

УДК [546.681+546.289+546.24+546.15]:544:23

## ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКОЛ $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$

© 2024 г. Д. О. Патрушев, А. М. Кутын, А. Д. Плехович, К. В. Балужева, А. П. Вельмузов \*, Е. А. Тюрина, И. И. Евдокимов, А. Е. Курганова

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук, Россия, 603137 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

\*e-mail: [velmuzhov.ichps@mail.ru](mailto:velmuzhov.ichps@mail.ru)

Поступила в редакцию 16.01.2024 г.

После доработки 28.04.2024 г.

Принята к публикации 28.04.2024 г.

Получены образцы особо чистых стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  ( $x = 0-6$  ат. %) с содержанием 31 примесного элемента не более 0.2 ppm. Установлено влияние йода на характеристические температуры, кристаллизационную устойчивость, термическое расширение и плотность стекол. Полученные результаты интерпретированы в рамках структурно-связевого подхода. Разработана методика обработки данных динамической дилатометрии для определения температурной зависимости теплового коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Определена температурная зависимость ТКЛР стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  в интервале от 293 до 412 К.

**Ключевые слова:** дилатометрия, теллуридные стекла, плотность, дифференциальная сканирующая калориметрия, тепловой коэффициент линейного расширения

**DOI:** 10.31857/S0002337X24040097, **EDN:** MZKCTR

### ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла на основе теллуридов германия и галлия благодаря высокой прозрачности в среднем ИК-диапазоне и устойчивости к кристаллизации [1–4] являются перспективными материалами для вытяжки волоконно-оптических световодов. Такие световоды используются для изготовления сенсоров, с помощью которых проводят анализ жидких и газовых сред методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения и других применений [5–8]. К настоящему времени наиболее широкий диапазон прозрачности среди халькогенидных стекол (2–35 мкм) и волоконных световодов (4–16 мкм) достигнут в системе на основе теллуридов германия с добавлением йодида серебра [8, 9]. В работе [10] продемонстрирована перспективность стекол системы Ga–Ge–Te–I для изготовления волоконно-оптических сенсоров, которые химически более устойчивы по сравнению с коммерчески выпускаемыми устройствами на основе твердых растворов галогенидов серебра [11].

При получении массивных образцов халькогенидных стекол, волоконных световодов и оптических устройств на их основе необходимо знание термических свойств для расчета полей напряжений и связанных с ними деформаций,

возникающих при различных температурных режимах эксплуатации [12]. Активное развитие аддитивных технологий с использованием халькогенидных стекол для создания компактных оптических элементов требует информации о тепловом расширении этих материалов [13, 14]. Для стекол на основе теллуридов германия и галлия такая информация имеется для единичных составов [15, 16].

Целью данной работы было исследование термических свойств стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  ( $x = 0-6$  ат. %) и разработка методики обработки данных динамической дилатометрии для определения температурной зависимости теплового коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Под термическими свойствами в работе подразумеваются характеристические температуры (стеклования, кристаллизации, плавления), рассчитанные на их основе критерии кристаллизационной устойчивости и ТКЛР. Для исследований получали особо чистые образцы стекол с целью минимизации влияния примесей на измеряемые свойства.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Математически строгое определение ТКЛР ( $\alpha$ ) по дилатометрической кривой (ДК), являющейся экспериментально найденной за-

висимостью длины образца от температуры  $l(T)$ , выражается формулой для измерений, обычно выполняемых при постоянном давлении

$$\alpha = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

Значения  $\alpha$  при использовании одной из простейших формул численного дифференцирования [17] равны

$$\alpha_i = \frac{1}{l_i} \left( \frac{l_i - l_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} \right) \quad (2)$$

Массив полученных значений ДК приближенно переводится в  $\alpha_i(T_i)$ . В связи с ограниченной точностью и ошибками при дифференцировании таблично заданных функций [18] в справочниках экспериментальные ДК приводят в форме

$$l(T) = l_0(1 + \bar{\alpha}(T - T_0)), \quad (3)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{l(T_e) - l_0}{l_0(T_e - T_0)}, \quad (4)$$

которая оперирует средним значением  $\bar{\alpha}$  по интервалу от начальной температуры  $T_0$  до конечной  $T_e$ . Формула (4) как приближенное конечно-разностное представление  $\alpha$  в относительно небольшом температурном участке лежит в основе интервального метода определения ТКЛР.

Точную локальную взаимосвязь  $\alpha$  и  $l$  без ограничений на длину ДК обеспечивает формула

$$l(T) = l_0 \exp(\alpha (T - T_0)). \quad (3')$$

Выражая  $\alpha$  из функции (3'), получаем формулу расчета значений ТКЛР

$$\alpha_i = \frac{\ln(l_i / l_0)}{T_i - T_0}, \quad i > 0 \quad (5)$$

по значениям  $l_i$  и  $T_i$  в каждой экспериментальной точке ДК.

Представленная ниже формула (5') – параметрически расширенная функциональная взаимосвязь  $\alpha$  и  $l$  (5), дает возможность совместить расчет  $\alpha_i$  по экспериментальной ДК с приборно-калибровочной процедурой, необходимой для определения температурной зависимости ТКЛР методом динамической дилатометрии:

$$\alpha_i = \gamma \frac{\ln(l_i / l_0)}{T_0((T_i / T_0)^n - 1)^m}. \quad (5')$$

Калибровочные параметры на полуэмпирическом уровне устраняют систематическую погрешность измерения ТКЛР в динамическом режиме, связанную прежде всего с отставанием температуры во времени, с некоторой неоднородностью распределения температур в образце и влиянием конструктивных характеристик и особенностей измерительной части самого кварцевого дилатометра. В число опорных калибровочных данных при определении параметров  $\gamma$ ,  $n$ ;  $m$  включаются результаты измерения  $\alpha$ , выполненные интервальным методом в статических условиях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение стекол.** Для синтеза стекол использовали германий марки 6N (ООО “Германий”, Россия), галлий марки 7N (АО “Гиредмет”, Россия), теллур марки 5N (Optoelectronic Materials Co., Ltd., Китай), йод 3N (ООО “Химреактив”, Россия). Йод дополнительно очищали многократной вакуумной сублимацией. Йодид германия(IV) синтезировали пропусканьем паров йода над германием с последующей многократной вакуумной дистилляцией. Трубки из кварцевого стекла для изготовления реакторов предварительно прокаливали при 980°C в течение 5 ч в потоке кислорода для удаления примеси ОН-групп [19]. Рассчитанное количество германия, галлия, теллура и йодида германия(IV) загружали в реактор и вакуумировали до остаточного давления 10<sup>-3</sup> Па. Для удаления примесей газов и воды, адсорбированных на поверхности исходных веществ, шихту сплавляли. Далее реактор запаивали и помещали в печь. Гомогенизирующее плавление шихты проводили при температуре 850°C в течение 5 ч в режиме перемешивающего качания печи. Стеклообразующий расплав закаливали в воду, отжиг полученного стекла проводили при температуре стеклования в течение 30 мин. Образцы имели форму цилиндров диаметром 7 и длиной до 100 мм.

**Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП).** Макросостав исследуемых стекол и содержание примесей в исходных веществах и полученных образцах были определены методом АЭС ИСП на спектрометре-полихроматоре iCAP 6300Duo (Thermo Scientific, USA), обеспечивающем одновременное измерение интенсивности до 250 спектральных линий на CID-детекторе. Подробное описание методики приведено в [20]. Неопределенность результатов анализа не превышала 0.1 ат. % для

макросостава и 15 % для содержания примесей ( $P = 0.95$ ).

**Дифференциальная сканирующая калориметрия.** Изучение термических свойств полученных стекол осуществляли на синхронном анализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx. Измерения проводили в алюминиевых тиглях в диапазоне температур 300–650 К при скорости термосканирования 10 К/мин в потоке осушенного аргона с расходом 80 мл/мин. Неопределенность измерения характеристических температур, обусловленная методикой их нахождения, не превышала  $\pm 2$ К.

**Измерение плотности.** Плотность стекол измеряли методом гидростатического взвешивания на весах Ohaus PR124. В качестве иммерсионной жидкости была использована дистиллированная вода. Измерения проводились при температуре 297 К. Погрешность измерения плотности по данным пяти измерений составила  $\pm 0.007$  г/см<sup>3</sup>.

**Дилатометрия.** Измерения проводили с помощью кварцевого горизонтального dilatометра, состоящего из трубчатой резистивной печи, станции регистрации данных ИНТЕГРАФ-3410 (Россия, Нижний Новгород), микропроцессорных измерительных регуляторов МЕТАКОН-6305 (Россия, г. Нижний Новгород) и датчика линейных перемещений ЛИР-14 (Россия, Санкт-Петербург). Точность определения ТКЛР на данном оборудовании и по разработанной методике составила  $\pm 0.17 \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> ( $P = 0.95$ ).

Подготовленные образцы стекол в форме цилиндров длиной 5.5–6.5 мм с плоскопараллельными полированными гранями были исследованы на кварцевом горизонтальном dilatометре в интервале температур от 293 до 412 К со скоростью нагревания 0.5 К/мин на воздухе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Макросостав и содержание примесей.** Результаты определения макросостава стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  методом АЭС ИСП представлены в табл. 1. Отклонения содержания элементов от заданного значения не превышали 0.1 ат. % для германия, 0.2 ат. % для галлия, 1.9 ат. % для теллура, 1.7 ат. % для йода. Систематически заниженное содержание йода в полученных образцах может быть обусловлено двумя основными причинами: частичным улетучиванием йодида германия(IV) при сплавлении шихты на стадии вакуумирования реактора; концентрированием йода в паровой фазе перед закалкой стеклообразующего расплава.

Результаты примесного анализа исходных особо чистых веществ и образца стекла  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$  приведены в табл. 2. Примесный

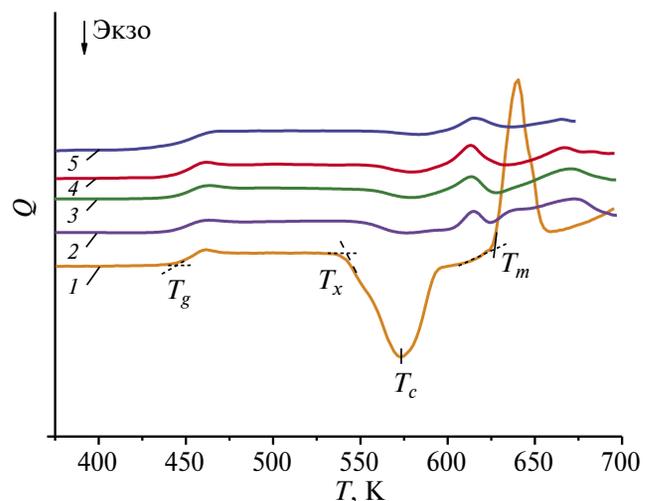
**Таблица 1.** Макросостав образцов стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  по результатам АЭС ИСП

Образец	Содержание элементов, $\pm 0.1$ ат. % ( $P = 0.95$ )			
	Ga	Ge	Te	I
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75}$	15.1	10.0	74.9	<0.05
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{72}\text{I}_3$	14.9	9.9	72.6	2.6
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{71}\text{I}_4$	14.9	10.1	71.9	3.1
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}\text{I}_5$	14.8	10.1	71.4	3.8
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$	14.8	10.1	70.9	4.3

состав полученных стекол не различался в пределах погрешности анализа, поэтому приведены результаты для единственного образца. Содержание примесных элементов, типично определяемых методом АЭС ИСП в халькогенидных стеклах, не превышало 0.2 ppm(мас.). Это позволяет отнести полученные образцы к особо чистым материалам и исключить примесное влияние на исследуемые свойства.

**Характеристические температуры стекол.** На кривых ДСК нагревания (рис. 1) исследуемых образцов обнаружены интервалы стеклования (расстекловывания), пики кристаллизации и плавления. Из положения указанных сигналов определены температура стеклования  $T_g$ , начала ( $T_x$ ) и максимума ( $T_c$ ) кристаллизации, начала плавления ( $T_m$ ). Из значений характеристических температур рассчитаны общепринятые критерии кристаллизационной устойчивости [21]:

$$\Delta T = T_x - T_g; \quad (6)$$



**Рис. 1.** ДСК-кривые нагревания стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ :  $x = 0$  (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5).

**Таблица 2.** Примесный состав исходных веществ и стекла  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$  по результатам АЭС ИСП

Примесь	Содержание примеси, ppm(мас.)					
	Ge	Ga	Te	I	$\text{GeI}_4$	$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$
Al	<0.1	<0.2	<0.1	<0.02	<0.02	<0.1
Ca	0.08	<0.03	0.06	<0.1	<0.02	<0.1
Mg	<0.05	<0.01	<0.01	<0.08	<0.07	0.05
Na	<0.2	<0.07	<0.1	0.3	<0.05	<0.1
K	<1	<0.2	<0.3	<0.1	<0.05	<0.2
Li	<0.01	0.03	<0.1	0.1	<0.05	0.02
Fe	<0.1	<0.04	<0.02	<0.1	<0.02	<0.08
Cu	<0.03	<0.07	<0.1	<0.05	<0.04	<0.01
Cr	<0.07	<0.02	<0.03	<0.2	<0.05	<0.05
Co	<0.05	<0.07	<0.1	<0.2	<0.02	<0.1
Ni	<0.4	<0.2	<0.1	<0.1	<0.03	<0.1
Ba, Sn, Ti ... (20 элементов)	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (7)$$

Увеличение значения этих критериев соответствует повышению устойчивости к кристаллизации. Условной нижней границей пригодности стекол для вытяжки волоконных световодов является значение  $\Delta T = 120\text{K}$ . Полученные результаты приведены в табл. 3. При увеличении содержания йода в стеклах  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  температуры стеклования и плавления кристаллов уменьшаются, температура начала кристаллизации возрастает, что приводит к увеличению критериев  $\Delta T$  и  $K_{gl}$ . Таким образом, введение йода в стекла  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  повышает их кристал-

лизационную устойчивость. С позиции структурно-связевого критерия стеклообразования [22] такая закономерность обусловлена появлением фрагментов ближнего порядка  $\text{GeTe}_{4-x}\text{I}_x$  и  $\text{GaTe}_{4-x}\text{I}_x$ , в которых часть теллура замещается на йод [23, 24]. Это затрудняет формирование кристаллических фаз теллуридов германия и галлия. Стекло  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$  пригодно для вытяжки оптического волокна. Образцы с меньшим содержанием йода потенциально пригодны для изготовления оптической стеклокерамики с улучшенными механическими свойствами. Известно, что для этих целей применяют стекла со значением параметра  $80 < \Delta T < 120\text{K}$  [25]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [4].

**Таблица 3.** Характеристические температуры и критерии кристаллизационной устойчивости стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$

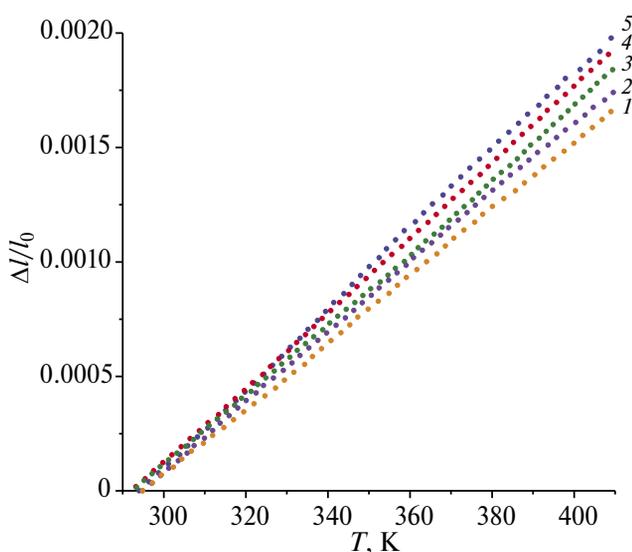
Образец	$T_g, \pm 2\text{K}$	$T_x, \pm 2\text{K}$	$T_c, \pm 1\text{K}$	$T_m, \pm 2\text{K}$	$\Delta T, \pm 2\text{K}$	$K_{gl} \pm 0.07$
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75}$	446	547	573	628	101	1.25
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{72}\text{I}_3$	442	554	574	608	112	2.03
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{71}\text{I}_4$	442	558	579	603	116	2.58
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}\text{I}_5$	441	559	560	603	117	2.66
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$	440	561	584	601	121	3.03

**Плотность.** Результаты измерения плотности стекол методом гидростатического взвешивания представлены в табл. 4. При повышении содержания йода плотность стекол уменьшается. Это обусловлено разрушающим действием йода на структурную сетку стекол, снижающим связанность структурных фрагментов. Как правило, показатель преломления стекол пропорционален их плотности [26]. Поэтому можно предположить, что в рассматриваемой системе значение  $n$  уменьшается с увеличением содержания йода. Это обстоятельство позволяет подобрать пару стекол для обеспечения волноводной структуры: стекло сердцевины должно содержать меньше йода, чем оболочка.

**Термическое расширение.** Результаты измерений относительного расширения стекол представлены на рис. 2. Дилатометрические данные были преобразованы по разработанной методике (уравнение (5')) для определения температурной зависимости ТКЛР. Полученная зависимость совместно с результатами измерений ТКЛР интер-

**Таблица 4.** Плотность стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$

Образец	$\rho, \pm 7 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75}$	5.503
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{72}\text{I}_3$	5.424
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{71}\text{I}_4$	5.395
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}\text{I}_5$	5.406
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$	5.377

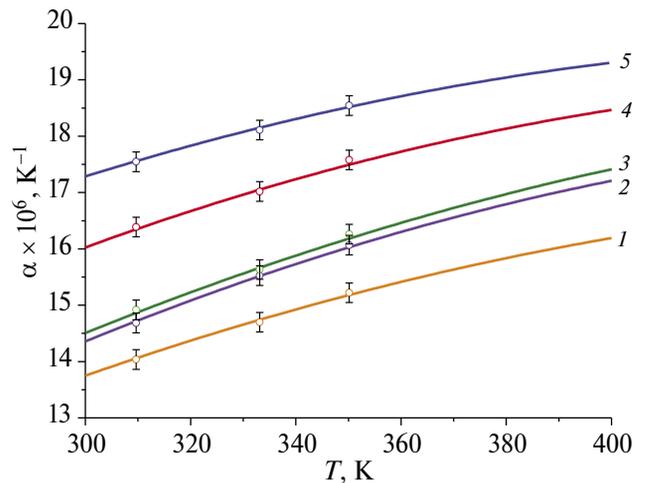


**Рис. 2.** Термическое расширение стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ :  $x = 0$  (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5).

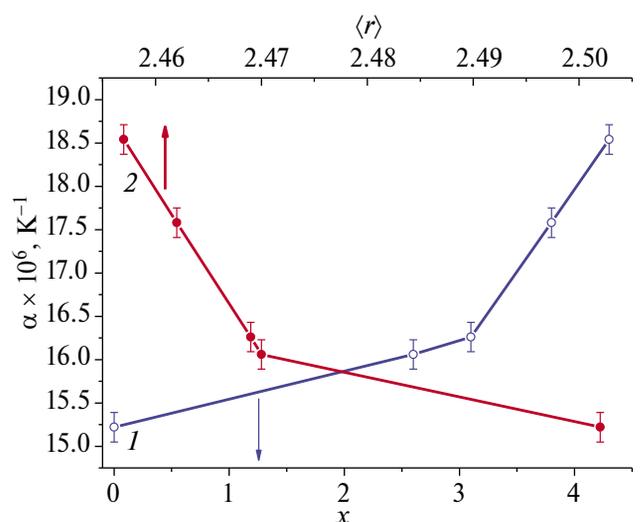
вальным методом приведена на рис. 3. Значения ТКЛР, рассчитанные по предложенной модели обработки результатов динамической дилатометрии, совпадают с результатами интервального метода в пределах погрешности измерений.

На рис. 4 приведены зависимости ТКЛР при 350 К, найденные интервальным методом, от содержания йода и средней координации атомов в стекле  $\langle r \rangle$

$$\langle r \rangle = \sum r_i x_i, \quad (8)$$



**Рис. 3.** Температурные зависимости ТКЛР стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ , вычисленные по данным динамической дилатометрии:  $x = 0$  (1) 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5); точками показаны значения ТКЛР, полученные интервальным методом (для образцов с  $x = 0$  и  $x = 5$  по данным [15]).



**Рис. 4.** Зависимости ТКЛР стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  от содержания йода (1) и средней координации атомов (2).

где  $r_i$  — координационное число  $i$ -го атома в стекле;  $x_i$  — атомная доля [27]. Принимали значения  $r_{\text{Ga}} = 4$ ,  $r_{\text{Ge}} = 4$ ,  $r_{\text{Te}} = 2$ ;  $r_1 = 1$  [23, 24, 28],  $x_i$  — из табл. 1. Из полученных результатов следует, что при увеличении содержания йода и уменьшении средней координации атомов в стеклах  $\text{Ge}_{10}\text{Ga}_{15}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  ТКЛР возрастает. Это может быть обусловлено уменьшением степени связанности структурной сетки стекла и увеличением ионного характера химических связей при добавлении йода [29]. Полученные результаты укладываются в общую тенденцию увеличения ТКЛР при уменьшении  $T_g$  [30]. Подобное влияние йода на ТКЛР было установлено ранее в стеклообразующей системе  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{—AsI}_3$  [31]. Это необходимо учитывать при вытяжке волоконных световодов из стекол, обогащенных йодом, т.к. высокие значения ТКЛР могут приводить к разрыву кварцевого тигля или разрушению заготовки «штабик в трубке» при нагревании. В целом ТКЛР полученных образцов находятся на том же уровне или ниже, чем для большинства исследованных к настоящему времени сульфидных, селенидных и селенид-теллуридных стекол с высоким содержанием халькогена [15, 31–36]. Это упрощает технологию изготовления особо чистых образцов с применением многостадийных методик, включающих дистилляцию стеклообразующего расплава, при которых требуется многократное нагревание шихты [37].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллизационная устойчивость стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  ( $x = 0\text{—}6$  ат. %) повышается с увеличением содержания йода. Стекло состава  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{79}\text{I}_6$  потенциально пригодно для изготовления волоконных световодов ( $\Delta T = 121 \pm 2$  К). Плотность стекол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  уменьшается с возрастанием  $x$  от 5.503 до 5.377 г/см<sup>3</sup>. Увеличение содержания йода повышает ТКЛР стекол.

Наблюдаемые закономерности влияния состава на термические свойства интерпретированы в рамках структурно-связевого подхода. Результаты динамической дилатометрии образцов с использованием новой методики, отражающей локальную взаимосвязь дилатометрической кривой и ТКЛР.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10104.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petkov P., Ilchev P., Ilcheva V., Petcova T.* Physicochemical Properties of Ge-Te-Ga Glasses // *J. Optoelectron. Adv.* 2007. V. 9. № 10. P. 3093–3096.
2. *Cheng C., Wang X., Xu T., Sun L., Pan Z., Liu S., Zhu Q., Liao F., Nie Qihua, Dai S., Shen X., Zhang X., Chen W.* Optical Properties of Ag- and AgI-doped Ge–Ga–Te Far-infrared Chalcogenide Glasses // *Infrared Phys. Technol.* 2016. V. 76. P. 698–703. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2016.04.035>
3. *Nie Q., Wang G., Wang X., Dai S., Deng S., Xu T., Shen X.* Glass Formation and Properties of  $\text{GeTe}_4\text{—Ga}_2\text{Te}_3\text{—AgX}$  ( $X = \text{I/Br/Cl}$ ) Far Infrared Transmitting Chalcogenide Glasses // *Opt. Commun.* 2010. V. 283. P. 4004–4007. <https://doi.org/10.1016/J.OPTCOM.2010.06.011>
4. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Plekhovich A.D., Zernova N.S., Churbanov M.F.* Preparation and Investigation of the Properties of  $\text{Ge}_{75-x}\text{Ga}_x\text{Te}_{75-y}\text{I}_y$  Glass System ( $x = 5, 10, 15, y = 0\text{—}6$ ) // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 503–504. P. 297–301. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.008>
5. *Boussard-Plédel C.* Chalcogenide Waveguides for Infrared Sensing [в кн. *Adam J.-L., Zhang X.* Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Applications // Woodhead Publishing. 2014. P. 381–410. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.381>
6. *Wang X., Nie Q., Wang G., Sun J., Song B., Dai Sh., Zhang X., Bureau B., Boussard C., Conseil C., Ma H.* Investigations of Ge–Te–AgI Chalcogenide Glass for Far-infrared Application // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2012. V. 86. P. 586–589. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.11.018>
7. *Shiryaev V.S., Velmuzhov A.P., Kotereva T.V., Tyurina E.A., Sukhanov M.V., Karaksina E.V.* Recent Achievements in Development of Chalcogenide Optical Fibers for Mid-IR Sensing // *Fibers.* 2023. V.11. P. 54. <https://doi.org/10.3390/fib11060054>
8. *Cui S., Boussard-Plédel C., Lucas J., Bureau B.* Te-based Glass Fiber for Far-infrared Biochemical Sensing up to 16  $\mu\text{m}$  // *Opt. Express.* 2014. V. 22. № 18. P. 21253–21262. <https://doi.org/10.1364/OE.22.021253>
9. *Le Coq D., Cui Sh., Boussard-Plédel C., Masselin P., Bychkov E., Bureau B.* Telluride Glasses with Far-infrared Transmission up to 35  $\mu\text{m}$  // *Opt. Mater.* 2017. V. 72 P. 809–812. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.038>
10. *Velmuzhov A.P., Shiryaev V.S., Sukhanov M.V., Kotereva T.V., Stepanov B.S., Shoptin G.E.* Mid-IR Fiber-optic Sensors Based on Especially Pure  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$  and  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{73}\text{I}_2$  Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2022. V. 579. P. 121374. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121374>
11. *Artyushenko V., Bocharnikov A., Sakharova T., Usevov I.* Mid-infrared Fiber Optics for 1–18  $\mu\text{m}$  Range // *Opt. Photonics.* 2014. V. 9. № 4. P. 35–39. <https://doi.org/10.1002/opph.201400062>

12. *Musgraves J.D., Danto S., Richardson K.* Thermal Properties of Chalcogenide Glasses // *Adam J.-A., Zhang X.* Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Applications. Woodhead, 2014. P. 82–112. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.82>
13. *Baudet E., Ledemi Y., Larochelle P., Morency S., Messaddeq Y.* 3D-printing of Arsenic Sulfide Chalcogenide Glasses // *Opt. Mater. Express.* 2019. V. 9. № 5. P. 2307–2317. <https://doi.org/10.1364/OME.9.002307>
14. *Luo Y., Canning J., Zhang J., Peng G.-D.* Toward Optical Fibre Fabrication Using 3D Printing Technology // *Opt. Fiber Technol.* 2020. V. 58. P. 102299. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2020.102299>
15. *Giridhar A., Mahadevan S., Singh A.K.* Thermal Expansion of Some Ge-Se-Te Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. V. 103. P. 73–78. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90417-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90417-6)
16. *Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Velmuzhov A.P., Zernova N.S., Churbanov M.F.* Thermodynamic Properties of  $\text{Ge}_{0.25-y}\text{Ga}_y\text{Te}_{0.75-x}\text{I}_x$  Glasses ( $y = 0.10, 0.15$ ;  $x = 0 - 0.06$  mol Fraction) for Optical Applications // *Thermochim. Acta.* 2020. V. 685. P. 178517. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178517>
17. *Бронштейн И. Н., Семендяев К. А.* Справочник по математике для инженеров и учащихся вузов. 13-е изд., исправленное. М.: Наука, 1986. 544 с.
18. *Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д.* Элементы прикладной математики. М.: Наука, 1972. 592 с.
19. *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°C // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 9. С. 977–983. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18090166>
20. *Evdokimov I.I., Kurganova A.E., Velmuzhov A.P.* Determination of the Matrix Composition of Glasses of the Ga-Ge-Te-I System by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2023. V. 78. № 5. P. 644–651. <https://doi.org/10.1134/S1061934823050040>
21. *Hruby, A.* Evaluation of Glass-forming Tendency by Means of DTA // *Czech. J. Phys. B.* 1972. V. 22. № 11. P. 1187–1193. <https://doi.org/10.1007/BF01690134>
22. *Дембовский С.А., Четчикина Е.А.* Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 279 с.
23. *Bouzid A., Pham T.-L., Chaker Z., Boero M., Massobrio C., Shin Y.-H., Ori G.* Quantitative Assessment of the Structure of  $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{73}\text{I}_7$  Chalcogenide Glass by First-principles Molecular Dynamics // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 094204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.094204>
24. *Jovari P., Kaban I., Bureau B., Wilhelm A., Lucas P., Beuneu B., Zajac D.A.* Structure of Te-rich Te-Ge-X ( $X = \text{I, Se, Ga}$ ) Glasses // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. P. 404207. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/40/404207>
25. *Calvez L.* Transparent Chalcogenide Glass-ceramics // *Adam J.-A., Zhang X.* Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Applications. Woodhead, 2014. P. 310–346. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.310>
26. *Kitamura N., Fukumi K., Nishii J., Ohno N.* Relationship between Refractive Index and Density of Synthetic Silica Glasses // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. № 12. P. 123533. <https://doi.org/10.1063/1.2748861>
27. *John C. M.* Topological Constraint Theory of Glass // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2011. V. 90. № 4. P. 31–37.
28. *Chaker Z., Ori G., Boero M., Massobrio C., Furet E., Bouzid A.* First-principles Study of the Atomic Structure of Glassy  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$  // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 498. P. 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.039>
29. *Бартенев Г.М.* Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.
30. *Lunkenheimer P., Loidl A., Riechers B., Zaccone A., Samwer K.* Thermal Expansion and the Glass Transition // *Nat. Phys.* 2023. V. 19. P. 694–699. <https://doi.org/10.1038/s41567-022-01920-5>
31. *Tverjanovich A., Vagizova E.* Thermal Expansion of Glasses in the  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-AsI}_3$  System // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 243. № 2–3. P. 277–280. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00830-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00830-8)
32. *Voronova, A.E., Ananichev V.A., Blinov L.N.* Thermal Expansion of Melts and Glasses in the As-Se System // *Glass Phys. Chem.* 2001. V. 27. № 3. P. 267–273. <https://doi.org/10.1023/A:1011348518854>
33. *Kawamoto Y., Tsuchihashi S.* Thermal Expansion of Arsenic-Sulfur Glasses // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1970. V. 78. № 5. P. 173–174.
34. *Giridhar A., Mahadevan S., Singh A.K.* Thermal Expansion Studies on As-Sb-Se Glasses // *Bull. Mater. Sci.* 1986. V. 8. № 1. P. 53–60. <https://doi.org/10.1007/BF02744097>
35. *Tsiulyariu D., Gumenyuk N., Marian S.* Optical Absorption and Thermal Expansion of Semiconductor Glasses As-S-Ge by Topological Transition // *Proc. SPIE.* 1995. V. 2648. P. 41–47. <https://doi.org/10.1117/12.226198>
36. *Zhu E., Liu Y., Sun X., Yin G., Jiao Q., Dai S., Lin C.* Correlation Between Thermo-Mechanical Properties and Network Structure in  $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$  Chalcogenide Glasses // *J. Non-Cryst. Solids: X.* 2019. V. 1. P. 100015. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100015>
37. *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 // *J. Non-Cryst. Solids.* 2021. V. 553. P. 120480. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120480>