



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 54-161:546.24: 546.06

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.2026.28/13563>**Кристаллизационная устойчивость и оптические свойства стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0-15$ мол. %)****Е. А. Тюрина¹, А. П. Вельмузов^{1✉}, М. В. Суханов¹, А. Д. Плехович¹, Д. В. Фукина², В. С. Ширяев¹**¹ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук», ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород 603137, Российская Федерация²Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022, Российская Федерация**Аннотация**

Цель статьи: Стекла на основе теллурида германия являются перспективными оптическими материалами для среднего инфракрасного диапазона. Это обусловлено их широкой областью прозрачности и большим показателем преломления. Склонность таких стекол к кристаллизации, ограничивающая практическое применение, требует поиска новых составов и изучения их свойств. Целью работы было исследование кристаллизационной устойчивости и оптической прозрачности стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0-15$ мол. %) как новых материалов для волоконной оптики.

Экспериментальная часть: Стекла были исследованы методом дифференциально-сканирующей калориметрии, сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с рентгеноспектральным микроанализом, и спектроскопией ближнего и среднего инфракрасного диапазонов.

Выводы: Основной вывод работы заключается в установлении высокой кристаллизационной устойчивости исследованных стекол при содержании йодида серебра 5–15 мол. %. Это позволяет рассматривать такие стекла в качестве одних из наиболее перспективных материалов для изготовления волоконных световодов с низкими оптическими потерями в спектральном диапазоне 4–15 мкм.

Ключевые слова: халькогенидные стекла; йодид серебра; инфракрасные материалы; кристаллизация; оптическая прозрачность

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Проект № 25-13-20046, <https://rscf.ru/project/25-13-20046/>.

Для цитирования: Тюрина Е. А., Вельмузов А. П., Суханов М. В., Плехович А. Д., Фукина Д. Г. Кристаллизационная устойчивость и оптические свойства стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0-15$ мол. %). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 115–125. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13563>

For citation: Tyurina E. A., Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Plekhovich A. D., Fukina D. G. Stability against crystallization and optical properties of $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0-15$ mol %) glasses. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 115–125. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13563>

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

© Тюрина Е. А., Вельмузов А. П., Суханов М. В., Плехович А. Д., Фукина Д. Г., 2026



1. Введение

Стекла на основе системы Ge – Te относятся к одним из наиболее перспективных оптических материалов для среднего инфракрасного (ИК) диапазона [1]. Они обладают широким окном прозрачности, простирающимся от 2 до 30 мкм (отдельные составы до 35 мкм [2]) и высокими значениями показателя преломления [3]. Волоконные световоды из стекол на основе системы Ge – Te прозрачны вплоть до 16 мкм [4]. Это позволяет использовать их в качестве материалов для изготовления волоконно-оптических сенсоров [4, 5], передачи излучения CO_2 лазера с рабочими длинами волн 9.3 и 10.6 мкм [6], для решения задач, связанных с исследованием космоса [7, 8].

Основным недостатком стекол на основе бинарной системы Ge – Te является выраженная склонность к кристаллизации [9]. Для повышения кристаллизационной устойчивости в их состав добавляют компоненты, способствующие стеклообразованию. Наиболее подходящим среди таких компонентов является йодид серебра. К настоящему времени стекла системы Ge – Te – AgI являются единственными представителями теллуридно-германиевых стеклообразных материалов, не кристаллизующихся при нагревании в ходе анализа методом дифференциально-сканирующей калориметрии при скорости нагревания 10 К/мин [10, 11]. Кристаллизационная устойчивость этих материалов позволяет изготавливать из них волоконные световоды. Однако оптические потери в этих световодах имеют высокие значения по сравнению с сульфидно- и селенидно-германиевыми системами [12]. Одной из основных причин этого является частичная кристаллизация образцов при вытяжке волокна [4]. Недавно авторами работы был получен первый среди теллуридных систем волоконный световод из стекла состава $(\text{Ge}_{21}\text{Te}_{79})_{50}(\text{AgI})_{50}$ с оптическими потерями менее 1 дБ/м в спектральном диапазоне 7.2–10.9 мкм [13]. В качестве одного из ключевых направлений дальнейшего снижения оптических потерь в теллуридно-германиевых световодах является оптимизация химического состава стекла. В связи с этим изучение новых стекол на основе системы Ge – Te – AgI является актуальной научной задачей.

Целью работы было исследование кристаллизационной устойчивости и оптической прозрачности стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0–15$ мол. %) как новых материалов для волоконной оптики. Выбор системы обусловлен бо-

лее высокой стеклообразующей способностью стекол Ga – Ge – Te по сравнению с бинарными составами Ge – Te. Внутри системы Ga – Ge – Te одним из наиболее устойчивых к кристаллизации является состав $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ [14], который был выбран за базовый. В литературе имеется единственная публикация по исследованию свойств стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$, результаты которой указывают на неожиданно низкую их устойчивость к кристаллизации [15], что, по мнению авторов, требует уточнения.

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение стекол

Во избежание разногласий в обозначении химического состава теллуридных стекол, содержащих йодид серебра, которые имеются в литературе (например, [2] и [16]) ниже приведены уравнения, в соответствии с которыми задавали соотношения компонентов:

$$y(\text{Ga}) = 0.1 \times (100 - 2x), \quad (1)$$

$$y(\text{Ge}) = 0.15 \times (100 - 2x), \quad (2)$$

$$y(\text{Te}) = 0.75 \times (100 - 2x), \quad (3)$$

$$y(\text{Ag}) = n(I) = x, \quad (4)$$

где $y(\dots)$ – концентрация компонента, ат. %; x – переменная в формуле $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$.

Для получения стекол использовали галлий марки 6N (ООО «Ланхит», Россия), германий марки 5N (АО «Германий», Россия), теллур 5N («АДВ-инжиниринг», Россия). Йодид серебра получали пропусканием йода 3N (ООО «Химреактив», Россия) над металлическим серебром (ООО «Новосибирский завод редких металлов», Россия) в вакуумированном кварцевом реакторе. Йод предварительно подвергали трехкратной сублимации для удаления примесей металлов и воды.

Стекла получали плавлением шихты в ампулах из кварцевого стекла с внутренним диаметром 7 мм и толщиной стенки 1.5 мм. Ампулы предварительно промывали смесью плавиковой, соляной и азотной кислот, деионизированной водой, затем сушили и прокаливали в потоке особо чистого кислорода при 980 °С для удаления ОН-групп [17]. Шихту вакуумировали до остаточного давления не более 10^{-3} Па, ампулы запаивали и помещали в печь. Гомогенизирующее плавление шихты проводили при температуре 750–850 °С в зависимости от состава стекла в режиме перемешивающего качания в течение

6-ти часов. Расплав закаливали быстрым погружением ампул в воду, отжиг стекол для снятия механических напряжений проводили при 150–170 °С в течение 30-ти минут, далее охлаждали до комнатной температуры в выключенной печи. Для извлечения образцов ампулы разрезали алмазным диском. Получали стекла составов $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0, 3, 5, 8, 10, 12, 15$) в форме цилиндрических стержней длиной до 100 мм. Для краткости образцы обозначали GGTAI- x .

2.2. Дифференциально-сканирующая калориметрия

Стекла исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре Netzsch 409 в температурном интервале 50–450 °С в потоке особо чистого азота при скорости нагревания 10 К/мин. Измерения проводили в алюминиевых тиглях, масса навесок в форме кусков неправильной формы составляла около 30 мг. Предварительная калибровка прибора с применением стандартных образцов обеспечивала точность измерения температуры ± 0.1 °С. Погрешность определения температуры стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x) и начала плавления кристаллов (T_m) составляла ± 2 °С; температуры максимума кристаллизации (T_p) – ± 1 °С. В качестве параметра, характеризующего кристаллизационную устойчивость стекол, использовали общепринятый критерий $\Delta T = T_x - T_g$ [18]. Согласно сложившейся практике, стекла со значением $\Delta T > 120$ °С пригодны для вытяжки волоконных световодов [19].

Для повышения достоверности результатов ДСК анализа, как одного из ключевых методов анализа в данной работе, проводили повторные измерения на дополнительно синтезированных образцах стекол. Стекло состава $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{92}(\text{AgI})_8$ исследовали при скоростях нагревания 2.5 и 5 К/мин.

2.3. Сканирующая электронная микроскопия

Кристаллизационную устойчивость стекол дополнительно изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Анализ проводили на электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) в отраженных и вторичных электронах. Измерение элементного состава поверхности проводили методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионной приставки с детектором X-Max^N 20 (Oxford Instruments). Для исследований использовали образцы в форме дисков с плоскопараллельными полированными гранями. Образцы предва-

рительно отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре $T_g + 120$ °С, соответствующей условиям вытяжки волоконных световодов, в течение 1 часа. После отжига образцы повторно полировали для удаления с их поверхности продуктов конденсации пара.

2.4. ИК спектроскопия

Прозрачность стекол в спектральном диапазоне 2–25 мкм исследовали с помощью ИК Фурье-спектрометра Tensor 27 (Bruker, Германия) при разрешении 4 см⁻¹. Образцы для измерений имели форму дисков толщиной 2 мм с плоскопараллельными полированными гранями. На основании полученных данных строили спектры коэффициентов поглощения

$$\alpha(\lambda) = -\frac{\ln(T(\lambda))}{l}, \quad (5)$$

где $T(\lambda)$ – прозрачность; l – длина оптического пути (см), которую принимали равной толщине образца.

Для уточнения положения коротковолновой границы прозрачности стекол проводили дополнительные измерения в спектральной области 1–3 мкм на спектрофотометре UV 3600 (Shimadzu, Япония) при разрешении 2 нм. Энергию прямых оптических переходов и соответствующую ей коротковолновую границу прозрачности определяли по общепринятой для халькогенидных стекол методике в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, где α – коэффициент поглощения, h – постоянная Планка, ν – частота излучения [20].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллизационная устойчивость

ДСК кривые нагревания полученных образцов приведены на рис. 1а. На кривых проявляются типичные для стекол интервалы расстекловывания. Для образцов GGTAI-0 и GGTAI-3 наблюдается экзотермический пик кристаллизации стекла и эндотермический пик плавления кристаллов. На кривой образца GGTAI-5 в области 320–340 °С проявляются слабые эндотермические сигналы, природа которых требует уточнения (плавление незначительного количества кристаллической фазы или колебания, связанные, например, с нестационарностью потока инертного газа). Значения характеристических температур образцов приведены в табл. 1. Температура стеклования монотонно уменьшается при увеличении содержания йодида сере-

бра (рис. 1б). С позиции структурного подхода это обусловлено снижением общей связанности сетки стекла за счет «разрыхляющего» действия йода, и увеличением ионного характера химических связей [21, 22]. На рис. 1б (кривая 2) приведена зависимость T_g от средней координации атомов в стекле $\langle r \rangle$, рассчитанной по уравнению:

$$\langle r \rangle = \sum r_i x_i, \quad (6)$$

где r_i – координационное число i -го атома; x_i – атомная доля [23]. В соответствии с литературными данными для халькогенидных стекол принимали, что $r_{\text{Ge}} = 4, r_{\text{Ga}} = 4, r_{\text{Te}} = 2, r_{\text{Ag}} = 3; r_1 = 1$

[24–27]. Полученная зависимость укладывается в общую для стеклообразных материалов тенденцию снижения T_g при уменьшении среднего координационного числа [28].

Согласно полученным результатам, стекла с содержанием йодида серебра 5–15 мол. % не кристаллизуются в ходе ДСК анализа при скорости нагревания 10 К/мин. Это является опровержением представленных ранее данных по кристаллизационной устойчивости стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ [15]. Авторы указанной работы сообщали о кристаллизации стекол при нагревании до 259–266 °С. Более того, исчезновение экзотермического пика кристаллизации в

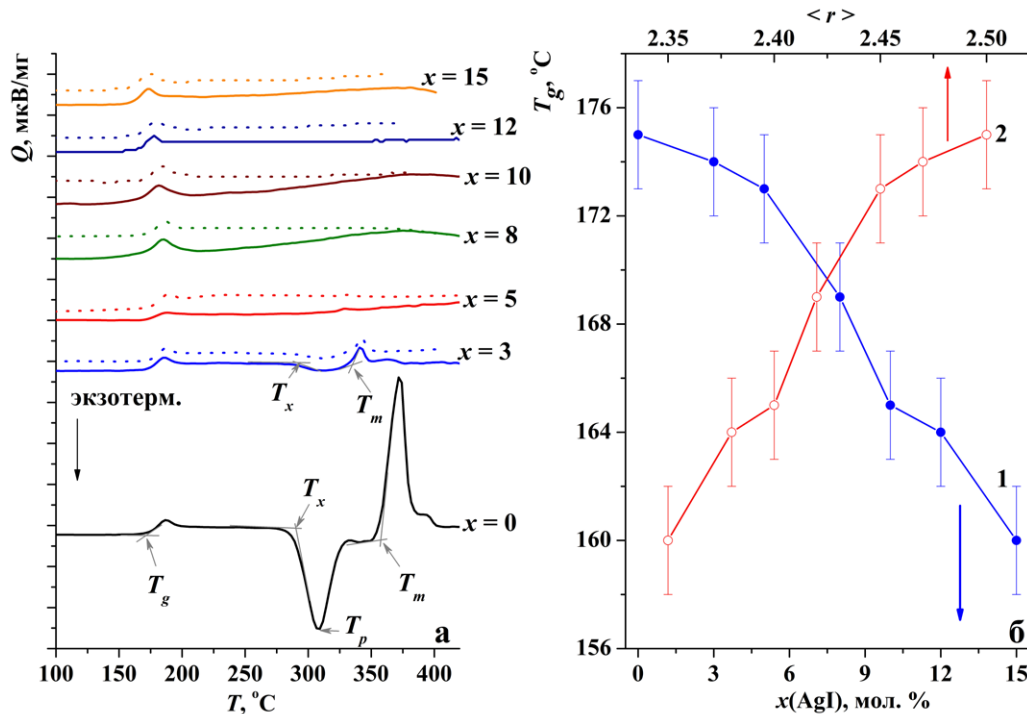


Рис. 1. ДСК кривые нагревания стекол $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0, 3, 5, 8, 10, 12, 15$) г/г по результатам двух независимых экспериментов (а) и влияние содержания йодида серебра (1б) и средней координации атомов (2б) на их температуру стеклования

Таблица. 1. Характеристические температуры, энергия прямых оптических переходов и положение коротковолнового края прозрачности стекол $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$

Образец	$T_g, \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_x, \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta T, \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_p, \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_m, \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	$E_g \pm 0.01 \text{ эВ}$	$\lambda_{\text{cut.}}, \pm 2 \text{ нм}$
GGTAI-0	175	289	114	308	357	0.59	2116
GGTAI-3	174	290	116	312	339	0.63	1981
GGTAI-5	173	–	–	–	–	0.64	1925
GGTAI-8	169	–	–	–	–	0.65	1899
GGTAI-10	165	–	–	–	–	0.66	1884
GGTAI-12	164	–	–	–	–	0.67	1840
GGTAI-15	160	–	–	–	–	0.70	1771

исследованной системе наступает при меньших концентрациях йодида серебра по сравнению с системой $(\text{GeTe}_4)_{100-x}(\text{AgI})_x$ [10]. Это обусловлено повышенной кристаллизационной устойчивостью базового стекла $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$.

Для дополнительного подтверждения устойчивости исследованных стекол к кристаллизации, на рис. 2 приведены ДСК кривые образца GGTAI-8 при более низких скоростях нагрева: 5 и 2.5 К/мин. Выбор состава для исследований обусловлен тем, что для практических применений желательно, чтобы кристаллизационная устойчивость достигалась при минимально возможном содержании йодида серебра. Это связано с низкой химической стабильностью халькогенидных стекол при высоких концентрациях йода. Снижение скорости термосканирования не приводит к появлению экзотермического пика кристаллизации, что свидетельствует о высокой стеклообразующей способности образца. Из полученных данных рассчитана энтальпия активации стеклования [29] по уравнению:

$$\frac{d \ln V}{dT_g} = \frac{\Delta h^*}{R}, \tag{7}$$

где V – скорость нагревания, К/мин; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К). Полученное значение составило 320 ± 25 кДж/моль.

Этот параметр не несет непосредственной информации о кристаллизационной устойчивости стекол. Однако было установлено, что близка по значению к энтальпии активации вязкого течения [30], которая используется для расчета релаксационных процессов в стеклах и оценки кинетических критериев стеклообразования.

На рис. 3 приведены электронные изображения поверхности образцов GGTAI-3 и GGTAI-12 после отжига при температуре $T_g + 120$ °С. Слабый контраст в виду малого размера и концентрации кристаллов не позволял обнаруживать скопления кристаллических включений на полированной поверхности. Четкие изображения кристаллической фазы удалось зафиксировать в порах размером 100–300 мкм, образующихся за счет частичного испарения летучих компонентов стекла. Такие поры могут выступать в качестве центров кристаллизации стекла. Все поры в образце GGTAI-3 содержали высокую концентрацию кристаллов (оценочно, более 30 об. %) со средним размером 2 мкм. В образцах с содержанием йодида серебра 5–15 мол. % кристаллические включения фиксировались в отдельных крупных порах и их доля не превышала 10 % от объема пор. Согласно картам распределения элементов по поверхности образцов, образующаяся кристаллическая фаза соответствует теллуру. Это согласуется с известными литератур-

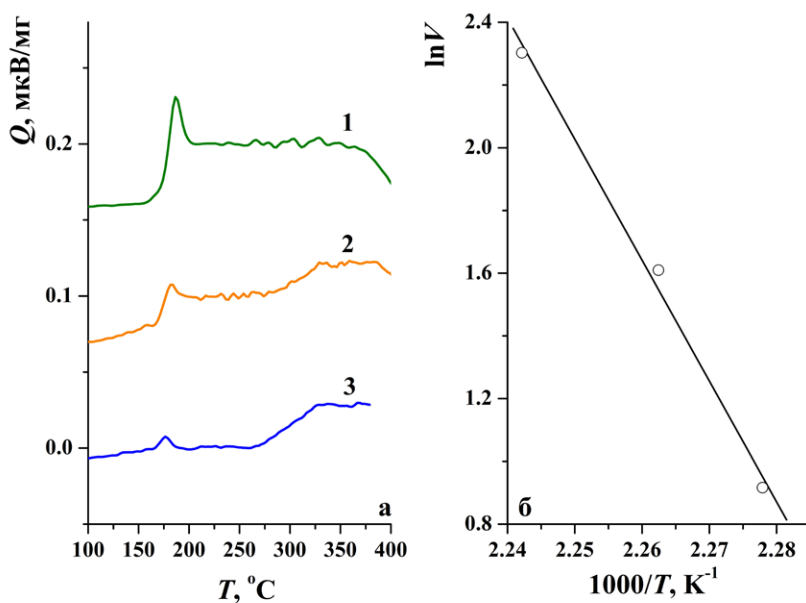


Рис. 2. ДСК кривые нагревания образца GGTAI-8 при скоростях нагревания 10 К/мин (1а), 5 К/мин (2а) и 2.5 К/мин (3а) и линейаризация зависимости $\ln V$ от $1/T_g$ для определения энтальпии активации стеклования (б).

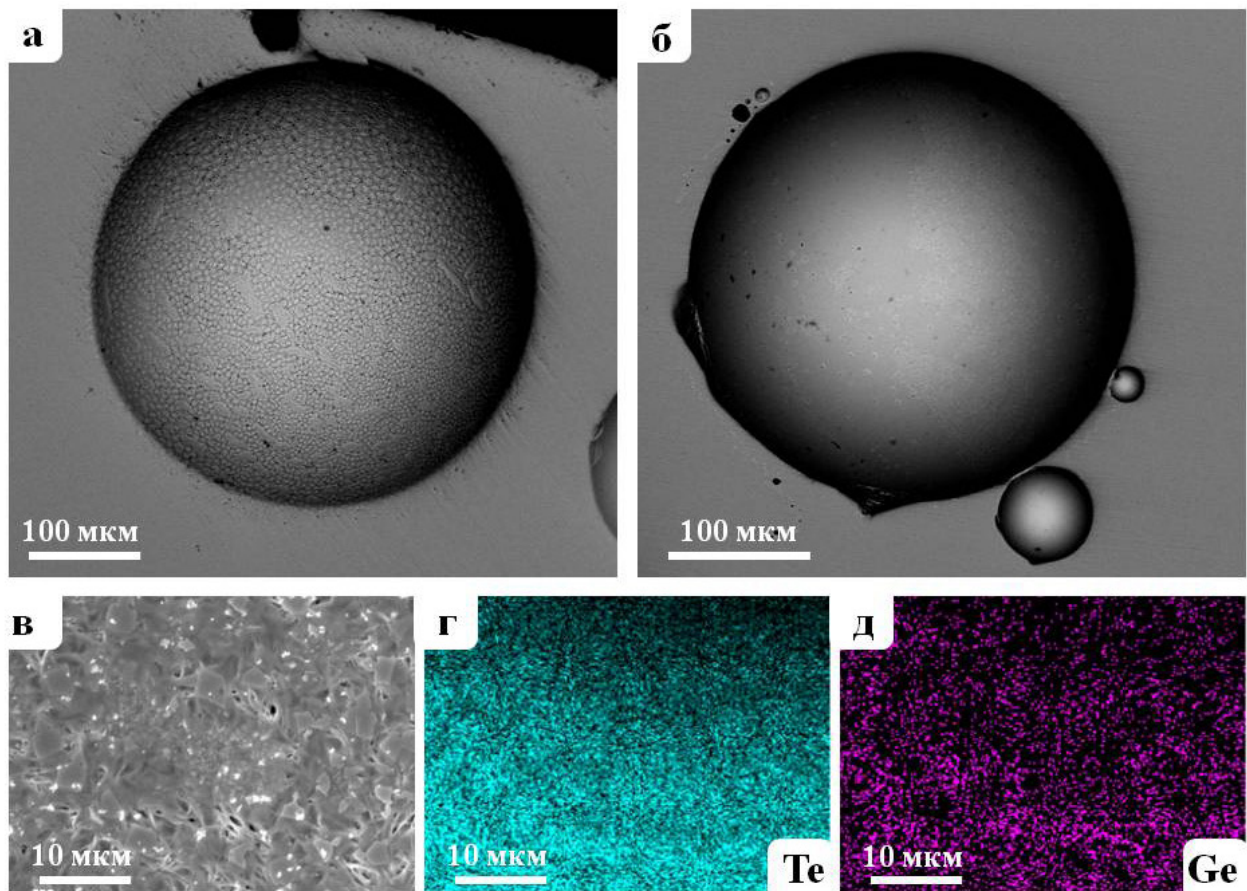


Рис. 3. Электронные изображения поверхности образцов GGTAI-3 и GGTAI-12 после отжига при $T_g + 120^\circ\text{C}$ в течение часа; а – пора в образце GGTAI-3; б – пора в образце GGTAI-12; в – изображение кристаллов внутри поры образца GGTAI-3; г, д – соответствующие этому изображению карты распределения Te и Ge

ными данными по кристаллизации теллуридных стекол [14, 16]. Общая объемная доля кристаллических включений в отожженных образцах не превышала 1 об. % (предел обнаружения кристаллической фазы в стеклянной матрице для рентгенофазового анализа при использованных условиях съемки). В действительности при вытяжке волокна из штабика [4], время нахождения образца при максимальной температуре процесса не превышает 5 мин. Это позволяет предполагать, что в реальных условиях вытяжки стекла GGTAI-5–GGTAI-15 не будут подвержены кристаллизации.

Обнаруженная высокая кристаллизационная устойчивость стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 5\text{--}15$ мол. %) может быть обусловлена несколькими причинами в рамках различных подходов к стеклообразованию. Ниже приведены некоторые из них:

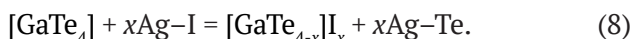
– приближение к оптимальной средней координации атомов при увеличении доли йодида серебра, которая, согласно топологическому

критерию Филлипса [23], для стекол с трехмерной структурной сеткой соответствует значению 2.4. Этот критерий, однако, не объясняет различия между стеклообразующей способностью систем Ge–Te–AgI и Ga–Ge–Te–AgI ввиду близких значений координационных чисел германия и галлия в халькогенидных стеклах;

– усложнение строения сетки стекла за счет образования структурных фрагментов типа $[\text{MeTe}_{(4-x)/2}]_x$, где Me = Ge, Ga; $x = 0\text{--}4$ [24, 25, 31]. Это объясняет повышение стеклообразующей способности теллуридно-германиевых стекол при добавлении галлия, связанное с появлением новых структурных единиц $[\text{GaTe}_{(4-x)/2}]_x$;

– понижение температуры ликвидуса (или стеклования) в системе $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ с увеличением доли AgI при сохранении относительно высокой средней энергии связей, соответствующее модифицированному критерию Сана-Роусона [28]. Преимущественно этот критерий выполняется за счет образования прочных химических связей Ga–I при протекании струк-

турных преобразований типа:



Соответствующие энергии связей имеют следующие значения (в кДж/моль): $E_{\text{Ga-I}} = 339$; $E_{\text{Ga-Te}} = 265$; $E_{\text{Ag-I}} = 252$; $E_{\text{Ag-Te}} = 196$ [32]. Об образовании фазы теллурида серебра при дистилляции стекол системы Ge–Te–AgI, подтверждающем возможное протекание указанного процесса, сообщалось ранее в работе [33].

Приведенные доводы не претендуют на строгое обоснование стеклообразующей способности системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75/100-x})(\text{AgI})_x$, однако указывают на закономерно ожидаемую высокую устойчивость стекол к кристаллизации, подтвержденную в данной работе экспериментально.

3.2. Оптическая прозрачность

Спектры поглощения полученных стекол в спектральном диапазоне 2–25 мкм приведены на рис. 4а. В спектрах проявляются интенсивные полосы поглощения в области 15–20 мкм, соответствующие примеси оксида галлия. Эта примесь присутствует в исходном галлии и дополнительно появляется при синтезе стекла за счет восстановления оксидов германия и теллура в виду высокой термодинамической стабильности ($\Delta_f G^0(298.15) = -998.339$ [34]). Этим обусловлена низкая (ниже предела обнаружения) интенсивность полос поглощения от при-

месей оксидов остальных компонентов стекла. В литературе отсутствует общепринятый критерий оценки длинноволновой границы прозрачности халькогенидных стекол. В качестве такой сравнительной характеристики в работе использовали значение коэффициента поглощения на длине волны 23 мкм, т.к. в этой области находится максимум собственной полосы поглощения матрицы стекла, ограничивающей прозрачность волоконных световодов. На рис. 4б приведена полученная зависимость α от содержания йодида серебра. Увеличение доли AgI в стеклах приводит к снижению интенсивности этой полосы поглощения. Как было показано в работе [2] из сравнения спектров пропускания стекол систем $(\text{GeTe}_4)_{100-x}(\text{AgI})_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{Ag}_x$, наблюдаемое расширение окна прозрачности обусловлено влиянием йода. В гармоническом приближении частота колебания атомов пропорциональна квадратному корню от отношения силовой постоянной связи к приведенной массе [35]. Т. к. атомная масса I (126.90447(3) а.е.м.) меньше, чем Te (127.60(3) а.е.м.) [36], наблюдаемый эффект обусловлен разрушающим действием йода на структурную сетку, т. е. уменьшением силовой постоянной. Резкое изменение поглощения в диапазоне содержания йодида серебра 8–12 мол. % может быть обусловлено структурной перестройкой сетки стекла от трехмерной до слоистой и псевдоцепочечной, описанной,

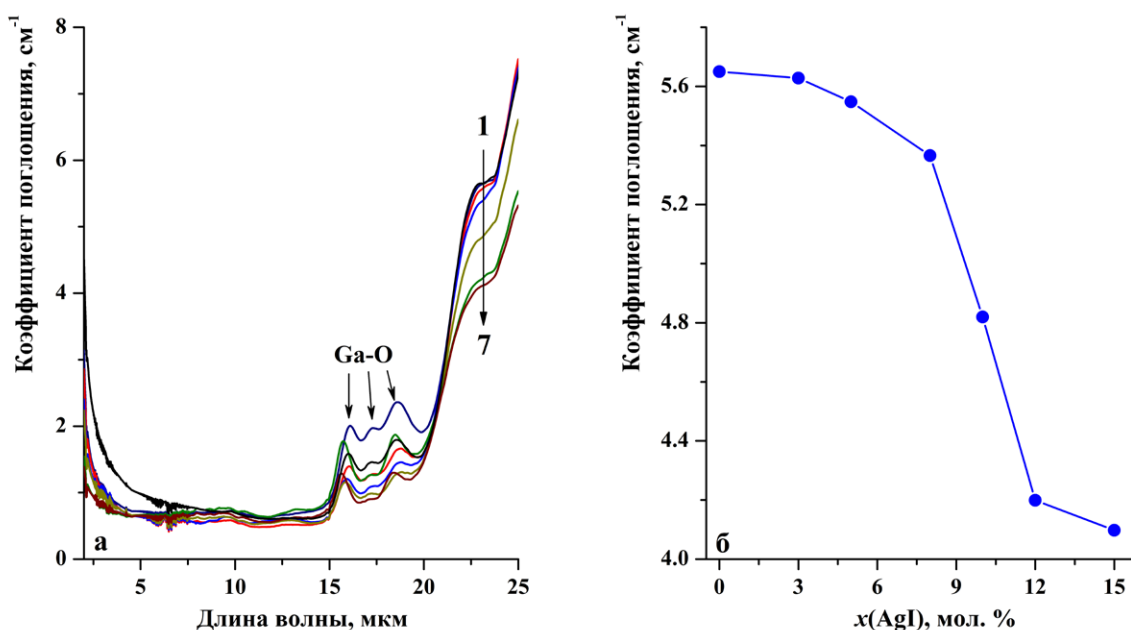


Рис. 4. Спектры поглощения стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75/100-x})(\text{AgI})_x$ в диапазоне 2–25 мкм (а) и зависимость коэффициента поглощения на длине волны 23 мкм от состава стекла (б). 1а: $x = 0$; 2а: $x = 3$; 3а: $x = 5$; 4а: $x = 8$; 5а: $x = 10$; 6а: $x = 12$; 7а: $x = 15$. Толщина образцов 2 мм

например в работе [37] для системы Ge – Se – I. Этот эффект так же проявляется на зависимости T_g от состава стекол (рис. 16).

Спектры пропускания стекол в ближнем ИК диапазоне, рассчитанные из них значения E_g (рис. 5) и соответствующие положения коротковолновой границы прозрачности λ_{cut} приведены на рис. 6 и в табл. 1. Увеличение содержания AgI в стеклах приводит к возрастанию E_g и смещению λ_{cut} в коротковолновую область. Согласно общепринятым представлениям, энергия прямых оптических переходов в халькогенидных стеклах определяется зонной структурой элементов ближнего порядка сетки стекла [38]. Исходя из этого, наблюдаемые изменения связаны с большими значениями E_g для йодидов германия и серебра по сравнению с теллуридом германия: $E_g = 0.742$ эВ для тригонального GeTe [39], 2.8 эВ для GeI_2 [40], 2.37 эВ для кубического AgI [41]. Кроме того, на положение коротковолнового края прозрачности и ее абсолютное значение может оказывать влияние фазовая однородность стекла, возрастающая при добавлении AgI за счет повышения кристаллизационной устойчивости стекол. Важнейшим положительным результатом смещения λ_{cut} в коротковолновую область для стекол является потенциально более эффективная накачка редкоземельных элементов в легированных образцах, применя-

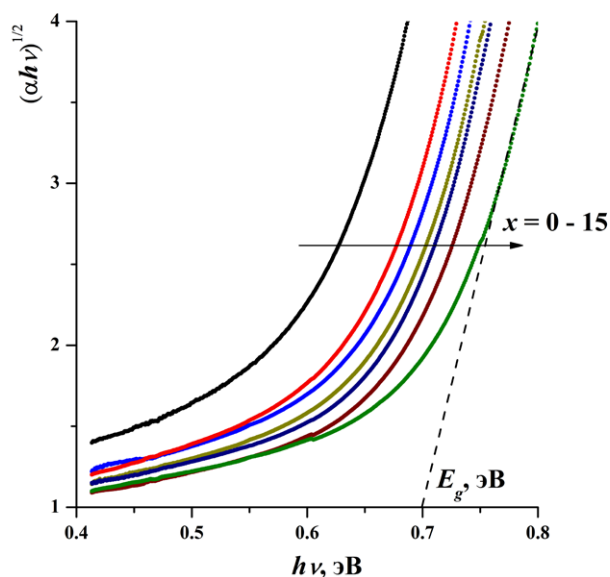


Рис. 5. Графическое определение энергии прямых оптических переходов халькогенидных стекол $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0, 3, 5, 8, 10, 12, 15$) в координатах $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$

емых в качестве источников ИК излучения [42]. Для материалов сенсорных волоконных элементов смещение коротковолнового края позволит улучшить чувствительность к определению веществ, поглощающих в диапазоне 2–4 мкм (вода, метан и др.).

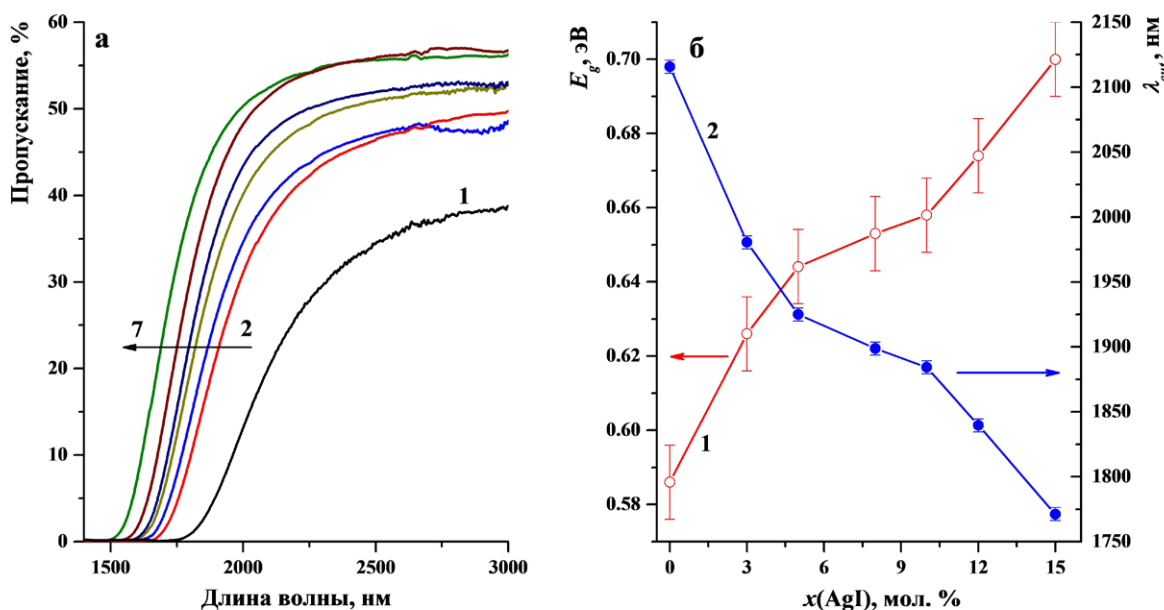


Рис. 6. Спектры пропускания стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ в диапазоне 1–3 мкм (а) и зависимость E_g (1б) и λ_{cut} (2б) от состава. 1а: $x = 0$; 2а: $x = 3$; 3а: $x = 5$; 4а: $x = 8$; 5а: $x = 10$; 6а: $x = 12$; 7а: $x = 15$. Толщина образцов 2 мм

Из полученных результатов следует, что добавление йодида серебра к стеклу $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ позволяет существенно улучшить его кристаллизационную устойчивость и оптические свойства. Это делает такие материалы перспективными конкурентами стекол системы $\text{Ge} - \text{Te} - \text{AgI}$, из которых к настоящему времени изготовлены волоконные световоды с относительно низкими оптическими потерями [4, 13]. Дальнейшие исследования в этой области могут быть направлены на оптимизацию соотношения компонентов базового стекла $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{Te}$ для дополнительного повышения кристаллизационной устойчивости и разработку способов получения стекол $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{Te} - \text{AgI}$ с предельно низким содержанием поглощающих примесей.

4. Заключение

На основании полученных в работе результатов можно сделать следующие основные выводы:

- стекла системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ с содержанием йодида серебра 5–15 мол. % обладают высокой устойчивостью к кристаллизации и не дают экзотермических сигналов в ходе ДСК анализа со скоростью нагревания 10 К/мин;

- увеличение содержания йодида серебра в стеклах $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ повышает их прозрачность в длинноволновой области спектра за счет снижения интенсивности собственных полюсов поглощения;

- фундаментальный край поглощения смещается в коротковолновую область от 2116 ± 2 до 1771 ± 2 нм при увеличении доли AgI в этих стеклах с 0 до 15 мол. %.

Полученные результаты позволяют рассматривать стекла системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 5-15$ мол. %) в качестве одних из наиболее перспективных материалов для изготовления волоконных световодов с низкими оптическими потерями в спектральном диапазоне 4–16 мкм.

Заявленный вклад авторов

Тюрина Е. А. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Вельмузов А. П. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, написание текста, итоговые выводы. Суханов М. В. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Плехович А. Д. – развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Фукина Д. Г. – развитие мето-

дологии, проведение исследования, редактирование. Ширяев В. С. – концепция 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. Conseil C., Bastien J.-C., Boussard-Plédel C., ... Bureau B. Te-based chalcogenide glasses for far-infrared optical fiber. *Optical Materials Express*. 2012;2(11): 1470–1477. <https://doi.org/10.1364/OME.2.001470>
2. Le Coq D., Cui S., Boussard-Plédel C., ... 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>
3. Gu J., Shen X., Jia G., Xia K. Optical properties of Ge-Ga-Ag-Te high refractive index chalcogenide glasses. *Optical Materials Express*. 2023;13(5): 1320–1327. <https://doi.org/10.1364/OME.484948>
4. Cui S., Boussard-Plédel C., Lucas J., Bureau B. Te-based glass fiber for far-infrared biochemical sensing up to 16 μm . *Optics Express*. 2014;22(18): 21253–21262. <https://doi.org/10.1364/OE.22.021253>
5. Shiryayev V. S., Velmuzhov A. P., Kotereva T. V., ... Karaksina E. V. Recent achievements in development of chalcogenide optical fibers for mid-IR sensing. *Fibers*. 2023;11: 54. <https://doi.org/10.3390/fib11060054>
6. Kotsuyama T., Matsumura H. Light transmission characteristics of telluridebased chalcogenide glass for infrared fiber application. *Journal of Applied Physics*. 1994;75: 2743. <https://doi.org/10.1063/1.356210>
7. Bureau B., Maurugeon S., Charpentier F., ... 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>
8. Zhang S., Zhang X., Barillot M., ... Parent G. Purification of $\text{Te}_{75}\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}$ 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>
9. Savage J. A. Glass formation and D.S.C. data in the Ge-Te and As-Te memory glass systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1972;11(2): 121–130. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90294-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90294-3)
10. Shiryayev 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.039>
11. Wang X., Nie Q., Wang G., ... Ma H., Investigations of Ge-Te-AgI chalcogenide glass for far-infrared application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012;86: 586–589. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2011.11.018>
12. Lucas P., Boussard-Plédel C., Wilhelm A., ... Bureau B. The development of advanced optical fibers for long-wave

- infrared transmission. *Fibers*. 2013;1: 110–118. <https://doi.org/10.3390/fib1030110>
13. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., ... Shiryaev V. S. First <1dB/m optical loss fiber based on germanium telluride glasses. *Optics and Laser Technology*. 2025;192: 113727. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2025.113727>
14. Upadhyay M., Murugavel S. Correlation between crystallization, electrical switching and local atomic structure of Ge-Te glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013;368: 34–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.02.028>
15. Cheng C., Wang X., Xu T., ... Chen. W. Optical properties of Ag- and AgI-doped Ge-Ga-Te far-infrared chalcogenide glasses. *Infrared Physics & Technology*. 2016;76: 698–703. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2016.04.035>
16. Zhu E., Wu B., Zhao X., ... Tian P. Surface crystallization behavior and physical properties of $(\text{GeTe}_4)_{85}(\text{AgI})_{15}$ chalcogenide glass. *Infrared Physics & Technology*. 2017;86: 135–138. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2017.09.006>
17. 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 термообработке в интервале 750–950 °С. *Неорганические материалы*. 2018;54(9): 977–983. <https://doi.org/10.1134/S0002337x18090166>
18. Hruby A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA. *Czechoslovak Journal of Physics*. 1972; 22(11): 1187–1193. <https://doi.org/10.1007/BF01690134>
19. Snopatin G. E., Shiryaev V. S., Plotnichenko V. G., ... Churbanov M. F. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics. *Inorganic Materials*. 2009;45(13): 1439–1460. <https://doi.org/10.1134/S0020168509130019>
20. Tanaka K. Have we understood the optical absorption edge in chalcogenide glasses? *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016;431: 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2015.03.006>
21. Seddon A. B., Hemingway M. A. Thermal properties of chalcogenide-halide glasses in the system: Ge-S-I. *Journal of Thermal Analysis*. 1991;37: 2189–2203. <https://doi.org/10.1007/BF01905586>
22. Бартнев Г. М. *Строение и механические свойства неорганических стекол*. М.: Стройиздат; 1996. 216 с.
23. Sen S., Mason J. K. Topological constraint theory for network glasses and glass-forming liquids: a rigid polytope approach. *Frontiers in Materials*. 2019; 6. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00213>
24. Bouzid A., Pham T.-L., Chaker Z., ... Ori. G. Quantitative assessment of the structure of $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{75}\text{I}_7$ chalcogenide glass by first-principles molecular dynamics. *Physical Review B*. 2021;103: 094204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.094204>
25. Jovari P., Kaban I., Bureau B., ... Zajac D. A. Structure of Te-rich Te-Ge-X (X = I, Se, Ga) glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010;22: 404207. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/40/404207>
26. Chaker Z., Ori G., Boero M., Massobrio C. First-principles study of the atomic structure of glassy $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018;498: 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.03.039>
27. Salmon P. S., Liu J. The coordination environment of Ag and Cu in ternary chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996; 205–207: 172–175. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00225-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00225-6)
28. Scholze H. *Glass nature, structure, and properties*. New York: Springer Verlag; 1991. 454 p.
29. Larmagnac J. P., Grenet J., Michon P. Glass transition temperature dependence on heating rate and on ageing for amorphous selenium films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1981;45: 157–168. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(81\)90184-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(81)90184-8)
30. Moynihan C. T., Eastal A. J., Wilder J., Tucker J. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate. *The Journal of Physical Chemistry*. 1974;78(26): 2673–2677. <https://doi.org/10.1021/j100619a008>
31. Sun J., Nie Q., Wang X., ... Ma H. Structural investigation of Te-based chalcogenide glasses using Raman spectroscopy. *Infrared Physics & Technology*. 2012;55: 316–319. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.03.003>
32. Luo Y.-R. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. CRC Press; 2007. 1688 p. <https://doi.org/10.1201/9781420007282>
33. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., ... Shiryaev V. S. Effect of AgI and Te/Ge ratio on the properties of glasses in the Ge-Te-AgI system. *Optical Materials*. 2026;169: 117626. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.117626>
34. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim, New York: VCH; 1995. 1885 p. <https://doi.org/10.1002/9783527619825>
35. Harris C. M., Piersol A. G. *Harris' shock and vibration handbook*. McGraw-Hill; 2002. 1456 p.
36. Cohen E. R., Cvitas T., Frey F. G., ..., Thor A. J. *Units and symbols in physical chemistry*. London: Royal Society of Chemistry; 2007. 235 p.
37. Wang F., Boolchand P., Jackson K. A., Micoulaut M. Chemical alloying and light-induced collapse of intermediate phases in chalcogenide glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007;19: 226201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/22/226201>
38. Holomb R., Mitsa V., Johansson P. Localized states model of GeS_2 glasses based on electronic states of Ge_nS_m clusters calculated by using TD-DFT. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005;7(4): 1881–1888.
39. Palaz S., Koc H., Mamedov A. M., Ozbay E. Topological insulators: electronic band structure and spectroscopy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017;175: 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/175/1/012004>
40. Dhingra A., Lipatov A., Lu H., ... Dowben P. A. Surface and dynamical properties of GeI_2 . *2D Materials*. 2022;9(2): 025001. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac4715>
41. Gordienko A. B., Zhuravlev Yu. N., Poplavnoi A. S. Electronic structure of AgCl, AgBr, and AgI. *Physica Status Solidi (b)*. 1991;168(1): 49–156. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221680114>
42. Koltashev V. V., Denker B. I., Galagan B. I., ... Plotnichenko V. G. 150 mW Tb³⁺ doped chalcogenide glass fiber laser emitting at $\lambda > 5 \mu\text{m}$. *Optics & Laser Technology*. 2023;161: 109233. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109233>

Информация об авторах

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

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

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. Девярых 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. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

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

Плехович Александр Дмитриевич, к. х. н., с. н. с. лаборатории аналитической химии высокочистых веществ, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5637-5141>
plekhovich@ihps-nnov.ru

Фукина Диана Григорьевна, к. х. н., с. н. с. лаборатории неорганических материалов Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8375-6863>
dianafuk@yandex.ru

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

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

Поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 04.12.2025; принята к публикации 15.12.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.