

**Обзор**

Обзорная статья

УДК 54-161:546.22/.24: 546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12482>**Современные способы получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия.****Часть 1. Синтез через летучие и легкоплавкие соединения. Обзор****А. П. Вельмузов<sup>✉</sup>, М. В. Суханов, Е. А. Тюрина, В. С. Ширяев***ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Деятовых Российской академии наук», ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород 603951, Российская Федерация***Аннотация**

Стекла из халькогенидов германия и галлия относятся к перспективным оптическим материалам для ближнего и среднего инфракрасного (ИК) диапазонов. На их основе разрабатываются волоконно-оптические сенсоры, источники суперконтинуума, люминесцентного и лазерного излучения, стеклокерамические материалы с улучшенными механическими свойствами, элементы памяти и другие оптические и оптоэлектронные устройства. Важнейшей характеристикой халькогенидных стекол является содержание лимитируемых примесей, оказывающих наиболее негативное действие на их оптические свойства. Традиционные способы получения этих материалов включают плавление простых веществ с геттерами в вакуумированных кварцевых ампулах и последующую дистилляцию расплава. Эти способы не позволяют достичь в стеклах предельно низких концентраций примесей, не оказывающих влияние на их оптическую прозрачность, что потребовало разработки новых подходов.

Целью обзора было систематизировать научные основы способов получения особо чистых халькогенидных стекол, разработанных за последние 15 лет в ИХВВ РАН. К освещенным в первой части работы способам относятся: 1) синтез халькогенидов *p*-элементов через летучие йодиды; 2) получение шихты термическим разложением сульфид- и селенид-йодидов германия; 3) синтез и глубокая очистка монокхалькогенидов германия. Разработанные способы позволили снизить содержание примеси водорода, кислорода, углерода и гетерогенных включений в халькогенидных стеклах на 1–2 порядка по сравнению с традиционными методами. В заключении предложены возможные пути дальнейшего снижения содержания примесей в стеклах на основе халькогенидов германия и галлия для достижения предельно низких оптических потерь.

**Ключевые слова:** халькогенидные стекла; особо чистые вещества; оптические материалы; синтез; ИК спектроскопия, химические транспортные реакции

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты» в рамках созданной лаборатории «Высокочистые халькогенидные стекла для фотоники среднего ИК-диапазона», государственное задание FFSR-2024-0001 и НОЦ Нижегородской области в рамках проекта «Техноплатформа 2035».

**Для цитирования:** Вельмузов А. П., Суханов М. В., Тюрина Е. А., Ширяев В. С. Современные способы получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия. Часть 1. Синтез через летучие и легкоплавкие соединения. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 16–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12482>

**For citation:** Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Tyurina E. A., Shiryayev V. S. Advanced methods for preparing especially pure glasses based on germanium and gallium chalcogenides. Part 1. Synthesis via volatile and low-melting compounds. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 16–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12482>

✉ Вельмузов Александр Павлович, e-mail: [velmuzhov.ichps@mail.ru](mailto:velmuzhov.ichps@mail.ru)

© Вельмузов А. П., Суханов М. В., Тюрина Е. А., Ширяев В. С., 2025



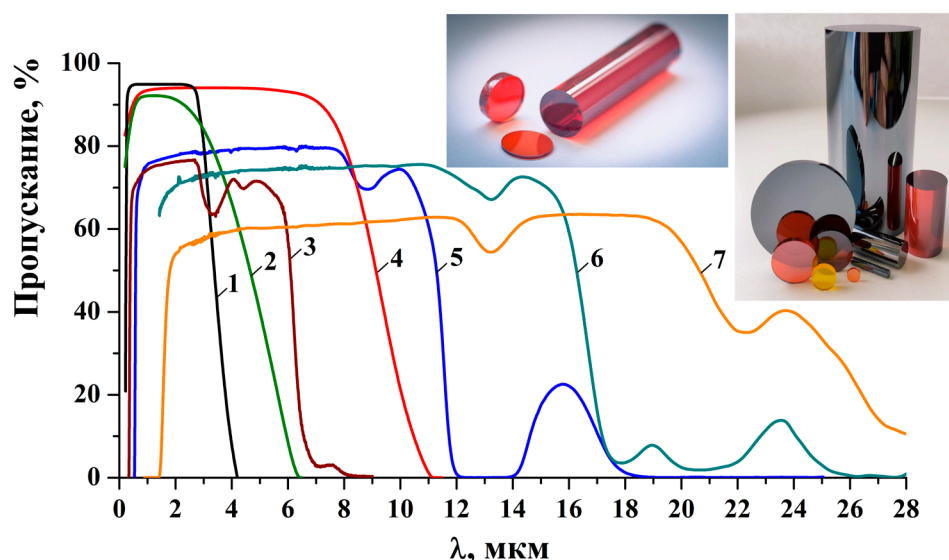
## 1. Введение

Перспективными материалами для оптики среднего инфракрасного (ИК) диапазона являются халькогенидные стекла – широкий класс стеклообразных неорганических материалов на основе сульфидов, селенидов и теллуридов элементов 13–15 групп Периодической системы. Эти стекла обладают широкой областью прозрачности в ИК диапазоне (рис. 1), высокой оптической нелинейностью, выраженными полупроводниковыми и акустооптическими свойствами [1–3]. К типичным халькогенидным стеклообразующим системам относятся: As – S, As – Se, As – S – Se, As – Se – Te, Ge – S, Ge – Se, Ge – As – S, Ge – As – Se, Ga – Ge – S, Ga – La – S, Ge – Sb – S, Ga – Ge – Se, Ga – Ge – Te и др. [4, 5]. Возрастает интерес к стеклам на основе халькогенидов галлия и сурьмы, не содержащих в составе мышьяк и германий [6, 7]. Это обусловлено большей прозрачностью таких стекол в длинноволновом ИК диапазоне.

Халькогенидные стекла находят широкое применение в качестве материалов ИК линз для приборов ночного видения и тепловизоров, изготовления волоконных световодов для систем защиты летательных аппаратов [8, 9]. На основе халькогенидных стекол разрабатываются волоконно-оптические сенсоры, источники суперконтинуума, элементы памяти и другие оптические и оптоэлектронные устройства [10–12].

Перспективным направлением практического использования этих материалов является изготовление оптической стеклокерамики, обладающей улучшенными, по сравнению со стеклом, механическими и теплофизическими свойствами [13]. Важнейшей областью применения халькогенидных стекол, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), является разработка люминесцентных и лазерных источников излучения среднего ИК диапазона [14, 15].

Ключевой характеристикой халькогенидных стекол, во многом определяющей их практическое применение, является содержание лимитируемых примесей, оказывающих наиболее негативное действие на оптические свойства. К таким примесям относятся: 1) водород в форме SH-, SeH-, TeH-, OH-групп и воды; 2) кислород в форме оксидов компонентов стекла и примесных элементов; 3) углеродсодержащие соединения: CS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, COS, органические вещества; 4) переходные металлы; 5) гетерогенные примесные включения, к которым, прежде всего, относится оксид кремния(IV), как материал аппаратуры для синтеза стекол. Указанные примеси имеют интенсивные полосы поглощения в области оптической прозрачности халькогенидных стекол (табл. 1) [16–19]. Гетерогенные включения снижают общий уровень прозрачности в широком спектральном диапазоне за счет рассеяния ИК излучения [20]. Интенсивность влияния гете-



**Рис. 1.** Окна прозрачности некоторых оптических материалов в ближнем и среднем ИК диапазонах. 1 – кварцевое стекло; 2 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – теллуридное стекло системы ZnO–TeO<sub>2</sub>; 4 – CaF<sub>2</sub>; 5 – сульфидное стекло Ga<sub>5</sub>Ge<sub>35</sub>S<sub>60</sub>; 6 – селенидное стекло Ge<sub>28</sub>Sb<sub>12</sub>Se<sub>60</sub>; 7 – теллуридное стекло (GeTe)<sub>40</sub>(AgI)<sub>50</sub>. Длина оптического пути образцов может различаться, поэтому сравнение спектров пропускания является оценочным. На врезках изображены фотографии халькогенидных стекол, полученных в ИХВВ РАН

**Таблица 1.** Положение полос поглощения примесей  $\lambda_{\text{макс.}}$ , их коэффициенты поглощения  $\varepsilon$  и предельные содержания в стекле  $\text{As}_2\text{S}_3$ , соответствующие собственным оптическим потерям  $C_{\text{пред.}}$  [16–19, 24]

Примесь	$\lambda_{\text{макс.}}$ , мкм	$\varepsilon$ , дБ/км/ppm(масс.)	$C_{\text{пред.}}$ , ppb	Примесь	$\lambda_{\text{макс.}}$ , мкм	$\varepsilon$ , дБ/км/ppm(масс.)	$C_{\text{пред.}}$ , ppb
SH	4.0	2500 ppm(ат.)	0.4	SO <sub>2</sub>	8.63	43	2300
SeH в стекле As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	4.5	1000 ppm(ат.)	0.1	Se–O в стекле As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	10.6	380	2.6
GeH	4.85	–	–	Te–O	13.1	–	–
ОН (в SiO <sub>2</sub> )	2.92	10 <sup>4</sup>	0.3	Ga – O	15–20	–	–
Ge–O в стекле Ge <sub>25</sub> Se <sub>15</sub> Te <sub>60</sub>	7.8	2610	0.4	Si–O	9.1	28000	–
	12.5	99000	0.01	CO <sub>2</sub>	4.33	1.5·10 <sup>4</sup>	0.04
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в стекле As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	12.65	4.3·10 <sup>4</sup>	100	COS	4.95	10 <sup>5</sup>	0.004
	9.5	1030	400	CS <sub>2</sub>	6.68	4.8·10 <sup>5</sup>	0.2

рогенных включений на оптическую прозрачность стекол преимущественно определяется их размерами. Для стекла Ge<sub>25</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> показано, что при размере частиц SiO<sub>2</sub> на уровне 0.1 мкм и концентрации 10<sup>9</sup> см<sup>-3</sup> оптические потери в волокне будут составлять не менее 1 дБ/м в спектральном диапазоне 1.1–7.4 мкм. Частицы размером 1 мкм приводят к таким же потерям уже при концентрациях 10<sup>5</sup> см<sup>-3</sup> [21].

Собственные (без учета влияния примесей) оптические потери в стекле As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, рассчитанные из спектров поглощения особо чистого массивного образца, составляют <20 дБ/км в спектральном диапазоне 2–6 мкм с минимумом около 0.3 дБ/км на 5.2 мкм [22]. Согласно теоретической оценке, для стекла As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в области 2.5–6.6 мкм минимальные оптические потери не превышают 1 дБ/км [23]. Исходя из известных коэффициентов поглощения примесей [24], их содержание в стекле As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, соответствующее собственным оптическим потерям, не должно превышать 0.4 ppb(масс.) для водорода в форме SH-групп, 0.2, 0.004 и 0.04 ppb (масс.) для углерода в форме CS<sub>2</sub>, COS и CO<sub>2</sub> соответственно. Для достижения минимальных оптических потерь в стекле As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> содержание примеси водорода в форме SeH-групп не должно превышать 0.1 ppb(масс.), кислорода в форме оксидов – 0.1 ppm(масс.), углерода – 0.1–0.01 ppm(масс.) [25]. Содержание примесей в образцах халькогенидных стекол, получаемых традиционным способом с дистилляционной очисткой расплава, на 3–4 порядка выше допустимых значений [16]. Это существенно ограничивает практическое применение таких материалов в виде волоконных световодов и делает невозможным из-

готовление из них источников лазерного излучения. Оценка собственных оптических потерь в стеклах на основе халькогенидов германия и галлия к настоящему времени проведена только для состава Ge<sub>3</sub>PS<sub>7.5</sub> [26], что затрудняет определение предельно допустимой концентрации примесей в этих материалах.

Целью данного обзора было систематизировать научные основы способов получения особо чистых халькогенидных стекол, разработанных за последние 15 лет в ИХВВ РАН. Основная идея новых способов заключалась в применении соединений германия и галлия, более летучих, легкоплавких и реакционно-способных по сравнению с традиционно используемыми простыми веществами. Такими соединениями были: йодид германия(IV), йодид галлия(III), сульфид- и селенид-йодиды германия, халькогениды германия(II).

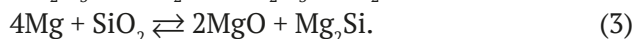
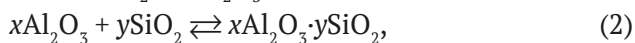
## 2. Традиционный способ получения халькогенидных стекол

Традиционно халькогенидные стекла получают взаимодействием простых особо чистых веществ марок 4–7 N в вакуумированных кварцевых ампулах [27]. Температура синтеза определяется составом стекла и обычно находится в интервале 750–950 °С. Для обеспечения однородности стекол процесс ведут в качающихся печах. Закалку расплава проводят на воздухе или в воду, в зависимости от кристаллизационной устойчивости стекол. Для снятия механических напряжений после закалки, образцы отжигают при температуре стеклования.

Основным приемом снижения содержания примесей в халькогенидных стеклах является до-

бавление в шихту геттеров, селективно связывающих примеси и переводящих их в легкоудаляемую форму, и последующая дистилляционная очистка расплава [27]. Для связывания примеси кислорода используют добавки алюминия и магния; снижению содержания водорода способствует хлорид теллура(IV) и хлорид алюминия(III). Указанный прием позволяет понизить концентрацию примесей в стеклах на 1–2 порядка. Содержание примеси водорода в форме SH-групп в лучших образцах германийсодержащих стекол, полученных традиционным способом, составляет 7.5 ppm (масс.) в  $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$  [17]; SeH-групп 2.7 ppm(масс.); кислорода в форме оксидов германия 0.2 ppm (масс.) в  $Ge_{20}Se_{80}$  [28].

Недостатком используемых геттеров является их взаимодействие со стенками кварцевого реактора, что приводит к поступлению примесей в халькогенидный расплав



При последующей дистилляционной очистке стеклообразующего расплава возможно неполное удаление продуктов реакций (1)–(3), имеющих низкую растворимость в халькогенидном расплаве. Это приводит к появлению в стеклах гетерогенных примесных включений и полос поглощения в области 9.1 мкм (Si–O) и 13.2 мкм (Al–O) [19]. Взаимодействие алюминия со стенками кварцевого реактора может приводить к его разрыву при охлаждении расплава. Это существенно затрудняет получение халькогенидных стекол и повышает опасность синтеза.

Основным недостатком дистилляционной очистки шихты является высокая температура и продолжительность процесса. Это обусловлено относительно низкой летучестью дихалькогенидов германия и необходимостью медленного испарения расплава для эффективной очистки от гетерогенных примесей. Высокие температуры способствуют поступлению примеси водорода, металлов и оксидов кремния из стенок кварцевого реактора в халькогенидный расплав [22, 29]. При получении теллуридно-германиевых стекол дополнительным ограничением дистилляционной очистки является диссоциативное испарение GeTe, затрудняющее получение шихты заданного химического состава [30].

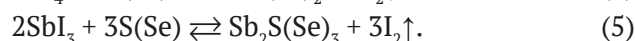
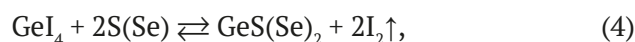
Принципиальной проблемой получения особо чистых стекол, содержащих галлий, является низкая летучесть этого металла и его халь-

когенидов [31, 32]. Это не позволяет проводить дистилляционную очистку стеклообразующего расплава. Поэтому галлий добавляют в шихту обычной загрузкой навески на воздухе или в перчаточном боксе с инертной атмосферой. При таком способе примеси оксидов и гидроксидов галлия, присутствующие на его поверхности и дополнительно образующиеся при пайке реактора, поступают в стеклообразующий расплав. Эти примеси существенно снижают прозрачность халькогенидных стекол в среднем ИК диапазоне.

Указанные проблемы в области получения оптических материалов на основе особо чистых халькогенидных стекол потребовали разработки новых подходов к их синтезу. Снижение содержания поглощающих и рассеивающих примесей на 2–3 порядка позволит значительно улучшить оптические характеристики халькогенидных стекол. Это расширит область и повысит качественный уровень их практического использования. Фундаментальная научная значимость повышения чистоты халькогенидных стекол заключается в возможности установить характер и границы влияния примесей на свойства этих материалов.

### 3. Получение халькогенидных стекол через летучие йодиды

Сущность разработанного способа заключается в синтезе компонентов шихты взаимодействием йодидов с халькогеном [33–35]. На примере систем Ge – Sb – S – I и Ge – Sb – Se – I халькогениды германия и сурьмы синтезируют по реакциям типа



Термодинамическое моделирование реакций (4) и (5) предсказывает невысокую степень превращения йодидов в соответствующие халькогениды в равновесных условиях – до 26 % для сульфидов и до 11 % для селенидов при температуре 500 °C [36]. Существенное увеличение выхода халькогенидов возможно за счет селективного выведения йода из реакционного расплава. На практике это осуществляют в вертикальной установке, выполненной из кварцевого стекла и состоящей из трех последовательно спаянных частей: 1) реактора; 2) массообменной секции; 3) приемника йода. Синтез компонентов шихты ведут при температуре 500–650 °C. Нагревание реакционной смеси приводит к выделению паров йода по реакциям (4) и (5), которые посту-

пают в приемник. Часть йода конденсируется в виде кристаллов, другая часть в жидкой форме стекает обратно в реактор. Наличие массообменной секции позволяет селективно выделять йод из реакционного расплава, не допуская существенного удаления из него летучих йодидов. По мере протекания синтеза шихта обедняется йодом, ее вязкость возрастает, что требует постепенного повышения температуры реактора для обеспечения расплавленного состояния шихты.

Содержание примесей металлов в полученных образцах стекол не превышало 0.5 ppm(масс.); кремния, являющегося основным источником гетерогенных включений, 0.02–0.1 ppm(масс.); наиболее трудно удаляемой примеси водорода в форме SH- и SeH-групп – 0.1–0.3 ppm(ат.) [33, 34]. Это на 1–2 порядка ниже, чем в стеклах, получаемых взаимодействием простых веществ с дистилляционной очисткой расплава. Достигнутый уровень чистоты обеспечивается следующими основными преимуществами способа:

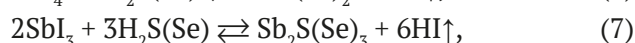
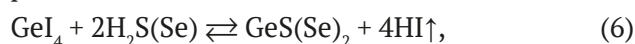
- йодиды *p*-элементов перед синтезом шихты подвергаются глубокой очистке от примеси водорода, кислорода, углерода и гетерогенных включений методом вакуумной дистилляции при температурах не выше 200 °С. Содержание этих примесей в соответствующих простых веществах особо чистых марок не контролируется и может быть значительным;

- загрузку йодидов в реактор проводят вакуумным испарением, исключая контакт реагентов с атмосферными примесями (кислород, вода, органические вещества, пыль и т.д.);

- температура синтеза стеклообразующих

компонентов шихты не превышает 650 °С, что существенно снижает загрязняющее действие кварцевого реактора;

- йодиды *p*-элементов переводят примесь водорода в форме SH- и SeH-групп в легко удаляемую форму за счет протекания химических реакций



Образующийся йодоводород выводится из реакционного расплава и концентрируется в приемнике йода.

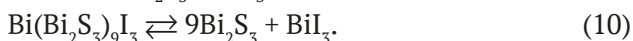
Основным недостатком способа является сложность обеспечения заданного химического состава стекла контролируемым выведением йода из реакционной смеси. Отклонения в содержании компонентов могут достигать 3–5 ат. %.

Разработанный способ был применен для синтеза кристаллических бинарных и сложных сульфидов и селенидов *p*-элементов с практическим выходом 70–98 % и остаточным содержанием йода от <0.1 до 2 ат. % [37–40] (табл. 2). Такое количество йода не оказывает заметного негативного влияния на оптические свойства халькогенидов, но позволяет выращивать их монокристаллы методом химического транспорта непосредственно в реакторе синтеза [42]. Это исключает необходимость дополнительной стадии добавления транспортирующего агента, приводящей к загрязнению материала. Теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что выход халькогенидов *p*-элементов повыша-

**Таблица 2.** Химический состав и практический выход некоторых халькогенидов, полученных через летучие йодиды

Образец	Концентрация элемента, ат. %				Выход, %
	<i>p</i> -элемент	Zn	S(Se)	I	
Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	40.2	–	59.7	0.04	95
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	39.1	–	59.4	1.5	72
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	38.2	–	61.2	0.6	88
GeS <sub>2</sub>	33.9	–	65.9	0.2	92
ZnS	–	50.5	48.7	0.8	91
Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	41.3	–	57.3	1.4	82
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	42.3	–	56.1	1.6	70
GeSe <sub>2</sub>	36.4	–	63.4	0.2	90
ZnSe	–	50.9	48.3	0.8	90
ZnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	29.2	14.8	55.6	0.4	94
ZnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	26.9	16.2	56.5	0.4	88

ется при уменьшении атомной массы элемента в группе и при переходе от селенидов к сульфидам. Наиболее эффективно синтез протекает при взаимодействии йодида алюминия(III) и йодида галлия(III) с серой. Для получения  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и сложных сульфидов на его основе используют реактор с двумя температурными зонами без массообменной секции. При температурах синтеза до  $550\text{ }^\circ\text{C}$  образуется  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  с кубической сингонией элементарной ячейки (рис. 2а). Отжиг полученного сульфида при более высоких температурах приводит к образованию моноклинного  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . Синтез халькогенидов индия, германия, сурьмы и висмута осложняется образованием в качестве промежуточных продуктов относительно устойчивых сульфид- и селенид-йодидов (рис. 2б, 2в). Разложение этих соединений приводит к образованию халькогенидов, например, по реакциям:

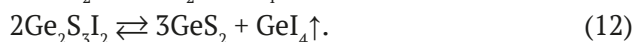
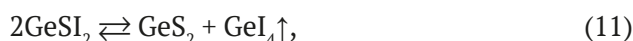


Получение теллуридов *p*-элементов 13–15 групп по предложенному способу затрудни-

тельно из-за термодинамических ограничений, относительно высокой температуры плавления теллура ( $T_m = 451\text{ }^\circ\text{C}$  [43]) и образования относительно устойчивого  $\text{TeI}_4$ .

#### 4. Получение стекол системы Ge – S(Se) – I термическим разложением сульфид- и селенид-йодидов германия

В системе Ge – S – I известно о существовании легкоплавких соединений состава  $\text{GeSI}_2$  ( $T_m = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ) [44] и  $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{I}_2$  ( $T_m = 310\text{ }^\circ\text{C}$ ) [45], которые образуют устойчивые стекла. Термическое разложение этих сульфид-йодидов в температурном градиенте сопровождается выделением йодида германия(IV) и образованием сульфида германия(IV) [46] (рис. 3), что упрощенно описывается следующими химическими реакциями:



Контролируя степень разложения сульфид-йодидов можно задавать состав нелетучего продукта реакции. Это положение было заложено в основу способа получения стекол системы Ge –

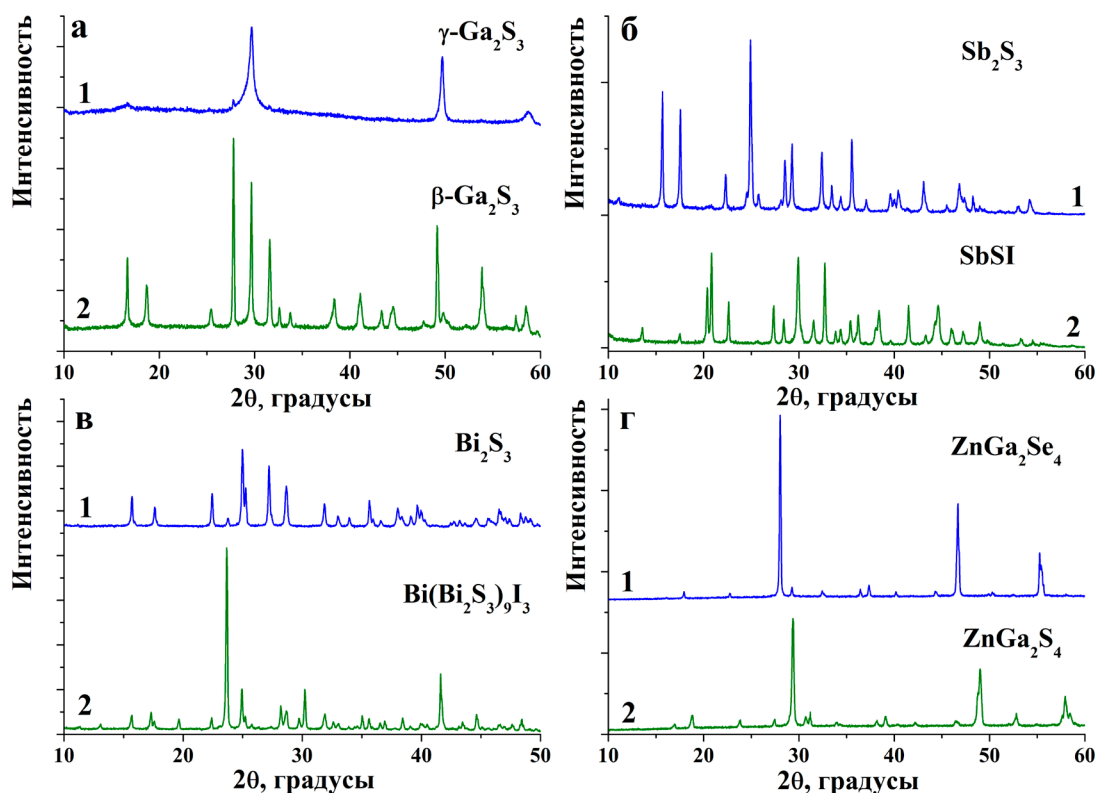
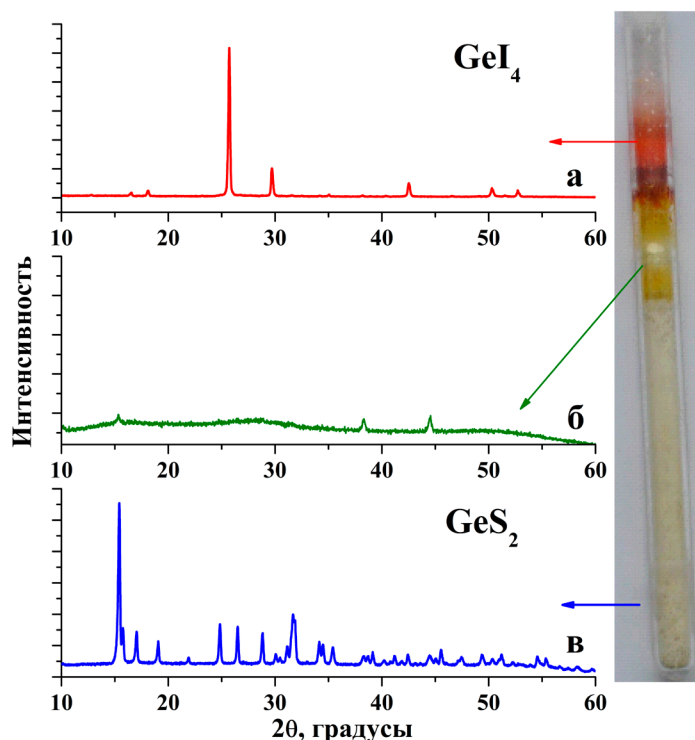


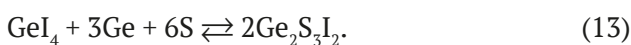
Рис. 2. Рентгенограммы продуктов взаимодействия некоторых йодидов с халькогенами; а1 –  $\text{GaI}_3 + \text{S} < 550\text{ }^\circ\text{C}$  (PDF 49-1361 [41]); а2 –  $\text{GaI}_3 + \text{S} > 550\text{ }^\circ\text{C}$  (PDF 76-0752); б1 –  $\text{SbI}_3 + \text{S}$  (PDF 75-1310); б2 –  $\text{SbI}_3 + \text{S}$  промежуточный продукт (PDF 74-2244); в1 –  $\text{BiI}_3 + \text{S}$  (PDF 84-0279); в2 –  $\text{BiI}_3 + \text{S}$  промежуточный продукт (PDF 73-1157); г1 –  $\text{ZnI}_2 + \text{GaI}_3 + \text{Se}$  (PDF 47-1590); г2 –  $\text{ZnI}_2 + \text{GaI}_3 + \text{S}$  (PDF 84-2007)



**Рис. 3.** Рентгенограммы продуктов термического разложения стекла  $Ge_2S_3I_2$ . а – холодный участок реактора, соответствует  $GeI_4$  (PDF 75-0982); б – промежуточный участок, аморфный продукт со слабыми рефлексами от  $GeS_2$ ; в – высокотемпературный участок, соответствует  $GeS_2$  (PDF 71-0003). На врезке справа фото реактора

S – I при пониженных температурах [47, 48].

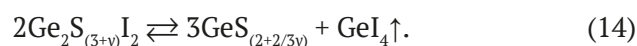
Синтез стеклообразного  $Ge_2S_3I_2$ , его последующее термическое разложение и плавление полученной шихты проводили в одном вакуумированном реакторе из кварцевого стекла, что исключало загрязнение расплава примесями из атмосферы [47].  $Ge_2S_3I_2$  получали взаимодействием йодида германия(IV), германия и серы при температуре 550 °C



При создании в реакторе градиента температуры от 550 °C до комнатной происходит термическое разложение полученного сульфид-йодида. Степень разложения контролировали его продолжительностью (от 1 до 5 часов) по предварительно установленной экспериментальной зависимости состава стекла от времени процесса. Это позволяло задавать содержание компонентов с отклонениями не более  $\pm 2$  ат. %. Далее испаритель с полученной шихтой отпаивали от установки и проводили гомогенизацию стеклообразующего расплава при 750 °C в режиме перемешивающего качания печи. По аналогии были получены стекла системы Ge – Se – I термическим разложением  $Ge_2Se_3I_2$  [49].

Согласно результатам ИК-Фурье анализа, в лучших образцах полученных стекол содержание примеси водорода в форме SH- и SeH-групп находилось на уровне 0.1–0.5 ppm(ат.); OH-групп <0.05 ppm(масс.); кислорода, химически связанного с германием, не более 0.5 ppm(масс.), углерода в форме  $CO_2$ ,  $CS_2$  и  $COS$  <0.01 ppm(масс.). Достигнутое содержание поглощающих примесей обусловлено существенным снижением температуры синтеза и эффективным удалением легколетучих примесных соединений на стадии термического разложения  $Ge_2S_3I_2$  и  $Ge_2Se_3I_2$ .

Основным ограничением разработанного метода является применимость только к двум стеклообразующим системам: Ge – S – I и Ge – Se – I. Для получения стекол состава, лежащего вне квазибинарного разреза  $GeS(Se)_2 - GeI_4$ , необходимо использовать исходные сплавы с соответствующим избытком (у) или недостатком (-у) халькогена:



Наряду с использованием сульфид- и селенид-йодидов, стекла систем Ge – S и Ge – Se могут быть получены термическим разложением  $GeSBr_2$  и  $Ge_2S_3Br_2$  [50]. Недостатком такого спо-

соба является необходимость работы с жидким бромом для синтеза исходных соединений.

## 5. Получение стекол через монохалькогениды германия

### 5.1. Системы Ge – S, Ge – Se

В связи с указанными в п.2 недостатками традиционной вакуумной дистилляции халькогенидного расплава был предложен новый подход, заключающийся в синтезе и очистке монохалькогенидов германия. Синтез проводят пропуском паров халькогена над смесью гранул германия с геттером [51, 52]. Побочными продуктами при синтезе монохалькогенидов германия по предложенному способу являются дихалькогениды. Согласно результатам термодинамического моделирования систем Ge – S и Ge – Se методом констант равновесия образованию GeS и GeSe способствует увеличение температуры реактора и снижение температуры испарителя халькогена [51, 53]. Результаты термодинамического моделирования хорошо согласуются с экспериментальными значениями оптимальных условий синтеза монохалькогенидов германия: температура реактора 550–600 °С; температура испарителя халькогена 240–260 °С для серы и 330–350 °С для селена.

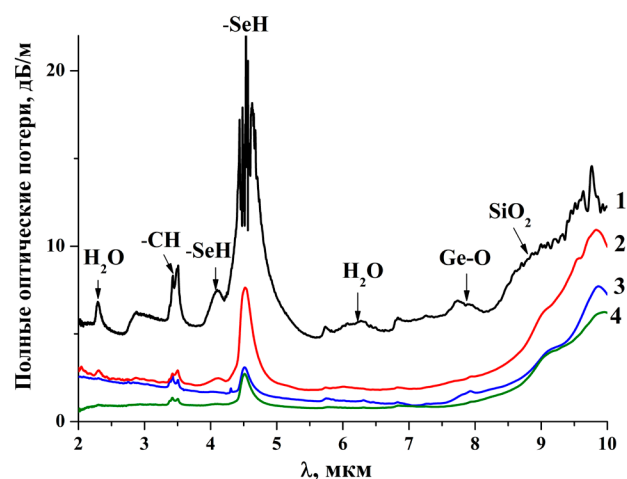
С применением разработанного способа были получены особо чистые стекла состава  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$  [54]. Содержание примесей в волоконном световоде, вытянутом из такого стекла, составило: водорода в форме SeH-групп на уровне  $1.8 \pm 0.1$  ppm(ат.); кислорода, химически связанного с германием,  $0.013 \pm 0.002$  ppm(масс.). По этим показателям полученный световод является лучшим среди изготовленных из стекол на основе селенидов германия. Минимальные оптические потери в световоде составили 0.77 дБ/м на длине волны 5.6 мкм (рис. 4). Относительно высокий уровень потерь может быть обусловлен частичной кристаллизацией стекла из-за неоптимизированных условий вытяжки волокна. Рекордно низкие потери в селенидно-германиевых волоконных световодах, полученных к настоящему времени, составляют 0.1 дБ/м на длине волны 6.5 мкм [28]. Содержание примеси водорода в форме SeH-групп и кислорода, химически связанного с германием, в этом световоде составляет 2.7 ppm(ат.) и 0.2 ppm(масс.) соответственно.

Для сульфидных систем разработанный способ в комплексе с синтезом сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой был использован при получении особо чистых стекол

$\text{Ga}_5\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}$  и  $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{S}_{60}$  [53]. Спектры поглощения образцов и фотографии дифракционных пятен от субмикронных включений, зарегистрированных методом 3D лазерной ультрамикроскопии, приведены на рис. 5. Содержание примеси водорода в образцах в форме SH-групп составило 0.2–0.6 ppm(масс.), что на 2 порядка ниже, чем при синтезе из простых веществ. В стеклах, полученных традиционным методом, содержание гетерогенных включений микронного размера, установленное оптической микроскопией, находилось на уровне  $n \times 10^3$  шт./см<sup>3</sup>. Содержание субмикронных включений (0.1–0.9 мкм), найденное методом 3D лазерной ультрамикроскопии, достигало  $n \cdot 10^8$  шт./см<sup>3</sup>. В образцах, полученных по разработанному способу, регистрировались единичные включения микронных размеров ( $< 10^2$  шт./см<sup>3</sup>). В субмикронной области наблюдалось только фоновое рассеяние, т.е. собственное рассеяние на замороженных флуктуациях или на мелких ( $< 100$  нм) включениях, которые не вносят существенный вклад в оптические потери в среднем ИК диапазоне.

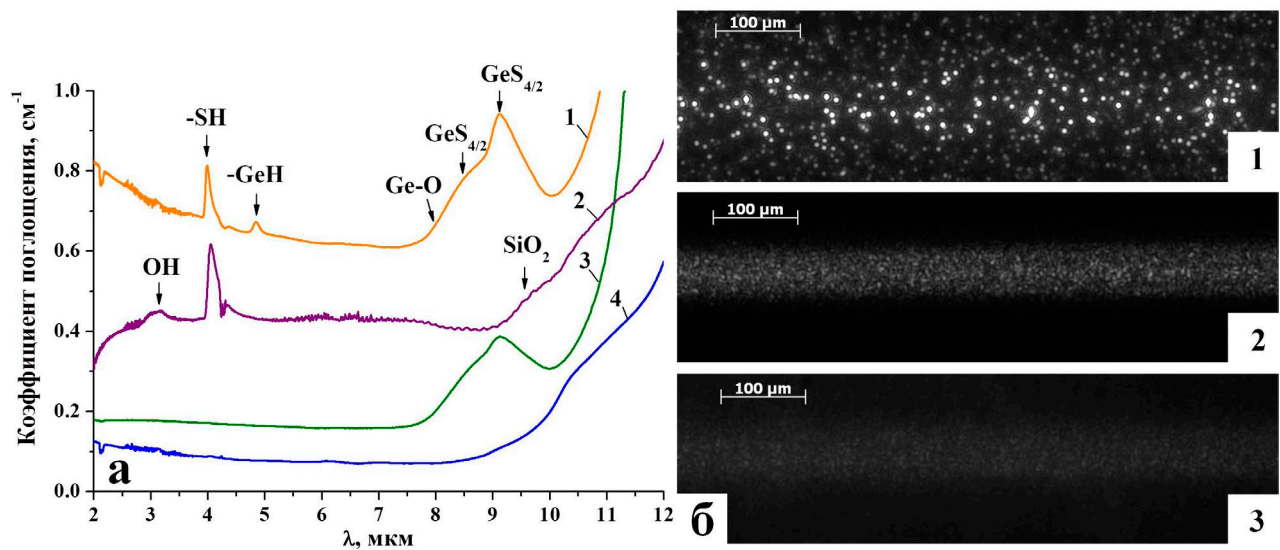
Разработанный способ имеет следующие основные преимущества по сравнению с традиционной дистилляцией расплава:

- более высокая летучесть монохалькогенидов германия по сравнению с дихалькогенидами позволяет снизить температуру вакуумной очистки шихты на 50–100 °С;



**Рис. 4.** Спектры полных оптических потерь волоконных световодов без отражающей оболочки, изготовленных из стекол  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ , полученных: из простых веществ без дополнительной очистки (1); с добавлением алюминия в шихту и двукратной дистилляцией расплава (2); пропуском паров селена над германием (3); пропуском паров селена над смесью германия с алюминием (4) [54]

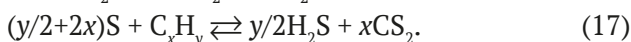
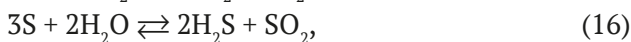
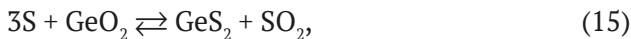




**Рис. 5.** Спектры поглощения (а) и фотографии дифракционных пятен от субмикронных включений (б) стекол  $Ga_5Ge_{35}S_{60}$  и  $Ga_8Sb_{32}S_{60}$ ; образцы  $Ga_5Ge_{35}S_{60}$ , полученные традиционным методом (а1, б1) и по разработанному способу (а3, б2); образцы  $Ga_8Sb_{32}S_{60}$ , полученные традиционным методом (а2) и по разработанному способу (а4, б3) [53]

– добавление геттера в промежуточную ампулу с германием минимизирует поступление продуктов его взаимодействия с примесями и кварцевым реактором в стеклообразующий расплав;

– пропускание паров халькогена позволяет проводить предварительное химическое травление гранул германия перед загрузкой компонентов шихты в реактор. Это способствует удалению поверхностных загрязнений с гранул (адсорбированных газов, воды и OH-групп, оксидов, гетерогенных включений) за счет захвата парами монохалькогида германия или химических реакций типа (15)–(17):



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

### 5.2. Система Ge – Te

Дополнительным ограничением традиционной вакуумной дистилляции шихты при получении стекол на основе системы Ge – Te (например,  $Ge_{20}Te_{80}$ ,  $Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$ ) является диссоциативное испарение монотеллурида германия [30]



Выделяющийся германий остается в испарителе, что приводит к заметному отклонению состава стекла от заданного значения. Согласно экспериментальным результатам, после одно-, двух- и трехкратной дистилляции расплава отклонения в содержании германия в стеклах  $Ge_{20}Te_{80}$  достигают 0.5, 0.9 и 2.1 ат. % [55]. Это соответствует степени разложения  $GeTe$  2.5, 4.5 и 10.5 % соответственно. В разработанном способе проблема сохранения химического состава шихты решается за счет постоянного присутствия паров теллура над  $GeTe$ , смещающего равновесие реакции (18) влево. Однако при повторной дистилляции шихты  $(GeTe)_xTe_{100-x}$  для дополнительного снижения содержания примесей наблюдается заметное разложение  $GeTe$ . Это обусловлено тем, что на начальном низкотемпературном этапе дистилляции происходит полное испарение теллура. Подавление диссоциации теллурида германия(II) за счет избытка халькогена в паровой фазе на заключительных стадиях очистки становится невозможным.

Для решения указанной проблемы был разработан новый способ дистилляционной очистки шихты  $(GeTe)_xTe_{100-x}$  [55]. Сущность предлагаемого способа заключается в пространственно разделенной конденсации теллура и теллурида германия(II) при дистилляционной очистке стеклообразующего расплава. Пространственное разделение компонентов шихты позволяет проводить последующую ее очистку, исключая диссоциацию  $GeTe$ . Это достигается за счет воз-

возможности последовательной дистилляции GeTe и теллура из отдельных ампул. На завершающих стадиях испарения теллурида германия(II) над ним пропускают пары теллура, что подавляет протекание реакции (18) в прямом направлении. В случае частичного разложения GeTe при дистилляции пары теллура взаимодействуют с выделившимся германием и переводят его в паровую фазу. Это исключает неполный переход германия из испарителя в приемник при очистке шихты  $(\text{GeTe})_x\text{Te}_{100-x}$ .

Отклонения составов стекол  $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ , полученных с использованием разработанного способа очистки, не превышали 0.2 ат.% даже после трех дистилляций расплава. Соответствующая степень разложения GeTe составляет 1.0 %. Такие отклонения не оказывают заметного влияния на ключевые свойства халькогенидных стеклообразных материалов. Способ является составной частью комплексных подходов к получению особо чистых стекол на основе системы Ge – Te.

## 6. Заключение

Разработанные способы получения позволяют существенно, на 1–2 порядка, снизить содержание примесей в стеклах на основе халькогенидов германия и галлия. Во многом это обусловлено тем, что в способах реализованы химические принципы глубокой очистки веществ. Как правило, эффективность однократной стадии очистки от примесей с использованием химических реакций превышает таковую для физико-химических методов (дистилляция, кристаллизация и др.) [56]. В химических методах коэффициент разделения определяется разностью термодинамических потенциалов реакций с участием основного вещества и примеси. Эта разность может существенно превышать различия термодинамических функций фазовых переходов примеси и очищаемого вещества (плавление, испарение), на которых основаны физико-химические методы разделения. В свою очередь, эти различия определяются тем, что в химических методах эффект очистки обусловлен перераспределением внутримолекулярных связей, энергия которых, в общем случае, выше, чем межмолекулярных. Эффективность разделения в химических методах зависит от вида реакции. Подбором соответствующего реагента можно обеспечить высокие значения коэффициентов разделения. Безусловным преимуществом химических методов является их применимость в тех случаях, когда основное вещество являет-

ся нелетучим, тугоплавким или термически неустойчивым соединением. Тем не менее, необходимым условием получения халькогенидных стекол с низким содержанием всех типов примесей является применение комплекса методов очистки и загрузки компонентов шихты в реактор, включающего вакуумную дистилляцию.

Важным приемом, реализованным в разработанных способах, является трансформация химической формы компонентов шихты с целью увеличения их летучести, легкоплавкости и изменения (повышения или понижения) реакционной способности. Это позволяет: 1) существенно снизить температуру и продолжительность синтеза; 2) уменьшить взаимодействие с кварцевым реактором; 3) повысить эффективность удаления примесей.

Основной недостаток химических методов очистки – загрязнение основного вещества элементами, присутствующими в реагентах. В разработанных способах получения ключевыми реагентами являются йодиды. Однако йод не оказывает заметного негативного влияния на целевые свойства халькогенидных стекол при умеренных концентрациях. Более того, известно, что добавление йода повышает кристаллизационную устойчивость стекол, увеличивает общий уровень прозрачности и расширяет ее диапазон, способствует растворению РЗЭ [57–60]. Это делает йодиды *p*-элементов одними из наиболее подходящих транспортных агентов для получения особо чистых халькогенидных стекол.

Несмотря на существенное увеличение уровня чистоты, достигнутое содержание примесей еще на 2 порядка превосходит верхние значения, не оказывающие влияние на оптические свойства халькогенидных стекол. Это требует дальнейшего совершенствования разработанных способов, оптимизации их температурно-временных режимов и аппаратурного оформления. Для снижения загрязняющего действия кварцевого реактора при химическом транспорте с участием йодидов возможно изготовление отдельных элементов или покрытий наиболее высокотемпературных зон из таких материалов, как корунд, пиролитический нитрид бора и др. Высокие требования должны предъявляться к качеству исходных трубок из кварцевого стекла по содержанию примеси ОН-групп и металлов. Необходим строгий контроль поверхностных дефектов, являющихся наиболее химически активными центрами при контакте стенок реактора с халькогенидным расплавом. Требуется развитие

методов снижения содержания этих примесей и дефектов в реакторах термической, химической, плазмохимической и другими видами обработки [61, 62]. Важным направлением исследований является оценка минимально достижимых оптических потерь в стеклах на основе халькогенидов германия и галлия для определения границ примесного влияния на это ключевое свойство.

### Заявленный вклад авторов

Вельмузов А. П. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, написание текста, итоговые выводы. Суханов М. В. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Тюрина Е. А. – развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Ширяев В. С. – концепция исследования, проведение исследования, редактирование.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Sanghera J. S. Optical properties of chalcogenide glasses and fibers. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2014;44: 113–138. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.113>
2. Zakery A., Elliott S. R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003;330: 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064>
3. Cao Z., Dai S., Liu Z., Liu C., Ding S., Lin C. Investigation of the acousto-optical properties of Ge–As–Te–(Se) chalcogenide glasses at 10.6  $\mu\text{m}$  wavelength. *Journal of American Ceramic Society*. 2021;104: 3224–3234. <https://doi.org/10.1111/jace.17767>
4. Виноградова Г. З. *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах: двойные и тройные системы*. М.: Наука. 1984. 174 с.
5. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
6. Yang A., Zhang M., Li L., ... Tang D. Ga – Sb – S chalcogenide glasses for mid-infrared applications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015;99(1): 12–15. <https://doi.org/10.1111/jace.14025>
7. Lecomte A., Nazabal V., Le Coq D., Calvez L. Ge-free chalcogenide glasses based on Ga-Sb-Se and their stabilization by iodine incorporation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018;481: 543–547. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.046>
8. Zhou T., Zhu Z., Liu X., Liang Z., Wang X. A Review of the precision glass molding of chalcogenide glass (ChG) for infrared optics. *Micromachines*. 2018;9: 337. <https://doi.org/10.3390/mi9070337>
9. Kumar M. B., Kumar P. R. A missile jamming design for aircraft defence using infrared automated counter measures. *Journal of Scientific Research*. 2022;66(02): 163–171. <https://doi.org/10.37398/jsr.2022.660222>
10. Boussard-Plédel C. Chalcogenide waveguides for infrared sensing. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2014;44: 381–410. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.381>
11. Hyot B. Chalcogenide for phase change optical and electrical memories. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2014;44: 597–631. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.597>
12. Saini T. S., Sinha R. K. Mid-infrared supercontinuum generation in soft-glass specialty optical fibers: a review. *Progress in Quantum Electronics*. 2021;78: 1000342. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2021.100342>
13. Lin C., Rüssel C., Dai S. Chalcogenide glass-ceramics: functional design and crystallization mechanism. *Progress in Materials Science*. 2017;93: 1–44. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.11.001>
14. Heo J., Chung W. J. Rare-earth-doped chalcogenide glass for lasers and amplifiers. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2014;44: 347–380. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.347>
15. Jackson S. D., Jain R. K. Fiber-based sources of coherent MIR radiation: key advances and future prospects. *Optics Express*. 2020;28(21): 30964–31017. <https://doi.org/10.1364/OE.400003>
16. Snopatin G. E., Shiryaev V. S., Plotnichenko V. G., Dianov E. M., Churbanov M. F. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics. *Inorganic Materials*. 2009;45(13): 1439–1460. <https://doi.org/10.1134/S0020168509130019>
17. Shiryaev V. S., Ketkova L. A., Churbanov M. F., ... Sibirkin A. A. Heterophase inclusions and dissolved impurities in  $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009;355(52–54): 2640–2646. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.022>
18. Nishii J., Yamashita T., Yamagishi T. Oxide impurity absorptions in Ge – Se – Te glass fibres. *Journal of Materials Science*. 1989;24: 4293–4297. <https://doi.org/10.1007/BF00544501>
19. He Y., Wang X., Nie Q., ... Dai S. Optical properties of Ge–Te–Ga doping Al and  $\text{AlCl}_3$  far infrared transmitting chalcogenide glasses. *Infrared Physics & Technology*. 2013;58: 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.12.038>
20. Ketkova L. A., Churbanov M. F. Heterophase inclusions as a source of non-selective optical losses in highpurity chalcogenide and tellurite glasses for fiber optics.

*Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017;480: 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.018>

21. Shiryaev V. S., Ketkova L. A., Churbanov M. F., ... Sibirkin A. A. Preparation of optical fibers based on Ge – Sb – S glass system. *Optical Materials*. 2009;32: 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.09.003>

22. Churbanov M. F., Skripachev I. V., Snopatin G. E., Ketkova L. A., Plotnichenko V. G. The problems of optical loss reduction in arsenic sulfide glass IR fibers. *Optical Materials*. 2020;122: 109812. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109812>

23. Dianov E. M., Petrov M. Yu., Plotnichenko V. G., Sysoev V. K. Estimate of the minimum optical losses in chalcogenide glasses. *Soviet Journal of Quantum Electronics*. 1982;12(4): 498–499. <https://doi.org/10.1070/QE1982v012n04ABEH012237>

24. Churbanov M. F., Snopatin G. E., Shiryaev V. S., Plotnichenko V. G., Dianov E. M. Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011;357: 2352–2357. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.057>

25. Ширяев В. С., Сметанин С. В., Овчинников Д. К., Чурбанов М. Ф., Крюкова Е. Б., Плотниченко В. Г. Влияние примесей кислорода и углерода на оптическую прозрачность стекла  $As_2Se_3$ . *Неорганические материалы*. 2005;41(3): 369–376. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9157359>

26. Shibata S., Terunuma Y., Manabe T. Ge – P – S chalcogenide glass fibers. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1980;19(10): 603–605. <https://doi.org/10.1143/JJAP.19.L603>

27. Churbanov M. F., Shiryaev V. S. Preparation of high-purity chalcogenide glasses. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2014;44: 3–35. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.3>

28. Troles J., Shiryaev V., Churbanov M., ... Adam J. L. GeSe<sub>4</sub> glass fibres with low optical losses in the MID-IR. *Optical Materials*. 2009;32: 212–215. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.07.024>

29. Churbanov M. F., Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Snopatin G. E., Scripachev I. V., Plotnichenko V. G. Arsenic-sulfide glasses with low content of hydrogen impurity for fiber optics. *Optical Materials*. 2018;77: 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.023>

30. Novoselova A. V., Zlomanov V. P., Karbanov S. G., Matveyev O. V., Gas'kov A. M. Physico-chemical study of the germanium, tin, lead chalcogenides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1972;7: 85–115. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(72\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(72)90005-2)

31. Speiser R., Johnston H. L. Vapor pressures of inorganic substances. IX. Gallium. *Journal of the American Chemical Society*. 1953;75(6): 1469–1470. <https://doi.org/10.1021/ja01102a057>

32. Greenberg H. Thermodynamic basis of crystal growth. *Phase P-T-X equilibrium and non-stoichiometry*. Springer Berlin Heidelberg: Springer series in materials science; 2002. 250 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04876-4>

33. Velmuzhov A. P., Sibirkin A. A., Shiryaev V. S., ... Koltashev V. V. Preparation of Ge – Sb – S – I glass system

via volatile iodides. *Journal of Optoelectronics & Advanced Materials*. 2011;13(8): 936–939.

34. Velmuzhov A. P., Sibirkin A. A., Shiryaev V. S., ... Plekhovich A. D. Preparation of Ge – Sb – Se – I glass system via volatile iodides. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014;405: 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.015>

35. Чурбанов М. Ф., Сибиркин А. А., Вельмузов А. П., Ширяев В. С., Дианов Е. М., Плотниченко В. Г. Способ получения особо чистых тугоплавких халькогенидных стекол. Патент РФ: № 2467962. Опул. 27.11.2012, бюл. №. 33. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37502753>

36. Velmuzhov A. P., Sibirkin A. A., Shiryaev V. S., Churbanov M. F. Equilibrium in GeI<sub>4</sub> – S(Se) systems. *Journal of Optoelectronics & Advanced Materials*. 2011;13(11–12): 1437–1441.

37. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Потапов А. М., Сучков А. И., Чурбанов М. Ф. Получение особо чистого Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> взаимодействием GaI<sub>3</sub> с серой. *Неорганические материалы*. 2014;50(7): 708–712. <https://doi.org/10.7868/s0002337x1407015x>

38. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Сучков А. И., Чурбанов М. Ф., Тюрина Е. А. Получение ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> взаимодействием GaI<sub>3</sub> и ZnI<sub>2</sub> с серой. *Неорганические материалы*. 2016;52(7): 706–711. <https://doi.org/10.7868/s0002337x16070149>

39. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., Suchkov A. I. Preparation of ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> by reacting GaI<sub>3</sub> and ZnI<sub>2</sub> with selenium. *Inorganic Materials*. 2024. (in press).

40. Чурбанов М. Ф., Вельмузов А. П., Суханов М. В. Способ получения особо чистых сульфидов р-элементов III группы периодической системы. Патент РФ: № 2513930. Опул. 20.04.2014, бюл. 11. Режим доступа: [https://patents.s3.yandex.net/RU2513930C1\\_20140420.pdf](https://patents.s3.yandex.net/RU2513930C1_20140420.pdf)

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

42. Binnewies M., Glaum R., Schmidt M., Schmidt P. Chemical vapor transport reactions. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG; 2012. 628 p. <https://doi.org/10.1515/9783110254655>

43. Schlieper A., Feutelais Y., Fries S. G., Legendre B., Blachnik R. Thermodynamic evaluation of the Germanium – Tellurium system. *Calphad*. 1999;23(1): 1–18. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(99\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(99)00012-7)

44. Дембовский С. А., Кириленко В. В. Стеклообразование и химические соединения в системах A<sup>IV</sup> – B<sup>VI</sup> – C<sup>VII</sup> (A<sup>IV</sup> = Si, Ge; B<sup>VI</sup> = S, Se; C<sup>VII</sup> = Br, I). *Физика и химия стекла*. 1975;3: 225–230.

45. Pohl S., Seyer U., Krebs B. Sulfidhalogenide des Germaniums: Darstellung und Struktururen von Ge<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Br<sub>4</sub> und Ge<sub>4</sub>S<sub>6</sub>I<sub>4</sub>. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1981;36(11): 1432–1436. <https://doi.org/10.1515/znb-1981-1116>

46. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Shiryaev V. S., Suchkov A. I., Plekhovich A. D. Thermal decomposition study of GeSI<sub>2</sub> and Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub> glassy alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015;411: 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.018>

47. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Plekhovich A. D., ... Churbanov M. F. New method for preparation of specially pure glasses in the Ge – S – I system by melting the products

of thermal decomposition of  $\text{Ge}_3\text{S}_3\text{I}_2$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015;429: 178–182. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.006>

48. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Чурбанов М. Ф. Способ получения особо чистых стекол системы германий-селера – йод. Патент РФ: 2618257. Оpubл. 03.05.2017, бюл. 13. Режим доступа: <https://patenton.ru/patent/RU2618257C1.pdf>

49. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Shiryayev V. S., Kotereva T. V., Snopatin G. E., Churbanov M. F. Preparation of special purity Ge-S-I and Ge-Se-I glasses. *Optical Materials*. 2017;67: 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.041>

50. Блинов Л. Н. Моделирование, синтез и исследование новых стеклообразных халькогенидных материалов (обзор). *Физика и химия стекла*. 2015;41(1): 43–48. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23033278> Blinov L. N. Modelling, synthesis, and study of new glassy chalcogenide materials. *Glass Physics and Chemistry*. 2015;41(1), 26–30. <https://doi.org/10.1134/s108765961501006x>

51. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Shiryayev V. S., ... Fadeeva D. A. Preparation of especially pure Ge-Se glasses via germanium monoselenide for Mid-IR fiber optics. *Optical Materials*. 2018;84: 888–892. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.029>

52. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Чурбанов М. Ф. Способ получения особо чистых стекол системы германий-селен. Патент РФ: № 2648389. Оpubл. 26.03.2018, бюл. 9. Режим доступа: [https://patents.s3.yandex.net/RU2648389C1\\_20180326.pdf](https://patents.s3.yandex.net/RU2648389C1_20180326.pdf)

53. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., ... Shiryayev V. S. Preparation of high-purity chalcogenide glasses containing gallium(III) sulfide. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022;593: 121786. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121786>

54. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Zernova N. S., ... Kurganova A. E. Preparation of  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$  glasses with low hydrogen and oxygen impurities content for middle IR fiber optics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019;521: 119505. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119505>

55. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., ... Shiryayev V. S. Distillation with separate condensation of components as a new way to prepare especially pure  $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$  glasses with precisely desired composition. *Separation and Purification Technology*. 2023;324: 124532. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124532>

56. Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е. *Введение в теорию глубокой очистки веществ*. М.: Наука, 1981, 320 с. [Devatykh G. G., Elliev Yu. E. Introduction to the theory of deep purification of substances\*. Moscow: Nauka Publ., 1981, 320 p. (In Russ.)]

57. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Plekhovich A. D., ... Shiryayev V. S. Preparation and investigation of Ge-S-I glasses for infrared fiber optics. *Optical Materials*. 2016;52: 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.019>

58. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., Plekhovich A. D., Shiryayev V. S. Effect of iodine on physicochemical and optical properties of  $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{77-x}\text{Se}_5\text{I}_x$

( $x = 0–10$ ) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023;622: 122676. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122676>

59. Wilhelm A. A., Boussard-Pledel C., Coulombier Q., Lucas J., Bureau B., Lucas P. Development of far-infrared-transmitting Te based glasses suitable for carbon dioxide detection and space optics. *Advanced Materials*. 2007;19: 3796–3800. <https://doi.org/10.1002/adma.200700823>

60. Galstyan A., Messaddeq S. H., Skripachev I., Galstian T., Messaddeq Y. Role of iodine in the solubility of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in  $\text{As}_2\text{S}_3$  glasses. *Optical Materials Express*. 2016;6(1): 230–243. <https://doi.org/10.1364/OME.6.000230>

61. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Чурбанов М. Ф., Котерева Т. В., Шабарова Л. В., Кириллов Ю. П. Поведение гидроксильных групп в кварцевом стекле при термической обработке в интервале 750–950 °С. *Неорганические материалы*. 2018;54(9): 977–983. <https://doi.org/10.1134/s0002337x18090166>

62. Lallement L., Gosse C., Cardinaud C., Peignon-Fernandez M.-C., Rhallabi A. Etching studies of silica glasses in inductively coupled plasmas: Implications for microfluidic devices fabrication. *Journal of Vacuum. Science & Technology A*. 2010;28: 277–286. <https://doi.org/10.1116/1.3298875>

## Информация об авторах

Вельмузов Александр Павлович, к. х. н., с. н. с. лаборатории Высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8739-3868>  
velmuzhov.ichps@mail.ru

Суханов Максим Викторович, к. х. н., с. н. с. лаборатории Высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0525-6286>  
sukhanov@ihps-nnov.ru

Тюрина Елизавета Александровна, м. н. с. лаборатории Высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6107-9862>  
tyurina.ichps@mail.ru

Ширяев Владимир Семенович, д. х. н., заместитель директора по научной работе, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1726-7313>  
shiryayev@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 15.08.2024; одобрена после рецензирования 26.08.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 15.01.2025.