

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии
высокочистых веществ им. Г.Г. Деярых Российской академии наук»

На правах рукописи



ТЮРИНА ЕЛИЗАВЕТА АЛЕКСАНДРОВНА

**Получение и физико-химические свойства особо чистых стекол системы
 $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-15$; $y = 40-42$) для инфракрасной оптики**

Специальность 1.4.1. – Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Вельмузов А.П.

Нижний Новгород – 2024

Работа выполнена в лабораториях химии высокочистых бескислородных стекол и высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук».

Научный руководитель: **Вельмузов Александр Павлович**
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук».

Официальные оппоненты: **Пушкин Денис Валериевич**
доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Семенча Александр Вячеславович
кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

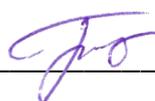
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук».

Защита диссертации состоится 7 ноября 2024 года в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и на сайте <https://diss.unn.ru/1471>.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2024 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

 Е.Н. Буланов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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]. Они характеризуются высокой прозрачностью в ближнем и среднем инфракрасном (ИК) диапазонах, низкой энергией фононов и большей химической устойчивостью по сравнению со стеклами на основе галогенидов металлов [2]. Это обуславливает достаточно широкое применение халькогенидных стекол в качестве материалов для ИК оптики. Из них изготавливают линзы и окна, волоконные и планарные световоды, сенсоры и другие оптические элементы [3].

Среди большого числа халькогенидных стеклообразных материалов для спектрального диапазона 1–10 мкм особый интерес представляют стекла на основе сульфидов германия и галлия. Они обладают высокими значениями температур стеклования (до 490 °С) и существенно меньшей токсичностью по сравнению с широко применяемыми на практике сульфидно-мышьяковыми стеклами. 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 [4]. Важным направлением практического применения стекол, содержащих сульфид галлия(III), является разработка стеклокерамических материалов, обладающих высокой оптической прозрачностью и улучшенными механическими свойствами [5].

Исследованию стекол системы Ga – Ge – S посвящено достаточно большое число работ. Определена область стеклообразования, установлены характеристические температуры, изучена структура, кристаллизационная устойчивость, оптические и механические свойства [2, 6, 7]. Однако большинство работ посвящено составам, относящимся к разрезу Ga₂S₃ – GeS₂, содержащих 64–66.7 ат. % серы. Свойства стекол с содержанием серы не более 60 ат. % исследованы в единичных работах [4, 8]. 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 [4, 9, 10]. Фундаментальный интерес вызван возможностью расширить научные представления о влиянии состава халькогенидных стекол на их физико-химические, оптические свойства, кристаллизационную устойчивость и фазообразование при кристаллизации.

Важнейшей характеристикой халькогенидных стекол, влияющей на оптические свойства и определяющей их практическое применение, является содержание примесей. Основными поглощающими примесями в стеклах на основе сульфидов германия и галлия являются: водород в форме SH-групп и GeH-групп, (3.96–4.05, 4.85–4.9 мкм); вода и OH-группы (2.8–2.9, 6.3 мкм);

оксиды германия (7.8, 12.8 мкм); углерод в форме CS_2 (4.65, 6.68, 6.86 мкм), CO_2 (4.33 мкм) и COS (4.95 мкм), переходные металлы, поглощающие в диапазоне 1–3 мкм, диоксид кремния (9.1–9.6 мкм) [11]. Особой группой примесей являются гетерогенные включения микронного и субмикронного размеров, повышающие оптические потери во всей области прозрачности материала за счет рассеяния излучения [12]. Одной из наиболее вероятных форм присутствия гетерогенных примесных включений в халькогенидных стеклах являются частицы диоксида кремния, поступающие в расплав в результате загрязняющего действия материала аппаратуры.

Традиционный способ получения халькогенидных стекол заключается в плавлении простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах. 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 10^3 – 10^5 см⁻³ [2]. Основным приемом очистки сульфидных стекол от примесей является плавление с геттерами, химически связывающими водород и кислород (Al, Mg, $TeCl_4$), с последующей вакуумной дистилляцией стеклообразующего расплава. Это позволяет снизить содержание примесей на 1–2 порядка по сравнению с простым синтезом. Принципиальной проблемой получения особо чистых стекол, содержащих галлий, является крайне низкая летучесть этого элемента в форме простого вещества и халькогенидов. 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 $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$ ($x = 0$ –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 **задачи**:

1. Получить серию образцов стекол составов $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$ ($x = 0$ –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 $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0-15$). 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 $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{S}$ 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 $\text{Ge} - \text{S}$ и $\text{GaI}_3 - \text{S}$.

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./см³.

Достоверность 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 $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-15$; $y = 40-42$ ат. %) и фазообразования при их получении и термической обработке. Впервые установлено, что кристаллизационная устойчивость расплавов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0-8$), характеризуемая объемной долей кристаллических включений, и соответствующих им стекол, определяемая разностью температур начала кристаллизации и стеклования (ΔT), имеет противоположно направленные зависимости от состава. Параметр ΔT 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 $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 10-15$). Установлено образование твердых растворов в матрице стекла, изоструктурных полиморфным модификациям сульфидов галлия и германия. Выявлено влияние концентрации германия на устойчивость твердого раствора $\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ с кубической сингонией элементарной ячейки.

Впервые обнаружено, что при закалке расплавов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 10-15$ ат. %) твердые растворы формируются в виде скелетных кристаллов, расщепление при росте которых приводит к образованию дендритной кристаллической микроструктуры.

Впервые в системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0-15$ 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(ат.) и гетерогенных включений микронного (1–100 мкм) и субмикронного (0.1–1 мкм) размеров не более 100 шт./см³.

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, исключая образование кристаллических включений размером более 0.1 мкм в количестве, превышающем 100 шт./см³.

Закономерности, выявленные в результате исследования фазообразования при кристаллизации расплавов и стекол Ga_xGe_{40-x}S₆₀ ($x = 10-15$), 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_xGe_{40-x}S₆₀ ($x = 0-8$), характеризуемая объемной долей кристаллической фазы, возрастает при увеличении содержания галлия. Кристаллизационная устойчивость стекол систем Ga_xGe_{42-x}S₅₈ и Ga_xGe_{41-x}S₅₉ ($x = 0-8$), 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_xGe_{40-x}S₆₀ образуются твердые растворы, изоструктурные полиморфным модификациям сульфидов галлия и германия. Устойчивость кристаллической структуры твердых растворов Ga_{2-x}Ge_xS₃ зависит от их химического состава;

- Твердые растворы при кристаллизации расплавов Ga_xGe_{40-x}S₆₀ ($x = 10-15$) образуют скелетные кристаллы, рост которых определяет дендритную микроструктуру образцов;

- Для системы Ga_xGe_{40-x}S₆₀ ($x = 0-15$) 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 $< 1 \text{ ppm(ат.)}$ и гетерогенных примесных включений размером 0.1–100 мкм не более 100 шт./см³.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались на XXI Молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 75-летию 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: X 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.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК (Journal of Non-Crystalline Solids, Неорганические 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.

Личный вклад автора

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 сотруниками 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 (ОМ) и лазерной ультрамикроскопии (ЛУМ) проведен д.х.н. Кетковой Л.А.;
- измерения адгезии образцов к кварцевому стеклу проводились к.х.н. Мишиновым С.В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранного направления исследований и обсуждаются ключевые проблемы в данной области, требующие решения. На основании этого поставлена цель работы и сформулированы задачи. Приводится научная новизна, практическая значимость работы и положения выносимые на защиту.

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

В первой главе представлены и обсуждены литературные данные по стеклообразованию в системе Ga – Ge – S, структуре, физико-химическим, оптическим свойствам и кристаллизационной устойчивости стекол. Отмечены некоторые противоречия относительно влияния состава стекол на их свойства, что сохраняет актуальность уточнения ряда закономерностей. Показана ограниченность данных по свойствам стекол на основе сульфидов германия и галлия с содержанием серы не более 60 ат. %. Подчеркивается необходимость более детального исследования влияния химического состава, условий получения стекол и их термической обработки на формирование кристаллических фаз. Приведены данные о перспективах практического применения стекол системы Ga – Ge – S в качестве базового материала для изготовления оптической стеклокерамики с окном прозрачности 2–10 мкм.

Представлен обзор методов получения особо чистых стекол системы Ga – Ge – S. Рассматриваются основные приемы, направленные на снижение содержания примесей в халькогенидных стеклах. Обсуждается ограниченность этих приемов для получения стекол, содержащих галлий, и связанная с этим необходимость усовершенствования существующих методик и разработки новых подходов к синтезу, очистке и загрузке в реактор компонентов шихты.

Глава 2. Экспериментальная часть

Вторая глава посвящена исследованию физико-химических, оптических свойств и кристаллизационной устойчивости стекол системы $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$ ($x =$

0–8; $y = 40–42$), фазообразованию в стеклообразующей системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0–15$) и описанию разработанного способа получения особо чистых стекол на примере систем $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{S}$ и $\text{Ga} - \text{Sb} - \text{S}$.

Для исследования свойств стекол образцы получали традиционным методом из особо чистых простых веществ. Закалку расплава проводили на воздухе от температуры $750\text{ }^\circ\text{C}$. Образцы имели форму стержней диаметром 7 мм и длиной до 100 мм . Химический макросостав образцов и содержание примесей определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Отклонения составов от заданных значений составляли $0.1–0.6\text{ ат. \%}$ по сере, $0.1–1.1\text{ ат. \%}$ по германию и $0.02–0.5\text{ ат. \%}$ по галлию. Содержание примесей металлов находилось ниже предела обнаружения методики анализа ($0.05–2\text{ ppm(масс.)}$) в зависимости от элемента.

Характеристические температуры образцов (стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x), максимума кристаллизации (T_p) и начала плавления кристаллов (T_m)) определяли методом ДСК. Измерения проводили при скорости нагревания 10 град/мин . В качестве критериев кристаллизационной устойчивости использовали общепринятые параметры: $\Delta T = T_x - T_g$ и $K_{gl} = \frac{\Delta T}{T_m - T_x}$. С увеличением этих параметров устойчивость к кристаллизации возрастает. Из практики получения халькогенидных стекол известно, что при значениях $\Delta T > 120\text{ }^\circ\text{C}$ образцы пригодны для вытяжки волоконных световодов [11]. Зависимости T_g и ΔT от состава стекол приведены на **рис. 1**. В системах $\text{Ga}_x\text{Ge}_{42-x}\text{S}_{58}$ и $\text{Ga}_x\text{Ge}_{41-x}\text{S}_{59}$ значения ΔT проходят через максимум при содержании галлия 5 и 3 ат. \% соответственно. В системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ΔT монотонно уменьшается с увеличением содержания галлия. Аналогичным образом изменяется критерий K_{gl} .

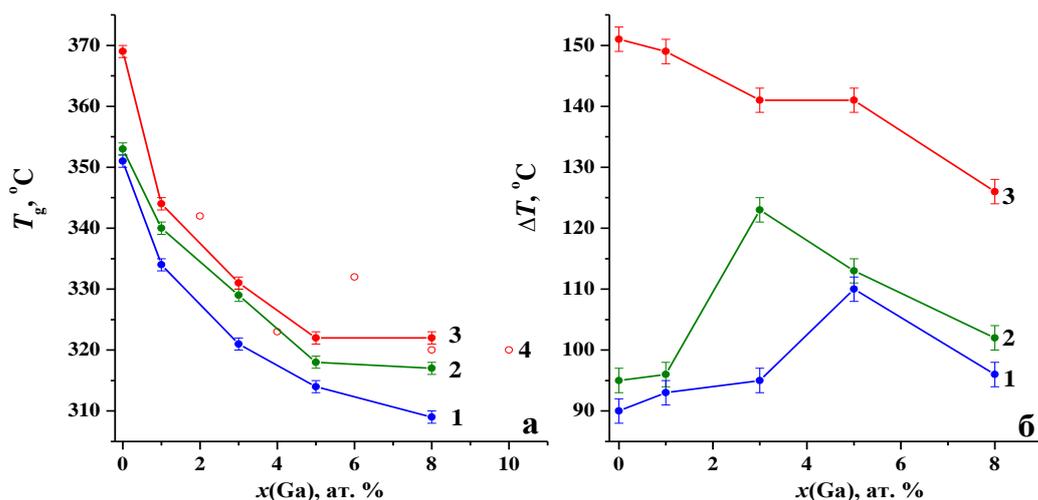


Рис. 1. Зависимость T_g (а) и ΔT (б) стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ от содержания галлия. 1: $y = 42$; 2: $y = 41$; 3: $y = 40$; (4) – данные работы [4] для $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$.

В связи с выявленной наибольшей кристаллизационной устойчивостью в дальнейшем физико-химические свойства и фазообразование при кристаллизации были исследованы преимущественно для стекол системы

$\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$. В этой системе дополнительно были получены образцы с содержанием галлия 7, 9, 10, 12 и 15 ат. %. ДСК кривые нагревания и зависимости параметров T_g и ΔT стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ расширенного состава приведены на **рис. 2**. При изменении содержания галлия от 0 до 8 ат. % T_g образцов уменьшается от 369 до 322 °С, что согласуется с литературными данными [4]. Далее T_g возрастает до 331 °С. Это может быть обусловлено частичной кристаллизацией образцов, приводящей к изменению химического состава стеклообразной матрицы.

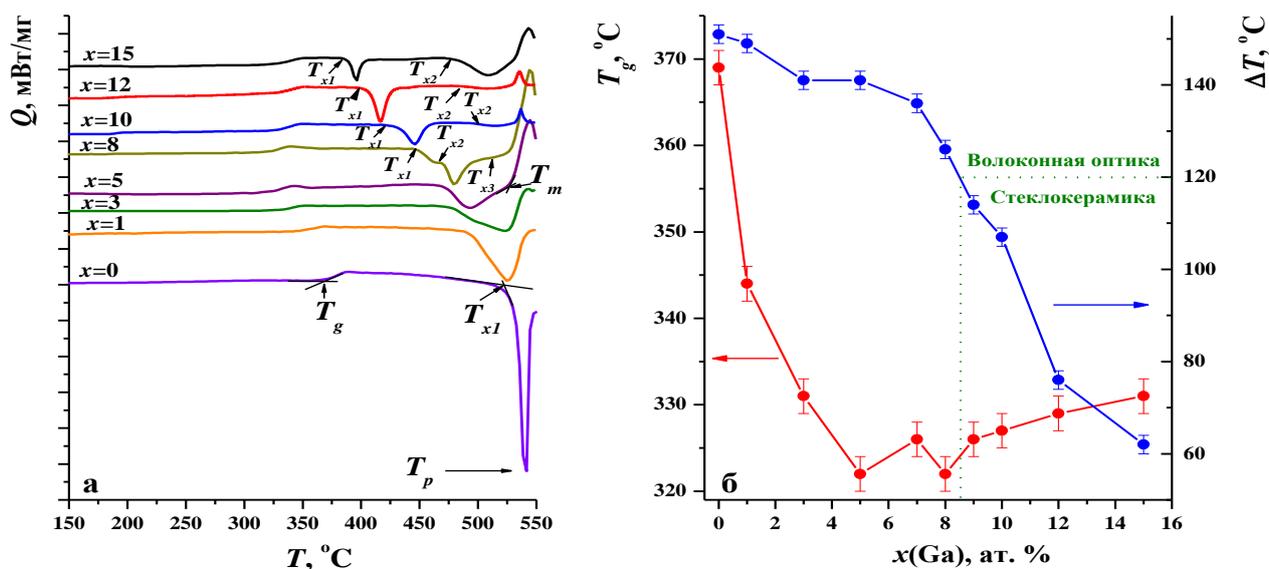


Рис. 2. ДСК кривые нагревания (а) и зависимость T_g и ΔT от содержания галлия (б) стекол состава $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$.

В главе приведены результаты исследования прозрачности стекол в ближнем и среднем ИК диапазоне. Для измерений использовали образцы толщиной 2 ± 0.2 мм. Спектры пропускания в области 2–18 мкм приведены на **рис. 3**. Прозрачность образцов с содержанием галлия 1–8 ат. % соответствовала теоретически максимальному уровню, оцененному по показателю преломления с учетом френелевского отражения ($\approx 76\%$). При увеличении содержания галлия от 8 до 15 ат. % прозрачность образцов существенно снижается, что обусловлено рассеянием излучения на кристаллических включениях. Этой же причиной обусловлено меньшее пропускание образца $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$.

На **рис. 4** приведены спектры поглощения стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ 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. Для наглядности на **рис. 4а** (кривая 7) приведен спектр поглощения стекла $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{S}_{60}$, не содержащего в составе германия. Увеличение интенсивности полосы поглощения в области 8–10 мкм при концентрации $\text{Ga} > 8$ ат. % (**рис. 3**) может быть обусловлено поступлением примеси оксидов кремния за счет взаимодействия галлия со стенками кварцевого реактора (максимум поглощения на 9.1 мкм) и некоторым отклонением составов в сторону большего содержания серы.

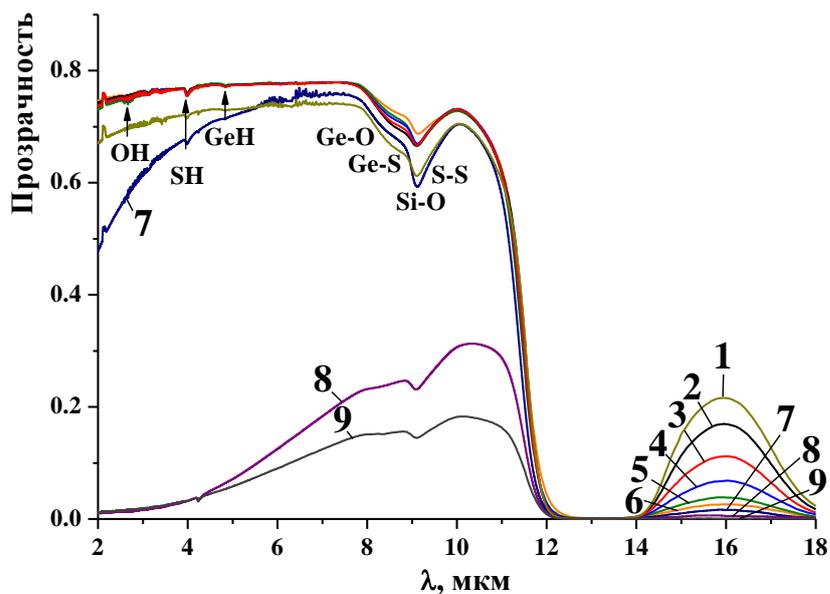


Рис. 3. Спектры пропускания образцов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ в диапазоне 2–18 мкм: (1) $x = 0$; (2) $x = 1$; (3) $x = 3$; (4) $x = 5$; (5) $x = 8$; (6) $\text{Ga}_8\text{Ge}_{34}\text{S}_{58}$; (7) $x = 10$; (8) $x = 12$; (9) $x = 15$.

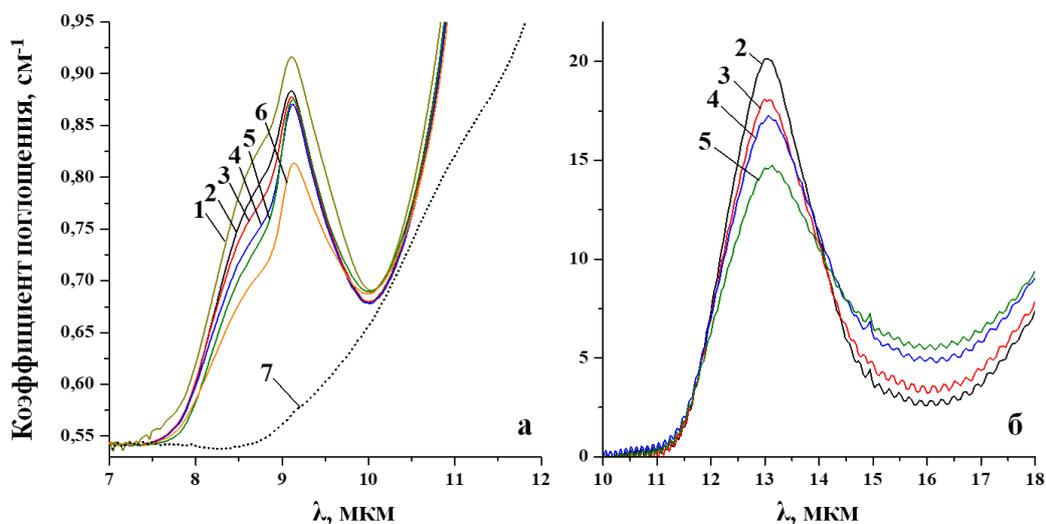


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ в области 7–18 мкм: (1) $x = 0$; (2) $x = 1$; (3) $x = 3$; (4) $x = 5$; (5) $x = 8$; (6) стекло $\text{Ga}_8\text{Ge}_{34}\text{S}_{58}$; (7) стекло $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{S}_{60}$. Толщина образцов 2 ± 0.2 мм (а) и 0.3 ± 0.05 мм (б).

Положение коротковолновой границы пропускания и ширину запрещенной зоны прямых оптических переходов определяли по общепринятой для халькогенидных стекол методике в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, где α – коэффициент поглощения; h – постоянная Планка; ν – частота излучения. Установлено, что при увеличении содержания серы коротковолновая граница прозрачности образцов сдвигается в видимую область. Этот эффект характерен для стекол на основе сульфидов германия с содержанием серы < 67 ат. %.

Закономерность влияния галлия на энергию запрещенной зоны однозначно не прослеживается, что так же отмечается в литературе.

Для более детального изучения влияния состава стекол и условий их получения на целевые свойства была поставлена задача исследования фазообразования при закалке стеклообразующих расплавов и термической обработке стекол в системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0-15$ ат. %).

В образцах с содержанием галлия от 0 до 3 ат. %, полученных закалкой от 750°C на воздухе, методом ОМ регистрировались кристаллические включения, облик которых соответствует дисульфиду германия [13] (рис. 5). 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 [14]. Они формируются в условиях сильного пересыщения (закалка расплава), когда атомы быстрее присоединяются к вершинам и ребрам кристаллов, чем к центрам их граней.

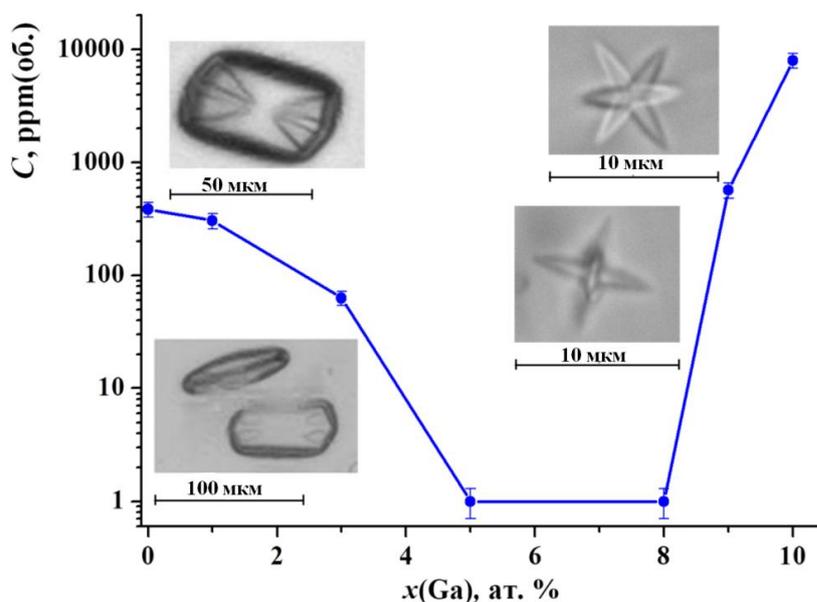


Рис. 5. Объемная доля кристаллических включений в образцах состава $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$, полученных закалкой расплава от 750°C на воздухе.

Согласно результатам РФА образцы с содержанием галлия 0–10 ат. %, полученные закалкой расплава от 750°C на воздухе, являются рентгеноаморфными (рис. 6). На рентгенограмме образца $\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{28}\text{S}_{60}$ проявляется один рефлекс, соответствующий Ga_2S_3 с кубической сингонией элементарной ячейки (структура типа сфалерита). В образце с 15 ат. % Ga присутствуют рефлексы только от Ga_2S_3 с моноклинной сингонией элементарной ячейки (искаженная структура вюрцита). Поскольку образцы были получены в идентичных условиях, можно предположить, что в матрице сульфидно-германиевого стекла при увеличении содержания германия происходит стабилизация кубической модификации Ga_2S_3 .

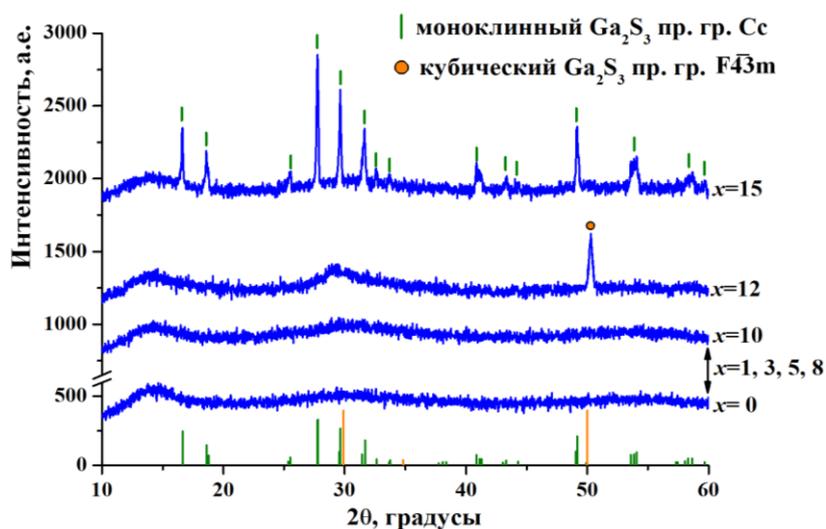


Рис. 6. Рентгенограммы образцов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$, закаленных от 750°C на воздухе. В нижней части рисунка приведены штрих-рентгенограммы Ga_2S_3 с моноклинной (зеленый) и кубической (оранжевый) сингонией элементарных ячеек.

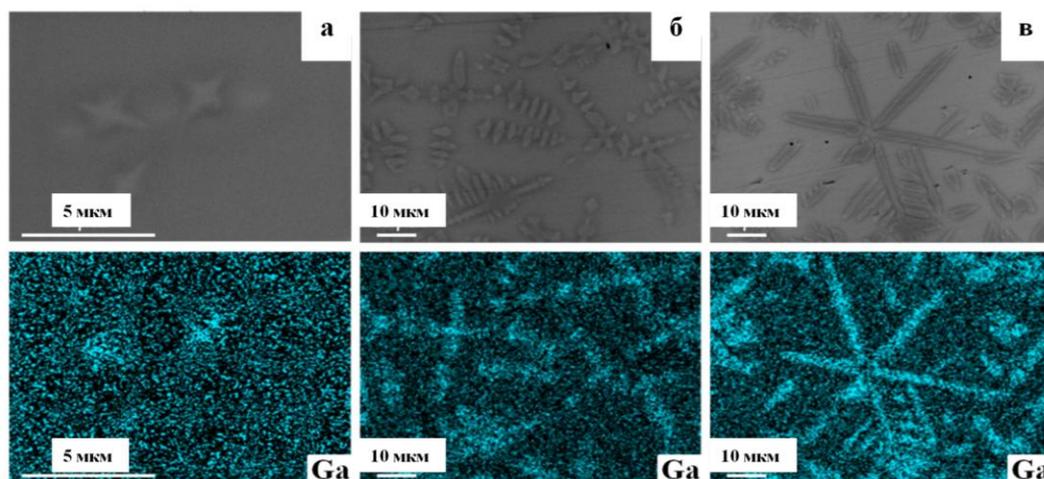


Рис. 7. Электронные изображения поверхности и карты распределения галлия для образцов состава $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$ (а), $\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{28}\text{S}_{60}$ (б), $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$ (в), полученных закалкой расплава от 750°C на воздухе.

Микроструктуру образцов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 10, 12, 15$) исследовали на электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL), оснащенный энергодисперсионной приставкой с детектором X-Max^N 20 (Oxford Instruments) для определения элементного состава. В образце с 10 ат. % Ga наблюдаются отдельные кристаллические включения (**рис. 7**). Во втором и третьем образцах кристаллы образуют дендритные структуры. Это подтверждает гипотезу об образовании скелетных кристаллов, т.к. по своей природе дендриты являются расщепленными кристаллами со скелетной структурой. Для образца с 12 ат. % галлия наблюдается перпендикулярный рост ветвей дендрита, характерный для скелетных кристаллов с кубической сингонией элементарной ячейки, что согласуется с результатами РФА. В образце $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$ рост ветвей дендрита происходит под острым углом, что характерно для гексагональных и

моноклинных кристаллов. Из карт распределения следует, что кристаллическая фаза обогащена галлием по сравнению со стеклянной матрицей.

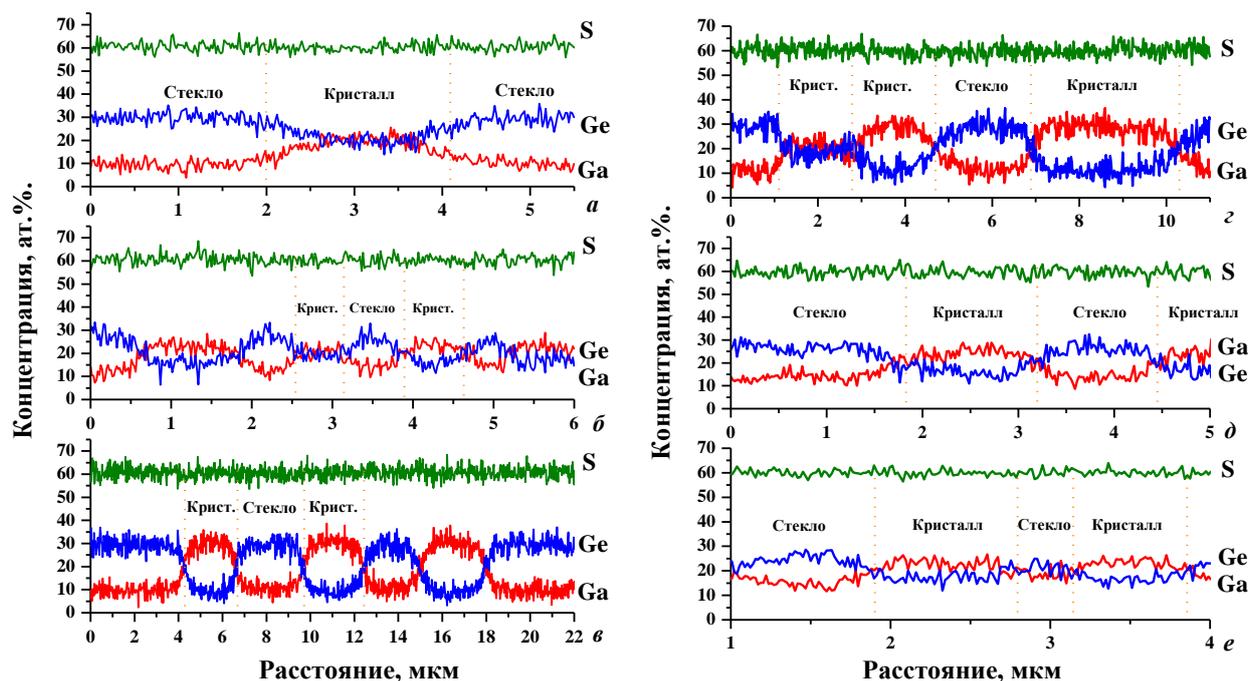


Рис. 8. Профили распределения элементов по поверхности вдоль линий, пересекающих кристаллические включения, в образцах $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$ (а), $\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{28}\text{S}_{60}$ (б) и $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$ (в), полученных закалкой расплава на воздухе от $750\text{ }^\circ\text{C}$ и в образцах $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$, полученных закалкой расплава при различных условиях: з – от $920\text{ }^\circ\text{C}$ в воду; д – от $750\text{ }^\circ\text{C}$ в воду; е – от $850\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе.

Табл. 1. Составы кристаллических включений и стеклянной матрицы в образцах $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 10, 12, 15$ ат. %).

Образец	Условия закалки	Состав, ат. %					
		Кристаллы			Стекло		
		Ga	Ge	S	Ga	Ge	S
$\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$	от $750\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе	20 ± 2	20 ± 2	60 ± 1	10 ± 1	29 ± 1	61 ± 1
$\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{28}\text{S}_{60}$	от $750\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе	26 ± 2	14 ± 1	60 ± 1	9 ± 1	31 ± 1	60 ± 1
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$	от $750\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе	31 ± 1	9 ± 2	60 ± 1	10 ± 1	29 ± 1	61 ± 1
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$	от $850\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе	26 ± 2	14 ± 1	60 ± 1	10 ± 1	30 ± 1	60 ± 1
		30 ± 2	10 ± 2	60 ± 1	10 ± 1	30 ± 1	60 ± 1
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$	от $750\text{ }^\circ\text{C}$ в воду	20 ± 1	20 ± 2	60 ± 1	11 ± 1	29 ± 1	61 ± 1
		23 ± 2	17 ± 2	60 ± 1	11 ± 1	29 ± 1	61 ± 1
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$	от $920\text{ }^\circ\text{C}$ в воду	19 ± 2	20 ± 2	61 ± 1	12 ± 1	28 ± 1	60 ± 1
		23 ± 2	16 ± 1	61 ± 1	12 ± 1	28 ± 1	60 ± 1

На рис. 8а–е приведены профили распределения элементов по поверхности вдоль линий, пересекающих кристаллы, а в табл. 1 составы кристаллических включений и стеклянной матрицы. Из представленных результатов следует, что кристаллическая фаза в полученных образцах

представляет собой твердый раствор $\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$, изоструктурный одной из полиморфных модификаций сесквисульфида галлия. С увеличением содержания германия в исходном стекле концентрация этого элемента в твердом растворе возрастает. Из сопоставления с результатами РФА можно сделать вывод, что твердые растворы с содержанием германия > 10 ат. % имеют структуру сфалерита. При содержании германия на уровне ≤ 10 ат. % образуются твердые растворы со структурой вюрцита, наличие катионных вакансий в которой приводит к формированию моноклинной сингонии элементарной ячейки. То есть германий стабилизирует кристаллическую фазу с кубической сингонией.

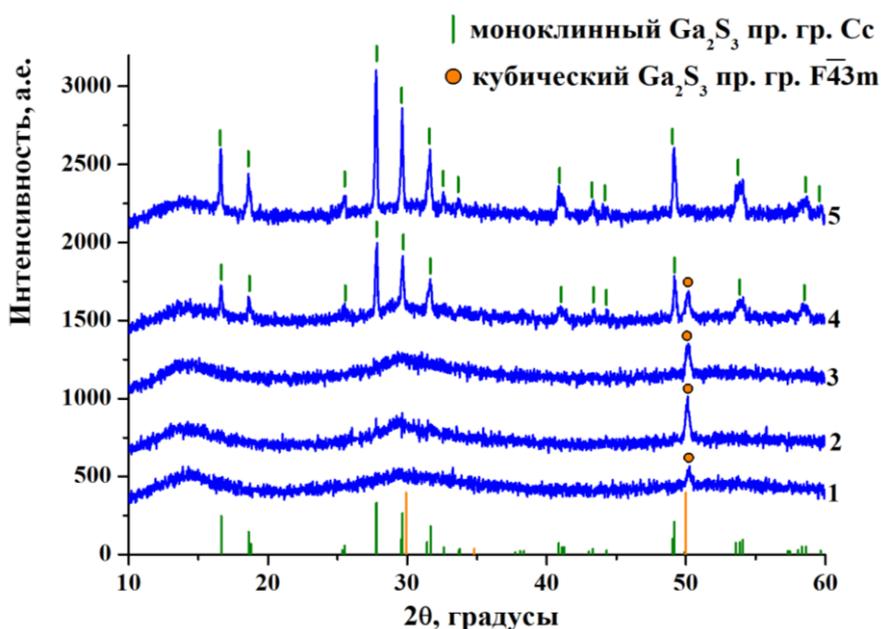


Рис. 9. Рентгенограммы образцов $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$, закаленных при различных условиях. 1 – от 920°C в воду; 2 – от 850°C в воду; 3 – от 750°C в воду; 4 – от 850°C на воздухе; 5 – от 750°C на воздухе.

Для образцов состава $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$ установлено, что уменьшение скорости и верхней температуры закалки приводит к снижению стабильности твердого раствора со структурой сфалерита (**рис. 9**). Из сравнения с результатами СЭМ (**рис. 8 г–е**, **табл. 1**) это объясняется снижением содержания германия в кристаллической фазе.

Показано, что фазообразование при закалке стеклообразующих расплавов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ дополнительно усложняется микроликвацией, которая в этой системе обнаружена впервые. Средний размер сферических включений составляет $0.8\text{--}3$ мкм. Предполагается, что ликвационные частицы могут выступать центрами кристаллизации.

Из полученных результатов исследования физико-химических и оптических свойств стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ следует, что для волоконно-оптических применений наиболее подходящими являются составы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 1\text{--}8$ ат. %) и $\text{Ga}_3\text{Ge}_{38}\text{S}_{59}$. В качестве основных критериев использовали

кристаллизационную устойчивость и оптическую прозрачность. Стекла составов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 9\text{--}15$ ат. %) перспективны для изготовления прозрачной стеклокерамики.

Далее в работе приводятся результаты исследования фазообразования при термической обработке стекол. На рентгенограммах образцов, отожженных при различных температурах, проявляются рефлексы от фаз, изоструктурных $\alpha\text{-GeS}_2$ и $\beta\text{-GeS}_2$ с моноклинными сингониями элементарных ячеек, орторомбическому GeS , моноклинному Ga_2S_3 (рис. 10). Фаза, изоструктурная кубическому Ga_2S_3 , наблюдается только в образце с 8 ат. % Ga после отжига при 450°C . С увеличением содержания галлия в стеклах возрастает относительная интенсивность рефлексов от фазы, изоструктурной Ga_2S_3 с моноклинной сингонией элементарной ячейки. 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, имеющих в базе данных PDF-2.

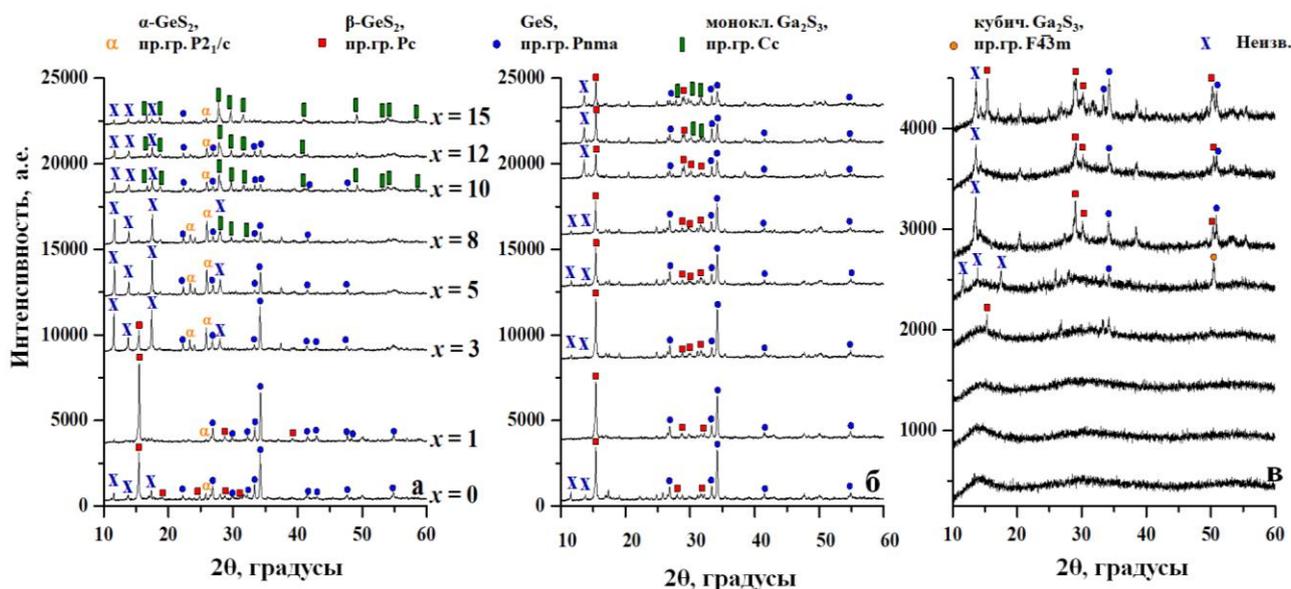


Рис. 10. Рентгенограммы образцов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$, отожженных при температурах 560°C (а), 500°C (б) и 450°C (в).

Методом оптической микроскопии для стекла $\text{Ga}_5\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}$ (рис. 11) было установлено, что при повышении температуры отжига сначала формируются кристаллы игольчатой формы, характерные для моносulfида германия. Далее образуются пластинчатые кристаллы, облик которых соответствует $\alpha\text{-GeS}_2$. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к росту кристаллов. Результаты СЭМ свидетельствуют о том, что пластинчатые кристаллы являются твердым раствором на основе дисulfида германия с содержанием галлия до 4 ат. %. При кристаллизации образца $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}$ показано образование твердых растворов, изоструктурных моносulfиду германия с содержанием галлия до 8 ат. %.

Установлено, что для образца $\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{28}\text{S}_{60}$ возможно формирование твердого раствора со структурой сфалерита и при закалке расплава, и в ходе термической обработки стекла при температуре не выше $400\text{ }^\circ\text{C}$. Образец этого состава является наиболее перспективным для изготовления оптической стеклокерамики, для которой образование кристаллов с кубической сингонией является предпочтительным в виду изотропности показателя преломления.

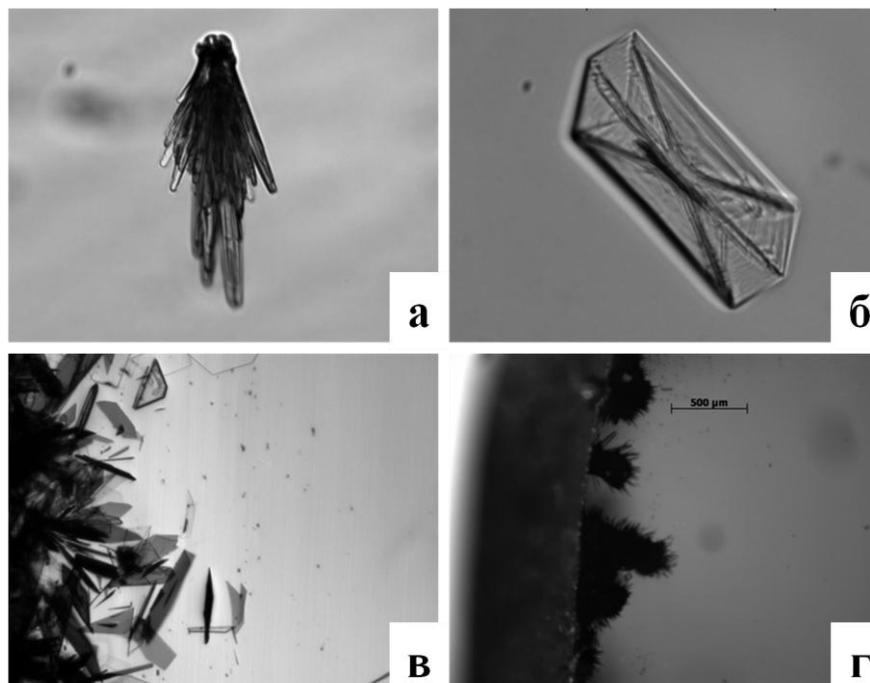


Рис. 11. Микрофотографии кристаллов, образующихся после отжига стекла $\text{Ga}_5\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}$ при $420\text{ }^\circ\text{C}$ (а), $500\text{ }^\circ\text{C}$ (б) и $600\text{ }^\circ\text{C}$ (в) в течение 10–30 мин. Формирование кристаллов на поверхности образца (г).

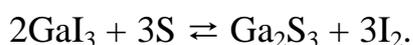
На основании полученных результатов сделан вывод о важнейшей роли изоморфизма в фазообразовании при кристаллизации расплавов и стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$. Формирование твердых растворов определяет не только химический состав кристаллической фазы, но и ее структуру.

Далее во второй главе описывается разработанный способ получения особо чистых стекол на примере систем $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{S}$ и $\text{Ga} - \text{Sb} - \text{S}$. Сущность способа заключается в последовательном проведении двух ключевых этапов: 1) синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой; 2) синтез и загрузка в реактор сульфида германия(II) или сульфида сурьмы(III) пропусканием паров серы над германием или сурьмой. Применение указанных этапов позволяет существенно снизить температуру и длительность синтеза компонентов стеклообразующего расплава, проводить глубокую очистку и вакуумную загрузку в реактор галлия в форме его летучего йодида, исключает взаимодействие металлического галлия с кварцевым стеклом на всех этапах процесса.

Для оценки оптимальных условий синтеза компонентов шихты было проведено термодинамическое моделирование равновесного состава в системах

Ge – S, Sb – S и GaI₃ – S методом констант равновесия. Синтез сульфида германия(II), как предпочтительного компонента шихты в виду большей летучести, осложняется образованием сульфида германия(IV). Из результатов моделирования следует, что оптимальными температурами реактора и испарителя серы для синтеза и загрузки сульфидов являются: 550–600 °С и 240–260 °С для GeS; 600–650 °С и 200–220 °С для Sb₂S₃. Степень превращения йодида галлия(III) в сульфид галлия(III) близка к 100 % в широком температурном интервале.

Шихту системы Ga – Ge(Sb) – S получали в несколько этапов. На первом этапе проводили синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой в вакуумированном кварцевом реакторе с двумя температурными зонами. Реагенты последовательно загружали вакуумным испарением. Нижнюю секцию реактора нагревали до 350 °С, что приводило к интенсивному выделению йода и его конденсации в верхней необогреваемой секции реактора



Полученный сульфид галлия(III) прокачивали при 650 °С в режиме непрерывного вакуумирования системы для удаления остаточных количеств йода. Затем приемник с йодом отпаивали от реактора. На следующем этапе проводили синтез сульфида германия(II) или сульфида сурьмы(III) пропусканием паров серы над соответствующим простым веществом. Оптимальные условия синтеза и загрузки сульфидов предварительно подбирали в отдельных экспериментах, используя в качестве опорных значений результаты термодинамического моделирования.

Шихту на основе сульфидов германия или сурьмы загружали в реактор с синтезированным сульфидом галлия(III) вакуумным испарением. Ампулу с полученной шихтой Ga – Ge(Sb) – S отпаивали от вакуумного поста и помещали в печь. Гомогенизацию стеклообразующего расплава проводили при 850 °С в течение 4-х часов в режиме перемешивающего качания печи. 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. Для оценки эффективности разработанной методики были получены образцы сравнения традиционным плавлением простых особо чистых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах.

Относительные отклонения в содержании компонентов от заданных значений в образцах Ga₅Ge₃₅S₆₀ и Ga₈Sb₃₂S₆₀, полученных по разработанной методике, составляли 0.3–0.6 ат. % Ga, 0.8 ат. % Ge, 0.1 ат. % Sb, 0.5 ат. % S. Содержание примеси водорода в форме SH-групп в образцах, полученных традиционным способом, оцененное из спектров поглощения с использованием коэффициентов экстинкции [11], составило 25–33 ppm(ат.) (рис. 12). В образцах, полученных по разработанному способу, содержание водорода не превышало 0.56±0.06 ppm(ат.) для Ga₈Sb₃₂S₆₀ и 0.18±0.02 ppm(ат.) для Ga₅Ge₃₅S₆₀. К настоящему времени это является лучшим результатом для стекол

на основе сульфидов германия и галлия. Содержание остальных поглощающих примесей (ОН-группы, CS_2 , COS , CO_2 , оксиды германия) находилось ниже предела обнаружения методики (0.01–0.5 ppm(масс.)). Содержание примесей металлов не превышало 0.5 ppm(масс.).

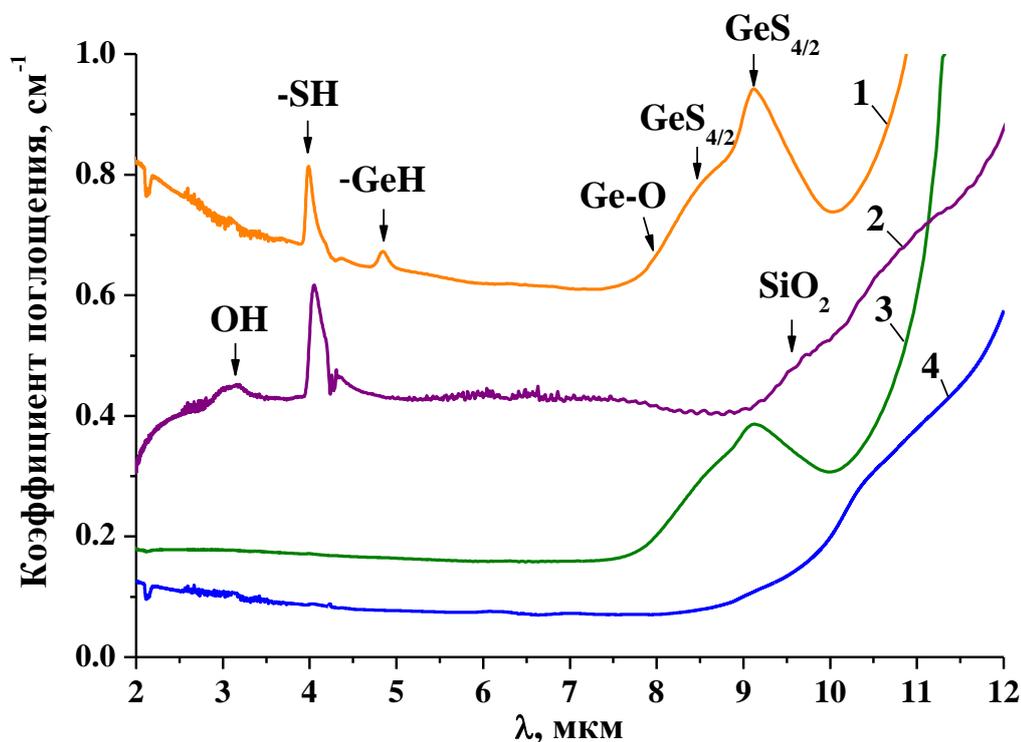


Рис. 12. Спектры поглощения стекол. 1, 2 – образцы $\text{Ga}_5\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}$ и $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{S}_{60}$ соответственно, полученные традиционным методом; 3, 4 – образцы $\text{Ga}_5\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}$ и $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{S}_{60}$ соответственно, полученные по разработанной методике.

В образцах, полученных традиционным методом, содержание гетерогенных примесных включений микронного размера достигало 10^3 шт./ см^3 ; субмикронного – 10^8 шт./ см^3 . Содержание частиц в образцах, полученных по разработанному способу, не превышало 10^2 шт./ см^3 . Методом лазерной 3D ультрамикроскопии в них наблюдалось только фоновое рассеяние, обусловленное собственными флуктуациями плотности или частицами размером < 100 нм.

Разработанный способ позволил решить ключевые проблемы получения особо чистых стекол, содержащих в составе шихты сульфид галлия(III) – проводить очистку и загрузку галлия в реактор методом вакуумного испарения и синтезировать Ga_2S_3 при пониженных температурах. Это достигается за счет использования GaI_3 в качестве источника галлия. В сочетании с методикой селективного синтеза и загрузки сульфида германия(II), являющейся важным этапом разработанного способа, были получены образцы стекол с рекордно низким для систем Ga – Ge – S и Ga – Sb – S содержанием поглощающих примесей и гетерогенных примесных включений.

Глава 3. Обсуждение результатов

В третьей главе обсуждаются результаты исследований. Установлено, что кристаллизация расплавов и стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ с содержанием серы 58–60 ат. % является сложным многостадийным процессом. Природа и соотношение кристаллизующихся фаз определяется химическим составом образцов и условиями их получения. Особенностью кристаллизации стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ с содержанием галлия 0–8 ат. % и серы до 60 ат. % по сравнению с более исследованной системой $x\text{Ga}_2\text{S}_3 - (1-x)\text{GeS}_2$ является образование фазы моносulfида германия, определяющей их кристаллизационную устойчивость при термической обработке.

В системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ при $x = 0-8$ ат. % обнаружена важная для практики особенность. Кристаллизационная устойчивость стеклообразующих расплавов и стекол имеет противоположно направленные зависимости от состава. С одной стороны, с увеличением содержания галлия уменьшается параметр ΔT ; с другой – снижается объемная доля кристаллических включений при закалке расплава. Это может быть обусловлено различающейся химической природой образующихся фаз. При кристаллизации стекла в процессе отжига первой формируется фаза, изоструктурная моносulfиду германия. Недостаточно высокая скорость охлаждения стеклообразующего расплава способствует образованию дисulfида германия (изоструктурному твердому раствору). Это, в свою очередь, связано с различными механизмами формирования кристаллических фаз из расплава и из стекла в виду сильно отличающихся условий. Для образцов с $x = 9-15$ ат. % кристаллизационная устойчивость расплавов, и стекол снижается с увеличением содержания галлия. При этом в обоих случаях первой образуется фаза изоструктурная одной из полиморфных модификаций sulfида галлия(III).

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 $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 1-8$) и $\text{Ga}_3\text{Ge}_{38}\text{S}_{59}$. Необходимым условием получения образцов с низким содержанием галлия, обладающих высокой оптической прозрачностью, является закалка расплава в воду от температуры не ниже 850 °С. Это ограничивает применимость стекла $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ для вытяжки волоконных световодов ввиду сложности его получения без кристаллических включений, несмотря на достаточно высокую устойчивость, согласно результатам ДСК.

Важнейший фундаментальный результат работы заключается в установлении существенной роли изоморфизма в фазообразовании при кристаллизации стеклообразующих расплавов и стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$. Особенно отчетливо это влияние сказывается для составов с содержанием галлия 9–15 ат. %. Впервые показано, что в процессе кристаллизации образуются твердые растворы, изоструктурные полиморфным модификациям sulfидов галлия и германия, а не чистые бинарные sulfиды, 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 $\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$, изоструктурных сульфиду галлия(III) с кубической сингонией элементарной ячейки. Тип кристаллической решетки в свою очередь определяет микроструктуру образцов. Возможный механизм формирования твердых растворов $\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ рассмотрен в работе с позиций общих закономерностей, известных из теории и практики изоморфизма [16].

Для практических целей важность изоморфизма 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.

Существенным результатом работы является установление формирования скелетных кристаллов при закалке стеклообразующих расплавов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$. Причиной их образования является сильное пересыщение, в условиях которого рост кристаллов преимущественно происходит по вершинам многогранников, обладающих высокой поверхностной энергией. Рост и расщепление скелетных кристаллов приводит к формированию дендритной структуры во всем объеме образца.

Среди исследованных стекол наиболее подходящим для получения оптической стеклокерамики, по-видимому, является $\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{28}\text{S}_{60}$. В образце такого состава 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.

Явления изоморфизма и образования скелетных кристаллов, обнаруженные в данной работе в системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ и ранее в системе Ga – Ge – Se [15], могут быть характерны для большого числа халькогенидных стеклообразующих систем. Это расширяет направления фундаментальных и прикладных исследований в области оптических материалов на основе халькогенидных стекол.

Разработанный способ получения особо чистых стекол систем Ga – Ge – S и Ga – Sb – S позволяет на 1–2 порядка снизить содержание лимитируемых примесей по сравнению с традиционным методом. Несмотря на многостадийность способа, отклонение макросостава от заданных значений в полученных образцах находятся на уровне, характерном для синтеза из простых веществ. Это является важнейшим требованием к способу получения сульфидных стекол, т.к. их свойства чувствительны к соотношению компонентов.

В главе обсуждаются преимущества разработанного способа по сравнению с известными методами. Высокая летучесть GaI_3 позволяет проводить его очистку от примеси кислорода, воды, ОН-групп и гетерогенных примесных включений вакуумной дистилляцией. Становится возможной

загрузка галлийсодержащего компонента в реактор с шихтой вакуумным испарением, исключая загрязнение атмосферными примесями. Высокая реакционная способность йодида галлия(III) по отношению к сере значительно снижает температуру и продолжительность синтеза сульфида галлия(III) по сравнению с взаимодействием простых веществ. Пропускание паров серы над германием позволяет селективно синтезировать GeS как предпочтительного компонента шихты и проводить предварительное химическое травление гранул германия. Разработанный способ является безотходным. Выделяющийся при синтезе сульфида галлия(III) йод после однократной сублимации может быть вновь использован для получения особо чистого GaI₃.

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±0.02 ppm(ат.). Это на 2 порядка ниже, чем в типичных образцах сульфидных стекол 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(ат.)). 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 ΔT , немонотонно зависит от состава, принимая максимальное значение при 5 и 3 ат. % галлия соответственно. В системе с 60 ат. % серы параметр ΔT 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}S₆₀ в интервале $x = 0-8$ ат. % кристаллизационная устойчивость стеклообразующих расплавов и стекол имеет противоположно направленные зависимости от состава: с увеличением содержания галлия параметр ΔT уменьшается, но снижается объемная доля и средний размер кристаллических включений в образцах после закалки. При увеличении содержания галлия от 9 до 15 ат. % кристаллизационная устойчивость и стеклование, и расплавов уменьшается. Для вытяжки волоконных световодов рекомендованы стекла составов Ga_xGe_{40-x}S₆₀ (1–8 ат. %) и Ga₃Ge₃₈S₅₉. Стекла

системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ с содержанием галлия 9–15 ат. % перспективны для изготовления оптической стеклокерамики.

3. Впервые установлено, что при кристаллизации стеклообразующих расплавов и стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ формируются фазы переменного состава, изоструктурные полиморфным модификациям сульфидов германия и галлия. В системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ 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 $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ в интервале $x = 10–15$ ат. % при кристаллизации и расплавов, и стекол первыми образуются твердые растворы, изоструктурные одной из полиморфных модификаций Ga_2S_3 .

4. Состав твердых растворов, образующихся при кристаллизации расплава $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$, определяется химическим составом шихты и температурно-временными 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 $\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ с кубической сингонией элементарной ячейки.

5. При кристаллизации расплавов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 10–15$ 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 $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ характерна микроликвация с образованием сферических включений со средним размером 0.8–3 мкм и бóльшим, 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(ат.); металлов < 0.5 ppm(масс.); гетерогенных включений микронного и субмикронного размера – не более 10^2 шт./см³. Это является лучшим результатом для стекол на основе сульфидов германия и галлия.

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ

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

[2] Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications. Editors: J.-L. Adam and X. Zhang, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, 2014. – 607 p.

- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Pethes, I. Local motifs in $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ 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.
- [8] 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.
- [9] Zhu, E. Correlation between thermo-mechanical properties and network structure in $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ 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.
- [10] Park, S. H. Compositional dependence of the 1.3 μm emission and energy transfer mechanism in Ge – Ga – S glasses doped with Pr^{3+} / S. H. Park, J. Heo, H. S. Kim // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – Vol. 259, Is. 1–3. – P. 31–38.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Shanelova, J. Kinetics of crystal growth of germanium disulfide in $\text{Ge}_{0.38}\text{S}_{0.62}$ chalcogenide glass / J. Shanelova, J. Malek, M.D. Alcalá, J.M. Criado // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – Vol. 351. – P. 557.
- [14] 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.
- [15] Sukhanov, M.V. The $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$ glass-ceramics as a promising long-wave 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.
- [16] Shlyakhtina, A.V. Morphotropy, Isomorphism, and Polymorphism, of $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ -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.

[17] 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. **Tyurina E.A.**, Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Ketkova L.A., Plekhovich A.D., Evdokimov I.I., Kurganova A.E., Stepanov B.S., Fukina D.G., Shiryaev V.S. Phase formation during crystallization of melts and glasses of the $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ system. Journal of Non-Crystalline Solids, 2023, Vol. 622, 122686.

2. Мишинов С.В., **Тюрина Е.А.**, Вельмузов А.П., Суханов М.В., Плехович А.Д., Степанов Б.С., Ширяев В.С. Адгезионная прочность границы твердых фаз в системе «стекло $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ – кварцевое стекло», Неорганические материалы, 2023 г, том 59, № 2, с. 191–196.

3. Velmuzhov A.P., **Tyurina E.A.**, Sukhanov M.V., Stepanov B.S., Ketkova L.A., Evdokimov I.I., Kurganova A.E., Shiryaev V.S. Preparation of high-purity chalcogenide glasses containing gallium(III) sulfide. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 593, 2022, 121786.

4. **Tyurina E.A.**, Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Stepanov B.S., Mishinov S.V., Ketkova L.A. High-purity $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ and $Ga_xSb_{40-x}S_{60}$ glasses as promising materials for laser optics. Conference Paper, 2022 International Conference Laser Optics, ICLO 2022 – Proceedings, St. Petersburg, 20–24 June, 2022.

5. Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., **Tyurina E.A.**, Plekhovich A.D., Fadeeva D.A., Ketkova L.A., Churbanov M.F., Shiryaev V.S. Physicochemical, optical properties and stability against crystallization of $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$ ($x = 0–8$; $y = 40–42$) glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, Vol. 554, 120615.

6. Вельмузов А.П., Суханов М.В., Сучков А.И., Чурбанов М.Ф., **Тюрина Е.А.** Получение $ZnGa_2S_4$ взаимодействием GaI_3 и ZnI_2 с серой, Неорганические материалы, 2016 г, том 52, № 7, с. 706–711.

Патенты

1. Патент РФ № 2810665, Способ получения особо чистых халькогенидных стекол, Вельмузов А.П., Суханов М.В., **Тюрина Е.А.**, Лашманов Е.Н., приоритет от 06.06.2023.

2. Патент РФ № 2770494, Способ получения особо чистых халькогенидных стекол, содержащих галлий, Вельмузов А.П., Суханов М.В., **Тюрина Е.А.**, Благин Р.Д., приоритет от 22.11.2021.

Тезисы докладов конференций

1. **Тюрина Е.А.**, Вельмузов А.П. Изоморфизм при кристаллизации расплавов и стекол системы $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$. XXI Молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (с международным участием), г. Санкт-Петербург, 5–7 декабря 2023 г, с. 207–209.

2. **Тюрина Е.А.**, Вельмузов А.П. Особенности фазообразования при кристаллизации стекол системы $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ ($x=0-15$). XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), г. Нижний Новгород, 18–20 апреля 2023 г, с. 333.

3. **Тюрина Е.А.**, Вельмузов А.П. Получение особо чистых стекол системы $Ga - Ge(Sb) - S$. Научная школа-конференция с международным участием для молодых ученых «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» GlasSPSchool, г. Санкт-Петербург, 3–7 октября 2022 г, с. 140–141.

4. **Тюрина Е.А.**, Вельмузов А.П. Получение и свойства особо чистых стекол систем $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ и $Ga_xSb_{40-x}S_{60}$ ($x = 0-15$ ат. %) для ИК оптики. 19-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», г. Саранск, 20–23 сентября 2022 г, с. 26.

5. **Тюрина Е.А.** Получение особо чистых стекол на основе сульфидов германия, галлия и сурьмы. XVII Всероссийская конференция Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение. X Школа молодых ученых, г. Нижний Новгород, 7–9 июня 2022 г., с. 166.

6. **Тюрина Е.А.**, Вельмузов А.П. Получение и кристаллизационная устойчивость особо чистых стекол системы $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$ ($x = 0-15$; $y = 40-42$ ат.%). XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), г. Нижний Новгород, 19–21 апреля 2022 г, с. 218.

7. **Тюрина Е.А.** Особо чистые стекла системы $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$ и волоконные световоды на их основе. XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), г. Нижний Новгород, 20–22 апреля 2021 г, с. 169.

8. **Tyurina E.A.** Stability against crystallization of $Ga_xGe_{y-x}S_{100-y}$ glasses as potential IR optics materials. International conference «Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2020)», г. Нижний Новгород, 17–18 ноября 2020 г, с. 69.

9. **Тюрина Е.А.**, Вельмузов А.П. Получение тиогаллата цинка взаимодействием йодида цинка(II) и йодида галлия(III) с серой. XVIII конференция молодых ученых-химиков Нижегородской области, г. Нижний Новгород, 12–14 мая 2015 г, с. 61–62.