

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ НЕОДИМОМ

Д.А. Бутенков¹, А.М. Слостухина¹, К.И. Рунина¹, М.Б. Гришечкин¹, О.Б. Петрова¹, Б.Н. Левонич²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Кафедра химии и технологии кристаллов, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, Москва, Россия, 125480

E-mail: dabutenkov@gmail.com*, anna.m.slast@gmail.com, kristinarunina95@gmail.com, grimb@mail.ru, petrova.o.b@mucrt.ru

² АО «Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», ул. Ивана Франко, д. 4, Москва, Россия, 121108

E-mail: levbn2008@yandex.ru

Представлены результаты исследований стекол в системе $PbCl_2-PbO-SiO_2$, активированных ионами Nd^{3+} . Экспериментально измерены значения интенсивности фотолюминесценции, поглощения, микротвёрдости, показателя преломления и характеристических температур стёкол. Аморфная структура исследуемых образцов доказана методом дифракции рентгеновских лучей. Рентгеноспектральный микроанализ подтверждает вхождение хлорида свинца в состав стекол. Добавление $PbCl_2$ приводит к уменьшению температур стеклования, кристаллизации и плавления, что обусловлено образованием новых структурно-химических единиц и значительными изменениями в сетке стекла. Снижение значений микротвёрдости является следствием структурных изменений. Стекла обладают большим показателем преломления в диапазоне 1,78-2,09. В статье впервые подробно исследованы спектрально-люминесцентные свойства ионов неодима в стеклах системы $PbCl_2-PbO-SiO_2$. На спектрах поглощения присутствуют типичные для Nd^{3+} полосы поглощения в видимой и инфракрасной областях. Коротковолновый край поглощения лежит в диапазоне 350–380 нм, он сдвинут в ультрафиолетовую область на 40 нм по сравнению с бинарными стеклами $PbO-SiO_2$. Синтезированные в ходе работы стекла проявляют интенсивную фотолюминесценцию в инфракрасной области спектра, типичную для неодима. Интенсивность фотолюминесценции увеличивается при увеличении доли хлорида свинца в составе свинцовосиликатных оксохлоридных стекол. Добавки $PbCl_2$ в свинцово-силикатные стекла снижают максимум фонной энергии матрицы. Уменьшение фонной энергии снижает вероятность безызлучательной релаксации. Ион Nd^{3+} , находясь в низкоэнергетичном окружении, люминесцирует более эффективно, так как энергия возбуждения не рассеивается на тепловые колебания матрицы. Изученные стекла перспективны для применений в качестве материалов для инфракрасного диапазона спектра.

Ключевые слова: оксогалогенидные стекла, люминесценция, неодим, хлорид свинца

SYNTHESIS AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF OXOCHLORIDE LEAD-SILICATE GLASSES ACTIVATED BY NEODYMIUM

D.A. Butenkov¹, A.M. Slastuhina¹, K.I. Runina¹, M.B. Grishechkin¹, O.B. Petrova¹, B.N. Levonovich²

¹Department of Chemistry and Technology of Crystals, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Geroyev Panfilovtsev st., 20, Moscow, Russia, 125480

E-mail: dabutenkov@gmail.com*, anna.m.slast@gmail.com, kristinarunina95@gmail.com, grimb@mail.ru, petrova.o.b@mucrt.ru

²Joint Stock Company «Central Scientific Research Technological Institute «TECHNOMASH», Ivan Franko st., 4, Moscow, Russia, 121108

E-mail: levbn2008@yandex.ru

The results of studies of glasses in the system $PbCl_2$ - PbO - SiO_2 activated by Nd^{3+} ions are presented. Values of photoluminescence intensity, absorption, microhardness, refractive index and characteristic temperatures of glasses were measured experimentally. The amorphous structure of the investigated samples was proved by X-ray diffraction (XRD). Energy dispersive X-ray analysis (EDAX) confirms the incorporation of lead chloride into the glasses. The addition of $PbCl_2$ leads to a decrease in the glass transition, crystallization and melting temperatures due to the formation of new structural and chemical units and significant changes in the glass network. The decrease in microhardness values is a consequence of the structural changes. The glasses have a large refractive index in the range of 1.78-2.09. The spectral and luminescence properties of neodymium ions in glasses of the $PbCl_2$ - PbO - SiO_2 system were investigated in detail for the first time in this paper. Absorption spectra show typical Nd^{3+} absorption bands in the visible and infrared regions of the spectrum. The short-wave absorption band lies in the range of 350-380 nm, it is shifted to the ultraviolet region by 40 nm compared to the binary PbO - SiO_2 glasses. The glasses synthesized in the course of the work show intensive photoluminescence in the infrared region of the spectrum, which is typical for neodymium. The photoluminescence intensity increases when the lead chloride fraction in the lead silicate oxochloride glasses increases. The addition of $PbCl_2$ to lead-silicate glasses reduces the maximum phonon energy of the matrix. Decrease in the phonon energy decreases the probability of radiation-free relaxation. The Nd^{3+} ion, being in low-energy environment, luminesces more efficiently, as the excitation energy is not dissipated by thermal vibrations of the matrix. The studied glasses are promising for applications as materials for the infrared range of the spectrum.

Key words: oxohalide glasses, luminescence, neodymium, lead chloride

Для цитирования:

Бутенков Д.А., Сластухина А.М., Рунина К.И., Гришечкин М.Б., Петрова О.Б., Легонович Б.Н. Синтез и люминесцентные свойства оксохлоридных свинцовосиликатных стекол, активированных неодимом. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 3. С. 6–12. DOI: 10.6060/rcj.2022663.2.

For citation:

Butenkov D.A., Slastuhina A.M., Runina K.I., Grishechkin M.B., Petrova O.B., Levonovich B.N. Synthesis and luminescence properties of oxochloride lead-silicate glasses activated by neodymium. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 3. P. 6–12. DOI: 10.6060/rcj.2022663.2.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники обуславливает необходимость поиска новых лазерных и люминесцентных материалов. Большое внимание исследователей сосредоточено на создании эффективных источников излучения в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра. Интерес исследователей к ИК-диапазону обусловлен рядом важных практических применений – спектроскопия, хирургические лазеры, системы наведения вооружения, обработка материалов, зондирование окружающей среды [1].

При разработке таких устройств важно использовать матрицы с низкой энергией фононов ($<350\text{ см}^{-1}$), потому что излучение редкоземельных ионов (РЗИ) в ИК-диапазоне сильно потушено безызлучательной многофононной релаксацией в обычных оксидных и фторидных матрицах. Среди перспективных материалов привлекательными для исследований являются различные хлориды тяжелых металлов, в частности кристаллы $PbCl_2$. Кристаллический хлорид свинца имеет максимум

энергии фононов 230 см^{-1} [2], что при его легировании ионами неодима позволило получить эффективную люминесценцию на переходах ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (максимум длины волны 2,6 мкм) и ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (максимум длины волны 5,19 мкм) [3]. Однако кристаллический хлорид свинца обладает рядом недостатков – гигроскопичность, посредственные механические свойства и недостаточная емкость для РЗИ [4]. Этих недостатков лишены оксогалогенидные стекла и ситаллы с галогенидной кристаллической фазой.

Пионерские работы по оксохлоридным свинцовым силикатным стеклам и последующий рост интереса исследователей к ним пришли к 1980–1990-ые годы XX века. Эти исследования были направлены на изучение электропроводности в стеклах и создание твердых электролитов [5]. В то же время исследования таких систем в качестве люминесцентных и лазерных материалов имеют ограниченный характер [6].

Стекла на основе соединений свинца обладают весомыми преимуществами. Наличие большой области стеклования позволяет варьировать

свойства составов в широких пределах. Сравнительно низкие температуры синтеза и устойчивость к кристаллизации обуславливают технологичность таких систем [7]. Введение PbCl_2 в состав стекол должно приводить к уменьшению энергии фононов, расширению диапазона прозрачности и получению люминесценции в областях, где это невозможно в оксидных и оксофторидных системах [8]. Оптические оксохлоридные стекла, активированные РЗИ, представляют большой интерес для ИК-техники.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез стекол проводили по стандартной расплавной методике. В качестве исходных веществ использовались PbCl_2 , PbO , SiO_2 и NdF_3 . Все реактивы были чистотой не хуже 99,9 масс.%. Шихту массой 15 г помещали в корундовые тигли и плавил в течение 20 мин в муфельной печи при 1100 °С. Затем расплав отливали в латунную форму, быстро прижимали сверху стальной пластиной и получившиеся отливки отжигали при температуре стеклования T_g . Качество отжига контролировали поляризационным методом. Синтез проводили в закрытых тиглях для уменьшения улетучивания компонентов шихты.

Аморфную структуру стекол подтверждали с помощью порошковой дифрактометрии. Съемку осуществляли на рентгеновском дифрактометре Inel Equinox 2000 с излучением CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с целью выяснения реального состава стекол на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) модели Tescan VEGA3-LMU, оборудованным детектором для энергодисперсионной спектроскопии EDS Oxford Instruments X-MAX-50. Для сбора и обработки данных использовалось программное обеспечение AZTec. Для каждого образца были измерены не менее 10 точек. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился на термоанализаторе TA INSTRUMENTS STD Q-600. В качестве эталона использовался оксид алюминия Al_2O_3 . Нагревание проводили при скорости подъема температуры 10 °С/мин в диапазоне температур от 20 до 800 °С. Для оценки процессов улетучивания компонентов стекол одновременно с кривыми ДТА применяли регистрацию кривой изменения массы образца (термогравиметрический анализ (ТГ)).

Спектры оптического поглощения фиксировали с помощью спектрофотометра JASCO V-770 с

диапазоном измерения 190-2700 нм при комнатной температуре.

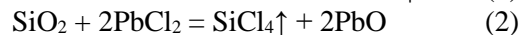
Спектры фотолюминесценции (ФЛ) Nd^{3+} в стеклах исследовали с помощью спектрометра OceanOptics QE65000. Возбуждение люминесценции происходило диодом с длиной волны 785 нм. Съемку спектров осуществляли при комнатной температуре. Для измерений использовались плоскопараллельные полированные пластинки, предварительно выточенные из исходных стекол.

Показатели преломления полученных стекол исследовали методом Лодочникова с помощью микроскопа МИН-8. Микротвердость стекол измеряли на приборе ПМТ-3 методом Виккерса при нагрузках 50, 100, 150 и 200 г. Плотность образцов измеряли гидростатическим методом на весах MERTECH марки M-ER 123ACF (JR) со специальной оснасткой. В качестве жидкости для погружения использовалась бидистиллированная вода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Качественные стекла без признаков глушения и включений были получены с максимальным содержанием хлорида свинца в шихте до 60 мол.%. Легированные неодимом стекла изменяли свою окраску от желтоватой до лиловой по мере увеличения доли PbCl_2 , нелегированные – от светло-желтой до практически бесцветной. В процессе синтеза стекол даже в закрытых тиглях наблюдалось испарение компонентов шихты. Для определения реального состава образцы исследовали методом РСМА. Номинальные и реальные составы стекол представлены в табл. 1.

Из данных таблицы видно, что реальный и номинальный составы синтезируемых в ходе работы стекол существенно различаются. В процессе синтеза происходят существенные потери соединений свинца. Помимо прямого испарения хлорида свинца осуществляются следующие механизмы улетучивания [9]:



Анализ данных показывает, что при малых содержаниях PbCl_2 в шихте превалирует механизм (2), а при больших – (1) и прямое испарение. Так же в состав стекла входит материал тигля – Al_2O_3 в количестве 1–3 мол.%, что не должно оказывать существенного влияния на спектрально-люминесцентные свойства стекол [10]. Реальные и номинальные составы стекол нанесли на треугольник стеклования (рис. 1).

Таблица 1

**Номинальные и реальные составы синтезированных стекол
в системе PbCl₂-PbO-SiO₂**

№	Состав шихты, мол. %	Состав по данным РСМА, мол. %, ± 1
1	10PbCl ₂ -40PbO-49SiO ₂ -1NdF ₃	10PbCl ₂ -40PbO-47SiO ₂ -1NdF ₃ -2Al ₂ O ₃
2	20PbCl ₂ -40PbO-39SiO ₂ -1NdF ₃	14PbCl ₂ -54,5PbO-29SiO ₂ -1NdF ₃ -1Al ₂ O ₃
3	33PbCl ₂ -33PbO-33SiO ₂ -1NdF ₃	14PbCl ₂ -42PbO-40SiO ₂ -1NdF ₃ -3Al ₂ O ₃
4	50PbCl ₂ -25PbO-24SiO ₂ -1NdF ₃	20PbCl ₂ -41PbO-35SiO ₂ -1NdF ₃ -3Al ₂ O ₃
5	55PbCl ₂ -22PbO-22SiO ₂ -1NdF ₃	20PbCl ₂ -42PbO-35SiO ₂ -1NdF ₃ -2Al ₂ O ₃
6	60PbCl ₂ -20PbO-19SiO ₂ -1NdF ₃	16PbCl ₂ -47PbO-34SiO ₂ -1NdF ₃ -1Al ₂ O ₃
7	40PbCl ₂ -40PbO-19SiO ₂ -1NdF ₃	30PbCl ₂ -45PbO-20SiO ₂ -1NdF ₃ -4Al ₂ O ₃
8	40PbCl ₂ -20PbO-39SiO ₂ -1NdF ₃	-

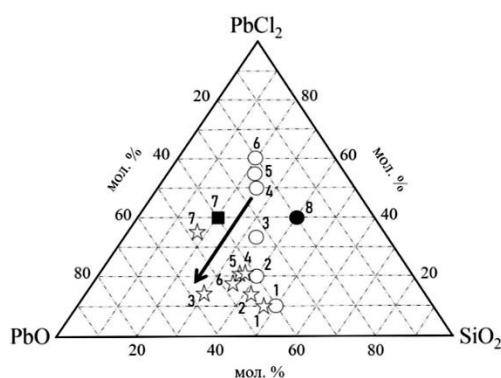


Рис. 1. Номинальные и реальные составы синтезированных стекол. Треугольник Гиббса с нанесёнными составами: ○ – стеклующиеся составы, ● – нестеклующиеся составы, ■ – частично закристаллизованные; ☆ – составы стекол по данным РСМА. Числовое обозначение составов соответствует табл. 1

Значительные потери компонентов шихты при синтезе стекол обуславливают необходимость оптимизации условий синтеза стекол в системе PbCl₂-PbO-SiO₂.

Для всех образцов стекла был проведен РФА. Интенсивных рефлексов, характерных для кристаллических фаз, не наблюдается. На рентгенограммах присутствует широкий пологий рефлекс в диапазоне углов 2θ от 20 до 60°. Такое «галло» характерно для образцов аморфной природы, в частности, стекла [8, 11].

Для нахождения характеристических температур стекла использовался метод ДТА (табл. 2).

Таблица 2

Характеристические температуры свинцовых хлоросиликатных стекол. Числовое обозначение составов соответствует табл. 1.

№	Температура стеклования T _g , °C ±1	Начало кристаллизации T _{x1} , °C ±1	Пик кристаллизации T _c , °C ±1	Критерий устойчивости ΔT = T _{x1} - T _g ±1	Начало плавления, T _m , °C ±1
1	385	–	500	115	583
2	369	449	466	80	551
3	316	388	422	72	533
4	347	406	427	59	542
5	357	411	429	54	520
6	329	398	411	69	524

Температура стеклования T_g убывает при введении хлорида свинца в шихту (рис. 2). Подобный эффект наблюдался и другими авторами [12–14]. Это связано с деполимеризацией и ослаблением стеклянной сетки за счет образования новых хлоридных структурно-химических единиц [5, 12]. Состав № 3 (33-33-33) обладает самыми низкими характеристическими температурами, скорее всего это связано с положением тройной эвтектики на

квазитройной диаграмме PbCl₂-PbO-SiO₂. Температуры плавления T_m лежат ниже 600°C, следовательно, стекла являются легкоплавкими.

Термогравиметрический анализ показал, что до температуры начала плавления потери веса не происходит, что делает такие стекла перспективными прекурсорами для создания PbCl₂-содержащих ситаллов. Склонность к улутучиванию увеличивается с ростом номинального содержания

PbCl₂ в составе.

Увеличение содержания хлорида свинца в стекле приводит к уменьшению его микротвердости (табл. 3). Похожая зависимость наблюдалась в работе [13]. Введение PbCl₂ в состав стекол вызывает деполимеризацию стеклянной сетки и образование в ней пустот, что вызывает снижение механических свойств [5]. Нелинейность зависимости значений микротвердости от содержания PbCl₂ в составе объясняется различными потерями хлора при синтезе стекол.

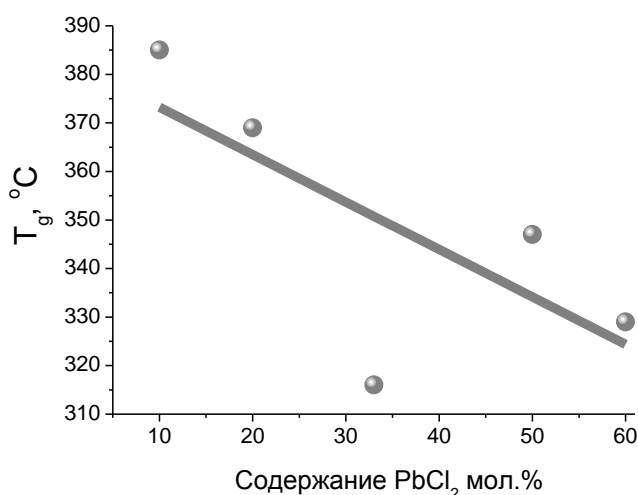


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от состава стекла

Таблица 3

Свойства свинцовых хлоросиликатных стекол.

Числовое обозначение составов соответствует табл. 1

№	Средняя микротвердость Н, кг/мм ² ±10	Плотность вещества, ρ, г/см ³ ±0,005	Показатель преломления n ±0,01
1	379	5,657	1,78
2	310	5,861	2,03
3	355	5,857	1,87
4	293	5,942	1,87
5	311	5,841	2,09
6	309	5,473	1,85

Плотность образцов увеличивается по мере добавления соединений свинца в состав. Оксид свинца оказывает более сильное влияние на плотность образцов [15]. Дело в том, что при введении PbCl₂ образуется более ослабленная сетка с пустотами, что снижает значения плотности [5, 8]. Показатель преломления стекол находится в диапазоне 1,78-2,09, что является достаточно высоким значением.

Коротковолновый край поглощения стекол лежит в диапазоне 350-380 нм (рис. 3). Он сдвинут в УФ-область на 40 нм по сравнению с бинарной системой PbO-SiO₂ [16].

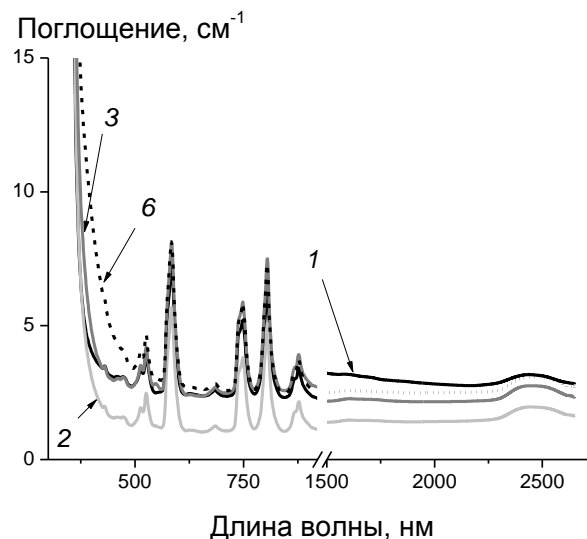


Рис. 3. Спектры поглощения стекол системы PbCl₂-PbO-SiO₂, легированные Nd³⁺. Числовое обозначение составов соответствует табл. 1

На спектрах присутствуют типичные для неодима полосы поглощения, которые образованы электронными переходами с основного состояния ⁴I_{9/2} иона Nd³⁺ на соответствующие возбужденные уровни ⁴G_{11/2}+²G_{9/2} (473 нм), ⁴G_{7/2}+²G_{9/2} (525 нм), ²G_{7/2}+⁴G_{5/2} (584 нм), ⁴F_{9/2} (684 нм), ⁴S_{3/2}+⁴F_{7/2} (748 нм), ²H_{9/2}+⁴F_{5/2} (804 нм), ⁴F_{3/2} (877 нм), ⁴I_{15/2} (1620 нм) и ⁴I_{13/2} (2446 нм) [17-19].

Все синтезированные в ходе работы стекла проявляют интенсивную фотолюминесценцию, типичную для неодима. На рис. 4 представлены спектры люминесценции с максимумом на длине волны 880 нм, относящийся к электронному переходу ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2} иона Nd³⁺ [6, 9].

Помимо полосы на 880 нм, стекла проявляют интенсивную фотолюминесценцию с максимумом на 1060 нм, относящуюся к электронному переходу ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} Nd³⁺ (рис. 5). Также наблюдается слабоинтенсивная полоса с максимумом на 1324 нм, приписываемая к электронному переходу ⁴F_{3/2}→⁴I_{13/2} иона неодима (рис. 5) [9, 19].

В спектрах люминесценции синтезированных стекол штарковская структура линий практически не проявляется, кроме сверхчувствительного перехода ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2} иона Nd³⁺. Наблюдаемая картина является типичной для образцов с аморфной природой. Возможно, штарковская структура проявится в измерениях при криогенных температурах [6].

Из приведенных выше данных следует, что интенсивность фотолюминесценции увеличивается при увеличении доли хлорида свинца в составе стекол. Состав 6 показывает максимальный рост интенсивности ФЛ более чем в 2 раза по сравнению с составом 1, что может быть связано с уменьшением максимальной энергии фононов стеклянной матрицы при введении PbCl_2 . Ион Nd^{3+} , находясь в низкоэнергетичном окружении, люминесцирует более эффективно, так как энергия возбуждения не рассеивается на колебания матрицы [3, 9, 20].

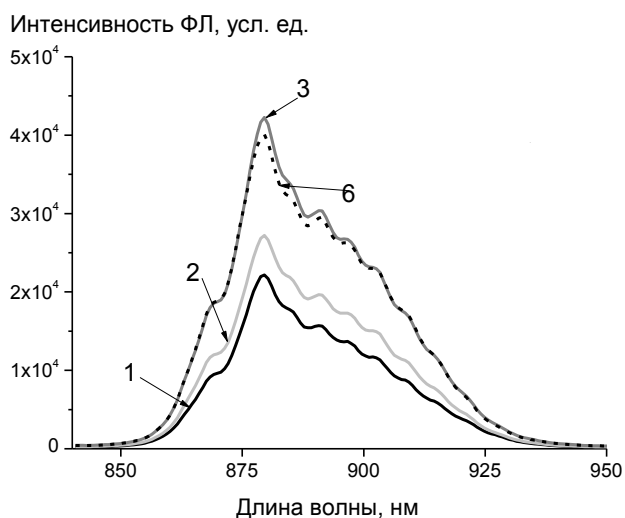


Рис. 4. Спектры люминесценции свинцовых оксохлоридных стекол на переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. Числовое обозначение составов соответствует табл. 1

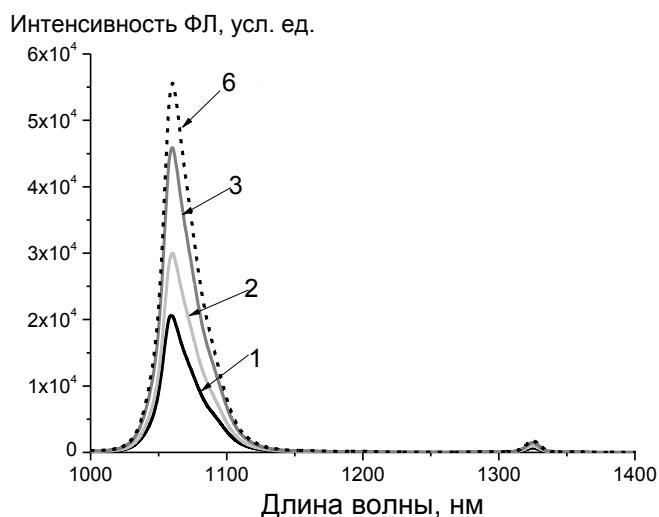


Рис. 5. Спектры люминесценции свинцовых оксохлоридных стекол на переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. Числовое обозначение составов соответствует табл. 1

ВЫВОДЫ

Синтезированы свинцовые хлорсиликатные стекла с максимальным номинальным содержанием хлорида свинца 60 мол.%, в том числе активированные неодимом. Методом ДТА определены характеристические температуры стекол. Температура стеклования убывает при увеличении содержания хлорида свинца в составе, что связано с деполимеризацией и ослаблением стеклянной сетки. Спектры поглощения синтезированных стекол имеют все характерные для Nd^{3+} полосы поглощения. Коротковолновый край поглощения смещен в УФ область по сравнению с бинарной системой PbO-SiO_2 . Стекла проявляют характерную для ионов неодима люминесценцию. Наблюдается значительный рост интенсивности люминесценции при введении хлорида свинца, что связано с уменьшением фонной энергии матрицы. Таким образом, стекла в системе $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$, активированные ионами Nd^{3+} , являются перспективными люминесцентными и лазерными материалами для инфракрасной области спектра.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА.

Research was done using equipment of NRC “Kurchatov Institute” – IREA Shared Knowledge Center.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, Госзадание FSSM-2020-0005.

The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia by the project FSSM-2020-0005.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Bowman S. R., Shaw L. B., Feldman B. J., Ganem J. A 7- μm praseodymium-based solid-state laser. IEEE J. Quantum Electronics. 1996. V. 32. P. 646–649. DOI: 10.1109/3.488838.
2. Jones I. K., Hömmerich U., Brown E., Trivedi S. B. Spectroscopic Properties of Pr-doped PbCl_2 for Eye-Safe 1.6 μm Laser Applications. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2014. V. 8959. P. 1–6. DOI: 10.1117/12.2037374.
3. Brown E., Hömmerich U., Bluiett A. G., Trivedi S. B., Zavada J. M. Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride. Journal of Applied Physics. 2007. V. 101. N 11. P. 1–7. DOI: 10.1063/1.2738418.

4. Kaminskii A. A., Eichler H. J., Findeisen J., Barta Ch. 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*. 1998. V. 206. P. 3–4. DOI 10.1002/(SICI)1521-3951(199803)206:13.0.CO;2-E.
5. Sokolov I.A., Murin I.V., Wiemhöfer H.D., Pronkin A.A. The nature of current carriers and electric conductivity in the $\text{PbCl}_2\text{-}2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ glasses. *Glass Physics and Chemistry*. 2000. V. 26. P. 148–157. DOI: 10.1007/BF02735960.
6. Butenkov D.A., Runina K.I., Petrova O.B. Synthesis and properties of Nd-doped chlorofluorosilicate lead glasses. *Glass and Ceramics*. 2021. V. 78. P. 135–139. DOI: 10.1007/s10717-021-00363-3.
7. Kiprianov A.A., Karpukhina N.G. Oxyhalide silicate glasses. *Glass Physics and Chemistry*. 2006. V. 32. P. 1–27. DOI: 10.1134/S1087659606010019.
8. Dongmei Zh., Wancheng Zh., Hongsheng Zh. Properties of lead-halide glasses in the $\text{PbBr}_2\text{-PbCl}_2\text{-PbF}_2\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 281. P. 86–90. DOI:10.1016/s0022-3093(00)00433-6.
9. Pisarska J. Novel oxychloroborate glasses containing neodymium ions: Synthesis, structure and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure*. 2008. V. 887. N 1–3. P. 201–204. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.02.044.
10. Singh G. P., Kaur P., Kaur S., Singh D.P. Role of WO_3 in structural and optical properties of $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses. *Physica B: Condensed Matter*. 2011. V. 406. N 24. P. 4652–4656. DOI: 10.1016/j.physb.2011.09.052.
11. Chethana B., Viswanatha R., Narayana R. C., Rao K. Thermal and spectroscopic investigations of glasses in the system $\text{PbO-PbCl}_2\text{-PbBr}_2$. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2015. V. 56. N 3. P. 115–120. DOI: 10.13036/17533562.56.3.115.
12. Coon J., Shelby J. Properties and Structure of Lead Halosilicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. V. 73. N 2. P. 379–382. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06521.x.
13. Rao K. J., Rao B. G., Elliott S. R. Glass formation in the system PbO-PbCl_2 . *Journal of Materials Science*. 1985. V. 20. P. 1678–1682. DOI: 10.1007/BF00555271.
14. Dongmei Zh., Wancheng Zh., Hongsheng Zh. 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. V. 270. N 1–3. P. 278–282. DOI: 10.1016/s0022-3093(00)00065-x.
15. Kohara S., Ohno H., Takata M., Usuki T., Morita H., Suzuya K., Akola J., Pusztai L. Lead silicate glasses Binary network-former glasses with large amounts of free volume. *Physical Review B*. 2010. V. 82. P. 1–7. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.134209.
16. Mythili N., Arulmozhi K. T., Fareed S. S. A comparative study: On the properties of PbO-SiO_2 glass systems synthesized via different routes. *Optik*. 2016. V. 127. N 22. P. 10817–10824. DOI: 10.1016/j.jjleo.2016.08.096.
17. Orlovskii Y. V., Basiev T. T., Pukhov K. K., Doroshenko M. E., Badikov V. V., Badikov D. V., Mirov S. B. Mid-IR transitions of trivalent neodymium in low phonon laser crystals. *Optical Materials*. 2007. V. 29. N 9. P. 1115–1128. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.05.009.
18. Chahal R., Starecki F., Doualan J.-L., Němec P., Trapananti A., Prestipino C., Nazabal V. $\text{Nd}^{3+}:\text{Ga-Ge-Sb-S}$ glasses and fibers for luminescence in mid-IR: synthesis, structural characterization and rare earth spectroscopy. *Optical Materials Express*. 2018. V. 8 N 6. P. 1650–1671. DOI:10.1364/ome.8.001650.
19. Nostrand M. C., Page R. H., Payne S. A., Isaenko L. I., Yeliseyev A. P. Optical properties of Dy^{3+} - and Nd^{3+} -doped KPb_2Cl_5 . *Optical Society of America*. 2001. V. 18, P. 264–276. DOI: 10.1364/JOSAB.18.000264.
20. Basiev T. T., Danileiko Yu. K., Dmitruk L. N., Galagan B. I., Moiseeva L. V., Osiko V. V., Sviridova E. E., Vinogradova N. N. The purification, crystal growth, and spectral-luminescent properties of $\text{PbCl}_2:\text{RE}$. *Optical Materials*. 2004. V. 25. P. 295. DOI: 10.1016/j.optmat.2003.08.011.

Поступила в редакцию 22.08.2022
Принята к опубликованию 16.09.2022

Received 22.08.2022
Accepted 16.09.2022