</sub>S<sub>60</sub>-2, полученного по разработанной методике. К настоящему времени это является лучшим результатом для стекол на основе сульфидов германия и галлия.



**Рис.** 77. Микрофотографии стекол, полученные методом 3D ЛУМ. а – стекло  $Ga_5Ge_{35}S_{60}$ , полученное традиционным методом; б, в – стекла  $Ga_5Ge_{35}S_{60}$  и  $Ga_8Sb_{32}S_{60}$  соответственно, полученные по разработанной методике.

Гетерогенные примесные включения микронного И субмикронного размеров в образцах определяли методом оптической микроскопии (OM) и 3D лазерной ультрамикроскопии (ЛУМ) на микроскопе Axio Imager.M2m с монохромной фотокамерой, чувствительной В ближнем ИК диапазоне. Регистрацию включений проводили в режиме Z-сканирования в луче лазера с  $\lambda =$ 0.975 Для измерений использовали образцы длиной 10 мкм. мм С Предел обнаружения плоскопараллельными полированными гранями.

гетерогенных включений составлял 10<sup>2</sup> шт./см<sup>3</sup>. В образцах, полученных традиционным методом, наблюдаются примесные включения микронного размера. Их содержание достигает *n*×10<sup>3</sup> шт./см<sup>3</sup> (табл. 17); размер отдельных 100 мкм. Такие включения оказывают наиболее включений превышает негативное влияние на оптическую прозрачность стекол и обуславливают оптические потери в халькогенидных волоконных световодах на уровне более 10 дБ/м. В образцах, полученных по разработанной методике, наблюдались единичные включения микронных размеров ( $< 10^2$  шт./см<sup>3</sup>). На рис. 77 приведены 3D ЛУМ фотографии образцов стекол. В табл. 17 указаны содержания субмикронных гетерогенных включений. В образцах синтезированных традиционным методом количество таких включений имеет порядок *n*×10<sup>8</sup> шт./см<sup>3</sup>. В образцах, полученных по разработанному способу, наблюдается только фоновое рассеяние, т.е. собственное рассеяние на замороженных флуктуациях или на мелких (< 100 нм) слабо рассеивающих включениях, которые не вносят существенный вклад в оптические потери в среднем ИК диапазоне.

Разработанная методика позволяет решить одну из ключевых проблем получения особо чистых стекол, содержащих в составе шихты сульфид галлия(III) – проводить очистку и загрузку в реактор галлия методом вакуумного испарения. Это достигается за счет использования GaI<sub>3</sub> в качестве источника галлия. В сочетании с селективным синтезом и загрузкой сульфида германия(II) методика позволяет получать образцы стекол с рекордно низким для этих систем содержанием поглощающих примесей и гетерогенных примесных включений.

#### Глава 3. Обсуждение результатов

Полученные в работе результаты свидетельствуют о существенном влиянии химического состава стекол системы  $Ga_x Ge_{y-x}S_{100-y}$  (x = 0-15; y = 40-42) на их физико-химические, оптические свойства и кристаллизационную устойчивость. Изменение содержания серы на 1 ат. % для большинства исследованных образцов делает изначально устойчивое к кристаллизации стекло непригодным для вытяжки волоконных световодов ( $\Delta T < 120$  °C). Такие отклонения состава могут происходить при получении особо чистых стекол на стадиях вакуумной загрузки компонентов шихты в реактор и дистилляционной очистки стеклообразующего расплава [51]. Это предъявляет высокие требования к сохранению состава шихты на всех этапах получения стекол и обуславливает необходимость применения Разработанная высокоточных методов элементного анализа. методика стекол макросостава системы  $Ga_x Ge_{v-x} S_{100-v}$ определения химического обеспечивает точность на уровне 0.02-0.1 ат. %, достаточную для большинства практических применений.

Кристаллизация стекол системы  $Ga_x Ge_{y-x} S_{100-y}$  с содержанием серы 58–60 ат. % является сложным многостадийным процессом. Химическая природа и соотношение кристаллизующихся фаз определяется составом стекла и условиями его термической обработки. Одновременная кристаллизация нескольких фаз затрудняет применение традиционных моделей для определения кинетических результатам ДСК исследований Отличительной параметров по [199]. особенностью кристаллизации стекол  $Ga_x Ge_{y-x} S_{100-y}$  с содержанием галлия 0–8 ат. % по сравнению с более исследованной системой  $xGa_2S_3 - (1-x)GeS_2$  является возможность формирования фазы моносульфида германия, определяющей кристаллизационную устойчивость при термической обработке. Методом РФА при кристаллизации стекол Ga<sub>x</sub>Ge<sub>y-x</sub>S<sub>100-y</sub> обнаружена неизвестная фаза, имеющая интенсивные рефлексы в области значений  $2\theta = 11.6^{\circ}$ ,  $13.8^{\circ}$ ,  $17.5^{\circ}$  и  $27.9^{\circ}$ . Идентификация химической природы этой фазы требует дополнительных исследований.

Установлена важная закономерность влияния галлия на устойчивость расплавов и стекол системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> к кристаллизации. Увеличение содержания галлия от 0 до 8 ат. % с одной стороны приводит к уменьшению кристаллизационной устойчивости стекол при нагревании, с другой – снижает объемную долю кристаллов при закалке расплава. Следовательно, для сравнения кристаллизационной устойчивости стекол необходимо учитывать не только традиционно используемый параметр  $\Delta T$ , но и возможное присутствие кристаллической фазы после закалки расплава. Метод рентгенофазового анализа, используемый большинстве работ В для установления присутствия кристаллических включений в стеклах, обладает недостаточным пределом обнаружения, как правило, не ниже 0.5 об. %. Влияние кристаллических включений на свойства стекол проявляются уже при концентрациях порядка нескольких ppm(об.). Такие количества могут быть определены только с использованием высокочувствительных к гетерогенным включениям методов, например, оптической, лазерной или электронной микроскопии. Наблюдаемый эффект влияния галлия на кристаллизационную устойчивость стекол является важным для практики получения волоконных световодов. Это обусловлено тем, что при их изготовлении сначала получают массивный образец стекла закалкой расплава, а затем его подвергают нагреванию до температур на уровне T<sub>g</sub> + 120 °С. В стеклах системы  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  с  $9 \le x \le 15$  ат. % устойчивость к кристаллизации и при закалке расплава, и при термической обработке стекла снижается с увеличением содержания галлия.

Противоположная зависимость устойчивости стекол и стеклообразующих расплавов системы  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (x = 0–8 ат. %) к кристаллизации от содержания галлия может быть обусловлена различающейся химической природой образующихся фаз. При кристаллизации стекла в процессе отжига первой формируется фаза, изоструктурная моносульфиду германия. Недостаточно высокая скорость охлаждения стеклообразующего расплава способствует образованию дисульфида германия (изоструктурному твердому раствору). Это, в свою очередь, обусловлено различными механизмами формирования

кристаллических фаз из расплава и из стекла в виду сильно отличающихся условий. При содержании галлия в стеклах 9–15 ат. % и при закалке расплава, и при отжиге стекла первой формируется фаза изоструктурная одной из полиморфных модификаций сульфида галлия(III).

Существенное влияние состава стекол  $Ga_x Ge_{y-x} S_{100-y}$  с содержанием серы 58– 60 ат. % на их свойства может быть объяснено в рамках структурно-связевого подхода. Согласно литературным данным, основными структурными единицами таких стекол являются: тетраэдры [GeS<sub>4/2</sub>] и [GaS<sub>4/2</sub>], соответствующие структурам GeS<sub>2</sub> и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; бипирамиды [GeS<sub>6/2</sub>], формирующие слоистую структуру сульфида германия(II); квазицепочечные этаноподобные фрагменты [Ga<sub>2</sub>S<sub>6/2</sub>], соответствующие структурному мотиву моносульфида галлия и аналогичные фрагменты [Ge<sub>2</sub>S<sub>6/2</sub>], не имеющие кристаллических аналогов в системе Ge – S [90–92, 98]. В области составов с содержанием серы 54–64 ат. % характеризуется высокой структура сетки стекла чувствительностью к соотношению компонентов [92]. Это может определяться термодинамически оптимальными долями структурных мотивов соответствующих кристаллических фаз в области содержании серы 60 ат. %, которой формально соответствует соотношение  $GeS:GeS_2 = 1:1$ . Незначительные отклонения состава могут приводить к существенному перераспределению структурных единиц и, как следствие, изменению свойств стекол.

Известно, что свойства стеклообразных материалов во многом определяются термической предысторией их получения [1, 3, 105]. Поэтому представленные в работе значения свойств относятся к конкретным условиям синтеза – температура гомогенизирующего плавления, верхняя температура закалки расплава, скорость закалки (в воду, на воздухе), диаметр ампул и толщина стенок, влияющие на скорость охлаждения, температурно-временной режим отжига. Однако выявленные закономерности влияния состава на свойства стекол являются общими и могут быть распространены на другие условия их получения.

Из полученных результатов следует, что по совокупности свойств, ключевым из которых является кристаллизационная устойчивость, среди

исследованных образцов для волоконной ИК оптики наиболее пригодны стекла составов  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (x = 1-8) и  $Ga_3Ge_{38}S_{59}$ . Стекло  $Ge_{40}S_{60}$  характеризуется наибольшим значением параметра  $\Delta T$  (151 °C), однако получение такого образца без кристаллических включений даже при закалке расплава в ледяную воду затруднительно. Важным условием синтеза стекол с низким содержанием галлия для изготовления волоконных световодов является закалка расплава в воду от температуры не менее 850 °C. Выбор конкретного состава определяется дополнительными требованиями, предъявляемыми к стеклу (показатель преломления, способность растворять редкоземельные элементы и др.).

Важнейший фундаментальный результат работы заключается В установлении существенной роли изоморфизма в фазообразовании при кристаллизации стеклообразующих расплавов и стекол системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub>. Особенно отчетливо это влияние прослеживается для составов с содержанием галлия 9–15 ат. %. Впервые показано, что в процессе кристаллизации образуются твердые растворы, изоструктурные полиморфным модификациям сульфидов галлия и германия, а не чистые бинарные сульфиды, как считалось ранее. Из результатов работы следует, что изоморфизм определяет не только химический состав кристаллической фазы, но и ее структуру. Это проявляется в стабилизации твердых растворов Ga<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub>, изоструктурных сульфиду галлия(III) с кубической сингонией элементарной ячейки, увеличении германия. В при доли сесквисульфиде галлия со структурой типа сфалерита из-за меньшего относительного содержания катионов по сравнению с ZnS, 1/3 катионных позиций вакантны [200] (рис. 78). Стабилизацию таких структур при образовании твердых растворов обычно связывают именно с заполнением катионных вакансий другими ионами. Однако в случае образования твердых растворов Ga<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub> в халькогенидных стеклах ситуация более сложная. Из теории и практики изоморфизма известно [201], что стабилизации кристаллической структуры способствует замещение сильнозаряженными катионами малого радиуса, каким является четырехкоординированный  $\text{Ge}^{4+}$  ( $r_i(\text{Ge}^{4+}, \text{KY} = 4) = 0.39$  Å;  $r_i(\text{Ga}^{3+}, \text{KY} = 4)$ 4) = 0.47 Å [202]). Однако при образовании твердого раствора с дисульфидом

германия из условия электронейтральности следует, что 3 катиона  $\text{Ge}^{4+}$  замещают 4 катиона  $\text{Ga}^{3+}$  и образуется новая катионная вакансия  $V_{\kappa am}$  (**рис. 79а**)

$$4Ga^{3+}S_{1.5} \rightleftharpoons 3Ge^{4+}S_2 + V_{\kappa am.}.$$
(63)

Это дестабилизирует структуру. Общая доля катионов при замещении снижается, доля серы возрастает.

Шестикоординированный катион Ge<sup>2+</sup> имеет малый заряд и большой радиус  $(r_i(\text{Ge}^{2+}, \text{KY} = 6) = 0.73 \text{ Å} [202])$ , поэтому его встраивание в решетку затруднительно. Однако при образовании твердого раствора сесквисульфида галлия с моносульфидом германия 3 катиона Ge<sup>2+</sup> замещают 2 катиона Ga<sup>3+</sup>. При этом один из катионов Ge<sup>2+</sup> заполняет вакансию галлия (**рис. 796**)

$$2\mathrm{Ga}^{3+}\mathrm{S}_{1.5} + V_{\kappa am} \rightleftharpoons 3\mathrm{Ge}^{2+}\mathrm{S}.$$
 (64)

Это стабилизирует дефектную структуру. Общая доля катионов при замещении возрастает, доля серы уменьшается.

Из результатов РСМА следует, что содержание серы в твердом растворе  $Ga_{2-x}Ge_xS_3$  при замещении не изменяется ( $\approx 60$  ат. %). Это означает, что имеет место одновременное замещение катионами  $Ge^{2+}$  и  $Ge^{4+}$ , причем в равных количествах (**рис. 79в**)

$$2Ga^{3+}S_{1.5} \rightleftharpoons Ge^{4+}S_{2} + Ge^{2+}S.$$
(65)

При этом общее число вакансий не изменяется. Стабилизация твердых растворов происходит за счет того, что катион Ge<sup>4+</sup> имеет большой заряд и малый радиус, а катион Ge<sup>2+</sup> заполняет вакансии, которые образуются при замещении галлия на катион Ge<sup>4+</sup>. Кроме того, в литературе отмечается возможность присутствия в сфалерите катиона Ge<sup>2+</sup> с KЧ = 4 [203]. Значение ионного радиуса для такого катиона в литературе отсутствует, но из общих закономерностей следует, что он должен быть меньше, чем для Ge<sup>2+</sup> с KЧ = 6. Приведенные рассуждения описывают наблюдаемые эффекты на качественном уровне. Для количественного описания образования твердых растворов Ga<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub> в халькогенидных стеклах необходимо применение термодинамических и квантово-механических подходов [204].



**Рис. 78.** Структура элементарной ячейки сфалерита (а) и сульфида галлия(III) с кубической сингонией (б).



Рис. 79. Схема замещения катионов  $Ga^{3+}$  в сульфиде галлия(III) со структурой типа сфалерита катионами  $Ge^{4+}$  (а),  $Ge^{2+}$  (б), совместного замещения (в).

В литературном обзоре отмечалось, что, согласно фазовой диаграмме, в системе Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> образуются твердые растворы, однако концентрация германия в них не превышает 0.6 ат. % [37]. В диссертационной работе получены содержащей образцы стеклокерамики, твердые растворы  $Ga_{2-r}Ge_{r}S_{3}$ с концентрацией германия до 20±2 ат. %. По-видимому, это становится возможным благодаря двум основным причинам. Во-первых, высокая скорость закалки расплава позволяет сохранять твердые растворы со значительной долей германия, стабильность которых резко падает при понижении температуры. Во-вторых, присутствие катионов Ge<sup>2+</sup> стабилизирует твердые растворы по предложенному выше механизму. Эффект взаимного усиления растворимости разнозаряженных катионов в сфалерите при изоморфном замещении Zn<sup>2+</sup> известен в литературе [203, 205, 206].

Для практических целей важность изоморфизма при кристаллизации в стеклообразующей системе Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> заключается в возможности задания химического состава кристаллической фазы варьированием состава шихты и условий получения массивных образцов. Это позволит оптимизировать ключевые свойства кристаллических включений (показатель преломления, коэффициент термического расширения, твердость и т.д.) при изготовлении оптической стеклокерамики на основе стекол системы Ga - Ge - S закалкой расплава. О перспективности такого способа получения прозрачной стеклокерамики с кристаллической фазой микронного размера сообщалось ранее в работах [150, состав твердого раствора Ga<sub>2-r</sub>Ge<sub>r</sub>S<sub>3</sub> можно 207]. Например, задавая минимизировать показателя преломления кристаллической разность И стеклообразной фаз  $\Delta n = n_{\kappa p.} - n_{cm.}$ . Это позволит существенно снизить оптические потери на рассеяние в стеклокерамике [138]. Показатель преломления твердого раствора  $Ga_{2-x}Ge_xS_3$  может быть оценен из уравнения Лоренц-Лоренца [208]:

$$\frac{v_{ss}(n_{ss}^2 - 1)}{(n_{ss}^2 + 2)} = \sum \frac{v_i x_i (n_i^2 - 1)}{(n_i^2 + 2)},$$
(66)

где  $n_{ss}$  – показатель преломления твердого раствора;  $n_i$  – показатель преломления индивидуального компонента твердого раствора;  $v_{ss}$  – мольный объем твердого раствора;  $v_i$  – мольный объем индивидуального компонента твердого раствора;  $x_i$ – мольная доля компонента твердого раствора. Отсутствие в литературе надежных данных для кристаллического GeS<sub>2</sub> усложняет такую оценку. В зависимости от выбранных значений  $n_i$  параметр  $n_{ss}$  может как уменьшаться, так и увеличиваться при изменении содержания германия в твердом растворе. Для стекол систем Ga – Ge – S и Ga – Ge – Se показатель преломления возрастает с увеличением содержания галлия [19, 209]. Если принять такую же тенденцию для твердого раствора Ga<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub>, то уменьшению разности  $\Delta n$  будет способствовать увеличение содержания галлия в стекле и увеличение содержания германия в твердом растворе, т.к.  $n_{\kappa p.}$ , как правило, больше  $n_{cm.}$ . Наряду с ожидаемым уменьшением параметра  $\Delta n$  увеличение содержания германия в твердых растворах Ga<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub> стабилизирует фазу с кубической сингонией элементарной ячейки, которая характеризуется изотропностью показателя преломления. Это будет дополнительно способствовать снижению оптических потерь на рассеяние [210, 211]. Приведенные рассуждения являются оценочными и для установления влияния состава стеклянной и кристаллической фаз на параметр  $\Delta n$  требуются экспериментальные исследования.

Существенным результатом работы является установление формирования скелетных кристаллов при закалке стеклообразующих расплавов  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ . Причиной их образования является сильное пересыщение, в условиях которого рост кристаллов преимущественно происходит на вершинах многогранников, обладающих высокой поверхностной энергией. Рост и расщепление скелетных кристаллов приводит к формированию дендритной структуры во всем объеме образца. Вопрос о влиянии дендритных кристаллов на оптические и механические свойства халькогенидной стеклокерамики остается открытым. Однако известно о получении образцов  $Ga_{20}Ge_{20}Se_{60}$  с дендритной микроструктурой, которые обладали высокой оптической прозрачностью и устойчивостью к абразивному истиранию [150]. На основании полученных в диссертационной работе результатов можно предложить упрощенную схему фазообразования при кристаллизации расплавов и стекол системы  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  с содержанием галлия 10–15 ат. %, приведенную на **рис. 80**.

Согласно результатам работы, наиболее подходящими для получения оптической стеклокерамики являются образцы вблизи состава  $Ga_{12}Ge_{28}S_{60}$ . В таком материале можно сформировать кристаллическую фазу, изоструктурную  $Ga_2S_3$  с кубической сингонией элементарной ячейки и высоким содержанием германия, как на стадии закалки расплава, так и при термической обработке стекла, изначально не содержащего кристаллы. Это позволит изготавливать прозрачную стеклокерамику не только традиционным методом продолжительного отжига стекла в области  $T_g$ , но и непосредственно при закалке стеклообразующего расплава.

Явления изоморфизма и образования скелетных кристаллов, обнаруженные в данной работе в системе Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> и ранее в системе Ga – Ge – Se [150] могут

быть характерны для большого числа халькогенидных стеклообразующих систем. Это расширяет направления фундаментальных и прикладных исследований в области оптических материалов на основе халькогенидных стекол.



**Рис. 80.** Упрощенная схема фазообразования при кристаллизации расплавов и стекол системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> с содержанием галлия 10–15 ат. %.

Разработанный способ получения особо чистых стекол систем Ga – Ge – S и Ga – Sb – S позволяет достичь содержания примеси водорода в форме SH-групп и гетерогенных примесных включений на 1.5–2 порядка ниже по сравнению с традиционным методом. Несмотря на многостадийность способа, отклонение макросостава от заданных значений в полученных образцах находятся на уровне, характерном для традиционного метода синтеза из простых веществ. Это является важнейшим требованием к способу получения сульфидных стекол, т.к. их свойства чувствительны к соотношению компонентов, особенно к содержанию серы.

Разработанный способ получения стекол обладает следующими основными преимуществами по сравнению с известными методиками:

1. Источником галлия является йодид галлия(III) вместо традиционно используемого простого вещества или сульфида. Это позволяет проводить очистку галлийсодержащего компонента от примеси кислорода, воды, ОН-групп и гетерогенных примесных включений методом вакуумной дистилляции при температурах не выше 250 °C. Эффективная очистка йодида галлия(III) от воды обусловлена его взаимодействием с этой примесью по реакциям

$$2GaI_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Ga_2O_3 + 6HI.$$
(67)

$$GaI_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Ga(OH)_3 + 3HI.$$
 (68)

Из-за существенного отличия летучести Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga(OH)<sub>3</sub>, HI от GaI<sub>3</sub> при многократной вакуумной дистилляции содержание этих примесей может быть снижено на несколько порядков.

2. Высокая летучесть йодида галлия(III) позволяет проводить загрузку галлия в реактор с шихтой вакуумным испарением. Этот способ является предпочтительным при получении халькогенидных стекол, т.к. сохраняет уровень чистоты исходного реактива, исключая загрязнение атмосферными примесями (вода, кислород, CO<sub>2</sub>, пыль).

3. Высокая реакционная способность йодида галлия(III) по отношению к сере значительно (на 800–900 °C) снижает температуру и продолжительность синтеза сульфида галлия(III) по сравнению с взаимодействием простых веществ [212, 213]. Это уменьшает загрязняющее действие материала аппаратуры, повышает производительность и упрощает экспериментальное оформление процесса.

4. Отсутствие металлического галлия на всех стадиях процесса. Это исключает взаимодействие галлия, обладающего высокой восстанавливающей способностью при повышенных температурах, и его поверхностных оксидов с кварцевым реактором по реакциям

$$2Ga + SiO_2 \rightleftharpoons Ga_2O + SiO, \tag{69}$$
$$4Ga + 3SiO_2 \rightleftharpoons 2Ga_2O_3 + 3Si, \tag{70}$$

$$xGa_2O_3 + ySiO_2 \rightleftharpoons xGa_2O_3 \cdot ySiO_{2(crekino)}.$$
(71)

Указанные реакции приводят к образованию гетерогенных примесных включений в стеклах, что ухудшает их прозрачность в широком спектральном диапазоне за счет рассеяния. Проблема взаимодействия галлия с материалом является обшей высокотемпературных аппаратуры для синтезов галлийсодержащих соединений в кварцевых ампулах, например, при получении арсенида галлия [214]. Наряду с рассеянием, оксиды кремния имеют интенсивную полосу поглощения с максимумом на 9.1 мкм, ограничивающую пропускание в области длинноволнового края прозрачности стекол. Йодид галлия является реакционноспособным соединением и может реагировать с кварцевым стеклом. Однако даже для более активных йодидов редкоземельных элементов это °C [215]. B взаимодействие проявляется при температурах выше 650 разработанном способе йодид галлия(III) контактирует со стенками реактора при температурах не более 350 °С.

5. Образование и последующее удаление йода из реакционной смеси способствует снижению содержания примеси водорода и воды [216, 217]

$$H_2S + I_2 \rightleftharpoons 2HI + S, \tag{72}$$

$$\equiv Ga - SH + I_2 \rightleftharpoons \equiv Ga - I + -S - + HI, \tag{73}$$

$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HI + HIO.$$
 (74)

Эффективность реакций (72)–(74) в условиях синтеза сульфида галлия(III) повышается за счет высокой концентрации йода в реакционной смеси, смещающей равновесие в сторону образования йодоводорода.

6. Пропускание паров серы над гранулами германия позволяет снизить температуру и продолжительность загрузки компонентов шихты в реактор по сравнению с традиционной дистилляцией. Это обусловлено тем, что одним из основных компонентов шихты Ge – S является дисульфид германия, который обладает меньшим давлением насыщенного пара по сравнению с моносульфидом

германия ( $p^{o}$ GeS<sub>2</sub>(873 K) = 2.7 мм рт.ст.;  $p^{o}$ GeS(873 K) = 23.5 мм рт.ст.) [193, 194]. В разработанном способе преобладающим продуктом реакции является летучий GeS.

7. Пропускание паров серы при температурах 550–650 °С позволяет проводить предварительное химическое травление гранул германия перед загрузкой компонентов шихты в реактор. Это способствует удалению поверхностных загрязнений – адсорбированных газов, воды и ОН-групп, оксидов, гетерогенных включений – за счет механического уноса потоком паров моносульфида германия и химических реакций типа (75)–(77):

$$3S + GeO_2 \rightleftharpoons GeS_2 + SO_2, \tag{75}$$

$$3S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2S + SO_2, \tag{76}$$

 $(y/2+2x)S + C_xH_y$ (пыль, орг. примеси)  $\neq y/2H_2S + xCS_2$ . (77)

Для этого первые порции моносульфида германия (50–100 мг), в которых могут быть сконцентрированы поверхностные примеси, выводятся из системы.

8. Важным преимуществом разработанной методики является добавление алюминия не непосредственно в шихту, как в традиционных методах, а в промежуточную ампулу с германием или сурьмой. Это исключает контакт алюминия со стенками кварцевого реактора, в котором проводят гомогенизирующее плавление, что позволяет значительно снизить загрязнение халькогенидного расплава частицами оксидов кремния и алюминия.

9. Разработанный способ получения стекол является практически безотходным, в отличие от методик, включающих пропускание сероводорода над оксидом или гидроксидом галлия. Йод, выделяющийся при синтезе Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, после сублимационной очистки может быть вновь использован для синтеза новых количеств особо чистого йодида галлия(III).

Предложенный в работе способ является универсальным и может быть применен для получения халькогенидных стекол различных систем, содержащих сульфиды галлия, например Ga – Ge – Sb – S, Ga – Ge – As – S и др. [21, 23, 218]. Проводя неполное контролируемое удаление йода при синтезе сульфида

галлия(III) можно получать стекла указанных систем с заданным содержанием этого элемента. Такие стекла, как правило, обладают улучшенной устойчивостью к кристаллизации [45, 219, 220].

Содержание примеси водорода в форме SH-групп, оказывающей наиболее негативное влияние на прозрачность сульфидных стекол, в лучшем образце, полученном по разработанному способу, составило  $0.18\pm0.02$  ppm(at.). Это на 2 порядка ниже, чем в типичных образцах сульфидных стекол [21, 45, 131, 221] и в 16 раз меньше, чем в наиболее чистом стекле системы Ge – Sb – S, известном к настоящему времени [17]. Однако это еще в 600 раз выше, чем теоретически допустимый уровень, не оказывающий влияние на оптические свойства сульфидных стекол (около 0.3 ppb(at.)). Поэтому для приближения к собственным оптическим потерям, не связанным с наличием примесей, требуется дальнейшее развитие способов получения халькогенидных стекол с использованием летучих и легкоплавких соединений компонентов шихты, фундаментальные основы которых заложены в работе.

## Выводы

1. Выявлены закономерности влияния химического состава стекол систем  $Ga_xGe_{y,x}S_{100,y}$  (x = 0-15; y = 40-42) на их свойства. Температура стеклования снижается при увеличении содержания галлия и уменьшении содержания серы. В системах с 58 и 59 ат. % S кристаллизационная устойчивость, характеризуемая параметром  $\Delta T$ , немонотонно зависит от состава, принимая максимальное значение при 5 и 3 ат. % галлия соответственно. В системе с 60 ат. % серы параметр  $\Delta T$  монотонно снижается при увеличении содержания галлия от 0 до 15 ат. %. Прозрачность стекол в длинноволновой области спектра возрастает с уменьшением атомной доли серы и германия. Положение коротковолновой границы пропускания смещается в сторону меньших длин волн с увеличением содержания серы.

2. В системе  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  в интервале x = 0-8 ат. % кристаллизационная устойчивость стеклообразующих расплавов и стекол имеет противоположно направленные зависимости от состава: с увеличением содержания галлия параметр  $\Delta T$  уменьшается, но снижается объемная доля и средний размер кристаллических включений в образцах после закалки. При увеличении содержании галлия от 9 до 15 ат. % кристаллизационная устойчивость и стекол, и расплавов уменьшается. Для вытяжки волоконных световодов рекомендованы стекла составов  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  (1–8 ат. %) и  $Ga_3Ge_{38}S_{59}$ . Стекла системы  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  с содержанием галлия 9–15 ат. % перспективны для изготовления оптической стеклокерамики.

3. Впервые установлено, что при кристаллизации стеклообразующих расплавов и стекол системы  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  формируются фазы переменного состава, изоструктурные полиморфным модификациям сульфидов германия и галлия. В системе  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  в интервале x = 0-8 ат. % при кристаллизации расплава первой формируется фаза, изоструктурная сульфиду германия(IV) с моноклинной сингонией элементарной ячейки; при отжиге стекла – орторомбической модификации сульфида германия(II). В системе  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  в интервале x = 10-15

ат. % при кристаллизации и расплавов, и стекол первыми образуются твердые растворы, изоструктурные одной из полиморфных модификаций Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

4. Состав твердых растворов, образующихся при кристаллизации расплава  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ , определяется химическим составом шихты и температурновременными условиями охлаждения. С увеличением доли германия в шихте, скорости и верхней температуры закалки концентрация германия в твердых растворах возрастает. Установлено стабилизирующее влияние германия на структуру твердого раствора  $Ga_{2-x}Ge_xS_3$  с кубической сингонией элементарной ячейки.

5. При кристаллизации расплавов  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  (x = 10-15 ат. %) твердые растворы формируются в виде скелетных кристаллов, расщепление при росте которых приводит к образованию дендритной кристаллической структуры. Микроструктура дендритов определяется сингонией элементарной ячейки твердого раствора.

6. Для системы  $Ga_x Ge_{40-x} S_{60}$  характерна микроликвация с образованием сферических включений со средним размером 0.8–3 мкм и бо́льшим, по сравнению с основным стеклом, показателем преломления. Такие включения могут выступать центрами образования кристаллической фазы.

7. Способ, включающий синтез и загрузку в реактор сульфидов германия и сурьмы пропусканием паров серы над соответствующими простыми веществами и синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой, является эффективным для получения особо чистых стекол систем Ga – Ge – S и Ga – Sb – S. Содержание примесей в образцах стекол, полученных по разработанному способу, составило: водорода в форме SH-групп 0.2–0.6 ppm(at.); металлов < 0.5 ppm(масс.); гетерогенных включений микронного и субмикронного размера – не более  $10^2$  шт./см<sup>3</sup>. Это является лучшим результатом для стекол на основе сульфидов германия и галлия.

## Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. Вельмужову Александру Павловичу за предоставленную перспективную тему исследований, помощь в планировании и организации экспериментов, обсуждении полученных результатов и моральную поддержку при выполнении и написании диссертации.

Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. Суханову Максиму Викторовичу, д.х.н. Ширяеву Владимиру Семеновичу, д.х.н. Скрипачеву Игорю Владимировичу и академику Чурбанову Михаилу Федоровичу за ценные замечания и полезные рекомендации к содержанию диссертационной работы.

Автор благодарит сотрудников ИХВВ РАН им. Г.Г. Девятых и ННГУ им. Н.И. Лобачевского, принимавших участие в выполнении исследований.

## Литературные источники

[1] Минаев, В.С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы. / В.С. Минаев. – М.: Металлургия, 1991. – 407 с.

[2] Виноградова, Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах: Двойные и тройные системы. / Г.З. Виноградова. – М. : Наука, 1984. – 174 с.

[3] Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. /
 А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 558 с.

[4] Sanghera, J.S. Optical properties of chalcogenide glasses and fibers / J.S. Sanghera, D.J. Gibson // В кн.: Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications, Ed.: J.-L. Adam, X. Zhang, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, 2014. – Is. 44. – P. 113–138.

[5] Heo, J. Rare-earth-doped chalcogenide glass for lasers and amplifiers / J. Heo, W.J. Chung // В кн.: Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications, Ed.: J.-L. Adam, X. Zhang, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, 2014. – Is. 44. – P. 381–410.

[6] Richardson, K.A. Chapter 1 – Chalcogenide materials for mid-wave infrared fibers / K.A. Richardson, M. Kang // Mid-Infrared Fiber Photonics. – 2022. – P. 3–46.

[7] Mehta, N. Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics: A review / N. Mehta // Journal of Scientific & Industrial Research. – 2006. – Vol. 65. – P. 777–786.

[8] Saini, S. Survey of chalcogenide glasses for engineering applications / S.
 Saini, K. Kritika, D. Devvrat, M.D. Sharma // Materials Today: Proceedings. – 2021. –
 Vol. 45. – P. 5523–5528.

[9] Fairman, R. Applications of chalcogenide glasses / R. Fairman, B. Ushkov // Oxford: Elsevier. – 2004. – P. 258.

[10] Zakery, A. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review / A. Zakery, S. Elliott // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – Vol. 330. – P. 1–12.

[11] Lezai, D. Chalcogenide glasses – survey and progress / D. Lezai // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2003. – Vol. 5, Is. 1. – P. 23–34.

[12] Aggarwal, I.D. Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL / I.D. Aggrawal, J.S. Sanghera // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2002. – Vol. 4, Is. 3. – P. 665–678.

[13] Seddon, A.B. A Prospective for New Mid-Infrared Medical Endoscopy Using Chalcogenide Glasses / A.B. Seddon // International Journal of Applied Glass Science. – 2011. – P. 177–191.

[14] Boussard-Plédel, C. Chalcogenide waveguides for infrared sensing / В кн.: Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications, Ed.: J.-L. Adam, X. Zhang, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, 2014. – Is. 44. – P. 381–410.

[15] Simons, D.R. Germanium gallium sulfide glasses for Pr-doped fiber amplifiers at 1.3  $\mu$ m / D.R. Simons // Technische Universiteit Eindhove. – 1996. – P. 142.

[16] Heo, J. Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of  $La^{3+}$  in  $GeS_2 - Ga_2S_3$  glasses / J. Heo, J. Min Yoon, S.-Y. Ryou // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol. 238. – P. 115–123.

[17] Wei, K. Pr<sup>3+</sup>-doped Ge – Ga – S glasses for 1.3 mm optical fiber amplifiers /
K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, G.H. Sigel Jr. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1995. – Vol. 182. – P. 257–261.

[18] Bunton, J. Near-IR emission of Er<sup>3+</sup> ions in CsCl – Ga – Ge – S glasses excited by visible light / J. Bunton, L. Calvez, V. Kadan, I. Blonskyi, O. Shpotyuk, R. Golovchak // Optical Materials. – 2017. – Vol. 72. – P. 195–200.

[19] Abe, K. Preparation and properties of Ge – Ga – S glasses for laser hosts / K.
Abe, H. Takebe, K. Morinaga // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1997. – Vol. 212.
– P. 143–150.

[20] Manshina, A.A. Glasses of the  $Ga_2S_3 - GeS_2$  system doped with rare-earth ions (Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) as active optical materials / A.A. Manshina, A.V. Kurochkin, S.V. Degtyarev, Ya.G. Grigorev, A.S. Tverjanovich, Yu.S. Tveryanovich, V.B. Smirnov // International Seminar on Novel Trends in Nonlinear Laser Spectroscopy and High-Precision Measurements in Optics, Proceedings of SPIE. – 2001. – Vol. 4429. – P. 80– 88.

[21] Chahal, R. Nd<sup>3+</sup>: Ga – Ge – Sb – S glasses and fibers for luminescence in mid-IR: synthesis, structural characterization and rare earth spectroscopy / R. Chahal, F. Starecki, J.-L. Doualan, P. Němec, A. Trapananti, C. Prestipino, G. Tricot, C. Boussard-Pledel, K. Michel, A. Braud, P. Camy, J.-L. Adam, B. Bureau, V. Nazabal // Optical Materials Express. – 2018. – Vol. 88, Is. 6. – P. 1650–1671.

[22] Chahal, R. Fiber evanescent wave spectroscopy based on IR fluorescent chalcogenide fibers / R. Chahal, F. Starecki, C. Boussard-Plédel, J.-L. Doualan, K. Michel, L. Brilland, A. Braud, Pa. Camy, B. Bureau, V. Nazabal // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol. 229. – P. 209–216.

[23] Starecki, F. Mid-IR optical sensor for  $CO_2$  detection based on fluorescence absorbance of  $Dy^{3+}$ :  $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$  fibers / F. Starecki, F. Charpentier, J.-L. Doualan, L. Quetel, K. Michel, R. Chahal, J. Troles, B. Bureau, A. Braud, P. Camy, V. Moizan, V. Nazabal // Sensors and Actuators B: Chemical, Part A. – 2015. – Vol. 207. – P. 518 – 525.

[24] Pelé, A.L. Wavelength conversion in Er<sup>3+</sup> doped chalcogenide fibers for optical gas sensors / A.L. Pelé, A. Braud, J.L. Doualan, R. Chahal, V. Nazabal, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, R. Moncorgé, P. Camy // Optics Express. – 2015. – Vol. 23, Is. 4.

[25] Lin, C. Chalcogenide Glass-Ceramics: Functional Design and Crystallization
 Mechanism / C. Lin, C. Rüssel, S. Dai // Progress in Materials Science. – 2017. – Vol.
 93. – P. 1–44.

[26] Calvez, L. Transparent chalcogenide glass-ceramics / L. Calvez // В кн.:
 Chalcogenide glasses. Preparation, Properties and Applications, J.-L. Adam, X. Zhang,
 – Woodhead Publishing. – 2014. – Р. 310–346.

[27] Yang, X. Controllable Formation of the Crystalline Phases in Ge – Ga – S Chalcogenide Glass-Ceramics / X. Yang, M. Zhang, K. Yan, L. Han, Q. Xu, H. Liu, R. Wang // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – Vol. 100, Is. 1. – P. 74–80.

[28] Ledemi, Y. Structural Investigations of Glass Ceramics in the  $Ga_2S_3 - GeS_2$ – CsCl System / Y. Ledemi, B. Bureau, L. Calvez, M. Le Floch, M. Roze, C. Lin, X.H. Zhang, M. Allix, G. Matzen, Y. Messaddeq // Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – Vol. 113, Is. 44. – P. 14574–14580.

[29] Lin, C. Controllability study of crystallization on whole visible-transparent chalcogenide glasses of  $GeS_2 - Ga_2S_3 - CsCl$  system / C. Lin, L. Calvez, B. Bureau, Y. Ledemi, Y. Xu, H. Tao, X.H. Zhang, X. Zhao // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2010. – Vol. 12, Is. 8. – P. 1684–1691.

[30] Lin, C. Crystallization behavior of  $80\text{GeS}_2 \cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3$  chalcogenide glass / C. Lin, L. Calvez, M. Rozé, H. Tao, X. Zhang, X. Zhao // Applied Physics A. – 2009. – Vol. 97, Is. 3. – P. 713–720.

[31] Pethes, I. Local motifs in GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses / I. Pethes, V. Nazabal, R. Chahal, B. Bureau, I. Kaban, S. Belin, P. Jóvári // Journal of Alloys Compounds. – 2016. – Vol. 673. – P. 149–157.

[32] Ivanova, Z.G. Physicochemical, structural and fluorescence properties of Erdoped Ge – S – Ga glasses / Z.G. Ivanova, V.S. Vassilev, E. Cernoskova, Z. Cernosek // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 107–110.

[33] Xu, W. Glass transition kinetics and crystallization mechanism in Ge – Ga – S – CsCl chalcohalide glasses / W. Xu, J. Ren, G. Chen // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – Vol. 398–399. – P. 42–47.

[34] Lin, C. Evidence of network demixingin GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glasses:
A phase transformation study / C. Lin, L. Calvez, H. Tao, M. Allix, A. More, X. Zhang,
X. Zhao // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – Vol. 184. – P. 584–588.

[35] Cai, L. Molecular Structure of  $(Ga_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$  Glasses by Raman Scattering and T-modulated DSC / L. Cai // PhD thesis. – 2003.

[36] Xu, Q. The ability of  $Ge_xGa_4S_{96-x}$  chalcogenide glasses dissolving rare earth probed by x-ray photoelectron spectra analysis / Q. Xu, X. Yang, M. Zhang, R. Wang // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6. – P. 085212.

[37] Loireau-Lozac`h, A.M. Systeme GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Diagramme de phases. Obtentions et proprietes des verres / A.M. Loireau-Lozac`h, M. Guittard // Ann. chim. – 1975. – Vol. 10, Is. 2. – Р. 101–104. В кн.: Г.З. Виноградова, Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах: Двойные и тройные системы // M.: Наука, 1984. – 174 с.

[38] Дембовский, С.А. Стеклообразование / С.А. Дембовский, Е.А. Чечеткина. – М.: Наука, 1990. – 279 с.

[39] Feltz, A. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen; Zur Glasbildung im System  $\text{GeS}_2 - \text{GeS} - \text{GaS}_{1\pm k}$  / A. Feltz, A. Krautwald // Zeitschrift fur Chemie. – 1979. – Vol. 19, Is. 2. – P. 78–79.

[40] Mao, G. Flexible composition-dependent third-order optical nonlinearity of chalcogenide glasses within a Ge – Ga – S ternary system / G. Mao, Z. Li, C. Jia, C. Lin, S. Dai, T. Xu, F. Chen // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2023. – Vol. 620. – P. 122605.

[41] Krasteva, V. The effect of compositional variations on the properties of rareearth doped Ge – S – I chalcohalide glasses / V. Krasteva, D. Hensley, G. Sigel Jr. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1997. – Vol. 222. – P. 235–242.

[42] Park, S. H. Compositional dependence of the 1.3  $\mu$ m emission and energy transfer mechanism in Ge – Ga – S glasses doped with Pr<sup>3+</sup> / S. H. Park, J. Heo, H. S. Kim // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1999. – Vol. 259, Is. 1–3. – P. 31–38.

[43] Kawamoto, Y. Properties and Structure of Glasses in the System Ge – S / Y.
Kawamoto, S. Tsuchihashi // Journal of the American Ceramic Society. – 1971. – Vol.
54, Is. 3. – P. 131–135.

[44] Zhu, E. Correlation between thermo-mechanical properties and network structure in  $\text{Ge}_x S_{100-x}$  chalcogenide glasses / E. Zhu, Y. Liu, X. Sun, G. Yin, Q. Jiao, S. Dai, C. Lin // Journal of Non-Crystalline Solids: X. – 2019. – Vol. 1. – P. 100015.

[45] Snopatin, G.E. High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics / G.E. Snopatin, V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, M.F. Churbanov // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45, Is. 13. – P. 1439–1460.

[46] Frumarova, B. Synthesis and properties of Ge – Sb – S: NdCl<sub>3</sub> glasses / B.
Frumarova, P. Nemec, M. Fruman, J. Oswald // Физика и техника полупроводников.
– 1998. – Т. 32, № 8. – С. 910–914.

[47] Hewak, D.W. Chalcogenide glasses for photonics device applications / D.W. Hewak, D. Brady, R.J. Curry, G. Elliott, C.C.Huang, M. Hughes, K. Knight, A. Mairaj, M.N. Petrovich, R.E. Simpson, C. Sproat // Ed. Murugan G.S. Photonic Glasses and Glass-Ceramics. Kerala, State of, IN. Research Signpost, P. 29–102.

[48] Ketkova, L.A. Heterophase inclusions as a source of non-selective optical losses in highpurity chalcogenide and tellurite glasses for fiber optics / L.A. Ketkova, M.F. Churbanov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – Vol. 480. – P. 18–22.

[49] Shiryaev, V.S. Heterophase inclusions and dissolved impurities in  $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$  glass / V.S. Shiryaev, L.A. Ketkova, M.F. Churbanov, A.M. Potapov, J. Troles, P. Houizot, J.-L. Adam, A.A. Sibirkin // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2009. – Vol. 355, Is. 52–54. – P. 2640–2646.

[50] Shiryaev, V.S. Preparation of optical fibers based on Ge – Sb – S glass system / V.S. Shiryaev, J. Troles, P. Houizot, L.A. Ketkova, M.F. Churbanov, J.-L. Adam, A.A. Sibirkin // Optical Materials. – 2009. – Vol. 32. – P. 362–367.

[51] Shiryaev, V.S. Preparation of high-purity chalcogenide glasses / V.S. Shiryaev, M.F. Churbanov // В кн.: Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications, Ed.: J.-L. Adam, X. Zhang. – Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, 2014. – Is. 44. – P. 3–35.

[52] Dianov, E.M. Estimate of the minimum optical losses in chalcogenide glasses / E.M. Dianov, M.Yu. Petrov, V.G. Plotnichenko, V.K. Sysoev // Quantum Electron. – 1982. – Vol. 12, Is. 4. – P. 798–800.

[53] Shibata, S. Ge – P – S Chalcogenide Glass Fibers / S. Shibata, Y. Terunuma,
T. Manabe // Japanese Journal of Applied Physics. – 1980. – Vol. 19, Is. 10. – L 603–605.

[54] Greenberg, H. Thermodynamic basis of crystal growth. Phase P-T-X equilibrium and non-stoichiometry / H. Greenberg // Springer series in materials science. – 2002.

[55] Roberts Jr., J. A. Anomalous Temperature Dependence for a Partial Vapor Pressure / J. A. Roberts Jr., A. W. Searcy // Science. – 1977. – Vol. 196, Is. 4289. – P. 525–527.

[56] Novoselova, A.V. Physico-chemical study of the germanium, tin, lead chalcogenides / A.V. Novoselova, V.P. Zlomanov, S.G. Karbanov, O.V. Matveyev, A.M. Gas'kov // Progress in Solid State Chemistry. – 1972. – Vol. 7. – P. 85–115.

[57] Bissert, V.G. Verfeinerung der Struktur yon Germanium(ll)-sulfid, GeS /
V.G. Bissert, K.-F. Hesse // Acta Crystallographica Section B: Structural
Crystallography and Crystal Chemistry. – 1978. – Vol. 34, Is. 4. – P. 1322–1323.

[58] Dittimar, W.G. Die Kristallstruktur von H.T. – GeS<sub>2</sub> / W.G. Dittimar, H. Schafer // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1975. – Vol. 31, Is. 8. – P. 2060–2064.

[59] Dittimar, W.G. Die Kristallstruktur von L.T. –  $GeS_2$  / W.G. Dittimar, H. Schafer // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1976. – Vol. 32, Is. 4. – P. 1188–1192.

[60] Prewitt, C.T. Germanium and Silicon Disulfides: Structure and Synthesis /C.T. Prewitt, H.S. Young // Science. – 1965. – Vol. 149, Is. 3683. – P. 535–537.

[61] Shimada, M. Crystallization of Amorphous GeS<sub>2</sub> and GeSe<sub>2</sub> under Pressure / M. Shimada, F. Dachiele // Inorganic Chemistry. – 1977. – Vol. 16, Is. 8. – P. 2094–2097.

[62] Kulikova, L. F. High-Pressure, High-Temperature Study of GeS<sub>2</sub> and GeSe<sub>2</sub> / L.F. Kulikova, L.M. Lityagina, I.P. Zibrov, T.I. Dyuzheva, N.A. Nikolaev, V.V. Brazhkin // Inorganic Materials. – 2014. – Vol. 50, Is. 8. – P. 768–774.

[63] Зломанов, В.П. Р-Т-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген / В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. – М: Наука, 1987. – 208 с.

[64] Greenberg, J. Thermodynamic basis of crystal growth: P-T-X phase equilibrium and nonstoichiometry / J. Greenberg. – Berlin: Springer-Verlag, 2002. – P. 247.

[65] Zavrazhnov, A. The phase diagram of the Ga – S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol % S / A. Zavrazhnov, S. Berezin, A. Kosykov, A. Naumov, M. Berezina, N. Brezhnev // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – Vol. 134 – P. 483–492.

[66] Rustanov, P.G. The investigation of the Ga – S system / P.G. Rustanov, B.N. Mardakhaev, M.G. Safarov // Inorganic Materials. – 1967. – Vol. 3, Is. 3. – P. 429–433.

[67] Pardo, M.P. Diagramme de phases gallium-soufre et études structurales des phases solides / M.P. Pardo, M. Guittrad, A. Chilouet, A. Tomas // Journal of Solid State Chemistry. – 1993. – Vol. 102, Is. 2. – P. 423–433.

[68] PCPDFWIN – a Windows retrieval/display program for accessing the ICDD PDF-2 database, JSPDS – International Center for Diffraction Data, 1998.

[69] Медведева, З.С. Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. / З.С. Медведева. – М.: Наука, 1968. – 216 с.

[70] Волков, В. В. Высокотемпературная кубическая модификация сульфида галлия (*x*<sub>S</sub>=59 мол. %) и *T*, *x*-диаграмма системы Ga – S / B. B. Волков, В. И. Сидей, А. В. Наумов, И. Н. Некрылов, Н. Ю. Брежнев, Е. Н. Малыгина, А. Ю. Завражнов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т. 21, № 1. – С. 37–50.

[71] Goodyear, J. The Crystal Structure of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / J. Goodyear, G.A. Steigmann // Acta Crystallographica. – 1963. – Vol. 16, Is. 10 – P. 946–949.

[72] Tomas, A. Determination des structures des formes  $\alpha$  et  $\beta$  de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / A. Tomas, M.P. Pardo, M. Guittard, M. Guymont, R. Famery // Materials Research Bulletin. – 1987. – Vol. 22, Is. 11 – P. 1549–1554.

[73] Volkov, V.V. Structural identification and stabilization of the new high-temperature phases in A(III) – B(VI) systems (A = Ga, In, B = S, Se). Part 1: High-

temperature phases in the Ga – S system / V.V. Volkov, V.I. Sidey, A.V. Naumov, N.A. Kolyshkin, A.V. Kosyakov, I.N. Nekrylov, N. Yu. Brezhnev, A. Yu. Zavrazhnov // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 899. – P. 16326.

[74] Olekseyuk, I.D. Phase equilibria in the HgS - Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>- GeS<sub>2</sub> system / I.D. Olekseyuk, I.I. Mazurets, O.V. Parasyuk // Journal of Alloys and Compounds. - 2006. - Vol. 417. - P. 131–137.

[75] Deiseroth, H. J. The new heteronuclear cluster cation  $[GeGa_4]^{8+}$  in  $GeGa_4S_4$ : a summary of single crystal and mixed crystal studies / H. J. Deiseroth, C. Reiner // Zeitschrift für Kristallographie. – 1998. – Vol. 213. – P. 350–355.

[76] Schunemann, P.G. Synthesis and growth of  $HgGa_2S_4$  crystals / P.G. Schunemann, T.M. Pollak // Journal of Crystal Growth. – 1997. – Vol. 174, Is. 1–4. – P. 272–282.

[77] Olekseyuk, I.D. Phase equilibria in the quasi-ternary system  $Ag_2S - CdS - Ga_2S_3 / I.D.$  Olekseyuk, O.V. Parasyuk, V.O. Halka, L.V. Piskach, V.Z. Pankevych, Ya.E. Romanyuk // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 325, Is. 1–2. – P. 167–179.

[78] Kertmana, A.V. Phase Diagram of the MgS –  $Ga_2S_3$  System / A.V. Kertmana, N.V. Kraevab, O.V. Andreeva // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 51, Is. 6 – P. 980–982.

[79] Pardo, M.-P. Systeme  $Ga_2S_3$  – FeS – Diagramme de phase – etude cristallographique / M.-P. Pardo, L. Dogguy-Smiri, J. Flahaut, N. H. Dung // Materials Research Bulletin. – 1981. – Vol. 16, Is. 11 – P. 1375–1384.

[80] Pugh, W. Sulfides of germanium / W. Pugh // Journal Chemical Society. – 1930. – Vol. 135. – P. 2369–2373.

[81] Bletskan, D. I. Glass formation in binary and ternary chalcogenide systems /
D. I. Bletskan // Chalcogenide Letters. – 2006. – Vol. 3., Is. 11 – P. 81–119.

[82] Cervinka, L. Structure and glassforming regions in amorphous GeS<sub>x</sub>, Conference: 5th International Conference on Amorphous Semiconductors / L. Cervinka,
A. Hruby // Editors: Stuke J., BrenigAt W. Garmisch-Partenkirchen: Taylor, Francis,
London. – 1974. – P. 431–438.

[83] Фельтц, А. О соеднинениях, известных до сих пор только в непериодических решетках, и нескольких произведенных от них стеклообразных системах / А. Фельтц // В кн.: Amorphe Halbleite, Reinhardsbrunn: Acad. Wissenschaft DDR, 1974. – Р. 113–122.

[84] Девятых, Г.Г. Высокочистые халькогены. / Г.Г. Девятых, М.Ф. Чурбанов. – Н.Новгород: Изд-во ННГУ, 1997. – 244 с.

[85] Boncheva-Mladenova, Z. Investigation of glass phases of the germaniumsulfur-gallium system / Z. Boncheva-Mladenova, Z.C. Ivanova // Amorphous semiconductors. – 1978. – Р. 103–106. В кн.: Г.З. Виноградова, Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах: Двойные и тройные системы. – М.: Наука, 1984. – 174 с.

[86] Kevshyn, A.H. Concentration dependence of the optical properties of glassy alloys in the HgS –  $Ga_2S_3$  –  $GeS_2$  system / A.H. Kevshyn, V.V. Halyan, H.Y. Davydyuk, O.V. Parasyuk, I.I. Mazurets // Glass Physics and Chemistry. – 2010. – Vol. 36. – P. 27–32.

[87] Benmore, C. J. A Review of High-Energy X-Ray Diffraction from Glasses and Liquids / C. J. Benmore // ISRN Materials Science. – 2012. – P. 19.

[88] Almeida, R.M. Raman Spectroscopy of Glasses / R.M. Almeida, L.F. Santos // Journal of the American Ceramic Society. В кн.: Modern Glass Characterization. – 2015. – Р. 74–106.

[89] Blinov, L.N. EPR Spectroscopy of Chalcogenide Glasses / L.N. Blinov // Glass Physics and Chemistry. – 2003. – Vol. 29. – P. 203–223.

[90] Boolchand, P. Structure of GeS<sub>2</sub> glass: Spectroscopic evidence for broken chemical order / P. Boolchand, J. Grothaus, M. Tenhover, M.A. Hazle, R.K. Grasselli // Physical review B, Condensed matter. – 1986. – Vol. 33. – P. 5421.

[91] Sakaguchi, Y. Structural development in Ge-rich Ge – S glasses / Y. Sakaguchi, D.A. Tenne, M. Mitkova // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2009. – Vol. 355. – P. 1792–1796.

[92] Pethes, I. Short range order and topology of binary Ge – S glasses / I. Pethes,
P. Jóvári, S. Michalik, T. Wagner, V. Prokop, I. Kaban, D. Száraz, A. Hannon, M. Krbal // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 936. – P. 168170.

[93] Тананаев, И.В. Химия германия. / И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт – М: Химия, 1967. – 451 с.

[94] Postorino, S. Interlayer Bound Wannier Excitons in Germanium Sulfide / S. Postorino, J. Sun, S. Fiedler, L. O. L. C. Lem, M. Palummo, L. Camilli // Materials. – 2020. – Vol. 13, Is. 16 – P. 3568.

[95] Takebe, H. Compositional variation in the structure of Ge – S glasses / H. Takebe, H. Maeda, K. Morinaga // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – Vol. 291. – P. 14–24.

[96] Rowland, S.C. Radial distribution studies of glassy  $Ge_xS_{1-x}$  alloys / S.C. Rowland, S. Narasimhan, A. Bienenstock // Journal of Applied Physics. – 1972. – Vol. 43. – P. 2741–2745.

[97] Loireau-Lozac'h, A.M. Short and medium range order in Ga – Ge – S glasses: An X-ray absorption spectroscopy study at room and low temperatures / A.M. Loireau-Lozac'h, F. Keller-Besrest, S. Bénazeth // Journal of Solid State Chemistry. – 1996. – Vol. 123. – P. 60–67.

[98] Pethes, I. Local motifs in GeS<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses / I. Pethes, V. Nazabal, R. Chahal, B. Bureau, I. Kaban, S. Belin, P. Jovari // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 673. – P. 149–157.

[99] Tverjanovich, A. Raman spectra of gallium sulfide based glasses / A. Tverjanovich, Y.S. Tveryanovich, S. Loheider // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1996. – Vol. 208. – P. 49–55.

[100] Song, J. H. Ge and GaK-edge EXAFS analyses on the structure of Ge – Ga
– S – CsBr glasses / J. H. Song, Y. G. Choi, J. Heo // Journal of Non-Crystalline Solids.
– 2006. – Vol. 352, Is. 5. – P. 423–428.

[101] Hannon, A.C. Neutron diffraction studies of the structure of Ge-based multicomponent sulphide glasses / A.C. Hannon, B.G. Aitken // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1999. – Vol. 256–257. – P. 73–77.

[102] Kuhn, A. Charge-density analysis of GaS / A. Kuhn, A. Bourdon, J. Rigoult, A. Rimsky // Physical review B. – 1982. – Vol. 25. – P. 4081.

[103] Fernelius, N.C. Properties of gallium selenide single crystal / N.C.
 Fernelius // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 1994. –
 Vol. 28. – P. 275–353.

[104] Ledemi, Y. Influence of Ga incorporation on photoinduced phenomena in
 Ge – S based glasses / Y. Ledemi, S.H. Messaddeq, I. Skhripachev, S.J.L. Ribeiro, Y.
 Messaddeq // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2009. – Vol. 355. – P. 1884–1889.

[105] Мазурин, О.В. Стеклование и стабилизация неорганических стекол. / О.В. Мазурин. – Л.: Наука, 1978. – 63 с.

[106] Jiusti, J. Which glass stability parameters can assess the glass-forming ability of oxide systems? / J. Jiusti, D. R. Cassar, E. D. Zanotto // International Journal of Applied Glass Science. – 2020. – Vol. 11, Is. 4. – P. 612–621.

[107] Hruby, A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA / A. Hruby // Czechoslovak Journal of Physics B. – 1972. – Vol. 22, Is. 11. – P. 1187–1193.

[108] Musgraves, J.D. Thermal properties of chalcogenide glasses / J.D. Musgraves, S. Danto, K. Richardson // В кн.: Chalcogenide Glasses. – 2014. – Р. 82–112.

[109] Saffarini, G. Glass transition temperature and molar volume versus average coordination number in  $\text{Ge}_{100-x}S_x$  / G. Saffarini // Applied Physics A. – 1994. – Vol. 59. – P. 385–388.

[110] Tsuchihaski, S. Properties and structure of glasses in the system As – S / S. Tsuchihaski, Y. Kawamoto // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1971. – Vol. 5. – P. 286–305.

[111] Liska, M. Thermodynamic model and structure of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> glasses based on the MCR analysis of raman spectra / M. Liska, M. Chromcikova, J. Holubova, Z. Cernosek // Ceramics – Silikáty. – 2014. – Vol. 58, Is. 2. – P. 95–98.

[112] O'Hare, P.A.G. Thermochemistry of (germanium + tellurium): II. Molar enthalpies of dissociation of bonds in GeTe(g),  $GeTe_2(g)$ , and  $Ge_2Te_2(g)$  / P.A.G.

O'Hare // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1995. – Vol. 27, Is. 8. – P. 921–926.

[113] O'Hare, P.A.G. Thermodynamics of (germanium + selenium): a review and critical assessment / P.A.G. O'Hare, A. Zywocinski, L.A. Curtiss // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1996. – Vol. 28, Is. 5. – P. 459–480.

[114] O'Hare, P.A.G. Thermochemistry of (germanium + sulfur): IV. Critical evaluation of the thermodynamic properties of solid and gaseous germanium(II) sulfide GeS and germanium(IV) disulfide GeS<sub>2</sub>, and digermanium disulfide Ge<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(g). Enthalpies of dissociation of bonds in GeS(g), GeS<sub>2</sub>(g), and Ge<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(g) / P.A.G. O'Hare, L. A. Curtiss // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1995. – Vol. 27, Is. 6. – P. 643–662.

[115] Saffarini, G. On topological transitions and chemical ordering in network glasses of the Ge – Ga – S system / G. Saffarini // Solid State Communications. – 1994.
– Vol. 91, Is. 7. – P. 577–580.

[116] Barin, I. Thermochemical data of pure substances / I. Barin – Weinheim: New York, 1995. – P. 1885.

[117] Zhu, E. Effect of gallium addition on physical and structural properties of Ge – S chalcogenide glasses / E. Zhu, C. Lin, Q. Jiao, B. Song, X. Liu, S. Dai // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, Is. 15. – P. 12205–12208.

[118] Lin, C. Evidence of network demixing in  $GeS_2 - Ga_2S_3$  chalcogenide glasses: A phase transformation study / Ch. Lin, L. Calvez, H. Tao, M. Allix, A. Moréac, X. Zhang, X. Zhao // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – Vol. 184 – P. 584–588.

[119] Wang, X.F. Thermal and optical properties of GeS<sub>2</sub>-based chalcogenide glasses / X.F. Wang, X.J. Zhao, Z.W. Wang, H.T. Guo, S.X. Gu, J.G. Yu, C.L. Liu, Q.H. Gong // Materials Science and Engineering B. – 2004. – Vol. 110 – P. 38–41.

[120] IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Gold Book. Version 2.3.3,2014.

[121] Tanaka, K. Have we understood the optical absorption edge in chalcogenide glasses? // Journal of Non-Crystalline Solids. – Vol. 431. – 2016. – P. 21–24.

[122] Казакова, Л.П. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Э.А. Сморгонская, К.Д. Цэндин, А.В. Колобов, Дж.И. Адршанссенс, Н. Болле, Н. Куамхих, П.П. Серегин, Ю.С. Тверьянович, К. Шимакава, С.Р. Эллиотт // Коллективная монография – СПб.: Наука, 1996. – 486 с.

[123] Nagy, P. One-electron density of states in chalcogenide glasses / P. Nagy // Philosophical Magazine Part B. – 1984. – Vol. 49, Is. 5 – P. 481–488.

[124] Holomb, R. Localized states model of  $GeS_2$  glasses based on electronic states of  $Ge_nS_m$  clusters calculated by using TD-DFT method / R. Holomb, V. Mitsa, P. Johanssona // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2005. – Vol. 7, Is. 4 - P. 1881–1888.

[125] Griscom, L.S., Adam, J.-L., Binnemans, K. Optical study of halide modified sulfide glasses containing neodymium ions / L.S. Griscom, J.-L. Adam, K. Binnemans // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1999. – Vol. 256–257. – P. 383–389.

[126] Calvez, L. Chalcogenide glasses and glass-ceramics: Transparent materials in the infrared for dual applications / L. Calvez // Comptes Rendus Physique. – 2017. – P. 1–9.

[127] Пейн, Г. Физика колебаний и волн / Г. Пейн. – М.: Мир, 1979. – 392 с.

[128] Le Coq, D. Telluride glasses with far-infrared transmission up to  $35 \mu m / D$ . Le Coq, S. Cui, C. Boussard-Pledel, P. Masselin, E. Bychkov, B. Bureau // Optical Materials. – 2017. – Vol. 72. – P. 809–812.

[129] Cohen, E.R. Units and symbols in physical chemistry / E.R. Cohen, T. Cvitas, J.G. Frey, B. Holmstrom, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H.L. Strauss, M. Takami, A.J. Thor // Cambridge: Royal Society of Chemistry. – 2007. – P. 233.

[130] Yang, A. Ga – Sb – S Chalcogenide Glasses for Mid-Infrared Applications
/ A. Yang, M. Zhang, L. Li, Y. Wang, B. Zhang, Z. Yang, D. Tang // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – Vol. 99, Is. 1. – P. 12–15.

[131] Zhang, M. Dy<sup>3+</sup>-doped Ga – Sb – S chalcogenide glasses for mid-infrared lasers / M. Zhang, A. Yang, Y. Peng, B. Zhang, H. Ren, W. Guo, Y. Yang, C. Zhai, Y.Wang, Z. Yang, D. Tang // Materials Research Bulletin. – 2015. – Vol. 70. – P. 55–59.

[132] Kavetskyy, T. On the compositional trends in IR impurity absorption of Ge
As(Sb) – S glasses / T. Kavettskyy, L. Golovchak, O. Shpotyuk, J. Filipeski, J. Swaitek // Chalcogenide Letters. – 2004. – Vol. 1, Is. 10. – P. 125–130.

[133] Voigt, B. Optical properties of vitreous GeS<sub>2</sub> / B. Voigt, M. Wolf // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – Vol. 51. – P. 317–322.

[134] Young, P.A. Optical properties of vitreous arsenic trisulphide / P.A. Young// Journal of Physics C Solid State Physics. – 1971. – Vol. 4, Is. 1. – P. 93–106.

[135] Kanamori, T. Preparation of chalcogenide optical fiber / T. Kanamori, Y.
 Terunuma, S. Takahashi, T. Miyashita // Journal of Lightwave Technology. – 1984. –
 LT2, Is. 5. – P. 507.

[136] Борисевич, В.Г. Коэффициент экстинкции SH-групп в стеклообразном сульфиде мышьяка / В.Г. Борисевич, В.Г. Плотниченко, И.В. Скрипачев, М.Ф. Чурбанов // Высокочистые вещества. – 1990. – № 4. – С. 198–202.

[137] Churbanov, M.F. High-purity chalcogenide glasses as materials for fiber optics / M.F. Churbanov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1995. – Vol. 185. – P. 25–29.

[138] Ketkova, L.A. Transparent IR glass ceramics: Requirements for the dispersed structure and for the methods of its control / L.A. Ketkova, A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, B.S. Stepanov // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41, Is. 15. – P. 7852–7861.

[139] Тамман, Г. Стеклообразное состояние. / Г. Тамман. – М.-Л.: ОНТИ, 1935. – 136 с.

[140] Iskhakova, L.D. The study of phase formation processes in  $GeS_x$ :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.

[141] Kut'in, A.M. Crystallization Resistance of Optically Active  $GeS_x(Bi)$ Glasses / A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, M.V. Sukhanov, K.V. Balueva // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55, Is. 10. – P. 1039–1045.

[142] Malek, J. The glass transition and crystallization of germanium-sulfur glasses / J. Malek // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1989. – Vol. 107. – P. 323–327.

[143] Shanelova, J. Kinetics of crystal growth of germanium disulfide in  $Ge_{0.38}S_{0.62}$  chalcogenide glass / J. Shanelova, J. Malek, M.D. Alcala, J.M. Criado // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – Vol. 351. – P. 557.

[144] Malek, J. Crystal Growth Kinetics in GeS<sub>2</sub> Glass and Viscosity of Supercooled Liquid / J. Malek, V. Podzemna, J. Shánelova // The Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – Vol. 125. – P. 7515–7526.

[145] Gan, F. Effect of some additives on crystallization and phase separation in glass systems Ge - Ga - S and Ge - As - S / F. Gan, E. Zhan // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1987. - Vol. 95–96. - P. 539–546.

[146] Ren, J. Luminescent ion-doped transparent glass ceramics for mid-infrared light sources [invited] / J. Ren, X. Lu, C. Lin, R. K. Jain // Optics Express. – 2020. – Vol. 28, Is. 15. – P. 21522–21548.

[147] Povolotskiy, A. Er<sup>3+</sup> as glass structure modifier of Ga – Ge – S chalcogenide system / A. Povolotskiy, T. Ivanova, A. Manshina, Y. Tver'yanovich, S.-K. Liaw, C.-L. Chang // Applied Physics A. – 2009. – Vol. 96 – P. 887–891.

[148] Ivanova, Z.G. Influence of Ga on the luminescence efficiency of Er-doped Ge – S – Ga glasses / Z.G. Ivanova, Z. Aneva, Z. Cernosek, E. Cernoskova, V.S. Vassilev // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2003. – Vol. 14 – P. 761–762.

[149] Berthier, T. New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics /
T. Berthier, V.M. Fokin, E.D. Zannoto // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. –
Vol. 354. – P. 1721–1730.

[150] Sukhanov, M.V. The Ga<sub>20</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>60</sub> glass-ceramics as a promising longwave IR optical material / M.V. Sukhanov, A.P. Velmuzhov, B.S. Stepanov, R.D. Blagin, L.A. Ketkova, D.G. Fukina, T.V. Kotereva, I.A. Modin, V.S. Shiryaev // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2022. – Vol. 590. – P. 121700.

[151] Seddon, A.B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications / A.B. Seddon // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1995.
– Vol. 184. – P. 44–50.

[152] Девятых, Г.Г. Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Г.Г. Девятых, Ю.А. Карпов, Л.И. Осипова. – М.: Наука, 2003. – 236 с.

[153] Velmuzhov, A.P. Sulfur as the source of hydrogen impurity and heterogeneous inclusions in the Ge – Ga – S glasses / A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, M.F. Churbanov, N.S. Zernova, L.A. Ketkova, A. Yu. Sozin, V.S. Shiryaev, I.V. Skripachev, I.I. Evdokimov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 545. – P. 120237.

[154] Lou, V. Hydrogen diffusion in fused silica at high temperatures / V. Lou, R.
Sato, M. Tomozawa // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – Vol. 315. – P. 13–
19.

[155] Chbani, N. Glass forming tendency in Ga – Ge – S glasses: a structural approach / N. Chbani, A.M. Loireau-Lozac'h, F. Keller, S. Benazeth // Journal de Physique IV Proceedings, EDP Sciences. – 1994. – Vol. 4 – P. 113–116.

[156] Velmuzhov, A.P. Preparation of special purity Ge – S – I and Ge – Se – I glasses / A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, V.S. Shiryaev, T.V. Kotereva, G.E.Snopatin, M.F. Churbanov // Optical Materials. – 2017. – Vol. 67. – P. 59–63.

[157] Cochran, C.N., Foster, L.M. Vapor Pressure of Gallium, Stability of Gallium Suboxide Vapor, and Equilibria of Some Reactions Producing Gallium Suboxide Vapor / C.N. Cochran, L.M. Foster // Journal of The Electrochemical Society.
 – 1962. – Vol. 109. – P. 144–148.

[158] Roberts Jr., J.A. Anomalous Temperature Dependence for a Partial Vapor Pressure / J.A. Roberts Jr., A.W. Searcy // New Series. – 1977. – Vol. 196, Is. 4289. – P. 525–527.

[159] Shiryaev, V.S. Preparation of high purity glasses in the Ga – Ge – As – Se system / V.S. Shiryaev, A.P. Velmuzhov, Z.Q. Tang. M.F. Churbanov, A.B. Seddon // Optical Materials. – 2014. – Vol. 37. – P. 18–23.

[160] Velmuzhov, A.P. Preparation of high-purity germanium telluride based glasses with low oxygen impurity content / A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, V.S. Shiryaev, A.D. Plekhovich // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 553. – P. 120480.

[161] Velmuzhov, A.P. Behavior of Hydroxyl Groups in Quartz Glass during Heat Treatment in the Range 750–950 °C / A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, M.F. Churbanov, T.V. Kotereva, L.V. Shabarova, Yu.P. Kirillov // Inorganic Materials. – 2018. – Vol. 54, Is. 9. – P. 925–930.

[162] Velmuzhov, A.P. Distribution of elements in Ge – Se bulk glasses and optical fibers detected by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / A.P. Velmuzhov, I.I. Evdokimov, M.V. Sukhanov, D.A. Fadeeva, N.S. Zernova, A.E. Kurganova // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2020. – Vol. 142. – P. 109461.

[163] Shiryaev, V.S. Study of characteristic temperatures and nonisothermal crystallization kinetics in As – Se – Te glass system / V.S. Shiryaev, J.-L. Adam, X.H. Zhang, M.F. Churbanov // Solid State Sciences. – 2005. – Vol. 7, Is. 2. – P. 209–215.

[164] Churbanov, M.F. Contamination of glassy arsenic sulfide by  $SiO_2$  particles during melt solidification in silica glassware / M.F. Churbanov, S.V. Mishinov, V.S. Shiryaev, L.A. Ketkova // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 480. – P. 3–7.

[165] Мишинов, С.В. Адгезионный механизм деградации поверхности кварцевого стекла в процессах синтеза и формования стеклообразных халькогенидов мышьяка / С.В. Мишинов, М.Ф. Чурбанов, А.Н. Горохов, Д.А.

Казаков, В.С. Ширяев, А.И. Сучков, Л.А. Игумнов, Г.Е. Снопатин // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52, № 7. – С. 773–777.

[166] Brilland, L. Fabrication of complex structures of Holey Fibers in Chalcogenide glass / L. Brilland, F. Smektala, G. Renversez, T. Chartier, J. Troles, T.N. Nguyen, N. Traynor, A. Monteville // Optics Express. – 2006. – Vol. 14, Is. 3. – P. 1280–1285.

[167] Shiryaev, V.S. Chalcogenide glass hollow-core microstructured optical fibers / V.S. Shiryaev // Frontiers Materials. – 2015. – Vol. 2. – P. 24.

[168] Shiryaev, V.S. Investigation of adhesion of chalcogenide glasses to silica glass / V.S. Shiryaev, S.V. Mishinov, M.F. Churbanov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – Vol. 408. – P. 71–75.

[169] Mishinov, S.V. Adhesion of  $Ge_xSe_{100-x}$  glasses to silica glass / S.V. Mishinov, V.S. Shiryaev, A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, N.S. Zernova, A.D. Plekhovich, I.I. Evdokimov, M.F. Churbanov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 531. – P. 119857.

[170] Schmelzer, J.W.P. Glass Transition, Crystallization of Glass-Forming
 Melts, and Entropy / J.W.P. Schmelzer, T.V. Tropin // Entropy. – 2018. – Vol. 20, Is. 2.
 – P. 103–134.

[171] Ландсберг, Г.С. Оптика. Учебное пособие: Для вузов. – 6-е изд., стереот. – М.: Физматлит, 2003. – 848 с.

[172] Choi, J.H. Chalcogenide glass with good thermal stability for the application of molded infrared lens / J.H. Choi, Y.J. Jang, D.H. Cha, J.-H. Kim, H.-J. Kim // Proceedings of SPIE. – 2014. – Vol. 9253. – P. 925310-6.

[173] Petit, L. Correlation between physical, optical and structure properties of sulfide glasses in the system Ge – Sb – S / L. Petit, N. Carlie, F. Adamietz, M. Couzi, V. Rodrigues, K.C. Richardson // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Vol. 97, Is. 1. - P. 64-70.

[174] Nishii, J. Oxide impurity absorptions in Ge – Se – Te glass fibres / J. Nishii,
T. Yamashita, T. Yamagishi // Journal of Materials Science. – 1989. – Vol. 24. – P.
4293–4297.

[175] Yang, Z. Tellurium-Based Far-Infrared Transmitting Glasses / Z. Yang, P. Lucas // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92, Is. 12. – P. 2920–2923.

[176] Velmuzhov, A.P. Preparation and investigation of the properties of  $Ge_{25-x}Ga_xTe_{75-y}I_y$  Glass System (x = 5, 10, 15, y = 0–6) / A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, A.D. Plekhovich, N.S. Zernova, M.F. Churbanov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 503–504. – P. 297–301.

[177] Nanev, C. N. Polyhedral instability – skeletal and dendritic growth / C. N.
Nanev // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 1997. – Vol.
35, Is. 1. – P. 1–26.

[178] Gornitz, V. Skeletal crystals / V. Gornitz // В кн.: Mineralogy. Encyclopedia of Earth Science, V. Gornitz. – Springer: Boston, MA, 1981. – Р. 469– 473.

[179] PCPDFWIN – a Windows retrieval/display program for accessing the ICDD PDF-2 database // JSPDS – International Center for Diffraction Data, 2004.

[180] Самойлович, Ю.А. Расчеты роста скелетных дендритов при затвердевании сплавов с применением теории фракталов / Ю.А. Самойлович, В.И. Тимошпольский // Литье и металлургия. – 2008. – Т. 2, № 46. – С. 113–118.

[181] Libbrecht, K.G. The physics of snow crystals / K. G. Libbrecht // Reports on Progress in Physics. – 2005. – Vol. 68. – P. 855–895.

[182] Kokha, K.A. Study of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> crystals grown from melt and PbCl<sub>2</sub> flux /
K.A. Kokha, Z.-M. Huang, J.-G. Huang, Y.-Q. Gao, B. Uralbekov, J. Panomarev, I.N.
Lapin, V.A. Svetlichnyi, G.V. Lanskii, Yu. M. Andreev // Materials Research Bulletin.
2016. – Vol. 84. – P. 462–467.

[183] Neuhaus, A. Studies on the binary system zinc sulfide-gallium sesquisulfide at pressures up to 150 kbars and temperature T = 800 °C / A. Neuhaus, M. Kaempffer // Neues Jahrbuch für Mineralogie. – 1981. – Vol. 141. – P. 186–200.

[184] Де Донде, Т. Термодинамическая теория сродства (книга принципов) / Т. Де Донде, П. Ван Риссельберг // Перев. с англ. под ред. Глазова В.М. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.

[185] Степанов, Н.Ф. Методы линейной алгебры в физической химии / Н.Ф. Степанов, М.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 362 с.

[186] Зельдович, Я.Б. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс / Я.Б. Зельдович // Журнал физической химии. – 1938. – Т. 11, № 5. – С. 685–687.

[187] ИВТАНТЕРМО: Термодинамическая база данных и программное обеспечение для ПК, версия 3.0 [Электронный ресурс]. – Москва. ТЕРМОЦЕНТР РАН, 1992–2005. – Электрон. опт. диск.

[188] Термические константы веществ: Справочник в 10 выпусках / под. ред. В.П. Глушко. – М., 1974.

[189] Путилов, К.А. Термодинамика / К.А. Путилов. – М: Наука, 1971. – 376 с.

[190] Joshi, N.V. Optical activity in  $ZnGa_2S_4$  / N.V. Joshi, J. Luengo, F. Vera // Materials Letters. – 2007. – Vol. 61, Is. 8–9. – P. 1926–1928.

[191] Tomashyk, V. Ternary Alloys Based on II–VI Semiconductor Compounds /V. Tomashyk, P. Feichuk, L. Shcherbak. – Boca Raton: CRC, 2013. – 560 p.

[192] Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах / Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – Т. 1. – 537 с.

[193] Ross, L. Thermal analysis of germanium(II) sulfide / L. Ross, M. Bourgo // Canadian Journal of Chemistry. – 1968. – Vol. 46. – P. 2464–2468.

[194] Novoselova, A.V. Physico-chemical study of the germanium, tin, lead chalcogenides / A.V. Novoselova, V.P. Zlomanov, S.G. Karbanov, O.V. Matveyev, A.M. Gas'kov // Progress in Solid State Chemistry. – 1972. – Vol. 7. – P. 85–115.

[195] Piacente, V. Study of the vaporization behaviour of  $Sb_2S_3$  and  $Sb_2Te_3$  from their vapour pressure measurements / V. Piacente, P. Scardala // Journal of Alloys and Compounds. – 1992. – Vol. 178. – P. 101–111.

[196] Churbanov, M.F. Arsenic-sulfide glasses with low content of hydrogen impurity for fiber optics / M.F. Churbanov, A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, G.E. Snopatin, I.V. Skripachev, V.G. Plotnichenko // Optical Materials. – 2018. – Vol. 77. – P. 86–92.

[197] Шефер Г. Химические транспортные реакции (транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение). – М.: Мир, 1964. – 194 с.

[198] Phase Equilibria Diagram Database, version 3.1.0, National Inst. of the Standards and Technology, 2000.

[199] Kut'in, A.M. Crystallization Kinetics of  $(TeO_2)_{1-x}(MoO_3)_x$  Glasses Studied by Differential Scanning Calorimetry / A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, A.A. Sibirkin // Inorganiv Materials. – 2015. – Vol. 51. – P. 1288–1295.

[200] Ho, C.-H. Optically decomposed near-band-edge structure and excitonic transitions in  $Ga_2S_3$  / C.-H. Ho, H.-H. Chen // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4, Is. 1. – P. 6143.

[201] Shlyakhtina, A.V. Morphotropy, Isomorphism, and Polymorphism, of  $Ln_2M_2O_7$ -Based (Ln = La–Lu, Y, Sc; M = Ti, Zr, Hf, Sn) Oxides / A.V. Shlyakhtina // Crystallography Reports. – 2013. – Vol. 58, Is. 4. – P. 548–562.

[202] Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography. – 1976. – Vol. 32, Is. 5. – P. 751–767.

[203] Cook, N.J. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study / N.J. Cook, C.L. Ciobanu, A. Pring, W. Skinner, M. Shimizu, L. Danyushevsky, B. Saini-Eidukat, F. Melcher // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – Vol. 73, Is. 16. – P. 4761–4791.

[204] Gao, M.C. Thermodynamics of concentrated solid solution alloys / M.C. Gao, C. Zhang, P. Gao, F. Zhang, L.Z. Ouyang, M. Widom, J.A. Hawk // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2017. – Vol. 21, Is. 5. – P. 238–251.

[205] Johan, Z. Indium and Germanium in the Structure of Sphalerite: an Example of Coupled Substitution with Copper / Z. Johan // Mineralogy and Petrology. – 1988. – Vol. 39, Is. 3. – P. 211–229.

[206] Frenzel, M. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type – A meta-analysis / M. Frenzel, T. Hirsch, J. Gutzmer // Ore Geology Reviews. – 2016. – Vol. 76. – P. 52–78.

[207] Berthier, T. New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics /
T. Berthier, V.M. Fokin, E.D. Zannoto // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. –
Vol. 354. – P. 1721–1730.

[208] Born, M. Principles of Optics, 6th ed. / M. Born, E. Wolf. – Pergamon, Oxford: New York, 1980. – 808 p.

[209] Lonergan, J. Modeling and experimental determination of physical properties of  $Ge_xGa_ySe_{1-x-y}$  chalcogenide glasses II: Optical and thermal properties / J. Lonergan, C. Lonergan, J. McCloy, K. A. Richardson // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 511. – P. 115–124.

[210] Borrelli, N.F. Relationship between morphology and transparency in glassceramic materials / N.F. Borrelli, A.L. Mitchell, C.M. Smith // Journal of the Optical Society of America B. – 2018. – Vol. 35, Is. 7. – P. 1725–1732.

[211] Fan, J. Intense photoluminescence at 2.7  $\mu$ m in transparent Er<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub>-fluorophosphate glass microcomposite / J. Fan, X. Yuan, R. Li, H. Dong, J. Wang, L. Zhang // Optics Letters. – 2011. – Vol. 36, Is. 22. – P. 4347–4349.

[212] Handbuch der präparativen anorganischen Chemie in drei Bänden, von Brauer, 3rd ed. – Stuttgart: Ferdinand Enke, 1978. – Vol. 3. – 2113 p.

[213] Брауэр, Г. Руководство по неорганическому синтезу. В 6-ти томах. Том 3. – М.: Мир, 1985. – 392 с.

[214] Арсенид галлия. Получение, свойства и применение / Под ред. Ф.П. Кесаманлы, Д.Н. Наследова. – М.: Наука. – 1973. – 472 с.

[215] Corbett, J.D. High purity rare earth metal iodides preparation and reaction with silica containers / J.D. Corbett // Inorganic and Nuclear Chemistry Letters. – 1972.
– Vol. 8, Is. 4. – P. 337–340.

[216] Tatsuo, K. Iodine Chemistry and Applications / K. Tatsuo. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken: New Jersey, 2014. – 656 p.

[217] Hwang, R.J. Thermochemistry of the Reaction of Hydrogen Sulfide with Iodine and the Heat of Formation of HIS – a New Sulfur Compound / R.J. Hwang, S.W. Benson // Journal of the American Chemical Society. – 1979. – Vol. 101, Is. 10. – P. 2615–2617.

[218] Prokop, V. 1.5  $\mu$ m photoluminescence and upconversion photoluminescence in GeGaAsS:Er chalcogenide glass / V. Prokop, L. Strizik, J. Oswald, M. Vlcek, L. Benes, S.N. Yannopoulos, B. Frumarova, T. Wagner // Pure and Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91, Is. 11. – P. 1757–1767.

[219] Sun, M. Ga – Sb – S – I chalcohalide glasses and fibers for mid-infrared applications / M. Sun, A. Yang, X. Zhang, H. Ma, M. Zhang, K. Tian, X. Feng, Z. Yang // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – Vol. 102, Is. 11. – P. 6600–6605.

[220] Velmuzhov, A.P. Effect of iodine on properties of  $[GeS_{1.5}]_{100-x}I_x$  (x = 0÷10) glasses / A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, A.D. Plekhovich, V.S. Shiryaev, M.F. Churbanov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 480. – P. 8–12.

[221] Wei, T.X. Optical damage and the third-order nonlinearity in GeGaS glasses // T.X. Wei, Z. Zhang, Z. Yang, Y. Sheng, R.P. Wang. – Chalcogenide Letters. – 2022. – Vol. 19, Is. 9. – P. 627–635.