

УДК 546

ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ ОБРАЗЦОВ ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКОЛ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

© 2020 г. О. П. Лазукина¹, *, К. К. Малышев¹, Е. Н. Волкова¹, М. Ф. Чурбанов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,
ул. Троицына, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

*e-mail: lazo@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 23.05.2019 г.

После доработки 15.10.2019 г.

Принята к публикации 20.11.2019 г.

Обсуждаются закономерности примесного состава образцов высокочистых стекол Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Оценен вклад отдельных классов примесей в их суммарное содержание, что позволило более точно охарактеризовать примесный состав высокочистых оксидных и неоксидных стекол различных систем и статистические характеристики его описания.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые стекла

DOI: 10.31857/S0002337X20040077

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа продолжает серию статей, посвященных различным разделам Выставки-коллекции веществ особой чистоты. Работа Выставки-коллекции с момента ее образования в 1976 г. и до 2003 г. во всех ее аспектах рассмотрена в монографии [1]. Позднее были опубликованы данные по новым образцам, поступившим на Выставку-коллекцию [2], по характеристикам и закономерностям примесного состава выставочных образцов высокочистых оксидов [3, 4], высокочистых простых веществ 13–16-й групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева [5], летучих соединений (высокочистых неорганических гидридов и хлоридов [6], металлорганических соединений [7]), природных моноизотопов [8], твердых галогенидов [9].

Высокочистые стекла и световоды на их основе – одно из основных направлений исследований оптического материаловедения [10–12]. Разрабатываются новые типы оксидных и неоксидных стекол различных систем (кварцевых, халькогенидных, теллуритных) и световодов на их основе, исследуются их свойства. Новые разработки пополняют раздел стекол Выставки-коллекции. В данной работе впервые публикуются сведения о примесном составе и уровне чистоты массивов выставочных образцов высокочистых стекол.

Целью работы является исследование полного примесного состава образцов стекол, пред-

ставленных на Выставке-коллекции: получение интегральных характеристик примесного состава, параметров функции распределения примесных элементов по концентрации, оценок вклада различных классов примесей в суммарное содержание для отдельных образцов и их массивов.

Раздел стекол на Выставке-коллекции веществ особой чистоты начал формироваться в 1993 г. с поступлением первого образца высокочистого кварцевого стекла; к настоящему времени на Выставке представлены 5 образцов кварцевого стекла, 12 образцов халькогенидных и 3 образца теллуритных стекол. Образцы кварцевого стекла поступали из Института химии силикатов РАН, ИХВВ РАН, Миасского машиностроительного завода; халькогенидных и теллуритных стекол – из ИХВВ РАН. В табл. 1 приведены характеристики примесного элементного состава наиболее чистых выставочных образцов стекол.

Для уточнения характеристик примесного состава отдельных образцов и их массивов в данной работе, как и в других статьях, использованы методы без разбиения (метод М1) [1] и с разбиением всей совокупности примесных элементов на классы (метод М2) [4]. Разбиение примесей на классы варьируется в зависимости от природы изучаемого массива образцов.

Таблица 1. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов стекол Выставки-коллекции, мас. %

Образец	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$	Примеси с установленным содержанием (по убыванию концентрации)	Классы примесей, для которых установлены интегральные характеристики	Содержание примесей в классах	
								$-\lg \text{Sum}_K \pm$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}_K$
<i>Халькогенидные стекла</i>									
$\text{As}_{40}\text{S}_{60}$	5	31	4.04	3.74	0.43	Bi, Ba, Ca, O, H	ГО и легкие	4.75 ± 0.89	
$\text{As}_{39.3}\text{S}_{60.7}$	5	67	4.63 2.85*	3.86	0.44	Sb*, Si, Na, H, O			
$\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$	6	64	4.07	3.95	0.35	C, H, Al, O, N, Si	ГО и легкие	4.06 ± 0.51	
$\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$	9	24	3.71	3.54	0.27	F, C, Al, O, Si, N, Mg, H, Na	ГО и легкие	3.66 ± 0.37	
$\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$	5	9	4.29	3.79	0.26	Fe, Al, Cr, Mg, Cu	ПМ	4.09 ± 0.36	
$\text{Ge}_{21}\text{Te}_{76}\text{Se}_3$	2	58	3.37	3.50	0.35	Si, Al			
$\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75}$	3	56	3.71	3.50	0.55	Br, Si, Al			
$\text{Ge}_3\text{As}_{34}\text{Se}_{39}\text{Te}_{24}$	8	46	3.13	3.16	0.44	C, Al, Sb, Si, P, S, H, Na	ГО и легкие Аналоги	3.18 ± 0.61 4.02 ± 0.44	
$\text{Ge}_{14.5}\text{Se}_{77.3}\text{I}_{8.2}$	2	67	5.70 2.77*	4.41	0.30	Sb*, Si			
$\langle -\lg \text{Sum} \rangle$				3.72	0.38				
<i>Кварцевое стекло</i>									
$\text{SiO}_2(3)**$	2	18	5.45	5.06	0.26	Mg, Al			
$\text{SiO}_2(4)**$	1	19	5.98	4.92	0.21	Cu			
$\text{SiO}_2(5)**$	0	11		>3.96*****					
$\text{SiO}_2(6)**$	4	13	5.04	4.81	0.73	Al, Fe, Mg, Cu			
$\text{SiO}_2(\text{МК})***$	5	9	4.74	4.58	0.52	Al, Ca, Li, Fe, Mg			
$\langle -\lg \text{Sum} \rangle$				4.85	0.42				
<i>Теллуридные стекла</i>									
$(\text{TeO}_2)_{75}(\text{WO}_3)_{25}$	10	12	3.88 2.58*****	3.65	0.45	Pt*, Si*, Pb, H**, Al, Fe, Cu, Ni, Mg, Ag	ПМ	4.71 ± 0.41	
$(\text{TeO}_2)_{69}(\text{WO}_3)_{23}(\text{La}_2\text{O}_3)_{8}$	3	12	4.0	3.64	0.31	H**, Fe, Al			

* С учетом технологической примеси Sb.

** Кварцевое стекло, обозначения соответствуют [3].

*** Монокристалл.

**** Оценка по величине суммы пределов обнаружения (верхняя граница содержания).

***** С учетом технологических примесей Pt и Si.

***** Примесь водорода в составе ОН-групп.

Примечание. N_X – число примесей с установленной концентрацией; $-\lg \text{Sum}$, $\pm \Delta \lg \text{Sum}$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей и ее погрешность по методу М1. $-\lg \text{Sum}_K \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей в классах по методу М2; ($-\lg \text{Sum}$) – средняя оценка по образцам для каждого массива.

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА

Характеристика примесного состава образцов.

На Выставке-коллекции представлены высокочистые халькогенидные (ХГ) стекла систем: As–S, As–Se, As–S–Se, Ge–Se–Te, Ge–Se–Te–As, Ge–Ga–Te, Ge–Se–I, Ge–Te–Ag–I (табл. 1), обладающие низкой склонностью к кристаллизации и широкой областью пропускания в среднем ИК-диапазоне [10].

Образцы сульфидно-мышьякового стекла $As_{40}S_{60}$ и $As_{39,3}S_{60,7}$ получены сплавлением моносульфида мышьяка с высокочистой серой, предварительно прошедших очистку вакуумной дистилляцией; проанализированы методами лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) и ИК-спектроскопии.

В стекле $As_{39,3}S_{60,7}$ в наибольшей концентрации находится примесь Sb (1.4×10^{-3} мас. %), нарушая структуру данных; установлено предельно низкое содержание примесей ОН-групп (2×10^{-8} мас. %), CO_2 и SH-групп (7×10^{-8} мас. %).

Образец высокочистого селенидно-мышьякового стекла $As_{40}Se_{60}$ получен прямым синтезом из высокочистых компонентов, дальнейшая очистка проводилась методами сублимации и вакуумной дистилляции. Образец проанализирован методом ЛМС на 69 примесей, в том числе газообразующих (ГО); методом ИК-спектроскопии определены примеси водорода в форме SeH-групп (5×10^{-6} мас. %) и воды (2×10^{-6} мас. %).

Образцы стекол $As_{35}Se_{65}$, $As_{40}S_{30}Se_{30}$, $Ge_{21}Te_{76}Se_3$, $Ge_{15}Ga_{10}Te_{75}$, и $(GeTe_4)_{85}(AgI)_{15}$ получены сплавлением шихты из элементов, очищенных вакуумной дистилляцией и сублимацией, плавлением с добавкой геттеров кислорода с дальнейшей вакуумной дистилляцией и гомогенизацией расплава.

Образец селенидно-мышьякового стекла $As_{35}Se_{65}$ проанализирован методами ЛМС и ИК-спектроскопии. Из данного стекла изготовлен световод с рекордно низкими оптическими потерями 67 дБ/км на $\lambda = 2.5$ мкм. Образец сопоставим по чистоте с более ранним выставочным образцом стекла данной системы – $As_{40}Se_{60}$.

Образец сульфидно-селенидного стекла $As_{40}S_{30}Se_{30}$ проанализирован на 14 примесей методами лазерной времяпролетной масс-спектрометрии на тандемном лазерном масс-рефлектроне (методом тандемной ЛМС) и химико-атомно-эмиссионным (ХАЭ) методом.

Стекла $Ge_{21}Te_{76}Se_3$, $Ge_{15}Ga_{10}Te_{75}$ и $(GeTe_4)_{85}(AgI)_{15}$ проанализированы методом ЛМС; образцы $Ge_{15}Ga_{10}Te_{75}$ и $(GeTe_4)_{85}(AgI)_{15}$ близки по примесному составу. Суммарное содержание 2–3 обнаруженных примесей составляет $(2–4) \times 10^{-4}$ мас. %.

Образец стекла $Ge_3As_{34}Se_{39}Te_{24}$ получен синтезом из высокочистых элементов и проанализирован методом ЛМС. Для определения газообразу-

ющих примесей использованы тандемная ЛМС и ИК-спектроскопия.

Представлены и охарактеризованы халькогенидные стекла $Ge_{14,5}Se_{77,3}I_{8,2}$ и $Ge_{19}Se_{76}I_5$. Стекло $Ge_{14,5}Se_{77,3}I_{8,2}$ получено взаимодействием высокочистого GeI_4 с Se в реакторе с массообменной секцией и проанализировано методом ЛМС на 69 примесей, обнаружены две: Sb (1.7×10^{-3}) и Si (2×10^{-6} мас. %). Стекло $Ge_{19}Se_{76}I_5$ получено термическим разложением сплава $Ge_2Se_3I_2$. Образцы близки по примесному составу и характеризуются низким содержанием примеси кремния. Спектр пропускания стекла $Ge_{19}Se_{76}I_5$ демонстрирует рекордно низкое для данной системы содержание примеси водорода в форме SeH-групп – 1×10^{-6} мас. % (полоса поглощения 4.52 мкм).

Число примесей с измеренной концентрацией в образцах ХГ-стекол (N_X) составляет от 2 до 9 (табл. 1). Число примесей с установленным пределом обнаружения (N_Y) – от 9 до 67; пределы обнаружения лежат в интервале $1 \times 10^{-6}–5 \times 10^{-4}$ мас. %.

Как видно из табл. 1, в большинстве образцов ХГ-стекол средние значения логарифма суммарного содержания примесей для измеренных значений $-\lg \text{Sum}_X$ и теоретической оценки данной величины $-\lg \text{Sum}$ совпадают в пределах погрешности $\pm \Delta \lg \text{Sum}$, что свидетельствует о соответствии структуры экспериментальных данных применяемой модели расчета. Для образца $As_{40}S_{30}Se_{30}$ при относительно небольшом числе примесей, на которые проводился анализ, разность теоретической оценки и суммы измеренных значений концентрации значительно превосходит погрешность оценки, что свидетельствует о возможном присутствии неопределявшихся примесей в концентрации $n \times 10^{-5}$ мас. %. В образцах стекол $As_{39,3}S_{60,7}$ и $Ge_{14,5}Se_{77,3}I_{8,2}$ концентрация Sb ($\sim 1.5 \times 10^{-3}$ мас. %) как примеси-аналога на порядки превышает концентрацию и пределы обнаружения других определявшихся примесей, свидетельствуя о технологическом загрязнении образцов примесью Sb; при статистической обработке данных о примесном составе образцов эти значения рассматриваются как выброс. С учетом сделанных замечаний средняя теоретическая оценка суммарного содержания примесей в образцах ХГ-стекол составляет $n \times 10^{-4}$ мас. %.

Для оценки вклада различных классов примесей в образцах ХГ-стекол выделяются следующие классы: газообразующие (ГО) и легкие *p*-элементы (H, C, N, O, F, B, Al, Si); аналоги и соседи по периоду элементов-компонентов стекол (P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Cl, Br, I); остальные *p*-элементы (Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb); переходные металлы (ПМ – 26 стабильных элементов 4–12-й групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (ПС)); щелочные и щелочноземельные металлы

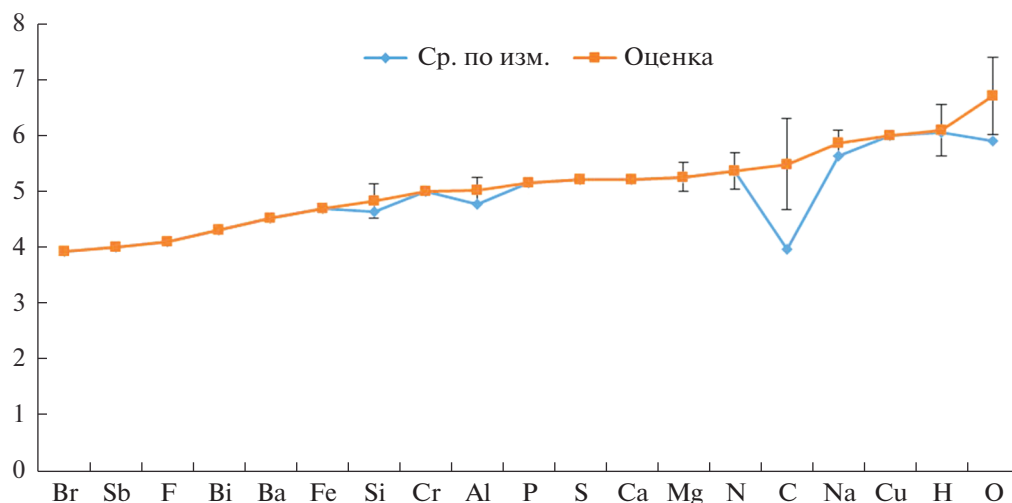


Рис. 1. Среднее содержание примесей в образцах ХГ-стекол ($-\lg$ концентрации, мас. %), для которых есть измеренные значения концентрации (оценки приведены с доверительными интервалами; для примесей Sb, F, Bi, Ba, Fe, Cr, P, S, Ca, Cu указано единственное измеренное значение концентрации).

(ЩМ и ЩЗМ – 10 стабильных элементов 1-й и 2-й групп ПС); редкоземельные элементы (РЗЭ – 16 стабильных элементов).

Обследованность всех образцов ХГ-стекол составляет 72% (общая) и 6% для примесей с измеренной концентрацией и позволяет рассчитать в отдельных образцах интегральные характеристики примесного состава 6 классов примесей. Основной вклад в большинстве образцов вносят примеси класса ГО и легкие, определяя, как правило, их уровень чистоты. Примеси остальных классов представлены по большей части пределами обнаружения.

Во всех образцах ХГ-стекол наблюдается низкое содержание ГО примесей, обусловленное применением химических геттеров в процессе получения стекла, и примесей распространенных элементов ($1 \times 10^{-8} - < n \times 10^{-5}$ мас. %). По содержанию лимитируемых примесей образцы соответствуют мировому уровню либо определяют его [10, 13]. По содержанию примесей металлов образцы соответствуют уровню чистоты 5N-6N.

Полученные образцы обладают высокой прозрачностью в среднем ИК-диапазоне. Из стекол систем, представленных на выставке-коллекции, изготовлены ХГ световоды с низкими оптическими потерями [10].

Характеристики примесного состава массива образцов. На рис. 1 приведена оценка среднего содержания 19 примесей с измеренной концентрацией для массива образцов ХГ-стекол. Средняя концентрация отдельных примесей в массиве находится в интервале $2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-4}$ мас. %; среднее содержание лимитируемых примесей С, О, Н составляет 3×10^{-6} , 8×10^{-7} и 2×10^{-7} мас. %

соответственно. Для 50 примесей установлены средние пределы обнаружения, составляющие $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4}$ мас. %.

В табл. 2 приведена оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве ХГ-стекол. Оценка среднего ($-\lg$) суммарной концентрации примесей во всем массиве образцов ХГ-стекол, найденная по методу М1, $-\lg \text{Sum} \pm \Delta \lg \text{Sum} = 3.65 \pm 0.12$. Суммарное содержание как сумма классов примесей по методу М2 не установлено, поскольку известна оценка суммарного содержания только для четырех классов из шести.

Примеси класса ГО и легкие вносят основной вклад в суммарное содержание примесей в ХГ-стеклах, равный 9×10^{-5} мас. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей классов ПМ, аналогов, Щ и ЩЗМ составляет $(3-1) \times 10^{-5}$ мас. %. Примеси РЗЭ и *p*-элементов представлены пределами обнаружения, суммарное содержание примесей в этих классах составляет $(2-4) \times 10^{-4}$ мас. %.

Оценка суммарного содержания по методу М1 в “типичном” образце ХГ-стекла равна 2.2×10^{-4} мас. %. Она соответствует среднему значению функции распределения величины $-\lg \text{Sum}$ по образцам (табл. 1) и, как правило, выше оценки по сумме классов М2 [4]. Сумма классов ГО и легкие, ПМ, аналогов, ЩМ и ЩЗМ для массива образцов ХГ-стекол составляет 1.4×10^{-4} мас. %, тогда суммарный вклад примесей классов *p*-элементов и РЗЭ $\leq 8 \times 10^{-5}$ мас. %. Это согласуется с данными анализа для примесей из этих классов, приведенными в табл. 2.

Среднее содержание примесей с измеренной концентрацией для классов ГО и легкие, ПМ, ЩМ

Таблица 2. Характеристики примесного состава массива ХГ-стекло

Примеси	\bar{X}	S_X	\bar{Y}	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}_Y$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$
Все примеси массива (по методу М1, без разбиения на классы)	5.01	0.93	4.63	0.61	46	477	4.04	2.77	3.65	0.12
ГО и легкие	5.04	1.05	5.31	0.69	30	37	4.32	4.63	4.06	0.23
ПМ	5.23	0.68	4.56	0.58	3	192	4.51	3.11	4.51	
Аналоги	4.42	0.61	4.74	0.71	6	47	4.02	3.76	4.85	0.35
ЩМ и ЩЗМ	5.31	0.43	4.93	0.55	7	50	5.19	4.00	4.87	0.15
РЗЭ			4.40	0.46		108		3.36	>3.36	
<i>p</i> -Элементы			4.43	0.39		43		3.76	>3.76	
Сумма ГО и легкие, ПМ, аналогов ЩМ и ЩЗМ (по методу М2)									3.84	0.14

Примечание. \bar{X} , S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси); \bar{Y} , S_Y – то же для $Y = -\lg y$ (y – предел обнаружения); $-\lg \text{Sum}_Y$ – ($-\lg$) суммы пределов обнаружения примесей; остальные обозначения как в табл. 1.

и ЩЗМ составляет $(9-5) \times 10^{-6}$ мас. %; для примесей аналогов эта величина равна 4×10^{-5} мас. %. Среднее значение пределов обнаружения для примесей РЗЭ и *p*-элементов равно 4×10^{-5} мас. %.

КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

Характеристика примесного состава образцов. На Выставке-коллекции представлены образцы диоксида кремния в различных формах: кварцевого стекла, высокочистых порошков, кварцевой крупки, синтетического монокристалла кварца – всего 9 образцов. В работе [3] обсуждается примесный состав отдельных образцов диоксида кремния, представленных в различных формах и поступивших на Выставку-коллекцию до 2010 г.

Для дальнейшего единого описания массива наиболее чистых выставочных образцов кварцевого стекла в данной работе в табл. 1 приведены характеристики примесного состава отдельных образцов кварцевого стекла и образца монокристалла искусственного кварца (ООО “Кварцевые технологии”, 2018 г.), сопоставимого с ними по чистоте. Образцы получены вакуумным наплавлением из высокочистого диоксида кремния, гидротермальным синтезом, плазмохимическим методом из высокочистого SiCl_4 ; проанализированы методами ХАЭ и АЭС-ИСП. Детально данные о примесном составе образцов SiO_2 (3–6, табл. 1) представлены в [3]. Уровень чистоты всех выставочных образцов кварцевого стекла сопоставим по содержанию лимитируемых примесей ($<1 \times 10^{-7}$ – $<n \times 10^{-6}$ мас. %) с наиболее чистым синтетическим плавленным кварцем марки HSQ

910 для волоконной оптики фирмы Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG [14].

Для образцов кварцевого стекла выделяются классы примесей аналогично [4]: ГО и легкие (H, C, N, O, F, Cl, B, Al, Si, P, S); остальные *p*-элементы (13 стабильных элементов 13–16-й групп ПС); ПМ (26 стабильных элементов 4–12-й групп ПС); ЩМ и ЩЗМ (10 стабильных элементов 1-й и 2-й групп ПС); РЗЭ (16 стабильных элементов).

В выставочных образцах кварцевого стекла определялось до 20 примесей из классов ПМ, Щ и ЩЗМ и *p*-элементов. Примеси РЗЭ, ГО и легкие не определялись, кроме примеси Al. Содержание определявшихся примесей в выставочных образцах кварцевого стекла соответствует уровню чистоты 6N5–7N. Низкая обследованность всех образцов (18% общая и 3% для примесей с измеренной концентрацией) не позволяет рассчитать интегральные характеристики классов примесей в отдельных образцах.

Характеристики примесного состава массива образцов. На рис. 2 приведена оценка среднего содержания 6 примесей с измеренной концентрацией для массива образцов кварцевого стекла. Средняя концентрация отдельных примесей в массиве находится в интервале 5×10^{-7} – 3×10^{-6} мас. %. Для 17 примесей установлены средние пределы обнаружения, составляющие 7×10^{-8} – 3×10^{-6} мас. %.

В табл. 3 приведена оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве образцов кварцевого стекла. Оценка среднего ($-\lg$) суммарной концентрации примесей во всем массиве, найденная по методу М1, $-\lg \text{Sum} \pm \Delta \lg \text{Sum} = 5.05 \pm 0.31$. Среднее суммарное содержание как сумма клас-

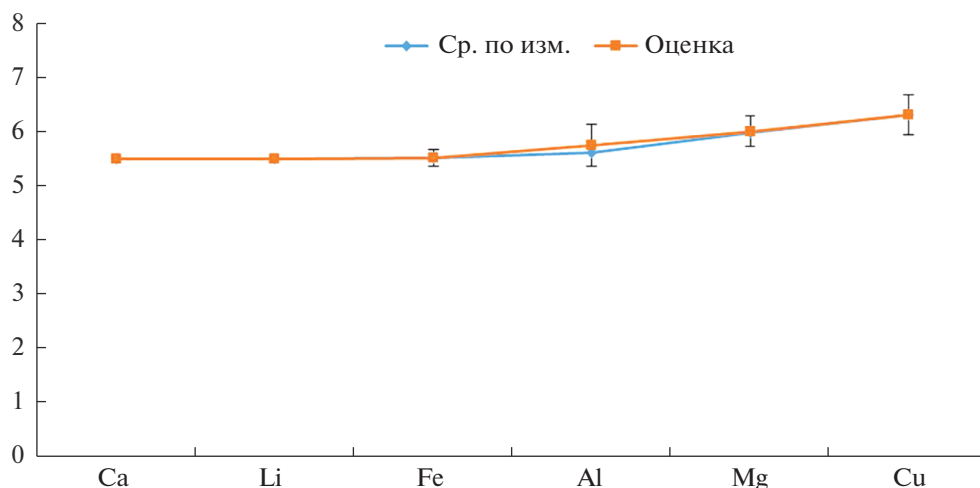


Рис. 2. Среднее содержание примесей в образцах кварцевого стекла ($-\lg$ концентрации, мас. %), для которых есть измеренные значения концентрации (оценки приведены с доверительными интервалами; для примесей Ca и Li указано единственное измеренное значение концентрации).

сов примесей по методу М2 для массива образцов кварцевого стекла не установлено, поскольку известна оценка суммарного содержания только для двух классов из пяти.

Оценка среднего суммарного содержания примесей ЩМ и ЩЗМ и ПМ составляет $(3-1) \times 10^{-6}$. Примеси p -элементов представлены пределами обнаружения, суммарное содержание примесей в этом классе $< 3 \times 10^{-6}$ мас. %. Оценка среднего суммарного содержания по методу М1 в "типичном" образце кварцевого стекла равна 9×10^{-6} мас. %. Сумма ЩМ, ЩЗМ и ПМ составляет 4×10^{-6} мас. %, тогда вклад примесей ГО и легкие, p -элементы и РЗЭ для массива образцов кварцевого стекла составляют в сумме $\leq 5 \times 10^{-6}$ мас. %.

Среднее содержание примесей с измеренной концентрацией для ЩМ, ЩЗМ и ПМ составляет $\sim 1 \times 10^{-6}$ мас. %, среднее значение содержания примеси Al 2×10^{-6} мас. %. Среднее значение

пределов обнаружения для примесей p -элементов 3×10^{-6} мас. %.

ТЕЛЛУРИТНЫЕ СТЕКЛА

Характеристика примесного состава образцов. На Выставке-коллекции представлены образцы теллуридных стекол систем $\text{TeO}_2\text{--WO}_3$ (TW), $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ (TWL), $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$. В табл. 1 показаны характеристики примесного состава двух аттестованных образцов.

Образцы стекол получены плавлением оксидной шихты (смеси высокочистых оксидов) в платиновом тигле внутри герметичной камеры из кварцевого стекла в потоке очищенного кислорода; проанализированы методами прямого атомно-эмиссионного анализа, атомно-эмиссионного анализа с химическим обогащением в автоклаве, ИСП-АЭС и ЛМС. Содержание примесей в стеклах определяется уровнем чистоты исходных оксидов и поступлением примесей при плавке

Таблица 3. Характеристики примесного состава массива образцов кварцевого стекла

Примеси	\bar{X}	S_X	\bar{Y}	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}_Y$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$
Все примеси массива (по методу М1, без разбиения на классы)	5.81	0.53	5.99	0.72	12	70	5.30	4.46	5.05	0.31
ЩМ и ЩЗМ	5.81	0.45	5.60	0.88	5	16	5.56	4.76	5.53	0.31
ПМ	5.94	0.56	6.12	0.67	4	41	5.68	4.88	5.97	0.38
p -Элементы			6.21	0.33		11		5.57	> 5.57	
Сумма ЩМ, ЩЗМ и ПМ (по методу М2)									5.40	0.35

Примечание. См. примечание к табл. 2.

шихты. Наиболее существенными примесями, определяющими оптические потери в области прозрачности теллуридных стекол, являются примеси 3*d*-переходных металлов, РЗЭ и гидроксильных групп [12]. Для получения теллуридных стекол с потерями не более 100 дБ/км (при $\lambda \sim 2$ мкм) суммарное содержание примесей 3*d*-ПМ и РЗЭ в стекле не должно превышать 2×10^{-4} мас. %, а концентрация отдельных примесей должна быть $\leq (1-2) \times 10^{-5}$ мас. % [15, 16].

Детально данные о содержании определявшихся примесей в аттестованных образцах высокочистых стекол $(\text{TeO}_2)_{75}(\text{WO}_3)_{25}$ и $(\text{TeO}_2)_{69}(\text{WO}_3)_{23}(\text{La}_2\text{O}_3)_8$ представлены в табл. 4. Содержание примесей РЗЭ в образцах ниже пределов обнаружения метода ЛМС ($<(1-2) \times 10^{-4}$ мас. %) [15, 16], содержание ОН-групп – 5×10^{-5} мас. % (для стекла TWL значение взято из [16]).

В образце стекла $(\text{TeO}_2)_{75}(\text{WO}_3)_{25}$ в наибольшей концентрации присутствуют технологические примеси Pt (2×10^{-3} мас. %) и Si (5×10^{-4} мас. %), появляющиеся из-за загрязнения материалами аппаратуры [12, 15]. Суммарное содержание остальных 8 примесей с измеренной концентрацией составляет 1.3×10^{-4} мас. %. Пределы обнаружения 12 примесей лежат в интервале 2×10^{-7} – 2×10^{-4} мас. %. Суммарное содержание 8 примесей 3*d*-ПМ по данным анализа $<4 \times 10^{-5}$ – 9×10^{-6} мас. % (табл. 4).

Оценка по методу М1 суммарного содержания всех примесей в образце $(\text{TeO}_2)_{75}(\text{WO}_3)_{25}$ составляет 2.2×10^{-4} мас. % (табл. 1). При разложении на классы по методу М2 (с тем же набором классов, что и для кварцевого стекла) установлены интегральные характеристики только класса ПМ как наиболее обследованного ($N_x = 4, N_y = 5$); оценка суммарного содержания всех примесей данного класса равна 2×10^{-5} мас. %. Следует ожидать большего вклада классов ГО и легкие и *p*-элементов, так как суммарное содержание примесей с измеренной концентрацией для этих классов составляет 6×10^{-5} мас. % (табл. 4).

В образце стекла $(\text{TeO}_2)_{69}(\text{WO}_3)_{23}(\text{La}_2\text{O}_3)_8$ суммарное содержание 3 примесей с измеренной концентрацией составляет 1×10^{-4} мас. %. Пределы обнаружения 7 примесей ПМ составляют 1×10^{-5} – 5×10^{-5} мас. %. Пределы обнаружения 12 примесей лежат в интервале 1×10^{-5} – 2×10^{-4} мас. %. Суммарное содержание 8 примесей 3*d*-ПМ по данным анализа $<1 \times 10^{-4}$ – 3×10^{-5} мас. %.

Оценка по методу М1 суммарного содержания всех примесей в образце $(\text{TeO}_2)_{69}(\text{WO}_3)_{23}(\text{La}_2\text{O}_3)_8$ составляет 2.3×10^{-4} мас. %, что совпадает с данной величиной для образца $(\text{TeO}_2)_{75}(\text{WO}_3)_{25}$ (табл. 1). Разложение на классы не позволяет установить их интегральные характеристики для данного об-

Таблица 4. Примесный состав образцов теллуридных стекол

Примесь	Содержание, мас. %	
	$(\text{TeO}_2)_{75}(\text{WO}_3)_{25}$	$(\text{TeO}_2)_{69}(\text{WO}_3)_{23}(\text{La}_2\text{O}_3)_8$
ГО и легкие		
Si*	5×10^{-4}	
H**	5×10^{-5}	5×10^{-5} [16]
Al	1×10^{-5}	2×10^{-5}
ПМ		
Ti	$<2 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-5}$
V	$<2 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}$
Cr	$<1 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}$
Mn	$<2 \times 10^{-7}$	$<1 \times 10^{-5}$
Fe	4×10^{-6}	3×10^{-5}
Co	$<2 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-5}$
Ni	2×10^{-6}	$<1 \times 10^{-5}$
Cu	3×10^{-6}	$<1 \times 10^{-5}$
Ag	4×10^{-7}	$<5 \times 10^{-5}$
Pt*	2×10^{-3}	
ЩМ и ЩЗМ		
Mg	2×10^{-6}	
Ca	$\leq 2 \times 10^{-5}$	
<i>p</i> -Элементы		
Sb	$<2 \times 10^{-5}$	
Sn	$<8 \times 10^{-7}$	
Pb	6×10^{-5}	
РЗЭ [15, 16]		
Nd	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$
Sm	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$
Ce	$<7 \times 10^{-5}$	$<7 \times 10^{-5}$
Pr	$<6 \times 10^{-5}$	$<6 \times 10^{-5}$

* Технологические примеси.

** Примесь водорода в составе ОН-групп.

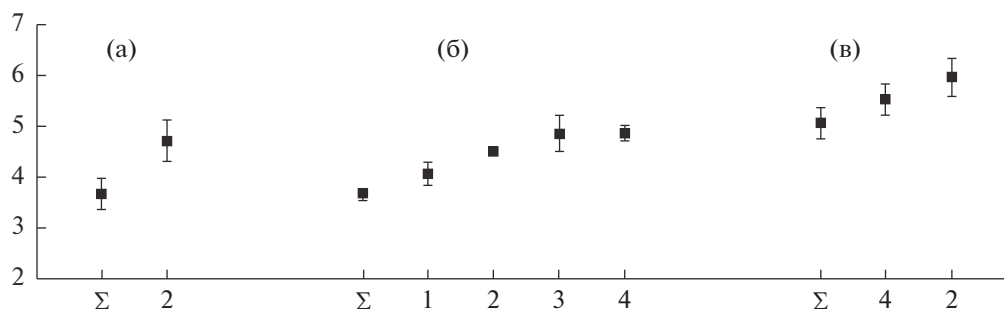


Рис. 3. Оценка среднего суммарного содержания классов примесей в массивах стекол, по оси ординат отложена величина $-\lg \text{Sum} \pm \Delta \lg \text{Sum}$ для массивов и установленных классов в массивах, мас. % (табл. 1–3): а – теллуридные стекла, б – халькогенидные стекла; в – образцы кварцевого стекла, Σ – оценка среднего суммарного содержания примесей в массивах; 1 – класс ГО и легких в ХГ-стеклах, 2 – класс примесей переходных металлов, 3 – класс примесей аналогов в ХГ-стеклах, 4 – класс примесей щелочных и щелочноземельных металлов.

разца из-за малого числа примесей с установленной концентрацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценено среднее суммарное содержание и относительный вклад различных классов примесей в отдельных образцах и массивах высокочистых стекол Выставки-коллекции веществ особой чистоты. Наиболее полно охарактеризованы халькогенидные стекла; набор определявшихся примесей в образцах кварцевого и теллуридного стекла ограничен в основном лимитируемыми примесями.

На рис. 3 представлено сопоставление различных массивов стекол по оценке среднего суммарного содержания примесей в массивах и классах примесей. Данная величина для массива халькогенидных стекол и образцов теллуридных стекол совпадает (2×10^{-4} мас. %) и более чем на порядок выше, чем в образцах кварцевого стекла (9×10^{-6} мас. %). Содержание ПМ для халькогенидных и теллуридных стекол составляет $(2-3) \times 10^{-5}$ мас. %, для образцов кварцевого стекла – 1×10^{-6} мас. %; вклад ЩМ и ЩЗМ – 1.3×10^{-5} мас. % для ХГ-стекол и 3×10^{-6} мас. % для кварцевого стекла.

Недостаток экспериментальных данных не позволяет установить содержание ряда примесных классов даже для массивов образцов. Применение в совокупности методов М1 и М2 дает возможность получить некоторые оценки: для ХГ-стекол оценить суммарный вклад примесей p -элементов и РЗЭ ($\leq 8 \times 10^{-5}$ мас. %); для образцов кварцевого стекла – примесей ГО и легкие, p -элементов и РЗЭ ($\leq 5 \times 10^{-6}$ мас. %).

Присутствие технологических примесей в высокой концентрации в ряде образцов (Sb в ХГ-стеклах, Pt и Si в теллуридных стеклах) нарушает структуру данных в рамках применяемой модели примесного состава, искажает статистические ха-

рактеристики как для самих образцов, так и для их массивов, ухудшает точность оценок, приводя к уширению дисперсии функции логнормального распределения примесей по концентрации. Поэтому технологические примеси исключены при статистической обработке.

Раздел стекол выставки-коллекции представлен образцами высокочистых оксидных и неоксидных стекол, отвечающими современному мировому уровню по химической чистоте и востребованным оптическим характеристикам.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках темы № 0095-2019-0002 “Развитие Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты, базы данных по высокочистым веществам и материалам для микроэлектроники и фотоники” государственного задания ИХВВ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девятых Г.Г., Карнов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. I. Образцы простых веществ, поступившие в 2007–2015 гг. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 220–228.
3. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Высокочистые оксиды на Выставке-коллекции веществ особой чистоты // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1331–1337.
4. Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366.
5. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав высокочистых простых твердых веществ (элементов) 13–16-й групп

- Периодической системы Д.И. Менделеева // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 646–653.
6. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Элементный примесный состав высокочистых летучих гидридов и хлоридов // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 190–201.
 7. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н. Элементный примесный состав высокочистых летучих металлоорганических соединений // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 4. С. 399–404.
 8. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Степень чистоты природных моноизотопных веществ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1327–1337.
 9. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. В печати.
 10. Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С. Особо чистые халькогенидные стекла для волоконной оптики // Высокочистые вещества. М.: Научный мир, 2018. С. 819–851.
 11. Гурьянов А.Н. Высокочистые стекла на основе диоксида кремния для волоконной оптики // Высокочистые вещества. М.: Научный мир, 2018. С. 782–818.
 12. Дорофеев В.В., Чилисов А.В. Высокочистые стекла на основе диоксида теллура // Высокочистые вещества. М.: Научный мир, 2018. С. 946–965.
 13. Sanghera J.C., Aggarwal I.D. Active and Passive Chalcogenide Glass Optical Fibers for IR Applications: a Review // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 256–257. P. 6–16.
 14. http://www.heraeus-quarzglas.com/en/quarzglas/chemicalpurity/Chemical_purity.aspx
 15. Моисеев А.Н., Дорофеев В.В., Чилисов А.В., Пименов В.Г., Котерева Т.В., Краев И.А., Кеткова Л.А., Косолапов А.Ф., Плотниченко В.Г., Колташев В.В. Высокочистое стекло состава $(\text{TeO}_2)_{0.75}(\text{WO}_3)_{0.25}$ с низкими оптическими потерями // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 6. С. 743–747.
 16. Moiseev A.N., Dorofeev V.V., Chilyasov A.V., Kraev I.A., Churbanov M.F., Kotereva T.V., Pimenov V.G., Snopatin G.E., Pushkin A.A., Gerasimenko V.V., Kosolapov A.F., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Production and Properties of High Purity $\text{TeO}_2\text{--ZnO--Na}_2\text{O--Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ Glasses // Opt. Mater. 2011. V. 33. P. 1858–1861.