

УДК 539.213.2:546.221.1

АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ГРАНИЦЫ ТВЕРДЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ СТЕКЛО $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

© 2023 г. С. В. Мишинов¹, Е. А. Тюрина¹, А. П. Вельмузов¹*,
М. В. Суханов¹, А. Д. Плехович¹, Б. С. Степанов¹, В. С. Ширяев¹

¹Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук
им. Г.Г. Десятых, ул. Троицкая, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: velmuzhov.ichps@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Методом нормального отрыва исследована прочность адгезионного контакта в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —кварцевое стекло в зависимости от температуры формирования контакта, температуры отрыва и состава халькогенидного стекла. Добавление 1 ат. % галлия в состав стекла существенно снижает адгезию. Дальнейшее увеличение содержания галлия до 8 ат. % приводит к незначительному уменьшению адгезии. Наблюдаемые закономерности объяснены частичной кристаллизацией стекол при нагревании для формирования адгезионного контакта и последующем охлаждении до температуры отрыва. Сформулированы рекомендации по условиям отделения стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ от стенок кварцевого реактора.

Ключевые слова: халькогенидное стекло, кварцевое стекло, адгезионная прочность

DOI: 10.31857/S0002337X23020124, **EDN:** YEGUOX

ВВЕДЕНИЕ

Среди большого количества халькогенидных стеклообразующих систем особое внимание привлекают стекла Ga—Ge—S [1]. Они прозрачны в спектральном диапазоне 0.8–10 мкм, характеризуются высокими значениями показателя преломления (2.3–2.4) и низкой токсичностью по сравнению со стеклами на основе сульфидов мышьяка [2–4]. Выраженная способность растворять редкоземельные элементы делает эти стекла перспективными материалами для источников ИК-излучения, усилителей и волоконных лазеров [5–8]. Контролируемая кристаллизация стекол системы Ga—Ge—S позволяет изготавливать на их основе стеклокерамические материалы, обладающие улучшенными механическими свойствами по сравнению со стеклом [9, 10].

Важнейшей характеристикой стекол на основе сульфидов германия и галлия является химическая и фазовая чистота [11]. При получении халькогенидных стекол одним из механизмов загрязнения стеклообразующего расплава является поступление примесей из материала аппаратуры. Основным конструкционным материалом, используемым для изготовления реакторов при синтезе халькогенидных стекол, является кварцевое стекло. Различие коэффициентов термического расширения халькогенидных и кварцевого стекол в сочетании

с высокой адгезией могут приводить к разрушению массивных образцов на стадиях закалки стеклообразующего расплава и отделения от стенок реактора. Отрыв частиц кварцевого стекла на промежуточных этапах получения халькогенидных стекол приводит к загрязнению поверхности отвержденного расплава гетерогенными включениями диоксида кремния [12, 13]. При последующем плавлении эти включения могут попадать в объем стеклообразующего расплава. Частицы диоксида кремния являются одним из существенных источников оптических потерь в волоконных световодах на основе халькогенидных стекол и негативно влияют на эмиссионные свойства образцов, легированных ионами РЗЭ [14, 15].

Вероятность разрушения образца и загрязняющий эффект кварцевой аппаратуры будут возрастать для халькогенидных стекол с наибольшей адгезией к стенкам реактора. Информация о величине адгезии особо значима в случае, когда имеется несколько составов с близкими оптическими свойствами и следует выбрать один или ограниченную серию из них, получение заготовок из которых будет наиболее простым с технологической точки зрения. Адгезионные эффекты играют важную роль при изготовлении полых трубок из халькогенидных стекол методом центрального литья. Такие образцы используются для

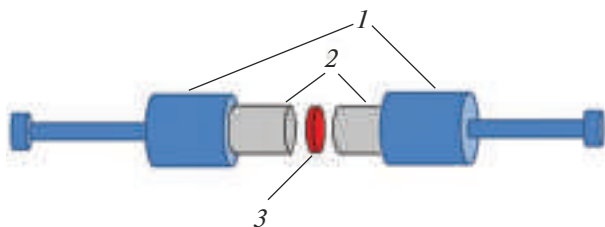


Рис. 1. Сборка для измерения адгезионной прочности границы твердых фаз: 1 — патрон разрывной машины, 2 — стержни кварцевого стекла, 3 — образец халькогенидного стекла.

формирования заготовок типа “штабик в трубке”, из которых вытягивают волоконные многомодовые и микроструктурированные световоды [16, 17].

Целью данной работы было установить влияние температуры формирования контакта, температуры отрыва и состава халькогенидного стекла на прочность адгезионного контакта в системах стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —кварцевое стекло. В качестве конкретных объектов исследования выбраны стекла с содержанием галлия до 8 ат. % как одни из наиболее перспективных для инфракрасной оптики [3, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол. Для синтеза стекол использовали германий 6N (АО “Германий”, Россия), галлий 7N (ООО “Гирмет”, Россия), серу марки ОСЧ 22-4 (“Норникель”, Россия). Сера дополнительно подвергали химико-термической очистке для снижения содержания примеси углерода и водорода [18]. Стекла получали взаимодействием простых особо чистых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 850°C в течение 6 ч в режиме перемешивающего качания печи. Закалку расплава проводили в воду. Стекла отжигали при температуре стеклования в течение 0.5 ч, затем охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Получали образцы в форме цилиндров диаметром 7 и длиной до 120 мм.

Элементный состав стекол определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Измерения проводили на спектрометре-полихроматоре iCAP 6300Duo (Thermo Scientific, USA) с CID-детектором. Методика измерений включала приготовление стандартных растворов компонентов стекла и построение на их основе градуировочных функций. Подробное описание методики приведено в работе [19] на примере стекол системы Ge—Se.

О стеклообразной природе образцов судили по наличию интервала стеклования на кривой нагревания, полученной методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Измере-

ния проводили на микрокалориметре STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) в потоке особо чистого аргона в температурном интервале 100–550°C при скорости нагревания 10°C/мин.

Измерение адгезионной прочности. Адгезионную прочность измеряли методом нормального отрыва по методике, ранее апробированной для других халькогенидных стеклообразующих систем [20, 21]. Образцы халькогенидных стекол в виде пластинок толщиной 1 мм помещали между торцами двух кварцевых стержней, закрепленных в специальных патронах. Для определения адгезионной прочности границы твердых фаз при различных температурах отрыва сборку нагревали до 600°C, выдерживали 15 мин и охлаждали до заданной температуры испытания. Затем сборку переносили в предварительно разогретую печь и подвергали испытанию на разрыв с помощью горизонтальной динамометрической машины при скорости нагрузки 30 мм/мин. Стыковое адгезионное соединение схематично изображено на рис. 1. Величину адгезионной прочности σ (кПа) рассчитывали по уравнению

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

где F — усилие, при котором произошел разрыв (Н); S — площадь адгезионного контакта (м^2), которую определяли с помощью компьютерной программы Universal Desktop Ruler по фотографии поверхности субстрата после испытания на разрыв. Измерения проводили в интервале температур отрыва 220–380°C.

Для определения зависимости адгезии стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ к кварцевому стеклу от температуры формирования контакта сборку нагревали в течение 10 мин до заданной температуры, выдерживали 15 мин, охлаждали до температуры стеклования исследуемого образца и подвергали испытанию на разрыв. Исследования проводили в диапазоне температур формирования контакта 570–630°C.

Морфологию поверхности кварцевых стержней исследовали методом атомно-силовой микроскопии. В работе использовали образцы со средней шероховатостью поверхности $R_a = 0.15\text{--}0.20$ мкм. Профилограмма поверхности кварцевых стержней приведена на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Составы полученных образцов и соответствующие им температуры стеклования (t_g) приведены в табл. 1. Отклонения содержания компонентов от заданных значений не превышали 0.1 ат. % для галлия, 0.4 ат. % для германия и 0.5 ат. % для серы. t_g уменьшается с увеличением содержания галлия; для образцов с 5 и 8 ат. % Ga значения одинаковые в пределах погрешности измерений.

На рис. 3 представлены зависимости адгезионной прочности границы твердых фаз от температуры отрыва. Адгезионная прочность экспоненциально возрастает при увеличении температуры разрушения адгезионного контакта, проходит через максимум в области, близкой к температуре стеклования, далее снижается. Такая зависимость обусловлена сменой механизма отрыва с адгезионного при $t < t_g$ на когезионный в области высоких температур. Характер приведенных зависимостей согласуется с результатами, полученными ранее для стекол на основе халькогенов мышьяка и селенидов германия [20, 21].

Увеличение температуры формирования контакта приводит к повышению адгезионной прочности границы твердых фаз в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —кварцевое стекло (рис. 4). Это обусловлено улучшением смачивания поверхности субстрата адгезивом, уменьшением вязкости халькогенидного расплава и химическим взаимодействием халькогенидного стекла с поверхностью кварцевой пластины. В области температур выше 580°C адгезия стекол $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ к кварцевому стеклу существенно выше, чем для образцов с добавкой галлия. Меньшая адгезия стекла $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ в области температур формирования контакта ниже 580°C может быть обусловлена присутствием кристаллической фазы. Согласно результатам [3], температура начала плавления на ДСК-кривой нагревания стекла $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ лежит выше 550°C (верхняя температура измерений в алюминиевом тигле). Поэтому при $t < 580^\circ\text{C}$ высока вероятность неполного расплавления кристаллических включений, образующихся при нагревании образца.

На рис. 5 представлена зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —кварцевое стекло в зависимости от содержания галлия (кривая 1) при температуре отрыва, равной t_g , и температуре формирования адгезионного контакта 600°C . Добавление 1 ат. % галлия приводит к существенному уменьшению адгезии халькогенидного стекла к кварцевому стеклу. Дальнейшее увеличение содержания галлия ведет к менее резкому снижению прочности адгезионного контакта (на 13%



Рис. 2. Профилограмма поверхности кварцевых стержней.

между образцами $\text{GaGe}_{39}\text{S}_{60}$ и $\text{Ga}_8\text{Ge}_{32}\text{S}_{60}$). Возможной причиной такого поведения концентрационной зависимости адгезионной прочности является частичная кристаллизация стекол при нагревании до температуры формирования контакта и последующем охлаждении до температуры отрыва. Включения кристаллической фазы выступают в роли концентраторов напряжений при приложении механической нагрузки к адгезионному соединению и провоцируют развитие трещин на границе раздела субстрата и адгезива. Поэтому снижение кристаллизационной устойчивости образца может способствовать уменьшению адгезионной прочности контакта. Это предположение основано на результатах работы [3], в которой было проведено комплексное исследование свойств стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$. Показано, что нагревание стекол в температурном интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$ приводит к кристаллизации образцов, начинающейся на поверхности и переходящей в объем. На рис. 5 приведена зависимость параметра $\Delta t = t_x - t_g$ (t_x — температура начала кристаллизации) стекол [3], являющегося характеристикой кристаллизационной устойчивости [22]. Вероятность кристаллизации при нагревании для стекол с меньшим значением Δt возрастает. С увеличением содержания галлия этот параметр уменьшается.

Эффективным способом отделения халькогенидного стекла от стенок кварцевого реактора, позволяющим избежать их слипания и разрушения, является создание фронта отделения путем локального последовательного охлаждения образца.

Таблица 1. Составы и t_g стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$

Образец	Заданный состав, ат. %			Найденный состав, ат. %			$t_g \pm 2, ^\circ\text{C}$
	Ga	Ge	S	Ga	Ge	S	
G0	0	40	60	—	40.1 ± 0.1	59.9 ± 0.1	369
G1	1	39	60	0.98 ± 0.02	39.1 ± 0.1	59.9 ± 0.1	344
G3	3	37	60	2.98 ± 0.03	37.0 ± 0.1	60.0 ± 0.1	331
G5	5	35	60	5.09 ± 0.05	35.4 ± 0.1	59.5 ± 0.1	322
G8	8	32	60	8.10 ± 0.05	32.2 ± 0.1	59.6 ± 0.1	322

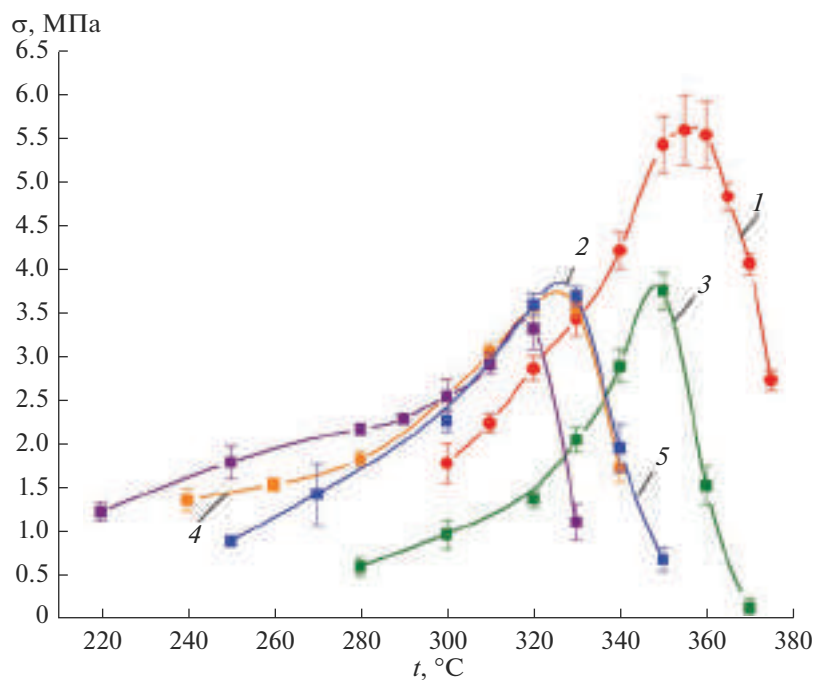


Рис. 3. Зависимости адгезионной прочности от температуры отрыва в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —кварцевое стекло: 1—G0, 2—G1, 3—G3, 4—G5, 5—G8.

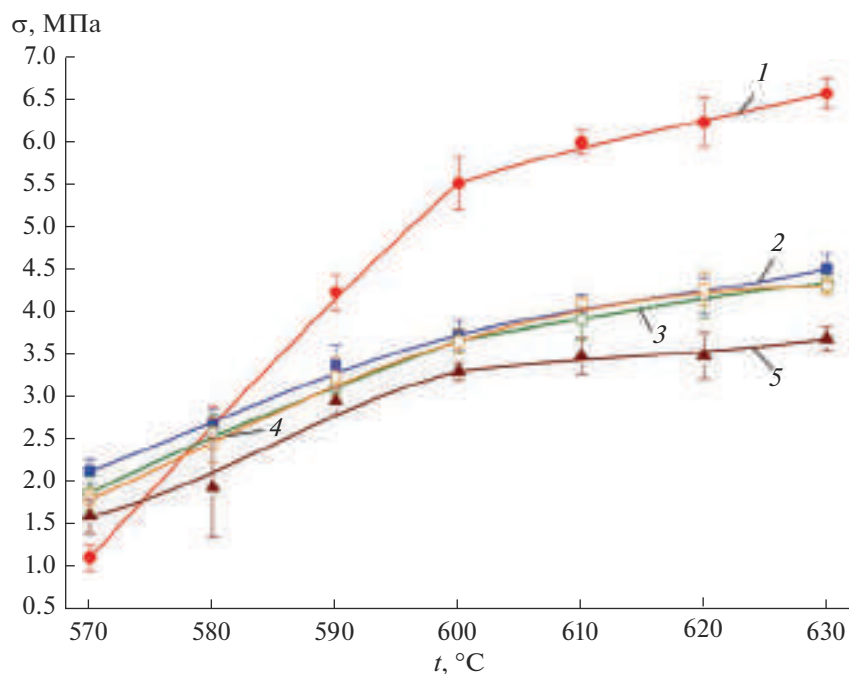


Рис. 4. Зависимости адгезионной прочности от температуры формирования контакта в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —кварцевое стекло: 1—G0, 2—G1, 3—G3, 4—G5, 5—G8.

На основании полученных результатов можно рекомендовать следующую последовательность отделения стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ от стенок кварцевого реактора: 1) кратковременная закалка в воду для быст-

рого охлаждения до температуры $t_g + (30-40^\circ\text{C})$; 2) выдерживание в предварительно разогретой печи при указанной температуре; 3) обдув потоком воздуха или медленное погружение в воду до

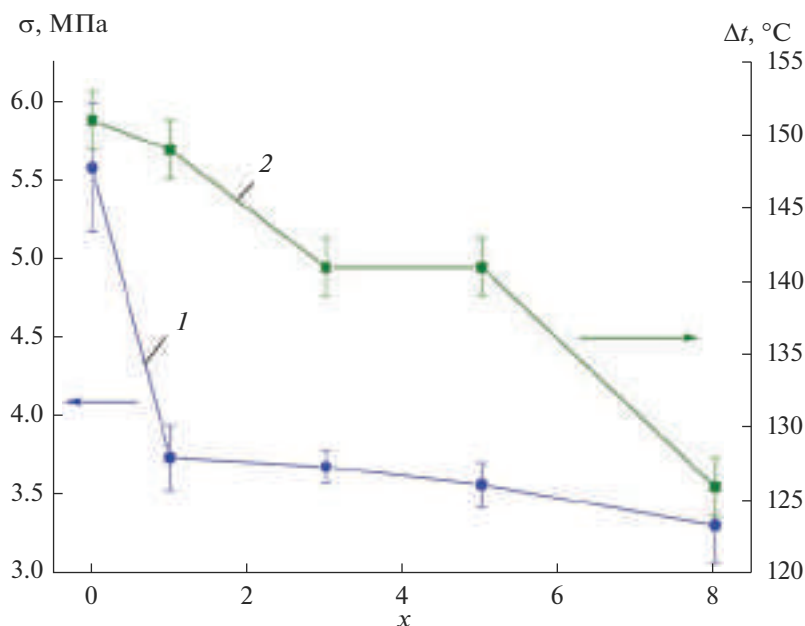


Рис. 5. Зависимости адгезионной прочности (1) и параметра Δt (2) [3] от содержания галлия в стеклах $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$.

полного отделения; 4) отжиг при температуре t_g ; 5) охлаждение до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Для снижения вероятности образования зародышей кристаллической фазы при температурах в области t_g (в этой области обычно скорость зародышеобразования для стекол максимальна [23, 24]) рекомендуется проводить закалку в воду вплоть до полного отделения образца, которое фиксируется по появлению характерной зеркальной поверхности. Такой режим позволил получить особо чистые стекла систем Ga-Ge-S и Ga-Sb-S с содержанием гетерогенных включений размером 0.1–100 мкм не более 10^2 шт./см³ [25]. Однако при таком варианте закалки возрастает вероятность разрушения образца за счет механических напряжений, возникающих при термоударе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом нормального отрыва исследована адгезия стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($0 \leq x \leq 8$) к кварцевому стеклу. Адгезионная прочность экспоненциально возрастает при увеличении температуры отрыва и имеет максимум в области, близкой к температуре стеклования. При температурах формирования контакта 580–630°C максимальная адгезия соответствует стеклу $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$. Добавление 1 ат. % галлия уменьшает адгезию в 1.5 раза. Дальнейшее увеличение содержания галлия ведет к менее резкому снижению прочности адгезионного контакта.

Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены частичной кристаллизацией стекол. На основании полученных результатов сформулирова-

ны конкретные рекомендации по отделению стекол от стенок кварцевого реактора, позволяющие избежать разрушения образца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта “Наука и университеты” в рамках созданной лаборатории “Высокочистые халькогенидные стекла для фотоники среднего ИК-диапазона”, государственное задание № 075-03-2021-412 (FFSR-2021-0001) и НОЦ Нижегородской области в рамках проекта “Техноплатформа 2035” (соглашение № 16-11-2021/52).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука, 1984. 174 с.
2. Feltz A., Krautwald A. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen; Zur Glasbildung im System $\text{GeS}_2\text{-GeS-GaS}_{1\pm k}$ // Z. Chem. 1979. V. № 2. P. 78–79.
3. Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Tyurina E.A., Plekhovich A.D., Fadeeva D.A., Ketkova L.A., Churbanov M.F., Shiryaev V.S. Physicochemical, Optical Properties and Stability Against Crystallization of $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-8$; $y = 40-42$) glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 554. P. 120615. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120615>
4. Heo J., Chung W.J. Rare-Earth-Doped Chalcogenide Glass for Lasers and Amplifiers // Adam J.-L., Zhang X., Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Ap-

- plications. Sawston: Woodhead, 2014. P. 381–410.
<https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.347>
5. *Simons D.R.* Germanium Gallium Sulfide Glasses for Pr-Doped Fiber Amplifiers at 1.3 μm . Eindhoven: Tech. Univ. Eindhoven, 1995. 152 p.
<https://doi.org/10.6100/IR447635>
 6. *Abe K., Takebe H., Morinaga K.* Preparation and Properties of Ge–Ga–S Glasses for Laser Hosts // *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. V. 212. P. 143–150.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00655-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00655-2)
 7. *Ivanova Z.G., Aneva Z., Ganesan R., Tonchev D., Gopal E.S.R., Rao K.S.R.K., Allen T.W., DeCorby R.G., Kasap S.O.* Low-Temperature Er^{3+} Emission in Ge–S–Ga Glasses Excited by Host Absorption // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. P. 1418–1421.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.066>
 8. *Wei K., Machewirth D.P., Wenzel J., Snitzer E., Sigel G.H., Jr.* Pr^{3+} -Doped Ge–Ga–S Glasses for 1.3 μm Optical Fiber Amplifiers // *J. Non-Cryst. Solids*. 1995. V. 182. P. 257–261.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00513-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00513-3)
 9. *Lin C., Rüssel C., Dai S.* Chalcogenide Glass-Ceramics: Functional Design and Crystallization Mechanism // *Progr. Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 1–44.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.11.001>
 10. *Calvez L.* Transparent Chalcogenide Glass-ceramics // Adam J.-L., Zhang X. Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications // Sawston: Woodhead, 2014. P. 310–346.
<https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.310>
 11. *Snopatin G.E., Shiryayev V.S., Plotnichenko V.G., Dianov E.M., Churbanov M.F.* High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. № 13. P. 1439–1460.
<https://doi.org/10.1134/S0020168509130019>
 12. *Мишинов С.В., Чурбанов М.Ф., Горохов А.Н., Казаков Д.А., Ширяев В.С., Сучков А.И., Игумнов Л.А., Снопатин Г.Е.* Адгезионный механизм деградации поверхности кварцевого стекла в процессах синтеза и формования стеклообразных халькогенидов мышьяка // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 7. С. 773–777.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16070101>
 13. *Mishinov S.V., Churbanov M.F., Shiryayev V.S., Ketkova L.A.* Contamination of Glassy Arsenic Sulfide by SiO_2 Particles during Melt Solidification in Silica Glassware // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 480. P. 3–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.006>
 14. *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 // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 480. P. 18–22.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.018>
 15. *Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., Otopkova P.A., Ketkova L.A., Evdokimov I.I., Kurganova A.E., Plotnichenko V.G., Shiryayev V.S.* Rare Earth Elements as a Source of Impurities in Doped Chalcogenide Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2022. V. 593. P. 121793.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121793>
 16. *Brilland L., Smektala F., Renversez G., Chartier T., Troles J., Nguyen T.N., Traynor N., Monteville A.* Fabrication of Complex Structures of Holey Fibers in Chalcogenide Glass // *Opt. Express*. 2006. V. 14. № 3. P. 1280–1285.
<https://doi.org/10.1364/OE.14.001280>
 17. *Shiryayev V.S.* Chalcogenide Glass Hollow-Core Microstructured Optical Fibers // *Front. Mater.* 2015. V. 2. P. 24.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2015.00024>
 18. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Churbanov M.F., Zernova N.S., Ketkova L.A., Sozin A.Yu., Shiryayev V.S., Skripachev I.V., Evdokimov I.I.* Sulfur as the Source of Hydrogen Impurity and Heterogeneous Inclusions in the Ge–Ga–S Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. V. 545. P. 120237.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120237>
 19. *Velmuzhov A.P., Evdokimov I.I., Sukhanov M.V., Fadeeva D.A., Zernova N.S., Kurganova A.E.* Distribution of Elements in Ge–Se Bulk Glasses and Optical Fibers Detected by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // *J. Phys. Chem. Solids*. 2020. V. 142. P. 109461.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109461>
 20. *Shiryayev V.S., Mishinov S.V., Churbanov M.F.* Investigation of Adhesion of Chalcogenide Glasses to Silica Glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2015. V. 408. P. 71–75.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.010>
 21. *Mishinov S.V., Shiryayev V.S., Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Zernova N.S., Plekhovich A.D., Evdokimov I.I., Churbanov M.F.* Adhesion of $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ Glasses to Silica Glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. V. 531 P. 119857.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119857>
 22. *Hruby A.* Evaluation of Glass-forming Tendency by Means of DTA // *Czech. J. Phys. B*. 1972. V. 22. № 11. P. 1187–1193.
 23. *Schmelzer J.W., Tropin T.V.* Glass Transition, Crystallization of Glass-Forming Melts, and Entropy // *Entropy*. 2018. V. 20. № 2. P. 103–134.
<https://doi.org/10.3390/e20020103>
 24. *Fedorov V.D., Sakharov V.V., Provorova A.M., Baskov P.B., Churbanov M.F., Shiryayev V.S., Poulain Ma, Poulain Mi, Boutarfaia A.* Kinetics of Isothermal Crystallization of Fluoride Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. V. 284. P. 79–84.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00383-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00383-0)
 25. *Velmuzhov A.P., Tyurina E.A., Sukhanov M.V., Stepanov B.S., Ketkova L.A., Evdokimov I.I., Kurganova A.E., Shiryayev V.S.* Preparation of High-Purity Chalcogenide Glasses Containing Gallium(III) Sulfide // *J. Non-Cryst. Solids*. 2022. V. 593. P. 121786.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121786>