

Обзор

Обзорная статья

УДК 54-161:546.22/.24: 546.05

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия; 1.4.4. Физическая химия;
1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12770>

Современные способы получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия. Часть 2. Синтез с применением реакций химического транспорта. Обзор

А. П. Вельмужов[✉], М. В. Суханов, Е. А. Тюрина, В. С. Ширяев

ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук»,
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород 603137, Российская Федерация

Аннотация

Цель: Во второй части обзора представлены результаты получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия с применением реакций химического транспорта.

Экспериментальная часть: Глубокая очистка и вакуумная загрузка металлического галлия, теллурида галлия(III) и редкоземельных элементов (РЗЭ) с использованием йодида галлия(III) в качестве транспортирующего агента позволили снизить содержание примеси водорода, кислорода и гетерогенных включений в стеклах на 1–2 порядка по сравнению с традиционным синтезом стекол. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена высокая эффективность РЗЭ как геттеров для связывания и последующего удаления примеси кислорода из халькогенидного расплава.

Выводы: Ключевым результатом, достигнутым за счет снижения содержания примесей, является лазерная генерация в среднем ИК диапазоне в массивных образцах халькогенидных стекол, легированных РЗЭ, и в волоконных световодах на их основе, которая ранее была неосуществима в этих материалах.

Ключевые слова: халькогенидные стекла; особо чистые вещества; оптические материалы; синтез; химические транспортные реакции; лазерная генерация

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: Вельмужов А. П., Суханов М. В., Тюрина Е. А., Ширяев В. С. Современные способы получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия. Часть 2. Синтез с применением реакций химического транспорта. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 190–202. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12770>

For citation: Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Tyurina E. A., Shiryaev V. S. Advanced methods for preparing especially pure glasses based on germanium and gallium chalcogenides. Part 2. Synthesis using chemical transport reactions. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 190–202. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12770>

Вельмужов Александр Павлович, e-mail: velmuzhov.ichps@mail.ru

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Перспективным направлением практического применения стекол на основе халькогенидов германия и галлия является разработка люминесцентных и лазерных источников излучения среднего ИК диапазона [1, 2]. До недавнего времени исследования в этой области находились на уровне оценки потенциальных возможностей халькогенидных стекол, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), как лазерных материалов [3, 4]. При сотрудничестве Института химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук (ИХВВ РАН), Научного центра волоконной оптики им. Е. М. Дианова (НЦВО) и Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН) впервые удалось достичь лазерную генерацию на длине волны ≥ 5 мкм сначала в массивных образцах халькогенидных стекол, легированных РЗЭ [5], а затем и в волоконных световодах на их основе [6–8].

В последние несколько лет возрастает интерес к стеклам на основе теллуридов германия и галлия ввиду их оптической прозрачности в широком спектральном диапазоне вплоть до 35 мкм для массивных образцов [9] и 16 мкм для волоконных световодов [10]. Благодаря этому такие стекла перспективны для передачи излучения CO_2 лазера с рабочими длинами волн на 9.3 и 10.6 мкм [11]. Оптические устройства на основе теллуридных стекол могут быть использованы для решения задач, связанных с исследованием космоса [12–14].

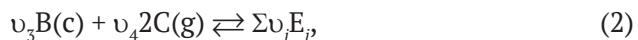
Принципиальная сложность получения особо чистых стекол, содержащих галлий и РЗЭ, является крайне низкая летучесть этих металлов в форме простых веществ и халькогенидов [15, 16]. Это практически исключает возможность дистилляционной очистки стеклообразующего расплава, являющейся важнейшим этапом при получении халькогенидных стекол с низким содержанием примесей [17].

Целью данного обзора было систематизировать научные основы способов получения особо чистых халькогенидных стекол, разработанных за последние 15 лет в ИХВВ РАН. В первой части обзора приведены результаты синтеза шихты через летучие йодиды *p*-элементов, монохалькогениды германия, термическим разложением сульфид- и селенид-йодидов германия [18]. Вторая часть посвящена применению реакций химического транспорта для получения халькогенидных стекол с низким содержанием примесей.

Приводятся данные о РЗЭ как эффективных геттерах для связывания примеси кислорода в теллуридных стеклах.

2. Получение халькогенидных стекол с использованием реакций химического транспорта

Химический транспорт является одним из эффективных методов глубокой очистки веществ [19, 20]. Метод основан на взаимодействии паров транспортирующего агента с целевым труднолетучим веществом, приводящем к образованию одного или нескольких более летучих соединений. Для системы «основное вещество – примесь» реакции химического транспорта могут быть записаны в виде



где A – основное вещество; B – примесь; C – транспортирующий агент; D_i – продукт взаимодействия с основным веществом; E_i – продукт взаимодействия с примесью; v_i – стехиометрический коэффициент. Если при T_2 реакции (1) и (2) преимущественно протекают в прямом направлении, а при T_1 – в обратном, то создавая градиент температуры $T_2 \rightarrow T_1$ можно обеспечить транспортировку компонентов A и B из зоны с T_2 в зону T_1 . При условии, что термодинамически или кинетически реакция (1) является более предпочтительной, преимущественно будет транспортироваться компонент A . Это приведет к пространственному разделению основного вещества и примеси, что и обеспечивает эффект очистки.

Коэффициент разделения α для химических методов очистки определяется соотношением:

$$\alpha = \frac{x^*}{x^* + x} / \frac{y^*}{y^* + y}, \quad (3)$$

где x , x^* – концентрации основного вещества и примеси в исходных реагентах; y , y^* – концентрации основного вещества и примеси в продуктах реакции. Если примесь транспортируется менее эффективно, чем основное вещество, то продукты реакции обеднены примесью по сравнению с исходными реагентами, и $\alpha > 1$. Для упрощенного случая, когда все стехиометрические коэффициенты реакций (1) и (2) равны 1, α может быть оценен через стандартные термодинамические функции участников химического транспорта [20]:

$$\ln \alpha = \ln \frac{K_1^0}{K_2^0} = \frac{\Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0}{RT} - \frac{\Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_1^0}{R}, \quad (4)$$

где K_1^0 и K_2^0 – стандартные константы равновесия реакций; $\Delta_r H_1^0$ и $\Delta_r H_2^0$ – изменения стандартных энタルпий реакций; $\Delta_r S_1^0$ и $\Delta_r S_2^0$ – изменения стандартных энтропий реакций; R – универсальная газовая постоянная; индекс 1 относится к реакции с участием основного вещества, индекс 2 – с участием примеси. При моделировании химического транспорта методом минимизации термодинамических потенциалов коэффициент разделения оценивается непосредственно через рассчитанные равновесные концентрации компонентов системы. Необходимо иметь в виду, что указанная методика расчета является оценочной, т. к. в действительности химический перенос веществ протекает в условиях далеких от термодинамического равновесия. Эффект разделения при химическом транспорте может быть основан не только на различиях констант равновесия, но и констант скоростей реакций с участием основного вещества и примеси.

2.1. Химический транспорт галлия

Удобным реагентом для вакуумной загрузки галлия в реактор с халькогенидной шихтой методом химического транспорта является йодид галлия(III). Этот транспортирующий агент может быть получен пропусканием паров йода над металлическим галлием в вакуумированном реакторе и далее очищен многократной дистилляцией. Химический транспорт основан на реакции:



При повышенных температурах реакция протекает в прямом направлении, переводя нелетучий галлий в паровую fazу в виде монойодида. В области реактора с пониженной температурой монойодид галлия диспропорционирует с выделением металлического галлия и GaI_3 . Основными лимитирующими для оптических свойств халькогенидных стекол примесями, содержащимися в особо чистом галлии, являются Ga_2O_3 и Ga(OH)_3 . Они имеют полосы поглощения в области 10, 15–20 мкм [21, 22] и при концентрациях выше предела растворимости могут находиться в форме гетерогенных включений. Указанные примеси образуются при манипуляциях (взвешивание, загрузка, хранение) с металлическим галлием и не контролируются в коммерческих образцах особой чистоты. Для оценки оптимальных условий химического транспорта,

обеспечивающих высокую эффективность загрузки галлия и его очистки от примеси оксида, было проведено моделирование системы GaI_3 – $\text{Ga} – \text{Ga}_2\text{O}_3$ методом минимизации термодинамических потенциалов в программном пакете ИВТАНТЕРМО [23]. Количественную оценку эффективности очистки галлия от примеси кислорода проводили на основании расчета коэффициента разделения $\alpha_{[O]}(T)$, который определяли из соотношения начальной концентрации этой примеси в конденсированной fazе $n_{[O]}^0$ к равновесному давлению в паровой fazе $p_{[O]}(T)$ при заданной температуре:

$$a_{[O]}(T) = \frac{n_{[O]}^0}{\sum n_i^0} / \frac{p_{[O]}(T)}{\sum p_i(T)}, \quad (6)$$

где n_i^0 – начальное содержание i -го компонента в конденсированной fazе; $p_i(T)$ – равновесное давление i -го компонента при температуре T .

Результаты моделирования в виде температурных зависимостей относительных концентраций компонентов паровой fazы и коэффициента разделения примеси кислорода приведены на рис. 1а. Высокое содержание монойодида галлия в системе достигается при температурах > 600 °C. Из зависимости разностей концентраций компонентов паровой fazы при 600 °C и заданной температуре T (метод потока [19]) следует, что эффективный транспорт будет наблюдаться при $\Delta T > 250$ °C (рис. 1б). Кислородсодержащим компонентом паровой fazы является оксид галлия(I). При температуре 600 °C коэффициент разделения составляет около 10^3 , что свидетельствует о высокой эффективности химического транспорта для очистки галлия от примеси кислорода. Полученные данные использовали в качестве опорных значений при разработке способа загрузки галлия.

Метод был применен для получения стекол системы $\text{Ga} – \text{Ge} – \text{As} – \text{Se}$ [24]. Оптимальными условиями химического транспорта были: температура в ампуле с галлием 600–650 °C; температура испарителя GaI_3 220–240 °C; температура приемника галлия 250–280 °C. Шихту $\text{Ge} – \text{As} – \text{Se}$, предварительно сплавленную с алюминием и TeCl_4 для связывания примеси кислорода и водорода, загружали в реактор с галлием вакуумной дистилляцией. Синтез стекла проводили при 800 °C в течение 4-х часов в режиме перемешивающего качания печи.

На рис. 2 приведены спектры поглощения четырех образцов стекол, полученных различны-

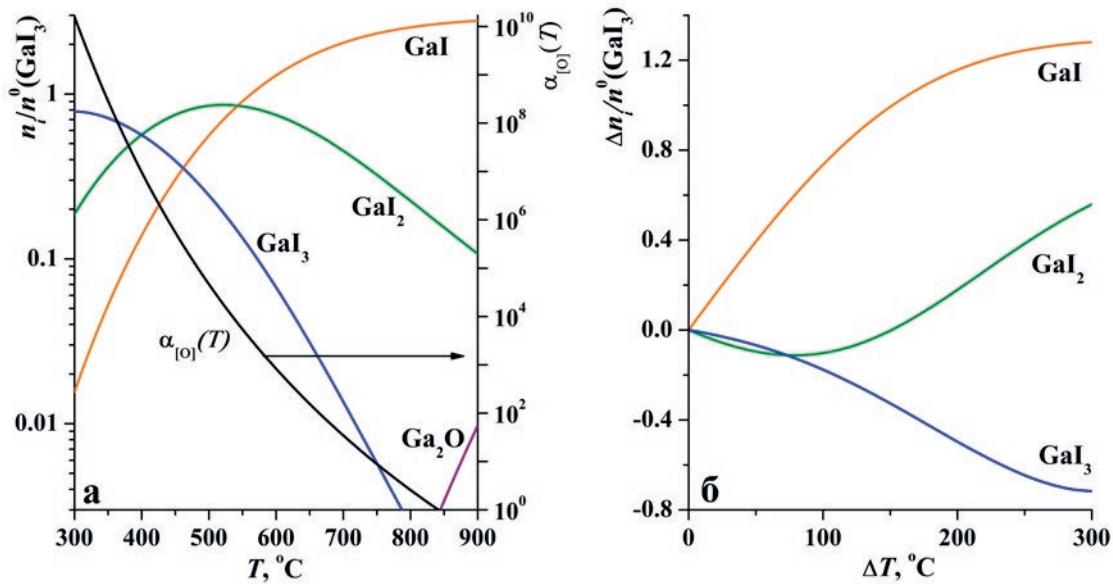


Рис. 1. Термодинамически обусловленный состав системы $\text{GaI}_3 - \text{Ga} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (а) и зависимость количества переносимого компонента паровой фазы от разности температур $\Delta T = 600^\circ\text{C} - T$ (б)

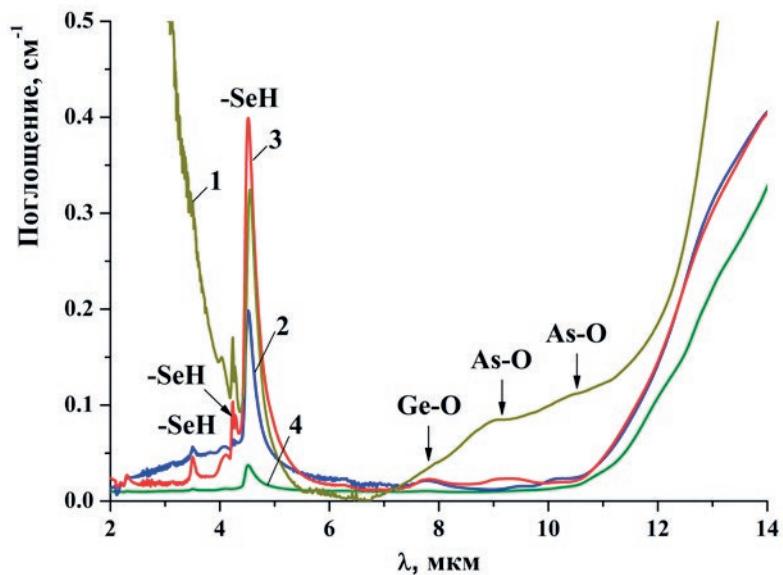


Рис. 2. Спектры поглощения стекол, полученных по различным методикам: 1 – образец $\text{Ga}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$, получен плавлением простых особо чистых веществ; 2 – образец $\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{67}$, полученный с добавлением геттеров и дистилляционной очисткой расплава; 3 – образец $\text{Ga}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$, полученный из образца 1 с добавлением галлия обычной загрузкой; 4 – образец $\text{Ga}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$, полученный по методике образца 1 с добавлением галлия методом химического транспорта [24]

ми методами. Образец 1 состава $\text{Ga}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$ получен плавлением простых особо чистых веществ без дополнительной очистки. Образец 2 состава $\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{67}$ получен с добавлением геттеров и дистилляционной очисткой расплава. Остальные два образца состава $\text{Ga}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$

синтезированы по той же методике с добавлением металлического галлия обычной загрузкой (образец 3) и химическим транспортом (образец 4). В образце 1 наряду с высокой интенсивностью полос поглощения наблюдается существенное рассеяние в коротковолновой области

спектра. Это обусловлено присутствием примеси оксида галлия(III) в форме гетерогенных включений. Добавление галлия в стекло $Ge_{16}As_{17}Se_{67}$ традиционным методом приводит к увеличению интенсивности полос поглощения SeH-групп в 2 раза, оксидов германия и мышьяка – в 3 раза. Это связано с поступлением примесей Ge_2O_3 и $Ge(OH)_3$ (или более сложного состава), присутствующих в исходном металлическом галлии марки 7N. В стекле, полученном с использованием загрузки Ga химическим транспортом, интенсивность примесных полос поглощения ниже на порядок. Следовательно, разработанный способ обладает высокой эффективностью для получения галлийсодержащих халькогенидных стекол с низким содержанием примесей.

2.2. Химический транспорт теллурида галлия(III)

Недостатком химического транспорта галлия в форме простого вещества является его высокая химическая активность по отношению к кварцевому реактору. Это способствует образованию относительно летучих низших йодидов галлия и кремния, которые попадают в стеклообразующий расплав:



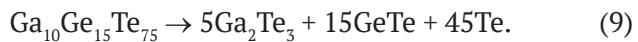
Для исключения контакта металлического галлия со стенками реактора при получении стекол системы Ga – Ge – Te был разработан способ транспортной загрузки теллурида галлия(III) [25, 26]. Способ основан на протекании реакции:



Согласно результатам термодинамического моделирования [25], существенный переход галлия в паровую фазу в форме GaI достигается при температурах выше 600 °C. Минимальное значение ΔT для эффективного химического транспорта теллурида галлия(III) при температуре 750 °C составляет 250 °C. Содержание примеси кислорода теоретически может быть снижено в 10³–10⁴ раз при температурах транспорта 680–700 °C. Экспериментально было установлено, что оптимальными условиями химического транспорта теллурида галлия(III) являются: температура в ампуле с Ge_2Te_3 680–720 °C; температура испарителя GeI_3 220–240 °C; температура приемника Ge_2Te_3 250–280 °C. Средняя скорость загрузки Ge_2Te_3 в таких условиях составляла 0.3 г·ч⁻¹·см⁻².

Отдельной задачей при транспортной загрузке теллурида галлия(III) для получения осо-

бо чистых халькогенидных стекол является синтез этого соединения. Взаимодействие простых веществ в промежуточном реакторе требует последующего извлечения синтезированного теллурида и его помещение в установку для химического транспорта. При выполнении этих операций высока вероятность загрязнения реагента атмосферными примесями. Пропускание паров теллура над металлическим галлием по аналогии с синтезом GeTe [27] неэффективно, т. к. образующийся слой нелетучего Ge_2Te_3 препятствует дальнейшему протеканию реакции. В связи с указанными сложностями, был разработан способ синтеза Ge_2Te_3 , заключающийся в получении стекла состава $Ge_{10}Ge_{15}Te_{75}$ взаимодействием простых веществ и последующее его термическое разложение. Согласно результатам рентгенофазового анализа и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой [28] разложение стекла $Ge_{10}Ge_{15}Te_{75}$ при температуре 750 °C может быть описано химической реакцией:



Способ был применен для синтеза особо чистых стекол $Ge_{10}Ge_{15}Te_{75}$ и $Ge_{10}Ge_{15}Te_{73}I_2$. На первом этапе получали шихту $(GeTe)_xTe_{100-x}$ пропусканием паров теллура над смесью гранул германия с алюминием и загружали ее в ампулу с металлическим галлием. Ампулу запаивали и шихту плавили при 800 °C в течение пяти часов без отпайки от вакуумного поста. Далее из полученного расплава $Ge_{10}Ge_{15}Te_{75}$ отгоняли теллур и теллурид германия(II) при 750 °C. Теллурид галлия(III) оставался в испарителе. На следующем этапе проводили транспортную загрузку теллурида галлия(III) в реактор с шихтой пропусканием йодида галлия(III). Для получения стекол $Ge_{10}Ge_{15}Te_{73}I_2$, обладающих повышенной устойчивостью к кристаллизации, рассчитанное количество йодида галлия(III) возвращали в шихту. Ампулу с шихтой отпайивали и плавили при 850 °C в течение пяти часов. Расплав закаливали в воду и отжигали при температуре 170 °C для снятия механических напряжений.

На рис. 3 приведены спектры поглощения стекол системы Ga – Ge – Te – I, полученных по различным методикам, в широком спектральном диапазоне (а), в области поглощения примеси оксидов германия (б), в области поглощения оксидов галлия (в). Наименьшая интенсивность полос примесного поглощения наблюдается для образца, полученного с применением химиче-

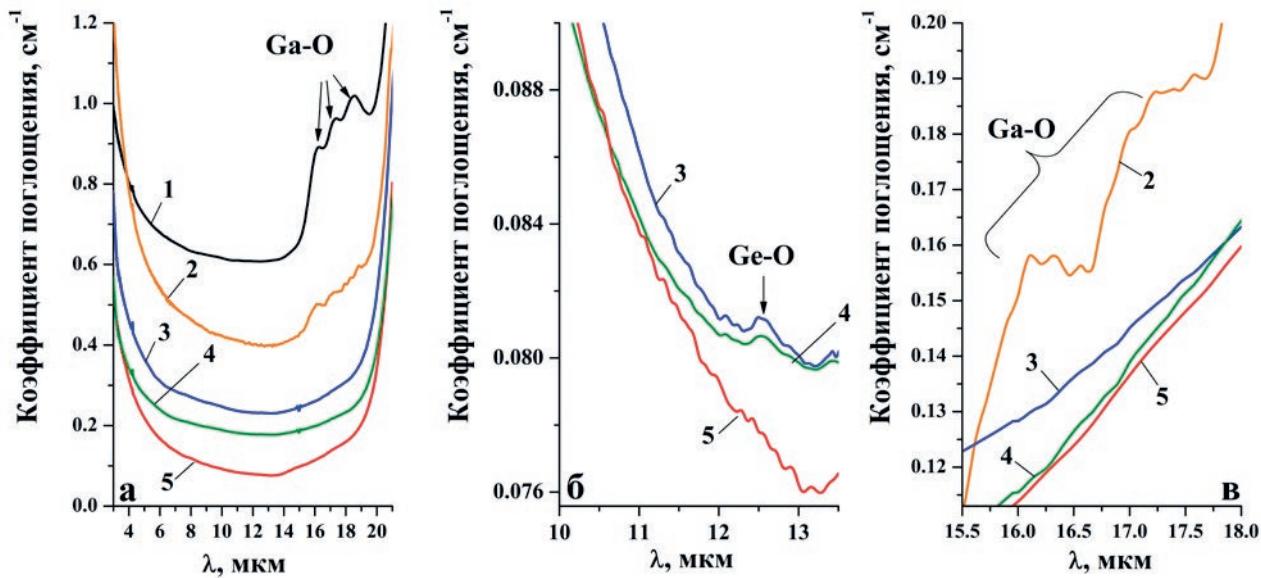


Рис. 3. Спектры поглощения стекол системы Ga – Ge – Te – I, полученных различными методами, в широком спектральном диапазоне (а), в области поглощения примеси оксидов германия (б), в области поглощения оксидов галлия (в). 1 – $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}\text{I}_2$ плавлением простых веществ и йодида германия(IV); 2 – $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ с предварительным синтезом Ga_2Te_3 в отдельном реакторе и последующим химическим транспортом; 3 – $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}\text{I}_2$ с предварительным синтезом Ga_2Te_3 пропусканием паров теллура над галлием и последующим химическим транспортом; 4 – $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}\text{I}_2$ с загрузкой металлического галлия химическим транспортом [28]; 5 – $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ с предварительным синтезом Ga_2Te_3 разложением $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ и последующим химическим транспортом [25]

ского транспорта Ga_2Te_3 , синтезированного термическим разложением стекла $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$. Интенсивности примесных полос в этом образце находятся ниже предела обнаружения, достигаемого для образцов длиной до 30 мм. Оценочное содержание примеси Ge-O, рассчитанное по поглощению в области 12.5 мкм, составляет <1 ppb(мас.). К настоящему времени это является лучшим результатом для стекол на основе теллуридов германия и галлия. Отсутствие известного коэффициента поглощения для примеси кислорода в форме оксидов галлия затрудняет оценку ее содержания.

2.3. Химический транспорт РЗЭ

Интерес к халькогенидным стеклам, легированным РЗЭ, обусловлен возможностью достижения в них лазерной генерации в среднем ИК диапазоне. Было показано, что РЗЭ являются существенным источником примесей водорода и гетерогенных включений в халькогенидных стеклах [29]. Водород в РЗЭ присутствует в растворенном виде и в форме устойчивых гидридов [30]. Трудность очистки РЗЭ от водорода обыч-

ным нагреванием в вакууме обусловлена термической устойчивостью и тугоплавкостью гидридов: большинство из них заметно разлагаются только выше температуры плавления (> 1000 °C). Примесь водорода способна оказывать существенное негативное влияние на люминесцентные и генерационные свойства легированных халькогенидных стекол за счет безызлучательной примесной релаксации [31]. Это обусловлено спектральной близостью полос поглощения SH- и SeH-групп и эмиссионных полос РЗЭ.

Был предложен способ очистки РЗЭ от примеси водорода для получения особо чистых халькогенидных стекол, заключающийся в вакуумном сплавлении металлов с галлием [32]. Добавление галлия существенно снижает температуру разложения гидридов РЗЭ за счет образования легкоплавких интерметаллидов, например, Ga_3Tm , Ga_2Pr , Ga_2Tb . Это обеспечивает эффективную очистку при температурах 700–750 °C. В сочетании с загрузкой германия через монохалькогениды способ позволил существенно снизить содержание примеси водорода в форме SH- и SeH-групп в стеклах $\text{Ga}_5\text{Ge}_{36}\text{S}_{59}$ и $\text{Ga}_5\text{Ge}_{36}\text{Se}_{59}$, ле-

гированных РЗЭ, с $(10\text{--}26)\pm 2$ ppm(ат.) до $(0.16\text{--}0.22)\pm 0.02$ ppm(ат.) (рис. 4) [32]. В полученном по разработанной методике образце состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{36}\text{Se}_{59}$, легированного Tb, впервые для халькогенидных стекол была достигнута лазерная генерация в области 5 мкм [5].

Для получения волоконных световодов, активированных РЗЭ, существенно возрастают требования к содержанию гетерогенных примесей, оказывающих негативное влияние на оптические потери. Легирование халькогенидных стекол приводит к загрязнению включениями оксидов РЗЭ и продуктов их взаимодействия с кварцевым реактором [33]. Для глубокой очистки от этого типа примесей был разработан способ, заключающийся в химическом транспорте РЗЭ в потоке йодида галлия(III) [34]:



где R – РЗЭ. Согласно результатам термодинамического моделирования систем $\text{GaI}_3 - \text{R} - \text{R}_2\text{O}_3$, эффективный химический транспорт РЗЭ будет протекать при температуре реактора выше 650 °C и $\Delta T > 250$ °C. Равновесный коэффициент разделения для примеси кислорода при таких условиях находится на уровне $n \cdot 10^3$. Химическому транспорту дополнительно может

способствовать образование комплексных йодидов:



Летучесть таких комплексов существенно выше, чем простых йодидов соответствующих РЗЭ [35]. Экспериментально было установлено, что при предварительном сплавлении РЗЭ с галлием средняя скорость химического транспорта возрастает на два порядка. Это может быть обусловлено появлением дополнительного количества GaI по реакции (12), способствующего образованию комплексных йодидов. Такой подход позволяет проводить одновременную загрузку РЗЭ и галлия в реактор с шихтой.

В качестве базового стекла для легирования РЗЭ был выбран состав $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$. Это стекло обладает высокой устойчивостью к кристаллизации, что является критичным свойством для изготовления волоконных световодов с низкими оптическими потерями. Стекла легировали Ce, Pr, Nd, Tb, Dy на уровне 0.05–1 мас. %. Разработанный способ включал следующие основные этапы: 1) получение шихты Ge – Sb – Se пропусканием паров селена над смесью германия с сурьмой; 2) двукратная дистилляция

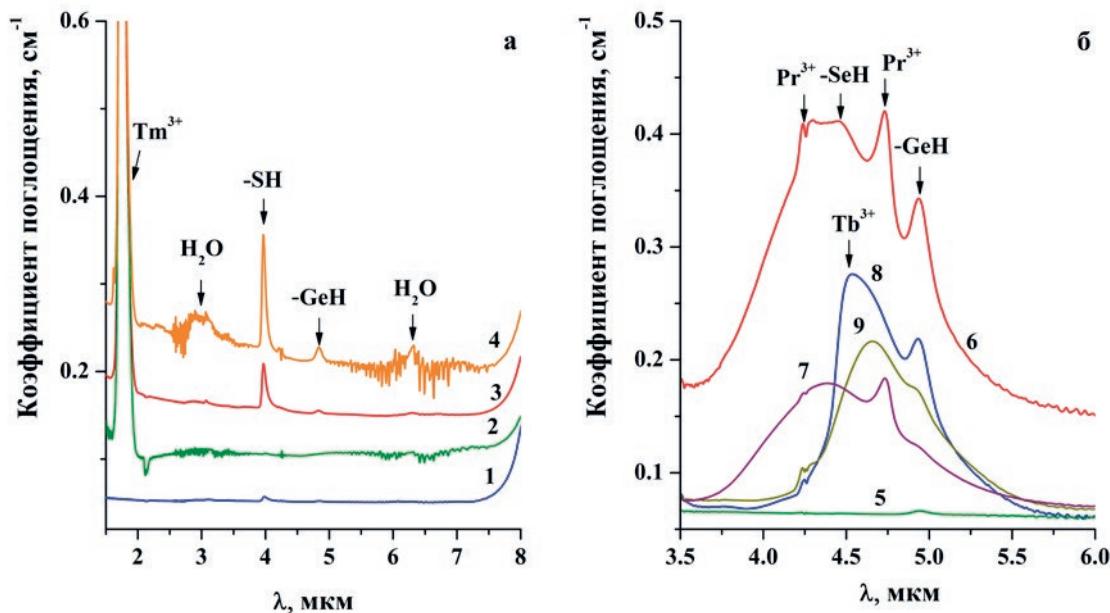


Рис. 4. Спектры поглощения стекол $\text{Ga}_5\text{Ge}_{36}\text{S}_{59}$, легированных 1400 ppm(мас.) Tm (а), и $\text{Ga}_5\text{Ge}_{36}\text{Se}_{59}$, легированных 760 ppm(мас.) Pr или Tb, полученных с различными способами очистки РЗЭ (б). 1 – нелегированный образец; 2 – вакуумное сплавление Tm с галлием; 3 – обработка Tm в парах серы (методика предложена в [33]); 4 – без очистки Tm; 5 – нелегированный образец; 6 – без очистки Pr; 7 – вакуумное сплавление Pr с галлием; 8 – обработка Tb в парах селена; 9 – сплавление Tb с галлием [32]

шихты; 3) сплавление галлия с РЗЭ; 4) химический транспорт РЗЭ и галлия в потоке йодида галлия(III) в реактор; 5) дистилляционная загрузка шихты Ge – Sb – Se в реактор с галлием и РЗЭ; 6) плавление шихты $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ + РЗЭ, закалка расплава, отжиг стекла.

Было показано, что при химической транспортной загрузке редкоземельных металлов часть примесей (оксиды РЗЭ, SiO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , оксофториды РЗЭ), химически инертных к парам йодидов галлия, остаются в исходной ампуле. Примеси металлов (железа, марганца, титана, алюминия, олова и других), способные образовывать устойчивые и летучие при температурах 300–700 °C простые и комплексные йодиды, транспортируются вместе с йодидами РЗЭ; примеси вольфрама и молибдена не переходят в йодиды полностью и транспортируются частично. В процессе загрузки РЗЭ происходит их очистка от примесей фтора, водорода, кислорода, некоторых металлов, гетерогенных включений.

Были получены образцы стекол, легированных до 1 мас. % РЗЭ, с воспроизведимо низким содержанием примеси водорода в форме SeH-групп не более 1.5 ppm(ат.); металлов суммарно < 1 ppm(мас.); включений микронного размера < 10^2 шт./ cm^3 и субмикронных частиц на уровне, не превышающем фоновое рассеяние стекла. Оптические потери в волоконном световоде с сердцевиной диаметром 20 мкм из стекла $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ + 1130 ppm(мас.) Tb и стеклянной оболочкой $\text{Ge}_{12}\text{As}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{65}$ составляли 1.8 дБ/м на длине волны 1.56 мкм [6]. Это существенно мень-

ше значений, измеренных в бесструктурных световодах диаметром 230 мкм, легированных 500 ppm(мас.) PrCl_3 или PrI_3 , полученных в [36] традиционным способом (25–75 дБ/м).

Спектр лазерной генерации в волоконном световоде, полученном из стекла $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ + 1130 ppm(мас.) Tb, приведен на рис. 5 [7]. Накачку волокна длиной 53 см проводили туллиевым лазером ($\lambda = 1.98$ мкм). Максимальная выходная мощность достигала 150 мВт. Возможность достижения лазерной генерации в области 5 мкм в легированных халькогенидных стеклах с практическими значимыми характеристиками коррелирует с наличием в них микронных гетерогенных включений и оптическими потерями, обусловленными этими включениями. Значимые характеристики лазерной генерации к настоящему времени достигнуты только в образцах, полученных с применением разработанного способа загрузки шихты и РЗЭ, в которых содержание микронных включений не превышает < 10^2 шт./ cm^3 .

Ограничение разработанного способа загрузки РЗЭ обусловлено высокой реакционной способностью их йодидов по отношению к кварцевому стеклу [37]:



Йодиды РЗЭ в этой реакции проявляют себя как транспортирующие агенты для оксида кремния(IV), который поступает в халькогенидную шихту. Гетерогенные включения SiO_2 , по-видимому, являются основными источниками избыточных оптических потерь в волоконных световодах на основе легированных халькоге-

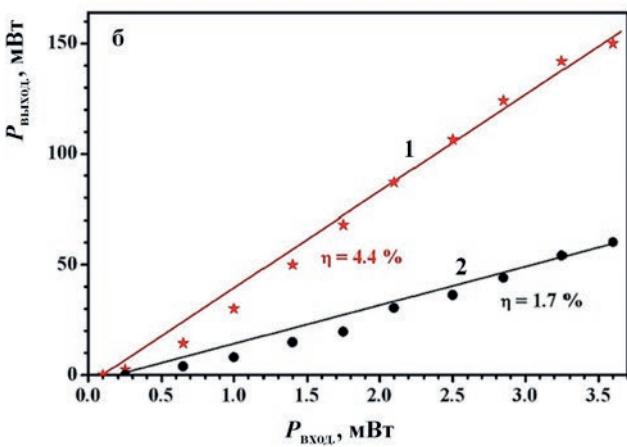
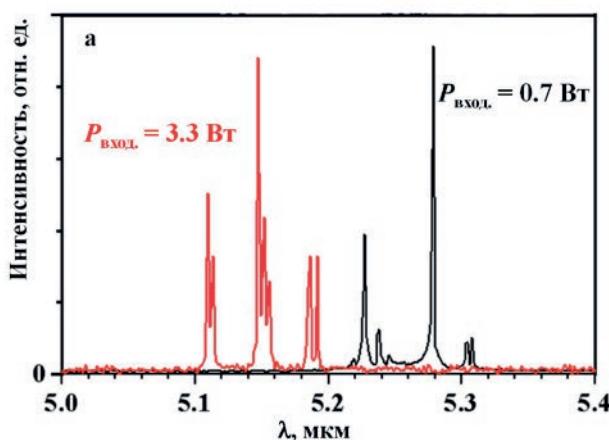


Рис. 5. Спектры лазерной генерации волоконного световода, вытянутого из стекла состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ + 1130 ppm(мас.) Tb, со стеклянной оболочкой $\text{Ge}_{12}\text{As}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{65}$ (а) и зависимость выходной мощности генерации $P_{\text{выход.}}$ от мощности накачки $P_{\text{вход.}}$ (б). Кривые 1 и 2 относятся к оптическим схемам с использованием приставного зеркала и без него соответственно. Параметр η – дифференциальная эффективность [7]

нидных стекол. Для улучшения лазерных характеристик халькогенидных волоконных световодов необходимо дальнейшее снижение содержания этой примеси.

3. Применение РЗЭ для связывания примеси кислорода

В связи с недостатками алюминия и магния, указанными в [18], был начат поиск альтернативных геттеров для получения особо чистых халькогенидных стекол с низким содержанием примеси кислорода. Было замечено, что наряду с увеличением интенсивности полос поглощения водородсодержащих примесей, добавление РЗЭ приводит к существенному увеличению прозрачности стекол в областях поглощения оксидов германия, теллура и галлия. Результаты термодинамического моделирования предсказывают высокую способность РЗЭ восстанавливать оксиды компонентов халькогенидных стекол, которая возрастает в ряду $(\text{Al}) \rightarrow \text{Eu} \rightarrow \text{Ce} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Pm} \rightarrow \text{Pr} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Yb} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Tm} \rightarrow \text{Lu} \rightarrow \text{Ho} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Y}$ [38].

Для экспериментального подтверждения эффективности РЗЭ как геттеров примеси кислорода была получена серия стекол состава $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75} + 1000 \text{ ppm(мас.) РЗЭ}$ [38]. Спектры поглощения полученных образцов приведены на рис. 6. В спектре стекла $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ проявляются интенсивные полосы поглощения $\text{Te}-\text{O}$ (13.6 мкм) и $\text{Ge}-\text{O}$ (12.6 и 8.0 мкм). В спектре образца $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ без добавления геттера интенсивность этих полос снижается в 30–50 раз.

Появляются интенсивные полосы $\text{Ga}-\text{O}$ в диапазоне 15–20 мкм и малоинтенсивная полоса в области 10 мкм, которая может соответствовать примеси $\text{Ga}-\text{OH}$ [22]. Следовательно, галлий достаточно эффективно восстанавливает оксиды германия и теллура и повышает прозрачность теллуридных стекол в области 8–15 мкм. Добавление 1000 ppm(мас.) алюминия и РЗЭ в стекло $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ приводит к существенному снижению интенсивности ($< 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) полос поглощения $\text{Ga}-\text{O}$, $\text{Ga}-\text{OH}$ и $\text{Ge}-\text{O}$ за счет большей восстановительной способности этих элементов по сравнению с галлием. Это соответствует снижению содержания примеси оксида галлия(III) на 3 порядка. В спектрах стекол, легированных Al , Pr , Sm , La и Eu , появляются полосы поглощения от соответствующих оксидов [39]. При дистилляции стеклообразующего расплава можно ожидать существенное снижение интенсивности этих полос за счет нелетучести оксидов. Однако отсутствие полос поглощения в исходных образцах является предпочтительным, т. к. может иметь место неполное удаление оксидов при дистилляции. В спектре образца, легированного Eu , интенсивность оксидной полосы наибольшая среди исследованных РЗЭ, и присутствуют полосы поглощения $\text{Ga}-\text{O}$. Это обусловлено склонностью европия к быстрому окислению на воздухе и наименьшей среди РЗЭ восстанавливающей способностью согласно результатам термодинамического моделирования.

В спектрах стекол, легированных Dy , Tb , Sm и Pr , проявляются полосы поглощения за счет

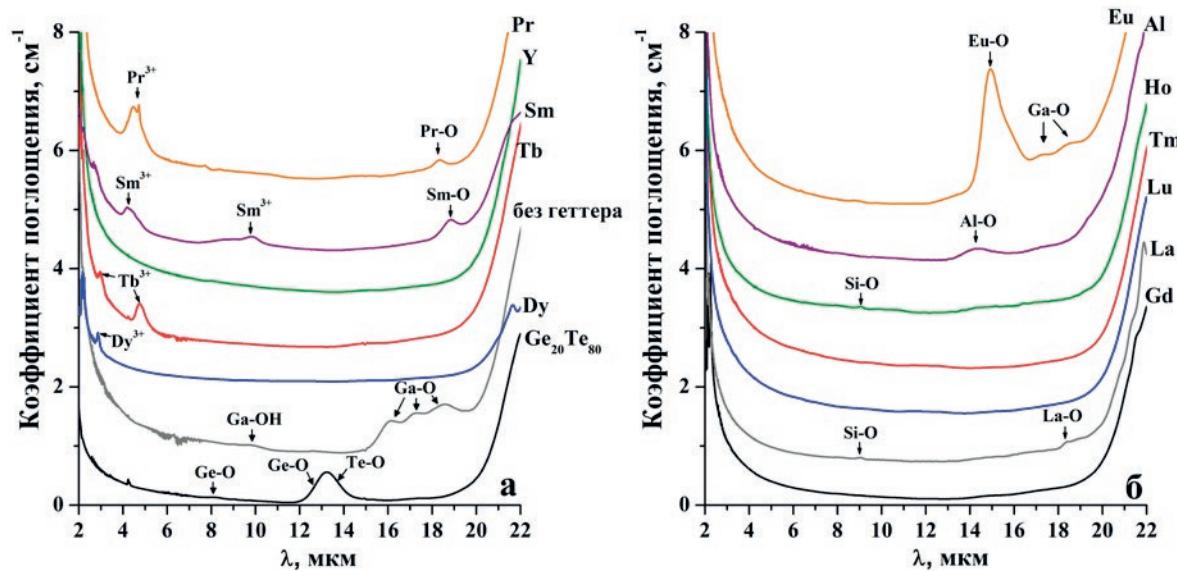


Рис. 6. Спектры поглощения стекол $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ с добавлением 1000 ppm(мас.) геттера [38]

электронных переходов [40]. Среди исследованных образцов стекол $Ge_{10}Y_{15}Te_{75}$ в спектральной области 2–20 мкм отсутствуют интенсивные полосы поглощения при легировании Y, Gd и Lu. Эти геттеры, по-видимому, являются наиболее подходящими для получения особо чистых теллуридных стекол с низким содержанием примеси кислорода. В этот ряд так же можно включить Ho и Tm, так как их полосы поглощения, обусловленные электронными переходами, находятся в коротковолновой области (< 2 мкм) и практически не проявляются в спектре теллуридного стекла. Однако в спектрах сульфидных и селенидных стекол эти полосы будут присутствовать.

Среди 11 РЗЭ, для которых исследована способность связывать примесь кислорода в халькогенидных стеклах, можно выделить следующие группы:

1) не дают полос поглощения за счет электронных переходов и примеси оксидов – Y, Gd, Lu;

2) дают полосы поглощения за счет электронных переходов, но не дают оксидные полосы – Tm, Dy, Tb и Ho;

3) дают оксидные полосы поглощения – Eu, Sm, Pr, La.

Преимуществами РЗЭ 1) и 2) групп по сравнению с алюминием, традиционно используемым в качестве геттера, являются:

– высокая эффективность восстановления оксидов галлия, германия и теллура;

– более полное удаление при дистилляции расплава халькогенидного стекла;

– отсутствие интенсивных полос поглощения от оксидов в области прозрачности стекол;

– меньшая травящая способность по отношению к реактору из кварцевого стекла.

Эти РЗЭ рекомендованы в качестве геттеров для получения особо чистых стекол с предельно низким содержанием примеси кислорода. Например, эффективность Dy как геттера при получении особо чистых стекол системы Ge – As – Sb – S была показана в работе [41].

Недостатком РЗЭ как геттеров кислорода по сравнению с алюминием являются быстрое окисление при хранении на воздухе. Алюминий при контакте с кислородом и влагой воздуха покрывается тонкой, но плотной защитной пленкой, предотвращающей его дальнейшее окисление. РЗЭ, в первую очередь La, Pr, Ce, Nd, Eu и Sm, достаточно быстро окисляются с образованием оксидов, гидроксидов, карбонатов и гидрокарбонатов. Окисление проникает глубоко в объем

металла, поэтому использование этих РЗЭ требует специальной подготовки образца. В меньшей степени окисление на воздухе характерно для Y, Gd и Lu.

4. Заключение

Метод химического транспорта демонстрирует высокую эффективность при получении особо чистых халькогенидных стекол с предельно низким содержанием лимитируемых примесей. Это обусловлено фундаментальными причинами, заключающимися в том, что коэффициент разделения при таком способе глубокой очистки определяется соотношениями констант равновесия или скоростей химических реакций с участием основного вещества и примесей. Выбор подходящего транспортирующего агента и оптимизация условий проведения процесса позволяет достичь высоких значений коэффициента разделения и обеспечить снижение содержания примесей на несколько порядков за одну стадию.

Существенное преимущество химического транспорта заключается в том, что это не только способ глубокой очистки, но и вакуумной загрузки компонентов шихты в реактор. Это исключает последующее взаимодействие очищенных веществ с воздушной атмосферой вплоть до стадии извлечения готового стекла из реактора.

Оптимальными, но не единственными транспортирующими агентами для проведения глубокой очистки компонентов халькогенидной шихты являются йодиды *p*-элементов. Это обусловлено несколькими фундаментальными и технологическими причинами. Во-первых, йодиды проявляют меньшую химическую активность к кварцевому стеклу при повышенных температурах по сравнению с другими галогенидами. Во-вторых, остаточные количества йода (как правило, менее 0.1 ат. %) не оказывают негативное влияние на целевые свойства стекол. Как отмечалось в первой части обзора [18], небольшие добавки йода повышают кристаллизационную устойчивость стекол, увеличивают общий уровень прозрачности и расширяют ее диапазон, способствуют растворению РЗЭ. В-третьих, йодиды досрочно легко синтезировать в лабораторных условиях без применения высокотоксичных реагентов. Наряду с йодидом галлия(III) для химического транспорта компонентов шихты может быть использован йодид германия(IV), особенно при получении стекол, не содержащих галлий.

Дальнейшее совершенствование разработанных способов получения особо чистых халькогенидных стекол может заключаться в проведении многократной очистки компонентов шихты химическим транспортом. В этом случае эффективность удаления примесей по сравнению с однократным процессом возрастает в α^{n-1} раз, где n – количество стадий. Другим направлением является расширение ассортимента компонентов шихты, для очистки и загрузки которых может быть применен химический транспорт. К одним из таких компонентов относится йодид серебра. Добавление AgI существенно повышает кристаллизационную устойчивость telluridных стекол и позволяет изготавливать из них волоконные световоды [10, 42].

Важнейшим результатом, представленным в обзоре, является достижение в халькогенидных стеклах лазерной генерации в среднем ИК диапазоне на РЗЭ, которая ранее была неосуществима. Этот результат является примером решения классической задачи химии высокочистых веществ – повышение уровня чистоты материалов привело к открытию в них нового функционального свойства, которое не проявлялось ввиду высокого для этого свойства содержания примесей. Это позволяет относить халькогенидные стекла к классу лазерных материалов [43] и существенно расширяет области их практического применения.

Заявленный вклад авторов

Вельмужов 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. 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>
2. 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>
3. Sojka L., Tang Z., Zhu H., ... Sujecki S. Study of mid-infrared laser action in chalcogenide rare earth doped glass with Dy³⁺, Pr³⁺ and Tb³⁺. *Optical Materials Express*. 2012;2(11): 1632–1640. <https://doi.org/10.1364/OME.2.001632>
4. Sujecki S., Sojka L., Beres-Pawlak E., ... Seddon A. B., Numerical modelling of Tb³⁺ doped selenide-chalcogenide multimode fibre based spontaneous emission sources. *Optical and Quantum Electronics*. 2018;50: 416. <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1255-5>
5. Churbanov M. F., Denker B. I., Galagan B. I., ... Velmuzhov A. P. First demonstration of ~ 5 μm laser action in terbium-doped selenide glass. *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2020;126(7): 117. <https://doi.org/10.1007/s00340-020-07473-w>
6. Denker B. I., Galagan B. I., Koltashev V. V., ... Velmuzhov A. P. Continuous Tb-doped fiber laser emitting at ~ 5.25 μm, *Optics and Laser Technology*. 2022;154: 108355. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108355>
7. Koltashev V. V., Denker B. I., Galagan B. I., ... Plotnichenko V. G. 150 mW Tb³⁺ doped chalcogenide glass fiber laser emitting at $\lambda > 5$ μm. *Optics & Laser Technology*. 2023;161: 109233. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109233>
8. Shiryaev V. S., Sukhanov M. V., Velmuzhov A. P., ... Plotnichenko V. G. Core-clad terbium doped chalcogenide glass fiber with laser action at 5.38 μm. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021;567: 120939. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120939>
9. Le Coq D., Cui S., Boussard-Plede C., Masselin P., Bychkov E., Bureau B. Telluride glasses with far-infrared transmission up to 35 μm. *Optical Materials*. 2017;72: 809–812. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.038>
10. Cui S., Boussard-Plede C., Lucas J., Bureau B. Te-based glass fiber for far-infrared biochemical sensing up to 16 μm. *Optics Express*. 2014;22(18): 21253. <https://doi.org/10.1364/OE.22.021253>
11. Chatwin C. R. Carbon dioxide laser. In: *Encyclopedia of modern optics*. 2005: 289–400. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369395-0/00845-9>
12. Wilhelm A. A., Boussard-Plede 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>
13. Bureau B., Maurugeon S., Charpentier F., Adam J.-L., Boussard-Plede C., Zhang X.-H. Chalcogenide glass fibers for infrared sensing and space optics. *Fiber and Integrated Optics*. 2009; 28: 65–80. <https://doi.org/10.1080/01468030802272542>
14. Zhang S., Zhang X., Barillot M., ... Parent G. Purification of Te₇₅Ga₁₀Ge₁₅ glass for far infrared transmitting optics for space application. *Optical Materials*. 2010;32: 1055–1059. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.02.030>
15. Speiser R., Johnston H. L. Vapor pressures of inorganic substances. IX. Gallium. 1953;75(6): 1469–1470. <https://doi.org/10.1021/ja01102a057>

16. Habermann C. E., Daane A. H. Vapor pressures of the rare-earth metals. *The Journal of Chemical Physics*. 1964;41: 2818–2827. <https://doi.org/10.1063/1.1726358>
17. 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.). 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>
18. Вельмужов, 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>
19. Schäfer H. *Chemical transport reactions*. New York, London: Academic Press; 1964. 174 p.
20. Девятых Г. Г., Елиев Ю. Е. *Введение в теорию глубокой очистки веществ*. М.: Наука; 1981. 320 с.
21. He Y., Wang X., Nie Q., ... Dai S. Optical properties of Ge–Te–Ga doping Al and AlCl_3 far infrared transmitting chalcogenide glasses. *Infrared Physics & Technology*. 2013;58: 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.12.038>
22. Taş A. C., Majewski P. J., Aldinger F. Synthesis of gallium oxide hydroxide crystals in aqueous solutions with or without urea and their calcination behavior. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(6): 1421–1429. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00291.x>
23. ИВТАНТЕРМО: Термодинамическая база данных и программное обеспечение для ПК, версия 3.0 [Электронный ресурс]. М.: ТЕРМОЦЕНТР РАН; 1992–2005.
24. Shiryaev V. S., Velmuzhov A. P., Tang Z.Q., Churbanov M. F., Seddon A. B. Preparation of high purity glasses in the Ga–Ge–As–Se system. *Optical Materials*. 2014;37: 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.04.021>
25. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Anoshina D. E., ... Shiryaev V. S. Preparation of high purity glasses based on germanium and gallium tellurides using chemical transport. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022;585: 121529. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121529>
26. Суханов М. В., Вельмужов А. П., Тюрина Е. А., Благин Р. Д. Способ получения особо чистых халькогенидных стекол, содержащих галлий. Патент РФ: 2770494. Опубл. 18.04.2022, бюл. 11. Режим доступа: <https://patent.ru/patent/RU2770494C1.pdf>
27. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., ... Shiryaev 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>
28. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Shiryaev V. S., Plekhovich A. D. Preparation of high-purity germanium telluride based glasses with low oxygen impurity content. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021;553: 120480. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120480>
29. Sukhanov M. V., Velmuzhov A. P., Otopkova P. A., ... Shiryaev V. S. Rare earth elements as a source of impurities in doped chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022;593: 121793. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121793>
30. Михеева В. И., Кост М. Е. Гидриды редкоземельных металлов. *Успехи химии*. 1960;29(1): 55–73. <https://doi.org/10.1070/RC1960v029n01ABEH001216> [Mikheeva V. I., Kost M. E. The hydrides of the rare-earth metals. *Russian Chemical Reviews*. 1960;29(1): 55–73. <https://doi.org/10.1070/RC1960v029n01ABEH001216>]
31. Seddon A. B., Tang Z., Furniss D., Sugecki S., Benson T. M. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers. *Optics Express*. 2010;18(25): 26704. <https://doi.org/10.1364/OE.18.026704>
32. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Plotnichenko V. G., Plekhovich A. D., Shiryaev V. S., Churbanov M. F. Preparation of REE-doped Ge-based chalcogenide glasses with low hydrogen impurity content. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019;525: 119669. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119669>
33. Sukhanov M. V., Velmuzhov A. P., Kotereva T. V., Skripachev I. V., Churbanov M. F. New approach for preparation of high-purity sulfide-germanium glasses doped with praseodymium. *Optical Materials*. 2019;9(8): 3204–3214. <https://doi.org/10.1364/OME.9.003204>
34. Sukhanov M. V., Velmuzhov A. P., Ketkova L. A., ... Sverchkov S. E. Method for preparing high-purity REE-doped chalcogenide glasses for bulk and fiber lasers operating at $\sim 5\mu\text{m}$ region. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023;608: 122256. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122256>
35. Boghosian S., Papatheodorous G. N. Halide vapors and vapor complex. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. 1996;23: 435–496. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(96\)23008-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(96)23008-9)
36. Tang Z., Sojka L., Furniss D., ... Seddon A. B. Comparative study of praseodymium additives in active selenide chalcogenide optical fibers. *Optical Materials Express*. 2018;8: 3910–3926. <https://doi.org/10.1364/OME.8.003910>
37. Van Erk W. Transport processes in metal halide gas discharge lamps. *Pure and Applied Chemistry*. 2000;72(11): 2159–2166. <https://doi.org/10.1351/pac200072112159>
38. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Tyurina E. A., Evdokimov I. I., Kurganova A. E., Shiryaev V. S. Rare-earth metals as effective getters for purification of germanium telluride glasses from oxygen impurities. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023;603: 122112. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122112>
39. Baun W., McDevitt N. T. Infrared absorption spectra of rare-earth oxides in the Region 800 to 240 cm^{-1} . *Journal of the American Ceramic Society*. 1963;46(6): 294. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb11729.x>
40. Liu G. Electronic energy level structure. In: *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. R. Hull, J. Parisi, R. M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, B. Jacquier (eds.). Berlin, Germany: Springer Verlag; 2005;83: 1–94. https://doi.org/10.1007/3-540-28209-2_7
41. Karaksina E. V., Blagin R. D., Sukhanov M. V., ... Shiryaev V. S. Preparation and properties of especially pure Ge–Sb–As–S glasses for IR optics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2024;642: 123158. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123158>
42. Shiryaev V. S., Velmuzhov A. P., Churbanov M. F., ... Plotnichenko V. G. Preparation and investigation of high

purity Ge–Te–AgI glasses for optical application. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013; 377: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.039>

43. Суханов М. В., Вельмужов А. П., Снопатин Г. Е., ... Сверчков С. Е. Халькогенидные стекла, легированные Р3Э, – состоявшиеся лазерные материалы диапазона 5–6 мкм. *Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение: Тезисы докладов XVII Всероссийской конференции, 7–9 июня 2022, Нижний Новгород*. Нижний Новгород: ИПФ РАН, 2022. с. 147.

Информация об авторах

Вельмужов 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@ichps-nnov.ru

Тюрина Елизавета Александровна, к. х. н., 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>
shiryaev@ichps-nnov.ru

Поступила в редакцию 15.08.2024; одобрена после рецензирования 26.08.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.