

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

**Бутенков Дмитрий Андреевич**

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОХЛО-  
РИДНЫХ СВИНЦОВЫХ СТЁКОЛ**

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель  
д.х.н., профессор Петрова Ольга Борисовна

**Москва – 2026**

Работа посвящается  
светлой памяти моего отца  
Бутенкова Андрея Борисовича

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ВВЕДЕННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
<b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>13</b>
1.1. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА СПЕКТРА .....	13
1.2. КРИСТАЛЛЫ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА.....	18
1.3. ОКСОГАЛОГЕНИДНЫЕ СВИНЦОВЫЕ СТЁКЛА .....	27
1.3.1. <i>Стекла в системе оксид свинца – галогениды свинца</i> .....	27
1.3.2. <i>Система <math>PbCl_2</math>-<math>PbO</math>-<math>B_2O_3</math></i> .....	29
1.3.3. <i>Система <math>PbCl_2</math>-<math>PbO</math>-<math>SiO_2</math></i> .....	48
1.3.4. <i>Система <math>PbCl_2</math>-<math>PbO</math>-<math>GeO_2</math></i> .....	55
1.3.5. <i>Система <math>PbCl_2</math>-<math>PbO</math>-<math>TeO_2</math></i> .....	61
1.4. ВЫВОДЫ ИЗ ОБЗОРА ЛИТЕРАТУРЫ .....	72
<b>2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЙ.....</b>	<b>74</b>
2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКТИВОВ.....	74
2.2. ОБОРУДОВАНИЕ .....	75
2.2.1. <i>Печь для варки стёкол</i> .....	75
2.2.2. <i>Печь для отжига стёкол</i> .....	75
2.2.3. <i>Вспомогательное оборудование</i> .....	76
2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	77
2.3.1. <i>Рентгенофазовый анализ (РФА)</i> .....	77
2.3.2. <i>Исследование спектров поглощения</i> .....	77
2.3.3. <i>Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)</i> .....	78
2.3.4. <i>Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье</i> .....	78
2.3.5. <i>Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК)</i> .....	79
2.3.6. <i>Сканирующая электронная микроскопия с приставкой рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-РСМА)</i> .....	80
2.3.7. <i>Измерение плотности и расчёт молярного объёма</i> .....	80
2.3.8. <i>Измерение микротвёрдости</i> .....	81
2.3.9. <i>Измерение показателя преломления</i> .....	81
2.3.10. <i>Исследование химической стойкости стёкол</i> .....	82
2.3.11. <i>Исследование спектров люминесценции Nd, Ho, Er и Tm</i> .....	85

<b>3.</b>	<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>87</b>
3.1.	СИНТЕЗ СТЕКОЛ И ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ .....	87
3.1.1.	<i>Система PbCl<sub>2</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>87</i>
3.1.2.	<i>Система PbCl<sub>2</sub>-PbO-SiO<sub>2</sub> .....</i>	<i>92</i>
3.1.3.	<i>Система PbCl<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub>.....</i>	<i>95</i>
3.1.4.	<i>Система PbCl<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub>.....</i>	<i>98</i>
3.2.	РЕАЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТЕКОЛ .....	100
3.3.	СТРУКТУРА СЕТКИ ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ.....	105
3.3.1.	<i>Система PbCl<sub>2</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>105</i>
3.3.2.	<i>Система PbCl<sub>2</sub>-PbO-SiO<sub>2</sub> .....</i>	<i>114</i>
3.3.3.	<i>Система PbCl<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub>.....</i>	<i>119</i>
3.3.4.	<i>Система PbCl<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub>.....</i>	<i>124</i>
3.4.	ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКОЛ .....	130
3.5.	ПЛОТНОСТЬ И МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ СТЕКОЛ .....	137
3.6.	МИКРОТВЕРДОСТЬ СТЕКОЛ.....	138
3.7.	ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СТЕКОЛ .....	140
3.8.	ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СТЕКОЛ.....	147
3.9.	ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СТЕКОЛ .....	151
3.9.1.	<i>Водостойкость .....</i>	<i>151</i>
3.9.2.	<i>Кислотостойкость.....</i>	<i>153</i>
3.9.3.	<i>Щелочестойкость .....</i>	<i>153</i>
3.9.4.	<i>Стабильность спектрально-люминесцентных характеристик в условиях климата Юго-восточной Азии .....</i>	<i>154</i>
3.10.	СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ РЗИ СТЕКОЛ.....	156
3.10.1.	<i>Спектрально-люминесцентные свойства стёкол, легированных Nd<sup>3+</sup> ..</i>	<i>156</i>
3.10.2.	<i>Спектрально-люминесцентные свойства стёкол, легированных ионами Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> и Ho<sup>3+</sup> .....</i>	<i>167</i>
<b>4.</b>	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>178</b>
<b>5.</b>	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>	<b>180</b>

## **СПИСОК ВВЕДЕННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ИК – инфракрасный;

УФ – ультрафиолетовый;

ВИД – видимый;

ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия;

КРС – комбинационное рассеяние света;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения;

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;

ПШПВ – полная ширина на половине высоты (спектра, пика);

ОСА – оптический спектроанализатор;

ОПГ – оптический параметрический генератор;

РЗИ – редкоземельный ион

# ВВЕДЕНИЕ

## Актуальность исследований

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 мкм, 4,5-5 мкм, 8-10 мкм и 20 мкм). Вне окон прозрачности находятся линии 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. Селективное поглощение промышленных газов является своеобразными отпечатками пальцев. Такими отпечатками обладают и органические молекулы, в том числе взрывчатых и токсичных веществ.

Другое важное применение инфракрасного диапазона – медицина и безопасные для глаз лазеры. Как известно, различные источники излучения по-разному проникают в ткани организма. Это свойство позволяет создать малоинвазивные хирургические лазеры для тонкого воздействия. Такие лазеры 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. Обозначенные 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 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. Ва-

лиева (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 цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Подобрать условия синтеза и определить 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. 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 ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) стёкла и исследовать их спектрально-люминесцентные свойства.

#### **Научная новизна работы**

Получены новые составы стёкол с высоким содержанием  $\text{PbCl}_2$  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.%).

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  $\text{Э-O-Э}$  ( $\text{Э} = \text{B, Si, Ge, Te}$ ). Важным следствием введения  $\text{PbCl}_2$  является уменьшение энергии фононов стёкол.

Впервые для оксохлоридных свинцовых стёкол изучены спектры и ки-

нетики 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  $50\text{PbCl}_2$ – $50\text{TeO}_2$  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  $x\text{PbCl}_2$ – $(50-0,5x)\text{PbO}$ – $(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{PbCl}_2$ – $(50-0,5x)\text{PbO}$ – $(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2$ – $(50-0,5x)\text{PbO}$ – $(50-0,5x)\text{GeO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2$ – $(100-x)\text{TeO}_2$ .

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 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  $x\text{PbCl}_2$ – $(50-0,5x)\text{PbO}$ – $(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{PbCl}_2$ – $(50-0,5x)\text{PbO}$ – $(50-$

$0,5x$ )SiO<sub>2</sub>,  $x$ PbCl<sub>2</sub>–(50–0,5 $x$ )PbO–(50–0,5 $x$ )GeO<sub>2</sub>,  $x$ PbCl<sub>2</sub>–(100– $x$ )TeO<sub>2</sub>, в том числе легированные РЗ-ионами (Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>). 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  $x$ PbCl<sub>2</sub>–(50–0,5 $x$ )PbO–(50–0,5 $x$ )B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $x$ PbCl<sub>2</sub>–(50–0,5 $x$ )PbO–(50–0,5 $x$ )SiO<sub>2</sub>,  $x$ PbCl<sub>2</sub>–(50–0,5 $x$ )PbO–(50–0,5 $x$ )GeO<sub>2</sub>,  $x$ PbCl<sub>2</sub>–(100– $x$ )TeO<sub>2</sub>.
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 (Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>) 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 автора.** В диссертации изложены результаты работ, вы-

полненных 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 работы.** 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 школеконференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (2025 г, Красновидово); XX Молодежной научной конференции ИХС РАН (2022 г., Санкт-Петербург); XIX Международной молодёжной конференции по люминесценции и лазерной физике (2023 г., Иркутск); Всероссийской конференции по люминесценции LUMOS-2024 (2024 г., Москва); VII Школеконференции молодых учёных «Прохоровские недели» (2024г., 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, рекомендо-

ванных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также получен 1 патент на изобретение..

### **Соответствие с 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, литературного обзора, экспериментальной части, итогов и списка литературы. Общий объем диссертации – 2021 страницы, включая 102 рисунка, 39 таблиц и библиографию, содержащую 299 наименований.

# 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Материалы для инфракрасного диапазона спектра

Инфракрасное (ИК) излучение – это диапазон длин волн электромагнитного излучения от 0,75 до 1000 мкм [1]. ИК диапазон можно разделить на три части, а именно: ближний ИК (высокочастотный ИК с высокой энергией), длины волн от 0,75 до 2,5-3 мкм; средний ИК (среднечастотный ИК со средней энергией), длины волны от 2,5-3 до 25-40 мкм; дальний ИК (низкочастотный ИК с низкой энергией), длины волн от 25-40 до 1000 мкм [1, 2, 3]. Среди научного сообщества нет единства в вопросе точного разграничения границ диапазонов.

В настоящее время наиболее хорошо освоен ближний ИК диапазон, в то время как средний и дальний ИК диапазоны менее изучены. Однако развивать данное направление очень важно, поскольку именно оно позволяет создавать системы беспроводной оптической связи [4, 5], медицинские малоинвазивные лазеры [6, 7, 8], бесконтактные газовые сенсоры [9, 10], а также развивать волоконную оптику [11].

Главной проблемой данного диапазона являются материалы [12, 13]. Свойства наиболее распространённых из них представлены в табл.1.1.

Таблица 1.1. – Материалы среднего инфракрасного диапазона и их спектральные характеристики

Материал	Максимальная энергия фононов, см <sup>-1</sup>	Диапазон пропускания, мкм	Микротвёрдость, кг/мм <sup>2</sup>	Растворимость в воде при 20°С, г/л	Примечание	Ссылка
<b>A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup></b>						
ZnS кристалл	670	0,40-14,00	160-250	0,0069	Прочный, аллерген, несовместим с кислотами, сложности легирования активаторами	[12], [14], [15]
ZnSe кристалл	490	0,50-22,00	120	0,01	Двулучепреломление, аллерген, несовместим с кислотами и основаниями, сложности легирования активаторами	[12], [16], [17]
CdSe кристалл	430	0,75-25,00	70	Нерастворим	Непрозрачен в видимой области, хрупкий, двулучепреломление, токсичен, несовместим с кислотами, сложности легирования активаторами	[12], [18], [19]
CdTe кристалл	310-340	0,85-30,00	56	Нерастворим	Хрупкий, непрозрачен в видимой области, токсичен, несовместим с кислотами, сложности легирования активаторами	[12], [20], [21]
Халькогенидное стекло сульфидное Ge <sub>x</sub> As <sub>y</sub> S <sub>100-x-y</sub>	430-500	0,50-13,00	109-300	0,0005	Хрупкое, токсичное, несовместим со спиртами и щелочными средами	[12], [22], [23], [24]
Халькогенидное стекло селенидное Ge <sub>x</sub> As <sub>y</sub> Se <sub>100-x-y</sub>	300	0,75-20,00	80-200		Хрупкое, токсичное, несовместим со спиртами и щелочными средами	[25], [26], [27], [28]

Материал	Максимальная энергия фононов, см <sup>-1</sup>	Диапазон пропускания, мкм	Микротвёрдость, кг/мм <sup>2</sup>	Растворимость в воде при 20°C, г/л	Примечание	Ссылка
<b>A<sup>III</sup>B<sup>V</sup></b>						
GaAs кристалл	295	0,90-17,00	721	Нерастворим	Токсичен, несовместим с кислотами	[12], [29], [30], [31]
InP кристалл	350	0,80-10,00	400	Нерастворим	Токсичен, несовместим с кислотами	[32], [33], [34], [35]
<b>Галогенидные системы</b>						
CaF <sub>2</sub> кристалл	322	0,12-10,00	326-158	0,015	Раскалывается по плоскости спайности, несовместим с кислыми средами	[12], [36], [37], [38]
BaF <sub>2</sub> кристалл	245	0,20-12,00	298-82	1,6	Чувствителен к механическим воздействиям и перепадам температуры, несовместим с кислыми средами	[12], [38], [39], [40], [41]
LiYF <sub>4</sub> (YLF) кристалл	450	0,18-7,00	300	-	-	[42], [43]
TlBr <sub>0,4</sub> Cl <sub>0,6</sub> (КРС-6) кристалл	151	0,50-30,00	40	3	Легко деформируется, очень токсичен, несовместим с метанолом и щелочными средами, сложности легирования активаторами	[12], [44]
TlBr <sub>0,42</sub> I <sub>0,58</sub> (КРС-5) кристалл	75	до 45,00	25	0,5	Легко деформируется, очень токсичен, несовместим с метанолом и щелочными средами, сложности легирования активаторами	[12], [45]

Материал	Максимальная энергия фононов, см <sup>-1</sup>	Диапазон пропускания, мкм	Микротвёрдость, кг/мм <sup>2</sup>	Растворимость в воде при 20°C, г/л	Примечание	Ссылка
AgCl кристалл	134	0,40-27,00	10	0.0014	Темнеет под УФ, легко разрушается более активными металлами и окислителями, сложности легирования активаторами	[12], [46], [47], [48]
AgBr кристалл	193	0,50-34,00	7	0.0001	Темнеет под УФ, легко разрушается более активными металлами и окислителями, сложности легирования активаторами	[12], [46], [47], [49]
KBr кристалл	210	0,20-30,00	7	395	Легко раскалывается, несовместим со спиртами, чувствителен к влажности	[12], [50], [51]
β-PbF <sub>2</sub> кристалл	251	0,25-14,00	266-200	0,64	Токсичен, полиморфизм	[38], [52], [53]
PbCl <sub>2</sub> кристалл	180	0,30-22,00	60-70	4,54	Чувствителен к влаге, токсичен	[54], [55], [56], [57], [58], [59]
ZBLAN стекло	500-600	0,25-8,00	225	10	Чувствителен к перепадам температур и влажности	[12], [60]
CsI кристалл	125	0,30-60,00	20	615	Легко царапается и деформируется	[12], [61], [62], [63], [64]
<b>Оксидные системы</b>						
Кварцевое стекло SiO <sub>2</sub>	1100	0,15-4,00	800	нерастворим	Инертен, чувствителен к плавиковой кислоте и сильным щелочам	[12], [65]

Материал	Максимальная энергия фононов, см <sup>-1</sup>	Диапазон пропускания, мкм	Микротвёрдость, кг/мм <sup>2</sup>	Растворимость в воде при 20°C, г/л	Примечание	Ссылка
ZnO-WoO <sub>3</sub> - La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O- TeO <sub>2</sub> стекло	800-950	0,40-6,00	400-200	-	Относительно большая энергия фононов.	[66], [67], [68], [69]
PbO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> стекло	800	0,50-7,00	550-170	-	Непрозрачно в УФ и частично в видимой области спектра, что ограничивает возможность оптической накачки.	[70], [71], [72]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кристалл	750	0,20-6,00	1370	нерастворим	Инертен, прочный, твёрдый, чувствителен к концентрированным кислотам и щелочам	[12], [73]

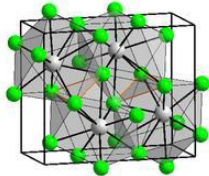
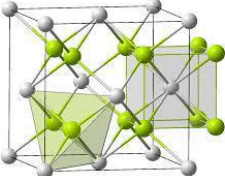
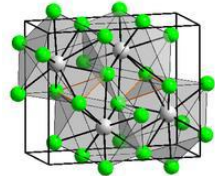
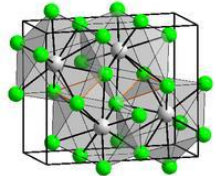
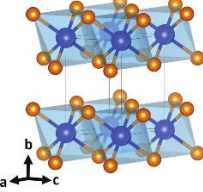
Как видно из анализа литературы, материалов под средний и дальний ИК-диапазон ограниченное количество и все они обладают определёнными недостатками. Среди основных недостатков выделяются: гигроскопичность и как следствие, неспособность работать в условиях агрессивной атмосферы, посредственные механические характеристики, токсичность соединений, сложности синтеза и необходимость сложного оборудования. В отличие от УФ и ВИД-диапазонов, в ИК-области «идеальных» материалов не существует и трудно добиться даже двух качеств из трилогии «хорошо, дешево, легко» [12].

Наиболее распространённым классом соединений для ИК применений являются кристаллические фториды щелочных и щелочно-земельных металлов. Соединения других галогенидов используются значительно меньше. Однако замена элемента в ряду F – Cl – Br – I позволяет существенно снижать энергию фононов и увеличивать диапазон пропускания материала (табл. 1.1) [74]. Однако вместе со снижением энергии фононов происходит снижение прочностных характеристик и увеличение гигроскопичности. Среди галогенидов соединения свинца выглядят привлекательно, т.к. они значительно менее растворимы в воде. Более подробно речь о них пойдёт в следующей главе диссертации.

## **1.2. Кристаллы галогенидов свинца**

К кристаллам галогенидов свинца относятся: фторид свинца ( $\text{PbF}_2$ ), хлорид свинца ( $\text{PbCl}_2$ ), бромид свинца ( $\text{PbBr}_2$ ), йодид свинца ( $\text{PbI}_2$ ). Сведения об астатиде свинца ( $\text{PbAt}_2$ ) и теннессиниде свинца ( $\text{PbTs}_2$ ) не были найдены в литературе. Основные сведения о кристаллических галогенидах свинца собраны в табл. 1.2.

Таблица 1.2. – Свойства кристаллов галогенидов свинца

Кристалл / Свойство	PbF <sub>2</sub> Фторид свинца	PbCl <sub>2</sub> Хлорид свинца	PbBr <sub>2</sub> Бромид свинца	PbI <sub>2</sub> Иодид свинца	
Кристаллографические характеристики					
Наличие полиморфных модификаций	Низкотемпературная $\alpha$ -PbF <sub>2</sub>	Высокотемпературная $\beta$ -PbF <sub>2</sub>	Нет	Нет	Нет, полиморфы 2Н, 4Н, 6Н, 8Н, 12Н, 12R
Сингония	Ромбическая	Кубическая	Ромбическая	Ромбическая	Гексагональная
Пространственная группа, симметрия	<i>Pnam</i> коттунит	<i>Fm3m</i> флюорит	<i>Pnam</i> коттунит	<i>Pnam</i> коттунит	<i>P3m1</i>
Параметры элементарной ячейки, нм	$a = 0,6454$ $b = 0,7863$ $c = 0,3899$	$a = 0,5942$	$a = 0,7623,$ $b = 0,9048,$ $c = 0,4535$	$a = 0,8051,$ $b = 0,9537,$ $c = 0,4726$	$a = b = 0,4560,$ $c = 0,6979$
Ионный радиус аниона, нм	0,133	0,133	0,181	0,196	0,220
Структура	Тип коттунита 	Тип флюорита 	Тип коттунита 	Тип коттунита 	Слоистая 
Максимальная энергия фононов, см <sup>-1</sup>	251	251	180	141	112
Диапазон пропускания, мкм	0,25-14		0,30-22	0,35-30	0,55-27+ (приборное ограничение)

Кристалл / Свойство	PbF <sub>2</sub> Фторид свинца		PbCl <sub>2</sub> Хлорид свинца	PbBr <sub>2</sub> Бромид свинца	PbI <sub>2</sub> Иодид свинца
Ширина запрещённой зоны, эВ	3,25	3,64	4,13-5,01	3,10	2,30
Показатель преломления	-	1,80	2,19	2,44	3,23
Теплофизические характеристики					
Температура плавления, °С	822		501	373	408
Температура кипения, °С	1293		953	893	872
Механические характеристики					
Плотность, г/см <sup>3</sup>	8,37	7,75	5,85	6,695	6,16
Микротвёрдость, кг/мм <sup>2</sup>	200-266		60-70	20	71
Химическая стойкость					
Растворимость в воде при 20°С, г/л	0,65		4,54	9,73	7,60

Кристалл / Свойство	$PbF_2$ Фторид свинца	$PbCl_2$ Хлорид свинца	$PbBr_2$ Бромид свинца	$PbI_2$ Иодид свинца
Получение	Дифторид свинца получают действием фтористоводородной кислоты на гидроксид (или карбонат) свинца, либо осаждением из водных растворов солей свинца фторидом аммония. Монокристаллы выращивают методом Бриджмена	Получают хлорид свинца растворением оксида в соляной кислоте. Монокристаллы выращивают методом Бриджмена	Получают бромид свинца растворением оксида свинца в бромистоводородной кислоте. Монокристаллы выращивают методом Бриджмена	Действие на нитрат свинца йодирующими агентами. Монокристаллы выращивают методом Бриджмена и методом транспортной газовой реакции.
Применение	Твердотельный проводник. Лазерная матрица. Флюс.	Лазерная матрица. Сцинтиллятор	Сцинтиллятор, лазерная матрица	Сцинтиллятор, жёлтый пигмент
Литература	[38], [52], [75], [76], [77]	[54-59], [76]	[57], [76], [78], [79], [80]	[76], [81], [82], [83], [84], [85]

В ряду от  $\text{PbF}_2$  к  $\text{PbI}_2$  с замещением  $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  происходит возрастание ионного радиуса галогена, что сильно сказывается на свойствах кристаллов. Уменьшается максимальная энергия фононов, уменьшается ширина оптической запрещённой зоны, уменьшаются температуры плавления и кипения, уменьшается микротвёрдость, уменьшается плотность. Одновременно увеличиваются прозрачность в ИК-области, показатель преломления, растворимость в воде. Причём во многих свойствах наблюдается нелинейность и аномальное поведение йодида свинца. Связано это с его отличающейся от всех остальных ромбических галогенидов свинца гексагональной кристаллической решёткой.

Полиморфные модификации имеют только два крайних члена ряда галогенидов свинца:  $\text{PbF}_2$  и  $\text{PbI}_2$ . Фторид свинца имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную  $\alpha\text{-PbF}_2$  и высокотемпературную  $\beta\text{-PbF}_2$ . Фазовый переход I рода имеет сложный механизм и происходит при температурах  $335\text{-}360^\circ\text{C}$ , по другим данным при  $447^\circ\text{C}$ . При нормальном давлении он необратим, относится к «замороженным» переходам.  $\beta\text{-PbF}_2$  существует при нормальных условиях в метастабильном состоянии неопределённо долгое время [75]. Для оптических и люминесцентных применений интерес представляет кубическая полиморфная модификация фторида свинца, благодаря отсутствию двулучепреломления и большой изоморфной ёмкости РЗИ. Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза считается паразитной и нежелательной [86].

Фторид свинца, также как и все галогениды свинца обладают собственной люминесценцией в УФ и видимой (синей) области спектра, наблюдающейся при температурах ниже  $100\text{ K}$ . Данная люминесценция испытывает сильное температурное тушение. В ряду  $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  происходит сдвиг максимумов полос люминесценции в красную область с  $282$  до  $376$  и с  $387$  до  $500\text{ nm}$  соответственно [87, 88]. Собственная люминесценция галогенидов свинца обусловлена излучательными переходами  $\text{Pb}^{2+}$  катионов [89]. Кристаллический  $\text{PbCl}_2$  обладает собственной люминесценцией в УФ области спектра [105]. Однако основной фокус в научных работах был сосредото-

чен на изучении спектрально-люминесцентных свойств ионов-активаторов. Кристаллы  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> образуют широкие ряды твёрдых растворов с фторидами лантаноидов, что обуславливает большое количество работ по исследованию данной матрицы как оптического и лазерного материала. Так, в литературе найдены работы по выращиванию монокристаллов фторида свинца, легированных Dy<sup>3+</sup> [52], Er<sup>3+</sup> [90, 91], Nd<sup>3+</sup> [90, 92], Pr<sup>3+</sup> [93, 94], Eu<sup>3+</sup> [95], Ho<sup>3+</sup> [96, 97], Tm<sup>3+</sup> [98, 99] и подробно исследованы спектрально-люминесцентные свойства (рис. 1.1).

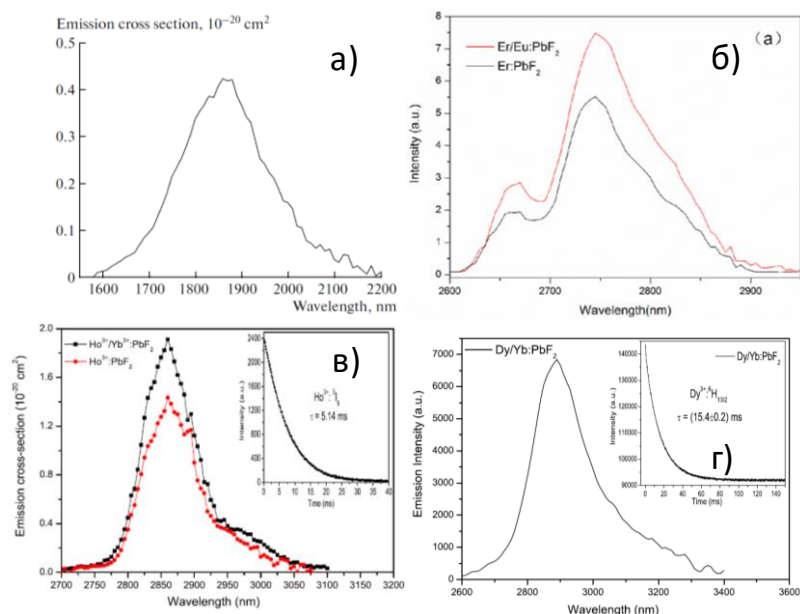


Рис. 1.1. Спектры люминесценции РЗИ в матрице кристаллического PbF<sub>2</sub>:

- а) Tm<sup>3+</sup> <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> [99], б) Er<sup>3+</sup> <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> [91],  
 в) Ho<sup>3+</sup> <sup>5</sup>I<sub>6</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> [97], г) Dy<sup>3+</sup> <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> [52]

Основные сведения о временах жизни возбуждённых состояний РЗИ даны в табл. 1.3.

Таблица 1.3. – Сравнение спектрально-люминесцентных свойств редкоземельных ионов в матрицах галогенидов свинца

Переход	Кристалл, время жизни, мс			
	PbF <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	PbBr <sub>2</sub>	PbI <sub>2</sub>
Pr <sup>3+</sup>				
<sup>3</sup> F <sub>3</sub> , <sup>3</sup> F <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> (1,60 мкм)	0,79	0,170	+	–
Nd <sup>3+</sup>				
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> (1,064 мкм)	0,43	0,14	+	+
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> (2,60 мкм)	–	1,40-10,20	–	–
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> (5,19 мкм)	–	7,00-8,70	+	+
Tb <sup>3+</sup>				

Переход	Кристалл, время жизни, мс			
	PbF <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	PbBr <sub>2</sub>	PbI <sub>2</sub>
<sup>7</sup> F <sub>5</sub> → <sup>7</sup> F <sub>6</sub> (4,70 мкм)	–	4,70	–	–
Dy <sup>3+</sup>				
<sup>6</sup> H <sub>13/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> (2,90 мкм)	15,4	–	–	–
<sup>6</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>13/2</sub> (4,40 мкм)	–	4,00	–	–
Ho <sup>3+</sup>				
<sup>5</sup> I <sub>7</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub> (2,05 мкм)	13,7	–	–	–
<sup>5</sup> I <sub>6</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub> (2,80 мкм)	5,14	–	–	–
Er <sup>3+</sup>				
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> (1,55 мкм)	12,99	–	–	–
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> (2,70 мкм)	5,98	–	–	–
Tm <sup>3+</sup>				
<sup>3</sup> F <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>6</sub> (1,80 мкм)	15,2	–	–	–
<sup>3</sup> H <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub> (2,30 мкм)	1,74	–	–	–
Литература	[52], [90], [94] [96], [97], [98], [99]	[54], [55], [100], [101]	[102], [103], [104]	[103], [104]

Примечание: «–» означает что люминесценция с этого энергетического уровня не исследовалась, «+» означает что люминесценция с этого энергетического уровня была получена, но не исследовалось время жизни.

Отдельно отмечаются успешные работы по получению лазерной генерации в ИК диапазоне спектра ионов Ho<sup>3+</sup>[92] и Tm<sup>3+</sup>[99] на кристаллах PbF<sub>2</sub>.

В исследованиях [54], [55], [101] была получена люминесценция ионов Nd<sup>3+</sup> в среднем инфракрасном диапазоне на переходах <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (на 2,60 мкм) и <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (на 5,19 мкм) в кристаллическом PbCl<sub>2</sub>, рис.1.2.

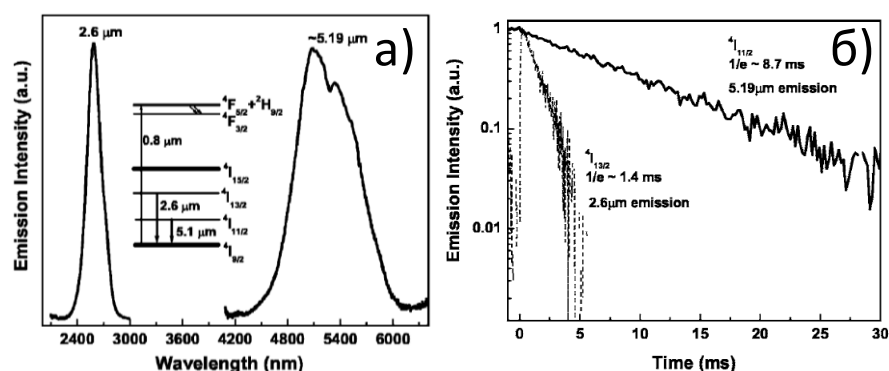


Рис. 1.2. Спектры люминесценции ионов Nd<sup>3+</sup> в PbCl<sub>2</sub>(а) и кривые затухания люминесценции (б) [54]

Кроме того, в работе [101] исследовали люминесцентные свойства ионов Dy<sup>3+</sup> в PbCl<sub>2</sub>, фокусируясь на переходе <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> (при 4,40 мкм),

ионов  $Tb^{3+}$  — на переходе  ${}^7F_5 \rightarrow {}^7F_6$  (при 4,70 мкм, рис. 1.3).

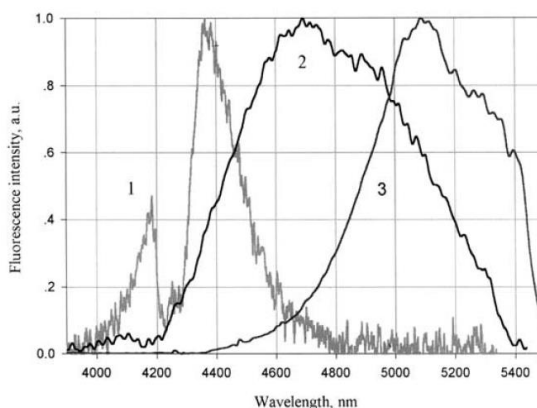


Рис. 1.3. Спектры люминесценции ионов  $Dy^{3+}$  (1),  $Tb^{3+}$  (2) и  $Nd^{3+}$  (3) в кристаллах  $PbCl_2$  [101]

В исследовании [100] изучены спектрально-люминесцентные свойства  $Pr^{3+}$  в матрице  $PbCl_2$ , для применений в безопасных для глаз лазерах ближнего инфракрасного диапазона (переходы  ${}^3F_3, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  1,60 мкм). Особенностью указанных выше излучательных переходов является то, что все они проявляют себя только в низкофононных матрицах. К сожалению, сведения о работах по легированию кристаллов  $PbCl_2$  ионами  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  не было найдено в литературе. Однако проводились исследования по легированию кристаллов  $PbCl_2$  ионами  $Eu^{2+}$  и  $Sm^{3+}$  для применений в сцинтилляторах [106]. Ещё одной интересной работой является [107], где подробно исследовались спектроскопические свойства ионов  $U^{3+}$  в матрице  $PbCl_2$ , и была получена люминесценция в ближнем ИК диапазоне (переход  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , 1,43 мкм). Можно заключить, что из-за меньшей энергии фононов в кристаллах хлорида свинца была получена люминесценция РЗИ в более длинноволновых спектральных областях, чем во фториде свинца.

Кристаллы бромида свинца проявляют собственную люминесценцию при температурах ниже 77К [108, 109]. Работ по легированию  $PbBr_2$  РЗИ и исследованию спектральных люминесцентных свойств в литературе найдено очень ограниченное количество. Были исследованы люминесцентные свойства иона  $Pr^{3+}$  (переходы  ${}^3F_3, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  1,60 мкм) [102] и  $Nd^{3+}$  (переходы  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , 1,064 мкм и  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , 5,19 мкм) [103, 104]. К сожалению, исследо-

вания характера затухания люминесценции не проводились.

Кристаллы йодида свинца проявляют собственную люминесценцию при температурах жидкого азота [88, 110]. В ряду работ исследуется влияние добавок Fe[111], Cu, Ag[112], Mn[113], Ni[114], Ho, Tm [115] на собственную люминесценцию кристаллов  $\text{PbI}_2$ . По легированию РЗИ удалось найти только 2 статьи, где исследовались спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Nd}^{3+}$  [103, 104]. Помимо люминесценции «классических» переходов  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{5/2}, {}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , была получена люминесценция в среднем ИК диапазоне, относящаяся к переходу  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  [103, 104]. К сожалению, измерений времён жизни возбуждённых состояний для данных переходов выполнено не было. Однако, отмечается сдвиг линий спектров в длинноволновую область, рис. 1.4.

Из рис. 1.4 а) прекрасно видно, что галогениды свинца обладают уширенными линиями спектра по сравнению с упорядоченными кубическими кристаллами. В качестве важного свойства кристаллов  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$  в работе [116] отмечается их светочувствительность, в отличие от кристаллов  $\text{PbF}_2$  и  $\text{PbCl}_2$ .

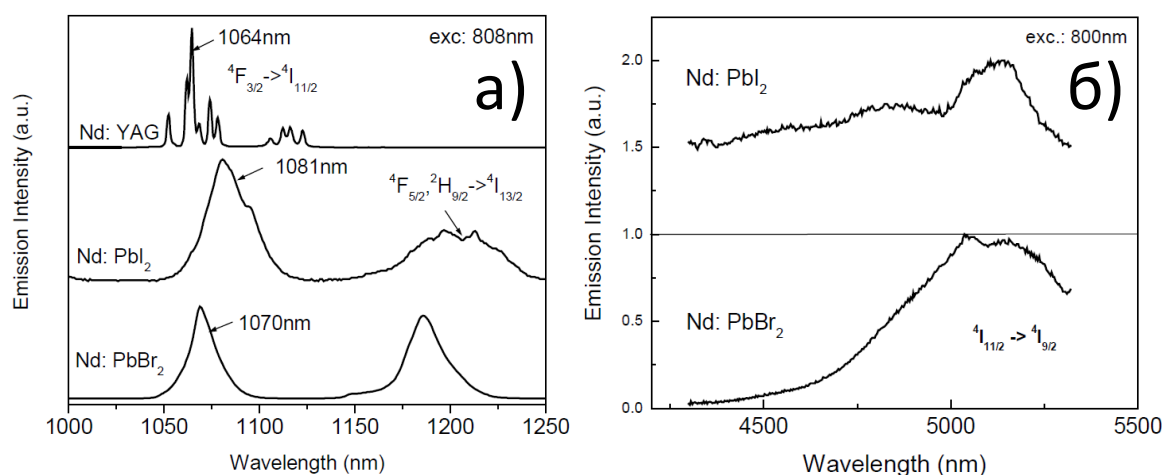


Рис. 1.4. Спектры люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$ : а) в кристаллах иттрий-алюминиевого граната,  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$  в БИК, б) в среднем ИК диапазоне кристаллов  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$  [103]

Обобщая обзор свойств галогенидов свинца, можно заключить, что в ряду  $\text{PbF}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{PbBr}_2 \rightarrow \text{PbI}_2$  происходит снижение энергии фононов и значительное изменение физико-химических свойств. Йодид свинца выбива-

ется из общей закономерности за счёт кристаллохимических особенностей слоистой структуры. 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, в ряду  $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$  уменьшается их количество, что видно из анализа табл. 1.3. Это можно объяснить сложностью работы с галогенидами свинца: токсичностью, высоким давлением паров, гигроскопичностью, коррозионной активностью, склонности к пиролизу. Кроме того,  $PbBr_2$  и  $PbI_2$  являются чувствительными к видимому и УФ-излучению. Однако, 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, он менее гигроскопичный, чем бромид и йодид свинца.

### 1.3. Оксогалогенидные свинцовые стёкла

#### 1.3.1. Стекла в системе оксид свинца – галогениды свинца

Стекла, содержащие в составе галогениды свинца, исследовались в нескольких работах. В табл. 1.4 представлены сведения о свинцовых стёклах, не содержащих в своём составе традиционных оксидов-стеклообразователей, но содержащих галогениды.

Таблица 1.4. – Оксогалогенидные свинцовые стёкла

Составы стёкол по шихте, мол.%	Условия синтеза	Что исследовалось	Ссылка
$(100-x)PbO-xPbF_2$ , где $20 \leq x \leq 70$ мол. %	Шихту из $PbO$ , $PbF_2$ (чистотой 99 мас.%) запаивали в кварцевую ампулу и выдерживали над пламенем горелки при температуре 600-950°C в течении 2 -3 минут, затем быстро остужали отливом на стальную подложку.	Термические свойства методом ДСК, электропроводность, плотность, молярный объём, микротвёрдость.	[117]
$(100-x)PbO-xPbCl_2$ , где $10 \leq x \leq 90$ мол. %	Шихту из $PbO$ , $PbCl_2$ (99 мас.%) запаивали в кварцевую ампулу и выдерживали над пламенем горелки при температуре 600-	Термические свойства методом ДСК, плотность, молярный объём, микротвёрдость.	[118]

	950°C в течении 2-3 минут, затем остужали отливом на подложку.		
PbO-PbF <sub>2</sub> , PbO-PbCl <sub>2</sub> , легированные Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и MnO (5 или 10 мол. %)	Аналогично [117, 118]	Магнитная восприимчивость	[119]
xPbO-yPbCl <sub>2</sub> -zPbBr <sub>2</sub> , где 30≤x≤70, 0≤y≤60, 0≤z≤70	Синтез стекол проводили из порошкообразных реактивов PbO, PbCl <sub>2</sub> и PbBr <sub>2</sub> марки «хч» в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 700 °С в течение 10 мин, после чего расплав закаляли в воде и подвергали отжигу в течение 2 ч при температуре 200°C.	Область стеклообразования, рентгенофазовый анализ, спектры комбинационного рассеивания, инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием, спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термические свойства методом ДСК, плотность, показатель преломления	[120]
xPbI <sub>2</sub> – (100-x)PbO, где 20≤x≤100	Шихту массой 10 г, состоящей из PbO (99,9 мас.%) и PbI <sub>2</sub> (99 мас.%) смешивали, запаивали в вакуумированную кварцевую ампулу и плавил при 600±800°C в течение приблизительно 3 мин. Затем ампулу закаливали в смеси, состоящей из льда, этанола и NaCl.	Рентгенофазовый анализ, спектроскопия поглощения рентгеновских лучей вблизи края поглощения, структура сетки стекла.	[121]
xPbI <sub>2</sub> – (100-x)PbO, где 0≤x≤100	В кварцевую ампулу засыпали смесь PbI <sub>2</sub> (99,99 мас.%) и PbO (99,9 мас.%), после запайки ампулу выдерживали при температуре 600°C в течении 30 минут, расплав закаляли погружением ампулы в холодную воду	Температурная зависимость электрической проводимости, реальный химический состав стекла.	[122]
PbCl <sub>2</sub> -15PbO-(85-x)PbBr <sub>2</sub> , где 0≤x≤25	PbCl <sub>2</sub> , PbBr <sub>2</sub> и PbO (98% мас. %) помещали в кварцевый тигель и нагревали в микроволновке при 500°C в течении 5 минут. Затем расплав отливали между двух латунных пластин	РФА, ДСК.	[123]
xPbO-yPbCl <sub>2</sub> -zCdCl <sub>2</sub> , где 20≤x≤40, 30≤y≤60, 20≤z≤40	Навески шихты PbO, PbCl <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub> массой 5 грамм плавил в течение 30 минут при 700°C в стеклоуглеродном тигле, расплав отливали на латунную плиту и отжигали при температуре стеклования.	РФА, реальный химический состав, ядерный магнитный резонанс, РФЭС, структура сетки.	[124]

Системы PbO-PbX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) обладают широкими областями

стеклообразования [117, 118, 120, 125]. Преобладающим методом синтеза является высокотемпературная закалка расплава, которая реализуется плавлением либо в кварцевой ампуле, либо в тиглях из стеклоуглерода и фарфора. Плавление в тиглях является более предпочтительным, это позволяет избежать попадания в расплав силикатов [122, 124]. Температуры синтеза относительно невысокие, до 900°C во избежание активного кипения галогенидов свинца. В основном стеклообразователем в них выступает оксид свинца PbO, который в структуре сетки стекла образует пирамиды PbO<sub>4</sub> с мостиковыми связями Pb-O-Pb. При введении галогенида свинца PbX<sub>2</sub> в состав стёкол происходит деформация единиц PbO<sub>4</sub> с разрушением мостиковых связей и образованием связей O-Pb-X, с изменением координационных чисел атома свинца. Данные результаты получены методами ЯМР, РФЭС, КРС, XANES в работах [120, 121, 124]. Демперирующий эффект введения галогенидов свинца отражается на снижении температур стеклования и кристаллизации [117, 118, 120, 123, 125], снижении плотности [117, 118]. За счёт небольшой энергии фононов (300 см<sup>-1</sup>), данные системы прозрачны вплоть до 20-25 мкм [120]. Отметим, что изучению оптических свойств стёкол посвящена только работа Курушкина [120], где отмечается, что данные свинцовые системы перспективны для применений в качестве оптического клея для высокопреломляющих сред ( $n \geq 2$ ). Однако спектры пропускания в УФ-ВИД области, а также спектрально-люминесцентные свойства РЗИ в данных матрицах не исследовались. Однако отмечается повышенная химическая стойкость свинцовых оксогалогенидных стеклообразующих систем по сравнению с чисто галогенидными системами [120, 126]. Оксидная составляющая значительно повышает значения характеристических температур ( $T_g \approx 200^\circ\text{C}$ ), по сравнению с чисто галогенидными системами ( $T_g \approx 60^\circ\text{C}$ ) [123, 127].

### 1.3.2. Система PbCl<sub>2</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Оксохлоридная свинцово-боратная система исследована достаточно подробно. Составы и условия синтеза перечислены в табл.1.5.

Таблица 1.5. Литературные данные по стёклам системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ 

Номинальные составы синтезируемых стёкол, мол.%						Условия синтеза. Что исследовалось.	Ссылка
$\text{PbCl}_2$		$\text{PbO}$		$\text{B}_2\text{O}_3$		Стёкла синтезированы в стеклоуглеродных тиглях при температуре 800–900°C в течение ~40 мин в атмосфере аргона. Расплав отливали на подогретую металлическую пластину. Шихты массой 100 грамм. Исходные реактивы: $\text{PbO}$ и $\text{PbCl}_2$ (ч.д.а.), $\text{H}_3\text{BO}_3$ (х.ч.). Предварительно борную кислоту обезвоживали при температуре ~450°C до постоянной массы. Исследовался хим. состав, анионная проводимость, структура стёкол.	[128]
0 – 15		43,75 – 66,7		28,3 – 50			
$\text{PbCl}_2$	$\text{PbO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	Исходные реактивы: безводные оксиды и $\text{PbCl}_2$ (х.ч.). Стёкла синтезированы при 900°C в платиновых тиглях в атмосфере сухого аргона. Расплав отливали на подогретые медные подложки. Исследовались структура сетки методом ИК-Фурье спектроскопии, спектры КРС, люминесценция $\text{Nd}^{3+}$ , кинетика затухания.	[129]
0-21	26-49	39,5-41,5	9-10	2	0,5		
$\text{PbCl}_2$	$\text{PbO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{Er}_2\text{O}_3$	Исходные реактивы: безводные оксиды и $\text{PbCl}_2$ (х.ч.). Синтез осуществлялся при 850°C в течение 2 ч в платиновых тиглях в атмосфере аргона. Расплав отливали на медную ложку и отжигали при Tg. Исследовались спектры люминесценции иона $\text{Er}^{3+}$ , кинетика затухания.	[130]
5	43,6	40	9	2	0,4		
$\text{PbCl}_2$	$\text{PbO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	Исходные реактивы: безводные оксиды и $\text{PbCl}_2$ (х.ч.). Стёкла были синтезированы при 900°C в платиновых тиглях в атмосфере аргона. Масса шихт составляла 4 г, расплав отливали на медную подложку. Исследовались спектры поглощения, КРС, ИК-Фурье спектры, люминесценция $\text{Dy}^{3+}$ , кинетика затухания.	[131]
5	43,6	40	9	2	0,4		

PbCl <sub>2</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	<p>Стёкла синтезировали закалкой расплава из H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, PbCl<sub>2</sub>, PbO и CuO, навесок 5 г в фарфоровых тиглях при 900°C в течение 45 мин. Исследовались РФА, спектры поглощения в УФ-ВИД, ширина оптической запрещённой зоны E<sub>g</sub>, структура сетки методами КРС и ИК-Фурье спектроскопии, ЭПР на ионах Cu<sup>2+</sup>, плотность и молярный объём, показатель преломления.</p>	[132]
5-25	5-25	69	1		
PbCl <sub>2</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	<p>Исходные реактивы: PbCl<sub>2</sub>, PbO, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub> (х.ч.). Шихту помещали в фарфоровые тигли, нагревали при температуре около 900 °С в течение примерно 45 мин, затем расплав отливали на стальную пластину и прижимали сверху другой пластиной. Стёкла отжигали при 200°C. Исследовались РФА, плотность и молярный объём, спектры поглощения УФ-ВИД, оптическая запрещённая зона, показатель преломления, спектры ЭПР ионов Mn.</p>	[133]
5-25	5-25	69,5	0,5		
PbCl <sub>2</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<p>Исходные реактивы: PbO, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и PbCl<sub>2</sub> (х.ч.). Все компоненты (кроме PbCl<sub>2</sub>) были сплавлены вместе в фарфоровых тиглях при температуре от 900 до 1050°C, в зависимости от состава. Спустя 50 мин PbCl<sub>2</sub> был добавлен в расплав и плавление продолжалось ещё 15 мин в закрытом тигле, затем расплав отливали на подложку. Исследовались анионная проводимость, дилатометрия (ТКЛР), молярный объём.</p>	[134]
0-20	20-40	60			
PbCl <sub>2</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<p>Исходные реактивы: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, PbO и PbCl<sub>2</sub>. Реагенты нагревали в течение 1 ч при 500°C в фарфоровых тиглях для полного разложения H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Далее тигель немедленно переносился в другую печь, где процесс плавления составлял 15 мин при температуре 850 - 950°C, в зависимости от состава. Исследовались спектры поглощения УФ-ВИД, ширина оптической запрещённой зоны, показатель преломления, микротвёрдость.</p>	[135], [136]
10-20	20-40	50-60			
PbCl <sub>2</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<p>Образцы стекла-прекурсора из B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (х.ч.) были предварительно синтезированы при 1300 °С в течение 3 ч, для удаления воды. Затем к нему добавляли PbO и PbCl<sub>2</sub> (х.ч.). Свинцовые стёкла синтезировались из навесок шихты по 20 г при температуре до 850°C в течение 20 мин. Расплав отливали на металлическую пластину и отжигали при 250°C. Исследовалась структура сетки методом ИК-Фурье, спектры поглощения УФ-ВИД, собственная термолюминесценция.</p>	[137]
0-7	43-50	50			

PbCl <sub>2</sub>		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Исходные реактивы: PbCl <sub>2</sub> и H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (ч.д.а.). Образцы были синтезированы путем плавления H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> в открытых фарфоровых тиглях при 1000°C, затем в расплав добавляли PbCl <sub>2</sub> и плавил ещё в течение 15 мин в тигле с крышкой. Расплав отливали на стальную подложку и отжигали при 300°C. Исследовались электропроводность, ТКЛР, молярный объём, определялись температуры стеклования	[138]
20-45		55-80			
PbO		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Исходные реактивы: B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и PbO. Образцы стёкол были синтезированы в корундовых тиглях при температуре около 1000°C в течение 30 минут. Расплав отливали на стальную пластину и отжигали при 300°C. Исследовались РФА, плотность и молярный объём, микротвёрдость, ИК-Фурье спектры.	[139]
20-40		60-80			
PbCl <sub>2</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Исходные реактивы: PbCl <sub>2</sub> , PbO, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> и NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ч.д.а.). Образцы стёкол были синтезированы путем плавления PbO и H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> в фарфоровых закрытых тиглях при температуре от 900 до 1050°C, в зависимости от состава. Далее в расплав добавляли PbCl <sub>2</sub> и NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , и плавил ещё 20 минут при 800°C в тиглях с крышкой. Расплав отливали на стальные формы и отжигали при 250°C. Исследовали ТКЛР, молярный объём, температуры стеклования, электропроводность.	[140]
0-30	0-30	40	30		
PbCl <sub>2</sub>		PbO		Шихту из PbO, PbCl <sub>2</sub> (99 мас.%) запаивали в кварцевую ампулу и выдерживали над пламенем горелки при температуре 600-950°C в течении 2 - 3 минут, затем быстро остужали отливом на стальную подложку. Исследовали термические свойства методом ДСК, плотность, молярный объём, микротвёрдость.	[118]
10-60		40-90			
PbO		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Исходные реактивы: PbO, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> . Стёкла были получены из 6 г шихты. Образцы были синтезированы в платиновых тиглях при температуре 1000°C в течение 25 мин, расплав отливали на стальную подложку. Исследовалась структура сетки методами КРС, ЯМР.	[141]
30-80		20-70			
PbCl <sub>2</sub>	PbO		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Исходные реактивы: PbCl <sub>2</sub> , PbO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Стекла были синтезированы из 50 г шихты, в тиглях из плавленого кварца, при температуре 780°C в течение 10 мин. Расплав отливали на подогретую медную форму и отжигали при 260°C. Исследовались спектры поглощения и структура сетки методом КРС.	[142]
0-15	50-65		35		

В литературе поднимаются вопросы их термических [118, 134, 138,

140], оптических [132, 133, 135, 137], электрических [128, 134, 138, 140], механических [118, 136], физических [128, 134] свойств стекол и спектрально-люминесцентных свойств ионов в данных матрицах [129, 130, 131, 137]. Также исследовалась структура сетки методами КРС, ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР. Для наглядности составы стёкол, описанные в литературе, нанесли на треугольник составов Гиббса (рис.1.5).

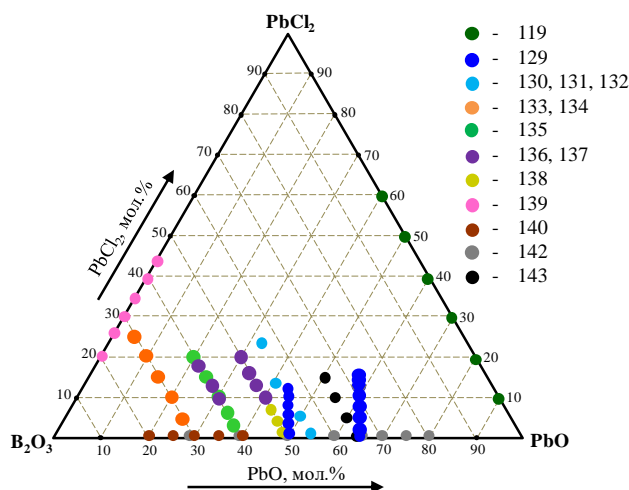


Рисунок 1.5 – Составы стекол в системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$ , найденные в литературе

Система  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$  обладает широкой областью стеклообразования. В тройной системе удалось ввести до 25 мол.%  $\text{PbCl}_2$ , в двойных – ещё больше, до 45 мол.% (для  $\text{PbCl}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ ) и до 60 мол.% (для  $\text{PbCl}_2\text{-PbO}$ ).

Для синтеза стёкол нагрев шихты проводили при сравнительно низких температурах, 800-1000°C. Отметим, что в некоторых работах были применены специальные приёмы синтеза, чтобы избежать изменения химического состава стёкол в результате улетучивания компонентов шихты и реакций пиролиза [129]:



Наиболее изучена двойная система  $\text{PbO-V}_2\text{O}_3$ , именно от неё отталкиваются большинство исследователей при рассмотрении влияния добавки  $\text{PbCl}_2$  [128, 129, 134, 137, 140, 142]. Поэтому при рассмотрении структуры стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$  для начала рассмотрим структуру стёкол  $\text{PbO-V}_2\text{O}_3$ . Подробно структура свинцово-боратных стёкол была исследована

методом КРС в работе [141] (рис. 1.6, табл. 1.6).

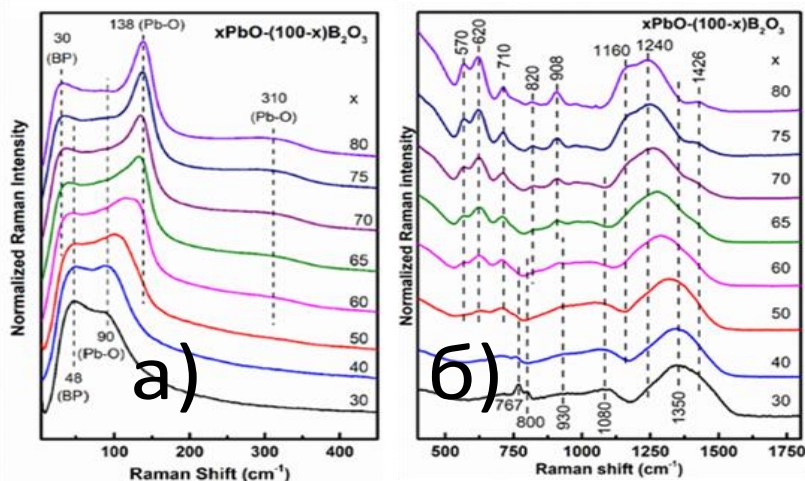


Рисунок 1.6 – Спектры КРС стекол в системе PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [141]:  
а) – низкочастотная область спектра, б) – высокочастотная область спектра

Таблица 1.6. Интерпретация полос КРС в системе PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [141]

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Интерпретация
30-50	Бозонный пик
50-90	Моды решетки и изгибные движения в элементах PbO <sub>4</sub> с ковалентными взаимодействиями между свинцом и кислородом
90-450	Колебания Pb-O в PbO <sub>n</sub> -структурах
~90	Растяжение преимущественно ионных связей Pb-O в полиэдрических единицах PbO <sub>n</sub>
~140	Симметричные растягивающие колебания связей Pb-O в квадратных пирамидальных структурах
~310	Колебания агрегатов PbO <sub>4</sub>
~570	Колебания мостиковых связей в единицах BØ <sub>4</sub> <sup>-</sup>
800-1200	Колебания мостиковых связей в единицах BØ <sub>4</sub> <sup>-</sup>
~620, ~710	Деформационные моды метаборатных цепей
~767	Дышащие мостиковые моды шестичленных колец с двумя единицами BØ <sub>4</sub> <sup>-</sup>
~800	Дышащие моды борксолевых колец
~820, ~1160	Симметричное растяжение мостиков B-O-B и терминальных связей B-O <sup>-</sup> в единицах (B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>4-</sup> )
~908	Симметричные растягивающие колебания связей B-O <sup>-</sup> в ортоборатных треугольных единицах (BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> )
~930, ~1080	Колебания мостиковых связей BØ <sub>4</sub> <sup>-</sup> единиц в диборатных группах
~1240	Растяжения B-O <sup>-</sup> в метаборатных треугольниках (BØ <sub>2</sub> O <sup>-</sup> ), в основном образующих цепочки
~1350	Растягивающие колебания мостиковых и немостиковых связей в BØ <sub>3</sub> и/или BØ <sub>2</sub> O <sup>-</sup>

Примечание: Ø означает мостиковый атом кислорода, O<sup>-</sup> – немостиковый атом кислорода.

Низкочастотный диапазон (< 500 см<sup>-1</sup>, рис. 1.6 а)), в основном связан с

колебаниями связей Pb-O [143] и бозонным пиком [144]. В целом, включение оксида свинца приводит к постепенному увеличению низкочастотной рамановской активности относительно средне/высокочастотной активности, что указывает на рост количества связей Pb-O. Низкочастотная рамановская полоса свинцово-боратных стекол имеет сложный профиль. Он включает в себя низкочастотную компоненту при  $\sim 50-30 \text{ см}^{-1}$  для  $x = 30-80$  мол. %, плечо при  $\sim 90 \text{ см}^{-1}$ , которое теряет интенсивность с увеличением содержания PbO, и параллельное развитие новой полосы при  $\sim 140 \text{ см}^{-1}$ , которая в конечном итоге становится заметной характеристикой низкочастотного комбинационного рассеяния при  $x = 80$  мол.%. Широкая полоса при  $310 \text{ см}^{-1}$  является комбинацией полос при  $280$  и  $330 \text{ см}^{-1}$ , которые приписываются колебаниям единиц  $\text{PbO}_4$  в кристаллах с орторомбической и тетрагональной симметрией, соответственно [145].

В высокочастотной области спектра (рис. 1.6 б)) доминирует широкая полоса с максимумом  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к треугольникам  $\text{BO}_3$  [141]. Для  $x \geq 50$  мол.% PbO, эта полоса показывает постепенное снижение интенсивности, в то время как другая компонента при  $\sim 1240 \text{ см}^{-1}$ , также относящаяся к  $\text{BO}_3$ , быстро развивается при высоких концентрациях оксида свинца. Пик на  $767 \text{ см}^{-1}$  менее интенсивен, и почти исчезает при  $x > 40$  мол.%. С другой стороны, пик на  $800 \text{ см}^{-1}$  присутствует только до  $x = 30$  мол.%. Параллельно увеличиваются интенсивности двух полос при  $620$  и  $710 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, интенсивность области  $800-1200 \text{ см}^{-1}$  значительно уменьшается и появляется новая полоса при  $\sim 570 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на разрушение диборатных групп и образования "свободных" единиц  $\text{BO}_4^-$ , т.е. боратных тетраэдров, которые соединяют различные структурные сегменты, не принадлежащие к определенным сверхструктурным группам [147]. При более высоком содержании PbO ( $x \geq 60$  мол.%) происходит развитие полос при  $820$ ,  $908$  и  $1160 \text{ см}^{-1}$  [148, 149]. В целом, спектры КРС показывают, что в системе PbO- $\text{B}_2\text{O}_3$  оксид свинца действует как модификатор стекла при низких концентрациях PbO  $< 50$  мол.% и постепенно становится стеклообразователем при  $> 50$

мол.%, создавая свои собственные структурные единицы [141].

Обратимся к работам по оксохлоридным боратным системам, чтобы проследить, как изменяется структура свинцово-боратных стёкол, при введении в них  $\text{PbCl}_2$  [132, 142] (рис.1.7, табл. 1.7).

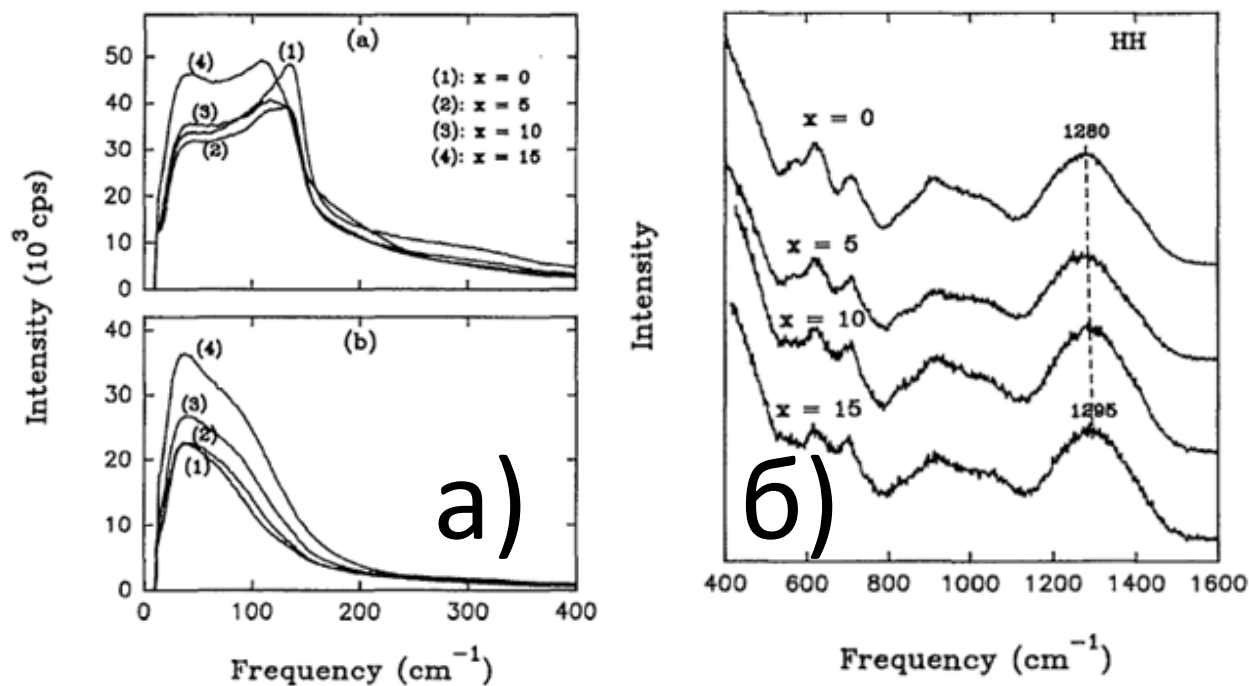


Рисунок 1.7 – Спектры КРС для системы  $x\text{PbCl}_2-(65-x)\text{PbO}-35\text{B}_2\text{O}_3$  [142]: а) – низкочастотная область при различных поляризациях; б) высокочастотная область спектра

Таблица 1.7. Интерпретация полос КРС в системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$  [132, 142]

Волновое число, $\text{cm}^{-1}$	Интерпретация
~40	Бозонный пик
~105	Колебания ионов $\text{Pb}^{2+}$
~135	Симметричное растяжение $\text{Pb-O}$ в пирамидальной конфигурации $\text{PbO}_4$
~570	Колебания метаборатных групп в агрегате $\text{BO}_3\text{-PbO}_4$
~1250	Боратные колебания

При введении хлорида свинца пик при  $135 \text{ cm}^{-1}$  теряет свою интенсивность, а пик около  $105 \text{ cm}^{-1}$  растет с увеличением содержания галогенида свинца. Это указывает на то, что количество единиц  $\text{PbO}_4$  уменьшается, в то время как количество катионов  $\text{Pb}^{2+}$  увеличивается в стеклянной сети. Галогены действуют как немостииковые анионы и в среднем два атома галогена замещают один атом кислорода, что приводит к разрушению единиц  $\text{PbO}_4$  и образованию катионов  $\text{Pb}^{2+}$  [142]. Так же разрушаются мостииковые связи  $\text{Pb-}$

О-В [131]. В спектрах комбинационного рассеяния свинцовых галогенидно-боратных стекол в диапазоне свыше  $500\text{ см}^{-1}$  наблюдаются 2 тенденции. Во-первых, рамановский пик, соответствующий колебаниям между  $\text{VO}_3\text{-PbO}_4$  при  $570\text{ см}^{-1}$  исчезает при добавлении  $\text{PbCl}_2$ . Галоген, входящий в стекло, разрушает некоторые из единиц  $\text{PbO}_4$ , а также некоторые из мостиков  $\text{VO}_3\text{-PbO}_4$ . Поэтому эта полоса теряет интенсивность и становится похожей на полосу, характерную для свинцово-боратного стекла при низком содержании  $\text{PbO}$  [142]. Во-вторых, высокочастотная полоса комбинационного рассеяния при  $1250\text{ см}^{-1}$  смещается в сторону больших частот по мере увеличения содержания галогенов. Этот сдвиг указывает на то, что влияние связи  $\text{Pb-O}$  на  $\text{V-O}$  вибрацию уменьшается [144]. Это логично, поскольку замена анионов галогенов на кислород ослабляет связь  $\text{Pb-O}$ . Подобные спектральные изменения наблюдались в бинарных свинцово-боратных стеклах при уменьшении содержания  $\text{PbO}$  [141].

На основании работ [131, 132, 137], проследим, как изменяется ИК-Фурье спектр свинцово-боратных стёкол при введении в них  $\text{PbCl}_2$  (рис. 1.8 и табл.1.8).

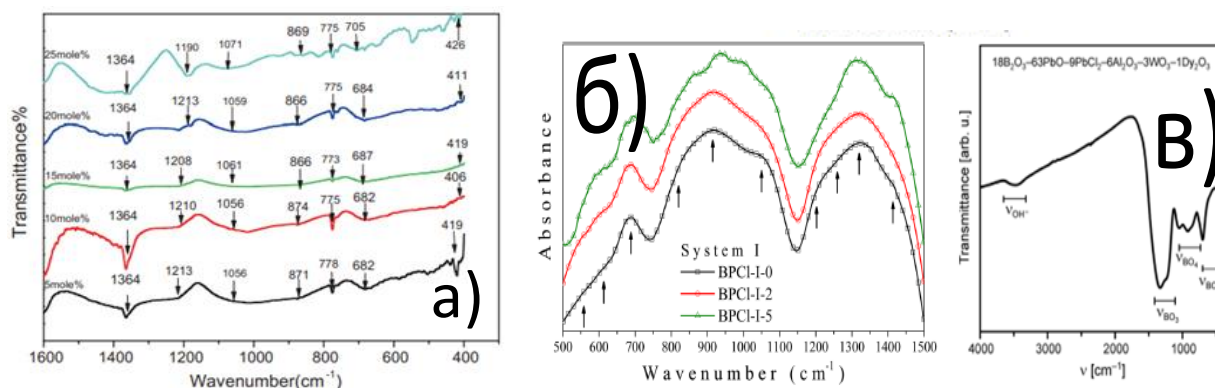


Рисунок 1.8 - ИК-Фурье спектры стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ : по данным а) [132]; б) [137]; в) [131]

Таблица 1.8. Интерпретация полос ИК-Фурье к рис.1.8 согласно [131, 132, 137]

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Интерпретация
~419	Колебания $\text{Pb}^{2+}$
~558	Колебания в изолированных диборатных группах
~613	Колебания метаборатных колец
~688	Изгибание связей В-О в блоках $\text{VO}_3$ и внеплоскостные изгибные колебания В-О в блоках $\text{VO}_2\text{O}^-$ метаборатных цепей
~820	Растяжение связей В-О единиц $\text{VO}_4$ в пироборатных группах
~915	Растяжение связей В-О единиц $\text{VO}_4$ в пентоборатных группах

~1050	Антисимметричные растяжения В-О единиц ВО <sub>4</sub> в диборатных группах
~1202	Асимметричные растяжения В-О <sup>-</sup> в блоках ВО <sub>2</sub> О <sup>-</sup>
~1260	Растяжение связей В-О <sup>-</sup> в ВО <sub>2</sub> О <sup>-</sup> единицах, соединенных с единицами ВО <sub>4</sub>
~1320	Растяжение связей В-О в асимметрично связанных единицах ВО <sub>3</sub>
~1414	Растяжения В-О <sup>-</sup> в ВО <sub>2</sub> О <sup>-</sup> единицах, связанное с другими треугольными единицами
~3445	Растягивающие колебания ОН <sup>-</sup> групп

В целом, в спектрах стекол в системе PbCl<sub>2</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были идентифицированы три основные области ИК-колебаний. Полоса с центром при ~700 см<sup>-1</sup> связана с колебаниями связей В-О, относящиеся к единицам ВО<sub>3</sub>. Колебания между 800 и 1150 см<sup>-1</sup> были обусловлены группами, представляющими единицы ВО<sub>4</sub> с мостиковыми атомами кислорода и, наконец, область 1150-1500 см<sup>-1</sup> была связана с растягивающими колебаниями связей В-О и В-О<sup>-</sup> в группировках ВО<sub>3</sub> и ВО<sub>2</sub>О<sup>-</sup> [137]. На рис. 1.8 заметно, что эти три области колебаний в целом, характерны как для оксидного образца состава 50PbO-50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и для образцов с содержанием PbCl<sub>2</sub> (до 5 мол.%). Также можно наблюдать появление полосы ~419 см<sup>-1</sup>, которую приписывают колебаниям Pb<sup>2+</sup> [132]. Согласно опубликованным литературным данным, полоса с центром при ~915 см<sup>-1</sup> связана с растяжением связей В-О единиц ВО<sub>4</sub> в пентаборатных группах и увеличивается при добавлении PbCl<sub>2</sub> [131]. Первоначально единицы PbO<sub>4</sub> связывались преимущественно с тригональными единицами ВО<sub>3</sub> и ВО<sub>2</sub>О<sup>-</sup> (оксидный образец), но замена PbO на PbCl<sub>2</sub> привела к увеличению единиц ВО<sub>4</sub> в структуре стекла [137]. Таким образом, данные ИК-Фурье спектроскопии подтверждают данные КРС.

В оксохлоридных боратных свинцовых системах плотность может, как снижаться, так и незначительно расти с увеличением содержания PbCl<sub>2</sub> (рис 1.9, а), однако молярный объем во всех изученных системах увеличивается (рис. 1.9, б).

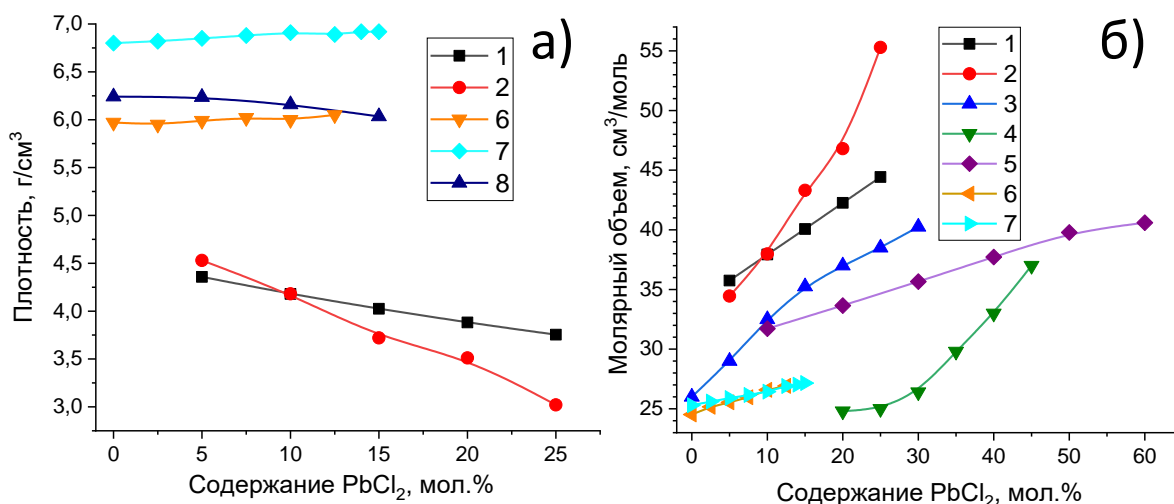


Рисунок 1.9 – Зависимость плотности (а) и молярного объема (б) стёкол от содержания PbCl<sub>2</sub>:

1.  $x\text{PbCl}_2-(30-x)\text{PbO}-70\text{B}_2\text{O}_3$  [132]; 2.  $x\text{PbCl}_2-(30-x)\text{PbO}-69,5\text{B}_2\text{O}_3-0,5\text{MnO}_2$  [133];
3.  $x\text{PbCl}_2-(30-x)\text{PbO}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$  [140]; 4.  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  [138];
5.  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{PbO}$  [118]; 6.  $x\text{PbCl}_2-(50-x/2)\text{PbO}-(50-x/2)\text{B}_2\text{O}_3$  [128];
7.  $x\text{PbCl}_2-(66,7-x/2)\text{PbO}-(33,3-x/2)\text{B}_2\text{O}_3$  [128]; 8.  $x\text{PbCl}_2-(65-x)\text{PbO}-35\text{B}_2\text{O}_3$  [142]

Данные зависимости авторы работ связывают со структурными перестройками стеклянной сетки. Ионы хлора занимают сравнительно больше места, чем кислород, а кроме того, занимают промежуточные позиции в стеклянной сети, что приводит к снижению значений плотности и увеличению молярного объема в образцах стекол [132, 133, 134]. Таким образом, интерстициальные ионы хлора расширяют стеклянную сеть и тем самым ослабляют ее.

При введении PbCl<sub>2</sub> в состав оксидной свинцово-боратной матрицы, зависимость значений  $H_v$  от состава (рис. 1.10), может быть объяснена на основе структурных изменений, происходящих в матрице стекла [136]. В частности, происходит переход от треугольных BO<sub>3</sub> к тетраэдрическим BO<sub>4</sub> группам с уменьшением мольного процента B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в структуре стекол. Присутствие в структуре стекла тетраэдров BO<sub>4</sub> с мостиковым кислородом приводит к максимальной связности стеклянной сети, придавая структуре большую жесткость и приводя к увеличению микротвёрдости [150, 151]. В бинарных системах PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PbCl<sub>2</sub>-PbO при увеличении доли соединений свинца, тренд противоположный – микротвёрдость снижается. Это связано с замеще-

нием стеклообразователя на модификатор сетки стекла [118, 150].

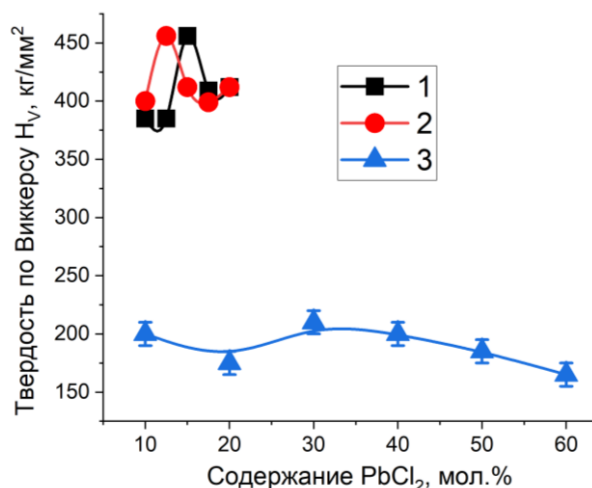


Рисунок 1.10 – Зависимость твердости стёкол по Виккерсу от содержания PbCl<sub>2</sub>:  
 1.  $x\text{PbCl}_2-(40-x)\text{PbO}-60\text{B}_2\text{O}_3$  [136]; 2.  $x\text{PbCl}_2-(50-x)\text{PbO}-50\text{B}_2\text{O}_3$  [136];  
 3.  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{PbO}$  [118]

Небольшое число работ посвящено термическим свойствам стекол в системе оксохлоридных свинцово-боратных стёкол. В работе [118] отмечается, что в стёклах состава PbCl<sub>2</sub>-PbO, при высоком процентном содержании PbCl<sub>2</sub>, связи становятся в значительной степени ионными, и значения  $T_g$  падают. В работах [138, 140], также отмечается падение температур стеклования с ростом содержания PbCl<sub>2</sub> в составах стёкол (рис.1.11, а). КТР увеличивается при увеличении концентрации PbCl<sub>2</sub> (рис. 1.11, б). В целом, авторы работ связывают данную зависимость с расширением и ослаблением стекляннной матрицы, за счет встраивания в нее ионов Cl<sup>-</sup> [134, 138, 140].

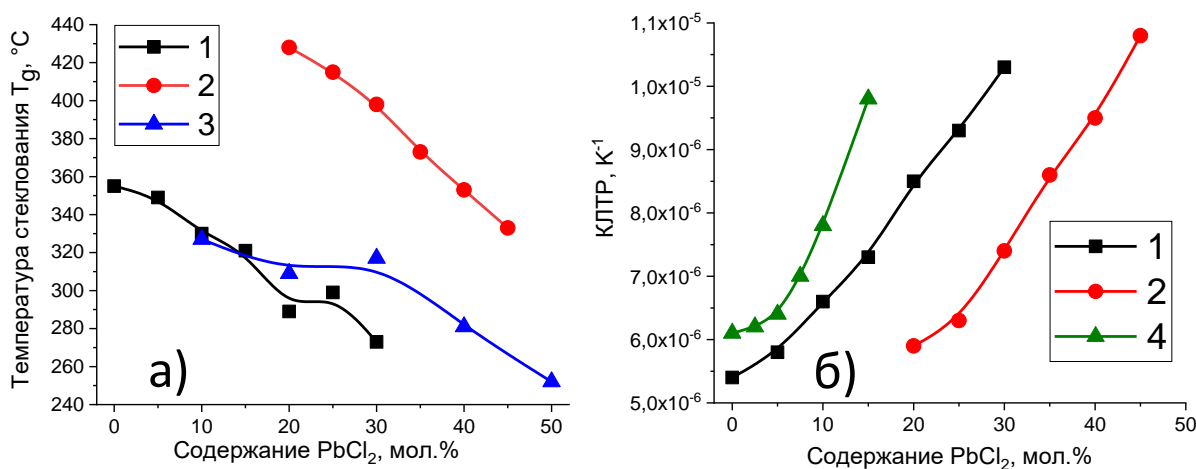


Рисунок 1.11 – Зависимость  $T_g$  (а) и КТР (б) стёкол от содержания PbCl<sub>2</sub>:  
 1.  $x\text{PbCl}_2-(30-x)\text{PbO}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$  [140]; 2.  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  [138];  
 3.  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{PbO}$  [118]; 4.  $x\text{PbCl}_2-(40-x)\text{PbO}-60\text{B}_2\text{O}_3$  [134]

Замена PbO на PbCl<sub>2</sub> означает замену одного мостикового атома кислорода двумя ионами хлора, увеличение числа которых в стеклянной матрице расширяет ее. Также это связано с тем, что ион Cl<sup>-</sup> больше, чем ион кислорода, ((Cl<sup>-</sup>) - 0,183 нм, (O<sup>-2</sup>) - 0,132 нм). Следовательно, при введении ионов Cl<sup>-</sup> может быть сформирована открытая, менее структурно-жесткая сеть [140]. Также в работе [138] сообщается о том, что хлорид свинца не входит в боратную сеть, а встраивается в промежутки или пустоты в стеклообразной матрице. Это, в свою очередь, опять же приводит к ослаблению и расширению сетки стекла при увеличении концентрации PbCl<sub>2</sub>, и проявляется в снижении значений  $T_g$ . Однако все эти работы не предоставляют сведений о температурах кристаллизации, плавления, в них не представлены сами кривые ДСК/ДТА, а также не проводились исследования методом термогравиметрического анализа.

К оптическим свойствам стёкол принято относить спектры поглощения/пропускания с учетом диапазона пропускания в ИК области, данные по показателю преломления и его дисперсии (число Аббе), а также производные величины – ширину оптической запрещённой зоны  $E_g$  и энергию Урбаха  $E_0$  (рис. 1.12).

Коэффициент оптического поглощения  $\alpha(\nu)$  для аморфных материалов определяется уравнением Тауца [135, 152]:

$$\alpha(\nu) = const \left[ \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \right], \quad (2)$$

где  $h\nu$  – энергия фотона, а  $E_g$  – оптическая энергетическая щель. Значение  $E_g$  является экстраполяцией линейной области графиков  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  к  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  в приближении прямого оптического перехода, который обычно применяют к стеклам.

С другой стороны  $\alpha(\nu)$  в аморфных материалах в оптической области вблизи края поглощения при определенной температуре подчиняется эмпирическому соотношению, известному, как правило Урбаха, которое имеет вид [153]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right), \quad (3)$$

где  $h\nu$  – энергия фотона,  $\alpha_0$  – константа, а  $E_0$  – энергия, которая интерпретируется как ширина локализованного состояния в нормальной запрещенной зоне, также известная как энергия Урбаха. Значения энергии Урбаха получают путем нахождения величины, обратной тангенсу угла наклона графика, построенного в координатах  $\ln(\alpha) - h\nu$ .

Оптические свойства системы исследовались в 4 работах [132, 133, 135, 137]. Значения ширины оптической запрещенной зоны хорошо согласуются между собой у различных авторов и лежат в диапазоне от 2,46 до 3,41 эВ. Введение хлорида свинца в стёкла вызывает увеличение значений  $E_g$ .

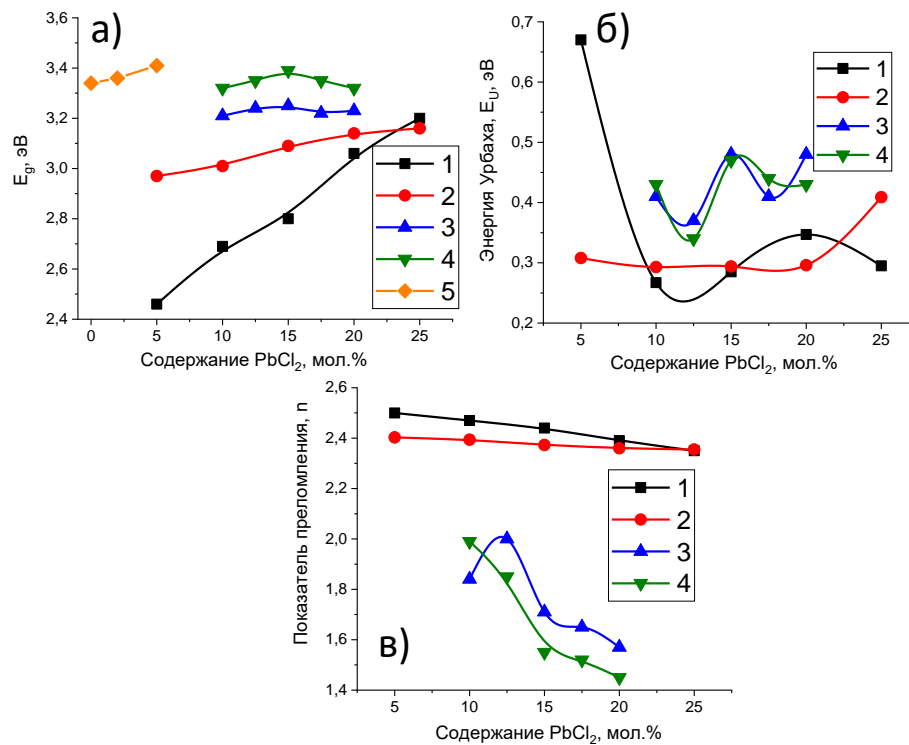


Рисунок 1.12 – Зависимость  $E_g$  (а), энергии Урбаха  $E_U$  (б) и показателя преломления (в) стёкол от содержания PbCl<sub>2</sub>:

1.  $x\text{PbCl}_2-(30-x)\text{PbO}-69\text{B}_2\text{O}_3-1\text{CuO}$  [132];
2.  $x\text{PbCl}_2-(30-x)\text{PbO}-69,5\text{B}_2\text{O}_3-0,5\text{MnO}_2$  [133];
3.  $x\text{PbCl}_2-(40-x)\text{PbO}-60\text{B}_2\text{O}_3$  [135];
4.  $x\text{PbCl}_2-(50-x)\text{PbO}-50\text{B}_2\text{O}_3$  [135];
5.  $x\text{PbCl}_2-(50-x)\text{PbO}-50\text{B}_2\text{O}_3$  [137]

Коротковолновый край поглощения принимает значения от 400 -500 нм (для оксидных стёкол PbO-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и смещается до 360 нм при введении PbCl<sub>2</sub>.

Для системы PbCl<sub>2</sub>-PbO-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерно значение показателя преломле-

ния около 2 и выше. Однако необходимо отметить, что во всех обозреваемых работах показатель преломления является расчётной величиной. Прямых измерений, подтверждающих расчёты, выполнено не было. В том числе, нет сведений о дисперсии показателя преломления и числах Аббе для стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ . Это является существенным пробелом в характеристике оксохлоридных боратных стёкол как оптического материала.

Отдельно отмечу, что практически не приводится данных о диапазоне пропускания стёкол в ИК-области спектра. Вскользь об этом упоминается только в одной работе [129]. Сообщается о смещении ИК-края пропускания с 7,30 до 7,45 мкм при введении хлорида свинца в состав стёкол. Однако метод определения длинноволнового края поглощения, использованный в данной работе основывается на ИК-Фурье спектре образца, снятого с таблетки порошка стекла в КВг. Этот метод является базовым для исследования структуры стёкол (т.к. позволяет «разбавить» образец и увидеть колебания связей), но для определения спектральной характеристики гораздо более корректный метод – снять спектр пропускания с полированной пластинки стекла.

Спектрально-люминесцентные свойства редкоземельных ионов в матрицах стёкол  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$  исследовались в нескольких работах [129, 130, 131, 154, 155]. В работе [129] исследованы спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в ближнем инфракрасном диапазоне в матрице оксохлоридных свинцово-боратных стёкол при различных концентрациях  $\text{PbCl}_2$  (рис. 1.13). Авторами работы показано, что введение хлорида свинца сказывается на ширине спектра люминесценции (рис. 1.13 а)), а также приводит к снижению энергии фононов матрицы (рис. 1.13 б)) и к нелинейному изменению времени жизни уровня  ${}^4\text{F}_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$ .

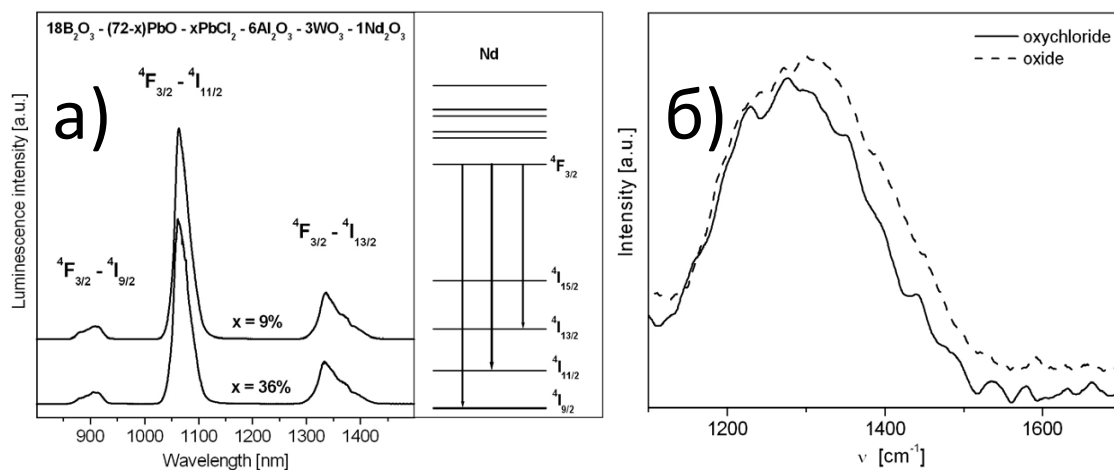


Рисунок 1.13 – Спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в оксохлоридных свинцово - боратных стёклах [129]: а) – спектры люминесценции, б) - визуализация уменьшения энергии фононов матрицы при введении  $\text{PbCl}_2$

Так, из табл. 1.9 видно, что первые порции хлорида свинца приводят к увеличению времени жизни с 86 до 92 мкс, сдвигу максимумов пиков люминесценции в длинноволновую область спектра и увеличению ширины спектров эмиссии.

Таблица 1.9. Спектроскопические свойства  $\text{Nd}^{3+}$  в оксохлоридных свинцово – боратных стёклах [129]

Содержание $\text{PbCl}_2$ , мол. %	Время жизни уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$	Переход			
		${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$		${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	
		Положение пика люм., нм	ПШПВ, нм	Положение пика люм., нм	ПШПВ, нм
0	86	1061	28,0	1335,0	38,0
5	92	1064	30,0	1337,5	47,0
10	86	1063	30,5	1336,5	47,5
21	82	1062	32,0	1334,0	48,5

Однако затем наблюдается снижение времени жизни уровня и смещению положения пиков люминесценции в коротковолновую область. Авторы работы связывают данную зависимость с двумя одновременно протекающими и конкурирующими процессами: 1) уменьшение энергии фононов за счёт введения  $\text{PbCl}_2$ ; 2) увеличение содержания ОН-групп в стёклах. При этом интенсивность второго процесса преобладает. Гидроксильные группы являются тушителем люминесценции, и для создания эффективных материалов фотоники необходимо уменьшить их концентрацию.

В работах [131, 154] рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства ионов  $Dy^{3+}$  в оксохлоридных свинцово-боратных стёклах и стеклокристаллических материалах в видимом диапазоне спектра. Авторы отмечают, что добавка  $PbCl_2$  вызывает рост интенсивности полос поглощения ионов диспрозия, что связано с изменением локального окружения оптических центров с оксидного на оксохлоридное (рис. 1.14 а)) [131]. Стёкла проявляют интенсивную люминесценцию (рис. 1.14 б)), полосы относятся к переходам  ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{15/2}$  (синий),  ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{13/2}$  (жёлтый) and  ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{11/2}$  (красный). Время жизни уровня  ${}^4F_{9/2}$  ионов  $Dy^{3+}$  оксохлоридных стёклах составляет 0,42 мс, кинетика затухания близка к моноэкспоненциальной. В выводах отмечается, что эти стёкла перспективны как жёлтый люминофор.

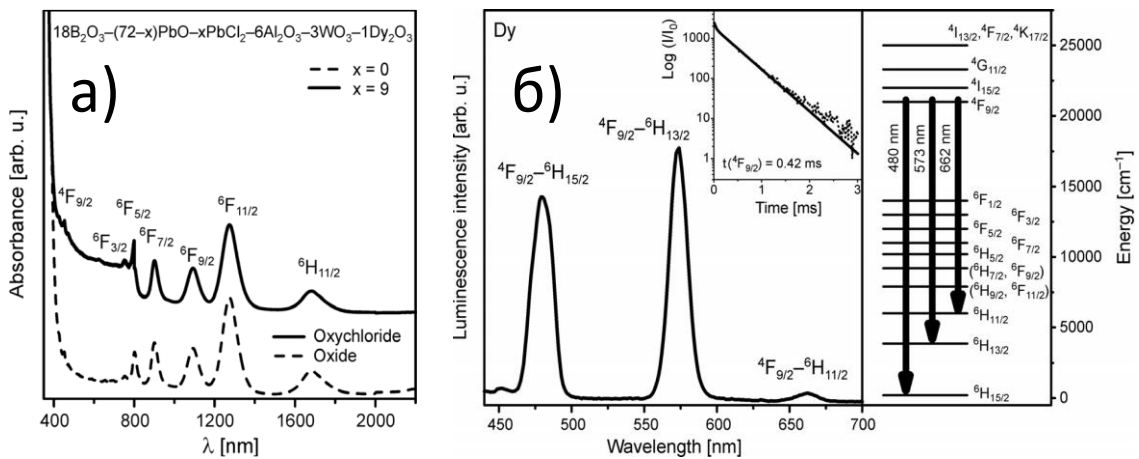


Рисунок 1.14 – Спектрально-люминесцентные свойства ионов  $Dy^{3+}$  в оксохлоридных свинцово - боратных стёклах [131]: а) – спектры поглощения, б) - спектры люминесценции (вставка – кинетика затухания люминесценции)

В работе [155] рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства ионов  $Pr^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра. Зарегистрированы спектры люминесценции в видимой и ближней ИК областях, соответствующие переходам  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  и  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  ионов  $Pr^{3+}$ , переходам  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$  и  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$ , переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) ионов  $Eu^{3+}$  (рис. 1.15).

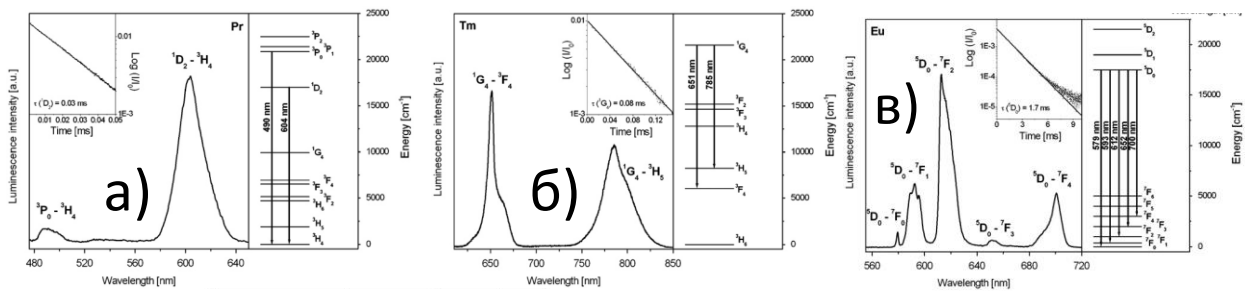


Рисунок 1.15 – Спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в оксохлоридных свинцово - боратных стёклах [155]: а) – спектры люминесценции  $\text{Pr}^{3+}$ , б) – спектры люминесценции  $\text{Tm}^{3+}$ ; в) – спектры люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

Вставки – кинетики затухания люминесценции

Кинетики затухания носят моноэкспоненциальный характер, что указывает на то, что вклад безызлучательных процессов передачи энергии между редкоземельными ионами незначителен. Вследствие относительно высокой фононной энергии матрицы ( $1300 \text{ cm}^{-1}$ ) и отсутствия процессов кросс-релаксации полосы ближней ИК-люминесценции, обусловленные переходом  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$  (1,30 мкм) ионов  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (1,48 мкм) и  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (1,82 мкм) переходами ионов  $\text{Tm}^{3+}$  не были получены [155]. В конкретно этой статье не упоминается о роли OH-групп в тушении люминесценции, однако она может быть значительна [129].

В работе [155] также исследовались спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Er}^{3+}$ . На рис. 1.16 представлены спектры и кинетики затухания люминесценции в ближнем инфракрасном и видимом диапазонах.

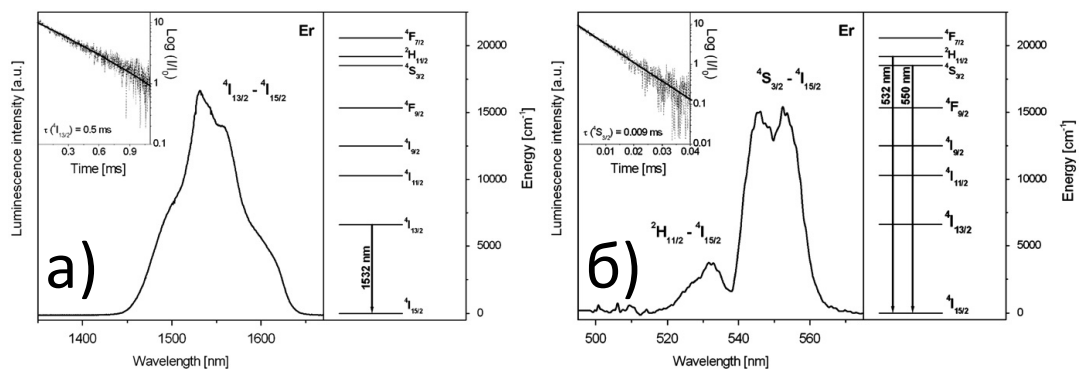


Рисунок 1.16 – Спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Er}^{3+}$  в оксохлоридных свинцово - боратных стёклах [155]: а) – спектры люминесценции на переходе  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , б) – спектры люминесценции на переходе  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

Вставки – кинетики затухания люминесценции

Стёкла проявляют интенсивную люминесценцию в видимом и ближ-

нем инфракрасном диапазоне. Однако анализ времён жизни показывает, что по сравнению с оксохлоридным свинцово-теллуридным стеклом с меньшей энергией фононов ( $800 \text{ см}^{-1}$ ) время жизни в боратном стекле в 3 раза меньше (0,50 мс против 1,57 мс) [155].

В другой работе исследовались спектрально-люминесцентные свойства стёкла системы  $y\text{PbX}_2-(72-y)\text{PbO}-18\text{B}_2\text{O}_3-6\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{WO}_3-1\text{Er}_2\text{O}_3$ , где  $X = \text{F}; \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ;  $y = 0$  или 9 масс.% [130] (рис. 1.17). Введение галогенидов свинца приводит к сдвигу спектра люминесценции в ИК область спектра, а также к снижению ширины спектральной линии. Однако в ряду  $\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}$  ширина спектральной линии увеличивается. Время жизни при введении  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) увеличивается по сравнению с чисто оксидным стеклом. Однако максимальное время жизни наблюдается при введении фторида свинца. Авторы заключают, что стекло применимо для эрбиевых оптоволоконных усилителей (EDFA) [130].

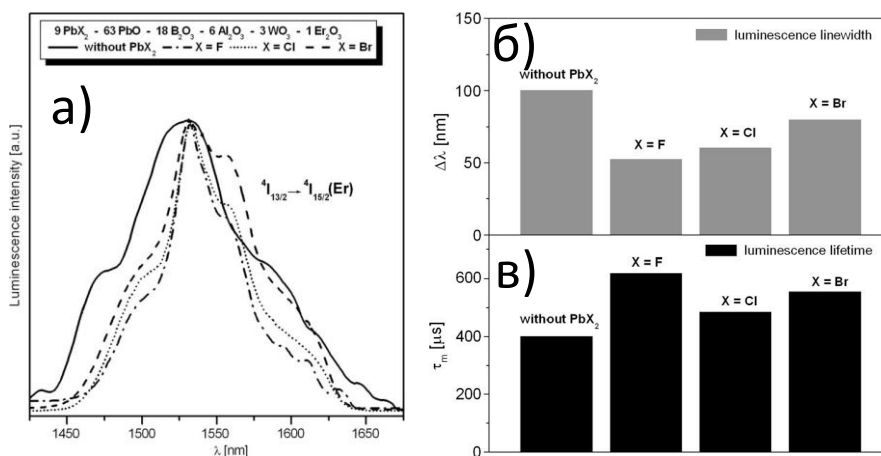


Рисунок 1.17 – Спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Er}^{3+}$  в оксогалогенидных свинцово - боратных стёклах [130]: а) – спектры люминесценции  $\text{Er}^{3+}$ , б) – ширина спектральной линии  $\text{Er}^{3+}$ ; в) – времена жизни уровня  $^4I_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$

Можно заключить, что оксохлоридные свинцово-боратные стёкла (в системе  $\text{PbCl}_2-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  и производных от неё) достаточно подробно исследовались. При замещении  $\text{PbO}$  на  $\text{PbCl}_2$  происходят значительные структурные изменения, связанные с переходом доминирования в сетке стекла от треугольников  $\text{BO}_3$  к тетраэдрам  $\text{BO}_4$ . Однако общее количество боратных группировок снижается, что выливается в деполимеризацию сетки за счёт разры-

ва мостиковых связей В-О-В. Это приводит к снижению температур стеклования, кристаллизации, плотности, микротвёрдости. Одновременно с этим увеличиваются молярный объём, ТКЛР, оптическая запрещённая зона, времена жизни возбуждённых состояний редкоземельных ионов. Стёкла активно исследовались как люминофоры видимого диапазона и ближней инфракрасной области спектра. Однако значительное количество ОН-групп сильно снижает их эффективность. Люминесценция в среднем инфракрасном диапазоне не была получена ввиду ОН-групп и достаточно большой энергии фононов ( $1300 \text{ см}^{-1}$ ). Значительным упущением является отсутствие данных об длинноволновой границе пропускания стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ . Кроме того, показатель преломления не измерялся физическими методами, он оценивался только расчётами. Отсутствие данных об дисперсии показателя преломления от длины волны не даёт представление о свинцово-боратных стёклах как об оптическом материале. Кроме того, авторами работ не объясняется, почему не были синтезированы стёкла с содержанием хлорида свинца более 25 мол. % в тройной системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ . Так же не исследована химическая стойкость стёкол.

### 1.3.3. Система $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$

Оксохлоридная свинцово-силикатная система исследовалась в нескольких работах. Составы и условия синтеза перечислены в таблице 1.10.

Таблица 1.10. Литературные данные по стёклам системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$

Номинальные составы синтезируемых стёкол, мол. %			Условия синтеза. Что исследовалось.	Ссылка
$\text{PbCl}_2$	$\text{PbO}$	$\text{SiO}_2$	Стёкла были синтезированы в тиглях с крышками при температуре 800 С в течение 60 мин в атмосфере воздуха. Расплавы отливали на подогретую металлическую пластину и отжигали при 360°C 1 час. Исходные реактивы: $\text{PbCl}_2$ (ч.д.а.), высокочистый силикат свинца (85 мас.% $\text{PbO}$ и 15 мас. % $\text{SiO}_2$ ). Предварительно шихту массой 1200 грамм навешивали и гомогенизировали перетиранием в шаровой мельнице. Исследовали электропроводность, плотность.	[156]
29,2	48,6	22,2		
-	68,6	31,4		

PbCl <sub>2</sub>	PbO	SiO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали при температуре 800°C в Pt тиглях с крышками в течение 10-30 минут в муфельной печи в атмосфере воздуха. Расплав отливали на стальную пластину и отжигали при чуть ниже T <sub>g</sub> . Для синтеза использовались реактивы ч.д.а. Исследовались температуры стеклования, плотность, электропроводность.	[157]
0-20	50-70	30		
PbCl <sub>2</sub>	PbO	SiO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали в Pt тиглях с крышками в муфельной печи при температурах от 700 до 800°C в течении 10-30 минут. Массы шихт составляли 30 г, реактивы чистотой ч.д.а. Расплав закаляли с помощью стальной пластины и отжигали при T <sub>g</sub> . Исследовалась структура сетки методами ИК Фурье спектроскопии и КРС. Изменялись значения плотности, T <sub>g</sub> , молярного объёма.	[158]
0-15,6	56,5-70,9	27,9-29,1		
PbCl <sub>2</sub>	PbO	SiO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали в кварцевых тиглях при температуре 800°C в течении 5-10 минут. Шихты массой 10 грамм навешивали из реактивов ч.д.а. Расплав отливали на стальную подложку и остужали при T <sub>g</sub> . Исследовались кривые ДСК, ТКЛР, электропроводность, структура сетки методом ИК Фурье спектроскопии.	[159]
0-25	40-65	35		
PbCl <sub>2</sub>	PbO	SiO <sub>2</sub>	Стекло синтезировалось в 2 этапа. На первом производили синтез оксидного стекла-прекурсора, за счёт плавления шихты в Pt тигле при температуре 850-875°C и отлива расплава в воду. Использовали PbO и SiO <sub>2</sub> марки ч.д.а. На втором этапе оксидный прекурсор измельчали в шаровой мельнице. Затем к нему добавляли PbCl <sub>2</sub> , шихту гомогенизировали и плавил в Pt тиглях при температурах 830-870°C, расплав отливали на стальные подложки. Исследовали электропроводность, плотность, структуру сетки стекла.	[160]
0-30	51,7-66,7	18,3-33,3		
PbCl <sub>2</sub>	PbO	SiO <sub>2</sub>	Стёкла получали закалкой расплава либо в воде, либо с помощью контакта со стальными пластинами прессы при давлении 10 <sup>8</sup> Па. Шихту их высокочистых (99,99%) PbO, PbCl <sub>2</sub> , помещали в кварцевую трубку и при температуре 600°C в течении 15 минут. Исследовали реальный хим. состав (РСМА), электропроводность, ДСК, устойчивость к кристаллизации.	[161]
31-66	24-53	10-16		
PbO		SiO <sub>2</sub>	Шихту из PbO и SiO <sub>2</sub> смешивали и плавил в платиновых тиглях при 1480–1540°C, расплавы отливали на графитовые пластины. Отжиг проводили в диапазоне 450–540°C в течение 2,5 часов. Исследовались оптические (спектры поглощения УФ-ВИД, E <sub>g</sub> ) и электрические свойства стекол	[162]
24,6 – 65		35,4 - 75,4		
PbO		SiO <sub>2</sub>	Шихту из PbO и SiO <sub>2</sub> (ч.д.а) расплавляли в Pt–Rh тигле и затем закачивали в холодной воде. Исследовали структуру сетки методом ЯМР.	[163]
25-70		30-75		

Непосредственно системе PbCl<sub>2</sub>-PbO-SiO<sub>2</sub> посвящены 5 работ. Для наглядности составы стёкол из них нанесены на треугольник Гиббса (рис.1.18). Также область стеклообразования в широких концентрациях составов стёкол исследовалась в работе [164], данные из неё пересекаются с

другими работами по системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$ . Для синтеза стёкол подбирали относительно низкие температуры (800-900°C), шихты массой до 30 г, тигли из корунда, кварца, стеклогуглерода и платины.

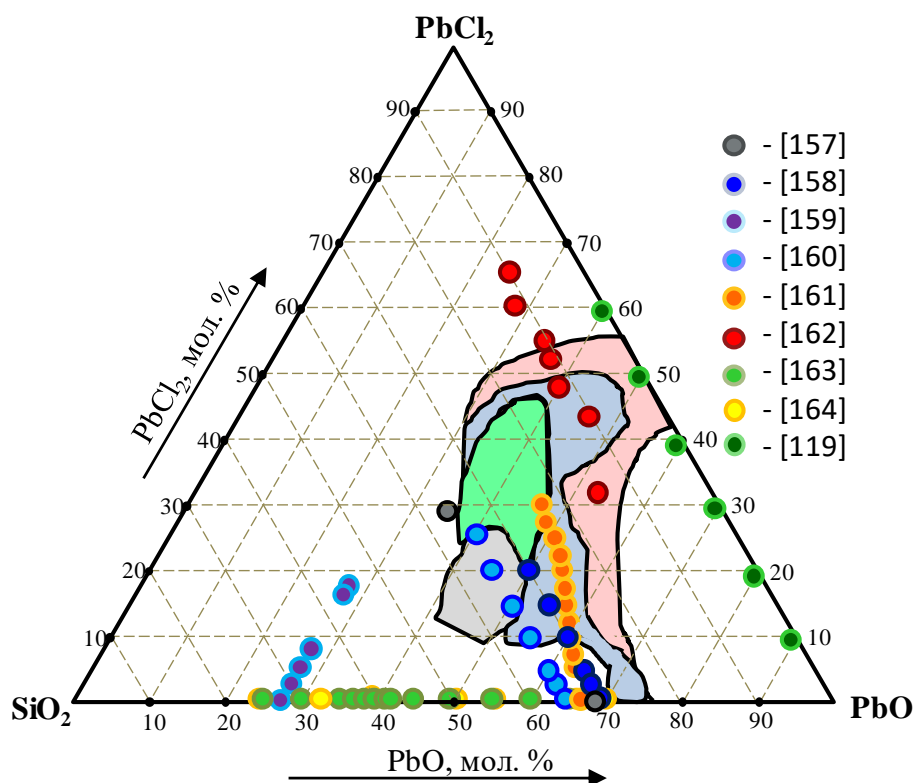


Рисунок 1.18 – Составы стекол в системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  исследованные в литературе, закрашенные области – стекла по данным [164]:  
 $\Delta T = T_x - T_g$  20°C, 50°C, 100°C, 150°C

Удалось получить стёкла содержащие до 66 мол.%  $\text{PbCl}_2$ . Основной темой исследования стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  выступает исследование их электропроводности в зависимости от состава и температуры и состава.

Структура сетки стёкол  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  исследовалась в работах [158, 159, 160, 163] методами КРС (рис. 1.19) и ИК-Фурье спектроскопии (рис. 1.20). Выбор для рассмотрения участка спектра КРС около  $900\text{ см}^{-1}$  обусловлен тем, что там находится интенсивная полоса, относящаяся к колебаниям связей тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , составляющих основу сетки силикатных стёкол. Эта полоса является суперпозицией специфичных силикатных группировок:  $864\text{ см}^{-1}$ -тетраэдры  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (Q0), полоса  $906\text{ см}^{-1}$  - группировки  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (Q1), полоса  $951\text{ см}^{-1}$  – группировки  $[\text{SiO}_3]^{2-}$  (Q2), и полоса  $1072\text{ см}^{-1}$  относится к группировкам  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{6-}$  (Q3).

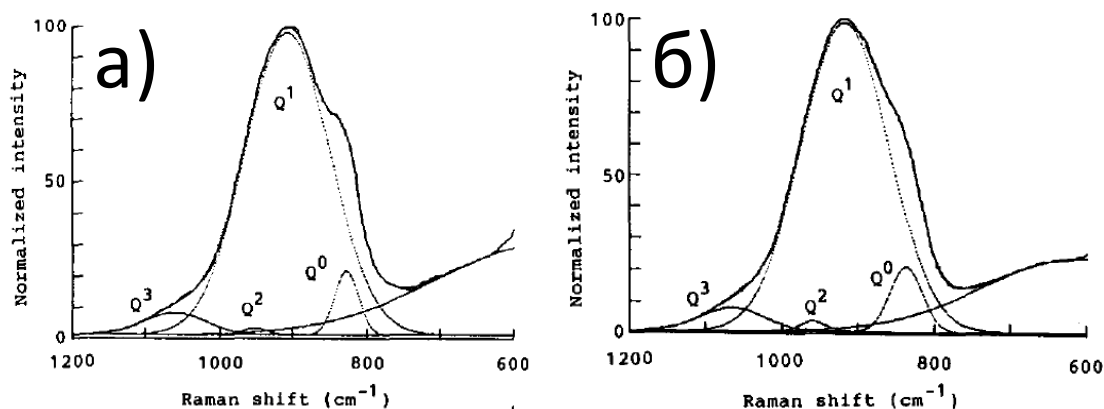


Рисунок 1.19 – Спектры КРС оксохлоридных силикатных стёкол по данным работы [158]:  
 а) спектр стекла состава 70,9PbO-29,1SiO<sub>2</sub>;  
 б) спектр стекла состава 15,6PbCl<sub>2</sub>-56,5PbO-27,9SiO<sub>2</sub>

С помощью разложения этой полосы на составляющие можно сделать выводы о состоянии сетки стекла. Видно, что интенсивность полосы группировок  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (Q0) остаётся практически неизменной при введении PbCl<sub>2</sub>, что говорит об сохранении кремний-кислородных тетраэдров как доминирующих стеклообразующих группировок. Кроме того, авторы заключают об отсутствии связей Si-Cl, а также о том, что введении хлорида свинца сопровождается замещением связей Pb-O на Pb-Cl [158, 159].

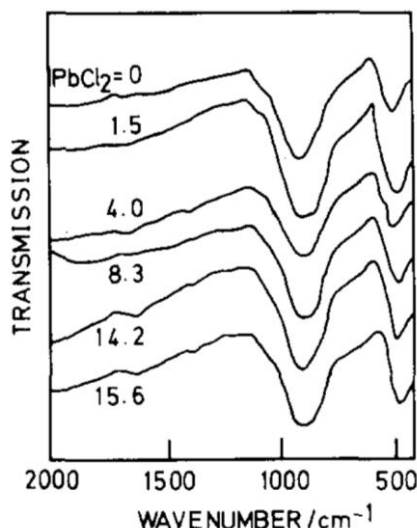


Рисунок 1.20 – ИК-Фурье спектры оксохлоридных силикатных стёкол по данным работы [158]. Число рядом с полосами – содержание PbCl<sub>2</sub> в мол. %

ИК-Фурье спектры (рис. 1.20) подтверждают данные спектроскопии КРС об отсутствии связей Si-Cl и о доминировании полосы относящейся к тетраэдрам SiO<sub>4</sub> (полоса около 900 см<sup>-1</sup>) [158, 159]. Отмечу, что в этой работе,

к сожалению, расшифровка спектров ИК Фурье носит очень ограниченный характер, а спектр комбинационного рассеяния света снят в узком диапазоне. Это не даёт полноценной картины об изменении структуры сетки стёкол  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  при введении хлорида свинца в состав.

В работе [160] изменения электропроводности стёкол от их состава была интерпретирована за счёт изменений структурной сетки. В табл. 1.11 представлены предполагаемые типы структурно-химических единиц (с.х.е.) и изменение их количества в сетке стекла.

Таблица 1.11. Соотношения структурно-химических единиц в сетке стекла по данным [160]

Содержание $\text{PbCl}_2$ , мол. %	Доля с.х.е. $[\text{Pb}_{1/2}^{2+}\text{O}^-\text{SiO}_{3/2}]$	Доля с.х.е. $[\text{Pb}^{2+}(\text{PbO}_{4/2})^{2-}]$	Доля с.х.е. $[\text{ClPb}^{2+}\text{O}^-\text{SiO}_{3/2}]$	Доля с.х.е. $[\text{Pb}^{2+}(\text{PbO}_{3/2}\text{Cl})^{2-}]$
0	0,57	0,43	-	-
5	0,54	0,40	0,03	0,03
10	0,50	0,38	0,06	0,06
15	0,46	0,34	0,10	0,10
20	0,41	0,31	0,14	0,14
25	0,36	0,28	0,18	0,18
30	0,31	0,23	0,23	0,23

При введении в состав стёкол  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  происходит монотонное увеличение хлор- и свинец-содержащих структурно-химических единиц. На встраивание хлорида свинца в структуру сетки косвенно указывает то, что протонный тип проводимости замещается на анионный медленнее ожидаемого. Значит, ионы хлора активно связываются в стеклянную сетку [160]. Однако предполагаемый состав структурно-химических единиц взят из литературных данных, в работе не было проведено прямых структурных исследований. Таким образом, можно заключить, что структура сетки стёкол  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  нуждается в дальнейшем более детальном изучении.

Плотность и молярный объём стёкол  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  исследовались в нескольких работах (рис.1.21).

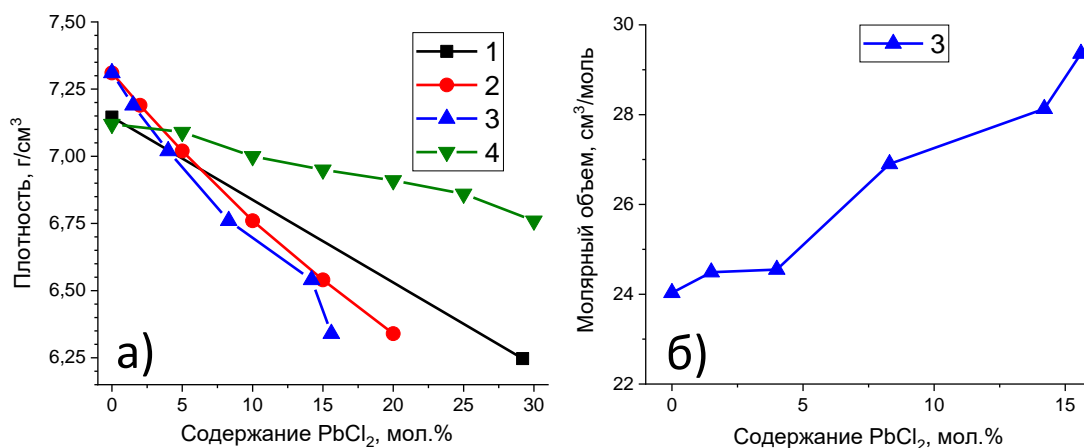


Рисунок 1.21 – Зависимость плотности (а) и молярного объема (б) стекол от содержания  $PbCl_2$ :

1.  $68,6PbO-31,4SiO_2$  и  $29,2PbCl_2-48,6PbO-22,2SiO_2$  [156];
2.  $xPbCl_2-(70-x)PbO-30SiO_2$  [157];
3.  $xPbCl_2-(71-x)PbO-29SiO_2$  [158]
4.  $xPbCl_2-(66,7-x/2)PbO-(33,3-x/2)SiO_2$  [160]

Так же как и для боратных систем, в силикатных системах введение хлорида свинца приводит к уменьшению плотности стёкол, в то время как молярный объём увеличивается. При этом по сравнению с силикатными стёклами с фторидом свинца, увеличение молярного объёма более существенное (рис. 1.22). Снижение плотности и увеличение молярного объёма объясняются большим ионным радиусом Cl (0,181 нм) по сравнению с O (0,14 нм) и F (0,133 нм) [158].

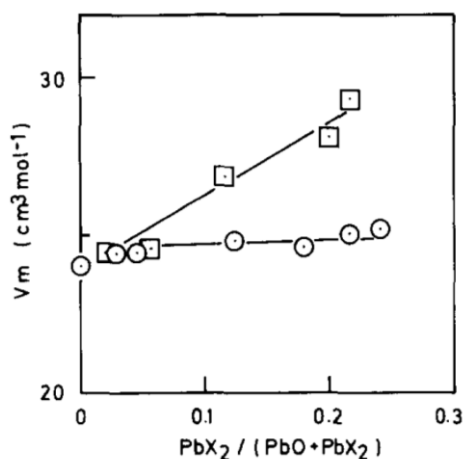


Рисунок 1.22 – Зависимость молярного объёма свинцовых силикатных стёкол от количества введённого  $PbX_2$  ( $X = F, Cl$ ) [158]. Белые круги – зависимость для стёкол с  $PbF_2$ , белые квадраты – зависимость для стёкол с  $PbCl_2$

Исследований микротвёрдости стёкол  $PbCl_2-PbO-SiO_2$  не проводилось и влияние хлорида свинца на это свойство не установлено. Однако исследовалась микротвёрдость для оксидных стёкол  $PbO-SiO_2$ . Введение оксида

свинца значительно снижает микротвёрдость с 500 до 260 кг/мм<sup>2</sup> (введение PbO от 25 до 60 мол. %) [165].

Температуры стеклования уменьшаются при введении PbCl<sub>2</sub> (рис. 1.23 а). Такой же тренд наблюдается и с температурами кристаллизации. Устойчивость стёкол к кристаллизации ( $\Delta T = T_x - T_g$ ) сильно меняется в зависимости от состава, что обсуждается в работе [164]. Для некоторых составов она составляет около 150°C, что является показателем хорошей стабильности стекла. Коэффициент термического расширения сильно (в 2 раза) увеличивается при введении PbCl<sub>2</sub> [159] (рис. 1.23 б).

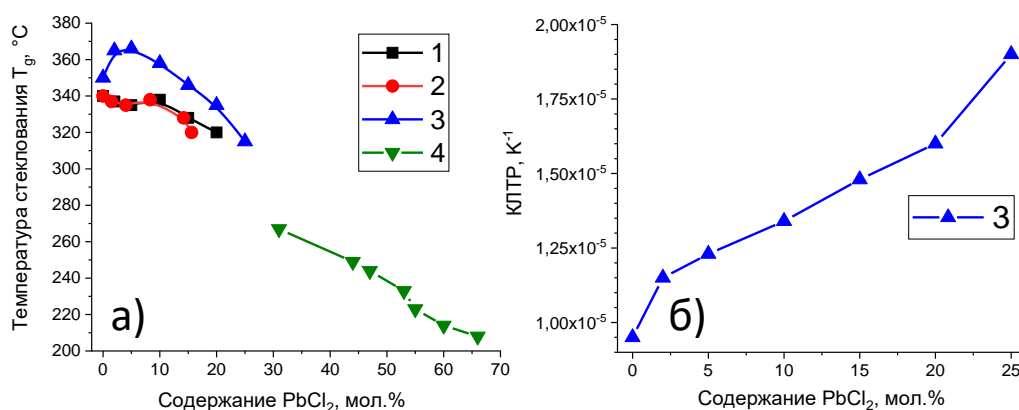


Рисунок 1.23 – Зависимость  $T_g$  (а) и КТР (б) стёкол от содержания PbCl<sub>2</sub>:  
 1.  $x\text{PbCl}_2-(70-x)\text{PbO}-30\text{SiO}_2$  [157]; 2.  $x\text{PbCl}_2-(71-x)\text{PbO}-29\text{SiO}_2$  [158]  
 3.  $x\text{PbCl}_2-(65-x)\text{PbO}-35\text{SiO}_2$  [159]; 4.  $x\text{PbCl}_2-(88-x)\text{PbO}-12\text{SiO}_2$  [161]

В результате исследований оптических свойств оксидной системы PbO-SiO<sub>2</sub> было установлено, что увеличение содержания PbO уменьшает ширину оптической запрещённой зоны (от 3,3 до 2,2 эВ) и сдвигает коротковолновый край поглощения в сторону больших длин волн (от 330 до 425 нм) [162, 166]. Показатель преломления  $n_d$  (диапазон 1,69-1,96) позволяет отнести стёкла к тяжёлым и сверхтяжёлым флинтам [167]. Длинноволновый край поглощения лежит в диапазоне 4-5 мкм [168]. Оптические свойства стёкол системы PbCl<sub>2</sub>-PbO-SiO<sub>2</sub> не исследовались. В доступной литературе не удалось найти данных о показателе преломления, диапазоне пропускания таких стёкол. Отсутствуют сведения о легировании таких систем редкоземельными ионами и изучении люминесценции. Стёкла с точки зрения материала фотоники не охарактеризованы. Так же не исследована химическая стойкость стёкол.

### 1.3.4. Система PbCl<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub>

Оксохлоридная свинцово-германатная система исследовалась в нескольких работах. Составы и условия синтеза перечислены в таблице 1.12.

Таблица 1.12. Литературные данные по стёклам системы PbCl<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub>

Номинальные составы синтезируемых стёкол, мол.%						Условия синтеза. Что исследовалось.	Ссылка
PbCl <sub>2</sub>		PbO		GeO <sub>2</sub>		Материал тигля: корунд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; температура синтеза: 550-1200°C. Для шихты использовали PbCl <sub>2</sub> , PbO и GeO <sub>2</sub> чистотой не хуже х.ч. Расплав отливали на стальные подложки. Исследовали область стеклообразования, РФА, хим. состав, ДСК, спектры поглощения в УФ-ВИД и ИК-диапазонах, E <sub>g</sub> .	[169]
В ( ) дан состав по анализу, мол.%							
0		30 (-)		70 (-)			
10 (4,4)		30 (40,7)		60 (54,9)			
20 (6,5)		30 (44,4)		50 (49,1)			
30 (15,1)		30 (45,6)		40 (39,2)			
40 (10,3)		30 (64,1)		30 (25,6)			
50 (48,6)		30 (33,4)		20 (18)			
60 (58,3)		30 (31,9)		10 (9,8)			
PbCl <sub>2</sub>	PbO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	NaCl	GeO <sub>2</sub>	Чистота реактивов: PbO – 99,9%, GeO <sub>2</sub> – 99,999%, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 99,995%, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 99,997%, NaNO <sub>3</sub> – 99,997%, PbCl <sub>2</sub> – 99,995%, NaCl – 99,995%; масса шихты 15 г, материал тигля: платина Pt. Процесс нагрева осуществляли тремя способами: 1 – шихту помещали в разогретую до 650°C печь и затем нагревали до 1250°C, 2 – шихту помещали в разогретую до 1250°C печь, 3 – шихту без NaCl и PbCl <sub>2</sub> помещали в печь при температуре 650°C, а затем нагревали до 1250°C. Как получали прозрачный расплав, добавляли хлоридный дегидратирующий агент; атмосфера – ультрасухой азот/ ультрасухой кислород/ смесь азота и кислорода/ аргон. Исследовалось влияние атмосферы синтеза и галогенидных компонентов на коротковолновый край поглощения стёкол, на поглощение ОН-групп, на дефекты стекла в виде включений. Исследовались свойства оптических волокон на основе стёкол.	[170, 171]
0-20	11-31	4	9-у	0-9	56		

PbCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	Для синтеза стёкол использовались PbCl <sub>2</sub> , PbO, BaCl <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и GeO <sub>2</sub> чистотой не хуже х.ч., Условия синтеза – температура 1300С, время 30 минут, атмосфера O <sub>2</sub> , тигель из Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , отлив расплава на стальную пластину. Исследовалась структура сетки методом КРС, ап-конверсионная люминесценция.	[172]
20	25	0,5	1	55		
PbCl <sub>2</sub>	PbO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	Для синтеза стёкол использовались PbCl <sub>2</sub> , PbO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и GeO <sub>2</sub> чистотой не хуже х.ч. Шихты массой 20 г плавил в Pt тиглях при температуре 1200-1300С 60 минут, расплав отливали на стальную пластину. Исследовалась структура стеки стекла методом КРС, ДСК, Спектры поглощения в УФ-ВИД-ИК-диапазонах, спектры люминесценции ионов Er <sup>3+</sup> , времена жизни, параметры Джадда-Офельта.	[173]
0-30	0-30	35	0,2/1	35		

Область стеклообразования достаточно широкая, что было показано в работе [169] (рис. 1.24), удалось ввести до 58 мол.% хлорида свинца.

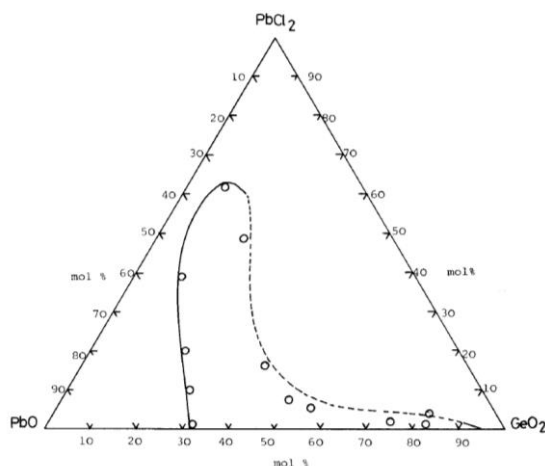


Рисунок 1.24 – Область стеклообразования в системе PbCl<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub> [169]

Отдельно отметим, что условия синтеза в работах [170, 171, 172, 173] и частично в [169] не являются оптимальными, т.к. температура 1200°С значительно превышает температуру кипения хлорида свинца. Это может приводить к существенным потерям компонентов шихты в процессе варки и дрейфу химического состава. В плане синтеза интересны работы [170, 171], поскольку в них исследовалось влияние атмосферы варки и состава шихты на

спектральные свойства стёкол. Так, наиболее эффективной атмосферой варки оказалась смесь из 90 об.% O<sub>2</sub> и 10 об.% N<sub>2</sub>. В качестве дополнительного окислителя шихты наиболее эффективным оказался нитрат натрия в сочетании с хлоридом натрия. Этот приём позволяет снизить содержание ОН-групп и при этом избежать восстановления в процессе варки свинца до металлического состояния.

Структура сетки стёкол исследовалась методами колебательной спектроскопии в работах [169, 172, 173] (рис. 1.25).

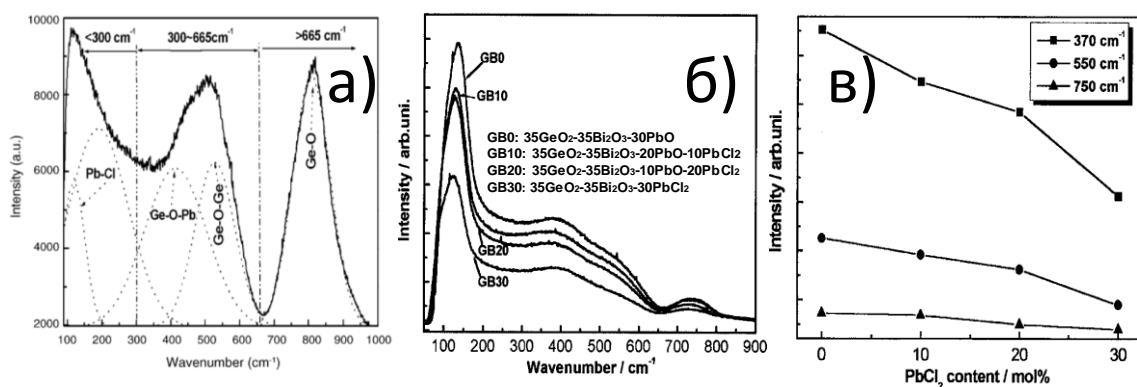


Рисунок 1.25 – Спектры КРС оксохлоридных свинцово-германатных стёкол: а) 55GeO<sub>2</sub>-25PbO-20PbCl<sub>2</sub> [172]; б) 35GeO<sub>2</sub>-35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-xPbCl<sub>2</sub> [173]; в) изменение интенсивности полос КРС в зависимости от содержания PbCl<sub>2</sub> в стёклах 35GeO<sub>2</sub>-35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-xPbCl<sub>2</sub> [173]

С помощью разложения спектра на составляющие, выделены несколько наиболее значимых полос КРС: 120 см<sup>-1</sup> (колебания связи Pb-Cl), 200 см<sup>-1</sup> (не интерпретируется в работе), 400 см<sup>-1</sup> (колебания связи Ge-O-Pb), 530 см<sup>-1</sup> (колебания связи Ge-O-Ge) и 800 см<sup>-1</sup> (колебания связи Ge-O) [172, 173]. При введении хлорида свинца интенсивности полос около 750, 550 и 370 см<sup>-1</sup> уменьшаются, что говорит о разрушении этих связей. Особенно сильно уменьшается интенсивность моды 370 см<sup>-1</sup>, что говорит о разрушении мостиковых связей Ge-O-Pb. Отмечается, что максимальная энергия фононов оксохлоридных свинцово-германатных стёкол составляет около 800 см<sup>-1</sup>, что ниже, чем у боратных, фосфатных и силикатных стёкол и перспективно для люминесцентных применений. Введение PbCl<sub>2</sub> приводит к уменьшению энергии фононов с 800 до 730 см<sup>-1</sup> [172, 173].

В работе [169] исследовали структуру сетки стёкол системы с помо-

щью ИК-Фурье спектроскопии. Помимо спектров стёкол, записывали спектры исходных компонентов шихты (рис. 1.26).

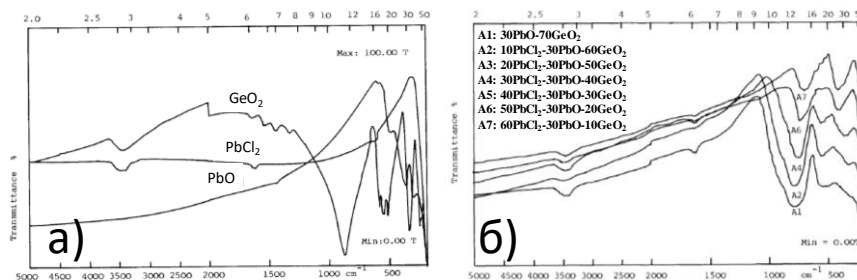


Рисунок 1.26 – ИК-Фурье спектры системы  $x\text{PbCl}_2\text{-}30\text{PbO}\text{-(}70\text{-}x\text{)GeO}_2$  [169]:

а) спектры исходных реактивов; б) спектры стёкол

Полоса  $787\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям связей Ge-O уменьшается при введении хлорида свинца в состав стёкол, что говорит о разрушении этих связей. Также авторы отмечают подобие спектров стёкол к спектрам исходных компонентов [169].

Однако уровень расшифровки спектров КРС и ИК-Фурье для стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  носит поверхностный характер, без интерпретации всех колебательных мод. Поэтому структура сетки стёкол нуждается в уточнении. Плотность и молярный объём стёкол  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  не исследовались, так же как и микротвёрдость.

Характеристические температуры стёкол исследовались методом ДСК в работах [169, 173] (рис.1.27).

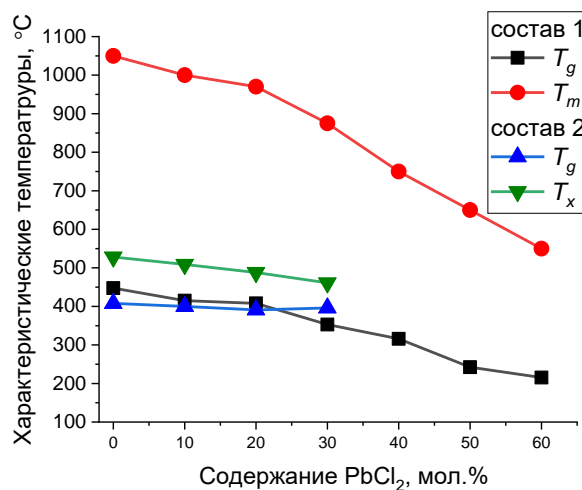


Рисунок 1.27 – Зависимость  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$  от содержания  $\text{PbCl}_2$ :

1.  $x\text{PbCl}_2\text{-}30\text{PbO}\text{-(}70\text{-}x\text{)GeO}_2$  [169]; 2.  $x\text{PbCl}_2\text{-(}30\text{-}x\text{)PbO}\text{-}35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}35\text{GeO}_2$  [173]

Введение хлорида свинца в состав германатных стёкол приводит к

снижению температур стеклования, кристаллизации и плавления. В [173] это связывают с изменением структуры сетки. Параметр устойчивости к кристаллизации  $\Delta T = T_x - T_g$  составляет около 100°C, что делает германатную систему применимой для вытяжки оптических волокон [169, 173]. К сожалению, ни в одной из работ не приводятся данные по термогравиметрическому анализу. Коэффициент термического расширения тоже не исследовался.

Оптические свойства подробно исследовались в работах [169, 170, 173]. Замещение  $\text{GeO}_2$  на  $\text{PbCl}_2$  приводит к уменьшению ширины оптической запрещённой зоны и сдвигу коротковолнового края поглощения в видимую область [169]. Данная тенденция несколько аномальна, т.к. ширина оптической запрещённой зоны  $\text{PbCl}_2$  (5,4 эВ [54]) больше чем ширина оптической запрещённой зоны  $\text{GeO}_2$  (4,7 эВ [174]). Однако эту аномалию можно объяснить тем, что в процессе синтеза часть хлорида свинца подверглась пирогидролизу с образованием оксида свинца [169]. В другой работе [170] при добавлении  $\text{PbCl}_2$  в стёкла наблюдали смещение коротковолнового края поглощения в УФ область (рис. 1.28).

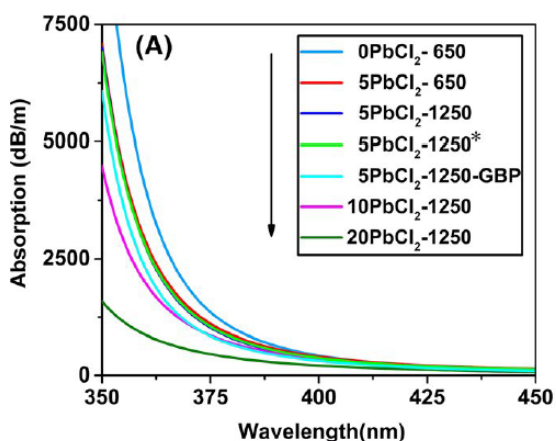


Рисунок 1.28 – Спектры поглощения стёкол системы  $56\text{GeO}_2-(31-x)\text{PbO}-x\text{PbCl}_2-4\text{Ga}_2\text{O}_3-9\text{Na}_2\text{O}$  в УФ-ВИД-диапазоне при различных условиях синтеза [170]

Коротковолновый край поглощения лежит в области 400 нм и смещается до 375 нм при добавлении 20 мол.%  $\text{PbCl}_2$  [170, 173]. Показатель преломления уменьшается при замещении  $\text{PbO}$  на  $\text{PbCl}_2$  с 2,46 до 2,33 [173]. Дисперсия показателя преломления не исследовалась. Длинноволновый край поглощения лежит в области 6,5 мкм (рис. 1.29).

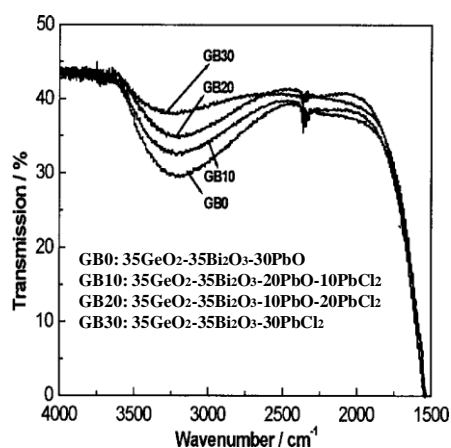


Рисунок 1.29 – Спектры поглощения стёкол системы 35GeO<sub>2</sub>-35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-xPbCl<sub>2</sub> в ИК диапазоне [173]

При введении хлорида свинца происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения ОН-групп, что важно для оптических и спектрально-люминесцентных применений [169, 170].

Исследования люминесценции были сосредоточены на ионе Er<sup>3+</sup> и его излучательных переходах в ближнем ИК-диапазоне (рис. 1.30), а также влияния добавки ионов Yb<sup>3+</sup> на ап-конверсионную люминесценцию [172, 173].

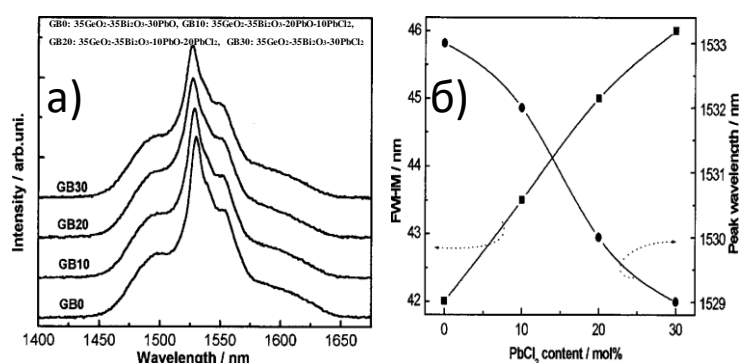


Рисунок 1.30 – Люминесцентные свойства ионов Er<sup>3+</sup> в системе 35GeO<sub>2</sub>-35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-xPbCl<sub>2</sub> [173]: а) спектры люминесценции; б) зависимость положения максимума люминесценции и ширины спектральной линии от содержания PbCl<sub>2</sub>

Стёкла проявляют интенсивную люминесценцию ионов Er<sup>3+</sup> на переходе <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>. введение хлорида свинца в матрицу приводит к уширению спектральной линии с 42 до 46 нм, а также сдвигу максимума полосы люминесценции с 1533 на 1529 нм. Времена жизни возбуждённых состояний также существенно увеличиваются (табл. 1.13).

Таблица 1.13. Времена жизни возбуждённых состояний ионов ионов  $\text{Er}^{3+}$  в оксохлоридных свинцово-германатных стёклах [173]

Содержание $\text{PbCl}_2$ в стекле, мол. % / Время жизни, мкс	Уровень $^4\text{I}_{13/2}$	Уровень $^4\text{S}_{3/2}$	Уровень $^4\text{F}_{9/2}$
0	2410	220	101
10	2590	228	159
20	2940	255	231
30	3110	264	279

Такие изменения спектрально-люминесцентных характеристик объясняются уменьшением энергии фононов, и сменой локального окружения ионов  $\text{Er}^{3+}$  с оксидного на оксохлоридное [173]. К сожалению, в литературе не удалось найти данных по люминесценции других ионов в оксохлоридных свинцово-германатных стёклах, а также в среднем инфракрасном диапазоне спектра.

Таким образом, германатные стёкла в системе на основе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  исследовались в небольшом количестве работ. Структура сетки таких стёкол нуждается в уточнении. Кроме того, вообще не исследовались механические характеристики и люминесценция РЗИ в среднем ИК-диапазоне, несмотря на перспективность системы для применений в фотонике. Так же не исследована химическая стойкость стёкол.

### 1.3.5. Система $\text{PbCl}_2\text{-PbO-TeO}_2$

Оксохлоридная свинцово-теллуритная система исследовалась в нескольких работах. Составы и условия синтеза перечислены в таблице 1.14.

Таблица 1.14. Литературные данные по оксохлоридным свинцово-теллуритным стёклам

Номинальные составы синтезируемых стёкол, мол. %			Условия синтеза. Что исследовалось.	Ссылка
$\text{PbCl}_2$	$\text{PbO}$	$\text{TeO}_2$	Стёкла синтезировали в Pt тиглях с крышками при температурах 700-800°C в атмосфере воздуха. Использовали реактивы квалификации х.ч. $\text{PbCl}_2$ , $\text{PbO}$ , $\text{TeO}_2$ . Исследовались область стеклообразования, плотность, характеристические температуры, структура сетки методом ИК-Фурье спектроскопии.	[175]
16 - 50	0-40	20-80		

PbCl <sub>2</sub>	PbO	TeO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали из реактивов квалификации х.ч. Шихту предварительно выдерживали в вакуумной печи при 100°C. Масса навески составляла 5 г, шихты плавил при 800°C в течении часа в атмосфере азота. Исследовались области стеклообразования, характеристические температуры методом ДСК, плотность стёкол.	[176]
0-60	0-40	40-90		
PbCl <sub>2</sub>	PbO	TeO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали при температурах 750-800°C в атмосфере CCl <sub>4</sub> . Использовались тигли из Au, Pt, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Исследовались диапазон пропускания, реальный хим. состав	[177]
40-60	-	40-60		
PbCl <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали из реактивов чистотой 99,9 мас.%. Масса шихт составляла 5-7 г. Шихты плавил в SiO <sub>2</sub> тиглях в течении 5 минут при температурах 700-850°C. Исследовались области стеклообразования, реальный хим. состав, ДСК, спектры поглощения в УФ-ВИД-ИК диапазонах.	[178]
20-50	-	50-80		
PbCl <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>		
10-60	10-20	30-80		
PbCl <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали в Pt тиглях при температуре 720°C в течении 30 мин. Шихты предварительно обрабатывались при 230°C в атмосфере CCl <sub>4</sub> . Исследовали спектры поглощения в УФ-ВИД-ИК диапазонах, люминесценцию ионов Er <sup>3+</sup> .	[179]
0-40	0-40	60		
PbCl <sub>2</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>	Для шихты использовались реактивы чистотой 99,99 мас.%. Шихты массой 50 г плавил в Pt тиглях при температурах 700-800°C в атмосфере N <sub>2</sub> . Исследовали структуру сетки методом КРС, ап-конверсионную люминесценцию ионов Tm <sup>3+</sup> .	[180]
5-40	0,05 / 3	60-95		
PbCl <sub>2</sub>	Pr	TeO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали в Pt тиглях при температуре 750-820°C в течении 20 мин. Шихты предварительно обрабатывались при 230°C в атмосфере CCl <sub>4</sub> . Исследовали поглощение в УФ-ВИД-ИК диапазонах, люминесценцию ионов Pr <sup>3+</sup> .	[181]
30	Pr, PrCl <sub>3</sub> , Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,05-1	70		
PbCl <sub>2</sub>	PbBr <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали в Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> тиглях с крышкой при температурах 650-800°C в течении 20 минут. Для приготовления шихты использовали реактивы квалификации х.ч. Исследовались спектры поглощения в УФ-ВИД-ИК диапазонах, люминесценцию ионов Er <sup>3+</sup> , кинетики затухания, показатель преломления, ДСК.	[182]
0-20	0-20	80		
PbO	TeO <sub>2</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
20	80	1		

PbCl <sub>2</sub>		Pr	TeO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали в Pt и Au тиглях при температуре 750-820°C в течении 20 мин. Шихты предварительно обрабатывались при 230°C в атмосфере CCl <sub>4</sub> . Исследовали спектры поглощения в УФ-ВИД-ИК диапазонах, люминесценцию ионов Pr <sup>3+</sup> , влияние материала тигля на свойства стёкол.	[183]
30		1 Pr 1 PrCl <sub>3</sub> 1 Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
PbCl <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>	Ln <sup>3+</sup>	Стёкла синтезировали из реактивов чистотой 99,9 мас.%. Синтез проводили в различных тиглях и атмосферах. Исследовались ДСК, спектры поглощения в УФ-ВИД-ИК-диапазонах, люминесценция ионов Nd <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> .	[184]
20	10	70	Nd: 0,5-3,0		
20	10	70	Er: 0,05-2,0		
20	10	70	Pr: 0,05-2,0		
PbCl <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>	Ln <sup>3+</sup>	TeO <sub>2</sub>	Стёкла синтезировали в Pt и Au тиглях при температуре 750-820°C в течении 20 мин. Шихты предварительно обрабатывались при 230°C в атмосфере CCl <sub>4</sub> . Исследовали спектры поглощения в УФ-ВИД-ИК диапазонах, люминесценцию ионов Pr <sup>3+</sup> , влияние материала тигля на свойства стёкол.	[185]
20-40	0-20	1 Pr, 1 PrCl <sub>3</sub> 1 Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 Er, 1 ErCl <sub>3</sub> 1 Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60		
PbCl <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>		Шихты из высокочистых (99,9 мас.%) веществ плавил в пламени горелки в течении короткого времени. Использовали тигли из материалов: Pt, ZrO <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , стеклоуглерод. Исследовали электропроводность стёкол, влияние состава и условий синтеза на пропускание в ИК-области спектра.	[186]
20-40	0-20	60-80			
10-50	10	40-80			
PbCl <sub>2</sub>	MeO	TeO <sub>2</sub>		Для синтеза стёкол использовали реактивы чистотой не хуже 99,9 мас.%. Шихты массой 5 г плавил в течении 4 минут при 800°C в кварцевых тиглях. Исследовали влияние хим. состава на характеристические температуры, спектры поглощения, E <sub>g</sub> .	[187]
25	0	75			
20	10 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10 MoO <sub>3</sub> 10 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10 WO <sub>3</sub> 10 ZnO	70			
PbCl <sub>2</sub>	ErCl <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Для синтеза стёкол использовали реактивы чистотой не хуже 99,99 мас.%. Шихты массой 5 г плавил в течении 8 минут при 850°C в кварцевых тиглях. Исследовали спектры поглощения, ап- и термолюминесценцию Er <sup>3+</sup> .	[188]
20	0-1	70	10		
PbCl <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>		Для синтеза использовали реактивы чистотой не хуже 99,9 мас.%. Шихты массой 5 г плавил в течении 4 минут при 800°C в кварцевых тиглях. Исследовали область стеклообразования, РФА, влияние хим. состава на характеристические температуры, спектры поглощения, E <sub>g</sub> , плотность, молярный объём, микротвёрдость, структуру сетки методом ИК-Фурье спектроскопии.	[189]
5-40	5-20	50-90			

PbCl <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>	Для синтеза стёкол использовали реактивы чистотой не хуже 99,9 мас.%. Исследовали плотность, структуру сетки методом КРС .	[190]
10-50	10	40-90		

Оксохлоридная свинцово-теллуритная система обладает широкой областью стеклообразования до 60 мол. % по PbCl<sub>2</sub> (рис. 1.31).

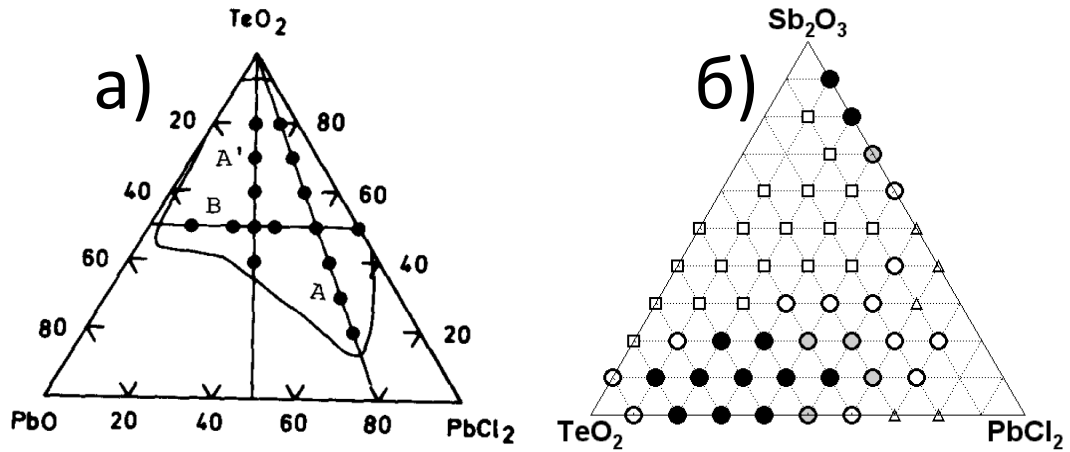


Рисунок 1.31 – Области стеклообразования свинцовых оксохлоридных теллуритных стёкол: а) по данным работы [175]; б) по данным работы [178]. Круги – прозрачные стеклообразные образцы. Треугольники – закristализованные образцы

Кроме соединений свинца, в ряде работ [176, 178, 184, 187, 189] исследовались системы с добавками ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, которые без труда вводят в теллуритные системы до 10 – 20 мол. % (рис. 1.32).

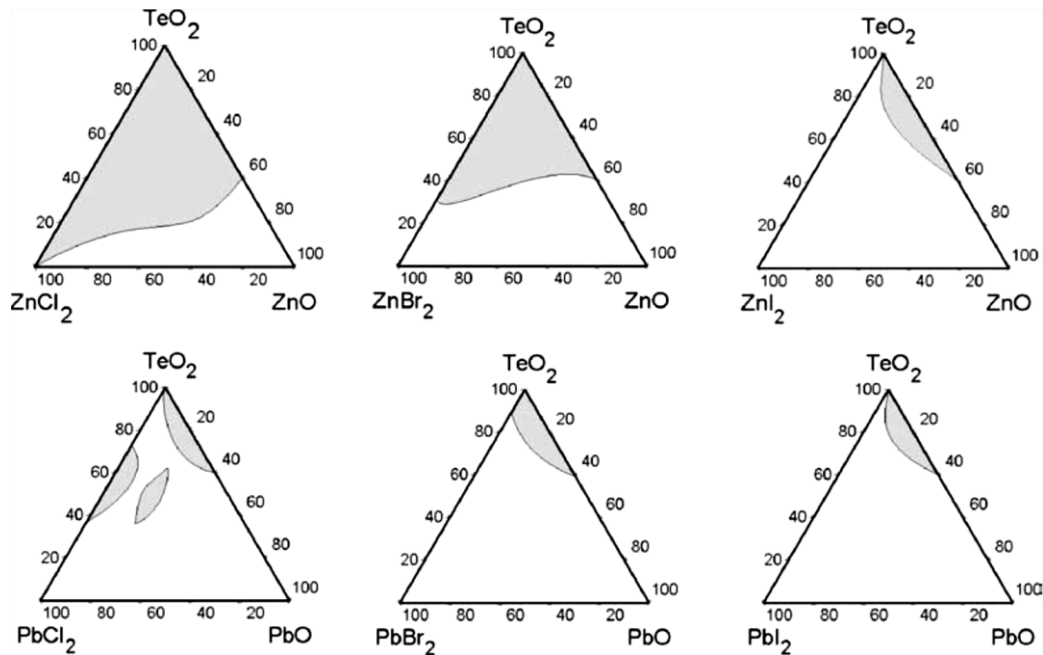


Рисунок 1.32 – Области стеклообразования оксогалогенидных теллуритных стёкол [176]

В большинстве работ по стёклам системы PbCl<sub>2</sub>-PbO-TeO<sub>2</sub> и родствен-

ным ей теллуридным системам для синтеза выбирали относительно небольшие температуры 700-850°C, синтез проводили в осушенном азоте, на воздухе или в хлорирующей атмосфере, полученной пиролизом  $\text{CCl}_4$  [175, 176, 177, 186]. В [185, 186] было исследовано влияние различных атмосфер синтеза и материалов тигля на спектры пропускания теллуридных стёкол (рис. 1.33).

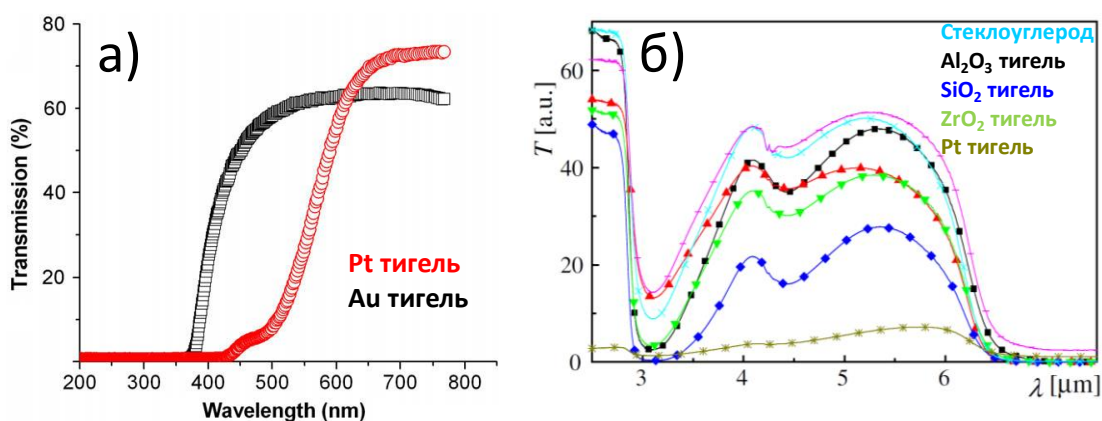


Рисунок 1.33 – Влияние материала тигля на спектры пропускания [185, 186]:  
а) УФ-ВИД область спектра; б) ИК область спектра

Было установлено, что наиболее оптимальными материалами тиглей являются корунд и стеклоуглерод (при условии подбора температурно-временного режима). Атмосфера из смеси  $\text{O}_2/\text{Cl}_2$  позволяет избежать дефектов в виде металлических включений Pb, Te, Sb [186]. Платиновый тигель является неоптимальным решением ввиду загрязнения стекла коллоидными частицами  $\text{Pt}^0$ , что негативно сказывается на пропускании в видимой области [183, 185].

Благодаря грамотному подбору условий синтеза в большинстве работ по системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-TeO}_2$  отклонение реального химического состава от номинального является минимальным, что подтверждается рентгеноспектральным микроанализом [177, 178, 184, 187].

Структура стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  подробно исследовалась методом комбинационного рассеяния света в работах [180, 190] (рис. 1.34).

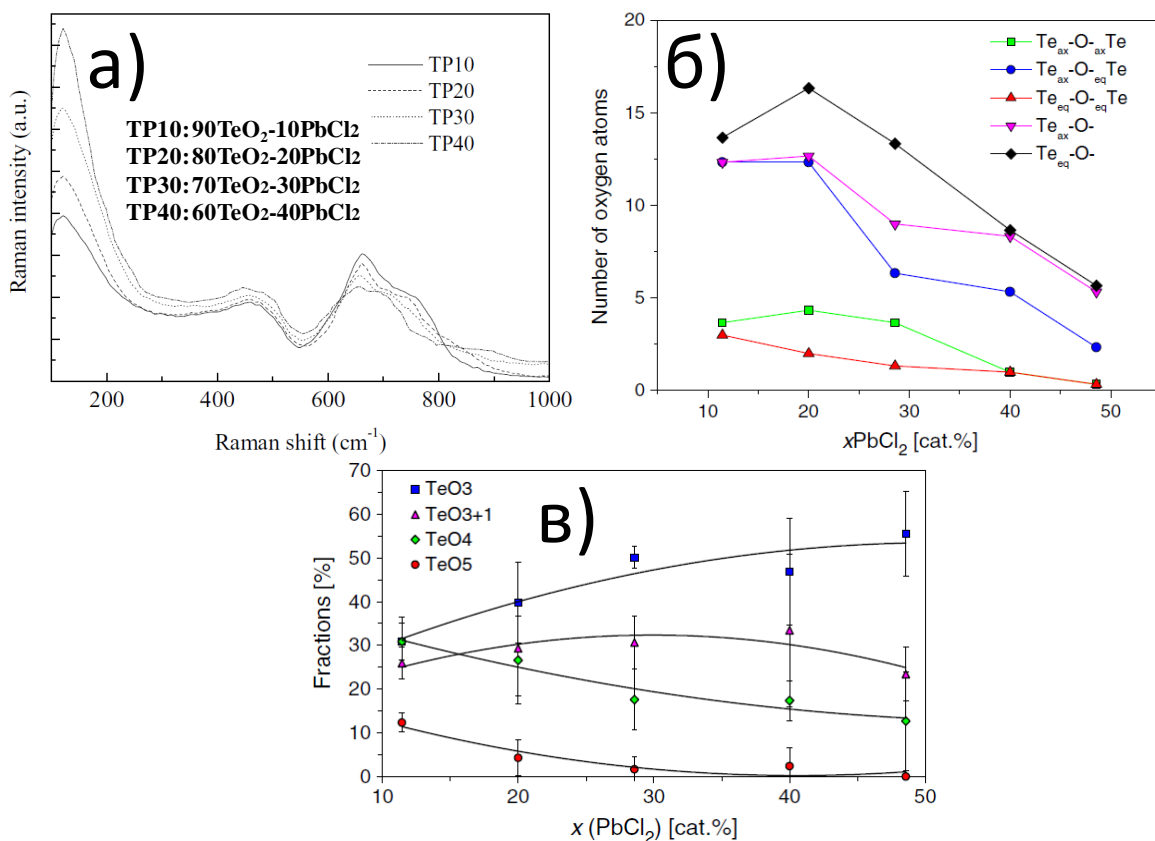


Рисунок 1.34 – Исследования структуры сетки стёкол PbCl<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>:  
 а) Спектры КРС [180]; б) Изменение количества связей Те-О от концентрации PbCl<sub>2</sub>;  
 в) Изменение количества структурно-химических единиц от концентрации PbCl<sub>2</sub> [190]

В таблице 1.15 представлена расшифровка колебательных мод спектров КРС.

Таблица 1.15. Расшифровка колебательных мод спектров КРС в оксохлоридных свинцово-теллуридных стёклах по данным [180, 190]

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Интерпретация
90-92	Колебания, ассоциируемые с PbCl <sub>2</sub> , преимущественно с анионом Cl <sup>-</sup>
115-120	Растягивающие колебания Pb-Cl
150-180	Валентные и изгибные колебания Pb-Cl
280	Колебания связи Pb-O-Te и/или Pb-O в единицах PbO <sub>4</sub>
450	Изгибные колебания Те-О-Те в тригональных пирамидах и многогранниках TeO <sub>4</sub> и TeO <sub>3</sub> (TeO <sub>3+1</sub> )
660	Асимметричные растягивающие колебания Те-О-Те в тригональных бипирамидах TeO <sub>4</sub>
745	Асимметричные растягивающие колебания между Те и NBO (О-Те-О) в TeO <sub>3</sub> (TeO <sub>3+1</sub> )
800-840	Колебания TeO <sub>3</sub> и NBO (О-Те-О)

Моды около 90, 120, 150  $\text{см}^{-1}$  относятся к связям Pb-Cl и их интенсивность значительно увеличивается при введении хлорида свинца в состав стёкол. Полосы с максимумами около 450 и 660  $\text{см}^{-1}$  относят к симметричным изгибным колебаниям связей Te-O-Te в тригональных пирамидах, а также связям O-Te-O в многогранниках структурных единиц  $\text{TeO}_4$  и  $\text{TeO}_3(\text{TeO}_{3+1})$ . При увеличении содержания  $\text{PbCl}_2$  в составе стекла интенсивность этих полос падает, т.к. происходит разрыв связей Te-O-Te за счет встраивания модификатора в стеклянную сетку. Полосы с максимумами около 745 и 800-840  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям группировок  $\text{TeO}_4$  и  $\text{TeO}_3(\text{TeO}_{3+1})$ . Структурные группировки  $\text{TeO}_3(\text{TeO}_{3+1})$  состоят из связей Te-O, без мостиковых атомов кислорода. По количеству группировок  $\text{TeO}_4$  можно судить о количестве мостиковых атомов кислорода в сетке стекла в целом. При введении  $\text{PbCl}_2$  количество мостиковых кислородов сокращается [180, 190] и происходит деполимеризация сетки. Группировки проявляют большую устойчивость, однако их количество тоже сокращается при введении  $\text{PbCl}_2$ . Энергия фононов составляет около 800  $\text{см}^{-1}$  [181].

Структура сетки стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-TeO}_2$  исследовалась методом ИК-Фурье спектроскопии в работах [175, 189] (рис. 1.35, табл. 1.16).

Таблица 1.16. Расшифровка колебательных мод ИК-Фурье спектров в оксохлоридных свинцово-теллуридных стёклах по данным [175, 189]

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Расшифровка
450-490	Колебания катионов $\text{Pb}^{2+}$ либо колебания связей Pb-O-Te
570-600	Колебания Te-O-Te, содержащих мостиковые связи, в группировках $\text{TeO}_4$
620-670	Симметричные колебания, относящиеся к связям Te-O-Te в группировках $\text{TeO}_4$
765	Колебания связей с немостиковым атомом кислорода Te-O в тригональных пирамидах $\text{TeO}_3(\text{TeO}_{3+1})$
817-875	Растягивающие колебания Te-O в $\text{TeO}_3(\text{TeO}_{3+1})$

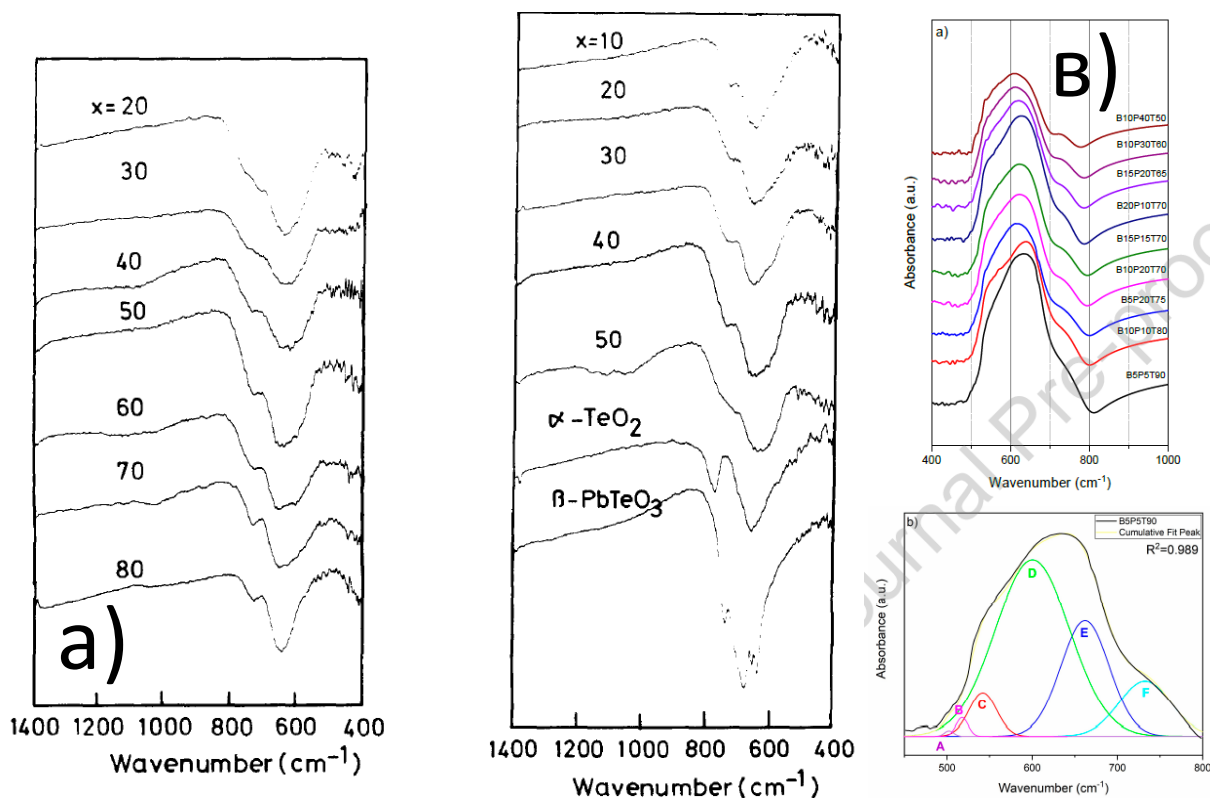


Рисунок 1.35– ИК-Фурье спектры оксохлоридных теллуридных стёкол: а) система  $(100-x)\text{TeO}_2-x(0,2\text{PbO}*0,8\text{PbCl}_2)$  [175]; б) система  $50\text{TeO}_2-(50-x)\text{PbO}-x\text{PbCl}_2$  [175]; в) система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-TeO}_2$  [189]

При введении хлорида свинца в состав стёкол спектры претерпевают изменения: полоса около  $570\text{ см}^{-1}$  (мостиковые колебания  $\text{Te-O-Te}$ ) теряет свою интенсивность. В тоже время доминирующей становится полоса около  $817\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к немостиковым связям  $\text{Te-O}$ . Это говорит о деполимеризации сетки стекла [175, 189]. В целом, результаты ИК-Фурье спектроскопии согласуются с результатами КРС.

Введение хлорида свинца в состав стёкол  $\text{PbO-TeO}_2$  вместо  $\text{TeO}_2$  приводит к увеличению значений плотности (линии 1, 3-5 на рис. 1.36), в то время как введение вместо  $\text{PbO}$  приводит к снижению плотности (линия 2, рис.1.41). Молярный объём при этом линейно возрастает. Это объясняется большим ионным радиусом  $\text{Cl}^-$  и деполимеризующим эффектом  $\text{PbCl}_2$ .

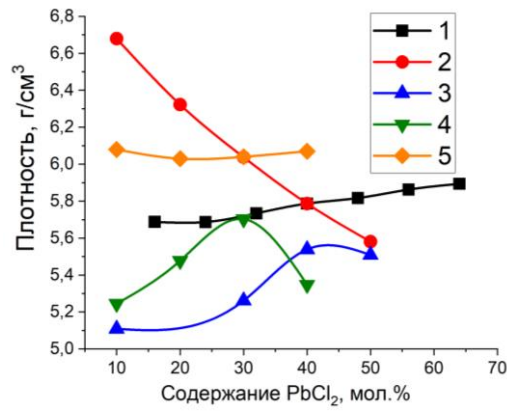


Рисунок 1.36 – Зависимость плотности стекол от содержания  $\text{PbCl}_2$ :  
 1.  $x\text{PbCl}_2-0.25x\text{PbO}-(100-1.25x)\text{TeO}_2$  [175]; 2.  $x\text{PbCl}_2-(50-x)\text{PbO}-50\text{TeO}_2$  [175];  
 3.  $x\text{PbCl}_2-10\text{PbO}-(90-x)\text{TeO}_2$  [176]; 4.  $x\text{PbCl}_2-20\text{PbO}-(80-x)\text{TeO}_2$  [176];  
 5.  $x\text{PbCl}_2-10\text{Bi}_2\text{O}_3-(90-x)\text{TeO}_2$  [189]

Термические свойства стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-TeO}_2$  и близких к ней подробно исследовались (рис. 1.37) в нескольких работах.

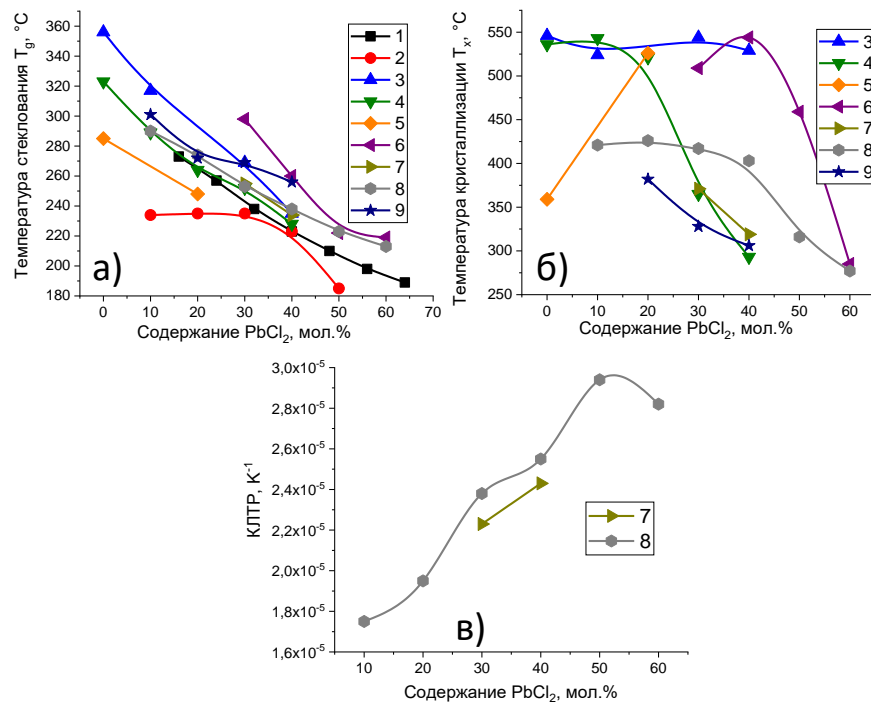


Рисунок 1.37 – Зависимости термических свойств теллуридных стекол от содержания  $\text{PbCl}_2$ : а) Температура стеклования; б) Температура начала кристаллизации; в) КЛТР.

1.  $x\text{PbCl}_2-0.25x\text{PbO}-(100-1.25x)\text{TeO}_2$  [175]; 2.  $x\text{PbCl}_2-(50-x)\text{PbO}-50\text{TeO}_2$  [175];
3.  $x\text{PbCl}_2-10\text{PbO}-(90-x)\text{TeO}_2$  [176]; 4.  $x\text{PbCl}_2-20\text{PbO}-(80-x)\text{TeO}_2$  [176];
5.  $x\text{PbCl}_2-30\text{PbO}-(70-x)\text{TeO}_2$  [176]; 6.  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  [178]; 7.  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  [178];
8.  $x\text{PbCl}_2-10\text{Sb}_2\text{O}_3-(90-x)\text{TeO}_2$  [178]; 9.  $x\text{PbCl}_2-10\text{Bi}_2\text{O}_3-(90-x)\text{TeO}_2$  [189]

Введение хлорида свинца сильно влияет на термические свойства стёкол. Так, происходит систематическое снижение температуры стеклования, температуры кристаллизации. Это объясняется деполимеризующим действи-

ем  $\text{PbCl}_2$  на сетку. При этом параметр устойчивости к кристаллизации  $\Delta T = T_x - T_g$  имеет сложную зависимость и даже возрастает при введении  $\text{PbCl}_2$ , что указывает на стабилизацию сетки стекла. Для некоторых образцов  $\Delta T$  составляет более  $100^\circ\text{C}$ . ТКЛР имеет большие значения ( $17,5 - 29,4 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ ) [178] и увеличивается при введении  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол. Термогравиметрический анализ для стёкол данной системы не проводился.

Механические свойства стёкол исследовались только в одной работе [189]. При введении  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол с 5 до 40 мол. % микротвёрдость снижается с  $246 \text{ кг/мм}^2$  до  $190 \text{ кг/мм}^2$ .

Оптические свойства стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-TeO}_2$  и близких к ней подробно исследовались в нескольких работах [177, 178, 179, 181, 186, 187]. Введение  $\text{PbCl}_2$  в состав теллуридных стёкол сильно влияет на диапазон пропускания (рис. 1.38). Видно, что  $\text{PbCl}_2$  увеличивает диапазон пропускания как в УФ, так и в ИК. Коротковолновый край поглощения лежит в области  $370 \text{ нм}$ ,  $E_g$  составляет около  $3,05 \text{ эВ}$ , эти величины сильно зависят от материала тигля и химического состава стекла [185, 187]. В ИК области спектра многофононный край поглощения лежит в области  $6,2 - 6,8 \text{ мкм}$  [177, 178]. На ИК-спектрах также наблюдается интенсивная полоса поглощения ОН-групп около  $2,9 \text{ мкм}$ . В работе [179] её удалось существенно уменьшить за счёт добавки фторида свинца.

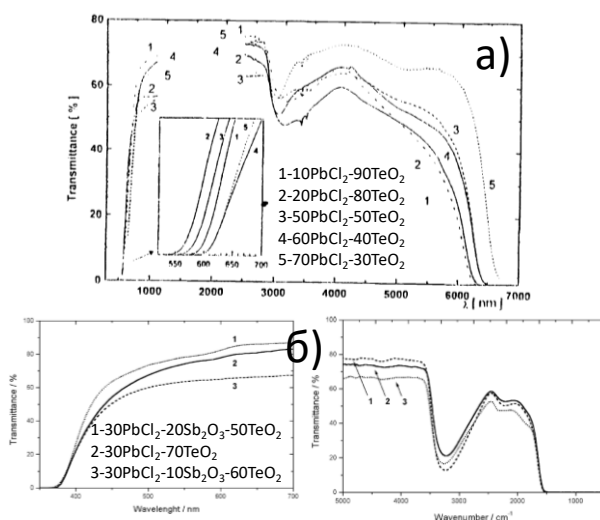


Рисунок 1.38 – Спектры пропускания оксохлоридных свинцово-теллуридных стёкол: а) [177]; б) [178]

Показатель преломления и его дисперсия исследовались в работах [181, 182, 187, 189]. Его значения в среднем составляют около 2,15, на него сильно влияют добавки оксидов металлов, что позволяет варьировать показатель от 1,9 (добавка оксида висмута [189]) до 2,43 (добавка оксида вольфрама [187]). Дисперсия показателя преломления имеет нормальный характер [182], однако число Аббе не рассчитано.

Люминесцентные свойства РЗИ в матрицах оксохлоридных свинцово-теллуритных стёкол исследовались в работах [180, 181, 182, 183, 184, 188]. При легировании стёкол РЗИ на спектрах поглощения стёкол появляются характерные для ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  (рис. 1.39) полосы, уширенные вследствие аморфного окружения. Коротковолновый край поглощения немного сдвигается вследствие изменения электронной плотности [184]. Легированные теллуритные стёкла проявляют интенсивную люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне. Стёкла системы  $\text{TeO}_2\text{-PbCl}_2\text{-WO}_3\text{:Er}^{3+}$  могут использоваться в качестве люминесцентных термометров в диапазоне температур 100-300К и ап-конверсионных люминофоров [188]. В работе [180] показано положительное влияние добавок хлорида свинца в состав теллуритных стёкол на апконверсионную люминесценцию ионов  $\text{Tm}^{3+}$ .

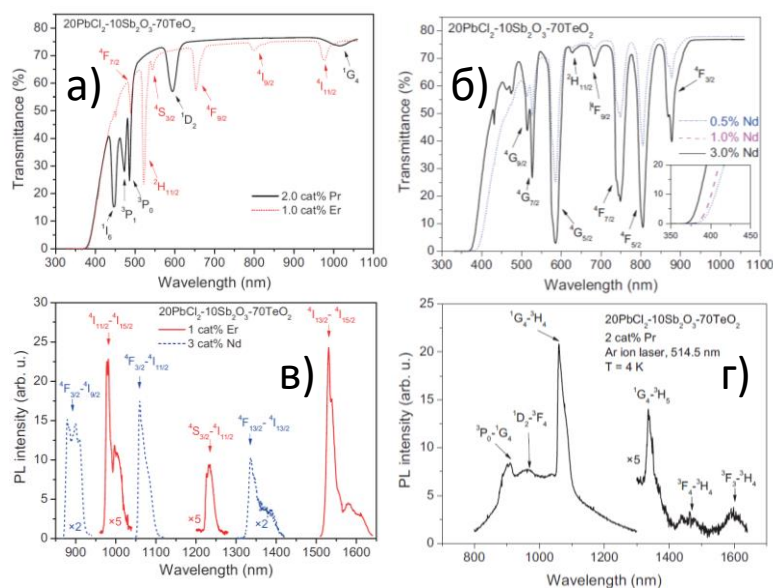


Рисунок 1.39 – Спектрально-люминесцентные свойства РЗИ в матрице оксохлоридного свинцово-теллуритного стекла [184]: а) спектры поглощения стёкол с ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ ; б) спектры поглощения стёкол с ионами  $\text{Nd}^{3+}$ ; в) спектры люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ ; г) спектры люминесценции  $\text{Pr}^{3+}$

Времена жизни возбуждённых состояний в стекле системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-TeO}_2$  исследовались только для ионов  $\text{Er}^{3+}$  [182]. Для уровня  ${}^4\text{I}_{13/2}$  оно составило 1,57 мс, что значительно больше, чем у боратных оксохлоридных стёкол [130]. Однако для других возбуждённых состояний ионов  $\text{Er}^{3+}$  не было выполнено исследований времён жизни. Так же как и не было его выполнено для других РЗИ. Отдельно отмечается отсутствие работ по получению люминесценции в матрицах оксохлоридных свинцово-теллуритных стёкол в среднем ИК диапазоне, несмотря на всю перспективность системы для таких применений [191].

Таким образом, оксохлоридные свинцово-теллуритные стёкла хорошо изучены с точки зрения структуры сетки, характеристических температур, физико-химических и оптических свойств. Однако дисперсия показателя преломления требует уточнения, практически нет исследований по механическим характеристикам и химической стойкости стёкол. Кроме того, не исследованы времена жизни люминесценции РЗИ в видимом и ИК диапазонах.

#### 1.4. Выводы из обзора литературы

1. Кристаллы галогенидов тяжёлых металлов являются перспективными кандидатами для активных лазерных сред инфракрасного диапазона спектра. Среди них выделяются галогениды свинца благодаря сравнительно высокой стойкости к влаге и низкой энергии фононов. Главным недостатком является низкая изоморфная ёмкость для РЗИ у  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$ . Нивелировать этот недостаток может получение стёкол с добавками галогенидов свинца.
2. Оксофторидные свинцовые стёкла хорошо изучены, в тоже время данных об оксохлоридных системах существенно меньше. Оксохлоридные стекла с хлоридом свинца получены в боратных, силикатных, германатных, и теллуритных системах. Синтез таких систем требует тщательного подбора условий и температурно-временных режимов варки стекла вследствие летучести и склонности к пирогидролизу компонентов шихты. Области стек-

лообразования являются достаточно широкими по  $\text{PbCl}_2$ : до 30 мол.% в системе на основе  $\text{V}_2\text{O}_3$  и до 60 мол.% в системах на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ . Наиболее подробно исследованы боратная и теллуридная оксохлоридные свинцовые системы.

3. Оксохлоридные свинцовые стёкла исследовались как твердотельные электролиты. Механические, оптические и спектрально-люминесцентные свойства практически не исследовались. Термические свойства исследовались только с целью определения температуры стеклования и в редких случаях кристаллизации, температуры плавления не исследовались. С точки зрения оптических материалов исследованы только стекла на основе  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{TeO}_2$ . Структура сетки стёкол на основе  $\text{SiO}_2$  не исследовалась, а для стёкол на основе  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ , и  $\text{TeO}_2$  нуждается в уточнении.
4. В литературе нет данных о химической стойкости оксохлоридных стёкол, несмотря на предположения во многих публикациях о том, что они существенно устойчивее галогенидных систем.
5. Оксохлоридные свинцовые стёкла могут быть перспективны в ИК-фотонике, но в основном исследовались спектрально-люминесцентные свойства легированных РЗИ стёкол в видимом диапазоне. При этом данные в литературе скудны, времена жизни возбуждённых состояний РЗИ исследованы в единичных работах. Люминесценция в среднем ИК-диапазоне в свинцовых оксохлоридных стеклах не получена и не исследовалась.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Характеристика реактивов

Характеристика реактивов, использованных в ходе синтеза стёкол в представленной работе, приведена в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Характеристика реактивов

№ п/п	Наименование реактива	Химическая формула	Квалификация	ГОСТ / ТУ / CAS
1	Хлорид свинца	PbCl <sub>2</sub>	ЧДА 99,7 мас. %	ГОСТ 4210-77 CAS 7758-95-4
2	Хлорид свинца	PbCl <sub>2</sub>	ОСЧ, 99,999 мас. % по мет. примесям	ООО «ЛАНХИТ» CAS 7758-95-4
3	Оксид свинца	PbO	ЧДА, 99,5 мас. %	ООО «ХИМКРАФТ» ГОСТ 9199-77
4	Оксид свинца	PbO	ОСЧ 22-3, 99,99 мас. %	ООО «ХИМКРАФТ» ТУ 6-09-5282-86
5	Оксид бора	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ОСЧ 12-3	ООО «РЕАХИМ» ТУ 6-09-3558-78
6	Оксид кремния	SiO <sub>2</sub>	ОСЧ 12-4, 99,99 мас. %	ООО «ХИМКРАФТ» CAS 60676-86-0
7	Оксид теллура	TeO <sub>2</sub>	Ч, 99 мас. %	ООО «РЕАХИМ» ТУ 6-09-1401-71
8	Оксид теллура	TeO <sub>2</sub>	99,999 мас. %	ООО «Армолед»
9	Оксид германия	GeO <sub>2</sub>	ОСЧ	ООО «РЕАХИМ» ГОСТ 48-21-72
10	Фторид неодима	NdF <sub>3</sub>	ХЧ	ООО «РЕАХИМ» ТУ 6-09-4677-83
11	Фторид гольмия	HoF <sub>3</sub>	ОСЧ, 99,9 мас. %	ООО «ХИМКРАФТ» CAS 13760-78-6
12	Фторид эрбия	ErF <sub>3</sub>	99,99 мас. % (РЗМ)	ООО «ЛАНХИТ» CAS 13760-83-3
13	Фторид тулия	TmF <sub>3</sub>	ХЧ	ООО «ХИМКРАФТ» ТУ 6-09-4677-83
14	Калий бромистый	KBr	ЧДА	ООО «РЕАХИМ» ГОСТ 4160-74

Для варки стекол использовались тигли из корунда (ГОСТ 9147–80, изготовитель – ОАО «Подольскогнеупор»). Тигли изготовлены из вакуумплотного керамического материала КВПТ на основе оксида алюминия (содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99,7%) с нулевой открытой пористостью. Расплав отливался на стальные пластины или стеклоглеродные формы.

## 2.2. Оборудование

### 2.2.1. Печь для варки стёкол

Процесс синтеза стёкол проводился в муфельной печи ПМ-12М1 (рис. 2.1), которая может эксплуатироваться в различных условиях в различных областях промышленности, в частности стекольной. Для легированных и не-легированных образцов стёкол использовались отдельные печи.



Рисунок 2.1. Муфельная печь ПМ-12М1

Характеристики оборудования приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Технические характеристики печи ПМ-12М1

Характеристика	Значение
Объем камеры (190x120x320 мм), л	8
Максимальная температура, °С	1250
Погрешность поддержания температуры, %	1,5
Максимальная потребляемая мощность в режиме разогрева, кВт	2,0
Средняя потребляемая мощность при максимальной температуре, кВт	1,0
Габариты, мм	470x500x600
Масса, кг	60
Напряжение питания однофазное	220В, 50Гц

### 2.2.2. Печь для отжига стёкол

Закалочные напряжения в стёклах снимались путём отжига в электропечи SNOL 7,2/1100 (рис. 2.2). Отжиг проводили при температуре стеклования  $T_g$  в течении 5 часов. После окончания процедуры отжига образец оставляли остывать вместе с печью.



Рисунок 2.2. Электродпечь SNOL 7,2/1100

Электродпечь с керамической камерой предназначена для нагрева, обжига, прокали и других видов термической обработки различных материалов при температуре до +1100°C в воздушной среде. Некоторые технические характеристики приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Характеристики электродпечи SNOL 7,2/1100

Характеристика	Значение
Максимальная температура нагрева, °C	1100
Время разогрева электродпечи до номинальной температуры без садки, мин	150
Объем камеры, л	7,2
Номинальная мощность, кВт	3,3
Напряжение питающей сети, В	220
Материал муфеля	керамика

### 2.2.3. Вспомогательное оборудование

Взвешивание исходных компонентов, тиглей и образцов производилось на электронных весах Explorer Ohaus с точностью  $\pm 0,001$  г.

Для измерения размеров образцов использовались штангенциркули с цифровым отсечным устройством точностью  $\pm 0,01$  мм (ГОСТ 8.113-85).

Механическая обработка полученных образцов производилась на станке («Станок для огранки камней» Т-080.00.00 НПФ «Тогран»). Процесс шлифования осуществлялся с помощью планшайбы со связанным алмазным абразивом «40/28» (связка - металлическая). В качестве смазывающе-охлаждающей жидкости (СОЖ) использовалась вода. На этом же станке производилось полирование образцов с использованием оловянной планшайбы. Качество шлифования/полирования оценивалось с помощью лупы. Средняя

толщина образцов составила 1-3 мм.

## 2.3. Методы исследования

### 2.3.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ [192] применяли в рамках данной работы для подтверждения аморфной природы стекол. Рентгенограммы получали с помощью дифрактометра Equinox 2000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta=10-100^\circ$ , при шаге сканирования  $0,01^\circ$  и экспозиции 2 с/шаг. Подготовка образцов для анализа заключалась в их измельчении в фарфоровой ступке.

Автор выражает благодарность м.н.с. лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И.Менделеева Стрекалову Павлу Викторовичу за проведение РФА.

### 2.3.2. Исследование спектров поглощения

Поглощение стёкол в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК-областях исследовали с помощью спектрофотометров UNICO 2800 (UV/VIS) и JASCO V-770 с диапазонами измерений 190–1100 нм и 190–2700 нм, соответственно. В ИК-диапазоне спектры поглощения регистрировались на Фурье-спектрофотометре Bruker Tensor 27 с диапазоном измерения 1,25–27,00 мкм. Фотографии приборов приведены на рис.2.3.



Рисунок 2.3. Спектрофотометры: а) UNICO 2800, б) JASCO V-770, в) Bruker Tensor 27

Коэффициент поглощения  $\alpha(\nu)$  стёкол был рассчитан по формуле (4):

$$\alpha(\nu) = 2,303 \frac{A}{d}, \quad (4)$$

где:  $A$  – поглощение (оптическая плотность),  $d$  – толщина образца. Также для аморфных материалов коэффициент поглощения может быть определён по

уравнению Тауца [135, 152]:

$$\alpha(\nu) = \text{const} \left[ \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \right], \quad (2)$$

где  $h\nu$  - энергия фотона, а  $E_g$  - оптическая энергетическая щель, значение которой является экстраполяцией линейной области графиков  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  к  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ .

В качестве объектов исследования использовались плоскопараллельные полированные пластины со средней толщиной 1–3 мм.

Автор выражает благодарность к.х.н., м.н.с. лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И.Менделеева Руниной Кристине Игоревне за съёмку спектров в ИК диапазоне.

### **2.3.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)**

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) – метод исследования, позволяющий определять колебательные моды молекул и вибрационные моды в различных твёрдых телах. Спектры КРС регистрировались на ИК-Фурье спектрофотометре Brucker Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния RAM II с диапазоном измерений  $3500\text{--}50\text{ см}^{-1}$ , оснащённым стандартным лазерным возбуждением с неодимовым лазером ( $\lambda=1064\text{ нм}$ ) для максимального подавления флуоресценции. Мощность лазера составляла 50 мВт, для каждого образца производилось 100 сканирований.

Аналитические исследования были выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт». Автор работы благодарит сотрудников ЦКП Белусь Светлану Константиновну, Волкова Павла Александровича и Сайфутярова Расима Рамилевича.

### **2.3.4. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье**

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) основана на поглощении инфракрасного излучения исследуемым веществом. В процессе поглощения регистрируется особый спектр с характерным набором

ром полос, который является своеобразным “отпечатком пальца” данного химического соединения. Идентификация веществ по полученным спектрам проводится путём сравнения с базой данных эталонных спектров чистых веществ, что позволяет точно определить состав исследуемого образца.

Анализ проводился на спектрофотометре Bruker Tensor 27 с использованием стандартных методик с таблетками KBr. Бромид калия предварительно прокаливался в муфельной печи при температуре 300°C в течении 6 часов. Стёкла были измельчены в порошок, а затем смешаны с бромидом калия в весовом соотношении 0,19:0,01. Полученная смесь подвергалась нагрузке в пресс-форме в течение 2 минут с целью получения прозрачных однородных таблеток. Затем сразу же производилась съёмка во избежание взаимодействия образцов с влагой воздуха.

Автор выражает благодарность к.х.н., м.н.с. лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И.Менделеева Руниной Кристине Игоревне за съёмку ИК-Фурье спектров.

### **2.3.5. Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК)**

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) – это термоаналитический метод, по которому разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и эталона, измеряется как функция температуры [193], [194].

В представленной работе использовались три дифференциально-сканирующих калориметра. Для исследования характеристических температур стёкол систем  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$ ,  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-TeO}_2$  использовался термоанализатор TA Instruments STD Q-600. Для стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  был использован термоанализатор DSC 404 F1 Pegasus. В качестве эталона в обоих случаях использовался оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для проведения анализа стёкла предварительно были измельчены в порошок. Нагревание проводилось до 600°C при скорости подъёма температуры 10°C/мин в токе аргона 100 мл/мин.

Съёмка термограмм для системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  выполнена с использованием научного оборудования Мордовского Государственного Университета им. Н.П. Огарёва м.н.с. Пынинковым Александром Алексеевичем. Исследование стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-TeO}_2$  было выполнено к.х.н., с.н.с. ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова Симоненко Николаем Петровичем. Исследование стёкол систем  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  выполнено с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт». Автор работы благодарит сотрудника ЦКП Волкова Павла Александровича.

### **2.3.6. Сканирующая электронная микроскопия с приставкой рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-РСМА)**

Реальный химический состав стёкол был изучен методом сканирующей электронной микроскопии с приставкой рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-РСМА). Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе модели Tescan VEGA3–LMU с термокатодом из гексаборида лантана, оборудованным детектором для энергодисперсионной спектроскопии (EDS Oxford Instruments X–MAX–50) при напряжении 30 кВ. Для сбора и обработки данных использовалось программное обеспечение AZTec. Все измерения проводились при комнатной температуре. Для каждого образца были измерены не менее 10 точек.

Автор выражает благодарность ассистенту кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И.Менделеева Серкиной Ксении Сергеевне за исследования образцов стёкол методом СЭМ-РСМА.

### **2.3.7. Измерение плотности и расчёт молярного объёма**

Плотность получаемых стёкол определяется методом гидростатического взвешивания, который основан на законе Архимеда (принцип вытеснения жидкости). Образец сначала взвешивается на воздухе, а затем в жидкости с известной плотностью (в работе используется бидистиллированная вода). Измерения производились на весах MERTECH марки M-ER 123ACF (JR) со специальной оснасткой.

После измерения плотности образцов, был рассчитан молярный объём

[195]:

$$V_M = \frac{M}{\rho}, \quad (5)$$

где:  $V_M$  – молярный объём,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ,  $M$  – молярная масса,  $\text{г}/\text{моль}$ ,  $\rho$  – плотность стекла,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

### 2.3.8. Измерение микротвёрдости

Микротвёрдость стёкол измерялась методом Виккерса путём вдавливания алмазного индентора-пирамиды с квадратным основанием и углом между гранями  $136^\circ$  на микротвердомере ПМТ-3.

Величину микротвёрдости подчитывают по формуле:

$$H = \frac{P}{F}, \text{ кг}/\text{мм}^2, \quad (6)$$

где  $P$  – нагрузка,  $\text{кг}$ ,  $F$  – боковая поверхность пирамиды отпечатка,  $\text{мм}^2$  [193, 195]. Если выразить  $P$  в граммах, а  $F$  – в микронах в квадрате ( $\text{мкм}^2$ ), то формула примет вид [193]:

$$H = \frac{1854P}{L^2}, \text{ г}/\text{мм} \quad (7)$$

Для каждой нагрузки (50, 100, 150 и 200 г) для повышения достоверности проводилось по 5 измерений, полученные результаты усреднялись.

### 2.3.9. Измерение показателя преломления

Показатель преломления стёкол измеряли на рефрактометре Metricon 2010 (Metricon, Pennington, USA) на трёх длинах волн (633, 969 и 1539 нм). Метод измерения основан на определении критического угла падения, при котором свет начинает проникать в объём образца через поверхность измерительной призмы, аналогично рефрактометру Аббе. Измеряемый образец приводится в контакт с основанием призмы с помощью соединительной головки с пневматическим приводом. Луч лазера попадает на основание призмы и обычно полностью отражается от основания призмы на фотодетектор. Показатель преломления определяется путем измерения критического угла  $\theta_c$  для границы раздела образец/призма.

На основании экспериментальных данных зависимость показателя пре-

ломления от длины волны  $\lambda$  света в области прозрачности (нормальная дисперсия) была описана посредством дисперсионного уравнения Зельмейера [196]:

$$n = \sqrt{1 + \sum_j \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - B_j}}, \quad (8)$$

где  $A_j$  и  $B_j$  - коэффициенты, которые описывают дисперсионные свойства конкретной среды. В упрощенном виде, при небольшом количестве экспериментальных точек, его можно записать в виде [197]:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{1}{A} - \frac{B}{A \cdot \lambda^2}. \quad (9)$$

Полученные экспериментальные точки наносятся на график в координатах  $\frac{1}{\lambda^2} = f\left(\frac{1}{n^2 - 1}\right)$ , аппроксимируются, и таким образом, находятся параметры  $I$  и  $S$ :

$$\frac{1}{\lambda^2} = I + S \left( \frac{1}{n^2 - 1} \right). \quad (10)$$

Вычислив указанные коэффициенты, можно приблизительно рассчитать значения показателя преломления исследуемого материала для любой длины волны в области прозрачности (нормальная дисперсия).

Коэффициент дисперсии (число Аббе) рассчитывали по формуле [198]:

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (11)$$

где показатели преломления  $n_F$  соответствует длине волны 486,1 нм,  $n_C$  – 656,3 нм,  $n_d$  – 587,6 нм.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования Мордовского Государственного Университета им. Н.П. Огарёва. Автор выражает благодарность м.н.с. Пыненко Александру Алексеевичу и с.н.с., к.х.н. Усламиной Марии Анатольевне за помощь в измерениях.

### 2.3.10. Исследование химической стойкости стёкол

#### Водостойкость

Определение водостойкости синтезированных стёкол производилось

путём кипячения небольших образцов в сосудах с бидистиллированной водой на водяной бане на протяжении 5 часов. Уровень воды в бане поддерживался выше уровня жидкости в сосуде в течение всего процесса. При определении водостойкости стёкол использовалась бидистиллированная вода.

Растворимость стёкол рассчитывалась по формуле (12) из ГОСТа 10134.1–2017 [199]:

$$X_B = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m}, \quad (12)$$

где  $m$  – масса образца до эксперимента (г),  $m_1$  – масса образца после эксперимента (г).

### **Кислотостойкость**

При определении кислотостойкости стёкол использовалась соляная кислота концентрации  $c(\text{HCl}) = 6$  моль/дм<sup>3</sup>. Предварительно была измерена площадь поверхности и масса каждого образца. Затем образец помещался в сосуд, куда далее заливалась соляная кислота. Сосуды помещались в водяную баню, и происходило кипячение в течение 3 часов. По истечении указанного промежутка времени раствор из сосудов сливался, и сосуды с образцами внутри помещались под лампу для дальнейшей сушки. Высушенные образцы взвешивались.

Кислотостойкость вычислялась по формуле (13) из ГОСТа 10134.2-2017 [200]:

$$X = \frac{m - m_1}{S}, \quad (13)$$

где  $m$  – масса образца до эксперимента (мг),  $m_1$  – масса образца после эксперимента (мг),  $S$  – площадь поверхности образца (дм<sup>2</sup>)

### **Щелочестойкость**

Как и в случае определения кислотостойкости, предварительно были измерены площадь поверхности образцов и их масса. В сосуде смешивали 400 мл 1N раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 400 мл 1N раствора  $\text{NaOH}$ , полученную смесь разливали по сосудам с образцами и нагревали на водяной бане до кипения. Продолжительность процесса составляла 3 часа. Затем раствор сливали, об-

разцы высушивали под лампой и измеряли их массу.

Щелочестойкость вычислялась по формуле из ГОСТа 10134.3-2017 [201], аналогичной формуле (13).

Для проверки стабильности люминесцентных характеристик в условиях тропического климата был выбран один из самых водостойких составов  $33\text{PbCl}_2\text{-}33\text{PbO-}33\text{V}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ . Стабильность спектрально-люминесцентных характеристик исследовали в Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре. Для этого образцы стекла выбранного состава в виде одинаковых плоскопараллельных полированных пластин размером  $10\times 10\times 2$  мм приклеивали на пластмассовые подложки с помощью цианакрилатного клея. Образцы были направлены в три разных климатических зоны, по два полигона в каждой. Две зоны (Нячанг и Хошимин) находились в южной части Вьетнама, где отсутствуют резкие сезонные перепады температур, жаркий климат с высокой влажностью. При этом Нячанг расположен близко к морскому побережью, и поэтому образцы подвергались дополнительно воздействию морского тумана. Третья зона (Ханой) расположена на севере Вьетнама и характеризуется ярко выраженной сезонностью, с летней жарой и зимним муссоном с обилием осадков при понижении температуры.

В каждом регионе образцы были экспонированы на двух типах площадок: 1) микологическая площадка (воздействие влажности и тропической микрофлоры); 2) жалюзийный продуваемый склад – в течение одного года с сентября 2022 года по август 2023 года. Контрольный образец хранили в лабораторных условиях.

Автор выражает благодарность проекту «Тропическое материаловедение: Защита технологий и материалов от внешних воздействий тропического климата» (Эколан Т-1.7) за возможность исследования стабильности стёкол в условиях тропического климата во Российско-Вьетнамском тропическом центре.

### 2.3.11. Исследование спектров люминесценции Nd, Ho, Er и Tm

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ионов  $\text{Nd}^{3+}$  снимали с помощью спектрометра OceanOptics QE65000 в диапазоне 800 – 1400 нм для стёкол систем  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$ ,  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-TeO}_2$ . Возбуждение люминесценции происходило диодом с длиной волны 785 нм. Съёмку спектров осуществляли при комнатной температуре. Автор выражает благодарность к.х.н., м.н.с. лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И.Менделеева Руниной Кристине Игоревне за съёмку спектров люминесценции.

Исследования кинетик затухания люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  для стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$  проводили в лаборатории активных сред твердотельных лазеров Института общей физики РАН. Измерения выполнялись с помощью монохроматора МДР-12, для регистрации сигнала использовали детектор ФД10-ГА. Автор благодарит с.н.с., к.ф.-м.н. Добрецову Елену Анатольевну за выполнение измерений и обработку экспериментальных данных.

Исследования кинетик затухания люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  для стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  проводили в лаборатории «Молекулярной спектроскопии люминесцентных материалов» Физического института имени П. Н. Лебедева на модульном флуориметре Fluorolog-QM. Автор работы выражает благодарность д.х.н., зав. лаб. Тайдакову Илье Викторовичу и к.ф.-м.н., н.с. Коршунову Владиславу Михайловичу за проведение измерений.

Спектры люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  для стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS 125HR в диапазоне 1200 – 3100 нм. Для регистрации спектров использовались комплектные InGaAs и InSb детекторы. Накачка производилась с помощью лазерных диодов на трёх длинах волн: 525, 635 и 808 нм. Мощность накачки варьировалась от 500 до 1600 мВт. Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования Института спектроскопии РАН к.ф.-м.н., с.н.с. Болдыревым Кириллом Николаевичем и аспирантом

Сектаровым Эдуардом Саитовичем. При съёмке кинетик затухания возбуждение осуществлялось оптическим параметрическим осциллятором ОРО LOTIS ТП с длительностью импульса 10 нс. Сигнал регистрировался с помощью монохроматора МДР-3 с дифракционными решетками на 600 шт/мм (рабочая область 400-1200 нм) и 300 шт/мм (рабочая область 800-2200 нм), а также фотодетекторов ФЭУ-62 и лавинного фотодиода PD-24. Исследование кинетик затухания легированных стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  выполнено Астраханцевой Анной Витальевной, м.н.с. НИЛ «Гибридные оптические сенсоры» Казанского (Приволжского) федерального университета.

Спектры инфракрасной люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  для стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-TeO}_2$  были измерены с помощью двух оптических спектроанализаторов (ОСА): Yokogawa AQ6375 и AQ6376 с использованием перестраиваемого титан сапфирового лазера в качестве источника возбуждения. Для сбора света использовалась линза из  $\text{CaF}_2$  и волокно ZBLAN с большим диаметром сердцевины. Чтобы уменьшить влияние поглощения водяного пара в воздухе, ОСА продували осушенным газообразным азотом. Кривые затухания люминесценции были измерены с помощью оптического параметрического генератора (ОПГ, Horizon, Continuum), монохроматора 1/4 м (Oriel 77200), детекторов InGaAs и цифрового осциллографа 8 ГГц (DSA70804B, Tektronix). Измерения были выполнены Лойко Павлом Александровичем в Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR 6252 CEA-CNRS-ENSICAEN, Université de Caen Normandie, г. Кан, Франция.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Синтез стекол и области стеклообразования

##### 3.1.1. Система $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup>

В данной работе были синтезированы стекла с общей формулой  $x\text{PbCl}_2\text{-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x-y)B}_2\text{O}_3\text{-yNdF}_3$ , где  $x$  варьировался от 0 до 45 мол.% с шагом 5 мол.% и  $y = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 1, 2, 3, 4$  и 5 мол.%. Условно все синтезируемые образцы делятся на 3 серии: (1) нелегированные стекла, где менялось содержание  $\text{PbCl}_2$  ( $x$  в мол.%); (2) стекла с составами, аналогичными составам стекол первой серии, но легированные 1 мол.%  $\text{Nd}^{3+}$ ; (3) концентрационная серия по  $\text{Nd}^{3+}$  - стекла с самой удачной матрицей, содержащей 30 мол.%  $\text{PbCl}_2$ , легированные различными концентрациями  $\text{Nd}^{3+}$  ( $y$  в мол.%).

Навески исходных веществ взвешивались на электронных весах, затем смешивались. Полученная шихта перемалывалась в ступке для улучшения ее однородности. Масса навески для одного эксперимента составляла 15 г. Гомогенизированная шихта помещалась в корундовые тигли с крышками и плавилась на воздухе в течение 30 минут в муфельной печи при 900 °С. Выбор условий синтеза обусловлен литературными данными [128 - 133]. Отливка расплава производилась в латунную или стеклоуглеродную формы. Расплав накрывали сверху латунной или стеклоуглеродной пластиной для увеличения скорости охлаждения расплава. При отливке расплава в латунную форму, получающиеся образцы стекла были подвержены сильному растрескиванию. По этой причине в качестве эксперимента отливка стекла была произведена в стеклоуглеродную форму. Фотографии представлены на рисунке 3.1.

---

1. **Butenkov D.**, Bakaeva A., Runina K., Krol I., Uslamina M., Pynenkov A., Petrova O., Avetissov I. New Glasses in the  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$  System: Structure and Optical Properties // *Ceramics*. – 2023. – Vol. 6. – № 3. – P. 1348-1364. (*WoS, Scopus*)

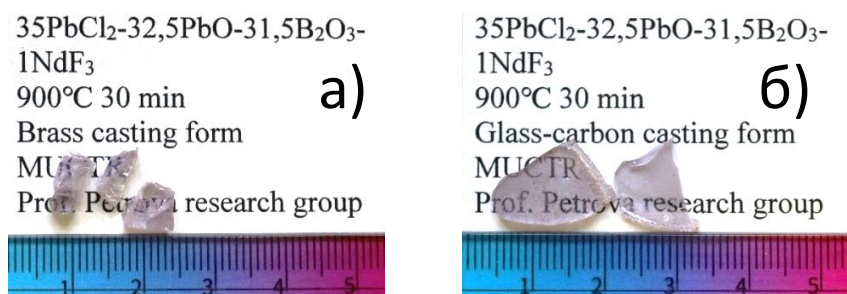





















Рисунок 3.1. Сравнение образцов с общей формулой  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x-y)\text{B}_2\text{O}_3-y\text{NdF}_3$ , полученных в латунной (а) и стеклоуглеродной (б) отливочных формах

Предполагалось, что стекло будет испытывать меньший термошок, так как стеклоуглерод имеет меньший коэффициент теплопроводности ( $3 \div 8$  Вт/м·К), чем у латуни ( $97 \div 111$  Вт/м·К) [202]. В ходе эксперимента подтвердилось, что стекла, отлитые в стеклоуглеродную форму, намного меньше растрескиваются. По этой причине большая часть образцов были отлиты в стеклоуглеродные формы.

Полученные стекла подвергались термической обработке от закалочных напряжений при температуре стеклования  $T_g$  в течении 5 часов. После отжига образец оставляли медленно остывать вместе с печью. Результаты синтеза представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Составы и результаты синтеза стёкол с общей формулой  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x-y)\text{B}_2\text{O}_3-y\text{NdF}_3$

Молярное содержание компонентов шихты, %. Фотография образца			
Серия 1 – концентрационная серия по $\text{PbCl}_2$ , нелегированные образцы			
$45\text{PbCl}_2 - 27,5\text{PbO} - 27,5\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	$40\text{PbCl}_2 - 30\text{PbO} - 30\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	$35\text{PbCl}_2 - 32,5\text{PbO} - 32,5\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	$33\text{PbCl}_2 - 33\text{PbO} - 34\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group
$30\text{PbCl}_2 - 35\text{PbO} - 35\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	$25\text{PbCl}_2 - 37,5\text{PbO} - 37,5\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	$20\text{PbCl}_2 - 40\text{PbO} - 40\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	$15\text{PbCl}_2 - 42,5\text{PbO} - 42,5\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group
$10\text{PbCl}_2 - 45\text{PbO} - 45\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	$5\text{PbCl}_2 - 47,5\text{PbO} - 47,5\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	$50\text{PbO} - 50\text{B}_2\text{O}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	

Серия 2 – концентрационная серия по $\text{PbCl}_2$ , образцы легированные 1 мол.% $\text{Nd}^{3+}$			
45 $\text{PbCl}_2$ -27,5 $\text{PbO}$ -26,5 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	40 $\text{PbCl}_2$ -30 $\text{PbO}$ -29 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	35 $\text{PbCl}_2$ -32,5 $\text{PbO}$ -31,5 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	33 $\text{PbCl}_2$ -33 $\text{PbO}$ -33 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 
30 $\text{PbCl}_2$ -35 $\text{PbO}$ -34 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	25 $\text{PbCl}_2$ -37,5 $\text{PbO}$ -36,5 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	20 $\text{PbCl}_2$ -40 $\text{PbO}$ -39 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	15 $\text{PbCl}_2$ -42,5 $\text{PbO}$ -41,5 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 
10 $\text{PbCl}_2$ -45 $\text{PbO}$ -44 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	5 $\text{PbCl}_2$ -47,5 $\text{PbO}$ -46,5 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	50 $\text{PbO}$ -49 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	
Серия 3 – серия образцов с 30 мол.% $\text{PbCl}_2$ , концентрационная серия по $\text{Nd}^{3+}$			
30 $\text{PbCl}_2$ -35 $\text{PbO}$ -34,9 $\text{B}_2\text{O}_3$ -0,1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	30 $\text{PbCl}_2$ -35 $\text{PbO}$ -34,7 $\text{B}_2\text{O}_3$ -0,3 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	30 $\text{PbCl}_2$ -35 $\text{PbO}$ -34,5 $\text{B}_2\text{O}_3$ -0,5 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	30 $\text{PbCl}_2$ -35 $\text{PbO}$ -34 $\text{B}_2\text{O}_3$ -1 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 
30 $\text{PbCl}_2$ -35 $\text{PbO}$ -33 $\text{B}_2\text{O}_3$ -2 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	30 $\text{PbCl}_2$ -35 $\text{PbO}$ -32 $\text{B}_2\text{O}_3$ -3 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	30 $\text{PbCl}_2$ -35 $\text{PbO}$ -31 $\text{B}_2\text{O}_3$ -4 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 	30 $\text{PbCl}_2$ -35 $\text{PbO}$ -30 $\text{B}_2\text{O}_3$ -5 $\text{NdF}_3$ 900°C 30 min MUCTR Prof. Petrova research group 

Как видно из таблицы 3.1., максимальное содержание хлорида свинца в данной системе достигает 40 мол. %, при этом стекло еще обладает прозрачностью. При концентрации 45 мол. %  $\text{PbCl}_2$  образец уже полностью теряет прозрачность. На рис. 3.2 представлены дифрактограммы исследуемых основных стекол, подтверждающие аморфную природу синтезируемых образцов. Видно, что при добавлении  $\text{PbCl}_2$  стеклянное гало претерпевает значительные изменения, что указывает на изменение в структуре ближнего порядка.

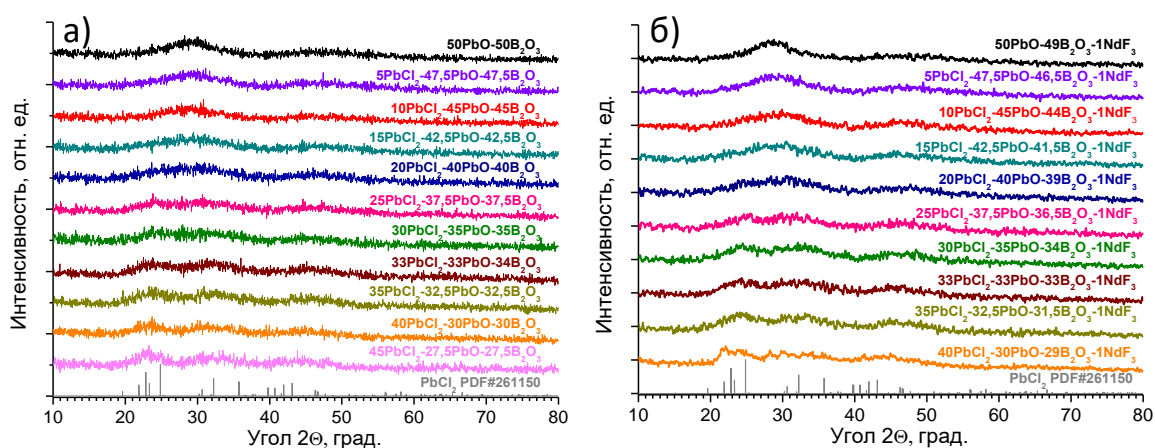


Рисунок 3.2. Диффрактограммы синтезированных стёкол: а) в системе  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{V}_2\text{O}_3$  (серия 1), б) в системе  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{V}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$  (серия 2)

Предполагается, что при больших концентрациях  $\text{PbCl}_2$  локальная структура стекол стремится к локальной структуре кристаллического  $\text{PbCl}_2$ , но с более высокой степенью беспорядка, присущей стеклообразному состоянию. При этом образец  $45\text{PbCl}_2-27,5\text{PbO}-27,5\text{V}_2\text{O}_3$  остаётся рентгеноаморфным. Значит предел области стеклообразования обусловлен явлением ликвации. Вместе с тем, найден концентрационный предел  $\text{Nd}^{3+}$  для данной оксохлоридной свинцово-боратной системы, он составил 2 мол. %  $\text{NdF}_3$ . Таким образом, в дальнейшем будут исследоваться стекла с максимальным содержанием 40 мол. % для  $\text{PbCl}_2$  и 2 мол. % для  $\text{NdF}_3$ .

Помимо трех перечисленных серий стекол, были синтезированы образцы для установления области стеклообразования в системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$ . Соответствующие составы синтезированных образцов были нанесены на треугольник Гиббса, приведенный на рис. 3.3.

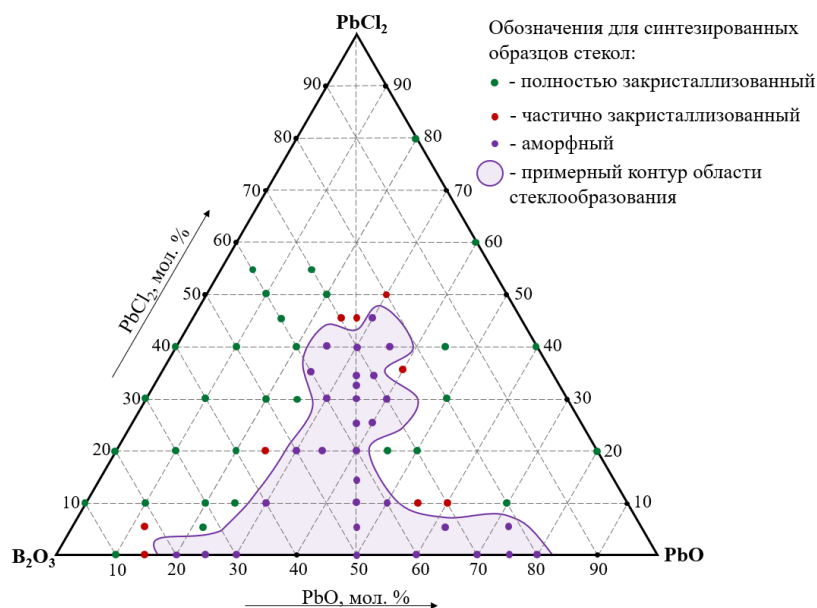


Рисунок 3.3. Треугольник Гиббса для исследуемой системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$

Для подтверждения аморфной природы для части образцов был проведен рентгенофазовый анализ.

### Улетучивание компонентов стекол из расплава во время синтеза

Оценка улетучивания компонентов шихты стекол из расплава (в атмосферу, а также учет оседания на крышку тигля) во время синтеза учитывает разницу при взвешивании тигля с крышкой и шихтой до синтеза и тигля с крышкой и стеклом после синтеза. По данным расчетов улетучивания компонентов стекол во время синтеза, был построен график зависимости потерь массы образцов от номинальной концентрации  $\text{PbCl}_2$  в их составе (рис. 3.4).

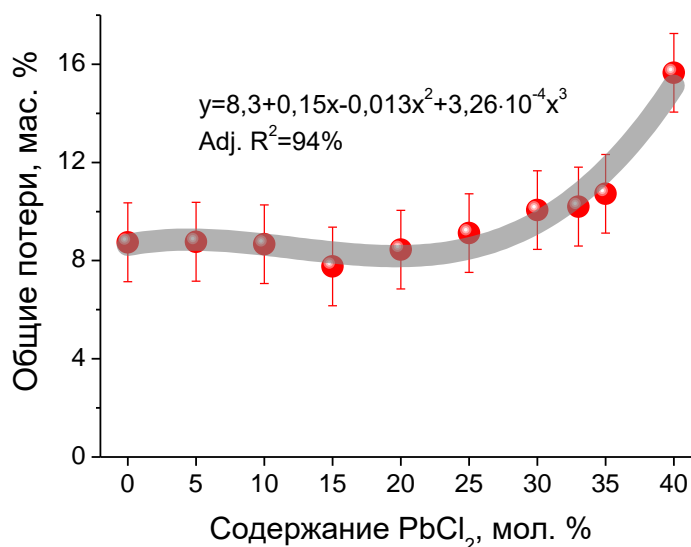


Рисунок 3.4. График зависимости потерь массы образцов от номинальной концентрации  $\text{PbCl}_2$  в их составе

Видно, что с увеличением содержания  $\text{PbCl}_2$  улетучивание несколько увеличивается, что может быть связано с возможными реакциями пирогидролита (уравнение 1).

### 3.1.2. Система $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$ <sup>2,3,4</sup>

В системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  по аналогии с боратной системой синтезировали 2 серии стёкол: 1 – нелегированные образцы; 2 – легированные  $\text{NdF}_3$  образцы. Синтез стекол в системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  проводился в два этапа. Методика синтеза была составлена с учётом работы Соколова и др. во избежании дрейфа химического состава стекла во время варки [160]. На первом этапе варился прекурсор состава  $50\text{PbO-}50\text{SiO}_2$ , условия синтеза: навеска 50 грамм,  $1100^\circ\text{C}$ , 120 мин, тигель открытый, отлив расплава на стальную подложку. После синтеза прекурсор размалывали в ступке и к нему добавляли  $\text{PbCl}_2$  и для легированной серии  $\text{NdF}_3$ . На втором этапе прекурсор с  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{NdF}_3$  тщательно перемешивали в ступке и варили при  $900^\circ\text{C}$ , 30 мин в закрытом тигле. Масса навески 2 этапа составляла 10 грамм, отлив расплава осуществляли в стеклоуглеродные формы и быстро накрывали сверху другой стеклоуглеродной формой. Отливки стекол были отожжены при температуре стеклования в течение 5 часов, после отжига их оставляли медленно остывать вместе с печью. Из стёкол были выточены полированные плоскопараллельные пластинки для исследований. Составы стёкол и результаты синтеза представлены ниже в таблице 3.2.

---

2. Бутенков Д.А., Слостухина А.М., 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 [Butenkov D.A., Slastuhina A.M., Runina K.I., Grishchkin M.B., Petrova O.B., Levonovich B.N. 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*).

3. 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 [Butenkov D.A., Runina K.I., Petrova O.B. Synthesis and Properties of Nd-Doped Chlorofluorosilicate Lead Glasses // Glass and Ceramics. – 2021. – Vol. 78. – № 3-4. – P. 135-139] (*WoS, Scopus, BAK*).

4. Бутенков Д.А., Слостухина А.М., Рунина К.И., Усламина М.А., Пыненков А.А., Бреховских М.Н., Петрова О.Б. Синтез, структура и оптические свойства стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  // XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – 2025. – С. 12 (*РИИЦ*).

Таблица 3.2. Составы и результаты синтеза стёкол  
с общей формулой  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x-0,5y)\text{PbO}-(50-0,5x-0,5y)\text{SiO}_2-y\text{NdF}_3$

Молярное содержание компонентов шихты, %. Фотография образца		
Серия 1 – концентрационная серия по $\text{PbCl}_2$ , нелегированные образцы		
50PbO-50SiO <sub>2</sub> 1100°C, 2 h MUCTR Prof. Petrova research group	10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-45SiO <sub>2</sub> (50PbO-50SiO <sub>2</sub> ) 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-40SiO <sub>2</sub> (50PbO-50SiO <sub>2</sub> ) 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group
5PbCl <sub>2</sub> -47,5PbO-47,5SiO <sub>2</sub> (50PbO-50SiO <sub>2</sub> ) 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	15PbCl <sub>2</sub> -42,5PbO-42,5SiO <sub>2</sub> (50PbO-50SiO <sub>2</sub> ) 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	25PbCl <sub>2</sub> -37,5PbO-37,5SiO <sub>2</sub> (50PbO-50SiO <sub>2</sub> ) 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group
Серия 2 – концентрационная серия по $\text{PbCl}_2$ , образцы легированные 1 мол.% Nd <sup>3</sup>		
50PbO-49SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub> 1100°C, 2 h MUCTR Prof. Petrova research group	10PbCl <sub>2</sub> -44,5PbO-44,5SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub> 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	20PbCl <sub>2</sub> -39,5PbO-39,5SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub> 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group
5PbCl <sub>2</sub> -47PbO-47SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub> 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	15PbCl <sub>2</sub> -42PbO-42SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub> 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group	25PbCl <sub>2</sub> -37PbO-37SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub> 900°C, 30 min MUCTR Prof. Petrova research group

До состава 15PbCl<sub>2</sub>-42,5PbO-42,5SiO<sub>2</sub> образцы получались прозрачные. Состав с 20 мол.% хлорида свинца получился частично мутный. Составы с более высоким содержанием хлорида свинца были непрозрачные, белые. Цвет полученных стёкол меняется от желтоватого до безцветного в зависимости от содержания хлорида свинца. Легированные ионами образцы обладают лиловой окраской, которая бледнеет при увеличении доли PbCl<sub>2</sub> в составе стекла.

Для основной серии стёкол был проведён рентгенофазовый анализ (рис. 3.5)

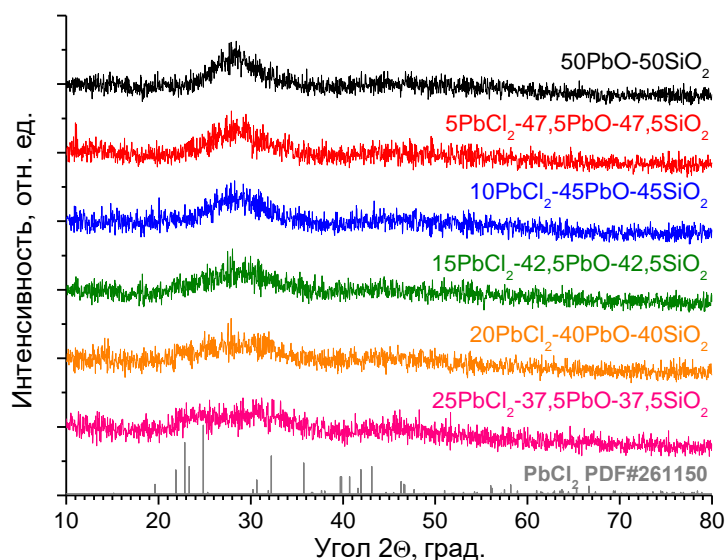


Рисунок 3.5. Дифрактограммы синтезированных стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$

Видно, что при добавлении  $\text{PbCl}_2$  стеклянное гало претерпевает значительные изменения, что указывает на изменение в структуре ближнего порядка. Таким образом, вероятной причиной ухудшения прозрачности образцов является ликвация, т.к. на рентгенограммах рефлексов кристаллических фаз нет.

Также в данной работе была уточнена область стеклообразования в системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$ . Синтез всех стекол по двухстадийной методике. Масса шихты 1 этапа составляла 50 грамм, для 2 этапа 5 грамм. Были так же синтезированы двойные системы:  $\text{PbCl}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{PbCl}_2\text{-PbO}$ . Все номинальные составы синтезированных образцов были нанесены на треугольник Гиббса (рис. 3.6).

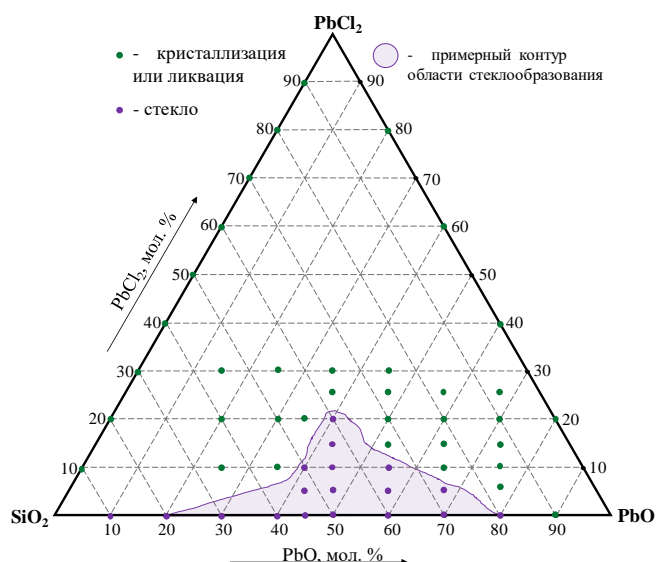


Рис. 3.6. Треугольник Гиббса для исследуемой системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$

Стекла в системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  обладают достаточно широкой областью стеклообразования – максимум по  $\text{PbCl}_2$  составляет 20 мол.%. Полученные результаты существенно отличаются от описанных в литературе (рис. 1.18). Наблюдаемые отличия объясняются различными условиями синтеза.

### 3.1.3. Система $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ <sup>5</sup>

Ввиду ограниченности литературных данных о системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  изначально была проведена поисковая серия экспериментов по синтезу. Затем был проведен синтез серии стёкол с общей формулой  $x\text{PbCl}_2\text{-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO}_2$ , где  $x = 0, 10, 20, 30, 40, 50$  мол.%. Наилучшие и оптимальные по совокупности свойств составы были легированы редкоземельными ионами гольмия  $\text{Ho}^{3+}$ , эрбия  $\text{Er}^{3+}$  и тулия  $\text{Tm}^{3+}$ .

Навески исходных компонентов взвешивались на электронных весах, затем перешивались. Полученная шихта перетиралась в ступке для улучшения ее однородности. Масса навесок в поисковой серии экспериментов составляла 5 г, в остальных - 15 г. Гомогенизированная шихта помещалась в ко-

5. 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 (РИНЦ)

рундовые тигли с крышками и плавилась на воздухе в муфельной печи при температуре 900°C в течение 30 мин.

Отливка расплава осуществлялась на стальную пластину, которая сразу же накрывалась другой стальной пластиной. В случае сильного растрескивания образцов вместо стальных пластин применялся стеклоуглерод. Полученные стёкла подвергались отжигу в прецизионной печи с целью снятия закалочных напряжений при температурах около температуры стеклования. Качество отжига контролировалось поляризационно-оптическим методом. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 Результаты синтеза

Молярное содержание компонентов шихты, %.	
Фотография образца	
Серия 1 – концентрационная серия по PbCl <sub>2</sub> , нелегированные образцы	
50PbO-50GeO <sub>2</sub> 900°C, 30 min Prof. Petrova research group	30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-35GeO <sub>2</sub> 900°C, 30 min Prof. Petrova research group
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-45GeO <sub>2</sub> 900°C, 30 min Prof. Petrova research group	40PbCl <sub>2</sub> -30PbO-30GeO <sub>2</sub> 900°C, 30 min Prof. Petrova research group
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-40GeO <sub>2</sub> 900°C, 30 min Prof. Petrova research group	50PbCl <sub>2</sub> -25PbO-25GeO <sub>2</sub> 900°C, 30 min Prof. Petrova research group
Серия 2 – Легированные РЗИ образцы	
29,925PbCl <sub>2</sub> -34,925PbO-35GeO <sub>2</sub> -0,15ErF <sub>3</sub> 900°C, 30 min Prof. Petrova research group	29,925PbCl <sub>2</sub> -34,925PbO-35GeO <sub>2</sub> -0,15HoF <sub>3</sub> 900°C, 30 min Prof. Petrova research group
29,925PbCl <sub>2</sub> -34,925PbO-35GeO <sub>2</sub> -0,15TmF <sub>3</sub> 900°C, 30 min Prof. Petrova research group	

Поскольку GeO<sub>2</sub> является стеклообразующим оксидом [195], в случае системы PbCl<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub> качественные стёкла в данной системе удалось получить с содержанием ≤ 30 мол.% PbCl<sub>2</sub>. При дальнейшем увеличении доли хлорида свинца в составе оптическое качество синтезированных стёкол снижается.

По совокупности физико-химических свойств для легирования редко-

земельными ионами был выбран оптимальный состав -  $30\text{PbCl}_2\text{-}35\text{PbO-}35\text{GeO}_2$ . Были проведены эксперименты по введению в данный состав ионов  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  в разных количествах и формах (оксиды, фториды РЗИ). Экспериментально было установлено, что без ухудшения качества стекла можно ввести до 0,15 мол. % фторидов РЗИ.

На рис. 3.7 приведены дифрактограммы стёкол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-(}50\text{-}0,5x\text{)PbO-(}50\text{-}0,5x\text{)GeO}_2$ , которые подтверждают их аморфную природу.

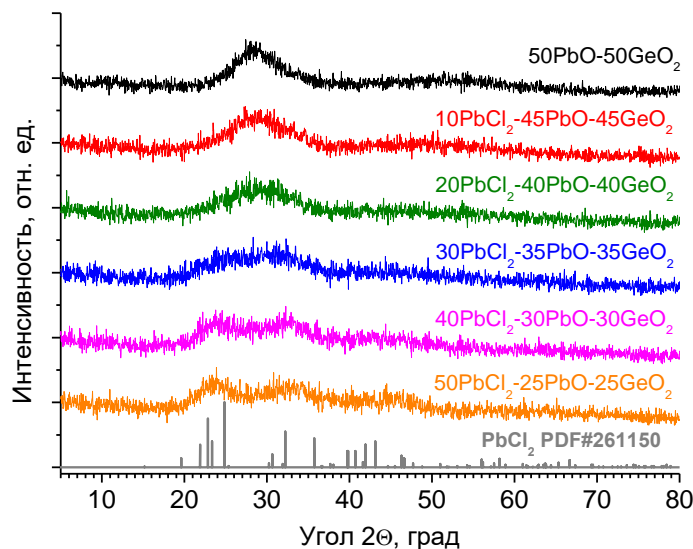










Рис. 3.7. Дифрактограммы синтезированных стёкол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-(}50\text{-}0,5x\text{)PbO-(}50\text{-}0,5x\text{)GeO}_2$

Из приведённых рентгенограмм отчётливо видно, что все синтезированные образцы являются рентгеноаморфными. Форма рентгеновского гало меняется по аналогии с боратной и силикатной оксохлоридными системами. Для лучшего понимания процессов, происходящих при легировании оксохлоридных свинцово-германатных стёкол, проведён рентгенофазовый анализ некоторых составов. Результаты приведены в Приложении 1 на рис. 1. Полученные рентгенограммы свидетельствуют о рентгеноаморфности легированных образцов. Однако все они являются непрозрачными, что может быть результатом ликвации состава.





### 3.1.4. Система $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$ <sup>6</sup>

Синтез стекол проводили в корундовых тиглях с крышками, масса навески составляла 20 г. Предварительно навешанную шихту гомогенизировали путем перемешивания в фарфоровой ступке пестиком. Образцы синтезировали при температуре 800 °С в течении 30 минут. Плавление осуществляли в электрической печи сопротивления. Затем расплав отливали в стальную форму и быстро прижимали сверху стальной пластиной. Образцы, которые подверглись сильному растрескиванию, синтезировали заново при тех же условиях, однако отлив расплава осуществляли на стеклоуглеродные подложки. Помимо серии нелегированных образцов синтезировали серию стекол, легированных 1 мол. %  $\text{NdF}_3$ . Составы стекол и образцы синтеза представлены в таблице 3.4.

Таблица. 3.4. Составы и фотографии образцов

Молярное содержание компонентов шихты, %.	
Фотография образца	
Серия 1 – концентрационная серия по $\text{PbCl}_2$ , нелегированные образцы	
$10\text{PbCl}_2 - 90\text{TeO}_2$ 800°C, 30 min  Prof. Petrova research group	$40\text{PbCl}_2 - 60\text{TeO}_2$ 800°C, 30 min  Prof. Petrova research group
$20\text{PbCl}_2 - 80\text{TeO}_2$ 800°C, 30 min  Prof. Petrova research group	$50\text{PbCl}_2 - 50\text{TeO}_2$ 800°C, 30 min  Prof. Petrova research group
$30\text{PbCl}_2 - 70\text{TeO}_2$ 800°C, 30 min  Prof. Petrova research group	$60\text{PbCl}_2 - 40\text{TeO}_2$ 800°C, 30 min  Prof. Petrova research group
Серия 2 – Легированные $\text{Nd}^{3+}$ образцы	
$10\text{PbCl}_2 - 89\text{TeO}_2 - 1\text{NdF}_3$ 800°C, 30 min  Prof. Petrova research group	$40\text{PbCl}_2 - 59\text{TeO}_2 - 1\text{NdF}_3$ 800°C, 30 min  Prof. Petrova research group

6. Vasilenkova A.M., **Butenkov D.A.**, Runina K.I., Pynenkov A.A., Uslamina M.A., Grishechkin 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)

$20\text{PbCl}_2 - 79\text{TeO}_2 - 1\text{NdF}_3$ $800^\circ\text{C}, 30 \text{ min}$  Prof. Petrova research group	$50\text{PbCl}_2 - 49\text{TeO}_2 - 1\text{NdF}_3$ $800^\circ\text{C}, 30 \text{ min}$  Prof. Petrova research group
$30\text{PbCl}_2 - 69\text{TeO}_2 - 1\text{NdF}_3$ $800^\circ\text{C}, 30 \text{ min}$  Prof. Petrova research group	$60\text{PbCl}_2 - 39\text{TeO}_2 - 1\text{NdF}_3$ $800^\circ\text{C}, 30 \text{ min}$  Prof. Petrova research group

Как видно из таблицы 3.4, качественные прозрачные стекла удалось получить в диапазоне от 10 до 50 мол. % по хлориду свинца. На основании совокупности физико-химических свойств была выбрана матрица для легирования ионами  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$ - состав стекла  $50\text{PbCl}_2-50\text{TeO}_2$ . Легированные РЗИ в разных концентрациях стекла синтезировали в тех же условиях, что и нелегированные. Составы стёкол и результаты синтеза представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Номинальные составы и фотографии легированных теллуридных стёкол

Состав шихты, мол. %	Фотография
$50\text{PbCl}_2-50\text{TeO}_2$	Undoped
$50\text{PbCl}_2-49,35\text{TeO}_2-0,65\text{TmF}_3$	065Tm
$49\text{PbCl}_2-49\text{TeO}_2-2\text{TmF}_3$	2Tm
$50\text{PbCl}_2-49,35\text{TeO}_2-0,65\text{ErF}_3$	065Er
$49\text{PbCl}_2-49\text{TeO}_2-2\text{ErF}_3$	2Er
$50\text{PbCl}_2-49,35\text{TeO}_2-0,65\text{HoF}_3$	065Ho
$50\text{PbCl}_2-49\text{TeO}_2-1\text{HoF}_3$	1Ho

Для подтверждения аморфной структуры образцов был проведен рентгенофазовый анализ. На рисунке 3.8 представлены рентгенограммы стекол системы  $\text{PbCl}_2-\text{TeO}_2$ .

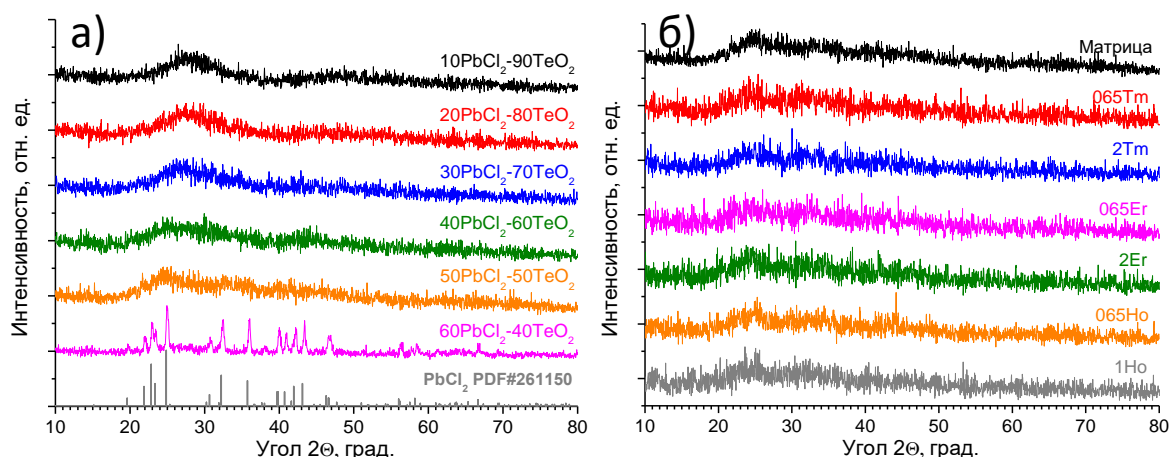


Рис. 3.8. Рентгенограммы синтезированных теллуридных стёкол: а) серия  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$ , б) легированные РЗ-ионами образцы

Из рисунка видно, что до 50 мол % по  $\text{PbCl}_2$  все образцы рентгеноаморфны, в образце с 60  $\text{PbCl}_2$  происходит кристаллизация фазы хлорида свинца. На всех остальных кривых наблюдается пологий широкий рефлекс в диапазоне углов  $2\theta$  от 20 до 60 градусов. Однако можно заметить, что форма «галло» значительно меняется в зависимости от состава, по аналогии с другими оксохлоридными системами. Это указывает на изменение структуры ближнего порядка. Введение РЗИ не приводит к значимым изменениям в рентгенограммах.

### 3.2. Реальный химический состав стекол<sup>5,6,7,8,9</sup>

Контроль реального химического состава стекол проводился с помощью сканирующей электронной микроскопии, совмещённой с приставкой рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-РСМА). Результаты анализа для

7. Бутенков Д.А., Петрова О.Б., Рунина К.И., Слустухина 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 (РИИЦ)

8. Слустухина 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 (РИИЦ)

9. 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 (РИИЦ)

систем  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  представлены в таблице 3.6 и на рис. 3.9. К сожалению, для системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$  анализ РСМА столкнулся с ограничением по регистрации легких элементов, таких как бор ( $Z_B=5$ ). Именно по этой причине данные приведены в виде соотношений элементов на рисунке 3.10.

Таблица 3.6. Номинальные и реальные химические составы исследуемых стёкол

Состав по шихте, мол. %	Состав по анализу, мол. %, $\pm 1$
Система $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$	
50PbO-50SiO <sub>2</sub> (прекурсор)	49PbO-50SiO <sub>2</sub> -1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5PbCl <sub>2</sub> -47,5PbO-47,5SiO <sub>2</sub>	4PbCl <sub>2</sub> -50PbO-44SiO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-45SiO <sub>2</sub>	10PbCl <sub>2</sub> -47PbO-41SiO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15PbCl <sub>2</sub> -42,5PbO-42,5SiO <sub>2</sub>	15PbCl <sub>2</sub> -44PbO-39SiO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-40SiO <sub>2</sub>	19PbCl <sub>2</sub> -42PbO-37SiO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Система $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$	
50PbO-50GeO <sub>2</sub>	48PbO-50GeO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-45GeO <sub>2</sub>	10PbCl <sub>2</sub> -43PbO-45GeO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-40GeO <sub>2</sub>	19PbCl <sub>2</sub> -39PbO-40GeO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-35GeO <sub>2</sub>	29PbCl <sub>2</sub> -36PbO-33GeO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
40PbCl <sub>2</sub> -30PbO-30GeO <sub>2</sub>	40PbCl <sub>2</sub> -30PbO-28GeO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
50PbCl <sub>2</sub> -25PbO-25GeO <sub>2</sub>	52PbCl <sub>2</sub> -24PbO-22GeO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Системах $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$	
10PbCl <sub>2</sub> -90TeO <sub>2</sub>	9PbCl <sub>2</sub> -2PbO-83TeO <sub>2</sub> -6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20PbCl <sub>2</sub> -80TeO <sub>2</sub>	18PbCl <sub>2</sub> -3PbO-74TeO <sub>2</sub> -5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30PbCl <sub>2</sub> -70TeO <sub>2</sub>	27PbCl <sub>2</sub> -3PbO-65TeO <sub>2</sub> -5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
40PbCl <sub>2</sub> -60TeO <sub>2</sub>	35PbCl <sub>2</sub> -5PbO-56TeO <sub>2</sub> -4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
50PbCl <sub>2</sub> -50TeO <sub>2</sub>	46PbCl <sub>2</sub> -5PbO-47TeO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

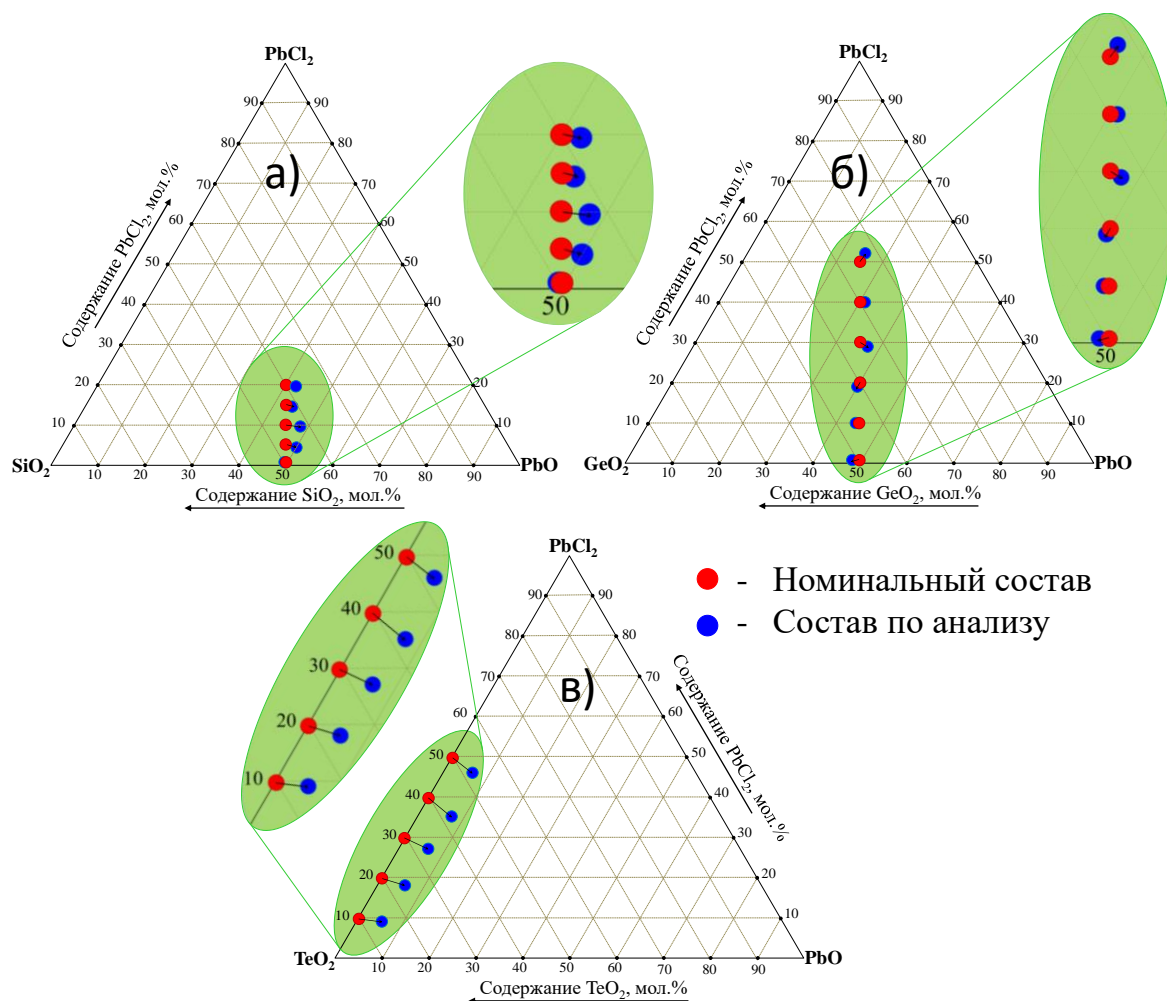


Рис. 3.9. Изменение химического состава оксохлоридных стёкол в результате синтеза: а) Система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ; б) Система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$ ; в) Система  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$

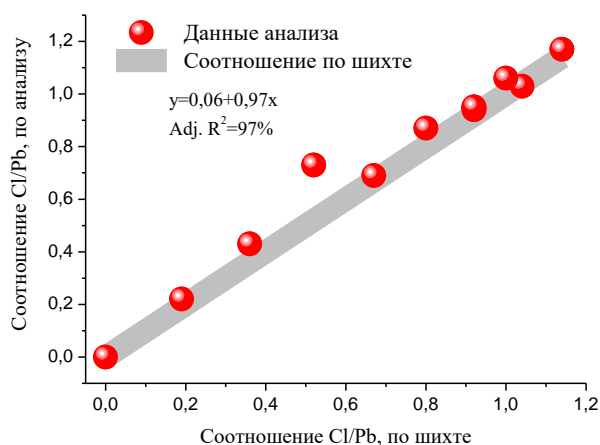


Рис. 3.10. Соотношение Cl/Pb по шихте и по анализу для стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-x)\text{B}_2\text{O}_3$

Можно заключить, что значительные потери  $\text{PbCl}_2$  при синтезе отсутствуют, что позволяет корректно описывать физико-химические свойства

стёкол исходя из их номинального состава. В оксохлоридных боратных стеклах соотношение Cl/Pb сохраняется практически таким же, каким закладывалось по шихте (рис. 3.10). Однако изменение реального химического состава стёкол всё же происходит вследствие: 1) пирогидроллиза хлорида свинца; 2) обменных реакций между PbCl<sub>2</sub> и оксидами-стеклообразователями. Предполагаемые механизмы протекания реакций приводятся ниже.



Также из данных табл. 3.8 и видно, что в состав стекла входит небольшое количество алюминия в виде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это объясняется растворением корундового тигля агрессивным свинцовым расплавом. На рисунке 3.11 показана зависимость вхождения алюминия в стёкла в зависимости от состава ШИХТЫ.

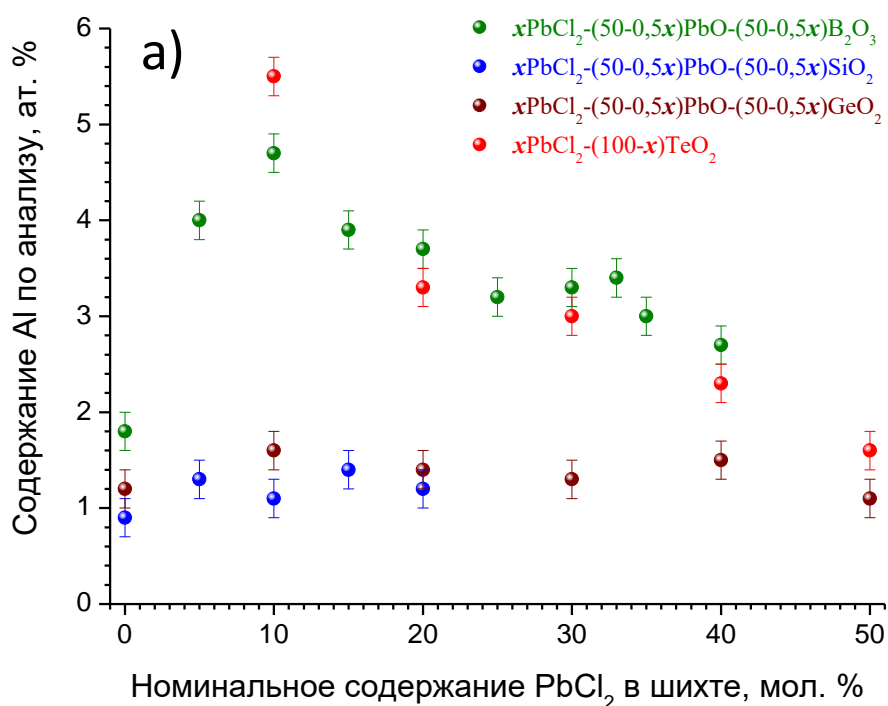


Рис. 3.11. Содержание Al по анализу в синтезированных стёклах

При увеличении доли  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол наблюдается тренд на уменьшение вхождения алюминия из тигля при синтезе. Наблюдаемые зависимости объясняются анализом фазовых диаграмм: в системе  $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$  при увеличении доли оксида свинца образуются легкоплавкие соединения [204, 205]. При введении хлорида свинца в состав стёкол снижается доля оксида свинца, что влечёт и снижение агрессивности расплава к тиглю. По литературным данным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказывает положительное влияние на спектральные и механические свойства стекол, за счет того, что является сеткообразователем [206].

Анализ СЭМ-изображений показывает, что поверхность стёкол в большинстве случаев однородная, без включений. Неоднородности поверхности встречаются только у крайних по химическому составу образцов серий. Так поверхности образцов  $40\text{PbCl}_2\text{-}30\text{PbO}\text{-}30\text{GeO}_2$ ,  $50\text{PbCl}_2\text{-}25\text{PbO}\text{-}25\text{GeO}_2$ , являются неоднородными. Для образца  $50\text{PbCl}_2\text{-}25\text{PbO}\text{-}25\text{GeO}_2$  было выполнено картирование по элементному составу (рис. 3.12).

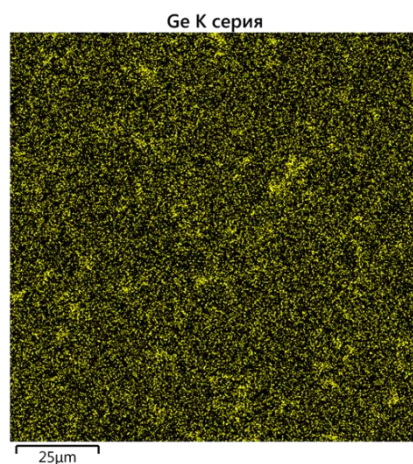


Рис. 3.12 Картирование образца  $50\text{PbCl}_2\text{-}25\text{PbO}\text{-}25\text{GeO}_2$  по Ge

На картировании видно, что светлые пятна на СЭМ-изображении образца  $50\text{PbCl}_2\text{-}25\text{PbO}\text{-}25\text{GeO}_2$  объясняются повышенной концентрацией атомов германия в этих областях. При содержании  $x\text{PbCl}_2 \geq 40$  мол.% наблюдается ликвация состава в германатной системе. Предположение о ликвации состава как о причине ухудшения оптического качества образцов подтверждается с помощью СЭМ-РСМА в силикатной и германатной системах.

### 3.3. Структура сетки оксохлоридных свинцовых стёкол

В данном разделе представлены данные исследования структуры сетки стёкол методом комбинационного рассеивания света и ИК-Фурье спектроскопии поглощения.

#### 3.3.1. Система $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3^1$

Спектры комбинационного рассеяния для оксохлоридных свинцово-боратных стёкол представлены на рис. 3.13. Спектры имеют сложную форму, образованную наложением уширенных мод колебаний структурных группировок сетки стекла. Сами спектры сильно меняются при введении  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол. В области малого частотного сдвига ( $50\text{-}250\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается уширенная интенсивная полоса. В спектроскопии КРС волновые числа короче  $300\text{-}400\text{ см}^{-1}$  обычно приписываются бозонному пику [141, 144] и колебательным модам, связанным с атомами тяжелых металлов [79, 144]. Так же в этом диапазоне располагаются частоты галогенидных соединений с преимущественно ионным характером связей [79]. Для удобства и наглядности ниже на рисунке 3.14 даны укрупнённые фрагменты спектров КРС в диапазонах  $0\text{-}250\text{ см}^{-1}$  и  $250\text{-}1500\text{ см}^{-1}$  соответственно. Интерпретация колебательных мод дана в таблице 3.7.

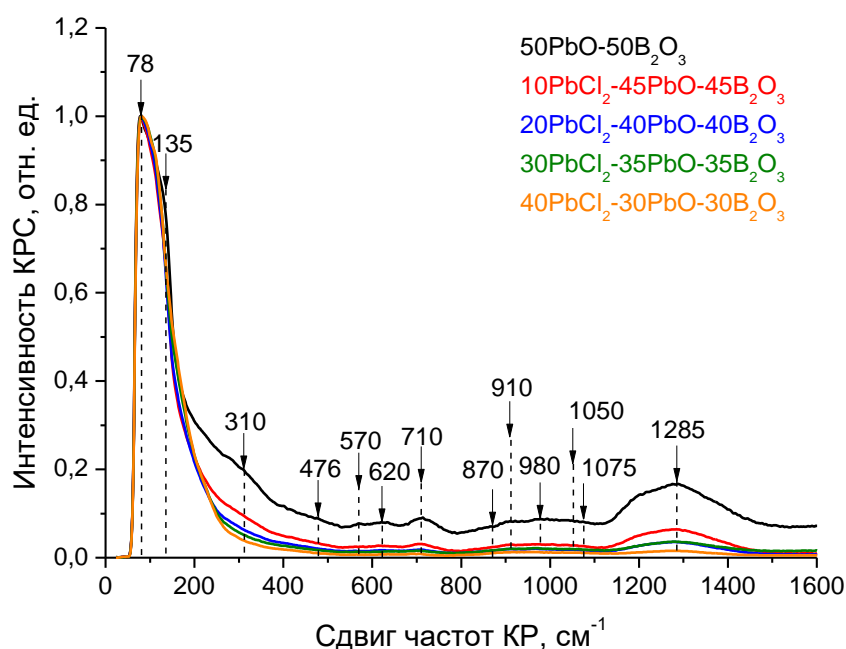


Рис. 3.13. Спектры КРС стёкол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-(}50\text{-}0,5x\text{)PbO-(}50\text{-}0,5x\text{)B}_2\text{O}_3$ .

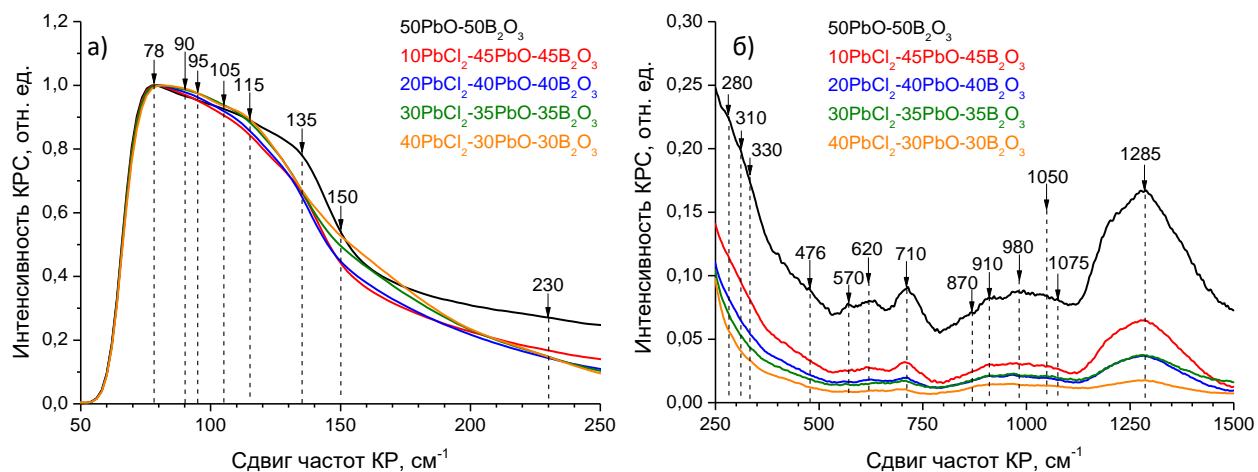


Рис. 3.14. Спектры КРС стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ : а) диапазон  $50-250\text{ см}^{-1}$  б) диапазон  $250-1500\text{ см}^{-1}$

Таблица 3.7. Интерпретация наблюдаемых колебательных мод в спектре КРС стёкол  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$

Сдвиг по частоте, $\text{см}^{-1}$	Интерпретация колебательных мод	Ссылка
50-200	Бозонный пик	[141], [142]
78	Изгибные ковалентные колебания связей Pb-O в структурных единицах $\text{PbO}_4$	[141], [145]
90	Колебания связей Pb-O в полиэдрических единицах $\text{PbO}_n$	[141], [145]
95	Колебания анионов Cl <sup>-</sup> в связях Pb-Cl	[79], [207], [208], [209], [210], [211], [212]
105	Колебания катионов $\text{Pb}^{2+}$ , преимущественно в связях Pb-Cl	[142], [207], [208]
115	Растягивающие колебания связей Pb-Cl	[79], [207], [208], [209], [210]
135	Ковалентное симметричное растяжение связи Pb-O в пирамидах $\text{PbO}_4$	[141], [142], [145], [215]
150-180	Валентные и изгибные колебания связи Pb-Cl	[79],[207], [208], [209], [210], [211], [212], [213], [214]
230	Колебания связей Pb-O	[215]
280	Колебания связей Pb-O в структурных единицах $\text{PbO}_4$	[141], [145], [215]
310		
330		

476	Колебания мостиковых связей В-О-В в боратных кольцевых группировках	[216]
570	Колебания боратных тетраэдров $\text{B}\text{O}_4^-$	[141], [142]
620	Моды деформации $\text{VO}_3$ метаборатных цепочек	[141], [217]
710	Моды деформации $\text{VO}_3$ в кольцевых метаборатных группировках	[141], [217]
870	Колебания единиц $\text{B}\text{O}_4^-$ в пентаборатных группировках	[217], [218]
910	Колебания единиц $\text{B}\text{O}_4^-$ в орто- и пентаборатных группировках	[217], [218]
980	Колебания $\text{B}\text{O}_4^-$ диборатных групп	[144], [217]
1050	Колебания $\text{B}\text{O}_4^-$ диборатных групп	[141], [144]
1075		
1285	Растяжение связи В-О <sup>-</sup> в метаборатных треугольниках ( $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ ), в основном образующие цепочечные структуры; незначительная доля – растяжение связей $\text{VO}_3$ единиц	[141], [142], [219]

*Примечание:  $\emptyset$  означает мостиковый атом кислорода,  $\text{O}^-$  – немостиковый атом кислорода.*

В диапазоне  $50\text{-}250\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.13-3.14) мы наблюдаем уширенный пик, представляющий собой суперпозицию нескольких колебательных мод и бозонного пика [141, 142]. Наблюдаемый уширенный пик претерпевает существенные изменения в зависимости от состава стекла. В чисто оксидном образце состава  $50\text{PbO}\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3$  можно выделить 5 основных мод в районе  $78, 90\text{ см}^{-1}$ ,  $105\text{ см}^{-1}$ ,  $135\text{ см}^{-1}$  и  $230\text{ см}^{-1}$ . Они обусловлены бозонным пиком, изгибными колебаниями в структурных единицах  $\text{PbO}_4$ , связями Pb-O в полиэдрических единицах  $\text{PbO}_n$ , катионами  $\text{Pb}^{2+}$  в сетке стекла и ковалентному симметричному растяжению связи Pb-O в пирамидах  $\text{PbO}_4$  соответственно. В свинцово-боратных стёклах с большим содержанием PbO большая часть свинца действует как формирователь сети в виде  $[\text{PbO}_4]^{2-}$  пирамид, а остальная часть действует как компенсатор заряда в виде ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . Из литературных данных известно, что единицы  $\text{PbO}_4$  предпочтительно мостиковыми связями соединяются с группами  $\text{VO}_3$ , а не  $\text{VO}_4$  [129, 142]. Эти слабо связанные катионы  $\text{Pb}^{2+}$  вместе с увеличенным количеством немостиковых атомов кислорода приводят к образованию слабо связанной стеклянной сет-

ки. Поскольку доминирующими единицами в стекле являются  $\text{VO}_3$  и  $\text{PbO}_4$  с Pb-O-B мостиками между ними, эти структуры в стеклянной сети должны состоять из мостиковых единиц  $\text{VO}_3\text{-PbO}_4$ .

При введении в состав стекла небольших концентраций  $\text{PbCl}_2$  (до 10 мол.% включительно) происходит значительное сужение пика, обусловленное резким снижением интенсивности моды около  $135\text{ см}^{-1}$ . Это говорит об уменьшении структурных единиц  $\text{PbO}_4$  в структурной сетке [142]. Кроме того, сильно сглаживаются и уменьшаются локальные максимумы в области  $78, 90$  и  $230\text{ см}^{-1}$ , что так же указывает на исчезновение в сети стекла единиц  $\text{PbO}_n$ . Зато появляются новые полосы с максимумами около  $95$  и  $115\text{ см}^{-1}$ . Они принадлежат к колебаниям ионов  $\text{Cl}^-$  и растягивающим колебаниям связи Pb-Cl. При дальнейшем введении хлорида свинца в состав стекол (до 40 мол. % включительно) новые моды усиливаются и возникает дополнительная полоса в диапазоне  $150\text{-}180\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к изгибным валентным колебаниям связи Pb-Cl. При этом моды, относящиеся к структурным единицам  $\text{PbO}_n$ , в частности  $\text{PbO}_4$ , практически исчезают. Это указывает на то, что количество единиц  $\text{PbO}_4$  уменьшается, в то время как количество катионов  $\text{Pb}^{2+}$  увеличивается в стеклянной сети (что видно по увеличению интенсивности полосы  $105\text{ см}^{-1}$ ). Атомы хлора действуют как немостиковые анионы и в среднем два атома галогена замещают один кислород, что приводит к разрушению единиц  $\text{PbO}_4$  и образованию катионов  $\text{Pb}^{2+}$ . Появление полос комбинационного рассеивания, относящихся к анионам хлора и колебаниям связи Pb-Cl прямо указывает на образование новых хлор- и свинец-содержащих структурных единиц. В статье [128] высказано предположение, что такими структурными единицами могут являться единицы типа  $\text{Cl}^-\text{Pb}^{2+}[\text{VO}_{4/2}]^-$ . Именно такой состав структурных единиц объясняется тем, что хлор может входить в стеклянную сетку только в интерстициальных позициях и действовать как немостиковый анион в стеклянной сети [142]. Поскольку сила ионной связи обратно пропорциональна квадрату радиуса ионов, этот галогенидный анион с большим ионным радиусом ( $1,81\text{ \AA}$ ), чем у кислорода ( $1,40$

А), будет еще больше ослаблять связи в стеклянной сети и высвобождать более локальные структуры, которые слабо связаны с каркасом сетки. Вместе с этим, в стекле сохраняются структурные химические единицы (с.х.е.) типа  $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{O}^-\text{VO}_{2/2}]$  и  $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{VO}_{4/2}]^-$ . Измерения относительного содержания с.х.е. в работе [128] показали, что при введении хлорида свинца в оксидное стекло содержание  $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{O}^-\text{VO}_{2/2}]$  не изменилось, содержание  $\text{Cl}^-\text{Pb}^{2+}[\text{VO}_{4/2}]^-$  увеличилось, а содержание  $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{VO}_{4/2}]^-$  уменьшилось. Таким образом, можно сделать вывод, что в данной работе по мере увеличения  $\text{PbCl}_2$  в составе стекол происходит деполимеризация и ослабление стеклянной сетки с образованием изолированных ионсодержащих структурных единиц.

На рис. 3.14 представлены спектры КРС в диапазоне  $250\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ . На них видно несколько характерных полос, относящихся к различным группировкам в структуре стёкол. При увеличении содержания хлорида свинца в составе стёкол происходит систематическое снижение интенсивности аналитического сигнала в этом диапазоне. Это говорит о разрушении и уменьшении количества всех оксидных свинцово-боратных структурных единиц в сетке.

Полосы в районе  $280$  и  $330\text{ см}^{-1}$  указывают на существование в сетке полиэдрических единиц  $\text{PbO}_4$ , которые были приписаны к колебаниям связи  $\text{Pb-O}$  в кристаллах  $\text{PbO}$  с орторомбической и тетрагональной симметрией, соответственно [145]. Полоса  $310\text{ см}^{-1}$  вызвана наложением этих двух полос. Уменьшение интенсивности полос указывает на разрушение пирамид  $\text{PbO}_4$  в сетке при введении  $\text{PbCl}_2$ .

Полоса при  $476\text{ см}^{-1}$  так же отнесена к колебаниям мостиковых связей  $\text{B-O-B}$  в боратных кольцевых группировках и претерпевает аналогичные изменения.

Полоса  $570\text{ см}^{-1}$  связана с боратным тетраэдром  $\text{BO}_4^-$  и уменьшается при введении  $\text{PbCl}_2$ . Мостиковая связь  $\text{BO}_3\text{-PbO}_4$  формирует четверную координацию атома бора по атому кислорода. Хлор, входящий в стекло, разрушает некоторые мостики данного вида. Поэтому полоса при  $570\text{ см}^{-1}$  теряет ин-

тенсивность и картина становится похожей на свинцово-боратное стекло при низком содержании  $\text{PbO}$  [141].

Полосы  $620$  и  $710 \text{ см}^{-1}$  приписываются к модам деформации метаборатных цепей и колец соответственно [141, 217]. Они так же теряют интенсивность при введении хлорида свинца в состав стёкол. Однако полоса при  $710 \text{ см}^{-1}$  остаётся даже при содержании хлорида свинца  $40$  мол. %, что говорит о большей устойчивости кольцевых метаборатных группировок.

Полоса при  $870 \text{ см}^{-1}$  приписывается колебаниям  $\text{B}\text{O}_4^-$  в пентаборатных группировках, а полоса  $910 \text{ см}^{-1}$  к колебаниям  $\text{B}\text{O}_4^-$  в пента- и ортоборатных группировках [218]. Они уменьшаются при введении до  $20$  мол. % хлорида свинца, но затем сохраняются практически постоянными во всех остальных составах стёкол. Полосы  $980$ ,  $1050$  и  $1075 \text{ см}^{-1}$  относятся к  $\text{B}\text{O}_4^-$  в диборатных группах и проявляют схожую эволюцию при добавлении  $\text{PbCl}_2$  [141, 144].

Полоса при  $1285 \text{ см}^{-1}$  относится к растяжениям  $\text{B}-\text{O}^-$  в метаборатных треугольниках  $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ , в основном образующих цепочечные структуры [219]. Так же к ней приписывают растяжения  $[\text{B}\text{O}_3]$ . Данная полоса сильно убывает при введении хлорида свинца.

Интересно отметить, что в чисто оксидном составе интенсивность полос, относящихся к колебаниям  $[\text{B}\text{O}_4^-]$  заметно ниже, чем полос, относящихся к колебаниям  $[\text{B}\text{O}_3]$ , в первую очередь соответствующим  $710$  и  $1285 \text{ см}^{-1}$ . Однако при введении  $\text{PbCl}_2$  картина меняется и интенсивность полосы  $710 \text{ см}^{-1}$  начинает преобладать, а при высоких содержаниях хлорида свинца она сопоставима с полосой  $1285 \text{ см}^{-1}$ . В тоже время практически полностью исчезают полосы, относящиеся к колебаниям связей  $\text{Pb}-\text{O}$ . Это подтверждает предположение, что вхождение  $\text{PbCl}_2$  в сетку стекла происходит в первую очередь через структурные единицы с мостиковыми связями  $\text{Pb}-\text{O}-\text{B}$ , то есть через  $\text{BO}_3-\text{PbO}_4$ . При этом процессе пирамиды  $\text{PbO}_4$  разрушаются, что приводит к ослаблению сетки. Происходит перестройка сетки стекла в более ионную и деполимеризованную, с постепенным замещением группировок, содержащих  $\text{BO}_3$  на группировки  $\text{B}\text{O}_4^-$ .

Спектры ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием представлены на рис. 3.15. Можно наблюдать несколько полос, расшифровка которых приведена в таблице 3.8. Рассмотрим более детально колебания нескольких важных мод.

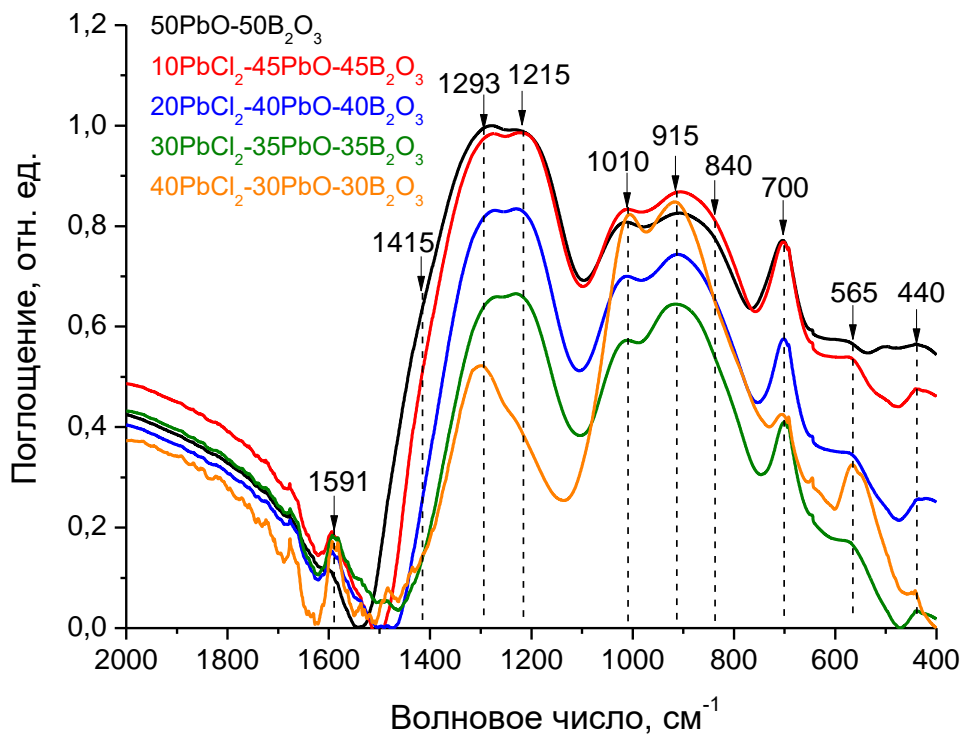


Рис. 3.15. Спектры ИК-Фурье в области  $400\text{-}2000\text{ см}^{-1}$  для стёкол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-}(50\text{-}0,5x)\text{PbO}\text{-}(50\text{-}0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$

Таблица 3.8. Интерпретация колебательных мод в ИК-Фурье спектрах стёкол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-}(50\text{-}0,5x)\text{PbO}\text{-}(50\text{-}0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Соответствующая колебательная мода	Ссылка
440	Колебания катионов $\text{Pb}^{2+}$ и/или колебания связей $\text{Pb-O}$	[132], [145], [220], [221]
565	Колебания мостиковых связей $\text{B-O-B}$ в свободных группах $\text{B}\text{O}_4$	[221], [222]
700	$\text{B-O}^-$ колебания, связанные с мостиком $\text{PbO-BO}_3$ в свинцово-боратной сети. Колебания группировок $\text{BO}_3$ ( $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ ) в кольцевых метаборатах.	[131], [137], [222], [223]
840	Колебания мостиковых связей $\text{B-O-B}$ в пироборатных группах $\text{B}\text{O}_4$	[129], [131], [137],
915	Колебания мостиковых связей $\text{B-O-B}$ в пентаборатных группах $\text{B}\text{O}_4$	[131], [137], [221], [222]
1010	Колебания мостиковых связей $\text{B-O-B}$ в диборатных группах $\text{B}\text{O}_4$	[129], [131], [132], [137], [222]

1215	Ассиметричные колебания немостиковых связей В-О в группировках $\text{VO}_3$ ( $\text{V}\emptyset_2\text{O}^-$ )	[132], [137], [222], [223]
1293	Колебания немостиковых связей В-О в группировках $\text{VO}_3$ ( $\text{V}\emptyset_2\text{O}^-$ ), связанных с группами $\text{V}\emptyset_4$	[129], [131], [137], [221], [223]
1415	Растяжения связей В-О <sup>-</sup> в группировках $\text{VO}_3$ ( $\text{V}\emptyset_2\text{O}^-$ )	[131], [132], [137], [221], [223]
1591	Ассиметричные релаксации растяжений связи В-О тригональных блоков $\text{VO}_3$	[132], [221]

*Примечание:  $\emptyset$  означает мостиковый атом кислорода,  $\text{O}^-$  – немостиковый атом кислорода.*

Полоса около  $440 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связей  $\text{Pb-O}$  и/или катионов  $\text{Pb}^{2+}$ . При введении  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол она притерпевает сложные изменения: до 30 мол. % её интегральная интенсивность поглощения падает. Однако при дальнейшем введении хлорида свинца данная полоса демонстрирует рост интенсивности и смещение максимума в сторону больших волновых чисел. Мы предполагаем, что наблюдаемые изменения говорят об одновременных процессах разрушения пирамид  $\text{PbO}_4$  и увеличении количества катионов  $\text{Pb}^{2+}$ , высвобождающихся в сетку для компенсации заряда ионов  $\text{Cl}^-$ .

Полоса поглощения с максимумом около  $565 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям свободных групп  $\text{V}\emptyset_4$ . В исходном оксидном стекле она выражена слабо. Однако при введении  $\text{PbCl}_2$  она проявляется и увеличивается. Это говорит об увеличении группировок  $\text{V}\emptyset_4$  в сетке стекла.

Полоса поглощения около  $700 \text{ см}^{-1}$  связана с колебаниями связей  $\text{Pb-V-O}$  в мостике  $\text{PbO-VO}_3$ . При добавлении  $\text{PbCl}_2$  она стремительно уменьшается, что прямо указывает на разрушение пирамид  $\text{PbO}_4$ . Происходит деполимеризация структурной сетки. Это подтверждает данные КРС и ещё раз доказывает механизм встраивания  $\text{PbCl}_2$  именно через разрушение мостика  $\text{PbO-VO}_3$ . По другим данным полоса около  $700 \text{ см}^{-1}$  к колебаниям группировок  $\text{VO}_3$  ( $\text{V}\emptyset_2\text{O}^-$ ) в кольцевых метаборатах.

Полосы поглощения  $840, 915, 1010 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям связи В-О-В в пиро-, пента- и диборатных группах  $\text{V}\emptyset_4$  соответственно. При введении хлорида свинца полосы сильно увеличиваются, что говорит об увеличе-

нии групп  $\text{B}\text{O}_4$  в сетке стекла.

Полосы в диапазоне 1315, 1293 и  $-1415\text{ см}^{-1}$  относят к колебаниям немостиковых связей в группах  $\text{BO}_3$ . Они систематически убывают по мере увеличения концентрации  $\text{PbCl}_2$  в стеклах, что говорит о разрушении соответствующих структурных единиц. Полоса около  $1293\text{ см}^{-1}$  наиболее устойчива, в то время как полоса около  $1415\text{ см}^{-1}$  практически полностью редуцируется при содержании  $\text{PbCl}_2$  40 мол. %.

Данных о полосе  $1591\text{ см}^{-1}$  мало, однако некоторые источники указывают на её отношение к группам  $\text{BO}_3$ . Она меняется слабо при введении  $\text{PbCl}_2$ .

Интересно отметить факт, что в оксидном стекле доминируют колебания в области  $1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к группировкам  $\text{BO}_3$ . Однако при введении в состав стёкол  $\text{PbCl}_2$  в спектре усиливаются и затем доминируют полосы  $800\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к  $[\text{B}\text{O}_4]$ . Таким образом, несмотря на общее снижение интенсивностей колебаний кислородно-боратного структурного мотива сетки, при высоких содержаниях  $\text{PbCl}_2$  в сетке стекла преобладают мостиковые связи В-О-В. Происходит перестройка от единиц  $\text{BO}_3$  к единицам  $\text{B}\text{O}_4$ , повышается связность структурной сетки.

В целом, данные ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием согласуются с данными спектроскопии КРС. В результате введения  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол роль боратно-кислородного мотива сетки стремительно уменьшается. Происходит образование новых свинцово-хлоридных структурно-химических единиц, сопровождающееся значительным снижением числа  $\text{BO}_3$ - групп и пирамид  $\text{PbO}_4$ , а также мостиковых связей  $\text{Pb-O-B}$  между ними. Однако при высоких концентрациях  $\text{PbCl}_2$  соотношение между структурно-химическими единицами  $\text{BO}_3/\text{B}\text{O}_4$  меняется, преобладают начинают  $\text{B}\text{O}_4$ , что позволяет констатировать о большей стабильности мостиковых связей В-О-В по сравнению с немостиковыми связями В-О.

### 3.3.2. Система $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2^4$

На рисунке 3.16 представлены спектры КРС в диапазоне  $0\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . Интерпретация всех колебательных мод спектра дана в таблице 3.9. Для удобства восприятия на рисунке 3.17 спектры КРС даны в укрупнённом масштабе в двух диапазонах, по аналогии со стёклами системы  $x\text{PbCl}_2\text{-(}50\text{-}0,5x\text{)PbO-(}50\text{-}0,5x\text{)B}_2\text{O}_3$ .

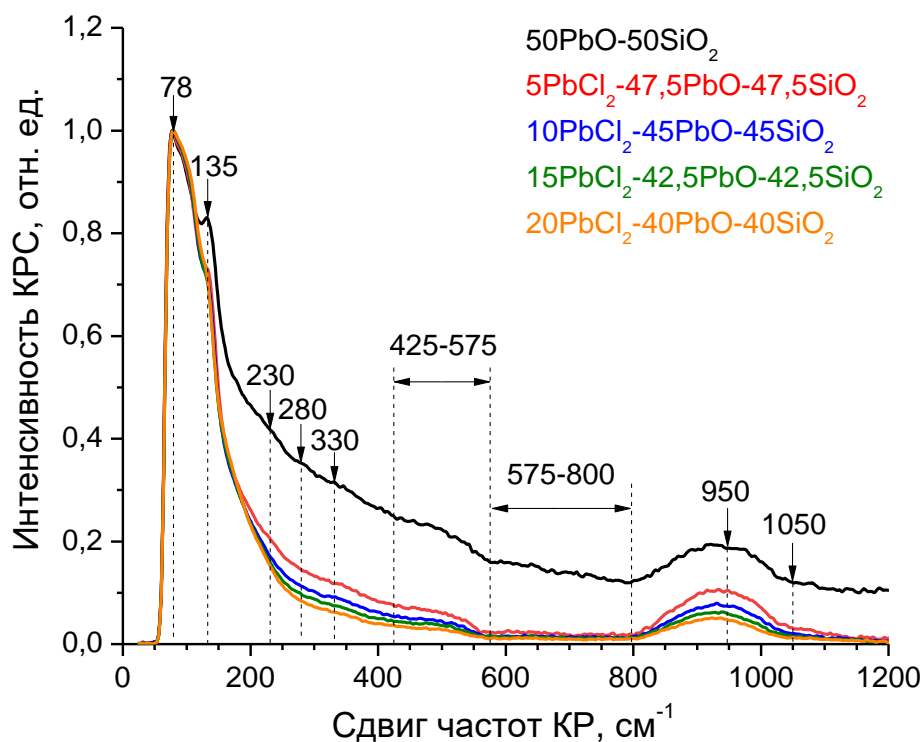


Рис. 3.16. Спектры комбинационного рассеяния света стёкол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-(}50\text{-}0,5x\text{)PbO-(}50\text{-}0,5x\text{)SiO}_2$  в диапазоне  $0\text{--}1200\text{ см}^{-1}$

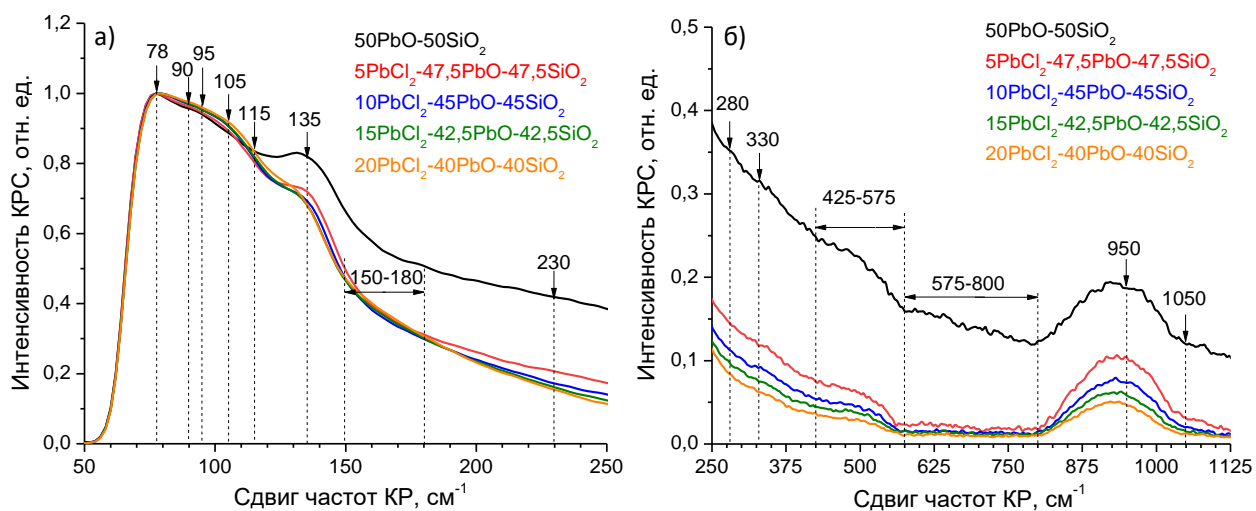


Рис. 3.17. Спектры КРС стёкол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-(}50\text{-}0,5x\text{)PbO-(}50\text{-}0,5x\text{)SiO}_2$ : а) диапазон  $50\text{--}250\text{ см}^{-1}$ , б) диапазон  $250\text{--}1125\text{ см}^{-1}$

Таблица 3.9. Интерпретация колебательных мод в спектрах комбинационного рассеяния света стёкол  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$

Сдвиг по частоте, $\text{см}^{-1}$	Интерпретация колебательных мод	Ссылка
50-200	Бозонный пик	[224], [225], [226], [227], [228], [229]
78	Изгибные ковалентные колебания связей Pb-O в структурных единицах $\text{PbO}_4$	[145], [224]
90	Колебания связей Pb-O в полиэдрических единицах $\text{PbO}_n$	[145], [224] [225], [226], [228]
95	Колебания анионов $\text{Cl}^-$ в связях Pb-Cl	[79], [207], [208] [209], [210], [211], [212]
105	Колебания катионов $\text{Pb}^{2+}$ , преимущественно в связях Pb-Cl	[207] [208], [224], [226], [227], [229]
115	Растягивающие колебания связей Pb-Cl	[79], [207], [208], [209], [210]
135	Ковалентное симметричное растяжение связи Pb-O в пирамидах $\text{PbO}_4$	[145], [215], [224], [225], [226], [227]
150-180	Валентные и изгибные колебания связи Pb-Cl	[79], [207], [208], [209], [210]. [211]. [212], [213], [214]
230	Колебания связей Pb-O	[215]
280	Колебания связей Pb-O в структурных единицах $\text{PbO}_4$	[145], [215], [224], [228]
330		
425-575	Колебания мостиковых связей Si-O-Si внутри кремний-кислородных тетраэдров $\text{SiO}_4$ , связанных в полимеризованные цепочки.	[229], [230], [231]
575-800	Деформационные колебания мостиковых связей Si-O-Si в деполимеризованных структурных единицах.	[229], [230], [231]
950	Полоса, относящаяся к немостиковой связи Si-O в деполимеризованных единицах на основе $\text{SiO}_4$ .	[158], [230], [231]
1050	Колебания мостикового кислорода в связи Si-O-Si, относящейся к тетраэдру $\text{SiO}_4$ (преимущественно дисиликатные единицы).	[158], [229], [230], [231]

В диапазоне  $50-250 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.16-3.17) находится уширенный пик, представляющий собой суперпозицию нескольких колебательных мод и бозонного пика. Низкочастотная область спектров КРС силикатной системы

очень похожа на КРС боратной системы. В оксидном стекле наблюдаются те же колебательные моды около 78, 90, 135 и 230  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям связей Pb-O [215, 224] и моды 105  $\text{см}^{-1}$ , относящуюся к колебаниям катионов  $\text{Pb}^{2+}$  [145]. При введении  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол, все моды относящиеся к связям Pb-O уменьшаются, особенно мода около 135  $\text{см}^{-1}$ . Мода около 105  $\text{см}^{-1}$  увеличивается, а также появляются моды около 95, 115 и 150  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к связи Pb-Cl [79, 207]. Встраивание хлорида свинца в сетку стекла происходит за счёт разрушения связей Pb-O и свинец-кислородных структурных единиц, что в итоге приводит к высвобождению катионов свинца, которые выступают в качестве компенсатора заряда. Такой же эффект наблюдается в оксофторидных свинцовых силикатных стёклах при введении  $\text{PbF}_2$  [226].

В высокочастотной области спектров 250-1200  $\text{см}^{-1}$  в основном сосредоточены колебания силикатного мотива стекла.

Полосы около 280 и 330  $\text{см}^{-1}$  относятся к связям Pb-O в единицах  $\text{PbO}_4$ . Данные колебательные моды убывают при введении хлорида свинца [145, 228].

Уширенная полоса 425–575  $\text{см}^{-1}$  обусловлена наложением колебательных мод с максимумами 450, 495  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих 4 и 5÷6 членным цепочкам тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , а также полосой 550  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей дышащим модам связи Si-O-Si [229, 230, 231]. Все эти колебания относятся к мостиковым связям Si-O-Si внутри кремний-кислородных тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . При введении  $\text{PbCl}_2$  полоса 425–575  $\text{см}^{-1}$  убывает, что указывает на разрушение мостиковых связей и соответствующих структурно-химических единиц.

Уширенная слабоинтенсивная полоса 575–800  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационным мостиковым колебаниям Si-O-Si в деполимеризованных структурных единицах. Сформирована наложением полос около 600  $\text{см}^{-1}$  (3-х членные цепочки  $\text{SiO}_4$ ) и 750  $\text{см}^{-1}$  (симметричные связи Si-O-Si между тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ ) [229, 230, 231]. При введении  $\text{PbCl}_2$  полоса 575–800  $\text{см}^{-1}$  практически редуцируется, что указывает на исчезновение соответствующих

структурно-химических единиц.

Широкая полоса с максимумом  $950\text{ см}^{-1}$  относится к немостиковым связям Si–O в деполимеризованных единицах на основе  $\text{SiO}_4$ . Обусловлена наложением полос  $864, 906, 951\text{ см}^{-1}$ , приписываемых к орто-, пиро-, и метасиликатными группировкам соответственно [158, 230, 231]. Она демонстрирует лучшую устойчивость при введении  $\text{PbCl}_2$ , но тоже убывает.

Полоса около  $1050\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям мостикового кислорода в связи Si–O–Si, относящейся к тетраэдру  $\text{SiO}_4$  (преимущественно дисиликатные единицы) [158, 229, 230, 231]. Данная полоса слабоинтенсивна и полностью исчезает при введении хлорида свинца.

В целом, все полосы, связанные с тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ , убывают при введении  $\text{PbCl}_2$ , однако связи Si–O–Si с мостиковым кислородом куда менее устойчивы, чем немостиковые Si–O. Эту тенденцию хорошо видно по изменению соотношения интенсивностей полос  $425\text{-}575/950\text{ см}^{-1}$ .

Спектры инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье представлены на рисунке 3.18. Расшифровка полос на спектре дана в таблице 3.10.

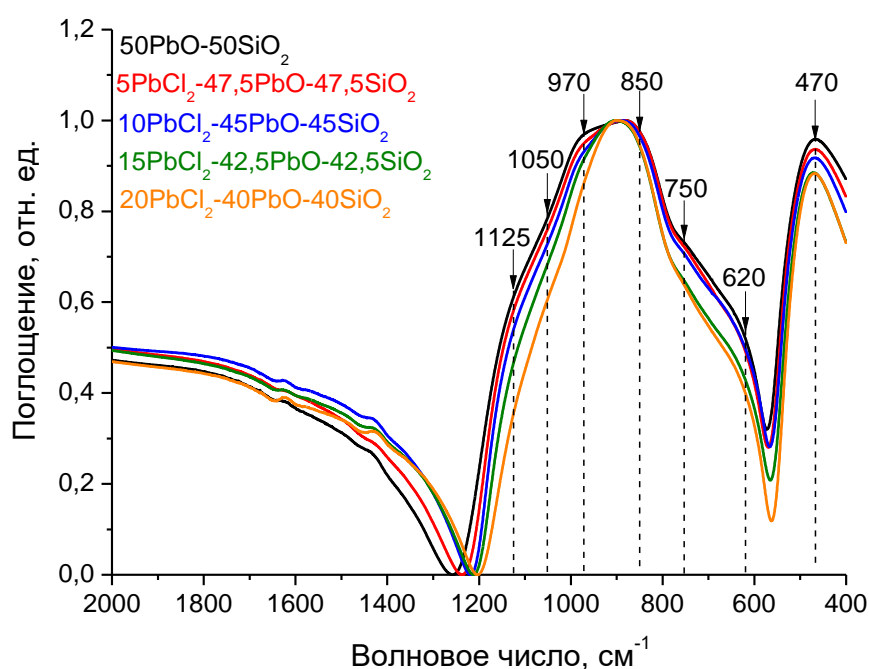


Рис 3.18. Спектры ИК-Фурье в области  $400\text{-}2000\text{ см}^{-1}$  для стёкол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-(}50\text{-}0,5x\text{)PbO-(}50\text{-}0,5x\text{)SiO}_2$

Таблица 3.10. Интерпретация колебательных мод в ИК-Фурье спектрах стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ .

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Соответствующая колебательная мода	Ссылка
470	Колебания связей Pb-O и/или Pb-O-Si	[145], [220], [226], [232], [233], [234]
620	Полосы, отнесенные к наличию колебаний Si-O в цепочках из $\text{SiO}_4$	[224], [233], [235]
750	Полосы, отнесенные к наличию колебаний Si-O в цепочках из $\text{SiO}_4$	[224], [233], [236]
850	Характерна для колебаний немостиковых связей Si-O в изолированных тетраэдрах $\text{SiO}_4$ , связанных с катионами $\text{Pb}^{4+}$ , а также единиц $\text{Si}_2\text{O}_7$	[233], [234]
970	Колебания мостиковых связей Si-O-Si в цепях и кольцах из тетраэдров $\text{SiO}_4$ (единицы $\text{Si}_2\text{O}_6$ )	[233], [234], [236]
1050	Колебания мостиковых связей Si-O-Si в кольцевых группах из тетраэдров $\text{SiO}_4$ (единицы $\text{Si}_2\text{O}_5$ )	[224], [232], [233], [234]
1125	Колебания мостиковых связей Si-O-Si в кольцевых группах из тетраэдров $\text{SiO}_4$ , каркасные колебания сетки	[233], [234], [236]

Мода около  $470 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связей Pb-O и/или Pb-O-Si [232-234] и связана с единицами пирамид  $\text{PbO}_4$ . При введении хлорида свинца полоса убывает.

Несколько полос в диапазоне  $600-900 \text{ см}^{-1}$  (с ярко выраженными максимумами  $620, 750$  и  $850 \text{ см}^{-1}$ ) относятся к немостиковым связям Si-O в цепочках и изолированных тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  [224, 233]. Они убывают при введении  $\text{PbCl}_2$ , что указывает на разрушение связей Si-O.

Полосы  $950-1200 \text{ см}^{-1}$  относятся к мостиковым связям Si-O-Si в различных группировках на основе тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . При смещении в сторону больших волновых чисел степень связности силикатных группировок растёт [233, 234]. Все колебательные моды в диапазоне  $950-1200 \text{ см}^{-1}$  резко убывают и редуцируются при введении  $\text{PbCl}_2$ . Это говорит о разрушении соответствующих силикатных группировок и деполимеризации сетки стекла вследствие разрушения связей Si-O-Si.

В целом результаты ИК-Фурье спектроскопии совпадают с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния света. Мостиковые сили-

катные связи разрушаются быстрее, чем немостиковые, при этом также разрушаются свинцово-кислородные группировки  $\text{PbO}_4$ . Результаты полученные в данном диссертационном исследовании находятся в согласии с литературными данными [160].

### 3.3.3. Система $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ <sup>10,11</sup>

На рисунках 3.19 и 3.20 приведены спектры комбинационного рассеяния света стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ . Интерпретация наблюдаемых колебательных мод приведена в таблице 3.11.

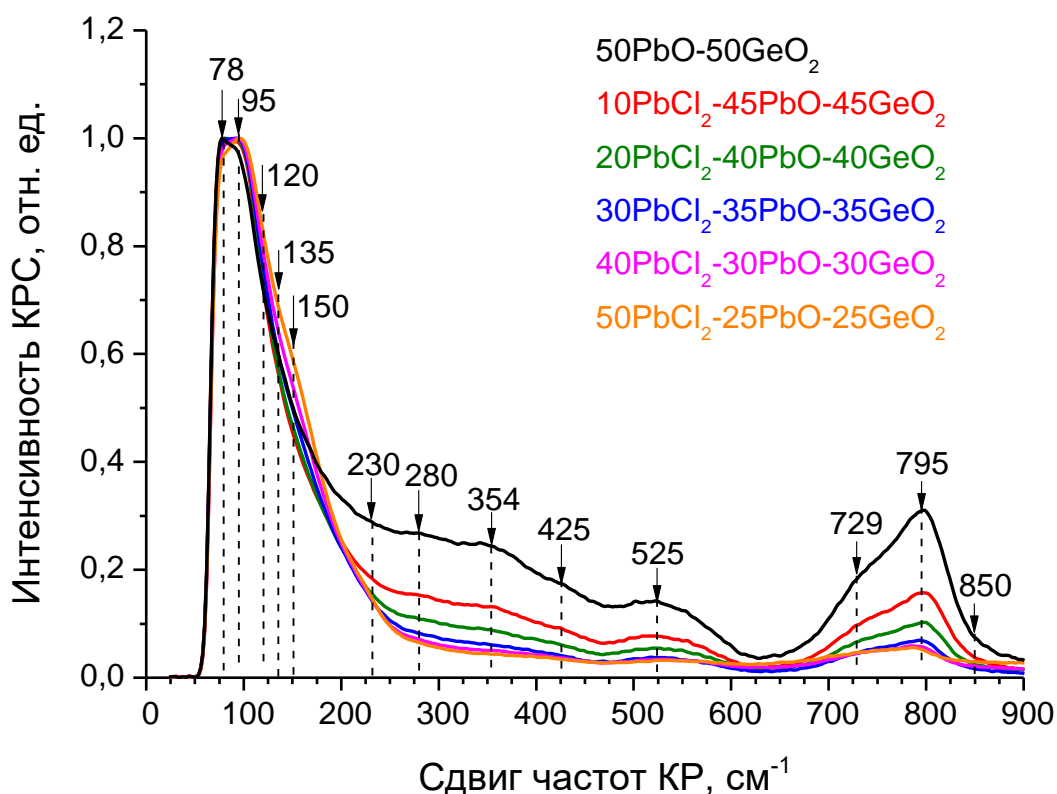


Рис. 3.19. Спектры КРС стёкол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-(50-0,5}x\text{)PbO-(50-0,5}x\text{)GeO}_2$  в диапазоне 0-900  $\text{cm}^{-1}$

10. 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. (РИИЦ)

11. Терехова А.Б., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б. Исследование структуры стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  методами колебательной спектроскопии // Успехи в химии и химической технологии. – 2025. – Т. 39. – № 11 (292). – С. 89-92. (РИИЦ)

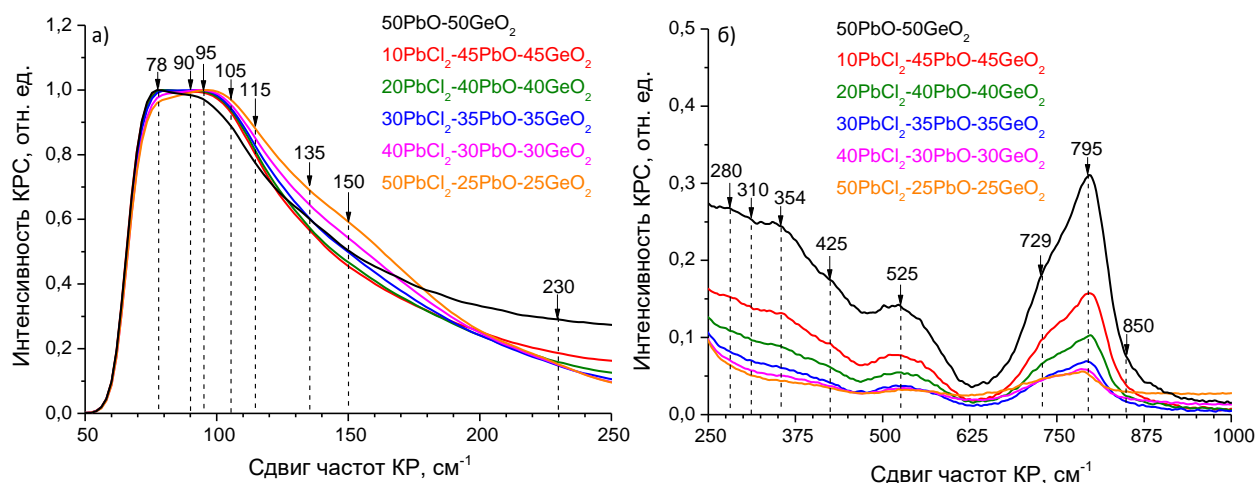


Рис. 3.20. Спектры КРС стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$ : а) диапазон  $50-250\text{ см}^{-1}$ , б) диапазон  $250-1000\text{ см}^{-1}$

Таблица 3.11. Интерпретация колебательных мод спектров КРС стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$

Сдвиг по частоте, $\text{см}^{-1}$	Интерпретация колебательных мод	Ссылка
50-200	Бозонный пик	[237], [238], [239]
78	Изгибные ковалентные колебания связей Pb-O в структурных единицах $\text{PbO}_4$	[145], [237], [239]
90	Колебания связей Pb-O в полиэдрических единицах $\text{PbO}_n$	[145], [237], [239]
95	Колебания анионов $\text{Cl}^-$ в связях Pb-Cl	[79], [207], [208], [209], [210], [211], [212]
105	Колебания катионов $\text{Pb}^{2+}$ , преимущественно в связях Pb-Cl	[207], [208], [237], [240]
115	Растягивающие колебания связей Pb-Cl	[79], [172], [207], [208], [209], [210], [241]
135	Ковалентное симметричное растяжение связи Pb-O в пирамидах $\text{PbO}_4$	[145], [215], [237], [239]
150-180	Валентные и изгибные колебания связи Pb-Cl	[79], [207], [208], [209], [210], [211], [212], [213], [214]
230	Колебания связей Pb-O	[215], [242]
280	Колебания связей Pb-O в структурных единицах $\text{PbO}_4$	[145], [215], [237], [242]
310		
354	Изгибные колебания мостиковых связей Ge-O-Ge в тетраэдрах $\text{GeO}_4$	[237], [242], [243]
425	Колебания мостиковых связей Ge-O-Pb и/или мостиковых связей Ge-O-Ge в тетраэдрах $\text{GeO}_4$	[172], [237], [240], [241], [242], [243]

525	Колебания мостиковых связей Ge-O-Ge в трёхчленных кольцевых единицах из тетраэдров GeO <sub>4</sub>	[172], [237], [240], [241], [242], [243]
729	Колебания немостиковых связей Ge-O в октаэдрах GeO <sub>6</sub>	[237], [240], [242], [244]
795	Симметричные растягивающие колебания немостиковых связей Ge-O в тетраэдрах GeO <sub>4</sub>	[172], [237], [240], [241], [242], [243]
850	Колебания мостиковых связей Ge-O-Ge в деполимеризованных структурных единицах на основе тетраэдров GeO <sub>4</sub> (предположительно Q <sup>3</sup> единицы)	[242], [243], [244]

В области малых волновых чисел ( $0-250\text{см}^{-1}$ ) спектры КРС стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  идентичны рассмотренным ранее спектрам КРС стёкол систем  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$ . При введении хлорида свинца в состав стёкол происходит уменьшение колебательных мод свинцово-кислородных структурно-химических единиц (полосы  $78, 90, 135$  и  $230\text{ см}^{-1}$ ) с одновременным появлением и увеличением интенсивности колебательных мод связей Pb-Cl ( $95, 105, 114$  и  $150\text{ см}^{-1}$ ).

В более высокочастотной области ( $250-1000\text{ см}^{-1}$ ) спектров КРС стёкол  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$  наблюдается несколько характерных для свинцово-германатных систем полос. Общей характерной чертой для них является снижение интенсивности. Это свидетельствует о разрушении оксидных свинцово-германатных группировок и уменьшении их количества в структуре стекла.

Полосы около  $280$  и  $310\text{ см}^{-1}$  относятся к связям Pb-O в единицах  $\text{PbO}_4$  [145, 215, 237, 242]. Данные колебательные моды убывают при введении хлорида свинца.

Мода с центром около  $354\text{ см}^{-1}$  обуславливается изгибными колебаниями мостиковых связей Ge-O-Ge в структурных единицах  $\text{GeO}_4$  [237, 242, 243]. Из спектров КРС видно, что интенсивность этой полосы уменьшается при увеличении содержания хлорида свинца в составе стёкол.

Полоса с центром на  $425\text{ см}^{-1}$  принадлежит к мостиковым колебаниям связи Ge-O-Pb и/или мостиковым колебаниям связи Ge-O-Ge в тетраэдрах  $\text{GeO}_4$  [172, 237, 240 - 243].

В то же время полоса на  $525\text{ см}^{-1}$  является результатом колебаний мостиковых связей Ge-O-Ge в трёхчленных кольцевых единицах из тетраэдров  $\text{GeO}_4$  [172, 237, 240 - 243].

Плечо на  $729\text{ см}^{-1}$  вызвано колебаниями немостиковых связей Ge-O в октаэдрах  $\text{GeO}_6$  [242, 244]. Колебательная мода  $795\text{ см}^{-1}$  отнесена к симметричным растягивающим немостиковым колебаниям Ge-O в тетраэдрах  $\text{GeO}_4$  [240 - 243].

Колебательная мода около  $850\text{ см}^{-1}$  относится к мостиковым связям Ge-O-Ge в деполимеризованных структурных единицах на основе тетраэдров  $\text{GeO}_4$  [242 - 244]. Данная мода практически полностью редуцируется при введении хлорида свинца.

Таким образом, уменьшение интенсивности полос, относящихся к колебаниям мостиковых связей Ge-O-Ge и Pb-O-Ge, указывает на происходящую в сетке стекла деполимеризацию. Немостиковые связи Ge-O остаются доминирующими во всём диапазоне составов стёкол. Хлорид свинца играет роль деполимеризатора и встраивается в структуру сетки через разрушение пирамид  $\text{PbO}_4$ , аналогично рассмотренным ранее системам  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$ .

На рисунке 3.21 приведены ИК-Фурье спектры стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ . Расшифровка колебательных мод в спектре приведена в таблице 3.12.

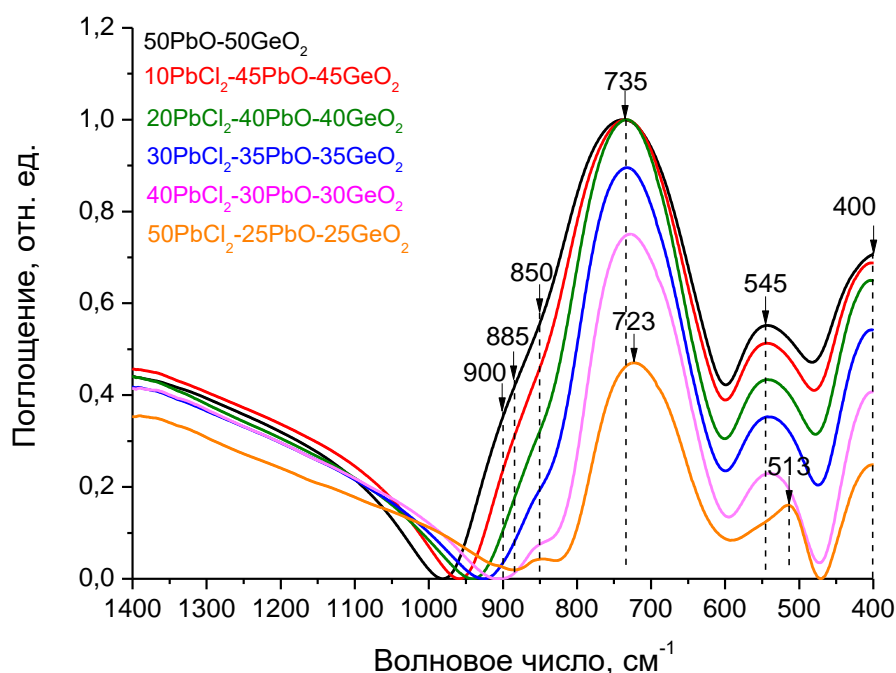


Рис. 3.21. ИК-Фурье спектры стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$

Таблица 3.12. Интерпретация колебательных мод ИК-Фурье спектров стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Соответствующая колебательная мода	Ссылка
400	Симметричные изгибные колебания связей Pb-O в единицах $\text{PbO}_4$	[145], [220], [245], [246], [247], [248]
545-513	Колебания мостиковых связей Ge-O-Ge в $\text{GeO}_4$	[246], [247], [248], [249], [250]
735-723	Колебания немостиковых связей Ge-O в $\text{GeO}_6$ , по другим данным колебания мостиковых связей Ge-O-Ge в $\text{GeO}_6$ ,	[245], [246], [247], [248], [249], [251]
900-850	Колебания мостиковых связей Ge-O-Ge в $\text{GeO}_4$	[169], [246], [247], [250]

На представленных ИК-Фурье спектрах наблюдается типичная для стёкол, содержащих оксид свинца, полоса с центром около  $400 \text{ см}^{-1}$ . Она вызвана симметричными изгибными колебаниями связи Pb-O в структурных единицах пирамид  $\text{PbO}_4$  [245-248]. Видно, что добавление  $\text{PbCl}_2$  приводит к уменьшению её интенсивности, что свидетельствует о разрушении  $\text{PbO}_4$ .

Мода с центром около  $545 \text{ см}^{-1}$  по мере увеличения доли хлорида свинца в составе смещается в сторону меньших волновых чисел вплоть до  $513 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса обуславливается колебаниями мостиковых связей Ge-O-Ge в структурных единицах  $\text{GeO}_4$  [246-250]. Помимо сдвига в область меньших

волновых чисел, на спектре также наблюдается уменьшение интенсивности этой полосы, что свидетельствует о разрушении структурных группировок  $\text{GeO}_4$  и мостиковых связей  $\text{Ge-O-Ge}$ .

Также мы наблюдаем уменьшение интенсивности полосы с центром на  $735 \text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена колебаниями связей  $\text{Ge-O}$  и  $\text{Ge-O-Ge}$  в структурных единицах  $\text{GeO}_6$  [245-251]. Стоит отметить, что у моды на  $735 \text{ см}^{-1}$  наблюдается смещение максимума до  $723 \text{ см}^{-1}$  по мере увеличения доли хлорида свинца в составе стёкол, параллельно снижению интенсивности. Это говорит о разрушении структурных группировок  $\text{GeO}_6$ .

Полоса с центром около  $900 \text{ см}^{-1}$  также смещается в сторону меньших волновых чисел вплоть до  $850 \text{ см}^{-1}$  при добавлении  $\text{PbCl}_2$  в систему. Эта мода обусловлена асимметричными растягивающими колебаниями мостиковых связей  $\text{Ge-O-Ge}$  в структурных единицах  $\text{GeO}_4$  [25,65,75]. При больших концентрациях  $\text{PbCl}_2$  (40-50 мол. %) эта колебательная мода практически полностью редуцируется, что говорит об исчезновении структурных единиц  $\text{GeO}_4$ .

Данные ИК-Фурье спектроскопии согласуются с данным КРС. По результатам ИК-Фурье спектроскопии можно сделать вывод, что при введении  $\text{PbCl}_2$  соотношение структурных единиц  $\text{GeO}_4/\text{GeO}_6$  смещается в сторону ещё большего доминирования групп  $\text{GeO}_6$  с преобладанием немостиковых связей  $\text{Ge-O}$ . Хлорид свинца играет двойную роль модификатора и деполимеризатора структурной сетки, аналогично рассмотренным ранее боратной и силикатной системам.

### 3.3.4. Система $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$ <sup>6,12,13</sup>

На рисунках 3.22 и 3.23 приведены спектры комбинационного рассе-

---

12. **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  $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$  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)

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

яния света стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$ . Интерпретация наблюдаемых колебательных мод приведена в таблице 3.13.

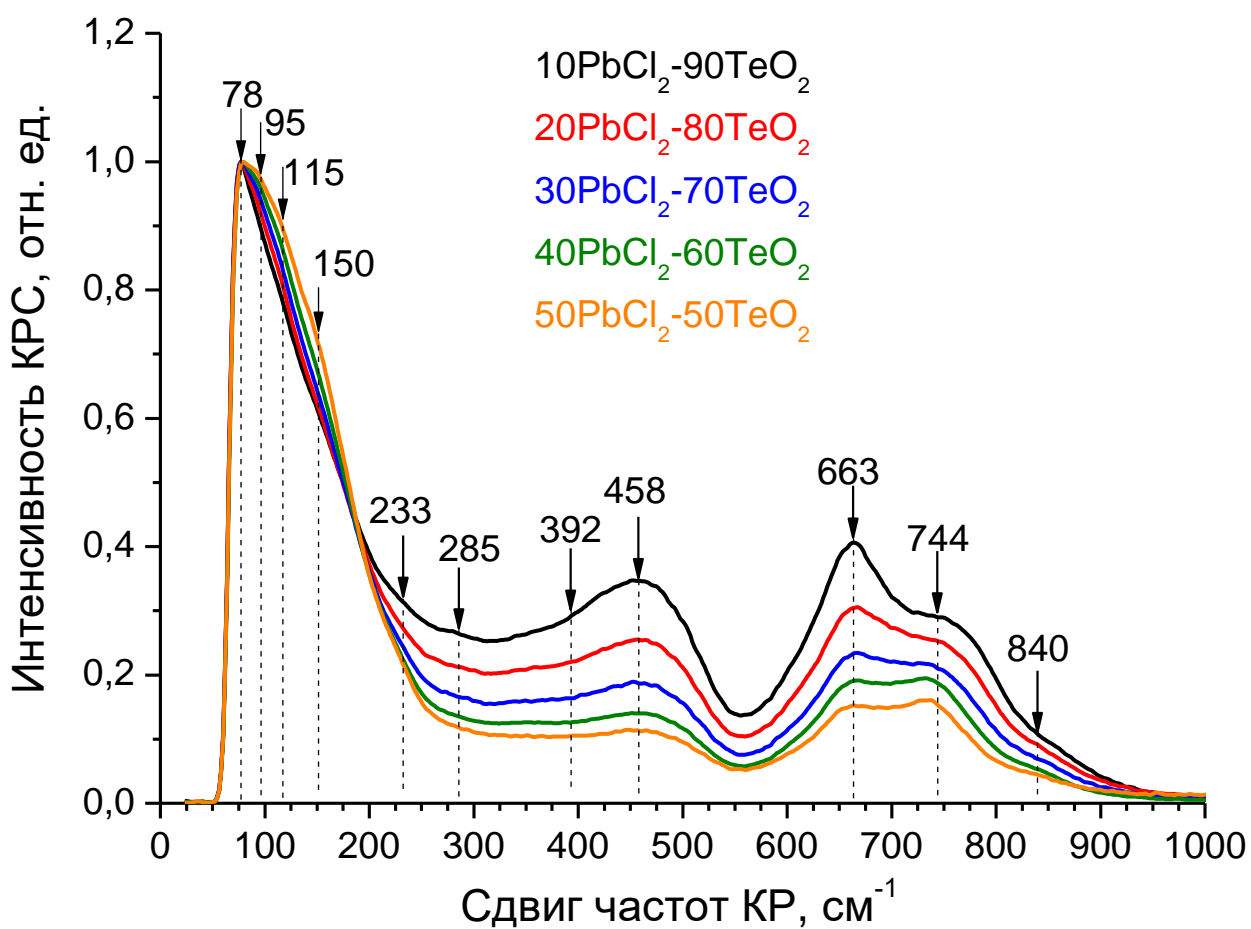


Рис. 3.22. Спектры КРС стекол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-(100-x)TeO}_2$  в диапазоне  $0\text{-}1000\text{ см}^{-1}$

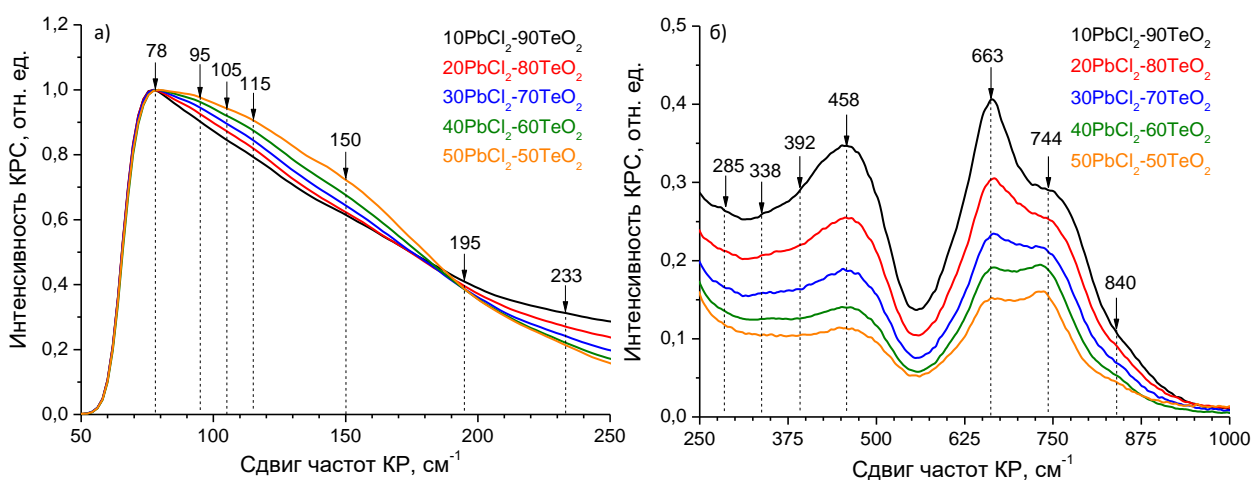


Рис. 3.23. Спектры КРС стёкол системы  $x\text{PbCl}_2\text{-(100-x)TeO}_2$ : а) диапазон  $50\text{-}250\text{ см}^{-1}$ , б) диапазон  $250\text{-}1000\text{ см}^{-1}$

Таблица. 3.13. Интерпретация колебательных мод спектров КРС для стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$

Сдвиг по частоте, $\text{см}^{-1}$	Интерпретация колебательных мод	Ссылка
50-200 (максимум около 78)	Бозонный пик	[252], [253], [254]
95	Колебания анионов $\text{Cl}^-$ в связях $\text{Pb-Cl}$	[79], [180], [207], [208], [209], [210], [211], [212]
105	Колебания катионов $\text{Pb}^{2+}$ , преимущественно в связях $\text{Pb-Cl}$	[207], [208], [254], [255]
115	Растягивающие колебания связей $\text{Pb-Cl}$	[79], [180], [207], [208], [209], [210]
150	Валентные и изгибные колебания связей $\text{Pb-Cl}$	[79], [180], [207], [208], [209], [210], [211], [212], [213], [214]
195	Колебания мостиковых связей $\text{Te-O-Te}$ в единицах тригональных бипирамид $\text{TeO}_4$	[256], [257],
233	Колебания связей $\text{Pb-O-Te}$ и/или $\text{Te-O}$ в единицах $\text{TeO}_3$	[215], [255], [256],
285	Колебания немостиковых связей $\text{Te-O}$ в многогранниках $\text{TeO}_3$	[180], [258], [259], [260],
338	Колебания немостиковых связей $\text{Te-O}$ в многогранниках $\text{TeO}_3$	[259], [260], [261]
392	Колебания мостиковых связей $\text{Te-O-Te}$	[256], [257], [260]
458	Симметричные изгибные колебания мостиковых связей $\text{Te-O-Te}$ в единицах тригональных бипирамид $\text{TeO}_4$ и многогранников $\text{TeO}_3(\text{TeO}_{3+1})$	[180], [183], [190], [254], [256], [260],
663	Асимметричные растягивающие колебания мостиковых связей $\text{Te-O-Te}$ в единицах тригональных бипирамид $\text{TeO}_4$	[180], [183], [190], [252], [254], [256], [260],
744	Асимметричные растягивающие колебания немостиковых связей $\text{Te-O}$ в единицах многогранников $\text{TeO}_3(\text{TeO}_{3+1})$	[180], [183], [190], [252], [254], [260],
840	Колебания немостиковых связей $\text{Te-O}$ в многогранниках $\text{TeO}_3$	[190], [252], [258]

Уширенный пик  $50-250 \text{ см}^{-1}$ , состоит из наложения бозонного пика, колебаний связи  $\text{Pb-Cl}$  и колебаний единиц  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$ . При увеличении доли хлорида свинца в составе стёкол, интенсивность полос около 95, 105, 115 и

$150 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к связям Pb-Cl, сильно возрастает [79, 180, 210]. Это говорит о вхождении  $\text{PbCl}_2$  в структуру сетки и возрастающей роли в её формировании/модифицировании. Бозонный пик около  $78 \text{ см}^{-1}$  остаётся практически неизменным во всём диапазоне составов. В тоже время снижают свои интенсивности колебательные моды около  $195$  (колебания мостиковых связей Te-O-Te) и  $233 \text{ см}^{-1}$  (колебания немостиковых связей Te-O), относящиеся к единицам  $\text{TeO}_4$  и  $\text{TeO}_3$  соответственно. Стоит отметить, что в отличие от ранее рассмотренных боратной, силикатной и германатной систем, в теллуритной системе нет выраженных колебаний около  $90$  и  $135 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к связям Pb-O. В данную систему оксид свинца не вводился как компонент шихты, он присутствует в незначительных количествах в результате пиро-гидролиза  $\text{PbCl}_2$  в процессе синтеза стёкол (см. главу 3.2).

В высокочастотной области спектра  $250\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$  зарегистрированы несколько полос, относящиеся к колебаниям структурных группировок, содержащих связи Te-O. Полосы около  $285$ ,  $338$ ,  $744$  и  $830 \text{ см}^{-1}$  приписаны к колебаниям немостиковых связей Te-O в многогранниках  $\text{TeO}_3$ . Уменьшение интенсивности данных мод говорит о разрушении многогранников  $\text{TeO}_3$  при введении  $\text{PbCl}_2$ . Все они систематически убывают при введении  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол, что говорит о сокращении кислородной подсетки стекла.

Колебательные моды с максимумами около  $392$ ,  $458$  и  $663 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям группировок  $\text{TeO}_4$  и  $\text{TeO}_3$  ( $\text{TeO}_{3+1}$ ) с мостиковыми связями Te-O-Te [180, 183, 260]. Все они систематически убывают при введении  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол, что говорит о деполимеризации структурной сетки.

По количеству мостиковых/немостиковых связей в структуре сетки теллуритных стёкол принято судить по соотношению колебательных мод около  $663/744 \text{ см}^{-1}$  [262]. До 30 мол. %  $\text{PbCl}_2$  полоса с максимумом  $663 \text{ см}^{-1}$  доминирует над полосой с максимумом  $744 \text{ см}^{-1}$ , что говорит в большем количестве группировок  $\text{TeO}_4$  в сетке стекла. Однако при введении более 30 мол. % начинает доминировать полоса около  $744 \text{ см}^{-1}$ . Группировки  $\text{TeO}_3$  ( $\text{TeO}_{3+1}$ ) начинают количественно превалировать над  $\text{TeO}_4$ . Это говорит о со-

кращении мостиковых связей Te-O-Te, и преобладании немостиковых связей Te-O [262].

На рисунке 3.24 представлены ИК-Фурье спектры в диапазоне 450-1500  $\text{см}^{-1}$ . Расшифровка колебательных мод дана в таблице 3.14.

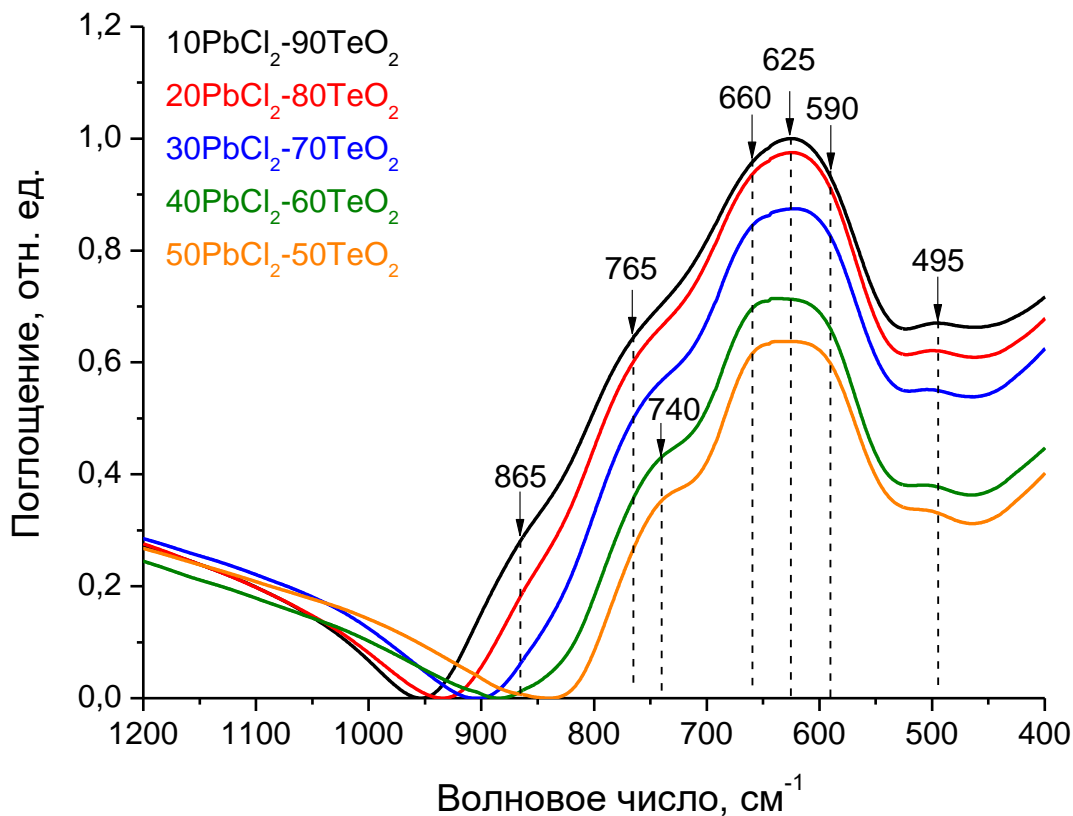


Рис. 3.24. ИК-Фурье спектры стёкол системы  $x\text{PbCl}_2 - (100-x)\text{TeO}_2$

Таблица. 3.14. Интерпретация колебательных мод ИК-Фурье спектров стёкол системы  $x\text{PbCl}_2 - (100-x)\text{TeO}_2$

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Расшифровка	Источник
495	Колебания мостиковых связей Te-O-Te и/или колебания мостиковых связей Pb-O-Te	[263], [264], [265]
590, 625, 660	Колебания, относящиеся к мостиковым связям Te-O-Te в группировках $\text{TeO}_4$	[175], [189], [260], [263], [264], [265], [266], [267]
740, 765	Колебания связей с немостиковым атомом кислорода Te-O в группировках $\text{TeO}_3$ ( $\text{TeO}_{3+1}$ )	[189], [260], [263], [266], [265], [267]
865	Растягивающие колебания немостиковых связей Te-O в группировках $\text{TeO}_3$ ( $\text{TeO}_{3+1}$ )	[260], [268]

Слабоинтенсивная мода около  $495 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям мости-

ковых связей Pb-O-Te [263], по другим данным к колебаниям мостиковых связей Te-O-Te [265]. При увеличении хлорида свинца в составе стекол снижается интенсивность этой полосы.

Колебательные моды около 590, 625 и 660  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям мостиковых связей Te-O-Te в группировках  $\text{TeO}_4$  [175, 189, 265]. При увеличении хлорида свинца интенсивность полосы уменьшается, что объясняется сокращением мостиковых связей Te-O-Te при замещении диоксида теллура хлоридом свинца.

Колебательная мода 765  $\text{см}^{-1}$  обусловлена колебаниями связей с немостиковым атомом кислорода Te-O в тригональных пирамидах  $\text{TeO}_3$ . Добавление хлорида свинца в состав стекол приводит к уменьшению интенсивности и смещению максимума полосы к 740  $\text{см}^{-1}$  [189, 260, 267].

Полоса в районе 865  $\text{см}^{-1}$  редко описывается в литературе. В некоторых источниках ее относят к растягивающим колебаниям связей Te-O в группировках  $\text{TeO}_3$  [260, 268]. При увеличении  $\text{PbCl}_2$  в составе шихты полоса сильно ослабевает и практически редуцируется.

В литературе редко упоминается колебательная мода около 400 – 450  $\text{см}^{-1}$ . По данным [267] она относится к мостиковым связям в  $\text{TeO}_4$ , по другим данным её приписывают к колебаниям Pb-O [265] или колебаниям катионов тяжёлых металлов [260].

Данные ИК-Фурье спектроскопии для теллуридных стёкол соотносятся с данными, полученными в ходе изучения структуры методом комбинационного рассеяния света. При введении хлорида свинца количество мостиковых связей сокращается, стеклянная сеть становится более деполимеризованной.

Подводя итоги раздела 3.3, можно заключить, что во всех рассмотренных оксохлоридных свинцовых системах  $\text{PbCl}_2$  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 = В, Si, Ge, Te). Встраивание хлорида свинца в структуру сетки подтверждает факт появления в спектрах КРС

уширенных колебательных мод, присущих связи Pb-Cl.

Ещё одним важным выводом является уменьшение энергии фононов стёкол при введении в  $\text{PbCl}_2$  состав стёкол за счёт уменьшения интенсивностей высокочастотных колебаний структурной сетки.

### 3.4. Характеристические температуры стёкол<sup>1,2,5,10,14</sup>

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для стёкол систем  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  приведены на рисунках 3.25-3.28. Характеристические температуры стёкол даны в таблице 3.15.

Помимо температур стеклования  $T_g$ , кристаллизации  $T_c$ , начала кристаллизации  $T_x$  и плавления  $T_m$ , был рассчитан параметр устойчивости к кристаллизации  $\Delta T$ . Результаты также представлены в таблице 3.15.

---

14. 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  $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$ : структура и физико-химические свойства // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – 2024. – С.8 (РИНЦ)

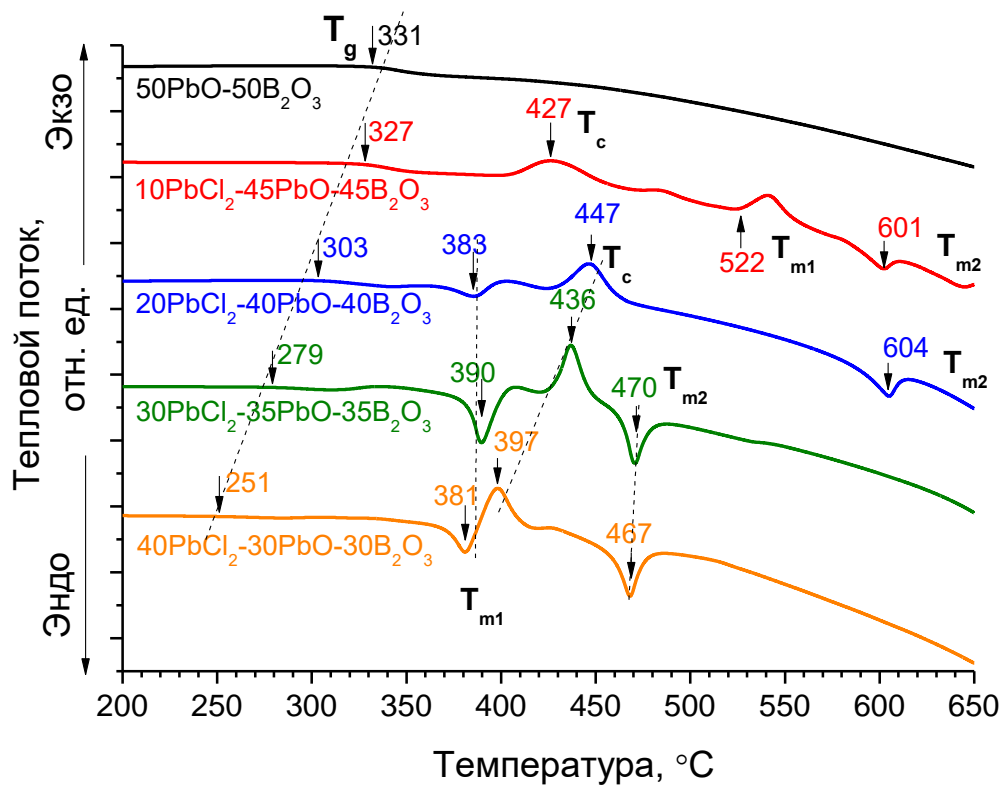


Рис. 3.25. Кривые ДСК стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$

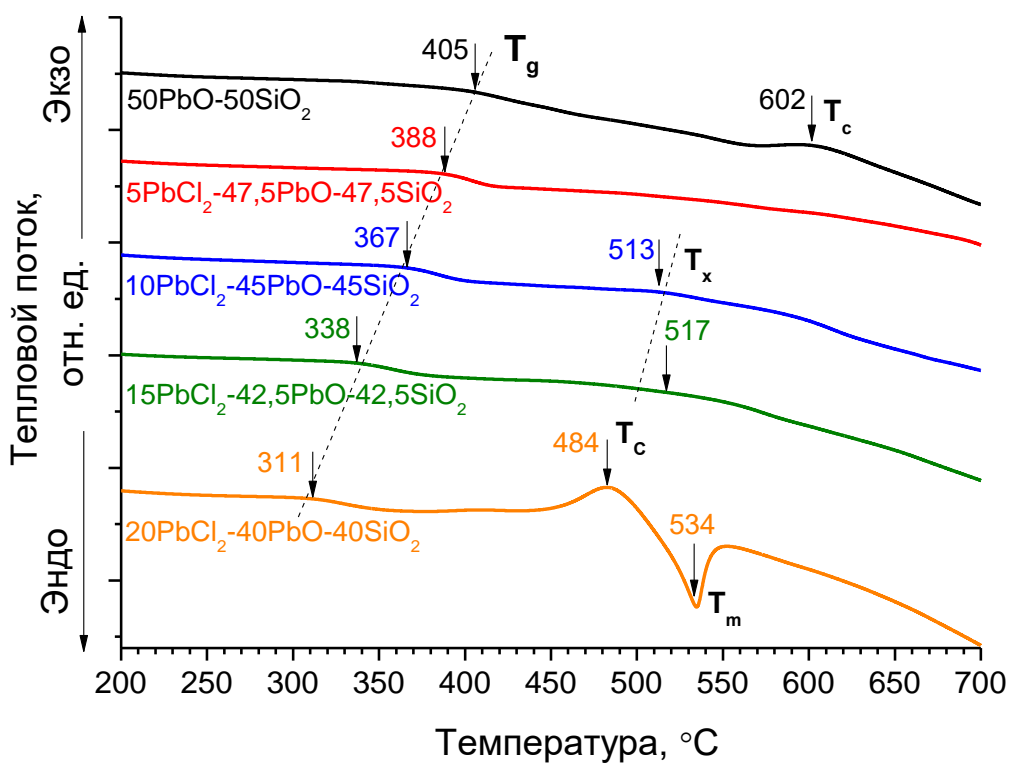


Рис. 3.26. Кривые ДСК стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$

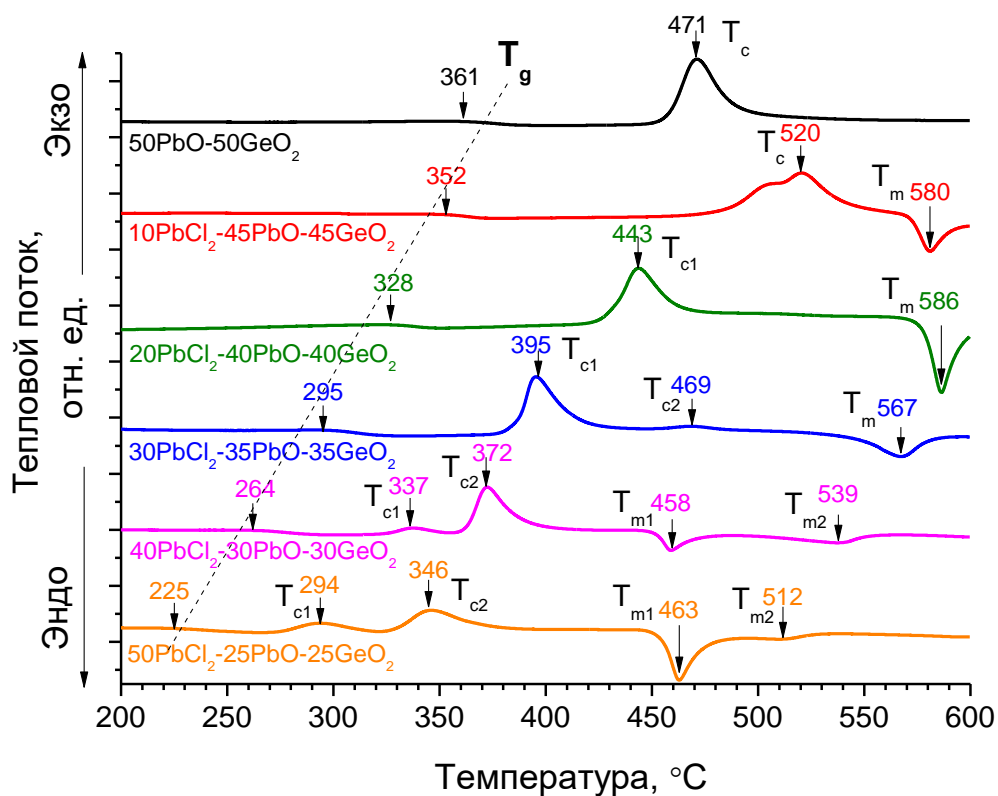


Рис. 3.27 Кривые ДСК стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$

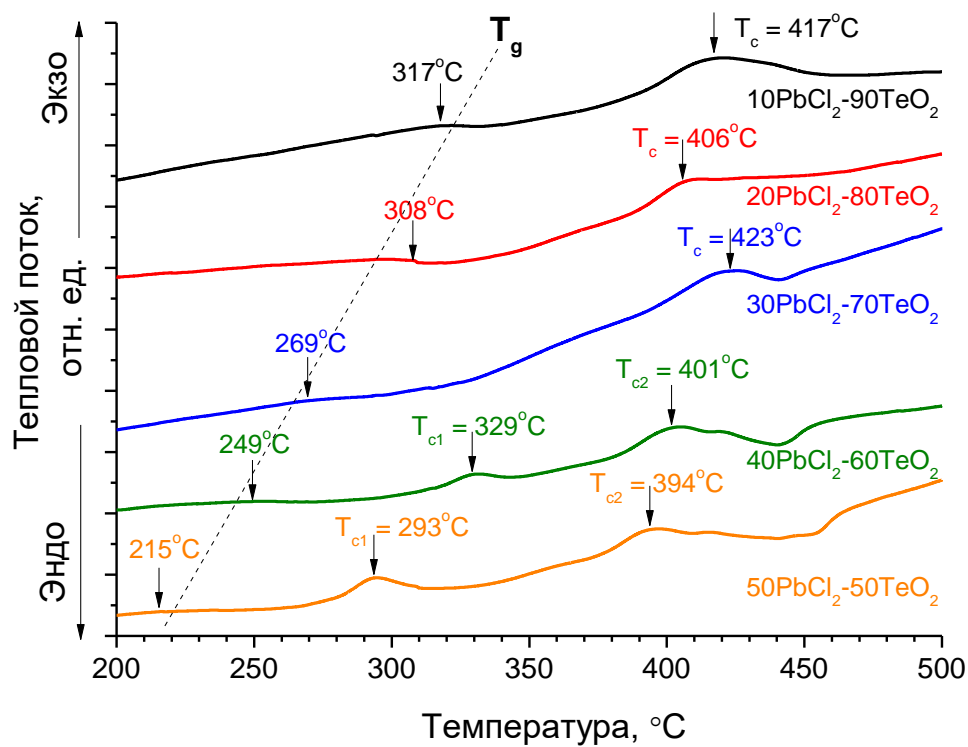


Рис. 3.28. Кривые ДСК стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$

Таблица 3.15. Характеристические температуры стёкол

Номинальный состав стёкол, мол. %	Характеристические температуры, $\pm 1$ °C							
	Температура стеклования $T_g$	Температура начала кристал- лизации $T_{x1}$	Температура пика кристаллизации 1 $T_{c1}$	Термический эффект $T_{x2}$ ,	Температура пика кристаллизации 2 $T_{c2}$ ,	Температура плавления 1 $T_{m1}$	Температура плавления 2 $T_{m2}$	Устойчивость к кристаллизации $\Delta T = (T_{x1} - T_g)$
<b><math>xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)B_2O_3</math></b>								
50PbO-50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	331	-	-	-	-	-	-	-
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-45B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	327	405	427	485	540	522	601	78
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-40B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	303	402	447	-	-	383	604	99
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-35B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	279	408	436	-	-	390	470	129
40PbCl <sub>2</sub> -30PbO-30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	251	381	397	428	-	381	467	130
<b><math>xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)SiO_2</math></b>								
50PbO-50SiO <sub>2</sub>	405	565	602	-	-	732	-	160
5PbCl <sub>2</sub> -47,5PbO-47,5SiO <sub>2</sub>	388	-	-	-	-	721	-	-
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-45SiO <sub>2</sub>	367	513	-	-	-	627	-	146
15PbCl <sub>2</sub> -42,5PbO-42,5SiO <sub>2</sub>	338	517	-	-	-	585	-	179
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-40SiO <sub>2</sub>	311	448	484	-	-	534	-	137
<b><math>xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO_2</math></b>								
50PbO-50GeO <sub>2</sub>	361	448	471	-	-	-	-	87
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-45GeO <sub>2</sub>	352	474	520	-	-	580	-	122
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-40GeO <sub>2</sub>	328	417	443	-	-	586	-	89
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-35GeO <sub>2</sub>	295	377	395	-	469	567	-	82
40PbCl <sub>2</sub> -30PbO-30GeO <sub>2</sub>	264	323	337	-	372	458	539	59
50PbCl <sub>2</sub> -25PbO-25GeO <sub>2</sub>	225	273	294	-	346	463	512	48

xPbCl <sub>2</sub> -(100-x)TeO <sub>2</sub>								
10PbCl <sub>2</sub> -90TeO <sub>2</sub>	317	385	417	-	-	-	-	68
20PbCl <sub>2</sub> -80TeO <sub>2</sub>	308	388	406	-	-	-	-	80
30PbCl <sub>2</sub> -70TeO <sub>2</sub>	269	394	423	-	-	-	-	125
40PbCl <sub>2</sub> -60TeO <sub>2</sub>	249	315	329	383	401	502	-	66
50PbCl <sub>2</sub> -50TeO <sub>2</sub>	215	278	293	376	394	452	-	63

Из рисунков 3.25 – 3.28 и таблицы 3.15 видно, что введение хлорида свинца в стёкла вызывает снижение всех характеристических температур. При этом снижение температур стеклования происходит практически линейно (рисунок 3.29).

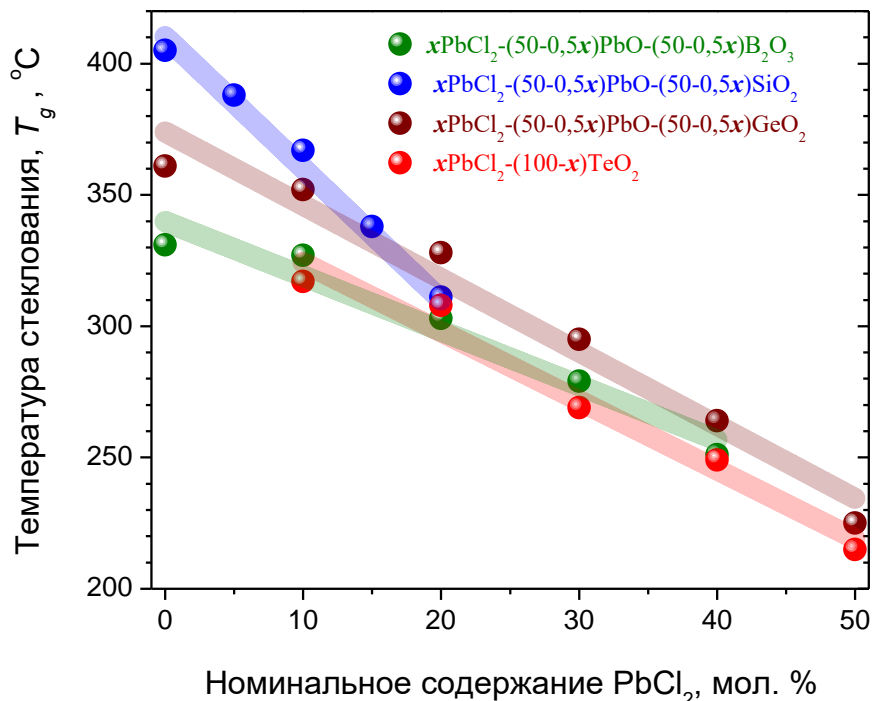


Рис. 3.29 Зависимость температуры стеклования  $T_g$  от содержания  $PbCl_2$  в составе стёкол

Снижение характеристических температур при введении  $PbCl_2$  объясняется деполимеризующим действием хлорида свинца на структурную сетку стекла (см раздел 3.3). Этот вывод согласуется с данными из работ по боратной [140], силикатной [159] и германатной [173] системам, где в качестве причины снижения температуры стеклования указывается именно уменьшение количества мостиковых связей в сетке.

Вместе с тем, на кривых ДСК видно, что меняется характер кристаллизации исследуемых стёкол. В системах  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)B_2O_3$ ,  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO_2$ ,  $xPbCl_2-(100-x)TeO_2$  происходит постепенное формирование низкотемпературного пика кристаллизации при введении  $PbCl_2$ . Для большинства составов  $\Delta T > 70$  °C, стёкла устойчивы к кристаллизации. Можно отметить, что до определённого предела параметр  $\Delta T$  в оксохлоридных системах увеличивается, значит хлорид свинца играет роль не только деполимеризатора, но и стабилизатора структурной сетки. Темпе-

ратуры плавления  $T_m \leq 600$  °С, что позволяет причислить эти стёкла к классу легкоплавких [269].

Для стёкол систем  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  был выполнен термогравиметрический анализ (ТГА). Результаты представлены на рисунке 3.30.

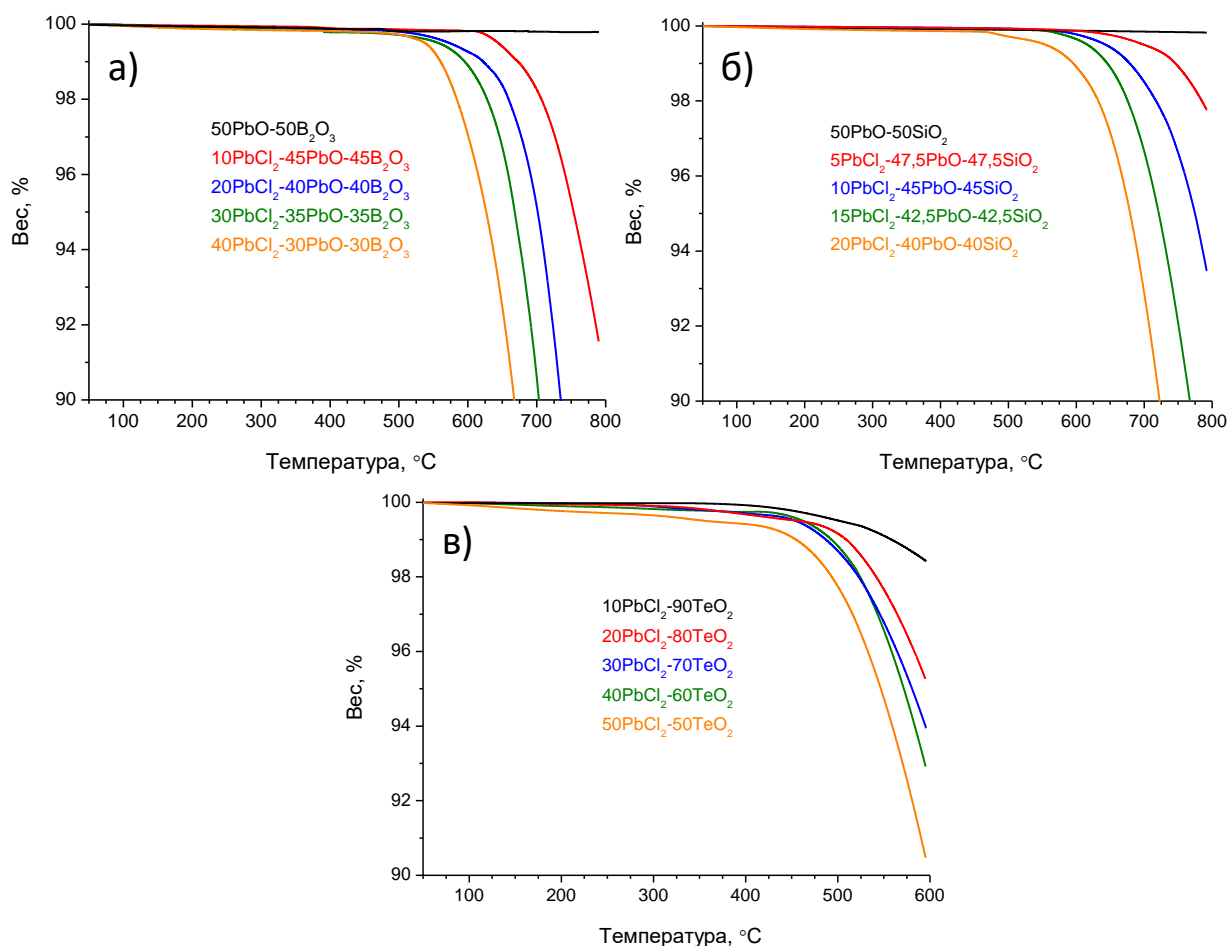


Рис. 3.30. Кривые потери веса (ТГА) исследуемых стёкол: а) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ ; б) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ; в) система  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$

Активное улетучивание компонентов стекол, содержащих  $\text{PbCl}_2$ , начинается в районе 420-630 °С, в зависимости от состава. Увеличение содержания хлорида свинца в составе приводит к интенсификации процесса, вследствие уменьшения связности сетки.

### 3.5. Плотность и молярный объем стёкол<sup>1,4,5,12,15</sup>

Результаты измерений плотности образцов оксохлоридных свинцовых стёкол представлены на рисунке 3.31. По формуле (5) был рассчитан молярный объем  $V_m$ . Молярные объемы синтезированных стекол также приведены на рисунке 3.31.

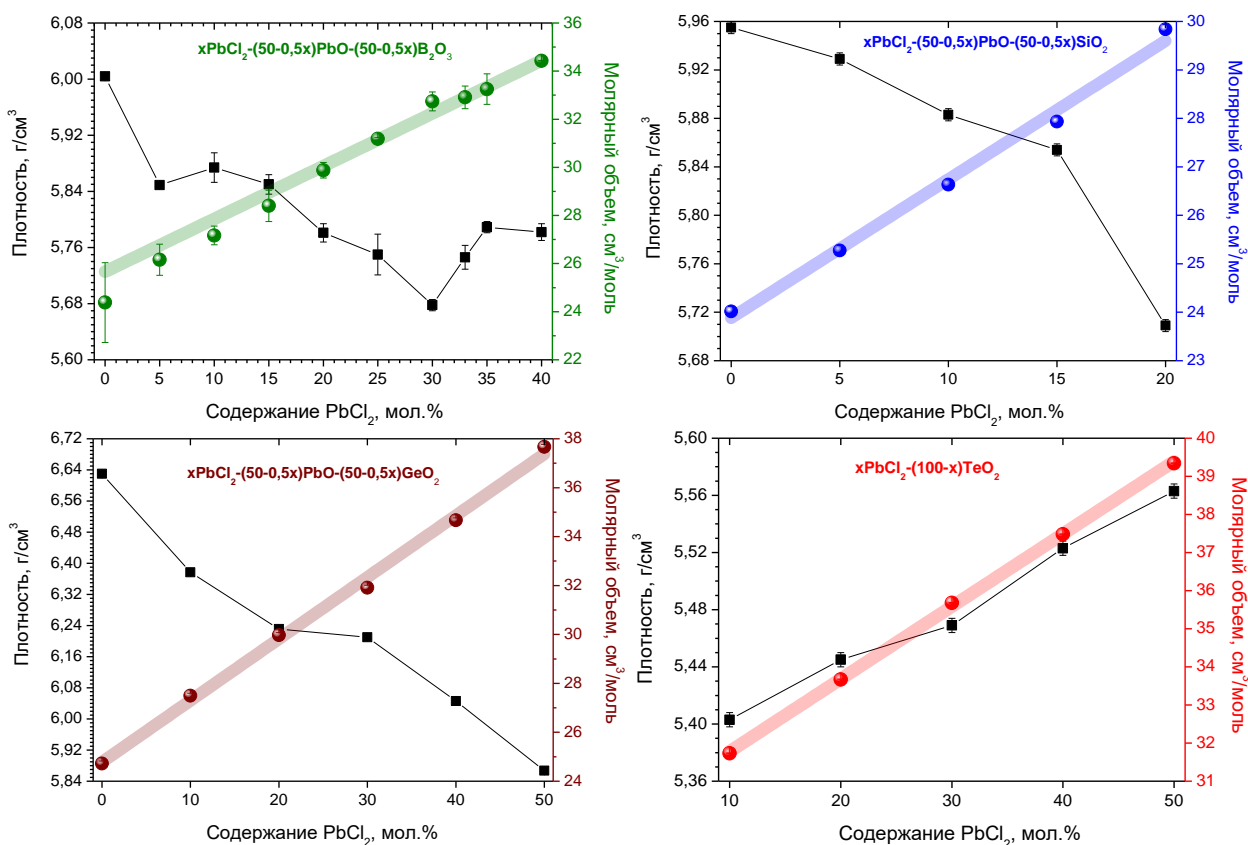


Рис. 3.31. Результаты измерений плотности и расчёта молярного объёма синтезированных оксохлоридных свинцовых стёкол

Плотность постепенно уменьшается с увеличением содержания  $PbCl_2$  в составе стёкол систем  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)B_2O_3$ ,  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)SiO_2$ ,  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO_2$ , а в системе  $xPbCl_2-(100-x)TeO_2$  увеличивается. Для молярного объёма наблюдается линейный рост значений во всех рассмотренных оксохлоридных свинцовых системах.

15. 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)

Для боратной системы в работах [133, 134] уменьшение плотности и увеличение молярного объема с увеличением концентрации  $\text{PbCl}_2$  связывали с изменением структуры сетки стекла. Так как ионный радиус хлора (1,81 Å) больше, чем кислорода (1,40 Å), ион  $\text{Cl}^-$  занимает больше места, и расширяет сеть стекла, тем самым увеличивая молярный объем. Чтобы вместить большие ионы  $\text{Cl}^-$ , стеклянная сеть образует открытую, менее плотную структуру, а ионы  $\text{Cl}^-$  располагаются в междоузлиях (интерстициальные позиции). К такому же заключению пришли в работе [158] для силикатной системы, а также в работе [189] для теллуридной системы.

Этот механизм подтверждается и дополняется структурными исследованиями в данной работе (раздел 3.3). Введение хлорида свинца приводит к уменьшению связности сетки за счёт разрыва мостиковых связей. Кроме того, происходит активное разрушение свинцово-кислородных пирамид  $\text{PbO}_4$  в системах, где оксид свинца вводился как компонент шихты. Именно отсутствие  $\text{PbO}$  в теллуридной системе приводит к росту плотности при введении  $\text{PbCl}_2$ , т.к. менее плотный  $\text{TeO}_2$  замещается на более плотный компонент.

### 3.6. Микротвёрдость стёкол<sup>1,4,5,13</sup>

Результаты измерений представлены на рис. 3.32 в виде графика зависимости средней микротвёрдости образцов стёкол от содержания  $\text{PbCl}_2$ . При введении хлорида свинца в состав стёкол микротвёрдость линейно снижается для всех рассматриваемых оксохлоридных свинцовых стеклообразующих систем. По шкале Мооса значения микротвёрдости изменяются от 5 до 2.

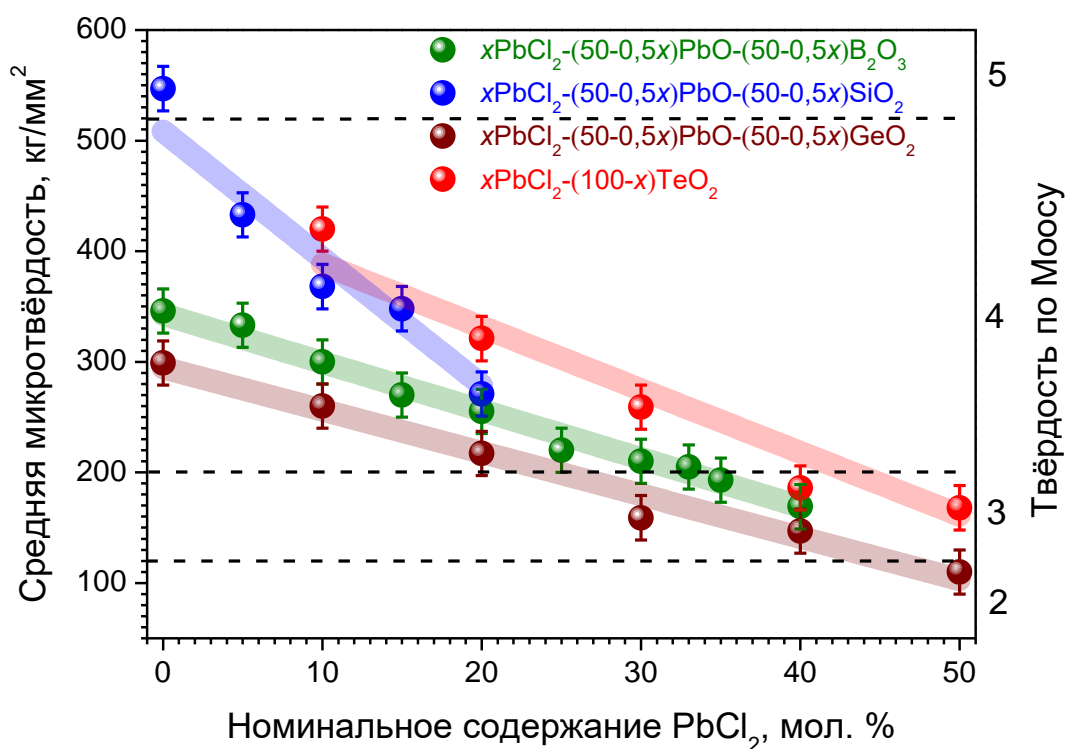


Рис. 3.31 Зависимости микротвёрдости оксохлоридных стёкол от содержания PbCl<sub>2</sub>

Зависимость значения микротвёрдости от химического состава, представленная на рис. 3.32, может быть объяснена на основе структурных изменений, происходящих в сетке стекла. При введении хлорида свинца происходит деполимеризация структурной сетки (см. раздел 3.3). Разрушение мостиковых связей уменьшает значения микротвёрдости [136]. Полученные результаты исследований микротвёрдости согласуются с литературными данными по боратной [136] и теллуридной системе [189].

С другой стороны, микротвёрдость для стёкол является аддитивным свойством, зависящим от соотношения компонентов в химическом составе. PbCl<sub>2</sub> обладает низким числом микротвёрдости  $H_v$  (50-70 кг/мм<sup>2</sup> по данным [57]), поэтому введение данного модификатора приводит к пропорциональному снижению значений микротвёрдости в стёклах.

### 3.7. Оптическая спектроскопия стёкол<sup>1,5,4,16,17,18</sup>

Спектры оптического поглощения исследуемых стёкол, полученные в УФ, видимой и ИК областях, а также построения Тауца представлены на рисунках 3.33-3.35.

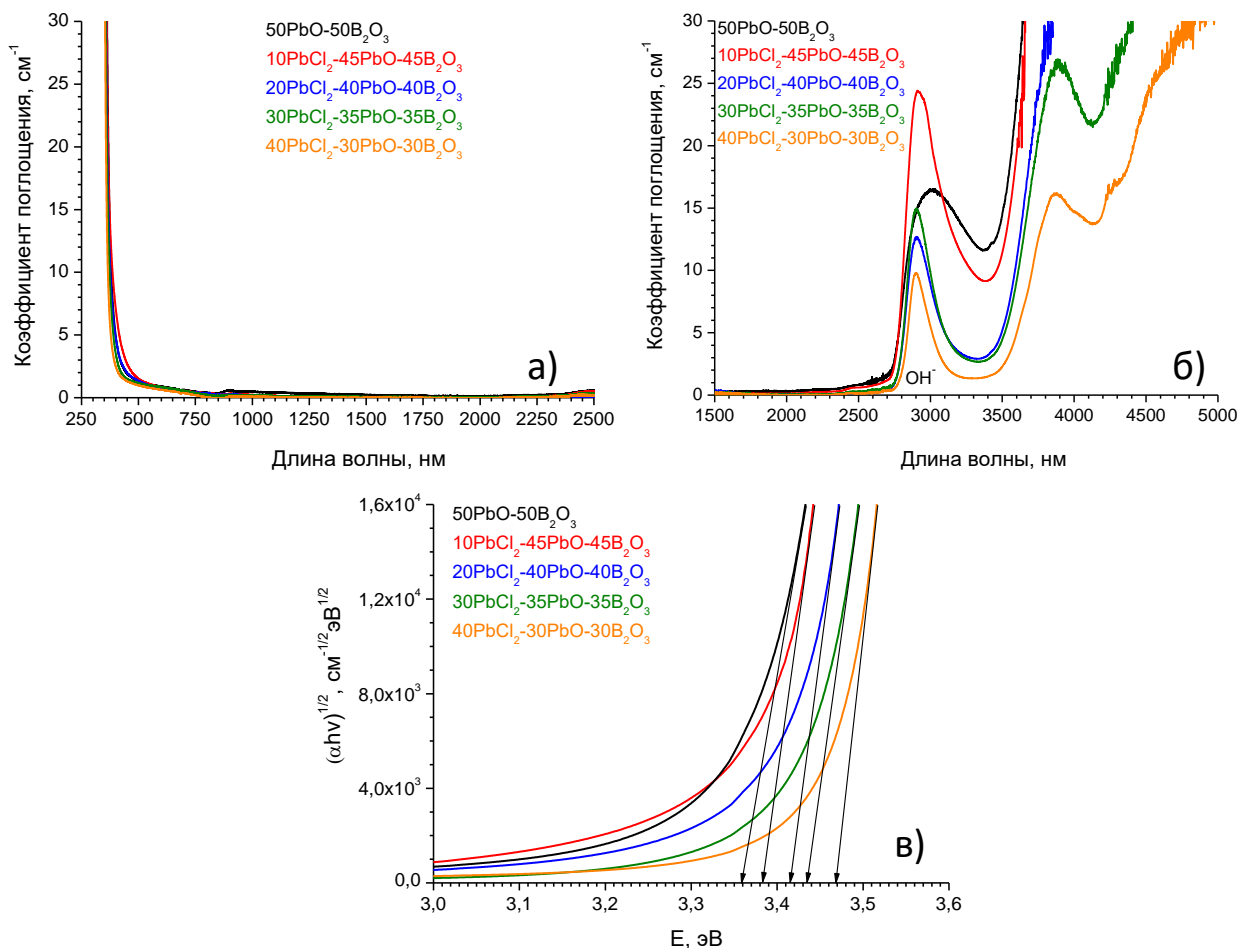


Рис. 3.33. Спектральные свойства стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ : а) спектры поглощения в УФ-ВИД-БИК в диапазоне; б) спектры поглощения в ИК диапазоне; в) построение Тауца

16. 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)

17. 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 (РИНЦ)

18. Слостухина 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)

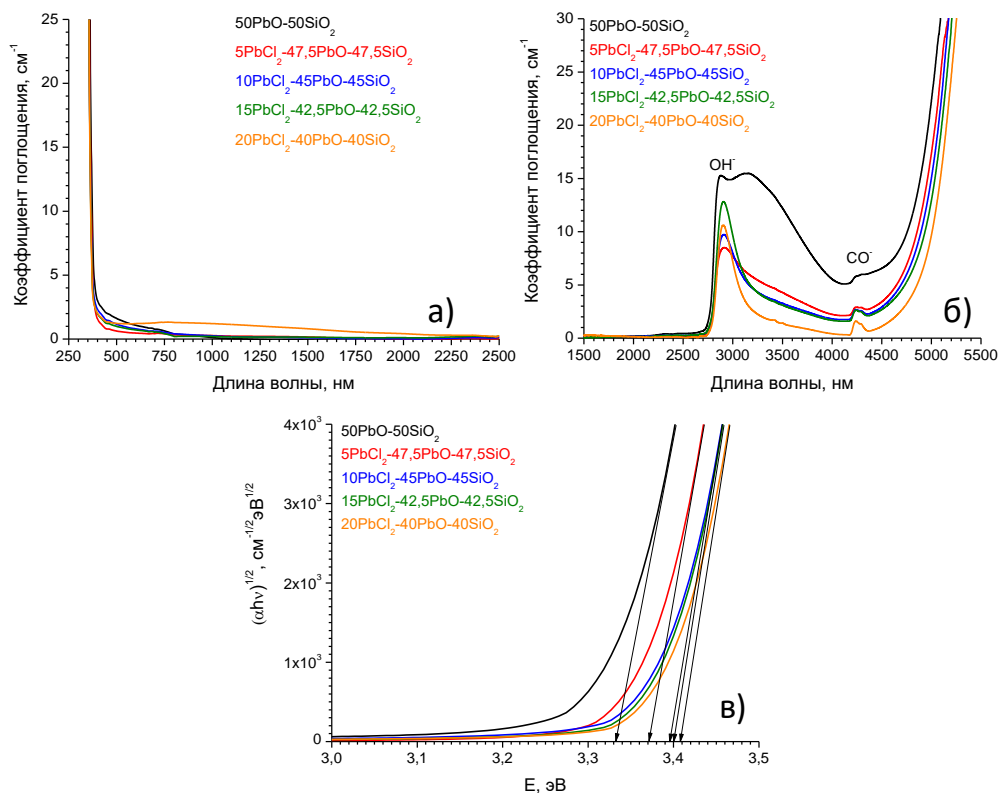


Рис. 3.34. Спектральные свойства стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ : а) спектры поглощения в УФ-ВИД-БИК в диапазоне; б) спектры поглощения в ИК диапазоне; в) построение Тауца

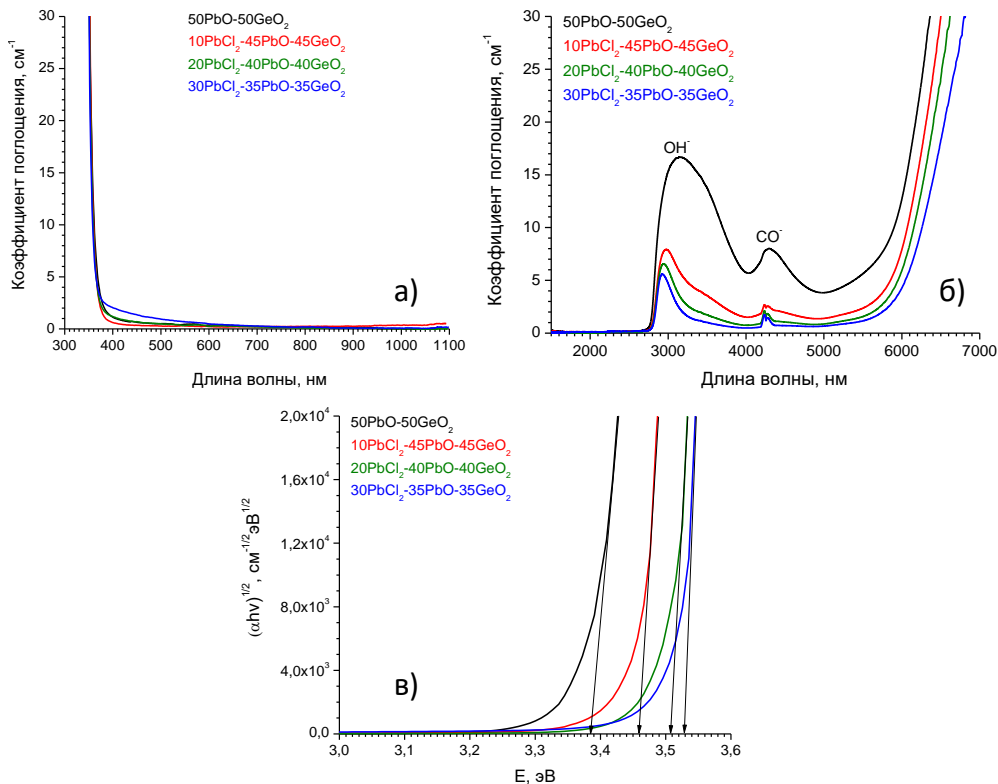


Рис. 3.35. Спектральные свойства стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$ : а) спектры поглощения в УФ-ВИД-БИК в диапазоне; б) спектры поглощения в ИК диапазоне; в) построение Тауца

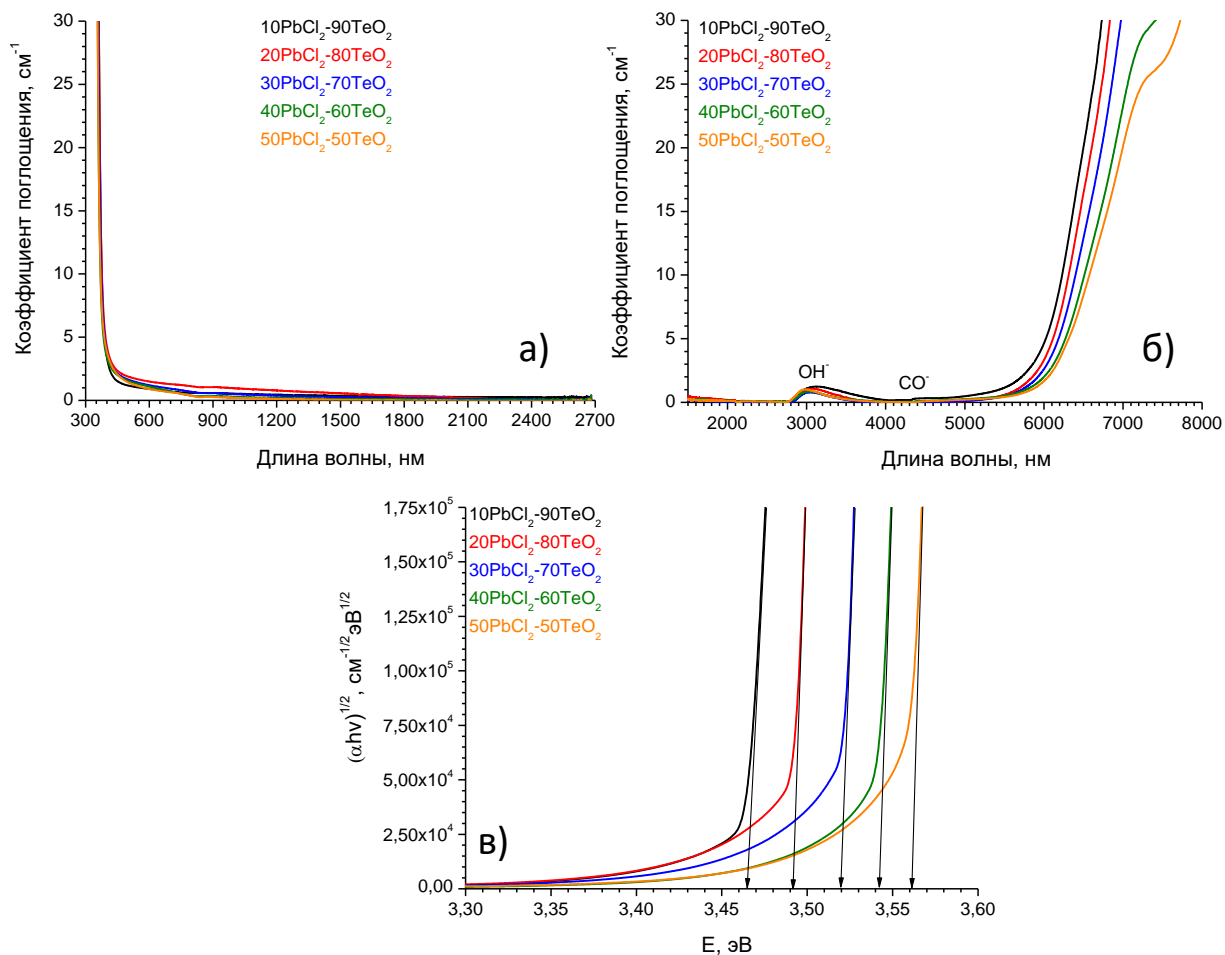


Рис. 3.36. Спектральные свойства стёкол системы  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$ : а) спектры поглощения в УФ-ВИД-БИК в диапазоне; б) спектры поглощения в ИК диапазоне; в) построение Тауца

Во всех рассматриваемых оксохлоридных системах на спектрах поглощения в УФ-ВИД-БИК диапазоне отсутствуют какие-либо примесные полосы поглощения от ионов-хромофоров.

Коротковолновый край поглощения смещается в УФ при введении  $\text{PbCl}_2$ , более подробно это отображено на рисунке 3.37.

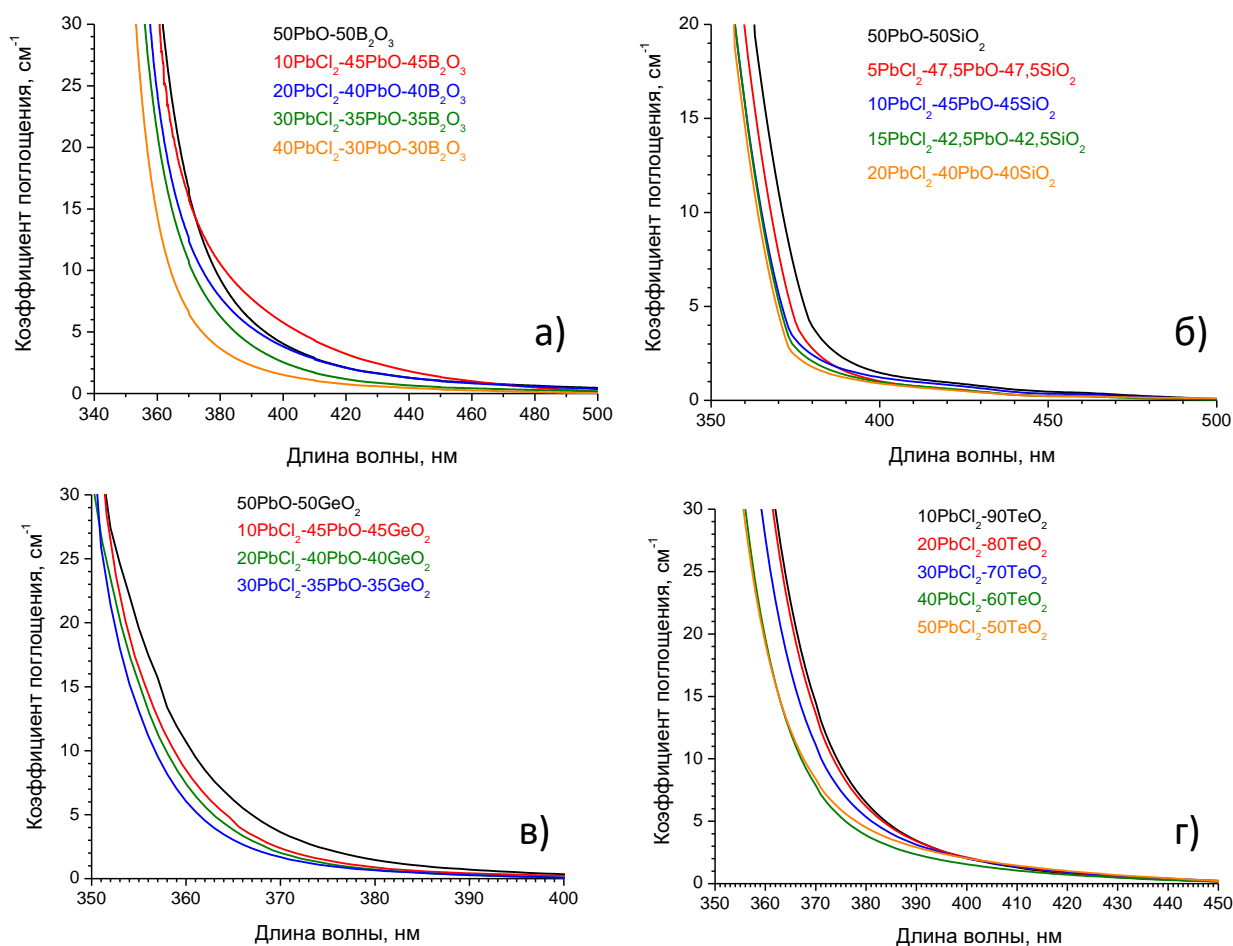


Рис. 3.37. Коротковолновый край поглощения в стёклах: а) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ ; б) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ; в) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$ ; г) система  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$

По рисункам 3.33 – 3.36 из построений Тауца видно, что с увеличением содержания  $\text{PbCl}_2$  в образцах увеличивается энергия Тауца (ширина оптической запрещённой зоны  $E_g$ ). Это является причиной смещения коротковолнового края поглощения стёкол в УФ область. Ширина оптической запрещённой зоны как функция от химического состава стекла приведена на рисунке 3.38. Из него видно, что увеличение параметра  $E_g$  происходит практически линейно во всех оксохлоридных свинцовых системах.

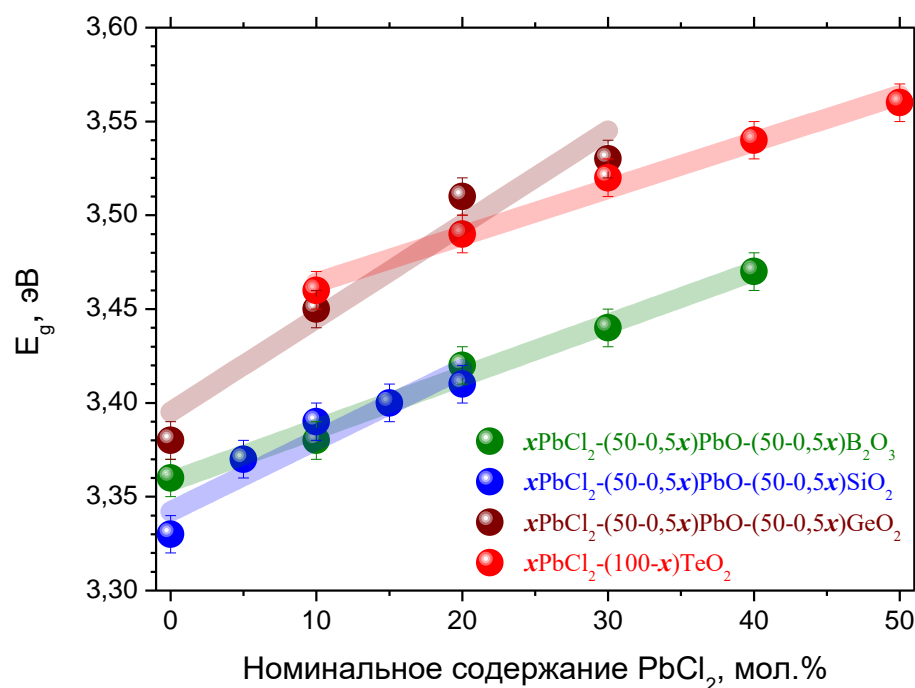


Рис. 3.38. Зависимость ширины оптической запрещённой зоны как функция от содержания PbCl<sub>2</sub>

Более детальное объяснение полученных результатов можно получить, опираясь на литературные и структурные данные, приведенные ниже.

Оптическое поглощение в твердых телах происходит по механизму, включающему связывание электрического поля падающего излучения на дипольном моменте в материале и последующий перенос энергии [270]. Край поглощения в оксидных стеклах соответствует переходу электрона, принадлежащего иону кислорода, в возбужденное состояние. Чем слабее связаны эти электроны, тем происходит более легкое поглощение. В стеклах отрицательные заряды на нестиковом кислороде имеют большую величину, чем на мостиковом кислороде. Повышение доли ионизированного кислорода, преобразование их из мостиковых в нестиковые ионы кислорода, поднимает верх валентной зоны, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ). Следовательно, поглощение ультрафиолета происходит при более низких энергиях фотонов, так как атом кислорода становится нестиковым [271].

В исследуемых в данной работе оксохлоридных стёклах по данным ко-

лебательной спектроскопии (смотри раздел 3.3) при введении хлорида свинца происходит снижение количества мостиковых, так и немостиковых атомов кислорода в сетке. Модификация химического состава стёкол идёт за счёт  $\text{PbO}$ , так и за счёт оксидов-стеклообразователей, что снижает количество атомов кислорода участвующих в построении стеклообразной сетки. Именно поэтому происходит увеличение ширины оптической запрещённой зоны  $E_g$ . Похожая картина, где значения  $E_g$  увеличиваются с увеличением содержания  $\text{PbCl}_2$ , были получены в работах [132, 133, 135, 137, 170, 187].

С другой стороны, увеличение ширины запрещённой зоны можно объяснить через значения  $E_g$  исходных компонентов стекла:  $E_g(\text{PbCl}_2) = 4,1 - 5,0$  эВ [54];  $E_g(\text{PbO}) = 2,8$  эВ [272];  $E_g(\text{B}_2\text{O}_3) = 5,4-6,2$  эВ [273];  $E_g(\text{SiO}_2) = 7,6 - 9,5$  эВ [274];  $E_g(\text{GeO}_2) = 5,4 - 6,0$  эВ [275];  $E_g(\text{TeO}_2) = 3,5 - 4,1$  эВ [276]. Хлорид свинца обладает большей энергией запрещённой зоны, чем оксид свинца и диоксид теллура, поэтому введение  $\text{PbCl}_2$  увеличивает  $E_g$ .

Также исследовалось оптическое поглощение образцов в ИК области спектра (рис. 3.33-3.36). Было установлено, что с увеличением концентрации  $\text{PbCl}_2$  длинноволновый край поглощения смещается в ИК область (рис 3.39).

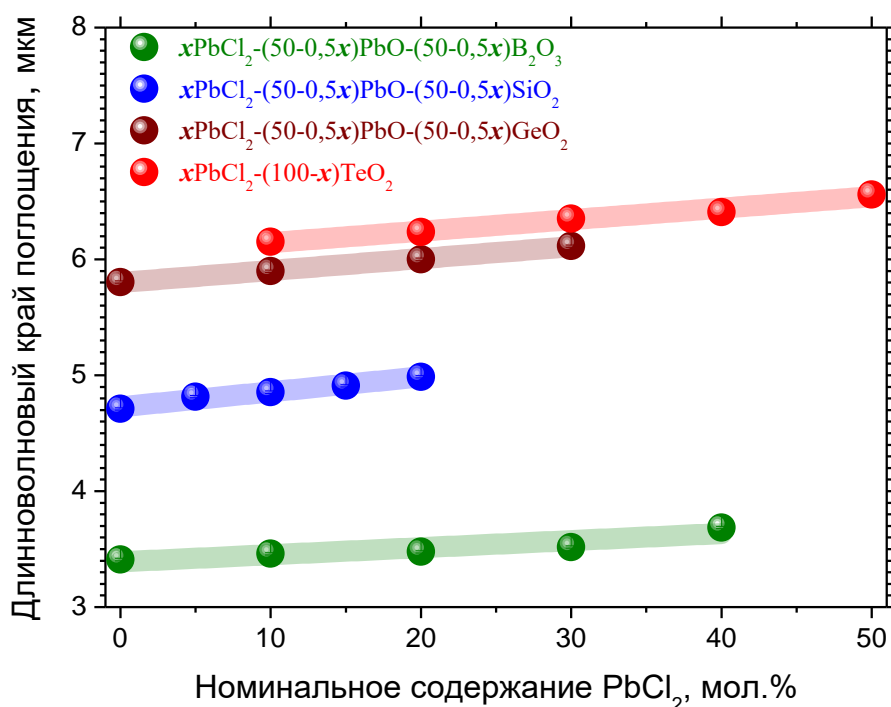


Рис. 3.39. Зависимость ИК края поглощения от содержания  $\text{PbCl}_2$

Сдвиг ИК края поглощения происходит для всех оксохлоридных систем линейно при увеличении доли  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол. Как известно, замена атомов с низким порядковым номером (в нашем случае,  $Z_{\text{B}}=5$ ,  $Z_{\text{Si}}=14$ ,  $Z_{\text{Ge}}=32$ ,  $Z_{\text{Te}}=52$ ,  $Z_{\text{O}}=8$ ) на атомы с большим порядковым номером ( $Z_{\text{Pb}}=82$ ,  $Z_{\text{Cl}}=17$ ) вызывает значительное смещение колебательного поглощения в ИК область спектра. Так при увеличении суммарной концентрации соединений свинца ( $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbO}$ ) происходит утяжеление матрицы стекла. За счёт этого, в исследуемых системах длинноволновый край поглощения смещается в ИК область спектра, увеличивается диапазон пропускания стёкол [178].

С точки зрения структуры сетки, сдвиг ИК края поглощения объясняется уменьшением интенсивности колебаний кислородного мотива сетки стёкол из-за деполимеризирующего действия  $\text{PbCl}_2$ , и как следствие, уменьшения энергии фононов стёкол (см. раздел 3.3) [129]. Из рисунка 3.39 видно, что в основном ИК пропускание определяется фононным спектром оксидостеклообразователя:  $\nu(\text{B}_2\text{O}_3) = 1400 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{SiO}_2) = 1100 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{GeO}_2) = 900 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{TeO}_2) = 800 \text{ см}^{-1}$  [172, 230].

На спектрах поглощения в ИК диапазоне присутствует полоса около 2,9-3,3 мкм, приписываемая к колебаниям ОН-групп [178, 179]. Наличие гидроксильных групп увеличивает оптические потери в оптических волокнах [170], а также в значительной мере снижают эффективность флуоресценции [129]. Из всех синтезированных оксохлоридных свинцовых систем наиболее осушенными являются стёкла на основе  $\text{TeO}_2$ . Введение  $\text{PbCl}_2$  значительно снижает интенсивность полосы поглощения ОН-групп вследствие протекания реакций пирогидролиза.

### 3.8. Показатель преломления стекол<sup>1,4,10,19</sup>

Данные по измерению показателя преломления представлены в таблице 3.16 и на рисунках 3.40 - 3.41.

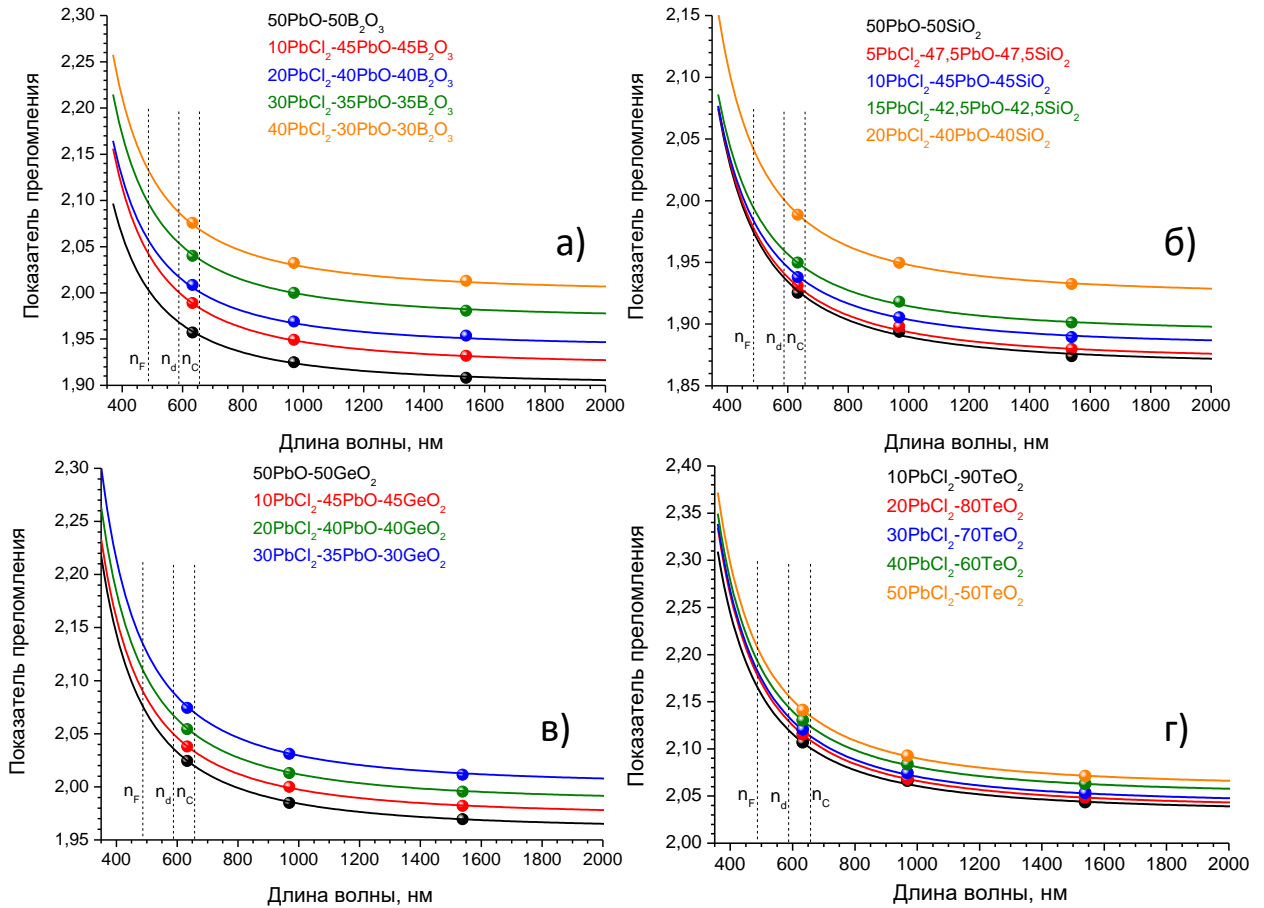


Рис. 3.40. Дисперсия показателя преломления в стёклах: а) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ ; б) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ; в) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$ ; г) система  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$ . Точками обозначены экспериментально измеренные значения показателя преломления, линиями – аппроксимация по уравнению Зельмейера

19. 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.

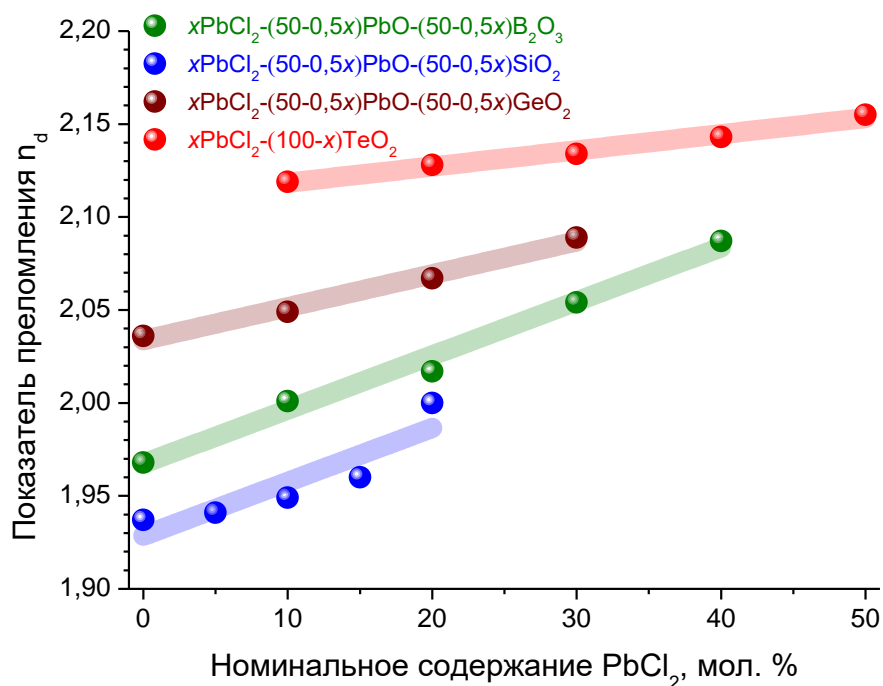


Рис. 3.41. Зависимость показателя преломления  $n_d$  стёкол от содержания  $PbCl_2$

Из рис. 3.40 видно, что с увеличением длины волны значения показателя преломления уменьшаются, что указывает на нормальную дисперсию в представленном спектральном диапазоне. С увеличением содержания  $PbCl_2$  в стеклах значение показателя преломления увеличивается на всех длинах волн в измеренном спектральном диапазоне. При этом рост показателя преломления происходит практически линейно от содержания  $PbCl_2$ , что показано на рисунке 3.41. Можно заметить, что значения показателя преломления коррелируют со значением показателя преломления оксидов-стеклообразователей:  $n_d(B_2O_3) = 1,46$ ,  $n_d(SiO_2) = 1,45$ ,  $n_d(GeO_2) = 1,61$ ,  $n_d(TeO_2) = 2,28$  [277].

Таблица 3.16. Экспериментальные и расчётные значения показателя преломления оксохлоридных свинцовых стёкол

Образец	Экспериментальные данные, ± 0,001			Расчётные данные, ± 0,001, R <sup>2</sup> = 0,99			Число Аббе V <sub>d</sub> , ±0,1
	633 нм	969 нм	1539 нм	<i>n<sub>F</sub></i> нм	<i>n<sub>d</sub></i> нм	<i>n<sub>C</sub></i> нм	
<b>xPbCl<sub>2</sub>-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>							
50PbO-50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,957	1,925	1,908	2,003	1,968	1,954	19,9
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-45B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,989	1,949	1,931	2,042	2,001	1,984	17,3
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-40B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,009	1,969	1,954	2,056	2,017	2,001	18,4
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-35B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,040	2,000	1,981	2,096	2,054	2,036	17,6
40PbCl <sub>2</sub> -30PbO-30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,076	2,032	2,013	2,132	2,087	2,069	17,2
<b>xPbCl<sub>2</sub>-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)SiO<sub>2</sub></b>							
50PbO-50SiO <sub>2</sub>	1,925	1,894	1,874	1,973	1,937	1,923	18,7
5PbCl <sub>2</sub> -47,5PbO-47,5SiO <sub>2</sub>	1,931	1,898	1,880	1,977	1,941	1,927	18,6
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-45SiO <sub>2</sub>	1,938	1,905	1,889	1,983	1,949	1,935	19,7
15PbCl <sub>2</sub> -42,5PbO-42,5SiO <sub>2</sub>	1,950	1,918	1,901	1,994	1,960	1,946	20,2
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-40SiO <sub>2</sub>	1,989	1,950	1,932	2,041	2,000	1,985	17,8
<b>xPbCl<sub>2</sub>-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO<sub>2</sub></b>							
50PbO-50GeO <sub>2</sub>	2,024	1,985	1,970	2,076	2,036	2,020	18,3
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-45GeO <sub>2</sub>	2,038	1,999	1,982	2,091	2,049	2,033	18,4
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-40GeO <sub>2</sub>	2,054	2,013	1,995	2,111	2,067	2,049	17,5
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-35GeO <sub>2</sub>	2,074	2,031	2,011	2,135	2,089	2,070	16,7

$x\text{PbCl}_2 - (100-x)\text{TeO}_2$							
$10\text{PbCl}_2 - 90\text{TeO}_2$	2,107	2,066	2,044	2,165	2,119	2,102	17,9
$20\text{PbCl}_2 - 80\text{TeO}_2$	2,116	2,068	2,049	2,177	2,128	2,109	16,7
$30\text{PbCl}_2 - 70\text{TeO}_2$	2,121	2,074	2,053	2,182	2,134	2,116	17,2
$40\text{PbCl}_2 - 60\text{TeO}_2$	2,130	2,084	2,063	2,192	2,143	2,125	16,9
$50\text{PbCl}_2 - 50\text{TeO}_2$	2,141	2,093	2,071	2,207	2,155	2,137	16,4

Показатель преломления определяет взаимодействие света с электронами атомов в составе стекла. Увеличение электронной плотности или поляризуемости ионов вызывает увеличение показателя преломления. В ходе диссертационной работы в химическом составе стекла постепенно замещаются оксиды - стеклообразователи и оксид свинца на хлорид свинца, доля высокополяризуемых ионов возрастает. Кроме того, немостиковые атомы кислорода более поляризуемы, чем мостиковые, увеличение показателя преломления стекол также может быть связано с деполимеризующим действием хлорида свинца, которое приводит к увеличению доли немостиковых атомов кислорода (см. раздел 3.3) [278, 279, 280].

Согласно диаграмме Аббе исследуемые стекла относятся к сверхтяжелым флинтам [277]. Сочетание большого показателя преломления, низкого числа Аббе и расширенного диапазона пропускания делает оксохлоридные свинцовые стёкла перспективными оптическими материалами.

### 3.9. Химическая стойкость стёкол<sup>20, 21</sup>

Химическая стойкость стекол сопоставлялась с ближайшим конкурентом для применения в ИК-оптике – стеклом ZBLAN ( $53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-4\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3-20\text{NaF}$ ).

#### 3.9.1. Водостойкость

На рис. 3.42 представлены результаты измерений водостойкости оксохлоридных свинцовых стёкол.

---

20. **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. [**Butenkov D.A.**, Berdieva D.E., Bakayeva A.V., Runina K.I., Avetisov R.I., Petrova O.B., Do D. T., Ta T.T. Investigation of Chemical Resistance of Oxochloride 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)]

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

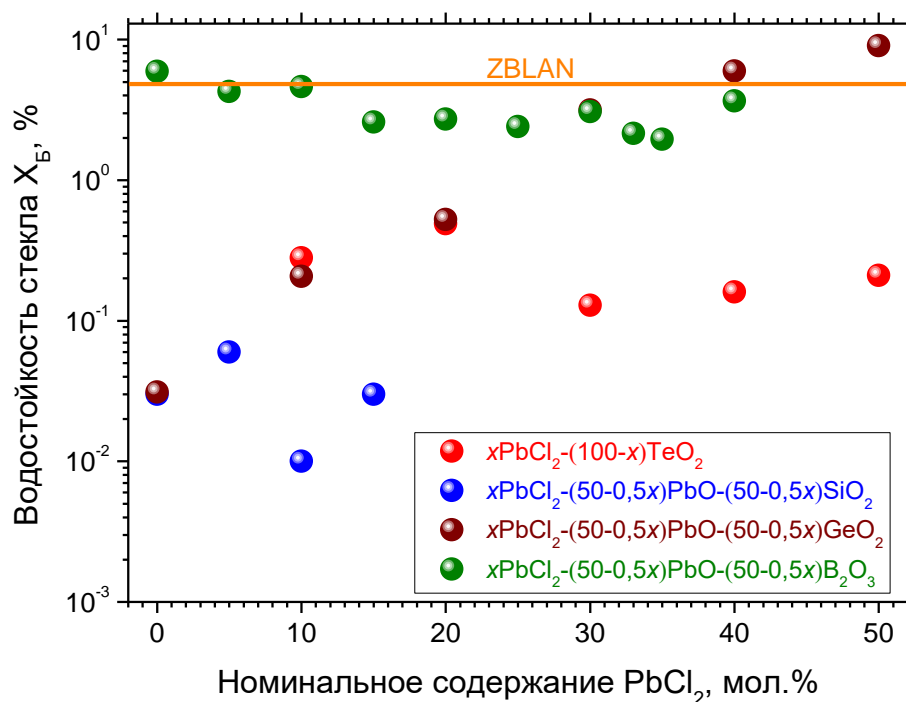


Рис. 3.42. Зависимость водостойкости стёкол от содержания PbCl<sub>2</sub>

Из рисунка 3.42 видно, что водостойкость зависит от природы оксида-стеклообразователя. Так, в системе  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$  увеличение доли хлорида свинца снижает растворимость стёкол в разы, что связано с увеличением доли группировок  $\text{BO}_4$  в структуре сетки (см. раздел 3.3.1). С другой стороны, это связано с тем, что  $\text{PbCl}_2$  замещает более растворимый компонент в составе стекла –  $\text{B}_2\text{O}_3$ . В системе  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$  тенденция противоположная, введение  $\text{PbCl}_2$  увеличивает растворимость стёкол на порядок. Для систем  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$  и  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  нет явной зависимости водостойкости от содержания хлорида свинца. Силикатная система является наиболее водостойкой.

Наиболее важным является факт, что водостойкость оксохлоридных свинцовых стёкол для большинства составов превышает водостойкость стекла ZBLAN в разы. Изделия из оксохлоридных стёкол можно будет применять в стандартных условиях без защитных покрытий.

### 3.9.2. Кислотостойкость

На рисунке 3.43 представлены результаты измерений кислотостойкости оксохлоридных свинцовых стёкол.

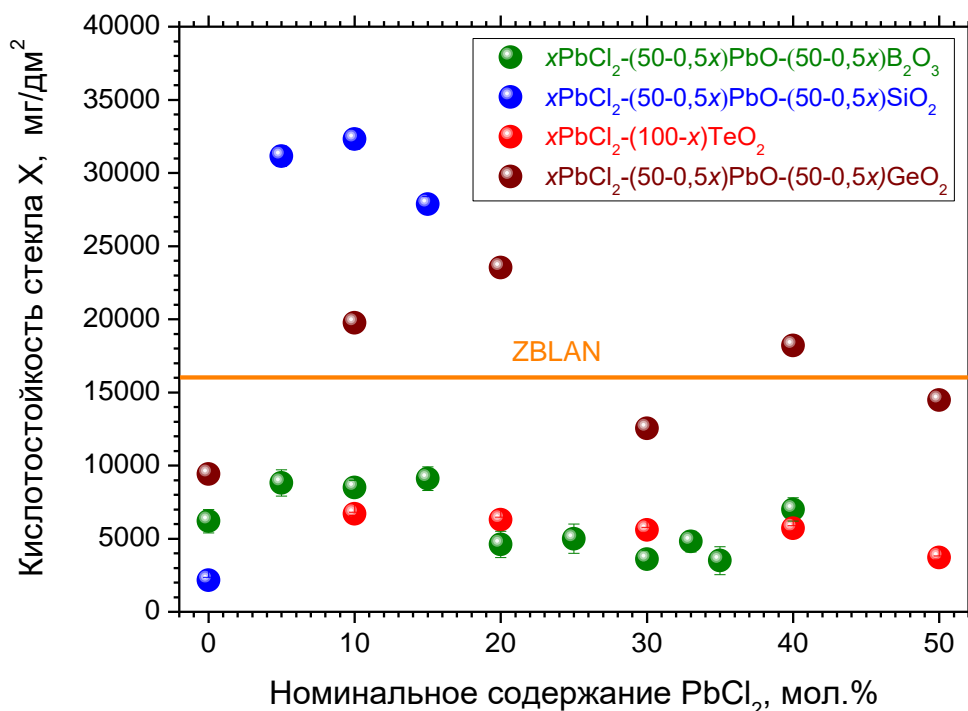


Рис. 3.43. Зависимость кислотостойкости стёкол от содержания PbCl<sub>2</sub>

Стёкла систем  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  обладают наибольшей кислотостойкостью и превосходят по этому параметру систему ZBLAN.

Стёкла систем  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$  и  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$  являются нестойкими по отношению к кислотам. Отметим, что в этих системах при модификации состава за счёт введения PbCl<sub>2</sub> кислотостойкость резко снижается в несколько раз.

### 3.9.3. Щелочестойкость

На рисунке 3.44 представлены результаты измерений щелочестойкости оксохлоридных свинцовых стёкол.

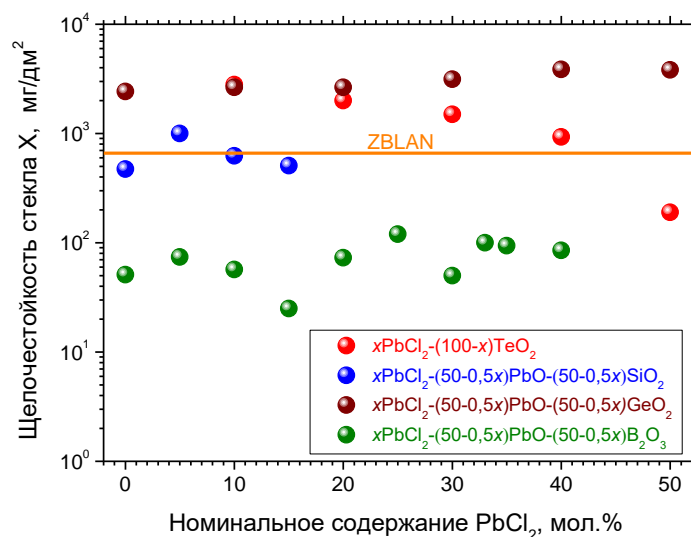


Рис. 3.44. Зависимость щелочестойкости стёкол от содержания PbCl<sub>2</sub>

Стёкла системы  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$  показывают наибольшую щелочестойкость из всех рассмотренных систем и превосходят ZBLAN на порядок. Система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$  имеет паритет по параметру щелочестойкости с фторидными стёклами. В системе  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$  при введении PbCl<sub>2</sub> снижается устойчивость к воздействию щелочной среды. В системе  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  устойчивость к щелочи возрастает, особенно для составов с большим содержанием PbCl<sub>2</sub>.

Исследования по механизму растворения стёкол в различных средах и установление природы образующихся продуктов реакций растворения в данной диссертационной работе не проводились.

### 3.9.4. Стабильность спектрально-люминесцентных характеристик в условиях климата Юго-восточной Азии<sup>21</sup>

На рисунке 3.45 представлены спектры люминесценции стёкол, легированных Nd<sup>3+</sup>, которые были сняты с образцов после года выдержки на испытательных полигонах. Также спектр снимали с контрольного образца, который год держали в лабораторных условиях. Спектр люминесценции на сверхчувствительном переходе Nd<sup>3+</sup>  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  (875 нм) показал некоторые изменения.

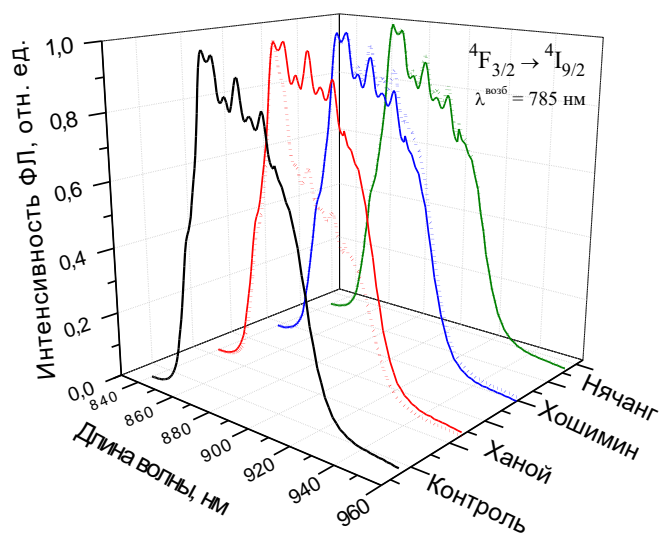


Рис. 3.45. Спектры ФЛ стёкол  $33\text{PbCl}_2\text{-}33\text{PbO}\text{-}33\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$  после экспозиции на различных испытательных площадках: сплошная линия- микологическая площадка; пунктир- жалюзийный продуваемый склад

Во всех случаях спектр представляет собой неоднородно уширенную полосу, состоящую из перекрывающихся линий переходов между штарковскими подуровнями. Все образцы сохраняют общий типичный контур спектра, кроме образца, экспонированного на полигоне Ханой; жалюзийный склад.

Необходимо отметить, что характерный «сдвоенный» максимум, соответствующий межштарковскому переходу «0-0» (874-879 нм), наблюдается для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в галогенидном окружении [103, 129], а для оксидных стекол характерен один максимум [281]. Таким образом, можно предположить, что поверхность данного образца в ходе воздействия была обеднена хлором.

Для уточнения причин было проведено исследование этого образца методом РСМА, результаты представлены на рис. 3.46.

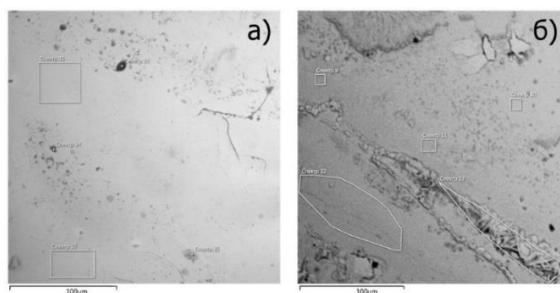


Рис. 3.46. СЭМ-изображения поверхностей стёкол. а) – контрольный образец. Справа – Ханой, склад

Видно, что поверхности контрольного образца и образца со склада сильно различаются. На образце после экспозиции присутствуют следы травления. РСМА показывает, что на образце справа в составе включений присутствуют такие элементы как: углерод, магний, натрий, железо, кремний, кроме того она обеднена хлором в 2,2 раза. Предположительно, что загрязнение имеет органическую природу.

Таким образом, люминофоры на основе оксохлоридных стёкол демонстрируют стабильность своих спектрально-люминесцентные характеристики в условиях Юго-Восточной Азии.

### 3.10. Спектрально-люминесцентные свойства легированных РЗИ стёкол

#### 3.10.1. Спектрально-люминесцентные свойства стёкол, легированных $\text{Nd}^{3+22,23,24,25,26}$

Спектроскопические исследования выполнялись для легированных  $\text{NdF}_3$  стёкол в системах  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  (см. раздел 3.1).

На рисунке 3.46 представлены спектры поглощения легированных  $\text{NdF}_3$  стёкол.

---

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

23. **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*)

24. Бакаева А.В., **Бутенков Д.А.**, Рунина К.И., Судьин А.В., Царев В.С., Ушаков С.Н., Усламина М.А., Пыленков А.А., Петрова О.Б., Аветисов И.Х. Синтез и свойства стёкол в системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ , легированных  $\text{Nd}^{3+}$  // Программа и материалы 20-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» – 2024. – С. 112 (*РИНЦ*)

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

26. **Бутенков Д.А.**, Слостухина 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*)

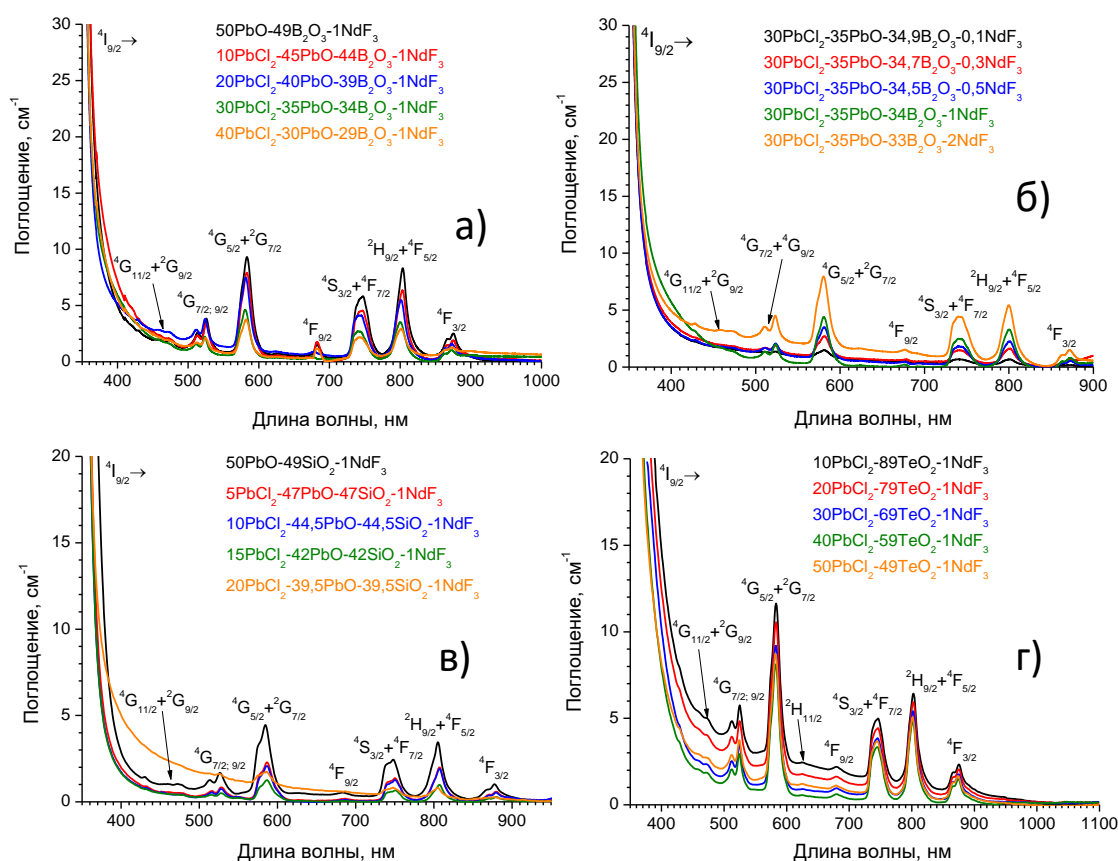


Рис. 3.46. Спектры поглощения оксохлоридных стёкол легированных  $\text{NdF}_3$ : а) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ ; б) система  $30\text{PbCl}_2-35\text{PbO}-(35-y)\text{B}_2\text{O}_3-y\text{NdF}_3$ ; в) система  $x\text{PbCl}_2-(49,5-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{SiO}_2-1\text{NdF}_3$ ; г) система  $x\text{PbCl}_2-(99-x)\text{TeO}_2-1\text{NdF}_3$

На спектрах поглощения наблюдаются все типичные для иона  $\text{Nd}^{3+}$  полосы поглощения [129, 184]. При увеличении концентрации легирования интенсивность полос поглощения возрастает (рис. 3.46, б). Однако, при постоянной концентрации легирования 1 мол. %  $\text{NdF}_3$  в системах  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ ,  $x\text{PbCl}_2-(49,5-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{SiO}_2-1\text{NdF}_3$  и  $x\text{PbCl}_2-(99-0,5x)\text{TeO}_2-1\text{NdF}_3$  при введении  $\text{PbCl}_2$  происходит систематическое снижение интенсивностей полос поглощения иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Спектры поглощения были использованы для расчёта по теории Джадда-Офельта с целью установления влияния концентрации  $\text{PbCl}_2$  на спектрально-люминесцентные свойства стёкол.

На основании теории Джадда-Офельта были рассчитаны параметры интенсивности  $\Omega_{2,4,6}$ , которые позволяют однозначно определить характеристики  $4f-4f$  переходов РЗ-иона в конкретной матрице. Для

нахождения параметров  $\Omega_{2,4,6}$ , были рассчитаны интегральные значения сечения поглощения каждой из линий. Так сила линии электрического дипольного перехода, для соответствующего разрешенного перехода между состояниями, описываемыми квантовыми числами  $S, L, J$ , на состояние  $S', L', J'$ , может быть выражена уравнением:

$$S_{JJ'}^{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L)J || U^t || (S', L')J' \rangle|^2, \quad (18)$$

где  $\langle |U^t| \rangle$  – приведенная форма дважды редуцированных матричных элементов, рассчитанных для конкретного РЗ-иона [282].

Данная теория связывает экспериментальные значения силы линий электрических дипольных переходов, найденных с помощью интегральных характеристик поглощения, и силы линий, найденных с помощью параметров интенсивности. Найденные параметры интенсивности позволяют найти скорости межмультиплетных излучательных переходов формулой:

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda_{av}^3} \left[ n \left( \frac{n^2+2}{3} \right)^2 S_{JJ'}^{ed} + n^3 S_{JJ'}^{md} \right], \quad (19)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $\lambda_{av}$  – средняя длина волны перехода,  $h$  – постоянная Планка,  $S_{JJ'}^{ed}$  – электрический дипольный переход,  $S_{JJ'}^{md}$  – магнитный дипольный переход,  $J$  – орбитальное квантовое число исходного состояния, с которого переводится переход.

Среднеквадратичное отклонение позволяет оценить достоверность полученных значений:

$$\Delta S_{RMS} = \left[ (q-p)^{-1} \sum (S^{calc} - S^{exp})^2 \right]^{1/2}, \quad (20)$$

где  $q$  – количество исследуемых линий (в нашем случае их 5),  $p$  – количество искомых параметров (в нашем случае - 3).

На рисунке 3.47 представлено графики сечения поглощения основных межмультиплетных переходов для легированных стекол: без  $PbCl_2$  и с его максимальной концентрацией (40 мол.%). На основании этих спектров были рассчитаны параметры Джадда-Офельта.

Для расчетов использовались интегральные сечения пяти линий поглощения, соответствующих десяти межмультиплетным переходам (табл. 3.17). Выделить спектральные линии каждого перехода невозможно из-за их частичного спектрального перекрытия, поэтому используется данный подход

Таблица 3.17. Интегральные коэффициенты поглощения стекол  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$  и кристалла  $\text{Nd:PbCl}_2$  [Ошибка! Источник ссылки не найден.]

Переход $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$	$^2\text{K}_{13/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{9/2}$		$^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$		$^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2}$		$^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{H}_{9/2}$		$^4\text{F}_{3/2}$	
	Содержание $\text{PbCl}_2$ в стеклах, мол. %	$\lambda_{max}$ , нм	$\lambda_{max}$ , нм	$\int \alpha(\lambda)d\lambda$ , нм/см	$\lambda_{max}$ , нм	$\int \alpha(\lambda)d\lambda$ , нм/см	$\lambda_{max}$ , нм	$\int \alpha(\lambda)d\lambda$ , нм/см	$\lambda_{max}$ , нм	$\int \alpha(\lambda)d\lambda$ , нм/см
0	523,7	20,028	581,4	61,290	745,2	49,647	801,0	57,205	874,6	17,725
5	524,0	17,793	581,4	54,119	745,4	44,638	800,8	51,412	874,9	20,965
10	523,5	19,179	580,9	57,346	744,7	48,552	800,7	52,854	874,6	16,883
15	523,7	17,161	581,3	54,395	744,6	45,143	801,0	51,861	873,7	15,782
20	523,9	17,694	581,4	53,942	741,0	44,124	801,5	50,584	873,7	16,010
25	523,0	13,478	581,0	39,639	740,0	33,881	800,7	37,329	873,4	11,735
30	523,5	12,413	580,6	36,531	740,0	31,955	800,4	36,226	873,1	9,718
33	523,6	17,311	580,8	37,132	740,2	33,424	800,3	39,084	873,1	10,429
35	523,4	12,946	580,5	35,981	739,5	30,662	799,8	34,246	873,4	11,851
40	523,7	11,322	581,1	31,066	740,2	31,049	800,2	31,752	873,1	8,222
Параметры для монокристалла $\text{Nd:PbCl}_2$										
[54]	527,0	13,0	582,0	49,0	750,0	21,0	804,0	23,0	875,0	15,0

Примечание:  $\lambda_{max}$  – средняя длина волны перехода,  $\int \alpha(\lambda)d\lambda$  – сечения поглощения.

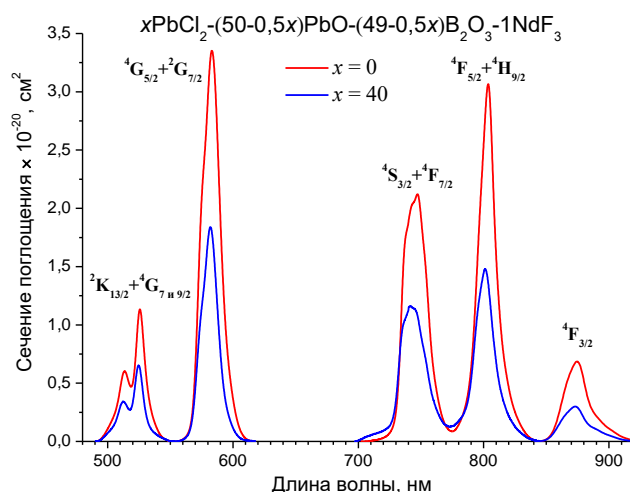


Рис. 3.47. Спектры сечения поглощения стёкол:  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$

Следует отметить, что в исследованном кристалле  $\text{PbCl}_2$ , данные о котором приводятся в табл. 38, концентрация ионов  $\text{Nd}^{3+}$  составляла  $4,2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [54], что соответствует примерно 0,2 мол.% для исследуемых стекол.

Зависимости параметров Джадда-Офеля от содержания  $\text{PbCl}_2$  представлены на рис. 3.48 и табл. 3.18. Наблюдается тенденция некоторого уменьшения всех трех параметров  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$  с увеличением концентрации хлорида свинца в составе стекол. Предположительно, незначительные отклонения для стекол составов  $5\text{PbCl}_2-47,5\text{PbO}-46,5\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$  и  $33\text{PbCl}_2-33\text{PbO}-33\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$  связаны с оптической неоднородностью этих образцов.

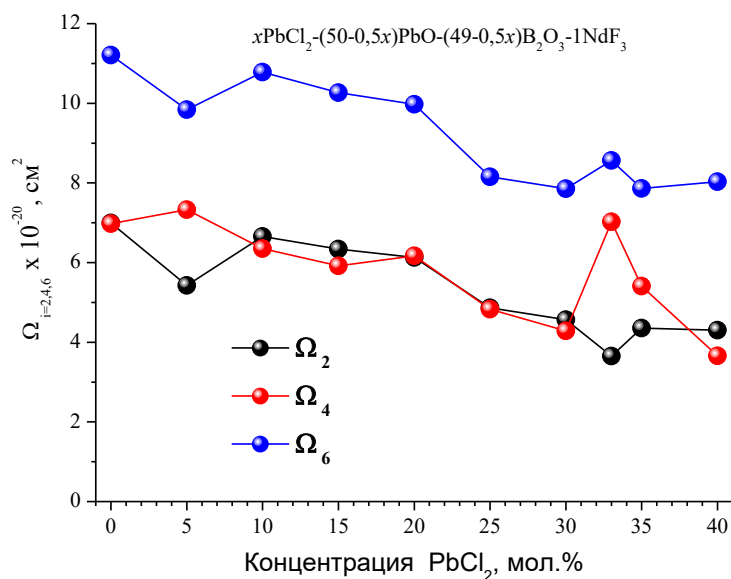


Рис. 3.48. Зависимость параметров Джадда-Офеля от концентрации  $\text{PbCl}_2$  в стеклах  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$

Таблица 3.18. Рассчитанные значения параметров интенсивности Джадда-Офельта исследуемых легированных стекол и некоторые литературные данные для сравнения

Номинальный состав стекла, мол. %	$\Omega_2 \times 10^{-20}$ , $\text{см}^2$	$\Omega_4 \times 10^{-20}$ , $\text{см}^2$	$\Omega_6 \times 10^{-20}$ , $\text{см}^2$	$S_{\text{RMS}} \times 10^{-20}$ , $\text{см}^2$
Серия 2 – стекла состава $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$				
50PbO-49B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	6,99	6,98	11,21	0,47
5PbCl <sub>2</sub> -47,5PbO-46,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	5,43	7,33	9,84	0,59
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-44B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	6,66	6,35	10,78	0,27
15PbCl <sub>2</sub> -42,5PbO-41,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	6,34	5,92	10,27	0,50
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-39B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	6,13	6,17	9,98	0,40
25PbCl <sub>2</sub> -37,5PbO-36,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	4,87	4,83	8,16	0,21
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-34B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	4,57	4,29	7,86	0,30
33PbCl <sub>2</sub> -33PbO-33B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	3,65	7,03	8,56	0,48
35PbCl <sub>2</sub> -32,5PbO-31,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	4,35	5,41	7,86	0,18
40PbCl <sub>2</sub> -30PbO-29B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	4,30	3,66	8,03	0,07
Литературные данные для сравнения				
Nd:PbCl <sub>2</sub> монокристалл [54] (концентрация Nd <sup>3+</sup> ~ 0,2 мол. %)	4,7	6,83	3,41	0,43
9,5PbCl <sub>2</sub> -80H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -0,5NdCl <sub>3</sub> [283]	6,778	2,777	5,157	0,411
20PbCl <sub>2</sub> -50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -0,1NdCl <sub>3</sub> [284]	0,193	1,931	1,192	0,23
20PbCl <sub>2</sub> -50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -0,5NdCl <sub>3</sub> [284]	1,091	1,451	1,173	0,33

Стандартное отклонение ( $S_{\text{RMS}}$ ) находится в диапазоне не более  $(0,5 \pm 0,1) \times 10^{-20}$  (табл. 3.18), что характерно для большинства научных работ по данной тематике. Высокая степень согласования между измеренными и рассчитанными значениями силы линии  $S(JJ')$  представлена на рис. 3.49.

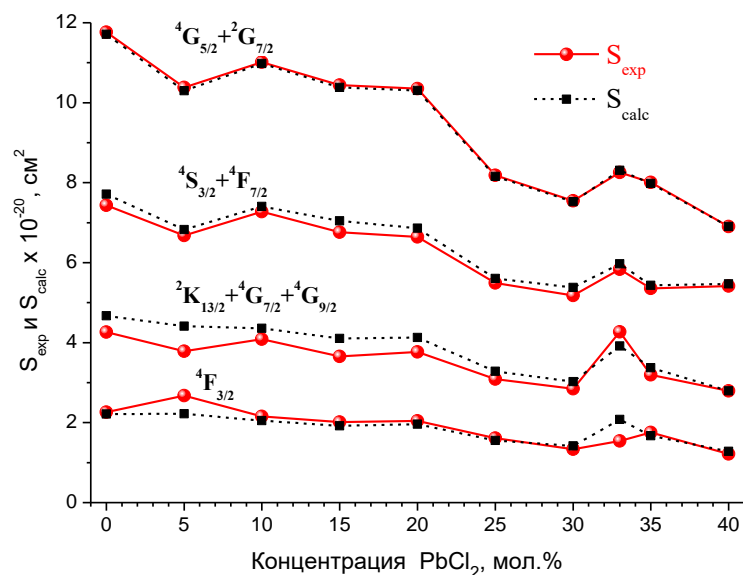


Рис. 3.49. Зависимость измеренной и рассчитанной силы линии  $S(JJ')$  от концентрации  $\text{PbCl}_2$  в стеклах  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$

Параметр  $\Omega_2$  коррелирует с ковалентностью между редкоземельными ионами, лигандами и анионами, а  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$  связаны с «жесткостью» матрицы стекла. Исходя из этого, можно предположить, что увеличение содержания хлорида свинца в составе исследуемых стекол приводит как к снижению ковалентности связей ионов  $\text{Nd}^{3+}$  с лигандами, так и к уменьшению жесткости стеклянной матрицы. Этот результат хорошо коррелирует с результатами исследования структуры (раздел 3.3.1.), где было показано, что рост содержания  $\text{PbCl}_2$  в составе стекол приводит к разрушению стеклянной сети, сопровождающемуся значительным уменьшением числа групп  $\text{VO}_3$  и пирамид  $\text{PbO}_4$ .

Сравнение параметров Джадда-Офельта исследованных стёкол с другими материалами на основе  $\text{PbCl}_2$  показало (таблица 3.18), что для монокристалла  $\text{PbCl}_2:\text{Nd}$  ( $\sim 0,2$  мол.%  $\text{Nd}^{3+}$ ) [54] параметры  $\Omega_2$  и  $\Omega_4$  сравнимы с исследуемыми стеклами, а параметр  $\Omega_6$  для монокристалла в 3 раза ниже. Близкое по составу к исследуемым стёклам, боратное стекло с 9,5 мол.%  $\text{PbCl}_2$  [283] демонстрирует сравнимый параметр  $\Omega_2$  и параметры  $\Omega_4$ , но параметр  $\Omega_6$  ниже почти в 2 раза, что может быть связано с наличием в составе натрия, что существенно снижает «жесткость» структуры стекла. Для фосфатных стёкол,

содержащих 20 мол.%  $\text{PbCl}_2$  [284] все параметры в 5-6 раз ниже, чем для исследуемых стекол. Таким образом, можно предположить, что ковалентность связи  $\text{Nd}^{3+}$  с окружающими лигандами в боратных оксохлоридных стеклах близка к кристаллу  $\text{PbCl}_2$ , при этом «жесткость» матрицы у оксохлоридных стекол выше, чем у кристалла  $\text{PbCl}_2$ , и снижается по мере увеличения хлорида свинца в составе стекла. Расчёты параметров Джадда-Офельта были выполнены сотрудниками МГУ им. Н.П. Огарёва А.В. Судьным, А.А. Пыненковым, М.А. Усламиной, С.Н. Ушаковым и сотрудником ИОФ РАН В.С. Царёвым.

Таким образом, уменьшение интенсивностей полос поглощения иона  $\text{Nd}^{3+}$  в стеклах с увеличением содержания  $\text{PbCl}_2$  можно объяснить сменой окружения оптически активного центра. Так, при введении хлорида свинца окружение иона  $\text{Nd}^{3+}$  становится более ионным и «рыхлым» вследствие деполимеризации сетки стекла.

Оксохлоридные свинцовые стёкла проявляют типичную для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  люминесценцию в ближней ИК области спектра (рис. 3.50) [129, 184]. Однако детальное рассмотрение спектров сверхчувствительного к окружению оптического центра перехода  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  показывает ряд закономерностей (рис. 3.51).

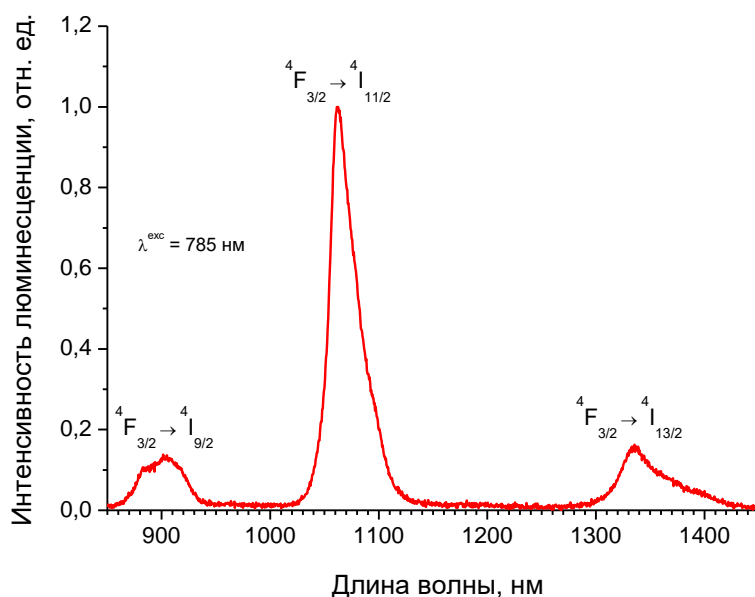


Рис. 3.50. Спектры люминесценции для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в стекле  $5\text{PbCl}_2\text{-}47\text{PbO}\text{-}47\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$

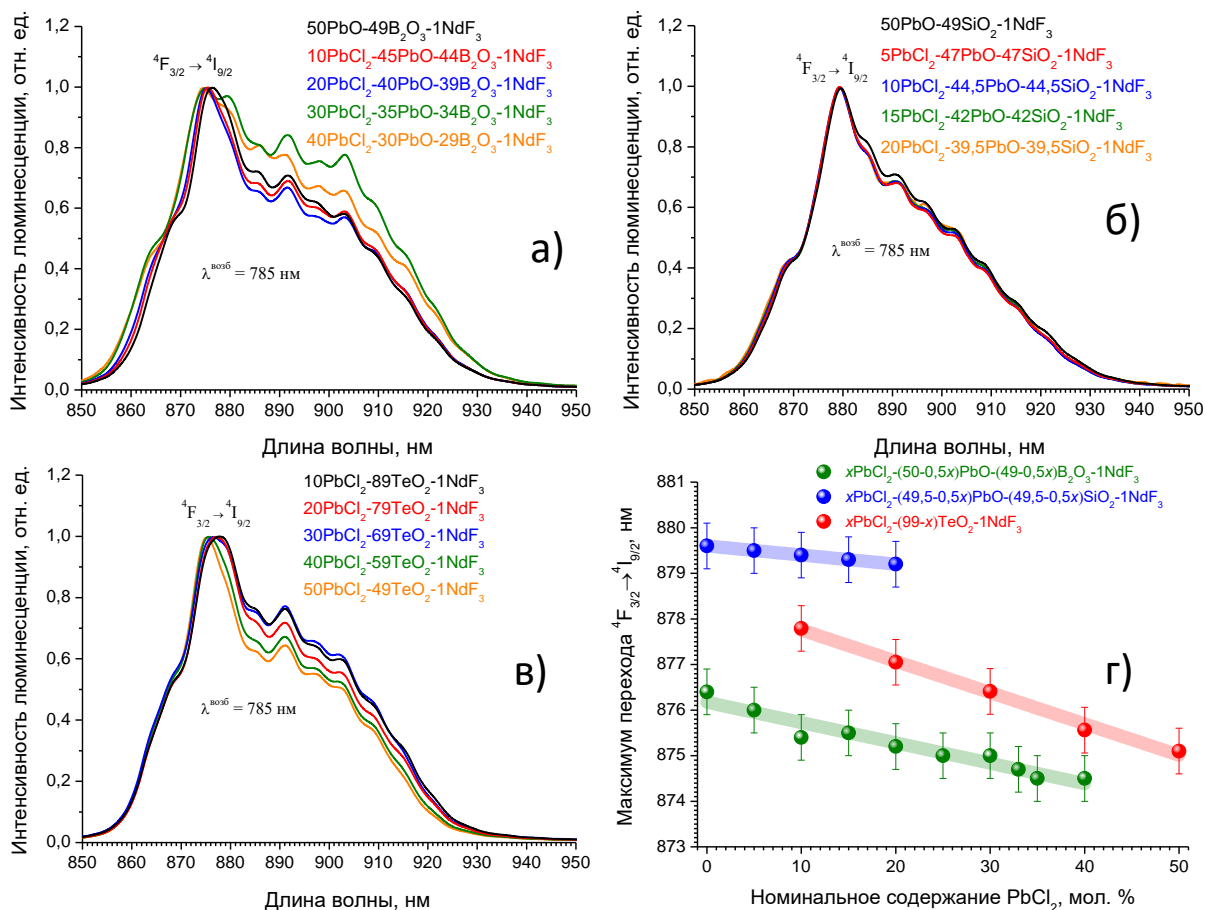


Рис. 3.51. Спектры люминесценции сверхчувствительного перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$  в оксохлоридных стёклах: а) система  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ ; б) система  $x\text{PbCl}_2-(49,5-0,5x)\text{PbO}-(49-0,5x)\text{SiO}_2-1\text{NdF}_3$ ; 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

На контур полос люминесценции влияет концентрация  $\text{PbCl}_2$  в матрице стекла. Во всех рассматриваемых системах происходит гипсохромный сдвиг сверхчувствительного перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (приведен на рис. 3.51, таблица 3.19). При этом величина сдвига линейно зависит от содержания  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол. Данное явление указывает на смену окружения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  с оксидного на более ионное – хлоридное [285]. Данные люминесцентной спектроскопии находятся в согласии с результатами колебательной спектроскопии (раздел 3.3.) и расчётами по теории Джадда-Офельта.

Кривые затухания фотолюминесценции (ФЛ) снимались на переходе  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  при  $\lambda^{\text{возб}} = 785$  нм. Результаты представлены на рис. 3.52. На основании кривых затухания были получены значения времен жизни ФЛ ( $\tau({}^4F_{3/2})$ ), которые приведены в таблице 3.19.

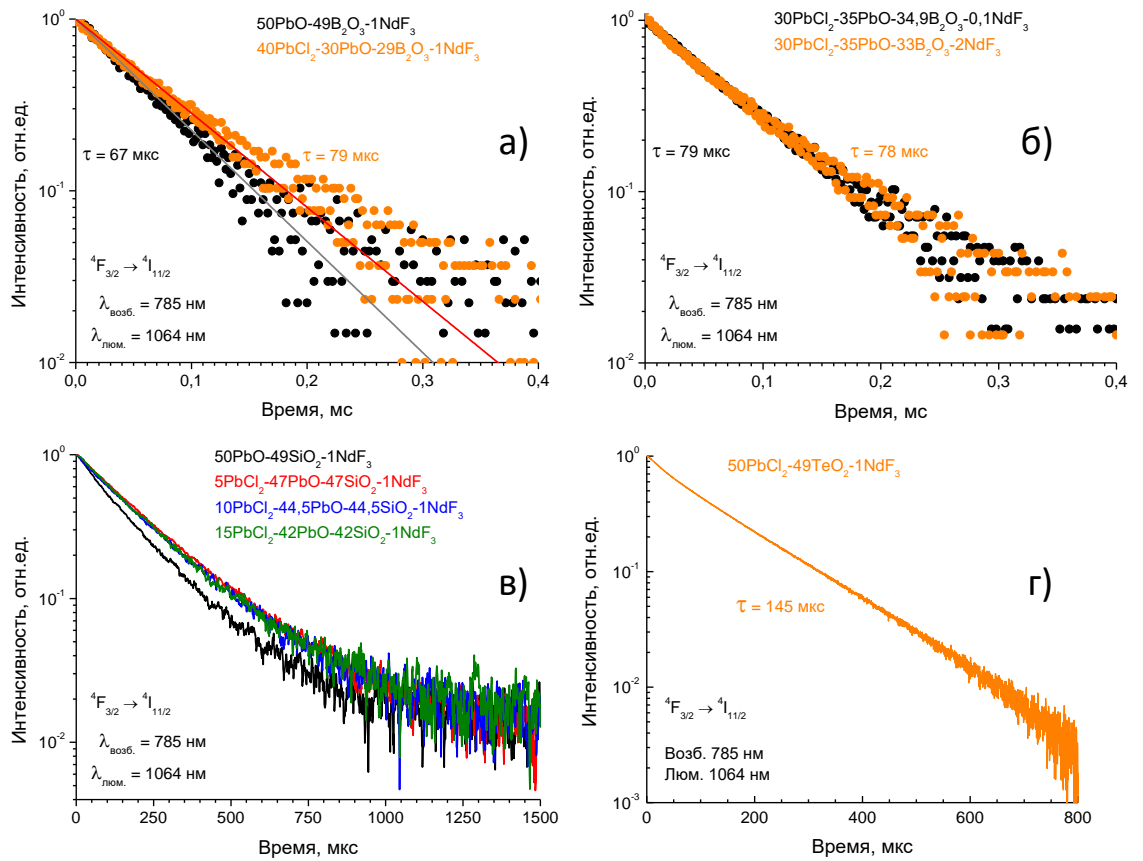


Рис. 3.52. Кривые затухания люминесценции для перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  иона  $Nd^{3+}$  для оксохлоридных стёкол: а) система  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(49-0,5x)B_2O_3-1NdF_3$ ; б) система  $30PbCl_2-35PbO-(35-y)B_2O_3-yNdF_3$ ; в) система  $xPbCl_2-(49,5-0,5x)PbO-(49-0,5x)SiO_2-1NdF_3$ ; г) система  $xPbCl_2-(99-x)TeO_2-1NdF_3$

Таблица 3.19. Спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых стекол, легированных  $Nd^{3+}$

Номинальный состав, мол. %	Время жизни $\tau$ ( ${}^4F_{3/2}$ ), мкс $\pm 2$ мкс	Максимум перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , $\pm 0,5$ нм
Стёкла системы $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(49-0,5x)B_2O_3-1NdF_3$		
50PbO-49B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	67	876,4
10PbCl <sub>2</sub> -45PbO-44B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	72	875,4
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-39B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	70	875,2
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-34B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	78	875,0
40PbCl <sub>2</sub> -30PbO-29B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	79	874,5
Стёкла системы $30PbCl_2-35PbO-(35-y)B_2O_3-yNdF_3$		
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-34,9B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,1NdF <sub>3</sub>	79	875,0
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-34,7B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,3NdF <sub>3</sub>	79	874,9
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-34,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,5NdF <sub>3</sub>	79	875,0

Номинальный состав, мол. %	Время жизни $\tau$ ( $^4F_{3/2}$ ), мкс $\pm 2$ мкс	Максимум перехода $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , $\pm 0,5$ нм
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-34B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	78	875,0
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-33B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2NdF <sub>3</sub>	78	874,3
Стёкла системы $xPbCl_2-(49,5-0,5x)PbO-(49,5-0,5x)SiO_2-1NdF_3$		
50PbO-49SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	166	879,6
5PbCl <sub>2</sub> -47PbO-47SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	218	879,5
10PbCl <sub>2</sub> -44,5PbO-44,5SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	209	879,4
15PbCl <sub>2</sub> -42PbO-42SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	210	879,3
20PbCl <sub>2</sub> -39,5PbO-39,5SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	-	879,2
Стёкла системы $xPbCl_2-(99-x)TeO_2-1NdF_3$		
10PbCl <sub>2</sub> -89TeO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	132	877,79
20PbCl <sub>2</sub> -79TeO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	-	877,05
30PbCl <sub>2</sub> -69TeO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	-	876,41
40PbCl <sub>2</sub> -59TeO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	-	875,56
50PbCl <sub>2</sub> -49TeO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	145	875,1
Литературные данные для сравнения		
Nd:PbCl <sub>2</sub> монокристалл [54] (концентрация Nd <sup>3+</sup> ~ 0,2 мол.%; $\lambda^{возб}$ =808 нм)	140	889,0
20PbCl <sub>2</sub> -50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -0,1NdCl <sub>3</sub> [284] ( $\lambda^{возб}$ не указана)	427	-
20PbCl <sub>2</sub> -50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -0,5NdCl <sub>3</sub> [283] ( $\lambda^{возб}$ не указана)	1185	-
5PbCl <sub>2</sub> -43,5PbO-40B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2WO <sub>3</sub> - 0,5Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [129] ( $\lambda^{возб}$ не указана)	878	-
10PbCl <sub>2</sub> -38PbO-40,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2WO <sub>3</sub> - 0,5Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [129] ( $\lambda^{возб}$ не указана)	92	909,0
21PbCl <sub>2</sub> -26PbO-41,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2WO <sub>3</sub> - 0,5Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [129] ( $\lambda^{возб}$ не указана)	86	908,0
50PbO-49,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,5Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [286] ( $\lambda^{возб}$ не указана)	82	906,0
55SiO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Na <sub>2</sub> O-10LaF <sub>3</sub> + 1 мол. % NdF <sub>3</sub> [287] ( $\lambda^{возб}$ =786 нм)	98	860
85TeO <sub>2</sub> -10PbF <sub>2</sub> -(5-x)AlF <sub>3</sub> -xNdF <sub>3</sub> (x = 0,01, 0,5 и 2,5) [288] ( $\lambda^{возб}$ =805 нм)	177, 122, 84	-
Nd:ZBLAN(xNdF <sub>3</sub> = 1 мол.%, ( $\lambda^{возб}$ не указана)) [289]	480	-

Анализ кинетик затухания люминесценции с уровня  $^4F_{3/2}$  (рис. 3.52) показал, что, при введении PbCl<sub>2</sub> в стёкла время жизни увеличивается. Это происходит за счёт снижения скорости многофононной безызлучательной релаксации вследствие уменьшения энергии фононов стёкол (см. раздел 3.3). Зату-

хание люминесценции носит моноэкспоненциальный характер. Сравнение времён жизни синтезированных в ходе работы стёкол с другими системами (по литературным данным) позволяет сделать вывод о том, что система  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2\text{-NdF}_3$  наиболее перспективна для лазерных и люминесцентных применений в ближнем ИК-диапазоне. Кроме того, спектрально-люминесцентные характеристики стёкол можно улучшить за счёт избавления от остаточных ОН-групп [129].

Таким образом при введении  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол, матрицы по своим спектрально-люминесцентным свойствам начинают стремиться к кристаллическому  $\text{PbCl}_2$ , вследствие изменения окружения оптически активных центров  $\text{Nd}^{3+}$ .

### 3.10.2. Спектрально-люминесцентные свойства стёкол, легированных ионами $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ и $\text{Ho}^{3+}$ [27,28,29,30,31,32,33]

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  $30\text{PbCl}_2\text{-}35\text{PbO}\text{-}35\text{GeO}_2$  и  $50\text{PbCl}_2\text{-}50\text{TeO}_2$ . Предпочтение данным составам стёкол отданы из-за сочетания низкой энер-

- 
27. **Butenkov D.**, Vasilenkova A., Bakaeva A., Runina K., Strekalov P., Veselský K., Loiko P., Braud A., Brekhovskikh M., Petrova O. Synthesis and optical spectroscopy of oxychloride lead tellurite glasses doped with  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions // Journal of Non-Crystalline Solids –2025–V. 670–P. 123830. (*WoS, Scopus*).
  28. **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*)
  29. Terekhova A., **Butenkov D.**, Sektarov E., Petrova O. Luminescence properties of rare-earth ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) doped novel lead germanate oxychloride glasses // Abstracts of the international conference “Advanced laser technologies” (ALT 2025). – 2025. – P. 155 (*РИИЦ*)
  30. **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  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions // Abstracts of the international conference “Advanced laser technologies” (ALT 2025). – 2025. – P. 137 (*РИИЦ*)
  31. **Бутенков Д.А.**, Василенкова А.М., Бакаева А.В., Рунина К.И., Veselský K., Loiko P., Braud A., Camy 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*)
  32. **Бутенков Д.**, Василенкова А., Бакаева А., Рунина К., Veselsky K., Loiko P., Braud A., Camy P., Петрова О. Оксохлоридные свинцово-теллуридные стёкла легированные  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  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*)
  33. **Бутенков Д.**, Василенкова А., Бакаева А., Рунина К., Veselský K., Loiko P., Braud A., Camy P., Петрова О. Спектроскопия ионов эрбия в новых оксохлоридных свинцово-теллуридных стёклах // Сборник тезисов Всероссийской конференции по люминесценции LUMOS-2024. – 2024. – С. 135 (*РИИЦ*)

гии фононов и минимального содержания ОН-групп. Эти факторы важны для эффективной люминесценции в спектральном диапазоне 2 – 3 мкм [191]. Условия синтеза были аналогичны условиям синтеза нелегированных образцов. Подробнее это описано в разделах 3.1.3 и 3.1.4.

Спектры поглощения стёкол систем  $30\text{PbCl}_2\text{-}35\text{PbO}\text{-}35\text{GeO}_2\text{-REF}_3$  и  $50\text{PbCl}_2\text{-}50\text{TeO}_2\text{-REF}_3$  представлены на рисунках 3.53 и 3.54 соответственно.

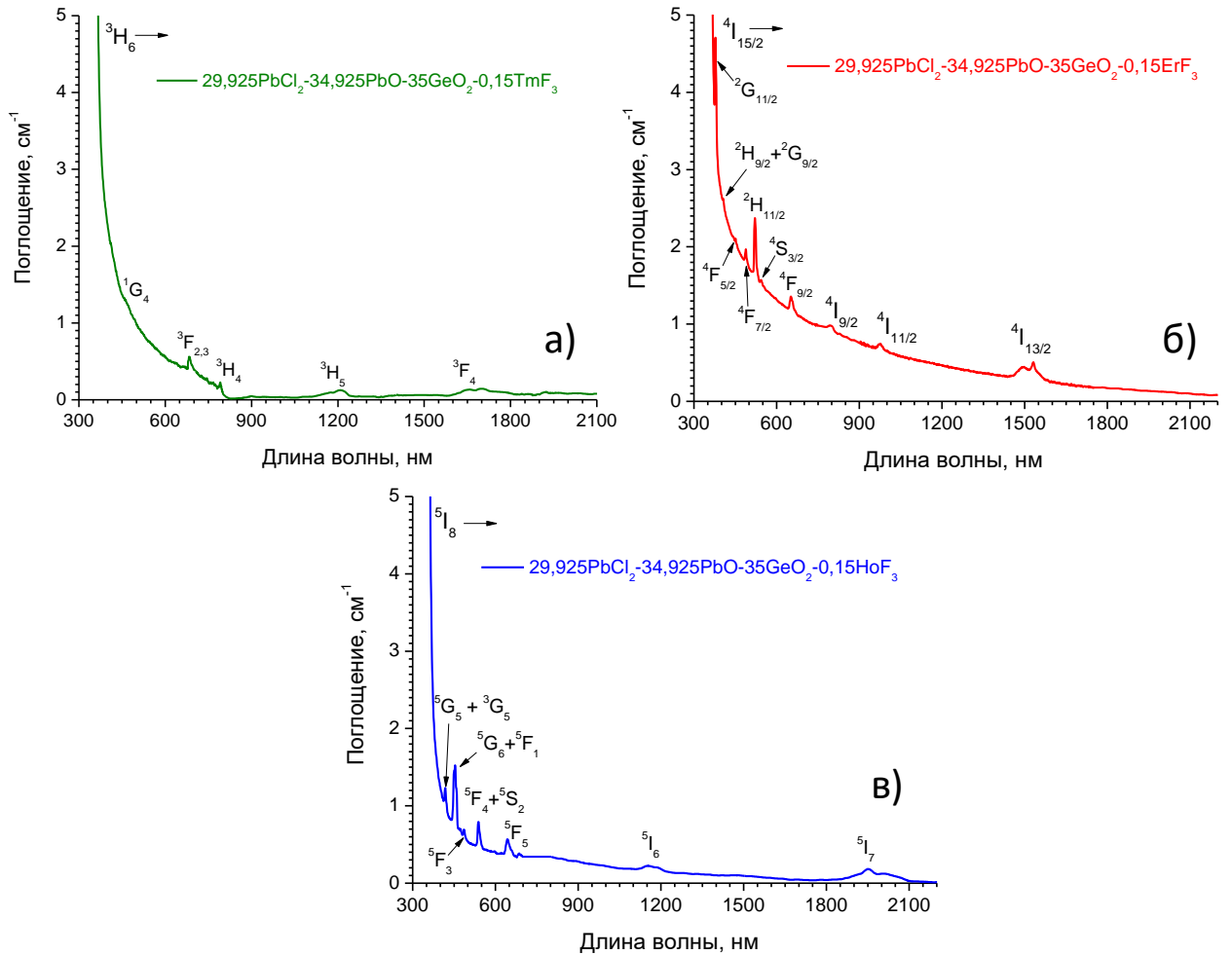


Рис. 3.53. Спектры поглощения стёкол системы  $30\text{PbCl}_2\text{-}35\text{PbO}\text{-}35\text{GeO}_2\text{-REF}_3$ :

а)  $\text{Tm}^{3+}$ ; б)  $\text{Er}^{3+}$ ; в)  $\text{Ho}^{3+}$

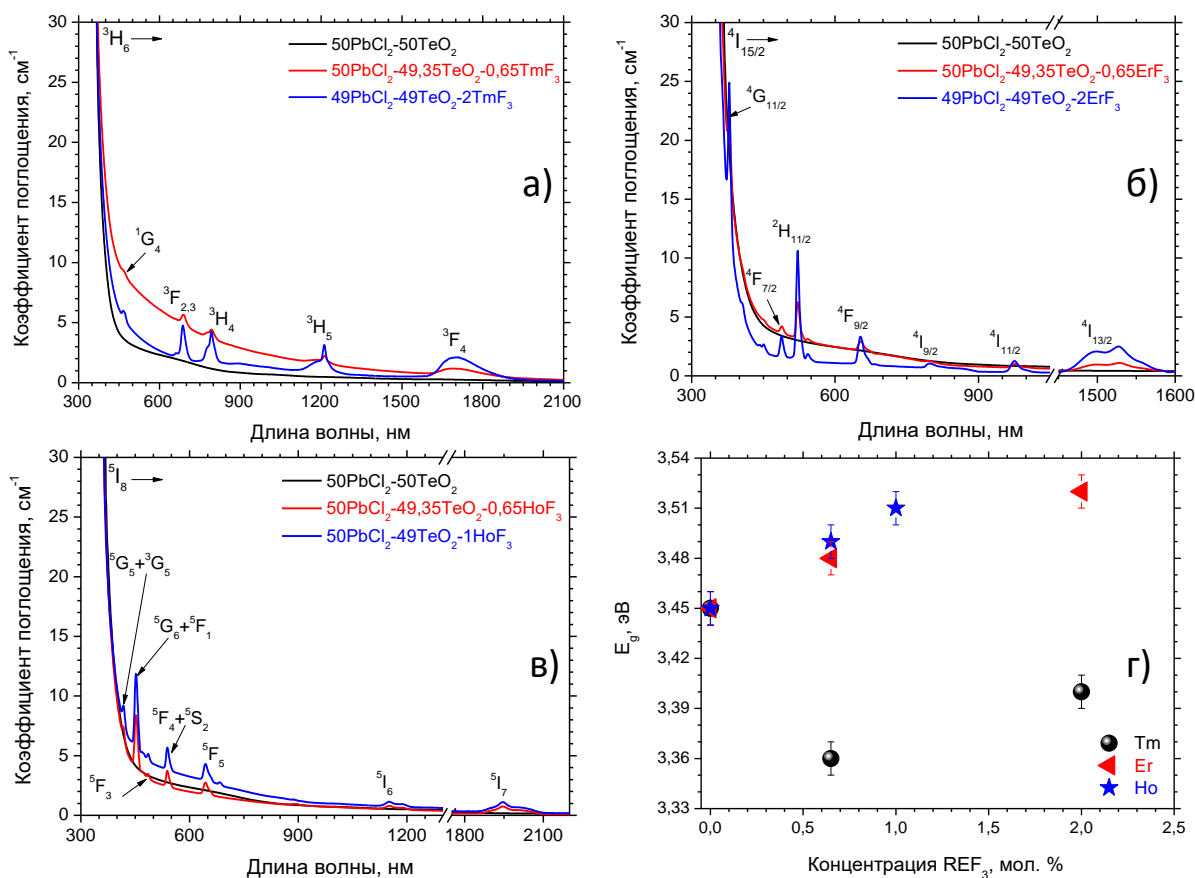


Рис. 3.54. Спектры поглощения стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-}50\text{TeO}_2\text{-REF}_3$ :

а)  $\text{Tm}^{3+}$ ; б)  $\text{Er}^{3+}$ ; в)  $\text{Ho}^{3+}$ ; г) зависимость  $E_g$  от содержания  $\text{REF}_3$

На всех спектрах присутствуют полосы поглощения ионов  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$ , которые соответствуют переходам из основных состояний на возбуждённые. Электронные переходы подписаны на рисунках 3.53 и 3.54. Полосы поглощения, обусловленные  $f-f$  переходами внутренних оболочек РЗ ионов уширены, что характерно для стёкол ввиду аморфной структуры. Интенсивность полос поглощения линейно возрастает с увеличением концентрации ионов-активаторов. На рисунке 3.54 в) также представлена зависимость ширины оптической запрещённой зоны  $E_g$  от концентрации  $\text{REF}_3$ . При увеличении концентрации фторидов редкоземельных элементов происходит увеличение  $E_g$  и смещение края коротковолнового поглощения в УФ-область. Фториды редкоземельных ионов оказывают деполимеризующее действие на сетку стекла, что и приводит к увеличению  $E_g$ .

Спектры люминесценции в ИК-области спектра представлены на ри-

сунках 3.55 и 3.56 для систем  $30\text{PbCl}_2\text{-}35\text{PbO}\text{-}35\text{GeO}_2\text{-REF}_3$  и  $50\text{PbCl}_2\text{-}50\text{TeO}_2\text{-REF}_3$ .

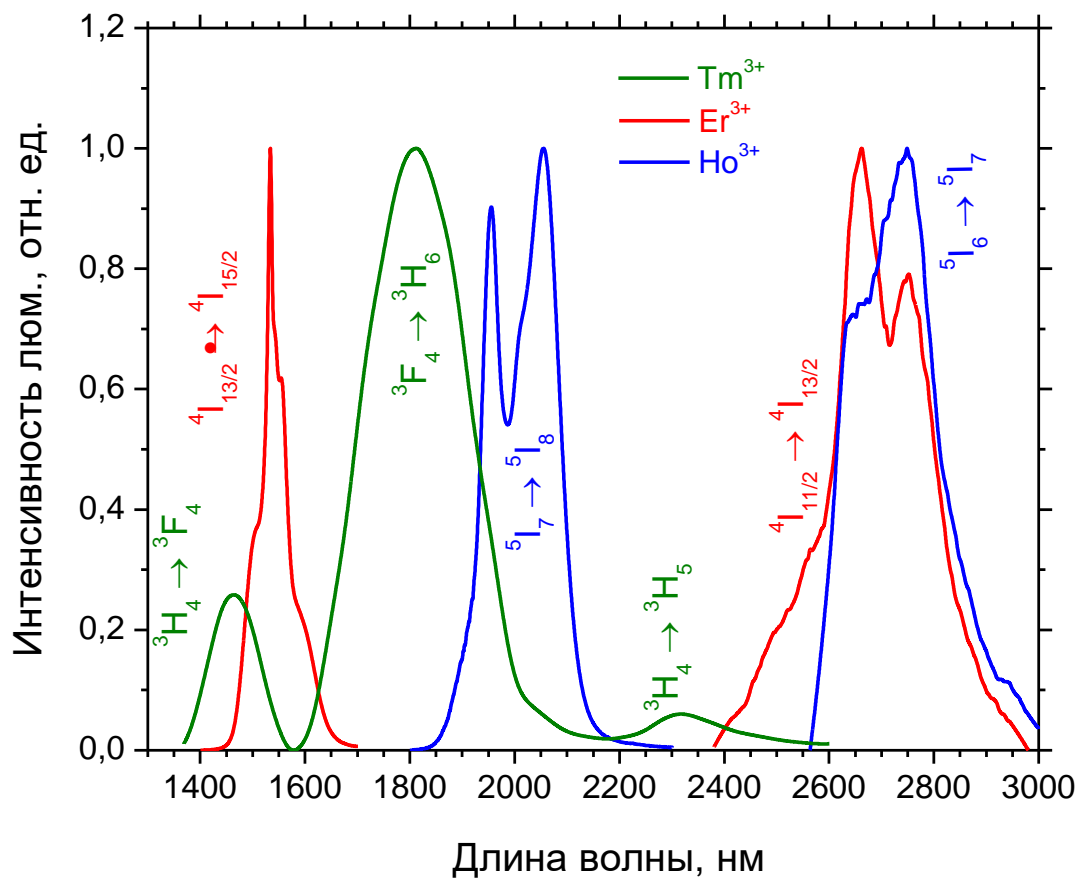


Рис. 3.55. Спектры люминесценции стёкол системы  $30\text{PbCl}_2\text{-}35\text{PbO}\text{-}35\text{GeO}_2\text{-REF}_3$

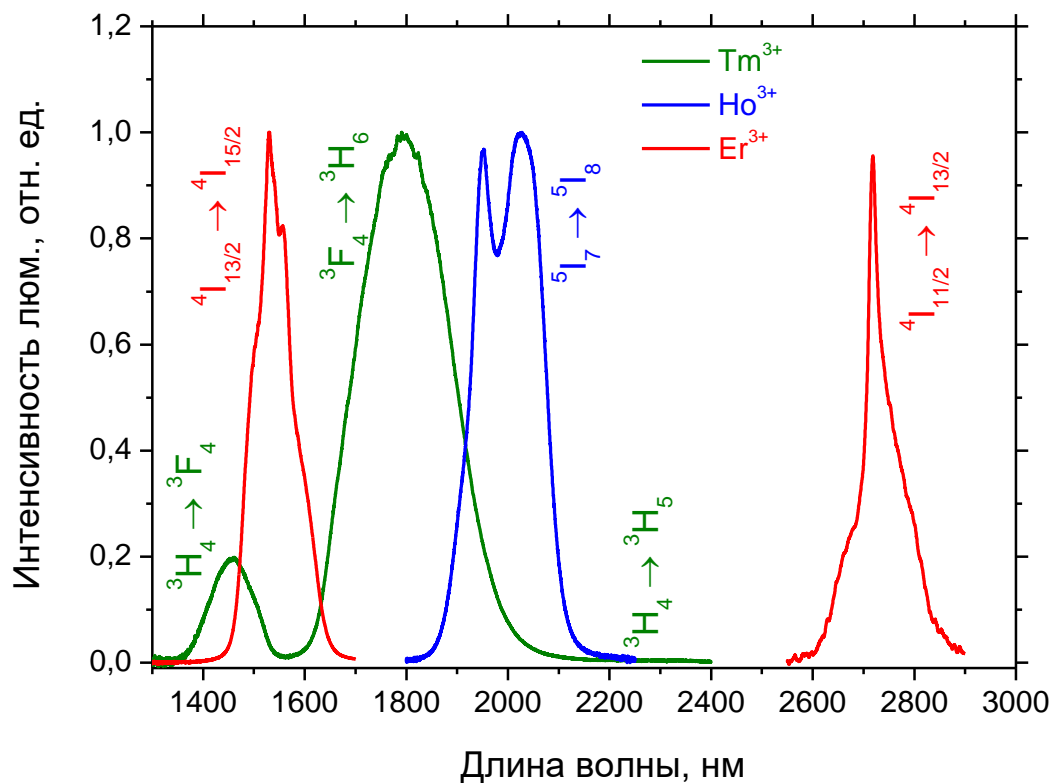


Рис. 3.56. Спектры люминесценции стёкол системы  $50\text{PbCl}_2\text{-}50\text{TeO}_2\text{-REF}_3$

Спектры демонстрируют интенсивные эмиссионные линии, связанные с электронными переходами ионов редкоземельных элементов: ион  $\text{Tm}^{3+}$ , переход  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  (пиковая длина волны излучения  $\lambda_{\text{люм}} = 1,8$  мкм) [191, 290-293]; ион  $\text{Er}^{3+}$ , переходы  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 1,5$  мкм) [294, 295] и  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 2,7$  мкм) [191, 295]; и ион  $\text{Ho}^{3+}$ , переход  ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 2,0$  мкм) [290, 296] и  ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 2,8$  мкм) [191]. Кроме того, мы наблюдали более слабые полосы флуоресценции иона тулия, соответствующие переходам из состояния  ${}^3\text{H}_4$ , а именно  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 1,4$  мкм) и  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 2,3$  мкм) [191]. Спектры люминесценции для перехода  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$   $\text{Tm}^{3+}$  представлены более подробно на рис. 3.57.

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  $\text{PbCl}_2$ . Схемы излучательных переходов РЗ ионов представлены на рисунке 3.58

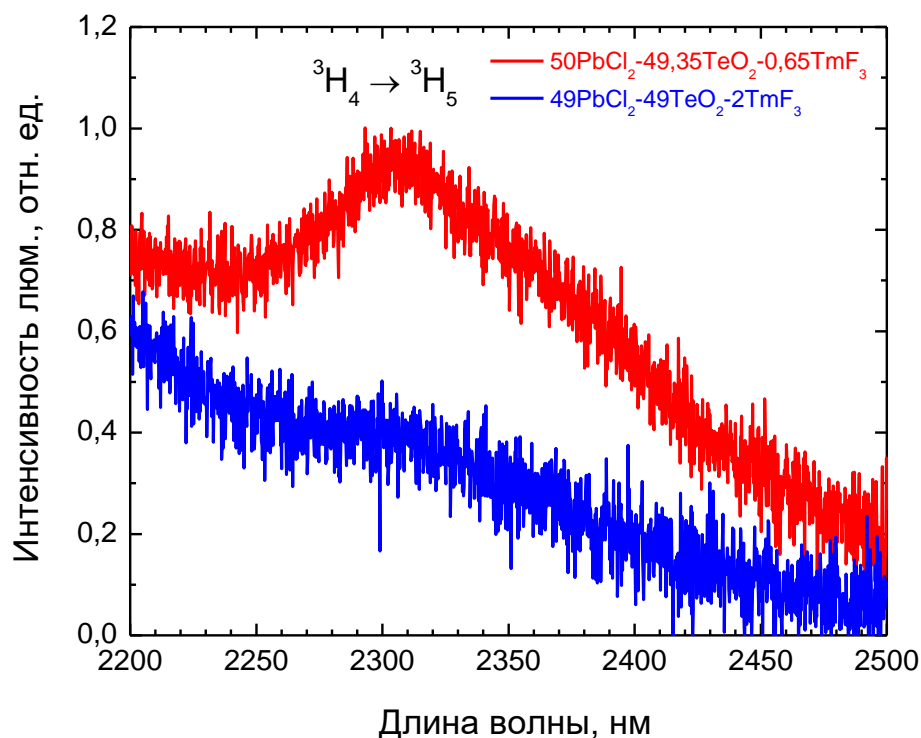


Рис. 3.57. Спектры люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  на переходе  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  в стёклах  $50\text{PbCl}_2\text{-}50\text{TeO}_2$

Интенсивность люминесценции  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  иона  $\text{Tm}^{3+}$  быстро уменьшается с уровнем легирования  $\text{Tm}$  из-за эффекта кросс-релаксации между со-

седними ионами активатора,  $Tm_1(^3H_4) + Tm_2(^3H_6) \rightarrow Tm_1(^3F_4) + Tm_2(^3F_4)$ . Скорость кросс-релаксации зависит квадратично от плотности ионов  $Tm^{3+}$  [191, 292].

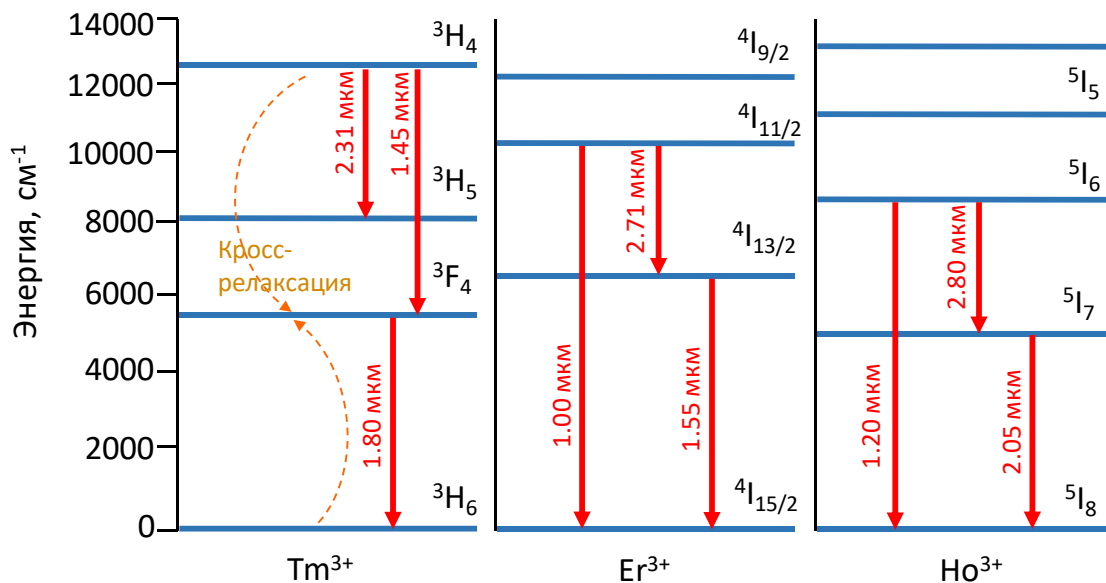


Рис. 3.58. Фрагмент энергетической диаграммы ионов  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  с наблюдаемыми излучательными электронными переходами в оксохлоридных свинцовых стёклах

На рисунках 3.59 и 3.60 представлены кинетики затухания люминесценции ионов  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  для стёкол систем  $30PbCl_2-35PbO-35GeO_2-REF_3$  и  $50PbCl_2-50TeO_2-REF_3$  соответственно.

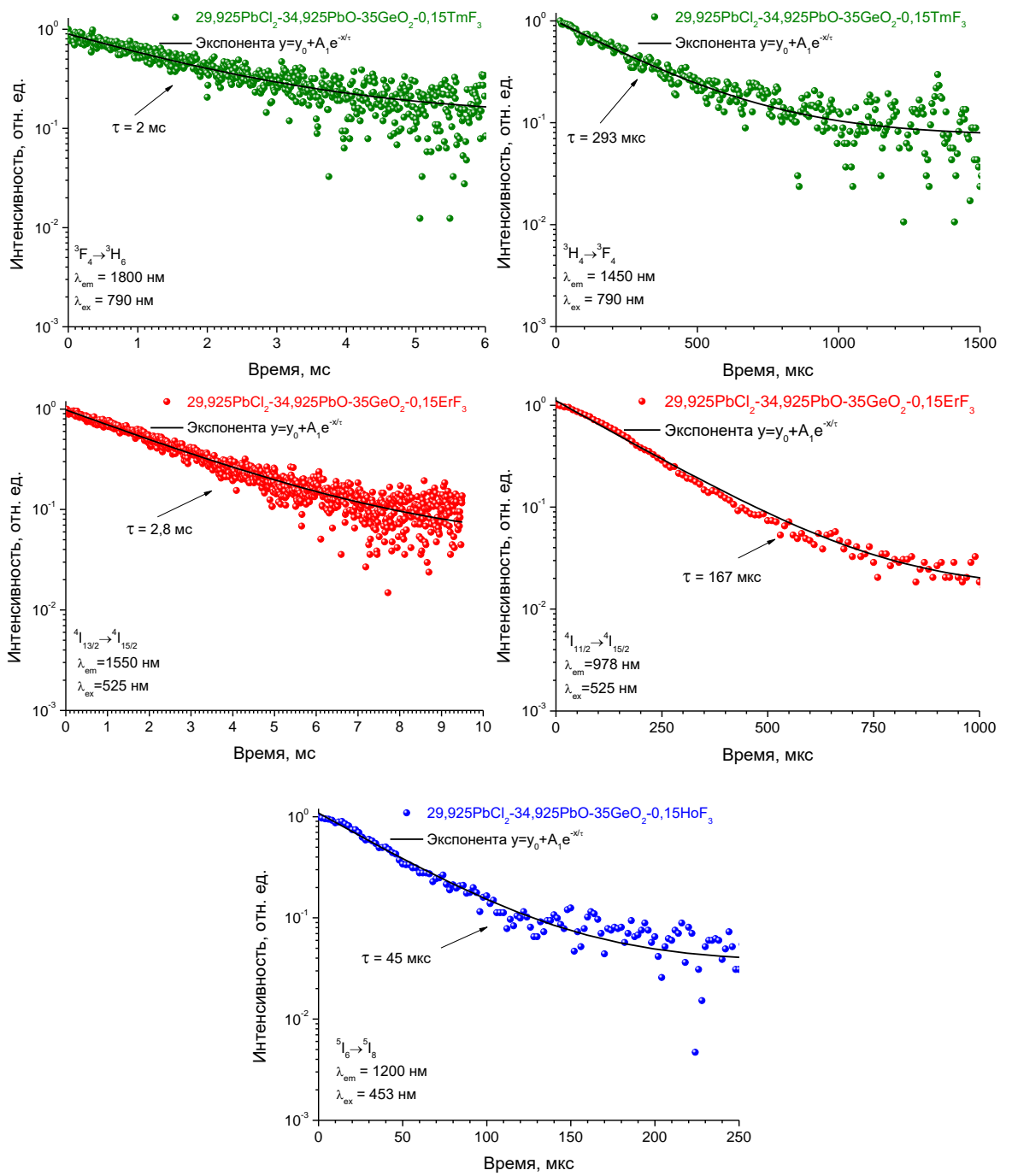


Рис. 3.59. Кинетики затухания люминесценции  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  в стеклах системы  $30\text{PbCl}_2\text{-}35\text{PbO}\text{-}35\text{GeO}_2\text{-}\text{REF}_3$

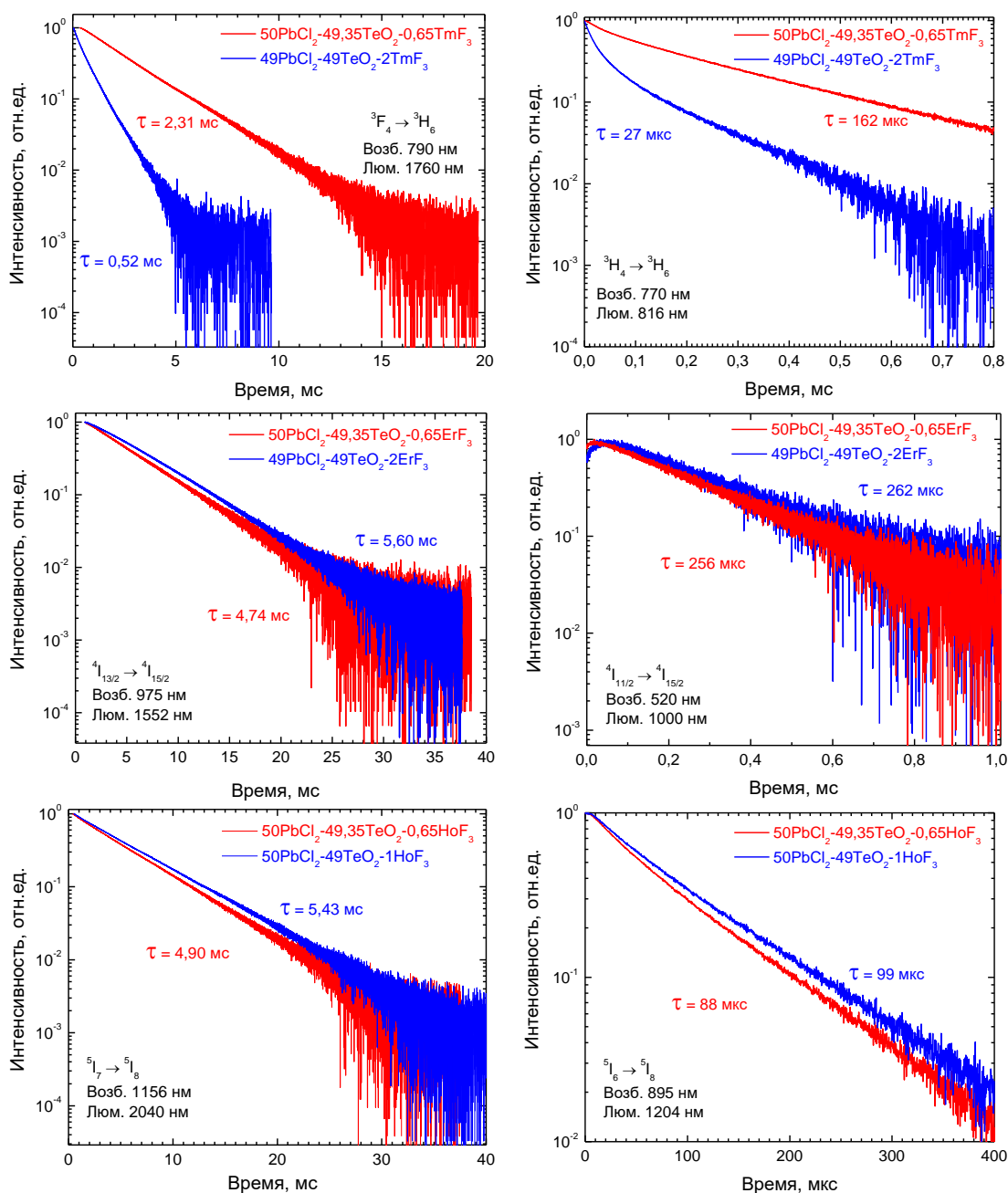


Рис. 3.60. Кинетики затухания люминесценции  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  в стёклах системы  $50PbCl_2-50TeO_2-REF_3$

Времена жизни возбуждённых состояний ионов  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  в стёклах систем  $30PbCl_2-35PbO-35GeO_2-REF_3$  и  $50PbCl_2-50TeO_2-REF_3$  в сопоставлении со стёклами других систем на основе  $TeO_2$  и  $GeO_2$  даны в таблице 3.20.

Таблица 3.20. Времена жизни возбуждённых состояний ионов  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  в различных стёклах на основе  $TeO_2$  и  $GeO_2$

<b>Стёкла легированные <math>Tm^{3+}</math></b>				
Номинальный состав / источник	Tm, мол. %	$\tau_{lum}(^3F_4)$ , мс	$\tau_{lum}(^3H_4)$ , мкс	$\alpha_{OH(3-\mu m)}$ , см <sup>-1</sup>
50PbCl <sub>2</sub> -50TeO <sub>2</sub> -TmF <sub>3</sub> [эта работа]	0,65	2,31	162	2,10
	2,00	0,52	27	4,26
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-35GeO <sub>2</sub> -TmF <sub>3</sub> [эта работа]	0,15	2,00	293	5,60
<i>Оксидные стёкла</i>				
74TeO <sub>2</sub> -12ZnO-4La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [191]	0,07-1,2	-	307-23	0,02
67TeO <sub>2</sub> -18ZnO-7La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7WO <sub>3</sub> -Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [290]	1	1,98	250	-
55GeO <sub>2</sub> -20PbO-10BaO-10ZnO-5K <sub>2</sub> O-Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [291]	1	0,90	83	-
<i>Оксогалогенидные стёкла</i>				
90TeO <sub>2</sub> -10PbF <sub>2</sub> -Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [292]	1	0,46	117	-
50GeO <sub>2</sub> -(45-x)PbO-5PbF <sub>2</sub> -xTmF <sub>3</sub> [293]	0,2-2,0	1,20	481-78	-
<b>Стёкла легированные <math>Er^{3+}</math></b>				
Номинальный состав / источник	Er, мол. %	$\tau(^4I_{13/2})$ , мс	$\tau(^4I_{11/2})$ , мкс	$\alpha_{OH(3-\mu m)}$ , см <sup>-1</sup>
50PbCl <sub>2</sub> -50TeO <sub>2</sub> -ErF <sub>3</sub> [эта работа]	0,65	4,74	256	1,50
	2,00	5,60	262	1,38
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-35GeO <sub>2</sub> -ErF <sub>3</sub> [эта работа]	0,15	2,80	167	5,60
<i>Оксидные стёкла</i>				
74TeO <sub>2</sub> -12ZnO-4La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [191, 294]	0,07-1,2	4,1-2,65	250	0,02
<i>Оксогалогенидные стёкла</i>				
50GeO <sub>2</sub> -(45-x)PbO-5PbF <sub>2</sub> -xErF <sub>3</sub> [293]	0,2-2,0	6,1-3,9	220	-
80(GeO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub> )-10KF-5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ErF <sub>3</sub> [295]	0,5-1,5	5,14	202	0,5-1,00
<b>Стёкла легированные <math>Ho^{3+}</math></b>				
Номинальный состав / источник	Ho, мол. %	$\tau(^5I_7)$ , мс	$\tau(^5I_6)$ , мкс	$\alpha_{OH(3-\mu m)}$ , см <sup>-1</sup>
50PbCl <sub>2</sub> -50TeO <sub>2</sub> -HoF <sub>3</sub> [эта работа]	0,65	4,90	88	2,79
	1,00	5,43	99	1,65
30PbCl <sub>2</sub> -35PbO-35GeO <sub>2</sub> -HoF <sub>3</sub> [эта работа]	0,15	-	45	5,60
<i>Оксидные стёкла</i>				
74TeO <sub>2</sub> -12ZnO-4La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [191, 290]	0,07	1,44	135	0,02
60TeO <sub>2</sub> -30WO <sub>3</sub> -10La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [296]	2,00	1,40	-	0,02
<i>Оксогалогенидные стёкла</i>				
50GeO <sub>2</sub> -(45-x)PbO-5PbF <sub>2</sub> -xHoF <sub>3</sub> [293]	0,2-2,0	3,40	90	-
75(GeO <sub>2</sub> +TeO <sub>2</sub> )-24,5(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +YF <sub>3</sub> )-HoF <sub>3</sub> [297]	0,50	4,50	-	0,24
(75-x)TeO <sub>2</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -12YF <sub>3</sub> -xGeO <sub>2</sub> -HoF <sub>3</sub> [298]	0,50	-	112	0,50

В случае легирования ионами  $Tm^{3+}$  времена жизни люминесценции  $\tau_{lum}$  для уровней  $^3F_4$  и  $^3H_4$  в стёклах с концентрацией  $TmF_3$  0,15-0,65 мол.%

относительно велико. Для уровня  ${}^3F_4$  значение  $\tau_{lum}$  превышает значения, полученные ранее для оксидных стёкол на основе  $TeO_2$  и  $GeO_2$  [293-295]. Однако при концентрациях легирования больше чем 0,15 мол. % кривая затухания люминесценции для уровня  ${}^3H_4$  сильно отклоняется от моноэкспоненциального закона из-за процесса кросс-релаксации. Концентрация легирующей примеси 2 мол.%  $TmF_3$  считается слишком высокой даже для уровня  ${}^3F_4$ , для которого наблюдается значительное тушение люминесценции, что видно из рис. 3.60.

При легировании  $Er^{3+}$  кривые затухания люминесценции с энергетических уровней  ${}^4I_{13/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$  близки к моноэкспоненциальным (рис. 3.59 и 3.60). При исследуемых в данной работе концентрациях легирования ионами  $Er^{3+}$  0,15-2,00 мол. % ион-ионные взаимодействия, такие как ап-конверсия, пренебрежимо малы. Теллуритное стекло с добавкой 2 мол. %  $ErF_3$  демонстрирует несколько более длительное время жизни, особенно для уровня  ${}^4I_{13/2}$ , что вероятно связано с меньшим содержанием гидроксильных групп. По сравнению с ранее изученными оксидными и оксофторидными стёклами на основе  $TeO_2$  и  $GeO_2$ , синтезированные образцы демонстрируют более длительное время жизни люминесценции [293, 294]. Для уровня  ${}^4I_{11/2}$  времена жизни синтезированных оксохлоридных стёкол незначительно превышают времена жизни хорошо дегидратированных образцов оксидных и оксофторидных стёкол [191, 295].

В легированных ионами  $Ho^{3+}$  стёклах кривые затухания люминесценции также близки к моноэкспоненциальным при концентрациях 0,15 - 1,00 мол. %  $HoF_3$ . Как и в случае со стёклами, легированных  $Er^{3+}$ , из-за пониженного содержания гидроксильных групп времена жизни возбуждённых состояний  ${}^5I_7$  и  ${}^5I_6$  в стекле с 1 мол. %  $Ho^{3+}$  немного увеличивается при введении  $HoF_3$ . Для уровня  ${}^5I_7$  наблюдаемое время жизни люминесценции больше, чем у оксидных и оксофторидных стёкол на основе  $GeO_2$  и  $TeO_2$  [297, 298]. Время жизни  ${}^5I_6$ -уровня  $Ho^{3+}$  тоже относительно велико, даже несмотря на значительное поглощение ОН-групп, особенно для стекла состава  $30PbCl_2$ -

$35\text{PbO}-35\text{GeO}_2-\text{HoF}_3$ .

Учитывая во внимание, что время жизни возбужденных состояний ионов редкоземельных элементов, ответственных за излучение в инфракрасном диапазоне спектра, сильно зависит от наличия ОН-групп, люминесцентные характеристики предлагаемых оксохлоридных стёкол можно дополнительно улучшить путем осушения стеклообразующего расплава [191]. Наиболее эффективный метод дегидратации стеклообразующего расплава включает в себя сочетание контроля атмосферы синтеза и введения дегидратирующего агента (например, галогенидов аммония) в шихту [170, 299].

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

В результате проведенного 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. Резюмируя полученные результаты, можно выделить следующие основные 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, 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 объем, 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  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbCl}_2-(50-x)\text{PbO}-(50-x)\text{GeO}_2$ ,  $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$  легированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . Согласно расчётам по теории Джадда-Офельта, происходит уменьшение параметров  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$  с увеличением концентрации  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол. Это указывает на изменение локального окружения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  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  ${}^4\text{F}_{3/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$ . По совокупности физико-химических свойств для легирования редкоземельными ионами  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  (0,15 - 2 мол. %) были выбраны оптимальные составы стёкол –  $30\text{PbCl}_2-35\text{PbO}-35\text{GeO}_2$  и  $50\text{PbCl}_2-50\text{TeO}_2$ . Впервые для стёкол, содержащих  $\text{PbCl}_2$ , получена интенсивная инфракрасная люминесценция, в том числе в диапазоне 2-3 мкм. По сравнению с оксидными и оксофторидными стёклами на основе  $\text{TeO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , 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.

## 5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. X. Lyu Recent Progress on Infrared Detectors: Materials and Applications // HSET. 2022. – Vol. 27. – P. 191–200.
2. D. Cozzolino Use of Infrared Spectroscopy for In-Field Measurement and Phenotyping of Plant Properties: Instrumentation, Data Analysis, and Examples // Applied Spectroscopy Reviews. – 2014. – Vol. 49. – № 7. – P. 564–584.
3. ISO 20473:2007(en) Optics and photonics — Spectral bands / Geneva: The International Organization for Standardization - 2007 - P.1-3
4. X. Zhao, H. Yao, Y. Qiu [et al.] Assessing the Potential and Limitations of PbS and HgTe Colloidal Quantum Dot Infrared Detectors for Free Space Optical Communication // Advanced Materials Technologies. – 2024. – Vol. 9. – № 23. – P. 2400302.
5. X. Gao, K. Yang, Y. Zhu [et al.] High Frequency Mid-Infrared Quantum Cascade Laser Integrated With Grounded Coplanar Waveguide Transmission Line // IEEE Electron Device Letters. – 2024. – Vol. 45. – № 4. – P. 649-652.
6. B. Arjmand, M. Khodadost, S. Jahani Sherafat [et al.] Low-Level Laser Therapy: Potential and Complications // Journal of Lasers in Medical Sciences. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. e42-e42.
7. A. Raizada, N. Srivastava Scientific Advancement: book / ed. A. Srivastava. – Weser Books - 2022. –P. 209.
8. A. Aoki, K. Mizutani, Y. Taniguchi [et al.] Current status of Er:YAG laser in periodontal surgery // Japanese Dental Science Review. – 2024. – Vol. 60. – P. 1-14.
9. C. S. Goldenstein, R. M. Spearrin, Jay. B. Jeffries, R. K. Hanson Infrared laser-absorption sensing for combustion gases // Progress in Energy and Combustion Science. – 2017. – Vol. 60. – P. 132-176.
10. Z. Du, S. Zhang, J. Li [et al.] Mid-Infrared Tunable Laser-Based Broadband Fingerprint Absorption Spectroscopy for Trace Gas Sensing: A Review // Applied Sciences. – 2019. – Vol. 9. – № 2. – P. 338.
11. B. Gholipour, S. R. Elliott, M. J. Müller [et al.] Roadmap on chalcogenide photonics // Journal of Physics: Photonics. – 2023. – Vol. 5. – № 1. – P. 012501.
12. J. M. Chalmers, P. R. Griffiths Handbook of Vibrational Spectroscopy /. ed. J. M. Chalmers and P. R. Griffiths –Wiley - 2002. - P.4000
13. D. Salimgareev, A. Lvov, A. Yuzhakova [et al.] Optical materials for IR fiber optics based on solid solutions of  $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$  –  $\text{TlCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26}$ ,  $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$  –  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  systems // Optical Materials. – 2023. – Vol. 143. – P. 114304.

14. A. G. Milekhin, N. A. Yeryukov, L. L. Sveshnikova [et al.] Resonant Raman scattering of ZnS, ZnO, and ZnS/ZnO core/shell quantum dots // *Applied Physics A.* – 2012. – Vol. 107. – № 2. – P. 275-278.
15. Y. Gan, L. Wang, R. Wang Creation of ZnS nanoparticles by laser ablation in water // *Applied Physics A.* – 2016. – Vol. 122. – № 2. – P. 104.
16. J. Xu, A. Lu, C. Wang [et al.] ZnSe-Based Longitudinal Twinning Nanowires // *Advanced Engineering Materials.* – 2014. – Vol. 16. – № 4. – P. 459-465.
17. S. Jabri, G. Amiri, V. Sallet [et al.] Study of the optical properties and structure of ZnSe/ZnO thin films grown by MOCVD with varying thicknesses // *Physica B: Condensed Matter.* – 2016. – Vol. 489. – P. 93-98.
18. A. M. Kelley, Q. Dai, Z. Jiang [et al.] Resonance Raman spectra of wurtzite and zincblende CdSe nanocrystals // *Chemical Physics.* – 2013. – Vol. 422. – P. 272-276.
19. S. Das, A. Dutta, S. Banerjee, T. P. Sinha Phonon modes and activation energy of Fe-doped CdSe nanoparticles // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2014. – Vol. 18. – P. 152-159.
20. F. De Moure-Flores, J. G. Quiñones-Galván, A. Guillén-Cervantes [et al.] CdTe thin films grown by pulsed laser deposition using powder as target: Effect of substrate temperature // *Journal of Crystal Growth.* – 2014. – Vol. 386. — P. 27-31.
21. M. Sotelo-Lerma, R. A. Zingaro, S. J. Castillo Preparation of CdTe coatings using the chemical deposition method // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2001. – Vol. 623. – № 1-2. – P. 81-86.
22. J. Carcreff, V. Nazabal, J. Troles [et al.] Photo-Writable Sulfide Glasses Used to Fabricate Core-Clad Fiber Doped with Pr<sup>3+</sup> for Mid-IR Luminescence // *Photonics.* – 2022. – Vol. 9. – № 8. – P. 549.
23. P. Masselin, D. Coq, L. Calvez [et al.] CsCl effect on the optical properties of the 80GeS<sub>2</sub>–20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> base glass // *Applied Physics A.* – 2012. – Vol. 106. – № 3. – P. 697-702.
24. R. Andreichin, M. Nikiforova, E. Skordeva [et al.] Structure and physical properties of the glassy As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Gex system // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 1976. – Vol. 20. – № 1. – P. 101-122.
25. R. Lin, F. Chen, X. Zhang [et al.] Mid-infrared optical properties of chalcogenide glasses within tin-antimony-selenium ternary system // *Optics Express.* – 2017. – Vol. 25. – № 21. – P. 25674.
26. C. Zha, R. Wang, A. Smith [et al.] Optical properties and structural correlations of GeAsSe chalcogenide glasses // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2007. – Vol. 18. – № S1. – P. 389-392.
27. M. Dronova, A. Semencha Water absorption and moisture resistance of As-S-

- Se-I glasses // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 30. – P. 456-461.
28. J. Guin, T. Rouxel, J. Sanglebœuf [et al.] Hardness, Toughness, and Scratchability of Germanium–Selenium Chalcogenide Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 85. – № 6. – P. 1545-1552
  29. S. W. D. Silva, J. C. Galzerani, D. I. Lubyshev, P. Basmaji Surface phonon observed in GaAs wire crystals grown on porous Si // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1998. – Vol. 10. – № 43. – P. 9687-9690.
  30. H. Kim, K.-H. Shim, T. S. Jeong [et al.] Raman Spectroscopy and Photocurrent of GaAsN/GaAs Multiple Quantum Wells // *Electronic Materials Letters*. – 2022. – Vol. 18. – № 2. – P. 153-158.
  31. M. Wasiak, J. Walczak, M. Motyka [et al] Below-band-gap absorption in undoped GaAs at elevated temperatures // *Optical Materials*. – 2017. – Vol. 64. – P. 137-141.
  32. M. J. Seong, O. I. Mičić, A. J. Nozik [et al.] Size-dependent Raman study of InP quantum dots // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 82. – № 2. – P. 185-187.
  33. M. Öztaş, M. Bedir, R. Kayalı, F. Aksoy Effect of deposition conditions on the InP thin films prepared by spray pyrolysis method // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2006. – Vol. 17. – № 10. – P. 841-845.
  34. Köhl, F. Infrared reflectivity of InP // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1971. – Vol. 32. – № 11. – P. 2481-2486.
  35. D. Arivuoli, R. Fornari, J. Kumar Microhardness studies of doped and undoped InP crystals // *Journal of Materials Science Letters*. – 1991. – Vol. 10. – № 10. – P. 559-561.
  36. V. Ananthanarayanan Polarisation studies on the Raman spectra of cubic crystals: Part II: Calcium fluoride and potassium aluminium sulphate // *Zeitschrift für Physik*. – 1962. – Vol. 167. – № 1. – P. 39-45.
  37. M. Sh. Akchurin, T. T. Basiev, A. A. Demidenko [et al.] CaF<sub>2</sub>:Yb laser ceramics // *Optical Materials*. – 2013. – Vol. 35. – № 3. – P. 444-450.
  38. K. Kishan Rao, D. B. Sirdeshmukh Microhardness and interatomic binding in some cubic crystals // *Bulletin of Materials Science*. – 1983. – Vol. 5. – № 5. – P. 449-452.
  39. R. Kumar, D. Joseph Spectroscopic studies of Eu-Doped BaF<sub>2</sub> single-crystal // *Journal of Optics*. – 2024.
  40. E. E. Brown, Z. D. Fleischman, J. McKay, M. Dubinskii Spectroscopic characterization of low-phonon Er-doped BaF<sub>2</sub> single crystal for mid-IR lasers // *Optical Materials Express*. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 575.
  41. S. Normani, L. Basyrova, P. Loiko [et al.] Mid-infrared laser operation of Er<sup>3+</sup>-doped BaF<sub>2</sub> and (Sr,Ba)F<sub>2</sub> crystals // *Optics Letters*. – 2023. – Vol. 48. – № 2.

- P. 431.
42. M. Qiao, T. Wang, Y. Liu [et al.] Lattice Damage, Optical and Electrical Properties Induced by H and C Ions Implantation in Nd:YLF Crystals // Crystals. – 2024. – Vol. 14. – № 2. – P. 146.
  43. M. Qiao, T. J. Wang, J. Zhang [et al.] Raman spectroscopic visualization in Nd:YLF crystal induced by Ga ion irradiation // Optics & Laser Technology. – 2020. – Vol. 122. – P. 105856.
  44. N. Krishnamurthy, B. H. Torrie Raman Spectrum of  $\text{TlCl}_{0.6}\text{-Br}_{0.4}$  near Resonance // Canadian Journal of Physics. – 1973. – Vol. 51. – № 15. – P. 1657-1663.
  45. A. N. Romanov, E. V. Haula, M. S. Kouznetsov [et al.] Preparation of optical media with NIR luminescent  $\text{Bi}^+$  impurity centers by ion exchange // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – Vol. 102. – № 5. – P. 2745-2751.
  46. L. Nagli, O. Gayer, A. Katzir Middle-infrared luminescence of praseodymium ions in silver halide crystals and // Optics Letters. – 2005. – Vol. 30. – № 14. – P. 1831.
  47. G. L. Bottger, C. V. Damsgard Second order Raman spectra of AgCl and AgBr crystals // Solid State Communications. – 1971. – Vol. 9. – № 15. – P. 1277-1280.
  48. F. Moser, F. Urbach Optical Absorption of Pure Silver Halides // Physical Review. – 1956. – Vol. 102. – № 6. – P. 1519-1523.
  49. D. Salimgareev, L. Zhukova, A. Yuzhakova [et al.]. Synthesis of the AgBr – AgI system optical crystals // Optical Materials. – 2021. – Vol. 114. – P. 110903.
  50. J. P. Hurrell, S. P. S. Porto, T. C. Damen, S. Mascarenhas Raman scattering from mixed KBr, KCl crystals // Physics Letters A. – 1968. – Vol. 26. – № 5. – P. 194-195.
  51. G. Okada, Y. Fujimoto, H. Tanaka [et al.] Dynamics of radiophotoluminescence and thermally-stimulated luminescence in KBr:Sm // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28. – № 21. – P. 15980-15986.
  52. P. Zhang, M. Xu, L. Zhang [et al.] Intense 2,89  $\mu\text{m}$  emission from  $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{PbF}_2$  crystal by 970 nm laser diode pumping // Optics Express. – 2015. – Vol. 23. – № 21. – P. 27786.
  53. C. Gumiński Solubility and the periodic table of elements // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87. – № 5. – P. 477-485.
  54. E. Brown, U. Hömmerich, A. G. Bluiett [et al.] Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 101. – № 11. – P. 113103.

55. A. A. Kaminskii, H. J. Eichler, J. Findeisen, Ch. Barta Room-Temperature High-Order Stimulated Raman Scattering and Stimulated Emission in Ultra-Low-Phonon Energy Orthorhombic  $\text{PbCl}_2:\text{Nd}^{3+}$  Crystal // *physica status solidi* (b). – 1998. – Vol. 206. – № 1. – P. R3-R4.
56. P. Sagayaraj, S. Sivanesan, K. Baskar, R. Gobinathan Growth and microhardness studies of melt-grown lead (II) chloride single crystals // *Crystal Research and Technology*. – 1990. – Vol. 25. – № 11. – P. 1353-1357.
57. P. Sagayaraj, S. Sivanesan, R. Gobinathan Microhardness Studies of Pure and Doped Crystals of Lead(II)Chloride and Lead(II)Bromide // *Crystal Research and Technology*. – 1995. – Vol. 30. – № 3. – P. 425-431.
58. R. G. Holdich, G. J. Lawson The solubility of aqueous lead chloride solutions // *Hydrometallurgy*. – 1987. – Vol. 19. – № 2. – P. 199-208.
59. K. G. Tan, K. Bartels, P. L. Bedard Lead chloride solubility and density data in binary aqueous solutions // *Hydrometallurgy*. – 1987. – Vol. 17. – № 3. – P. 335-356.
60. A. Oladeji, A. Phillips, S. Lamrini [et al.] Design of erbium doped double clad ZBLAN Fibre laser // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – Vol. 619. – P. 012044.
61. M. Mohammad, W. Sherman Raman and resonance-Raman spectra of  $\text{CsI}/\Gamma_3^-$  // *Journal of Molecular Structure*. – 1984. – Vol. 115. – P. 27-30.
62. A. M. Kudin, A. I. Mitichkin, T. A. Charkina [et al.] CsI crystals for the mid-IR region // *Journal of Optical Technology*. – 2007. – Vol. 74. – № 9. – P. 633.
63. D. Sofich, A. Myasnikova, A. Bogdanov [et al.] Crystal Growth and Spectroscopy of  $\text{Yb}^{2+}$ -Doped CsI Single Crystal // *Crystals*. – 2024. – Vol. 14. – № 6. – P. 500.
64. M. Buchanan, W. Bauhofer, T. P. Martin Impurity-induced Raman scattering in CsBr and CsI // *Physical Review B*. – 1974. – Vol. 10. – № 10. – P. 4358-4363.
65. R. Boscaino, E. Vella, G. Navarra. Absorption edge in silica glass // *Proceedings of 2005 IEEE/LEOS Workshop on Fibres and Optical Passive Components, 2005*. – Mondello, Italy: IEEE, 2005. – P. 318-322.
66. E. Stavrou, C. Tsiantos, R. D. Tsopouridou [et al.] Raman scattering boson peak and differential scanning calorimetry studies of the glass transition in tellurium–zinc oxide glasses // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 22. – № 19. – P. 195103.
67. V. V. Dorofeev, V. V. Koltashev, S. E. Motorin [et al.] Thermal, Optical, and IR-Emission Properties of Extremely Low Hydroxyl  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-xEr}_2\text{O}_3$  Glasses for Mid-Infrared Photonics // *Photonics*. – 2021. – Vol. 8. – № 8. – P. 320.

68. A. Maldonado, M. Evrard, E. Serrano [et al.] TeO<sub>2</sub>-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tellurite glass system investigation for mid-infrared robust optical fibers manufacturing // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 867. – P. 159042.
69. N. A. M. Alsaif, Z. Y. Khattari, H. M. H. Zakaly [et al.] Mechanic-elastic properties and radiation attenuation efficiency of TeO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O composite glass systems for nuclear and medical application // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9. – № 8. – P. e18912.
70. Miyaji F., Tadanaga K., Sakka S. Properties and Structure of Binary PbO-GaO<sub>1.5</sub> Glasses as the Base of Nonlinear Optical Multicomponent Glasses // *Bulletin of the Institute for Chemical Research*– 1991. – V. 69. – №. 5-6. – P. 495-510.
71. Shelby, J. E. Lead Gallate Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1988. – Vol. 71. – № 5 – P. 254-256.
72. C. Strutynski, F. Calzavara, T. Guerineau [et al.] Heavy-oxide glasses with superior mechanical assets for nonlinear fiber applications in the mid-infrared // *Optical Materials Express*. – 2021. – Vol. 11. – № 5. – P. 1420.
73. S. Vural, Ö. Sari Synthesis and characterization of SDS assistant  $\alpha$ -alumina structures and investigation of the effect of the calcination time on the morphology // *Colloid and Polymer Science*. – 2019. – Vol. 297. – № 1. – P. 107-114.
74. C. Bohley, J.-M. Wagner, C. Pfau [et al.] Raman spectra of barium halides in orthorhombic and hexagonal symmetry: An ab initio study // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – Raman spectra of barium halides in orthorhombic and hexagonal symmetry. – № 2. – P. 024107.
75. I. Buchinskaya, P. P. Fedorov Lead difluoride and related systems // *Russian Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 73. – № 4. – P. 371-400.
76. Г.Б Бокий. Кристаллохимия: учебник / – Г.Б Бокий - М.: Наука, 1971. - 400 с.
77. А.Андерсон Применение спектров комбинационного рассеяния: книга / - ред. А.Андерсон -Издательство «Мир» - 1977 - 590 с.
78. N. B. Singh, M. Gottlieb, T. Henningsen [et al.] Growth and characterization of lead bromide crystals // *Journal of Crystal Growth*. – 1992. – Vol. 123. – № 1-2. – P. 221-226.
79. C. Carabatos-Nédelec, F. Bréhat, B. Wyncke Lattice vibrations in lead bromide and chloride // *Infrared Physics*. – 1991. – Vol. 31. – № 6. – P. 611-619.
80. Q. Ren, L. Q. Liu, Z. G. Wang [et al.] Refractive index and absorption of lead bromide crystals // *Materials Research Bulletin*. – 2000. – Vol. 35. – № 3. – P. 471-476.
81. X. Zhao, Y. R. Jin, X. H. Zhu Polycrystal Synthesis and Single Crystal

- Growth of  $\text{PbI}_2$  // Applied Mechanics and Materials. – 2010. – Vols 26-28. – P. 720-723.
82. W. M. Sears, M. L. Klein, J. A. Morrison Polytypism and the vibrational properties of  $\text{PbI}_2$  // Physical Review B. – 1979. – Vol. 19. – № 4. – P. 2305-2313.
  83. Y. He, S. Zhu, B. Zhao [et al.] Improved growth of  $\text{PbI}_2$  single crystals // Journal of Crystal Growth. – 2007. – Vol. 300. – № 2. – P. 448-451.
  84. W. Veiga, C. M. Lepienski Nanomechanical properties of lead iodide ( $\text{PbI}_2$ ) layered crystals // Materials Science and Engineering: A. – 2002. – Vol. 335. – № 1-2. – P. 6-13.
  85. X. H. Zhu, Z. R. Wei, Y. R. Jin, A. P. Xiang Growth and characterization of a  $\text{PbI}_2$  single crystal used for gamma ray detectors // Crystal Research and Technology. – 2007. – Vol. 42. – № 5. – P. 456-459.
  86. O. B. Petrova, D. A. Velichkina, M. P. Zykova [et al.] Nd/La, Nd/Lu-co-doped transparent lead fluoroborate glass-ceramics// Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 531. – P. 119858.
  87. D. L. Alov, S. I. Rybchenko Luminescence of orthorhombic  $\text{PbF}_2$  // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1995. – Vol. 7. – № 7. – P. 1475-1482.
  88. S. S. Novosad, I. S. Novosad, I. M. Matviishin Luminescence and Photosensitivity of  $\text{PbI}_2$  Crystals // Inorganic Materials. – 2002. – Vol. 38. – № 10. – P. 1058-1062.
  89. K. Nitsch, M. Dušek, M. Nikl [et al.] Ternary alkali lead chlorides: Crystal growth, crystal structure, absorption and emission properties // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 1995. – Vol. 30. – № 1. – P. 1-22.
  90. X. Li, P. Zhang, H. Yin [et al.] Sensitization and deactivation effects of  $\text{Nd}^{3+}$  on the  $\text{Er}^{3+}$ : 2.7  $\mu\text{m}$  emission in  $\text{PbF}_2$  crystal // Optical Materials Express. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 1698.
  91. X. Li, P. Zhang, S. Zhu [et al.] Enhanced 2.75  $\mu\text{m}$  emissions of  $\text{Er}^{3+}$  via  $\text{Eu}^{3+}$  deactivation in  $\text{PbF}_2$  crystal // Journal of Luminescence. – 2019. – Vol. 210. – P. 164-168.
  92. Y. Chen, J. Tan, P. Zhang [et al.] Influence of  $\text{Nd}^{3+}$  concentration on mid-infrared emission in  $\text{PbF}_2$  crystal co-doped with  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions // Journal of Rare Earths. – 2024. – Vol. 42. – № 3. – P. 479-487.
  93. X. Cao, Z. Shi, J. Dong [et al.] Enhanced 1.5  $\mu\text{m}$  emission of  $\text{Tm}^{3+}$  via  $\text{Pr}^{3+}$  deactivation in  $\text{PbF}_2$  crystal // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 248. – P. 118959.
  94. G. Deng, Y. Zhang, M. Xu [et al.] Spectroscopic properties of  $\text{Pr}:\text{PbF}_2$  crystal with different doping concentration // Journal of Luminescence. – 2024. – Vol. 267. – Spectroscopic properties of Pr. – P. 120357.

95. S. Kurosawa, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa Optical and scintillation property of Ce, Ho and Eu-doped PbF<sub>2</sub> // Radiation Measurements. – 2013. – Vol. 55. – P. 120-123.
96. P. Zhang, J. Yin, B. Zhang [et al.] Intense 2.8 μm emission of Ho<sup>3+</sup> doped PbF<sub>2</sub> single crystal // Optics Letters. – 2014. – Vol. 39. – № 13. – P. 3942.
97. P. Zhang, B. Zhang, J. Hong [et al.] Enhanced emission of 2.86 μm from diode-pumped Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped PbF<sub>2</sub> crystal // Optics Express. – 2015. – Vol. 23. – № 4. – P. 3920.
98. J. G. Yin, Y. Hang, X. H. He [et al.] Transition intensities and excited state relaxation dynamics of Tm<sup>3+</sup> in Tm:PbF<sub>2</sub> crystal // Laser Physics. – 2012. – Vol. 22. – № 3. – P. 609-613.
99. P. Zhang, Y. Wan, J. Yin [et al.] Low-phonon PbF<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup> -doped crystal for 1.9 μ m lasing // Laser Physics Letters. – 2014. – Vol. 11. – № 11. – P. 115802.
100. I. K. Jones, U. Hömmerich, E. Brown, S. B. Trivedi Spectroscopic properties of Pr-doped PbCl<sub>2</sub> for eye-safe 1.6μm laser applications // Proc. SPIE Solid State Lasers XXIII: Technology and Devices, 2014. – P. 89591T.
101. T. T. Basiev, Yu. K. Danileiko, L. N. Dmitruk [et al.] The purification, crystal growth, and spectral-luminescent properties of PbCl<sub>2</sub>:RE // Optical Materials. – 2004. – Vol. 25. – № 3. – P. 295-299.
102. Jones I.K. Crystal growth and near infrared optical properties of Pr<sup>3+</sup> doped lead halide materials for resonantly pumped eye safe laser applications. // Ph.D. Thesis - 2015.
103. U. Hömmerich, E. E. Nyein, S. B. Trivedi [et al.] Purification, material synthesis, and infrared emission from Nd doped PbBr<sub>2</sub> and PbI<sub>2</sub> // MRS Proceedings. – 2005. – Vol. 891. – P. 0891-EE03-12.
104. U. Hömmerich, E. Brown, S. B. Trivedi, J. M. Zavada Synthesis and 1.5μm emission properties of Nd<sup>3+</sup> activated lead bromide and lead iodide crystals // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88. – № 25. – P. 251906.
105. Y. Chikama, Y. Nakajima, S. Kawabata [et al.] Absorption and luminescence in PbCl<sub>2</sub>: I- crystals // Journal of Luminescence. – 2007. – Vols. 122-123. – P. 412-414.
106. B. Willemsen Luminescence of PbCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> and PbCl<sub>2</sub>:Sm<sup>3</sup> // Physica Status Solidi (a) - 1972. – Vol. 11, N. 2 - P. K157-K160.
107. M. Sobczyk, J. Drożdżyński, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski Near infrared and visible luminescence of U<sup>3+</sup>-doped PbCl<sub>2</sub> single crystals // Journal of Luminescence. – 2008. – Vol. 128. – № 2. – P. 185-189.
108. W. C. De Gruijter Luminescence of lead chloride and lead bromide single crystals // Physics Letters A. – 1971. – Vol. 34. – № 5. – P. 251-252.
109. W. C. De Gruijter Luminescence of lead chloride and lead bromide single

- crystals: I. The excitation and emission spectra // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1973. – Vol. 6. – № 1. – P. 151-162.
110. V. B. Kapustyanyk, R. M. Pasternak, A. Z. Kalush [et al.] Exciton spectra of layered  $\text{PbI}_2$  and  $\text{PbI}_2\text{:Zr}$  crystals // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2007. – Vol. 74. – № 2. – P. 283-288.
111. O. Rybak, M. Chekaylo Structural, morphological and luminescence studies of Fe-doped  $\text{PbI}_2$  crystals // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. – 2021. – Vol. 22. – № 4. – P. 270-278.
112. O. V. Rybak Growth and properties of Cu- and Ag-Doped  $\text{PbI}_2$  crystals // *Inorganic Materials*. – 2014. – Vol. 50. – № 2. – P. 205-208.
113. O. V. Rybak Growth and Properties of Mn-Doped  $\text{PbI}_2$  Crystals // *Inorganic Materials*. – 2019. – Vol. 55. – № 6. – P. 612-616.
114. O. V. Rybak, Yu. O. Lun', I. M. Bordun, M. F. Omelyan Crystal Growth and Properties of  $\text{PbI}_2$  Doped with Fe and Ni // *Inorganic Materials*. – 2005. – Vol. 41. – № 10. – P. 1124-1127.
115. M. Matuchova, K. Zdansky, J. Zavadil [et al.] Study of the influence of the rare-earth elements on the properties of lead iodide // *Journal of Crystal Growth*. – 2009. – Vol. 311. – № 14. – P. 3557-3562.
116. S. Zhidkov, A. F. Akbulatov, A. I. Poteryaev [et al.] The Photochemical Stability of  $\text{PbI}_2$  and  $\text{PbBr}_2$ : Optical and XPS and DFT Studies // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13. – № 4. – P. 784.
117. B. G. Rao, H. G. K. Sundar, K. J. Rao Investigations of glasses in the system  $\text{PbO-PbF}_2$  // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1984. – Vol. 80. – № 12. – P. 3491.
118. K. J. Rao, B. G. Rao, S. R. Elliott Glass formation in the system  $\text{PbO-PbCl}_2$  // *Journal of Materials Science*. – 1985. – Vol. 20. – № 5. – P. 1678-1682.
119. B. G. Rao, N. Y. Vasanthacharya, K. J. Rao Magnetic susceptibility studies of lead oxyhalide glasses containing transition metal oxides // *Journal of Chemical Sciences*. – 1986. – Vol. 96. – № 5. – P. 383-388.
120. M. V. Kurushkin, A. V. Semencha, L. N. Blinov, M. D. Mikhailov Lead-containing oxyhalide glass // *Glass Physics and Chemistry*. – 2014. – Vol. 40. – № 4. – P. 421-427.
121. S.-H. Kim, J. M. Lee, I.-K. Kim [et al.] Pb L3-edge EXAFS study on the oxyhalide  $\text{PbO-PbI}_2$  glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – Vol. 259. – № 1-3. – P. 198-204.
122. H. Aono, E. Sugimoto Ionic Conductivity of  $\text{PbI}_2\text{-PbO}$  Glass // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1996. – Vol. 104. – № 1207. – P. 235-238.
123. D. Vijayatha, R. Viswanatha, C. S. Somashekaraiah, C. N. Reddy Investigations on oxyhalide glasses synthesized by microwave assisted process // *AIP*

- Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2016. – V. 1731. – №. 1. – P.1-3.
124. L. Montagne, S. Donze, G. Palavit [et al.]  $^{207}\text{Pb}$  and  $^{113}\text{Cd}$  NMR and XPS characterization of  $\text{PbO-PbCl}_2\text{-CdCl}_2$  glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vols. 293-295. – P. 74-80.
  125. D. Zhu, W. Zhou, H. Zhao Glass formation in the  $\text{PbBr}_2\text{-PbCl}_2\text{-PbF}_2\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$  system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 270. – № 1-3. – P. 278-282.
  126. K. Zhang, J. Liu, X. Zhao, H. Li Heavy halide glasses based on lead bromide and lead iodide // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1992. – Vol. 140. – P. 225-228.
  127. Zhengwu, J. Preparation of  $\text{PbI}_2\text{-PbBr}_2\text{-KCl}$  ternary heavy-metal halide glasses // *Journal of Materials Science Letters*. – 1997. – Vol. 16. – № 20. – P. 1656-1657.
  128. I. A. Sokolov, I. V. Murin, N. A. Mel'nikova, A. A. Pronkin A Study of Ionic Conductivity of Glasses in the  $\text{PbCl}_2\text{-PbO B}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbCl}_2\text{-2PbO B}_2\text{O}_3$  Systems // *Glass Physics and Chemistry*. – 2003. – Vol. 29. – № 3. – P. 291-299.
  129. J. Pisarska Novel oxychloroborate glasses containing neodymium ions: Synthesis, structure and luminescent properties // *Journal of Molecular Structure*. – 2008. – Vol. 887. – № 1-3. – P. 201-204.
  130. W. A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki [et al.] Erbium-doped oxide and oxyhalide lead borate glasses for near-infrared broadband optical amplifiers // *Chemical Physics Letters*. – 2009. – Vol. 472. – № 4-6. – P. 217-219.
  131. J. Pisarska Borate glasses with  $\text{PbO}$  and  $\text{PbCl}_2$  containing  $\text{Dy}^{3+}$  ions // *Optica Applicata*. – 2010. – № 2. – P. 367-374.
  132. K. Chandra Sekhar, A. Hameed, V. G. Sathe [et al.] Physical, optical and structural studies of copper-doped lead oxychloro borate glasses // *Bulletin of Materials Science*. – 2018. – Vol. 41. – № 3. – P. 79.
  133. K. C. Sekhar, A. Hameed, G. Ramadevudu [et al.] Physical and spectroscopic studies on manganese ions in lead halo borate glasses // *Modern Physics Letters B*. – 2017. – Vol. 31. – № 16. – P. 1750180.
  134. G. El-Damrawi Influence of  $\text{PbCl}_2$  on physical properties of lead chloroborate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1994. – Vol. 176. – № 1. – P. 91-97.
  135. S. Sebastian, M. A. Khadar Optical properties of  $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-(40-x)PbO-xMCl}_2$  and  $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-(50-x)PbO-xMCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Pb, Cd}$ ) glasses // *Bulletin of Materials Science*. – 2004. – Vol. 27. – № 2. – P. 207-212.
  136. S. Sebastian, M. A. Khadar Microhardness indentation size effect studies in  $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-(40-x)PbO-xMCl}_2$  and  $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-(50-x)PbO-xMCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Pb, Cd}$ ) glasses // *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol. 40. – № 7. – P. 1655-1659.

137. D. L. A. Menezes, E. S. Bannwart, J. E. De Souza, S. S. Rojas Thermoluminescence emission on lead oxychloroborate glasses under UV exposure // *Luminescence*. – 2019. – Vol. 34. – № 8. – P. 918-923.
138. H. A. Silim, G. El-Damrawi, Y. M. Moustafa, A. K. Hassan Electrical and elastic properties of binary lead chloroborate glasses // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – Vol. 6. – № 31. – P. 6189-6196.
139. M. Abdullah, W. Mohd, H.W. Husin, A. Kassim, N. Yahya The physical properties of lead borate (PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) glass // *KONAKA Konferensi Akademik*. – 2015. – P. 380-386.
140. G. El-Damrawi PbCl<sub>2</sub> conducting glasses with mixed glass formers // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1995. – Vol. 7. – № 8. – P. 1557-1563.
141. K. I. Chatzipanagis, N. S. Tagiara, E. I. Kamitsos [et al.] Structure of lead borate glasses by Raman, <sup>11</sup>B MAS, and <sup>207</sup>Pb NMR spectroscopies // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2022. – Vol. 589. – P. 121660.
142. Z. Pan, D. O. Henderson, S. H. Morgan A Raman investigation of lead haloborate glasses // *The Journal of Chemical Physics*. – 1994. – Vol. 101. – № 3. – P. 1767-1774.
143. Konijnendijk W.L., Verweij H.J. Structural aspects of vitreous PbO•2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied by raman scattering // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1976. – V. 59. – P. 459–461
144. Meera B.N., Sood A.K., Chandrabhas N., Ramankrishna J. Raman study of lead borate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1990. – V. 126. – P. 224–230
145. Adams D.M., Stevens D.C. Single-crystal vibrational spectra of tetragonal and orthorhombic lead monoxide // *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*. – 1977. – V. 11. – P. 1096–1103
146. A. Ruckman, G. Beckler, W. Guthrie [et al.] Lithium ion sites and their contribution to the ionic conductivity of RLi<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses with R ≤ 1.85 // *Solid State Ionics*. – 2021. – Vol. 359. – P. 115530.
147. Kamitsos E.I., Karakassides M.A. Structural studies of binary and pseudobinary sodium borate glasses of high sodium content // *Physics and Chemistry of Glasses*. – 1989. – V. 30. – P. 19–26.
148. Z. Y. Yao, D. Möncke, E. I. Kamitsos [et al.] Structure and mechanical properties of copper–lead and copper–zinc borate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 435. – P. 55-68.
149. Kamitsos E.I., Chryssikos G.D. Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies // *Journal of Molecular Structure*. – 1991. – V. 247. – P. 1–16.
150. Abdullah M., Mohd W., Husin H.W., Kassim A., Yahya N. The physical

- properties of lead borate ( $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ) glass // KONAKA Konferensi Akademik. – 2015. – P. 380-386.
151. Konijnendijk W.L. Structure of glasses in the system  $\text{CaO-Na}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO-Na}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  studied by Raman scattering // *Physics and Chemistry of Glasses*. – 1967. – V. 17. – № 6. – P. 205–208.
  152. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Physica Status Solidi (b)*. – 1966. – Vol. 15. – № 2. – P. 627-637.
  153. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // *Physical Review*. – 1953. – V. 92. – № 5. – P. 1324–1324.
  154. J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski [et al.] Glass preparation and temperature-induced crystallization in multicomponent  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbX}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$  ( $\text{X} = \text{F, Cl, Br}$ ) system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – Vol. 357. – № 3. – P. 1228-1231.
  155. W. A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki [et al.] Luminescence spectroscopy of rare earth-doped oxychloride lead borate glasses // *Journal of Luminescence*. – 2011. – Vol. 131. – № 4. – P. 649-652.
  156. P. C. Schultz, M. S. Mizzoni Anionic Conductivity in Halogen-Containing Lead Silicate Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1973. – Vol. 56. – № 2. – P. 65-68.
  157. Y. Wang, M. Kobayashi, A. Osaka [et al.] Anionic Conduction in Lead Halosilicate Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1988. – Vol. 71. – № 10. – P. 864-868.
  158. A. Osaka, Y. Wang, M. Kobayashi [et al.] Packing of atoms in lead halosilicate glasses of low silica content // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1988. – Vol. 105. – № 1-2. – P. 63-68.
  159. J. Coon, J. E. Shelby Properties and Structure of Lead Halosilicate Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 73. – № 2. – P. 379-382.
  160. I. A. Sokolov, I. V. Murin, H.-D. Wiemhöfer, A. A. Pronkin The nature of current carriers and electric conductivity in the  $\text{PbCl}_2\text{-2PbO} \cdot \text{SiO}_2$  glasses // *Glass Physics and Chemistry*. – 2000. – Vol. 26. – № 1. – P. 148-157.
  161. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka Ionic Conductivity of  $\text{PbX}_2\text{-PbO-SiO}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$ ) Glasses // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1998. – Vol. 106. – № 1235. – P. 645-649.
  162. B. M. Cohen, D. R. Uhlmann, R. R. Shaw Optical and electrical properties of lead silicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1973. – Vol. 12. – № 2. – P. 177-188.

163. M. Mizuno, M. Takahashi, T. Takaishi, T. Yoko Leaching of Lead and Connectivity of Plumbate Networks in Lead Silicate Glasses // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – Vol. 88. – № 10. – P. 2908-2912.
164. J. Coon, M. Horton, J. E. Shelby Stability and crystallization of lead halosilicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1988. – Vol. 102. – № 1-3. – P. 143-147.
165. V. K. Shrikhande, V. Sudarsan, G. P. Kothiyal, S. K. Kulshreshtha  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and microhardness studies of some lead silicate glasses with and without modifiers // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – Vol. 283. – № 1-3. – P. 18-26.
166. I. A. Vainshtein, A. F. Zatsepin, V. S. Kortov, Yu. V. Shchapova The Urbach rule for the  $\text{PbO-SiO}_2$  glasses // Physics of the Solid State. – 2000. – Vol. 42. – № 2. – P. 230-235.
167. S. U. El-Kameesy, S. Y. El-Zaiat, G. M. Youssef [et al.] Linear Optical Properties of  $x\text{PbO} - 20\text{SiO}_2 - 10\text{Na}_2\text{O} - (70 - x)\text{B}_2\text{O}_3$  Glass System // Silicon. – 2019. – Vol. 11. – № 3. – P. 1505-1515.
168. V. Goleus, Y. Hordieiev Infrared transmission and properties of glasses in the  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  system // Epitoanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials. – 2021. – Vol. 73. – № 1. – P. 13-16.
169. M. M. Ahmed, D. Holland Preparation and Properties of Oxychloride Glasses in the  $\text{PbO-GeO}_2\text{-PbCl}_2$ -System // Materials Science Forum. – 1985. – Vols. 5-6. – P. 175-188.
170. P. Wang, J. Bei, N. Ahmed [et al.] Development of low-loss lead-germanate glass for mid-infrared fiber optics: I. glass preparation optimization // Journal of the American Ceramic Society. – 2021. – Vol. 104. – № 2. – P. 860-876.
171. P. Wang, A. K. L. Ng, A. Dowler, H. Ebendorff-Heidepriem Development of low-loss lead-germanate glass for mid-infrared fiber optics: II. preform extrusion and fiber fabrication // Journal of the American Ceramic Society. – 2021. – Vol. 104. – № 2. – P. 833-850.
172. H. Sun, L. Wen, Z. Duan [et al.] Intense frequency upconversion fluorescence emission of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxychloride germanate glass // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 414. – № 1-2. – P. 142-145.
173. H. Sun, L. Hu, L. Wen [et al.] Effect of chloride ions' introduction on structural, thermal stability, and spectroscopic properties in  $\text{Yb}^{3+} \text{Er}^{3+}$ -codoped germanate-bismuth-lead glasses // Journal of the Optical Society of America B. – 2005. – Vol. 22. – № 12. – P. 2601.
174. M. Labeled, H. J. Jeon, J. H. Park [et al.] Rutile germanium dioxide: An emerging ultrawide bandgap semiconductor for power device applications – A review // Materials Today. – 2025. – Vol. 83. – P. 513-537.

175. Y. H. Wang, A. Osaka, Y. Miura [et al.] Glass Forming Range and Properties of New Oxyhalide Glasses in the System  $\text{TeO}_2\text{-PbO-PbCl}_2$  // *Materials Science Forum*. – 1988. – Vols 32-33. – P. 161-165.
176. L. Fortes, L. Santos, M. Clara Goncalves [et al.] Preparation and characterization of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2$ -based oxyhalide glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – Vol. 324. – № 1-2. – P. 150-158.
177. D. Lezal, J. Pedlikova, M. Poulain Sulfide and heavy metal oxide glasses for active fibers // *Lasers and Materials in Industry and Opto-Contact Workshop / ed. M. Saad*. – Quebec, Canada, 1998. – P. 43.
178. P. Kostka, D. Lezal, M. Poulain [et al.] Glass Formation in the  $\text{PbCl}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  System // *Diffusion and Defect Data Part B: Solid State Phenomena*. – V. 90-91 – P. 235-240.
179. J. Pedlíková, D. Ležal, P. Kostka, J. Zavadil Glasses based on  $\text{TeO}_2$  and  $\text{Pb}^{2+}$ : preparation and characterization // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – Vols. 326-327.– P. 42-46.
180. S. Xu, Z. Yang, G. Wang [et al.] Effects of chloride introduction on up-conversion luminescence in  $\text{Tm}^{3+}$ -doped tellurite glasses // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 60. – № 13. – P. 3025-3028.
181. J. Pedlíková, J. Zavadil, O. Prochazková, J. Kaluzny Preparation and Characterization of  $\text{TeO}_2$  Based Glasses // *Materials Science Forum*. – 2005. – Vols 480-481. – P. 315-322.
182. Y. Ding, S. Jiang, B.-C. Hwang [et al.] Spectral properties of erbium-doped lead halotellurite glasses for 1.5  $\mu\text{m}$  broadband amplification // *Optical Materials*. – 2000. – Vol. 15. – № 2. – P. 123-130.
183. M. Kubliha, V. Trnovcová, I. Furár [et al.] Structural peculiarities, and electrical and optical properties of  $70\text{TeO}_2\cdot 30\text{PbCl}_2$  glasses doped with  $\text{Pr}^{3+}$ , prepared in Pt or Au crucibles // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2009. – Vol. 355. – № 37-42. – P. 2035-2039.
184. P. Kostka, J. Zavadil, J. Pedlikova, M. Poulain Preparation and optical characterization of  $\text{PbCl}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  glasses doped with rare earth elements // *Physica Status Solidi (a)*. – 2011. – Vol. 208. – № 8. – P. 1821-1826.
185. V. Trnovcová, M. Kubliha, V. Labaš [et al.] Structure and optical properties of  $\text{TeO}_2\text{-PbCl}_2\text{-PbF}_2$  glasses doped with Pr and Er, prepared in Au or Pt crucibles // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2012. – V. 14. – №. 1. – P. 77-83.
186. O. Bošák, P. Kostka, S. Minárik [et al.] Influence of composition and preparation conditions on some physical properties of  $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$  Glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – Vol. 377. – P. 74-78.

187. N. Gedikoğlu, M. Çelikkbilek Ersundu, P. Kostka [et al.] Investigating the influence of transition metal oxides on temperature dependent optical properties of  $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$  glasses for their evaluation as transparent large band gap semiconductors // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 748. – P. 687-693.
188. P. Kostka, R. Yatskiv, J. Grym, J. Zavadil Luminescence, up-conversion and temperature sensing in Er-doped  $\text{TeO}_2\text{-PbCl}_2\text{-WO}_3$  glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – Vol. 553. – P. 120287.
189. A. E. Ersundu, M. I. Sayyed, O. Kıbrıslı [et al.] A thorough investigation of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-TeO}_2$  system: Glass forming region, thermal, physical, optical, structural, mechanical and radiation shielding properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 857. – P. 158279.
190. J. Machacek, P. Kostka, M. Liska [et al.] Calculation and analysis of vibrational spectra of  $\text{PbCl}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  glass from first principles // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – Vol. 357. – № 14. – P. 2562-2570.
191. B. I. Denker, V. V. Dorofeev, B. I. Galagan [et al.] Rare-earth ions doped zinc-tellurite glass for  $2 \div 3 \mu\text{m}$  lasers // *Applied Physics B*. – 2018. – Vol. 124. – № 12. – P. 235.
192. M. Garai, C. H. V. Rao, B. Karmakar Nanocrystalline microstructure in  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  doped  $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$  glass-ceramic sealant (SOFC) // *Materials Advances*. – 2020. – Vol. 1. – № 3. – P. 463-468.
193. Н.Г. Горащенко, О.Б. Петрова, И.В. Степанова Методы исследования материалов электронной техники и наноматериалов: лабораторный практикум: учебное пособие / – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева - 2012. – 94 с.
194. Ситникова В. Е., Пономарева А. А., Успенская М. В. Методы термического анализа. Практикум: учебное пособие / – СПб: Университет ИТМО - 2021. – 152 с.
195. J. E. Shelby Introduction to glass science and technology, 2nd éd. book / Cambridge (GB): Royal Society of Chemistry –2005, P. 1-312
196. Sellmeier. Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen // *Annalen der Physik*. – 1871. – Vol. 219. – № 6. – P. 272-282.
197. G. Ghosh Sellmeier coefficients and dispersion of thermo-optic coefficients for some optical glasses // *Applied Optics*. – 1997. – Vol. 36. – № 7. – P. 1540.
198. Bach H., Neuroth N. The Properties of Optical Glass //– Springer Science & Business Media -1998. – P. 1-458
199. ГОСТ 10134.1-2017. Стекло и изделия из него. Методы определения химической стойкости. Определение водостойкости при 98 °С.
200. ГОСТ 10134.2-2017. Стекло и изделия из него. Методы определения химической стойкости. Определение кислотостойкости.

201. ГОСТ 10134.3-2017. Стекло и изделия из него. Методы определения химической стойкости. Определение щелочестойкости.
202. А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. Физические величины: справочник /– М.: Издательство Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
203. D. R. Uhlmann A kinetic treatment of glass formation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1972. – V. 7. – № 4. – P. 337-348.
204. A. M. Elmadani, D. J. Green, Z.-G. Mei [et al.] Effect of Lead Oxide Vapor on the Strength of Alumina: Effect of Lead Oxide Vapor on the Strength of Alumina // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2011. – Vol. 8.– № 6. – P. 1517-1524.
205. S. Chen, B. Zhao, P. C. Hayes, E. Jak Experimental study of phase equilibria in the PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2001. – Vol. 32. – № 6. – P. 997-1005.
206. P.G. Singh, P. Kaur, S. Kaur, D.P. Singh Role of WO<sub>3</sub> in structural and optical properties of WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses // *Physica B: Condensed Matter*. – 2011. – V. 406. – № 24. – P. 4652–4656.
207. G. A. Ozin The single crystal Raman spectrum of orthorhombic PbCl<sub>2</sub> // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1970. – Vol. 48. – № 18. – P. 2931-2933.
208. J. Mendes-Filho, F. E. Melo, J. E. Moreira Raman spectra of lead chloride single crystals // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 1979. – Vol. 8. – № 4. – P. 199-202.
209. F. E. A. Melo, J. M. Filho, J. E. Moreira [et al.] Anharmonic effects in Raman-active modes of PbCl<sub>2</sub> // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 1984. – Vol. 15. – № 2. – P. 128-131.
210. D. O. Zakir'yanov, V. A. Chernyshev, I. D. Zakir'yanova Phonon spectrum of lead oxychloride Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Ab initio calculation and experiment // *Physics of the Solid State*. – 2016. – Vol. 58. – № 2. – P. 325-332.
211. P. Tsai, R. P. Cooney Raman spectra of polynuclear hydroxo-compounds of lead(II) chloride // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1976. – № 16. – P. 1631.
212. E. Faulques, J. D. Zubkowski, D. L. Perry Infrared and Raman Spectra of bis-Thiourea Lead(II) Chloride // *Spectroscopy Letters*. – 1996. – Vol. 29. – № 7. – P. 1275-1284.
213. R. L. Frost, P. A. Williams Raman spectroscopy of some basic chloride containing minerals of lead and copper // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 60. – № 8-9. – P. 2071-2077.
214. F. Coleman, G. Feng, R. W. Murphy [et al.] Lead(ii) chloride ionic liquids and organic/inorganic hybrid materials – a study of chloroplumbate(ii) speciation // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42. – № 14. – P. 5025.

215. R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, M. Cheraghizade, A. Sa'Aedi Facile synthesis and optical properties of pbo nanostructures // Latin American Applied Research - An international journal. – 2014. – Vol. 44. – № 2. – P. 159-162.
216. D. Maniu, T. Ilescu, I. Ardelean [et al.] Raman study of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrO–CuO glasses // Vibrational Spectroscopy. – 2002. – Vol. 29. – № 1-2. – P. 241-244.
217. A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo [et al.] Optical properties of Sm<sup>3+</sup> doped lead fluoroborate glasses // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – Vol. 61. – № 9. – P. 1535-1542.
218. A. Górný, M. Kuwik, W. A. Pisarski, J. Pisarska Lead Borate Glasses and Glass-Ceramics Singly Doped with Dy<sup>3+</sup> for White LEDs // Materials. – 2020. – Vol. 13. – № 21. – P. 5022.
219. K. C. Sekhar, G. V. Rao, B. S. Chary [et al.]. Raman study on lead halo borate glasses: Effect of PbO as modifier // Proceedings of the International Conference on Advanced Materials: ICAM 2019. – United States: Edit. AIP Publishing LLC, 2019. – V. 2162. – № 1. – P. 020144.
220. N. V. Chukanov, A. D. Chervonnyi Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds: Springer Mineralogy. – Cham : Springer International Publishing, 2016.
221. A. M. Abdelghany Combined DFT, Deconvolution Analysis for Structural Investigation of Copper –doped Lead Borate Glasses // The Open Spectroscopy Journal. – 2012. – Vol. 6. – № 1. – P. 9-14.
222. W. A. Pisarski, J. Pisarska, W. Ryba-Romanowski Structural role of rare earth ions in lead borate glasses evidenced by infrared spectroscopy: BO<sub>3</sub>↔BO<sub>4</sub> conversion // Journal of Molecular Structure. – 2005. – Vols. 744-747.– P. 515-520.
223. M. Abdullah, S. N. E. Shafieza, A. Kasim, A. Hashim The Effect of PbO on the Physical and Structural Properties of Borate Glass System // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 846. – P. 177-182.
224. C. A. Worrell, T. Henshall Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1978. – Vol. 29. – № 3. – P. 283-299.
225. R. B. Pena, T. Deschamps, A. Amato [et al.] Normal to abnormal behavior of PbSiO<sub>3</sub> glass: A vibrational spectroscopy investigation under high-pressure // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2022. – Vol. 589. – P. 121614.
226. S. H. Morgan, D. O. Henderson, R. H. Magruder Infrared and Raman spectra of lead fluorosilicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1991. – Vol. 128. – № 2. – P. 146-153.

227. T. Furukawa, S. A. Brawer, W. B. White The structure of lead silicate glasses determined by vibrational spectroscopy // *Journal of Materials Science*. – 1978. – Vol. 13. – № 2. – P. 268-282.
228. A.-M. Zahra, C. Y. Zahra, B. Piriou DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1993. – Vol. 155. – № 1. – P. 45-55.
229. I. Ben Kacem, L. Gautron, D. Coillot, D. R. Neuville Structure and properties of lead silicate glasses and melts // *Chemical Geology*. – 2017. – Vol. 461. – P. 104-114.
230. A. K. Yadav, P. Singh A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 83. – P. 67583-67609.
231. J. W. E. Drewitt, L. Hennet, D. R. Neuville From Short to Medium Range Order in Glasses and Melts by Diffraction and Raman Spectroscopy // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2022. – Vol. 87. – № 1. – P. 55-103.
232. S. M. Abo-Naf, R. L. Elwan, M. A. Marzouk Structure–property correlations in the  $\text{SiO}_2\text{–PbO–Bi}_2\text{O}_3$  glasses // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2012. – Vol. 23. – № 5. – P. 1022-1030.
233. O. C. Mocioiu, M. Popa, E. I. Neacsu, M. Zaharescu Correlation of structural units and chemical stability in  $\text{SiO}_2\text{–PbO–Na}_2\text{O}$  ternary glasses: Spectroscopic methods // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – Vol. 361. – P. 130-141.
234. M. Zagrai, R. C. Gavrea, S. Macavei [et al.] Glass-Forming Ability, Chemical Durability, and Structural Properties of Lead Dioxide-Silicate Glass System // *Crystals*. – 2024. – Vol. 14. – № 5. – P. 436.
235. N. Ahlawat, N. Ahlawat, A. Agarwal [et al.] Infrared Spectroscopic Study For Structural Investigation Of Lithium Lead Silicate Glasses // *AIP Conference Proceedings*. – American Institute of Physics – 2011. – Vol. 1393. – №. 1. – P. 313-314.
236. S. A. MacDonald, C. R. Schardt, D. J. Masiello, J. H. Simmons Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 275. – № 1-2. – P. 72-82.
237. V. N. Sigaev, I. Gregora, P. Pernice [et al.] Structure of lead germanate glasses by Raman spectroscopy // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol. 279. – № 2-3. – P. 136-144.
238. M. H. Bhat, I. Peral, J. R. D. Copley, C. A. Angell The boson peak in melt-formed and damage-formed glasses: A defect signature? // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – Vol. 352. – № 42-49. – P. 4517-4524.
239. I. A. Mukhitdinova, G. A. Sycheva, O. V. Yanush [et al.] Design of low scattering and IR transparent glasses on the base of constant stoichiometry

- groupings concept // *Optical Materials*. – 2006. – Vol. 28. – № 11. – P. 1309-1316.
240. V. M. Denisov, L. A. Irtyugo, S. A. Istomin [et al.] Some properties of the GeO<sub>2</sub>-PbO system in the solid and liquid states // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2011. – Vol. 2011. – № 2. – P. 137-141.
241. H. Sun, L. Zhang, S. Zhao [et al.] Structural and upconversion fluorescence properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped oxychloride lead–germanium–bismuth glass // *Solid State Communications*. – 2005. – Vol. 133. – № 6. – P. 357-361.
242. S. Rada, R. V. Erhan, V. Bodnarchuk [et al.] SANS, RAMAN and SEM studies of lead-germanate glasses doped with the manganese oxide // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 882. – P. 160721.
243. H. O. Tekin, L. R. P. Kassab, S. A. M. Issa [et al.] Structural and physical characterization study on synthesized tellurite (TeO<sub>2</sub>) and germanate (GeO<sub>2</sub>) glass shields using XRD, Raman spectroscopy, FLUKA and PHITS // *Optical Materials*. – 2020. – Vol. 110. – P. 110533.
244. O. N. Koroleva, M. V. Shtenberg, T. N. Ivanova The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 510. – P. 143-150.
245. S. Rada, M. Rada, R. V. Erhan [et al.] Heterogeneities in the silver oxide-lead-germanate glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 770. – P. 395-404.
246. E. Culea, L. Pop, M. Bosca [et al.] FTIR spectroscopic study of some lead germanate glasses // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – Vol. 182. – P. 012061.
247. S. M. Saheb, R. Vijay, P. R. Babu, G. N. Raju Structural and spectroscopic studies on lead germanate glasses doped with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5. – № 13. – P. 26304-26313.
248. H.-R. Bahari, Hj. A. A. Sidek, F. R. M. Adikan [et al.] Infrared Study of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-Doped GeO<sub>2</sub>-PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2012. – Vol. 13. – № 7. – P. 8609-8614.
249. B. Kościelska, M. Walas, T. Lewandowski [et al.] Structural and luminescence investigation of GeO<sub>2</sub>-PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrF<sub>2</sub> glasses doped with Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> ions // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2017. – Vol. 462. – P. 41-46.
250. E. Mansour, G. El-Damrawi, R. E. Fetoh, H. Doweidar Structure-properties changes in ZnO-PbO-GeO<sub>2</sub> glasses // *The European Physical Journal B*. – 2011. – Vol. 83. – № 2. – P. 133-141.
251. P. M. Vinaya Teja, A. Ramesh Babu, P. Srinivasa Rao [et al.] Structural changes in the ZnF<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> glass system doped with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by spectro-

- scopic and dielectric investigations // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2013. – Vol. 74. – № 7. – P. 963-970.
252. G. Lozano C., H. Benchorfi, M. Colas [et al.] Boson peak preservation in tellurite glasses polymorphism // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – № 1. – P. 1293-1297.
253. M. P. Belançon, G. Simon Low frequency Raman study of the Boson peak in a Tellurite-tungstate glass over temperature // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 481. – P. 295-298.
254. S. Khatir, F. Romain, J. Portier [et al.] Raman studies of recrystallized glasses in the binary TeO<sub>2</sub>-PbO system // *Journal of Molecular Structure*. – 1993. – Vol. 298. – P. 13-16.
255. W. L. Long, S. O. Baki, N. M. Arifin [et al.] Structural, Thermal and Optical Properties of Rare Earth Doped Lead-Tellurite Oxide Glasses // *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*. – 2021. – Vol. 81. – № 2. – P. 52-58.
256. T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa Normal Vibrations of Two Polymorphic forms of TeO<sub>2</sub> Crystals and Assignments of Raman Peaks of Pure TeO<sub>2</sub> Glass // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1989. – Vol. 97. – № 1132. – P. 1435-1440.
257. V. Rodriguez, M. Couzi, F. Adamietz [et al.] Hyper-Raman and Raman scattering in paratellurite TeO<sub>2</sub> // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 44. – № 5. – P. 739-745.
258. T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa Raman spectra of MO<sub>1/2</sub>-TeO<sub>2</sub> (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1992. – Vol. 144. – P. 128-144.
259. T. Sekiya, N. Mochida, A. Soejima Raman spectra of binary tellurite glasses containing tri- or tetra-valent cations // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1995. – Vol. 191. – № 1-2. – P. 115-123.
260. E. F. El Agammy, H. Doweidar, K. El-Egili, R. Ramadan Structure of PbF<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses and glass-ceramics // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – Vol. 9. – № 3. – P. 4016-4024.
261. S. O. Baki, L. S. Tan, C. S. Kan [et al.] Spectroscopic Studies of Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Codoped Multicomposition Tellurite Oxide Glass // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 895. – P. 323-333.
262. A. Lemiere, B. Bondzior, I. Aromäki, L. Petit Study of visible, NIR, and MIR spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> -doped tellurite glasses and glass-ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2022. – Vol. 105. – № 12. – P. 7186-7195.

263. K. A. Aly, Y. B. Saddeek, A. Dahshan Structure and crystallization kinetics of manganese lead tellurite glasses // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – Vol. 119. – № 2. – P. 1215-1224.
264. G. Upender, C. P. Vardhani, V. Kamalaker, V. Chandra Mouli Infrared Spectroscopic Characterization of Tellurite Glasses Containing Heavy Metal Oxides // *SRX Physics*. – 2010. – Vol. 2010. – P. 1-6.
265. S. Rada, A. Dehelean, E. Culea FTIR, Raman, and UV-Vis spectroscopic and DFT investigations of the structure of iron–lead–tellurate glasses // *Journal of Molecular Modeling*. – 2011. – Vol. 17. – № 8. – P. 2103-2111.
266. T. Yoko, K. Kamiya, K. Tanaka [et al.] Glass-Forming Region and Structure of Oxyhalide Tellurite Glasses Containing LiX (X=F and Br) and Li<sub>2</sub>O // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1989. – Vol. 97. – № 1123. – P. 289-294.
267. N. Elkhoshkhany, M. A. Khatab, M. A. Kabary Thermal, FTIR and UV spectral studies on tellurite glasses doped with cerium oxide // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – № 3. – P. 2789-2796.
268. R. C. Lucacel, I. C. Marcus, I. Ardelean, O. Hulpus Structural studies of copper doped 2TeO<sub>2</sub>–PbO–Ag<sub>2</sub>O glass by FT-IR and Raman spectroscopies // *The European Physical Journal Applied Physics*. – 2010. – Vol. 51. – № 3. – P. 30901.
269. H. Masai, T. Nishibe, S. Yamamoto [et al.] Low melting oxide glasses prepared at a melt temperature of 500 °C // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 214.
270. C. A. Hogarth, E. Assadzadeh-Kashani Some studies of the optical properties of tungsten-calcium-tellurite glasses // *Journal of Materials Science*. – 1983. – Vol. 18. – № 4. – P. 1255-1263.
271. J.A. Duffy Ultraviolet transparency of glass: a chemical approach in terms of band theory, polarisability and electronegativity // *Physics and Chemistry of Glasses*. – 2001. – V. 42. – № 7. – P. 151–157
272. N. Kelaidis, S. Bousiadi, M. Zervos [et al.] Electronic properties of the Sn<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>O alloy and band alignment of the SnO/PbO system: a DFT study // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 16828.
273. A. S. Abouhaswa, M. Almurayshid, F. Almasoud [et al.] Examinations the optical, mechanical, and shielding properties of Ag<sub>2</sub>O doped B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrF<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O glasses for gamma ray shield applications // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – P. 3548.
274. E. Güler, G. Uğur, Ş. Uğur, M. Güler A theoretical study for the band gap energies of the most common silica polymorphs // *Chinese Journal of Physics*. – 2020. – Vol. 65. – P. 472-480.

275. V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, A. Delabie [et al.] Electronic structure of GeO<sub>2</sub>-passivated interfaces of (100)Ge with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub> // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – № 2. – P. 022109.
276. N. Devabharathi, S. Yadav, I. Dönges [et al.]  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> Oxide as Transparent *p*-Type Semiconductor for Low Temperature Processed Thin Film Transistor Devices // Advanced Materials Interfaces. – 2024. – Vol. 11. – № 16. – P. 2301082.
277. Springer Handbook of Glass: book / eds. J.D. Musgraves, J.Hu, L. Calvez. – Cham : Springer International Publishing -2019. –P.1-1846.
278. V. Dimitrov, T. Komatsu Classification of Simple Oxides: A Polarizability Approach // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – Vol. 163. –№ 1. – P. 100-112.
279. F. El-Diasty, M. Abdel-Baki One- and two-photon absorption in transition metal oxide glasses // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106. – № 5. – P. 053521.
280. M. Abdel-Baki, F. A. Abdel-Wahab, A. Radi, F. El-Diasty Factors affecting optical dispersion in borate glass systems // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – Vol. 68. – № 8. – P. 1457-1470.
281. M. A. M. Al-Dossari, N. S. A. EL-Gawaad [et al.] Structural, optical and luminescence properties of Nd<sup>3+</sup> ions in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>+TeO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>O glasses // Optical Materials. – 2023. – Vol. 136. – P. 113436.
282. M. Monisha, M. S. Murari, M. I. Sayyed [et al.] Judd-Ofelt analysis and luminescence characteristics of Eu<sup>3+</sup> doped Nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>)-based glass ceramics for solid-state lighting applications // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2023. – Vol. 599. – P. 121971.
283. Y. C. Ratnakaram, N. Sudharani Optical absorption spectra and Judd-Ofelt analysis of Nd<sup>3+</sup> in certain chloroborate glasses // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1998. – Vol. 59. – № 2. – P. 215-219.
284. Y. C. Ratnakaram, A. V. Reddy Correlation of radiative properties of rare earth ions (Pr<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>) in chlorophosphate glasses—0.1 and 0.5 mol% concentrations // Bulletin of Materials Science. – 2001. – Vol. 24. – № 5. – P. 539-545.
285. Е.Ф. Кустов, Г.А. Бондуркин, Э.Н. Муравьев, В.П. Орловский, И.В. Тананаев Электронные спектры соединений редкоземельных элементов: учеб. пособие – М.: Издательство Наука, 1981. – 304 с.
286. S. Mohan, K. S. Thind, D. Singh, L. Gerward Optical properties of alkali and alkaline-earth lead borate glasses doped with Nd<sup>3+</sup> ions // Glass Physics and Chemistry. – 2008. – Vol. 34. – № 3. – P. 265-273.

287. G. Gorni, J. J. Velázquez, G. C. Mather [et al.] Selective excitation in transparent oxyfluoride glass-ceramics doped with  $\text{Nd}^{3+}$  // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37. – № 4. – P. 1695-1706.
288. E. A. Lalla, U. R. Rodríguez-Mendoza, A. D. Lozano-Gorrín [et al.]  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$  glasses for laser applications // *Optical Materials*. – 2016. – Vol. 51. – P. 35-41.
289. T. Suzuki, H. Kawai, H. Nasu [et al.] Spectroscopic investigation of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped ZBLAN glass for solar-pumped lasers // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2011. – Vol. 28. – № 8. – P. 2001.
290. L. Zhu, D. Zhao, C. Li [et al.] Improved 2  $\mu\text{m}$  broadband luminescence in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  doping tellurite glass // *Optics Express*. – 2023. – Vol. 31. – № 8. – P. 12819.
291. D. P. Shepherd, G. Kakarantzas, P. D. Townsend [et al.] 1.9- $\mu\text{m}$  operation of a Tm:lead germanate glass waveguide laser // *Optics Letters*. – 1994. – Vol. 19. – № 13. – P. 954.
292. A. Sennaroglu, I. Kabalci, A. Kurt [et al.] Spectroscopic properties of  $\text{Tm}^{3+}:\text{TeO}_2\text{-PbF}_2$  glasses // *Journal of Luminescence*. – 2006. – Vol. 116. – № 1-2. – P. 79-86.
293. B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, M. Żelechower, W. Ryba-Romanowski Optical study of  $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$  oxyfluoride glass single doped with lanthanide ions // *Optical Materials*. – 2008. – Vol. 30. – № 10. – P. 1587-1594.
294. Y. Zhou, X. Xu, F. Chen [et al.] Concentration-dependent luminescence properties in  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$  glasses // *Optoelectronics Letters*. – 2012. – Vol. 8. – № 4. – P. 273-276.
295. Y. Lu, M. Cai, R. Cao [et al.]  $\text{Er}^{3+}$  doped germanate-tellurite glass for mid-infrared 2.7  $\mu\text{m}$  fiber laser material // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2016. – Vol. 171. – P. 73-81.
296. D. Li, W. Xu, P. Kuan [et al.] Spectroscopic and laser properties of  $\text{Ho}^{3+}$  doped lanthanum-tungsten-tellurite glass and fiber // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – № 8. – P. 10493-10497.
297. Y. Lu, M. Cai, R. Cao [et al.]  $\text{Ho}^{3+}$  doped germanate-tellurite glass sensitized by  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  for efficient 2.0  $\mu\text{m}$  laser material // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 84. – P. 124-131.
298. J. Zhang, Y. Lu, M. Cai [et al.] 2.8  $\mu\text{m}$  emission and OH quenching analysis in  $\text{Ho}^{3+}$  doped fluorotellurite-germanate glasses sensitized by  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 16794.
299. F. Calzavara, V. A. G. Rivera, A. Fargues [et al.] Dehydration processing of  $\text{Er}^{3+}$ -doped barium gallo-germanate glasses with ultra-low hydroxyl absorption for near and mid-infrared applications // *Optical Materials*. – 2025. – Vol. 165. – P. 117096.