

На правах рукописи



**Бутенков Дмитрий Андреевич**

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОХЛОРИДНЫХ  
СВИНЦОВЫХ СТЁКОЛ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2026 год**

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель:

**Петрова Ольга Борисовна,**

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии кристаллов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

**Жукова Лия Васильевна,**

доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры физической и коллоидной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

**Шукшин Владислав Евгеньевич,**

кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией отдела лазерных материалов и фотоники Научного центра лазерных материалов и технологий ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Кубанский государственный университет**»

Защита состоится «26» июня 2026 года в \_\_\_ часов \_\_\_ минут на заседании диссертационного совета 99.2.159.02 на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и Южно-Российского государственного политехнического университета имени М.И. Платова по адресу: 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, конференц-зал (ауд. 344).

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на сайте <https://diss.muotr.ru/author/1165/> и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» мая 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 99.2.159.02  
доктор технических наук, профессор



Е.Н. Потапова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Развитие науки и техники обуславливает необходимость разработки новых материалов для фотоники. Значительное внимание уделяется материалам для инфракрасного диапазона спектра. К этому диапазону принято относить длины волн электромагнитного излучения от 0,80 до 40 мкм. Фокус исследований на инфракрасном диапазоне связан с важными практическими применениями. К ним в первую очередь стоит отнести возможность беспроводной передачи данных через окна прозрачности атмосферы (в районе 3-4, 4,5-5, 8-10 и 20 мкм). Вне окон прозрачности находятся полосы поглощения различных молекул, в том числе промышленных газов (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, HCN, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>). Это обуславливает второе важное применение – бесконтактное детектирование газов и мониторинг окружающей среды спектроскопическими методами. Селективные полосы поглощения промышленных газов являются своеобразными отпечатками пальцев. Такими отпечатками обладают и органические молекулы, в том числе взрывчатых и токсичных веществ.

Ещё одно важное применение излучения инфракрасного диапазона – медицина и безопасные для глаз лазеры. Как известно, излучение от различных источников по-разному проникает в ткани организма. Это свойство позволяет создать малоинвазивные медицинские лазеры для тонкого воздействия, которые очень востребованы в офтальмологии, онкологии и хирургии.

Отдельно следует отметить перспективность инфракрасного диапазона для создания систем безопасности и вооружения. Это системы ночного видения, головки наведения управляемых боеприпасов, системы закрытой связи.

Несмотря на очевидные преимущества, развитие приборов инфракрасного диапазона ограничено номенклатурой материалов. Она весьма ограничена и представляет собой несколько десятков используемых кристаллов, стёкол и плёнок. Главным требованием к материалам инфракрасной техники является способность пропускать длинноволновое излучение. Таким свойством обладают соединения с преимущественно бескислородным характером химических связей (галогениды, халькогениды, элементарные полупроводники). Отсутствие кислорода в составе обуславливает низкую технологичность и стабильность материалов, как химическую, так и термическую. По сравнению с оксидными соединениями такие материалы имеют существенно сниженные механические характеристики. Названные недостатки не позволяют приступить к масштабному выпуску устройств, работающих в длинноволновом диапазоне и раскрыть потенциал инфракрасных технологий.

По этим причинам поиск новых люминесцентных, лазерных и оптических материалов с улучшенной стабильностью для инфракрасного диапазона спектра

является актуальной задачей. Одним из вариантов решения задачи представляется модифицирование химического состава известных материалов с целью улучшения функциональных свойств. Например, введение галогенидов тяжёлых металлов в оксидные стёкла с целью снизить энергию фононов матрицы и расширить диапазон пропускания. Наиболее часто при работе в данном направлении в качестве модификаторов выбирают фториды, в частности фторид свинца. При этом в открытых источниках данных по введению в состав оксидных стёкол хлоридов, бромидов и йодидов на порядки меньше. Установлено, что стёкла, содержащие  $PbCl_2$ , синтезировали и исследовали как твердотельные электролиты и люминофоры видимого диапазона, однако данные о стеклообразовании, структуре сетки и физико-химических свойствах названных материалов носят обрывочный характер.

Актуальность исследований подтверждается тем, что работы были поддержаны грантом Фонда содействия инновациям в рамках программы УМНИК (договор № 18370ГУ/2023 от 09.08.2023) и грантом Фонда поддержки молодых учёных имени Геннадия Комиссарова (конкурс «Молодые учёные 3.0», договор № 3-НМ-2), а также именной стипендией им. К.А. Валиева (2024-2025, приказ Минобрнауки России от 30.08.2024 года № 574).

**Целью работы** является получение фундаментальных данных о стеклообразовании и свойствах оксохлоридных свинцовых стёкол.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Подобрать условия синтеза и определить области стеклообразования для оксохлоридных свинцовых стёкол в системах  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)B_2O_3$ ,  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)SiO_2$ ,  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO_2$ ,  $xPbCl_2-(100-x)TeO_2$ .

2. Исследовать структуру синтезированных стёкол и влияние химического состава на структуру. Исследовать термические, механические, физические и оптические свойства стёкол. Установить закономерности «состав-структура-свойства» стёкол.

3. Синтезировать легированные РЗ-ионами ( $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ) стёкла и исследовать их спектрально-люминесцентные свойства.

**Научная новизна работы:**

Получены новые составы стёкол с высоким содержанием  $PbCl_2$  в системах:  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)B_2O_3$  (до 40 мол.%),  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)SiO_2$  (до 20 мол.%),  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO_2$  (до 50 мол.%),  $xPbCl_2-(100-x)TeO_2$  (до 50 мол.%).

Исследованы физико-химические термические, механические, физические и оптические свойства стёкол и установлены закономерности «состав-структура-свойства» для ряда оксохлоридных свинцовых стёкол.

Впервые методами колебательной спектроскопии исследовано влияние  $\text{PbCl}_2$  на структуру сетки оксохлоридных свинцовых стёкол. Установлено деполимеризующее действие хлорида свинца. Встраивание хлорида свинца идёт в первую очередь по механизму разрушения пирамид  $\text{PbO}_4$  и мостиковых связей  $\text{Pb-O-Э}$ , также  $\text{Э-O-Э}$  ( $\text{Э} = \text{V, Si, Ge, Te}$ ). Важным следствием введения  $\text{PbCl}_2$  является уменьшение энергии фононов стёкол.

Впервые для оксохлоридных свинцовых стёкол изучены спектры и кинетики затухания люминесценции РЗ-ионов ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) в области 0,8–3,0 мкм.

Получены данные по диапазонам прозрачности стёкол. Установлено, что добавление  $\text{PbCl}_2$  увеличивает диапазон пропускания как в УФ-диапазоне, так и ИК-диапазоне спектра. Для лучшего состава  $50\text{PbCl}_2\text{--}50\text{TeO}_2$  диапазон пропускания составляет 0,35–6,5 мкм.

Впервые для оксохлоридных свинцовых стёкол изучены спектры и кинетики затухания люминесценции РЗ-ионов ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) в области 0,8–3,0 мкм.

#### **Теоретическая значимость и практическая ценность работы:**

Получены новые стёкла с большим содержанием  $\text{PbCl}_2$ , прозрачные от видимого до среднего ИК-диапазона, с высоким показателем преломления, которые могут быть использованы в приборах пассивной оптики.

Получены данные справочного характера по параметрам стеклообразования, структуре стеклообразной сетки, термическим, механическим и оптическим свойствам, химической стойкости стёкол в системах  $x\text{PbCl}_2\text{--}(50\text{--}0,5x)\text{PbO--}(50\text{--}0,5x)\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{PbCl}_2\text{--}(50\text{--}0,5x)\text{PbO--}(50\text{--}0,5x)\text{SiO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2\text{--}(50\text{--}0,5x)\text{PbO--}(50\text{--}0,5x)\text{GeO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2\text{--}(100\text{--}x)\text{TeO}_2$ .

Получена люминесценция ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  в области 0,8–3,0 мкм с значениями времён жизни, превосходящими известные оксидные и оксофторидные стеклообразующие системы. Материалы перспективны для применений в устройствах активной оптики.

Предложена концепция улучшения функциональных свойств оксидных стёкол за счёт введения в качестве модификатора  $\text{PbCl}_2$ .

Получен патент на изобретение РФ: RU 2852943 C1 «Способ получения оптического стекла и оптическое стекло с расширенным диапазоном пропускания, полученное данным способом», дата публикации 16.12.2025.

#### **Объекты и методики исследований**

Объектами исследования были стёкла систем  $x\text{PbCl}_2\text{--}(50\text{--}0,5x)\text{PbO--}(50\text{--}0,5x)\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{PbCl}_2\text{--}(50\text{--}0,5x)\text{PbO--}(50\text{--}0,5x)\text{SiO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2\text{--}(50\text{--}0,5x)\text{PbO--}(50\text{--}0,5x)\text{GeO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2\text{--}(100\text{--}x)\text{TeO}_2$ , в том числе легированные РЗ-ионами ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ). Данные материалы были охарактеризованы с помощью современных методов спектрально-абсорбционного анализа, спектрофлуориметрии, ИК-Фурье

спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, термического анализа, рефрактометрии, рентгенофазового анализа, определена химическая стойкость материалов, в том числе и стабильность спектрально-люминесцентных характеристик в условиях Юго-восточной Азии.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Условия синтеза и области стеклообразования для оксохлоридных свинцовых стёкол в системах  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$ .
2. Структура синтезированных стёкол и влияние химического состава на структуру. Экспериментальные данные о термических, механических, физических, оптических свойствах и химической стойкости стёкол. Закономерности «состав-структура-свойства».
3. Спектрально-люминесцентные свойства легированных РЗ-ионами ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) оксохлоридных свинцовых стёкол.

#### **Достоверность результатов**

Результаты, вошедшие в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных методов анализа: спектрально-абсорбционного, спектрально-люминесцентного, ИК-спектроскопии, спектроскопии КРС, оптических и термических. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены.

#### **Личный вклад**

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 6 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении всех стадий экспериментов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по люминесцентной спектроскопии выполнены в соавторстве.

#### **Апробация результатов**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и научных школах: The 32<sup>nd</sup> International conference “Advanced laser technologies” (ALT-2025) (2025, Kazan, Russia); Международном конгрессе по химии и химической технологии «МКХТ» в 2022, 2023, 2024, 2025 гг. (Москва); 19-й и 20-й Международных научных конференциях-школах «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2022 и 2024 гг., Саранск); XIII, XIV и XV и Конференциях молодых ученых по общей и

неорганической химии (2023, 2024 и 2025 гг., Москва); XXVII, XXIX, и XXX Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (2021, 2023 и 2024 гг., Краснодар); XXIV Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (2025 г., Красновигово); XX Молодежной научной конференции ИХС РАН (2022 г., Санкт-Петербург); XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике (2023 г., Иркутск); Всероссийской конференции по люминесценции LUMOS-2024 (2024 г., Москва); VII Школе-конференции молодых учёных «Прохоровские недели» (2024 г., Москва); The 1<sup>st</sup> International Conference On Advanced And Multifunctional Materials (ICAMM'24) (2024 г., Ho Chi Minh City, Vietnam); International Conference Laser Optics (ICLO-2022, ICLO-2024) (2022 и 2024 гг., Санкт-Петербург).

### **Публикации по теме диссертации**

По материалам диссертации опубликованы 42 работы, из которых 10 работ, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, в том числе 5 статей в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также получен 1 патент на изобретение.

### **Соответствие содержания диссертации паспорту специальности**

В соответствии с паспортом специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, охватывающей технологию аморфных и кристаллических (монокристаллических, поликристаллических, нанокристаллических) материалов на основе оксидов, неметаллических углеродсодержащих материалов, в диссертационной работе рассмотрены проблемы и решены задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания оксохлоридных стеклообразных материалов, научно-технические исследования и разработки в области технологии, измерения характеристик указанных материалов. В частности, в диссертационной работе:

- разработаны новые материалы для пассивной и активной ИК-оптики (направление исследований п.1);
- исследованы физико-химические свойства и связь «состав-структура-свойства» для ряда оксохлоридных стёкол (направление исследований п.3).

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 202 страницы, включая 102 рисунка, 39 таблиц и библиографию, содержащую 299 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, изложена ее научная новизна, теоретическая значимость и практическая ценность, описаны объекты и методики исследований, указаны положения, выносимые на защиту, подтверждена достоверность результатов и дана информация о реализации результатов работы и о личном вкладе автора, об апробации результатов, о публикациях по теме диссертации, о структуре и объеме диссертации, о соответствии содержания диссертации паспорту специальности.

В **первой главе** приведен обзор литературы, посвященный материалам для ИК-диапазона спектра, галогенидам свинца и оксогалогенидным свинцовым стёклам.

Материалы для среднего и дальнего ИК-диапазона представляют собой в основном кристаллические бескислородные соединения. Среди основных недостатков выделяются: гигроскопичность, посредственные механические характеристики, токсичность соединений, сложности синтеза и необходимость сложного оборудования для их производства. Наиболее распространённым классом соединений для ИК применений являются кристаллические фториды щелочных и щелочноземельных металлов. Соединения других галогенидов используются значительно меньше. Замена элемента в ряду  $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$  позволяет существенно снижать энергию фононов и увеличивать диапазон пропускания материала.

Соединения свинца являются перспективными для ИК-применений, т.к. они значительно менее гигроскопичны по сравнению с другими галогенидами тяжёлых металлов. Все галогениды свинца являются разупорядоченными низкофононными матрицами для введения РЗИ-активаторов, для получения люминесценции и лазерной генерации в среднем ИК-диапазоне. Однако этих исследований не так много, и в ряду  $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$  уменьшается их количество. Кроме того,  $PbBr_2$  и  $PbI_2$  являются чувствительными к видимому и УФ-излучению. По совокупности свойств  $PbCl_2$  является привлекательным материалом для изучения, т.к. в нём получена люминесценция РЗИ в диапазоне 2-5 мкм с большими временами жизни, его энергия фононов меньше чем у фторида свинца ( $\nu(PbF_2) = 251 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(PbCl_2) = 180 \text{ см}^{-1}$ ), он менее гигроскопичный, чем бромид и йодид свинца. Главным недостатком кристаллического хлорида свинца является его низкая изоморфная ёмкость для РЗ-ионов.

Стёкла, содержащие в составе  $PbCl_2$ , исследовались в боратных, силикатных, германатных, и теллуридных системах. Синтез таких систем требует тщательного подбора условий и температурно-временных режимов варки стекла вследствие

летучести и склонности к пирогидролиту компонентов шихты. Оксохлоридные свинцовые стёкла в основном исследовались как твердотельные электролиты. Механические, оптические, и термические свойства исследовались в единичных работах. Данные о характеристических температурах представлены только температурами стеклования  $T_g$  и в редких случаях кристаллизации  $T_c$ . Структура сетки оксохлоридных стёкол на основе  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ , и  $TeO_2$  нуждается в уточнении. В доступной литературе нет данных о химической стойкости оксохлоридных стёкол, несмотря на предположения во многих публикациях о том, что они существенно устойчивее галогенидных систем.

С точки зрения оптических материалов исследованы только стёкла на основе  $B_2O_3$  и  $TeO_2$ . Введение  $PbCl_2$  вызывает увеличение пропускания в УФ вследствие увеличения ширины оптической запрещённой зоны  $E_g$ . Показатель преломления и его дисперсию не измеряли напрямую, в научных статьях представлены только расчёты. Длинноволновый край поглощения исследовали только для стёкол на основе  $TeO_2$ , где введение  $PbCl_2$  вызывает смещение границы пропускания вплоть до 6-7 мкм.

Оксохлоридные свинцовые стёкла могут быть перспективны в ИК-фотонике, но в основном исследовались спектрально-люминесцентные свойства легированных РЗ-ионами стёкол в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. При этом данные в литературе скудны, времена жизни возбуждённых состояний РЗ-ионов исследованы в единичных работах. Люминесценция в среднем ИК-диапазоне в свинцовых оксохлоридных стёклах не получена и не исследовалась

**Вторая глава** посвящена описанию реактивов, материалов, оборудования для синтеза стёкол, а также методов исследования, применяемых в данной работе. Дана характеристика использованных особо чистых реактивов. Методы исследования включали спектрально-абсорбционный анализ (UNICO 2800, Unico Corp.; JASCO V-770, Jasco Inc.), спектрофлуориметрию (NIR Quest QE65000, Ocean Optics; IFS 125HR, Bruker; Fluorolog-QM, Horiba Ltd.; OSA Yokogawa AQ6375 и AQ6376, Yokogawa Electric Corp.; ОРО Horizon, Continuum; МДР-3 и МДР-12, ЛОМО; детекторы ФД10-ГА, ФЭУ-62, PD-24, ООО "АИБИ"), ИК-Фурье спектроскопию (Tensor 27, Bruker), спектроскопию КРС (Vertex 70 RAM II, Bruker), сканирующую электронную микроскопию (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), термический анализ (STD Q-600, TA Instruments; DSC 404 F1 Pegasus, NETZSCH Group), рефрактометрию (Metricon 2010, Metricon), рентгенофазовый анализ (Equinox 2000, Thermo Fisher Scientific).

**Третья глава** состоит из 10 разделов. В разделе 3.1 описаны результаты по синтезу стёкол и областям стеклообразования в системах  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)B_2O_3$ ,  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)SiO_2$ ,  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO_2$ ,

$x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$ . Отмечено, что за границами стеклообразования отливки непрозрачные или мутные, что связано с ликвацией или кристаллизацией. Показано, что для системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$  необходимо применять оптимизированную двухстадийную методику синтеза, которая позволяет избежать улетучивания хлорида свинца и непроплавов шихты. Таким образом, прозрачные оптически качественные стёкла получены в системах  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$  (до 40 мол.%),  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$  (до 20 мол.%),  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$  (до 50 мол.%),  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  (до 50 мол. %).

Реальный химический состав стёкол описан в разделе 3.2. Анализ проведен методом рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что выбранные условия синтеза позволяют получать стёкла по составу близкому к номинальному составу (по шихте).

Раздел 3.3 посвящён исследованию структуры сетки стёкол методами колебательной спектроскопии (комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК-Фурье спектроскопии). Встраивание хлорида свинца в стеклообразную сетку подтверждает факт появления в спектрах КРС уширенных колебательных мод, присущих связи Pb-Cl.  $\text{PbCl}_2$  играет роль модификатора и деполимеризатора структурной сетки стекла. Встраивание хлорида свинца идёт в первую очередь по механизму разрушения пирамид  $\text{PbO}_4$  и мостиковых связей Pb-O-Э, также Э-O-Э (Э = B, Si, Ge, Te). Важным следствием этого является уменьшение энергии фононов стёкол.

В разделе 3.4 приведены результаты анализа термических свойств оксохлоридных стёкол. Характеристические температуры стёкол во всех системах убывают по мере увеличения концентрации хлорида свинца, при этом температура стеклования  $T_g$  убывает линейно (рис. 1-2).

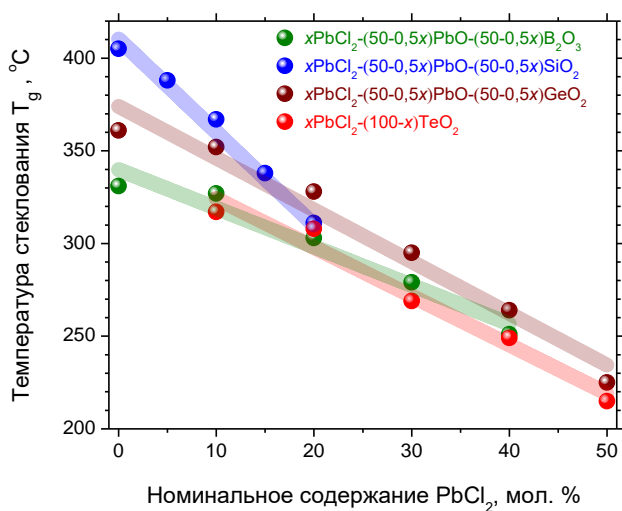


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования  $T_g$  от содержания  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол

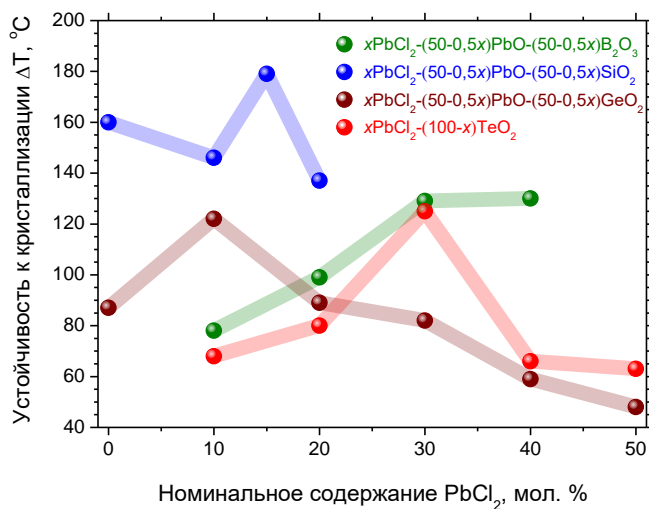


Рис. 2. Зависимость критерия устойчивости к кристаллизации  $\Delta T$  от содержания  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол

Снижение характеристических температур объясняется деполимеризующим действием хлорида свинца на структурную сетку стекла. Также меняется характер кристаллизации исследуемых стёкол. До определённого предела параметр  $\Delta T$  в оксохлоридных системах увеличивается, значит хлорид свинца играет роль не только деполимеризатора, но и стабилизатора структурной сетки.

В разделе 3.5 приведены результаты исследований плотности и молярного объёма стёкол (рис. 3). Для молярного объёма наблюдается линейный рост значений во всех рассмотренных оксохлоридных свинцовых системах, для плотности - постепенное снижение во всех системах, кроме теллуридной. Чтобы вместить большие ионы  $\text{Cl}^-$  (0,181 нм), стеклянная сеть образует открытую, менее плотную структуру. С другой стороны деполимеризация сетки стекла приводит к увеличению молярного объёма при введении  $\text{PbCl}_2$ .

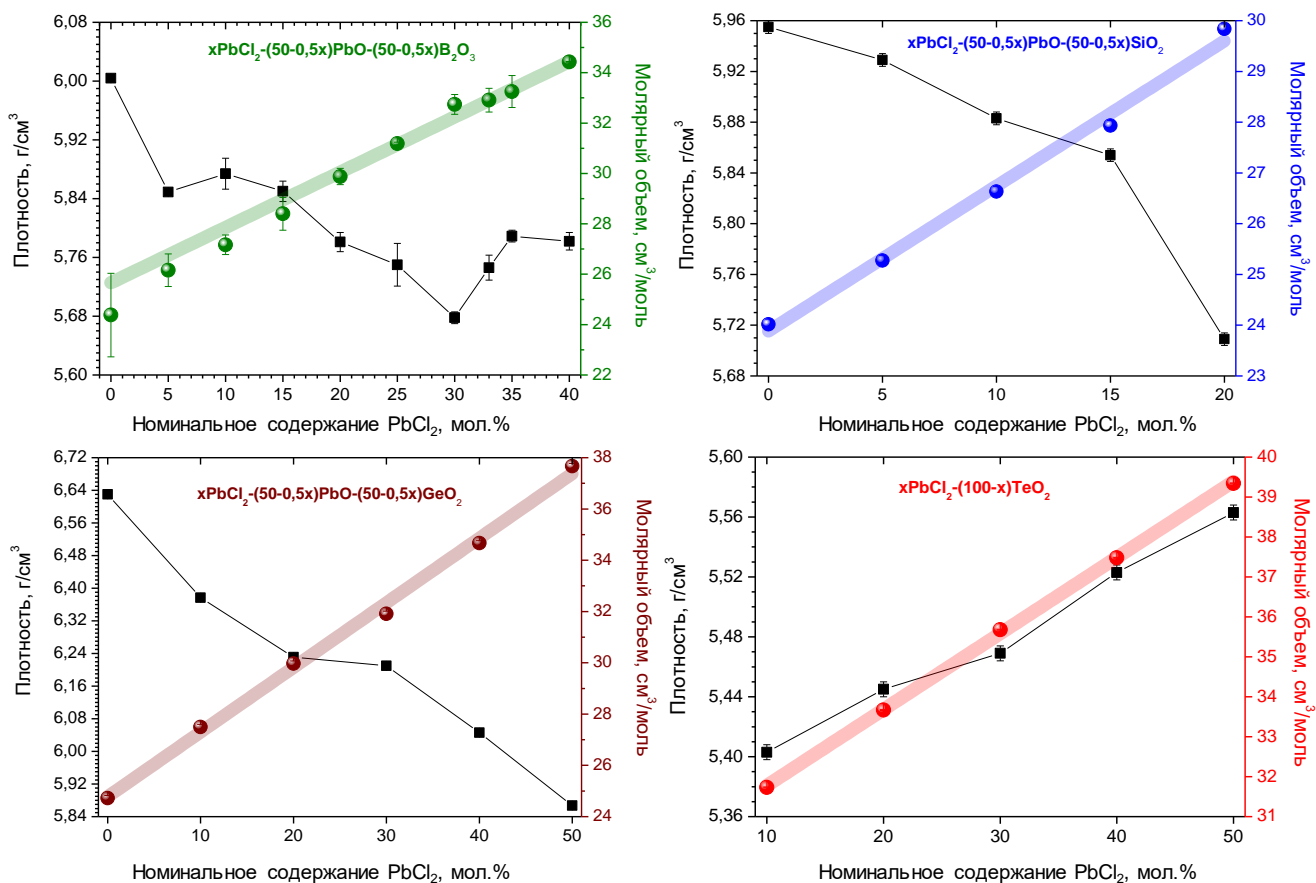


Рис. 3. Результаты измерений плотности и расчёта молярного объёма синтезированных оксохлоридных свинцовых стёкол

В разделе 3.6 приведены результаты исследований микротвёрдости стёкол (рис. 4). При введении хлорида свинца в состав стёкол микротвёрдость линейно снижается для всех рассматриваемых оксохлоридных свинцовых стеклообразующих систем, что является следствием деполимеризации структурной сетки.

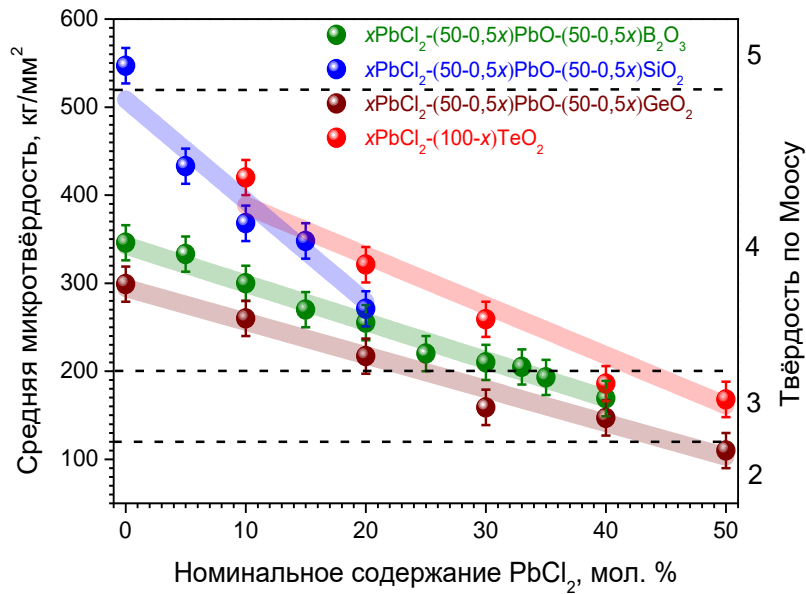


Рис. 4. Зависимости микротвёрдости синтезированных оксохлоридных стёкол как функция от содержания PbCl<sub>2</sub>

В разделе 3.7 приведены результаты исследований оптических свойств стёкол. Введение хлорида свинца вызывает линейное увеличение ширины оптической запрещённой зоны, что приводит к смещению коротковолнового края поглощения в УФ-область (рис. 5). Одновременно с этим происходит смещение длинноволнового края поглощения в ИК-область спектра, что вызвано уменьшением энергии фононов стёкол при введении PbCl<sub>2</sub> (рис. 6). В основном граница ИК пропускания определяется фононным спектром оксида-стеклообразователя:  $\nu(\text{B}_2\text{O}_3) = 1400 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{SiO}_2) = 1100 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{GeO}_2) = 900 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{TeO}_2) = 800 \text{ см}^{-1}$ .

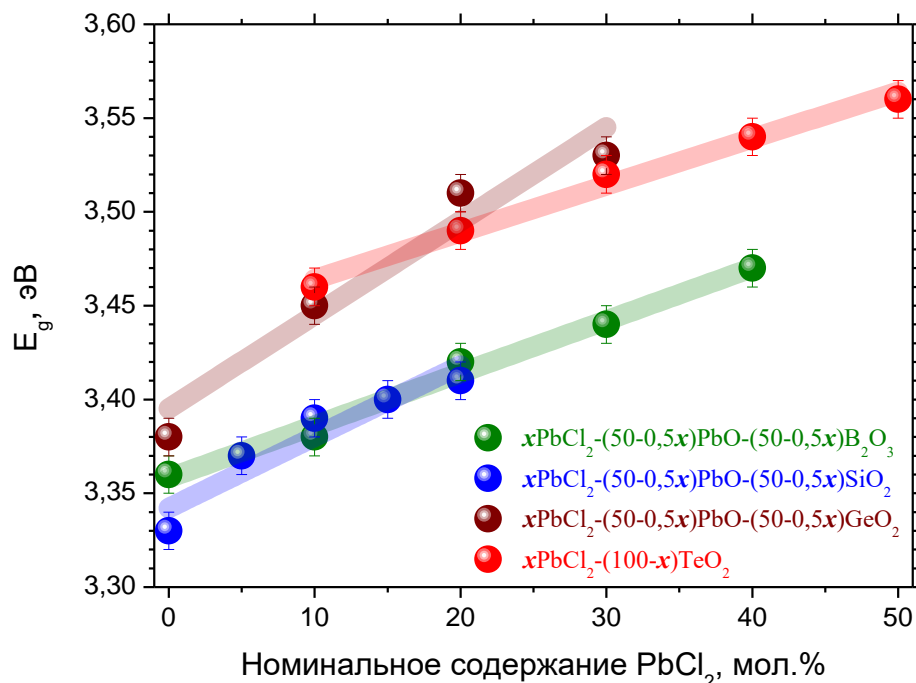


Рис. 5. Зависимость ширины оптической запрещённой зоны от содержания PbCl<sub>2</sub>

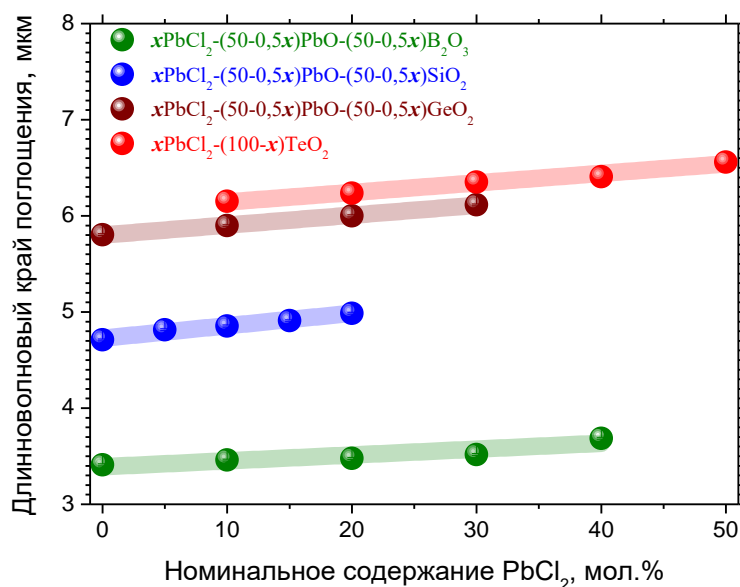


Рис. 6. Зависимость ИК края поглощения от содержания PbCl<sub>2</sub>

Для наиболее «тяжёлых» стёкол на основе GeO<sub>2</sub> и TeO<sub>2</sub> достигнута граница ИК-пропускания 6-6,5 мкм. На спектрах поглощения в ИК диапазоне присутствует полоса около 2,9-3,3 мкм, приписываемая к колебаниям ОН-групп. Введение PbCl<sub>2</sub> значительно снижает интенсивность полосы поглощения ОН-групп вследствие протекания реакций пиролиза.

В разделе 3.8 даны результаты измерений показателя преломления стёкол и дисперсии показателя преломления. Увеличение показателя преломления происходит практически линейно от содержания PbCl<sub>2</sub> во всех синтезированных оксохлоридных системах, это связано с увеличением количества высокополяризуемых ионов в составе стёкол (рис. 7).

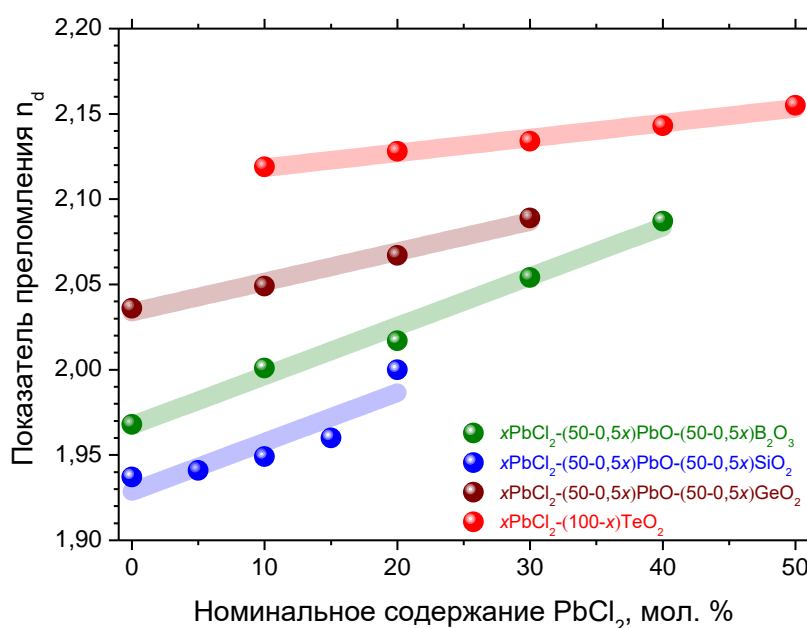


Рис. 7. Зависимость показателя преломления  $n_d$  стёкол от содержания PbCl<sub>2</sub>

Оксохлоридные свинцовые стёкла обладают нормальной дисперсией показателя преломления в спектральном диапазоне 400–2000 нм. Согласно диаграмме Аббе исследуемые стёкла относятся к сверхтяжелым флинтам ( $V_d$ : 16–20). Сочетание большого показателя преломления, низкого числа Аббе и расширенного диапазона пропускания делает оксохлоридные свинцовые стёкла перспективными оптическими материалами.

В разделе 3.9 представлены результаты исследования химической стойкости синтезированных стёкол, опираясь на ГОСТ 10134.1-3 (2017). Водостойкость оксохлоридных свинцовых стёкол для большинства составов превышает водостойкость фторидного стекла ZBLAN в разы, что важно для практического применения. Стойкость к воздействиям кислотной и щелочной сред определяется в основном оксидом-стеклообразователем.

В разделе 3.10 приведены результаты исследований и обсуждение спектрально-люминесцентных свойств синтезированных стёкол, легированных  $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ . На спектрах поглощения легированных стёкол присутствуют интенсивные уширенные полосы, соответствующие типичным электронным переходом с основного состояния на возбуждённые уровни РЗ-ионов.

Спектры люминесценции легированных оксохлоридных стёкол представлены на рис. 8. Во всех рассматриваемых системах происходит гипсохромный сдвиг сверхчувствительного перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ .

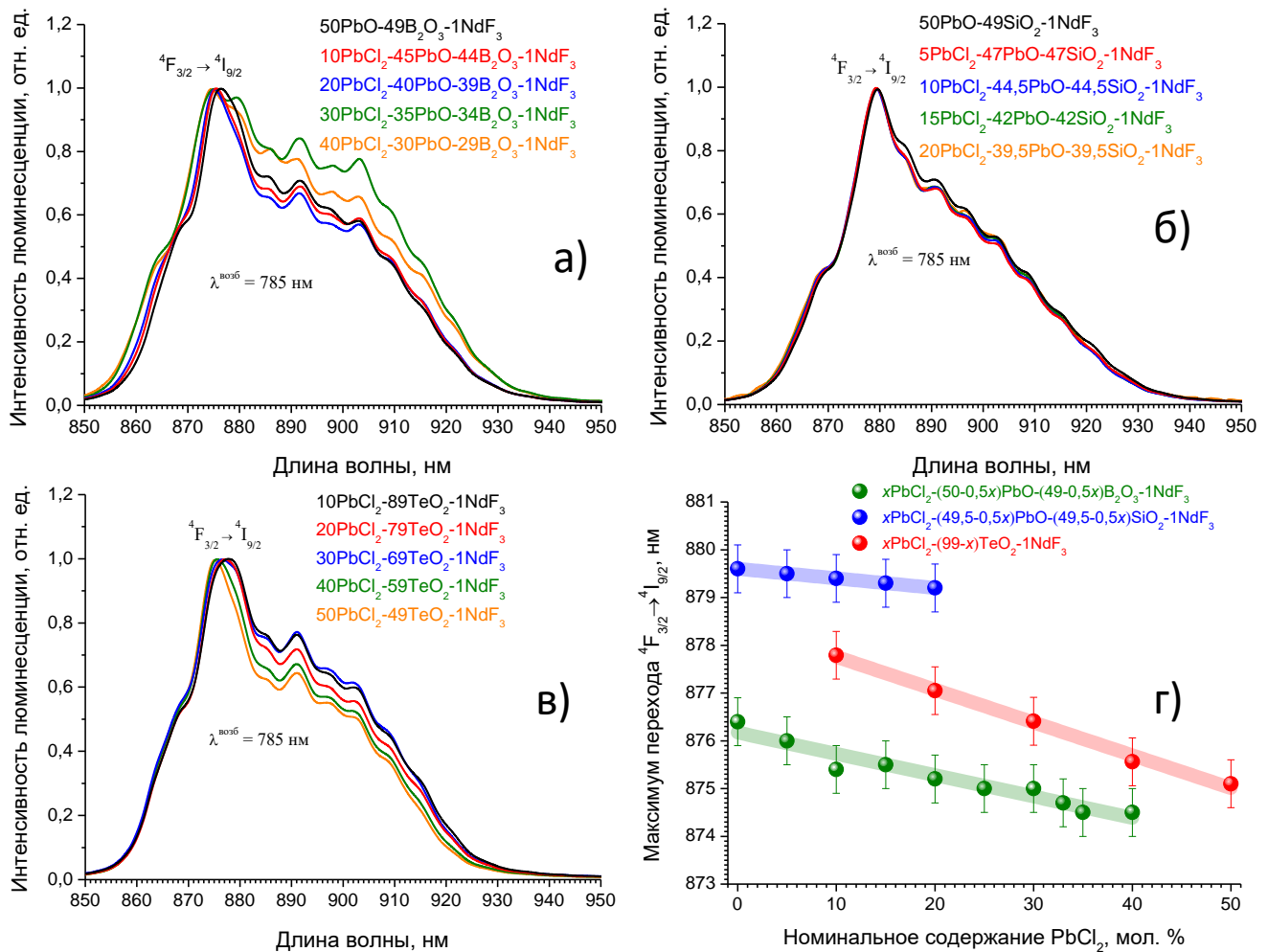


Рис. 8. Спектры люминесценции сверхчувствительного перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$  в оксохлоридных стёклах: а) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ ; б) система  $x\text{PbCl}_2-(49,5-0,5x)\text{PbO}-(49,5-0,5x)\text{SiO}_2-1\text{NdF}_3$ ; в) система  $x\text{PbCl}_2-(99-x)\text{TeO}_2-1\text{NdF}_3$ ; г) смещение максимума спектра перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  от содержания  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол

Анализ кинетик затухания люминесценции с уровня  ${}^4F_{3/2}$  показал, что, при введении  $\text{PbCl}_2$  в стёкла время жизни увеличивается. Это происходит за счёт снижения скорости многофононной безызлучательной релаксации вследствие уменьшения энергии фононов стёкол. Затухание люминесценции носит моноэкспоненциальный характер. Для установления влияния  $\text{PbCl}_2$  на спектрально-люминесцентные свойства стёкол были выполнены расчёты по теории Джадда-Офельта. Наблюдается тенденция некоторого уменьшения всех трех параметров  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$  с увеличением концентрации  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол (рис. 9 и 10).

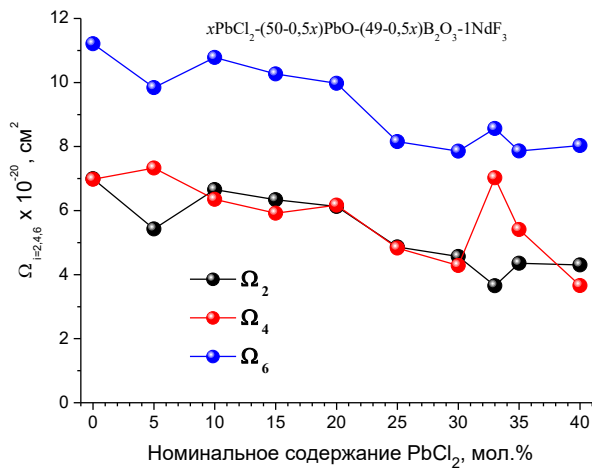


Рис. 9. Зависимость параметров Джарда-Офельта от концентрации  $\text{PbCl}_2$  в стёклах  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$

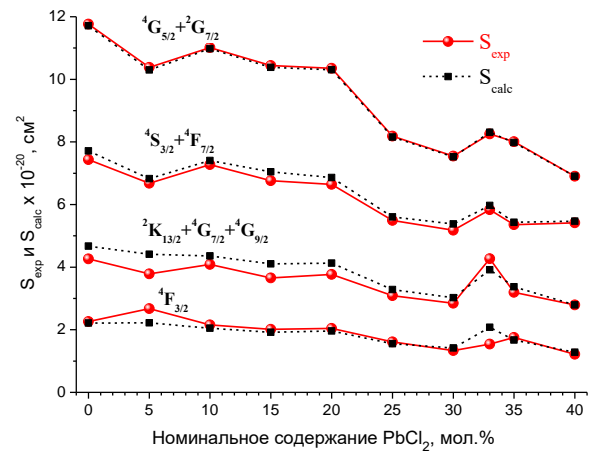


Рис. 10. Зависимость измеренной и рассчитанной силы линии  $S(JJ')$  от концентрации  $\text{PbCl}_2$  в стёклах  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$

Таким образом, можно предположить, что ковалентность связи  $\text{Nd}^{3+}$  с окружающими лигандами (параметр  $\Omega_2$ ) в боратных оксохлоридных стёклах близка к кристаллу  $\text{PbCl}_2$ , при этом «жесткость» матрицы у оксохлоридных стёкол выше, чем у кристалла  $\text{PbCl}_2$  (параметр  $\Omega_6$ ), и снижается по мере увеличения содержания хлорида свинца в составе стекла. Этот результат хорошо коррелирует с результатами исследования структуры сетки (раздел 3.3), где было показано, что рост содержания  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол приводит к разрушению мостиковых связей Э-О-Э (Э = В, Si, Ge, Te) и пирамид  $\text{PbO}_4$ . Таким образом, при введении хлорида свинца окружение иона  $\text{Nd}^{3+}$  становится более ионным и «рыхлым» вследствие деполимеризации сетки стекла.

По результатам исследования физико-химических характеристик синтезированных оксохлоридных свинцовых стёкол для легирования ионами  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  были выбраны матрицы  $30\text{PbCl}_2-35\text{PbO}-35\text{GeO}_2$  и  $50\text{PbCl}_2-50\text{TeO}_2$ . Предпочтение данным составам стёкол отданы из-за сочетания низкой энергии фононов и минимального содержания ОН-групп. Эти факторы важны для эффективной люминесценции в спектральном диапазоне 2–3 мкм. Спектры люминесценции в ИК-области спектра представлены на рис. 11 и 12 для систем  $30\text{PbCl}_2-35\text{PbO}-35\text{GeO}_2-\text{REF}_3$  и  $50\text{PbCl}_2-50\text{TeO}_2-\text{REF}_3$ , соответственно.

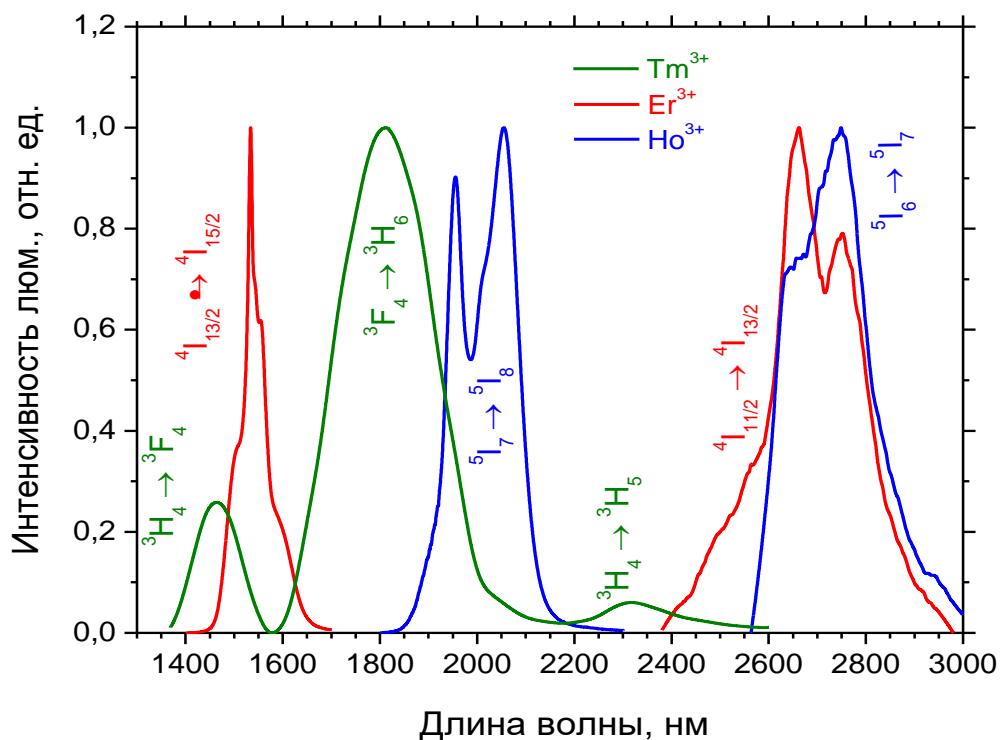


Рис. 11. Спектры ИК-люминесценции легированных  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  стёкол системы  $30\text{PbCl}_2\text{-}35\text{PbO}\text{-}35\text{GeO}_2\text{-REF}_3$

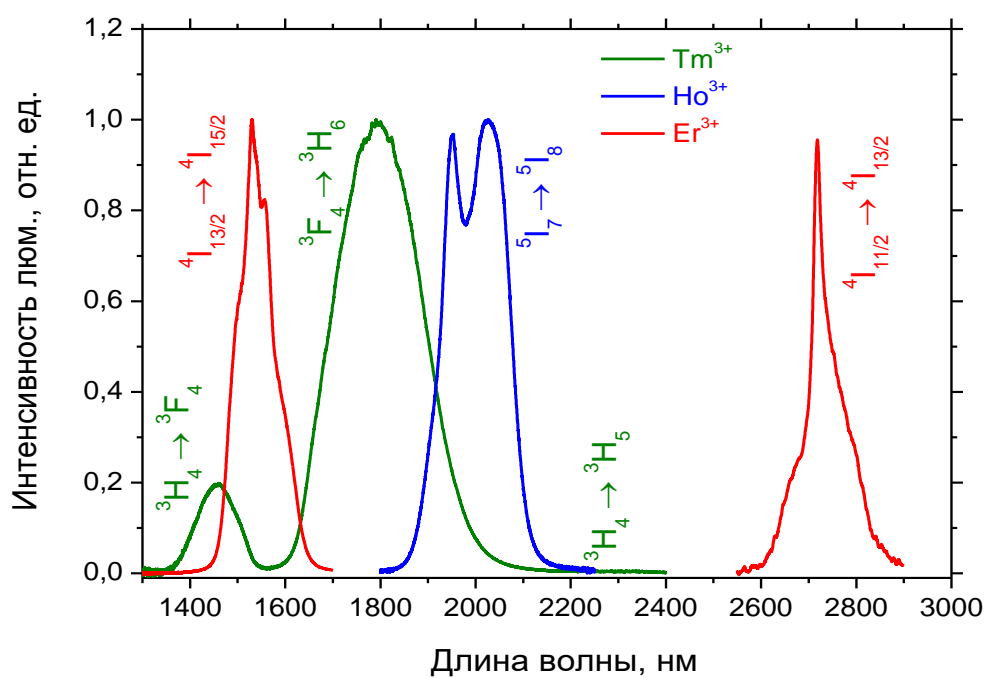


Рис. 12. Спектры ИК-люминесценции легированных  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  стёкол системы  $50\text{PbCl}_2\text{-}50\text{TeO}_2\text{-REF}_3$

Люминесценция ионов  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  в диапазоне 2–3 мкм получена впервые в данной работе для стёкол, содержащих  $\text{PbCl}_2$ . Кинетики затуханий люминесценции представлены на рис. 13.

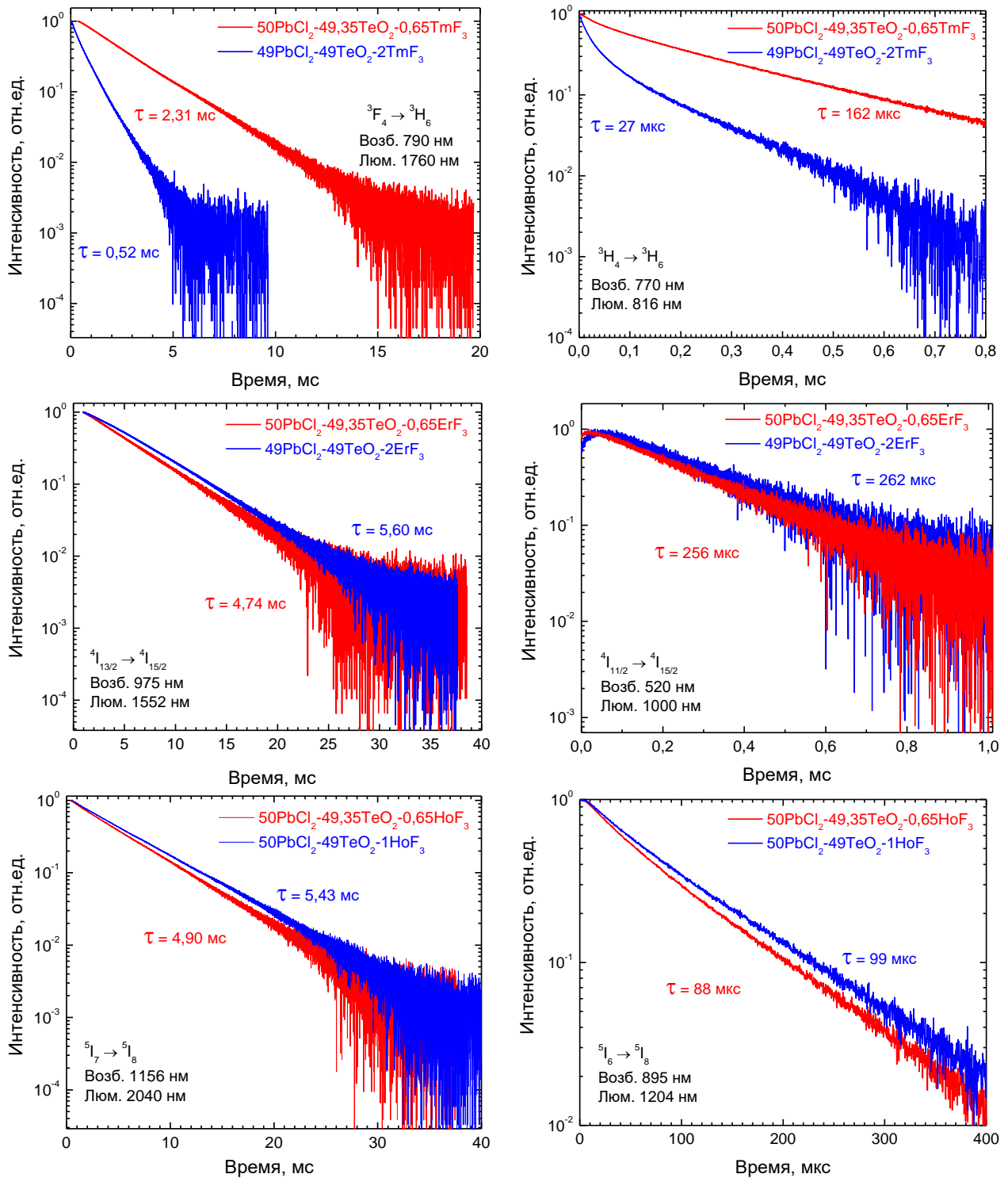


Рис. 13. Кинетики затухания люминесценции  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  в стёклах системы  $50\text{PbCl}_2-50\text{TeO}_2-\text{REF}_3$

Кинетики затуханий люминесценции носят моноэкспоненциальный характер, и лишь в случае образцов с большими концентрациями  $\text{Tm}^{3+}$  (более 0,65 мол.%  $\text{TmF}_3$ ) наблюдаются отклонения, связанные с процессами кросс-релаксации. Сравнение с похожими оксидными и оксофторидными стёклами на основе  $\text{GeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$  показывает, что времена жизни возбуждённых состояний РЗ-ионов в оксохлоридных

стёклах существенно больше. При этом люминесцентные характеристики предлагаемых оксохлоридных стёкол можно дополнительно улучшить путем осушения стеклообразующего расплава, т.к. наличие ОН-групп может тушить люминесценцию в данном диапазоне.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённого диссертационного исследования получены фундаментальные данные о стеклообразовании и свойствах оксохлоридных свинцовых стёкол. Систематически исследована структура сетки стёкол, а также их термические, механические, физические, оптические и спектрально-люминесцентные свойства. Изучена химическая стойкость стёкол, а также стабильность их люминесцентных характеристики.

### Итоги работы:

1. Предложена концепция модификация функциональных свойств оксидных свинцовых стёкол путем введения  $PbCl_2$  за счет уменьшения энергии фононов, что позволяет получать материалы с люминесценцией в диапазоне 2–3 мкм при сохранении высокой химической стойкости.

2. Синтезированы новые оксохлоридные стёкла в четырёх системах:  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)B_2O_3$  ( $x = 0\div 40$ ),  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)SiO_2$  ( $x = 0\div 20$ ),  $PbCl_2-(50-x)PbO-(50-x)GeO_2$  ( $x = 0\div 50$ ),  $xPbCl_2-(100-x)TeO_2$  ( $x = 0\div 50$ ). Для всех систем экспериментально подобраны условия синтеза, приводящие к наименьшему отклонению реального химического состава от номинального, уточнены пределы области стеклообразования по  $PbCl_2$ .

3. По данным колебательной спектроскопии во всех рассмотренных оксохлоридных свинцовых системах  $PbCl_2$  играет роль модификатора и деполимеризатора структурной сетки. Встраивание хлорида свинца идёт в первую очередь по механизму разрушения пирамид  $PbO_4$  и мостиковых связей Pb-O-Э, а также Э-O-Э (Э = B, Si, Ge, Te). Важным следствием введения  $PbCl_2$  является уменьшение энергии фононов стёкол.

4. Выявлены зависимости «состав-структура-свойство» для оксохлоридных свинцовых стёкол. Введение  $PbCl_2$  приводит к линейному снижению значений температур стеклования и значений микротвёрдости, что вызвано разрушением мостиковых связей. Одновременно линейно увеличиваются молярный объём, ширина оптической запрещённой зоны, показатель преломления и граница ИК-пропускания стёкол. Водостойкость оксохлоридных свинцовых стёкол для большинства составов превышает водостойкость фторидного стекла ZBLAN в разы.

5. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства стёкол систем  $PbCl_2$ -PbO-

$B_2O_3$ ,  $PbCl_2-PbO-SiO_2$ ,  $PbCl_2-TeO_2$  легированных ионами  $Nd^{3+}$ . Согласно расчётам по теории Джадда-Офельта, происходит уменьшение параметров  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$  с увеличением концентрации  $PbCl_2$  в составе стёкол. Это указывает на изменение локального окружения ионов  $Nd^{3+}$  с оксидного на более ионное (хлоридное). Изменение локального окружения приводит к уменьшению интенсивностей полос поглощения, а также к гипсохромному сдвигу спектров люминесценции и увеличению времени жизни уровня  $^4F_{3/2}$  иона  $Nd^{3+}$ . По совокупности физико-химических свойств для легирования редкоземельными ионами  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  (0,15 - 2 мол. %) были выбраны оптимальные составы стёкол –  $30PbCl_2-35PbO-35GeO_2$  и  $50PbCl_2-50TeO_2$ . Впервые для стёкол, содержащих  $PbCl_2$ , получена интенсивная инфракрасная люминесценция, в том числе в диапазоне 2-3 мкм. По сравнению с оксидными и оксофторидными стёклами на основе  $TeO_2$  и  $GeO_2$ , синтезированные образцы демонстрируют более длительное время жизни люминесценции, что делает оксохлоридные стёкла перспективными материалами для применения в лазерах ближнего и среднего ИК-диапазона.

**Перспективы дальнейшего исследования.** Полученные данные открывают перспективы создания компактных лазерных элементов, излучающих в диапазоне 2-3 мкм, а также высокопреломляющих оптических элементов с диапазоном прозрачности до 6 мкм.

### **Список публикаций по теме диссертации**

***Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и в рецензируемых научных изданиях, включённых в международные базы цитирования Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts***

1. **D. Butenkov**, A. Vasilenkova, A. Bakaeva, K. Runina, P. Strekalov, K. Veselský, P. Loiko, A. Braud, M. Brekhovskikh, O. Petrova. Synthesis and optical spectroscopy of oxychloride lead tellurite glasses doped with  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  and  $Ho^{3+}$  ions // Journal of Non-Crystalline Solids –2025–V. 670–P. 123830. (*WoS, Scopus*).

2. **Бутенков Д.А.**, Бердиева Д.Э., Бакаева А.В., Рунина К.И., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., До Д.Ч., Та Т.Ч. Исследование химической стойкости оксохлоридных свинцово-боратных стёкол, активированных неодимом, и стабильности их люминесцентных свойств в климатических условиях Юго-восточной Азии // Стекло и керамика. – 2024. – Т. 97. – №2. – С. 3–10. [**D.A. Butenkov**, D.E. Berdieva, A.V. Bakaeva, K.I. Runina, R.I. Avetisov, O.B. Petrova, D. T. Do, T.T. Ta Investigation of Chemical Resistance of Oxychloride Lead Borate Glasses Doped with Neodymium and the Stability of Their Luminescent Properties in the Climatic Conditions of South-East Asia // Glass and Ceramics. – 2024. – Vol. 81. – № 1-2. – P. 49-53. (*WoS, Scopus, BAK*)

3. **D. Butenkov**, A. Bakaeva, K. Runina, Krol I., Uslamina M., Pynenkov A., Petrova O., Avetissov I. New Glasses in the  $PbCl_2-PbO-B_2O_3$  System: Structure and Optical Properties // Ceramics. – 2023. – Vol. 6. – № 3. – P. 1348-1364. (*WoS, Scopus*)

4. **Бутенков Д.А.**, Слостухина АМ., Рунина К.И., Гришечкин М.Б., Петрова О.Б.,

Левонovich Б.Н. Синтез и люминесцентные свойства оксохлоридных свинцовосиликатных стёкол, активированных неодимом // Российский химический журнал. – 2022. – Т. 66. – №3. – С. 6–12. [**D.A. Butenkov**, A.M. Slastuhina, K.I. Runina, M.B. Grischechkin, O.B. Petrova, B.N. Levonovich Synthesis and Luminescence Properties of Neodymium-Doped Oxochloride Lead Silicate Glasses // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – Vol. 93. – № 3. – P. 680-685. (*WoS, Scopus, BAK*)

5. **Бутенков Д.А.**, Рунина К.И., Петрова О.Б. Синтез и свойства хлорфторсиликатных свинцовых стёкол, активированных неодимом // Стекло и керамика. – 2021. – Т. 94. – №4. – С. 3–8. [**D.A. Butenkov**, K.I. Runina, O.B. Petrova Synthesis and Properties of Nd-Doped Chlorofluorosilicate Lead Glasses // Glass and Ceramics. – 2021. – Vol. 78. – № 3-4. – P. 135-139. (*WoS, Scopus, BAK*)

6. Vasilenkova A.M., **Butenkov D.A.**, Runina K.I., Pynenkov A.A., Uslamina M.A., Grischechkin M.B., Petrova O.B. New materials for optical fibres based on oxochloride lead-tellurite glasses // IEEE Proceedings of International Conference Laser Optics (ICLO-2024) – 2024 – P. 379. (*Scopus*)

7. Bakaeva A.V., **Butenkov D.A.**, Runina K.I., Popov A.V., Petrova O.B. Luminescent characteristics of neodymium-doped oxochloride lead-borate glasses // IEEE Proceedings of International Conference Laser Optics (ICLO-2024) – 2024 – P. 422. (*Scopus*)

8. Slastuhina A.M., Bogoyavlenova E.A., **Butenkov D.A.**, Runina K.I., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Petrova O.B. Novel oxochloride lead silicate glass doped with neodymium ions for NIR applications // IEEE Proceedings of International Conference Laser Optics (ICLO-2024) – 2024 – P. 425. (*Scopus*).

9. **Butenkov D.A.**, Vasilenkova A. M., Veselský K., Loiko P., Braud A., Camy P., Petrova O.B. Spectroscopy of thulium ions in novel oxychloride lead-tellurite glasses // IEEE Proceedings of International Conference Laser Optics (ICLO-2024) – 2024 – P. 384. (*Scopus*)

10. **Butenkov D.A.**, Runina K.I., Slastuhina A.M., Petrova O.B. Synthesis, crystallization and luminescent properties of lead chlorosilicate glasses and glass-ceramics Nd-doped // IEEE Proceedings of International Conference Laser Optics (ICLO-2022) – 2022 – P. 358. (*Scopus*)

#### *Избранные публикации в сборниках материалов конференций*

11. **Бутенков Д.А.**, Терехова А.Б., Бреховских М.Н., Петрова О.Б. Закономерности «состав-структура свойство» в оксохлоридных свинцово-германатных стёклах // Сборник XXIV Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии». Красновидово, 14-16 ноября 2025 г. – 2025. – С. 42. (*РИНЦ*)

12. Терехова А.Б., **Бутенков Д.А.**, Рунина К.И., Петрова О.Б. Исследование структуры стёкол системы  $PbCl_2-PbO-GeO_2$  методами колебательной спектроскопии // Успехи в химии и химической технологии. – 2025. – Т. 39. – № 11 (292). – С. 89-92. (*РИНЦ*)

13. Terekhova A., **Butenkov D.**, Sektarov E., Petrova O. Luminescence properties of rare-earth ( $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ) doped novel lead germanate oxychloride glasses // Abstracts of the international conference “Advanced laser technologies” (ALT 2025). – 2025. – P. 155 (*РИНЦ*)

14. **Butenkov D.**, Vasilenkova A., Bakaeva A., Runina K., Strekalov P., Veselský K.,

Loiko P., Braud A., Brekhovskikh M., Petrova O. Optical spectroscopy of oxychloride lead tellurite glasses doped with  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  and  $Ho^{3+}$  ions // Abstracts of the international conference “Advanced laser technologies” (ALT 2025). – 2025. – P. 137 (РИИЦ)

15. Терехова А.Б., **Бутенков Д.А.**, Рунина К.И., Петрова О.Б. Физико-химические свойства оксохлоридных свинцово-германатных стёкол // XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – 2025. – С. 100 (РИИЦ)

16. Рунина К.И., **Бутенков Д.А.**, Сластухина А.М., Рунина К.И., Усламина М.А., Пыненков А.А., Бреховских М.Н., Петрова О.Б. Синтез, структура и оптические свойства стёкол системы  $PbCl_2-PbO-SiO_2$  // XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – 2025. – С. 12 (РИИЦ).

17. **Butenkov D.A.**, Vasilenkova A.M., Runina K.I., Bakaeva A.V., Pynenkov A.A., Uslamina M.A., Grishechkin M.B., Simonenko N.P., Petrova O.B., Avetisov R.I., Tran C.K. Synthesis, structure and optical properties of glasses in the  $PbCl_2-TeO_2$  system // The 1st International Conference On Advanced And Multifunctional Materials (ICAMM'24). Abstracts & Program, Ho Chi Minh City, Vietnam, November 12 – 14. – 2024. – P. 130 (РИИЦ)

18. **Бутенков Д.А.**, Василенкова А.М., Бакаева А.В., Рунина К.И., Veselský K., Loiko P., Braud A., Samy P. Спектроскопия ионов эрбия, тулия и гольмия в новых оксохлоридных свинцово-теллуридных стёклах // VII Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели». – 2024. – С. 88-90 (РИИЦ)

19. **Бутенков Д.**, Василенкова А., Бакаева А., Рунина К., Veselsky K., Loiko P., Braud A., Samy P., Петрова О. Оксохлоридные свинцово-теллуридные стёкла легированные  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  для применений в ИК фотонике // Программа и материалы 20-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» – 2024. – С. 111 (РИИЦ)

20. Бакаева А.В., **Бутенков Д.А.**, Рунина К.И., Судьин А.В., Царев В.С., Ушаков С.Н., Усламина М.А., Пыненков А.А., Петрова О.Б., Аветисов И.Х. Синтез и свойства стёкол в системе  $PbCl_2-PbO-B_2O_3$ , легированных  $Nd^{3+}$  // Программа и материалы 20-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» – 2024. – С. 112 (РИИЦ)

21. **Бутенков Д.А.**, Василенкова А.М., Рунина К.И., Пыненков А.А., Усламина М.А., Гришечкин М.Б., Петрова О.Б., Симоненко Н.П. Стёкла в системе  $PbCl_2-TeO_2$ : структура и физико-химические свойства // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – 2024. – С.8 (РИИЦ)

22. Бакаева А.В., **Бутенков Д.А.**, Рунина К.И., Усламина М.А., Петрова О.Б. Структура и оптические свойства оксохлоридных свинцово-боратных стёкол // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – 2024. – С. 7 (РИИЦ)

23. **Бутенков Д.**, Василенкова А., Бакаева А., Рунина К., Veselský K., Loiko P., Braud A., Samy P., Петрова О. Спектроскопия ионов эрбия в новых оксохлоридных свинцово-теллуридных стёклах // Сборник тезисов Всероссийской конференции по люминесценции LUMOS-2024. – 2024. – С. 135 (РИИЦ)

24. Василенкова А.М., **Бутенков Д.А.**, Петрова О.Б. Исследование структуры оксохлоридных свинцово-теллуритных стёкол методом комбинационного рассеяния света // Успехи в химии и химической технологии. – 2024 – Т. 38 – № 7 (286). – С. 98-100 (РИНЦ)

25. Сластухина А.М., Богоявленова Е.А., **Бутенков Д.А.**, Рунина К.И., Петрова О.Б. Спектрально-люминесцентные свойства неодима в оксохлоридных свинцово-силикатных стёклах // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIX Международной научной конференции. – 2023. – С. 24-29 (РИНЦ)

26. **Бутенков Д.А.**, Бакаева А.В., Рунина К.И., Попов А.В., Петрова О.Б. Влияние концентрации хлорида свинца на спектрально-люминесцентные свойства оксохлоридных свинцово-боратных стёкол, активированных неодимом // Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. – 2023. – С. 48 (РИНЦ)

27. **Бутенков Д.А.**, Василенкова А.М., Рунина К.И., Петрова О.Б. Спектрально-люминесцентные свойства оксохлоридных свинцово-теллуритных стёкол, легированных неодимом // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – Т.1. – 2023. – С. 85 (РИНЦ)

28. Василенкова А.М., Бердиева Д.Э., **Бутенков Д.А.**, Петрова О.Б. Исследование химической стойкости новых оксохлоридных свинцово-теллуритных стёкол для фотоники // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 13 (275). – С. 98-100 (РИНЦ)

29. Сластухина А.М., **Бутенков Д.А.**, Рунина К.И., Петрова О.Б. Оксохлоридные свинцовые стекла и стеклокристаллические материалы, легированные неодимом // Материалы XXVIII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». – 2022. – С. 16-19 (РИНЦ)

30. **Бутенков Д.А.**, Сластухина А.М., Рунина К.И., Петрова О.Б. Исследование оксохлоридных свинцовосиликатных стёкол и стеклокристаллических материалов в качестве ИК-люминофоров // XX Молодежная научная конференция ИХС РАН, посвященная 135-летию со дня рождения академика И.В. Гребенщикова (1887-1953): Тезисы докладов конференции. – 2022. – С. 26-28 (РИНЦ)

31. **Бутенков Д.А.**, Петрова О.Б., Рунина К.И., Сластухина А.М. Новые люминесцентные и лазерные материалы на основе стёкол в системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  // Программа и материалы 19-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». – 2022. – С. 127-127 (РИНЦ)

32. Шелухина Д.Н., **Бутенков Д.А.**, Рунина К.И., Петрова О.Б. Влияние содержания хлора на поглощение в оксохлоридных свинцовых боратных стёклах // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 4 (253). – С. 91-93 (РИНЦ)

#### **Патент:**

33. **Бутенков Д.А.**, Петрова О.Б., Василенкова А.М., Бакаева А.В. Способ получения оптического стекла и оптическое стекло с расширенным диапазоном пропускания, полученное данным способом. Патент на изобретение RU 2852943 С1, дата публикации 16.12.2025.

## **Благодарности**

В первую очередь благодарность и искреннюю признательность автор выражает своему научному руководителю, профессору кафедры химии и технологии кристаллов, д.х.н. Петровой Ольге Борисовне за научные идеи, всестороннюю поддержку и проявленную заботу, без которых эта диссертационная работа никогда бы не состоялась.

Автор выражает благодарность всему коллективу кафедры химии и технологии кристаллов за возможность сделать эту работу. Персональная благодарность доценту, к.х.н. Субботину К.А., доценту, к.х.н. Степановой И.В., ст. преподавателю Ахметшину Э.А. и зав. каф., д.х.н. Аветисову И.Х. за неравнодушие, оказанное содействие и полезные советы. Автор благодарен зав. лаб. Севостьяновой Ю.П. за предоставление реактивов и расходных материалов. Отдельная благодарность сотрудникам кафедры, младшему научному сотруднику, к.х.н. Руниной К.И, ассистенту Серкиной К.С., младшему научному сотруднику Стрекалову П.В. за помощь в выполнении инструментальных анализов. Также автор благодарит своих студентов: Бакаеву А.В., Терехову А.Б., Василенкову А.М., Богоявленову Е.А., Сластухину А.М., Бердиеву Д.Э., Шелухину Д.Н. за помощь с синтезами и измерения характеристик образцов.

Отдельно хочется поблагодарить сотрудников других организаций, помогавших с исследованиями образцов. В первую очередь учёных-спектроскопистов - к.ф.-м.н., н.с. Коршунова В.М. (ФИАН), д.х.н., в.н.с. Тайдакова И.В. (ФИАН), с.н.с., к.ф.-м.н. Добрецову Е.А. (ИОФ РАН), асп., м.н.с. Сектарова Э.С. (ИС РАН), асп., м.н.с. Астраханцеву А.В. (КФУ), к.ф.-м.н., с.н.с. Ушакова С.Н. (МГУ им. Н.П. Огарева, ИОФ РАН), асп. Судьина А.В. (МГУ им. Н.П. Огарева, ИОФ РАН), Loiko P.A. (Université de Caen Normandie, Франция).

Особая благодарность сотрудникам ЦКП ИХАЦ НИЦ «Курчатовский институт» (бывш. ЦКП ИРЕА): н.с. Белусь С.К., к.х.н. Сайфутярову Р.Р., Волкову П.А. за многолетнее продуктивное сотрудничество по исследованиям методами ДСК-ТГ и КРС.

Автор благодарит к.х.н., с.н.с. Симоненко Н.П. (ИОНХ РАН) и м.н.с. Пыненкова А.А. (МГУ им. Н.П. Огарева) за ДСК-ТГ, к.х.н., с.н.с. Усламину М.А. (МГУ им. Н.П. Огарева) за измерения показателя преломления и д.х.н., г.н.с. Бреховских М.Н. (ИОНХ РАН) за помощь с работой и полезные обсуждения.