

УДК [546.244-31+546.47-31+546.776+546.562]:666.247.2

ПРИМЕСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ИОНАМИ МЕДИ(II) В МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЮЩЕМ ТЕЛЛУРИТНО-ЦИНКАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2021 г. О. А. Замятин¹*, Д. А. Лексаков¹, З. К. Носов¹

¹Национальный исследовательский нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: xef7@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Для стеклообразной матрицы состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$, легированной ионами меди(2+) в диапазоне концентраций от 0.008 до 0.250 мас. %, исследовано оптическое пропускание в интервале длин волн от 0.45 до 2.80 мкм. На спектрах пропускания образцов присутствует одна интенсивная полоса поглощения с максимумом при ~ 819 нм. На основании концентрационной зависимости поглощения для серии легированных медью(2+) образцов стекол вычислен удельный коэффициент поглощения ионами Cu^{2+} , который при 819 нм составил 4070 ± 83 дБ/(км ppm), и выявлена его спектральная зависимость в исследуемом диапазоне длин волн.

Ключевые слова: теллуритное стекло, примесное поглощение, ионы Cu^{2+} , удельный коэффициент поглощения

DOI: 10.31857/S0002337X21110142

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия теллуритные стекла рассматриваются как привлекательный материал для технологических приложений по изучению спектроскопических свойств ионов редкоземельных элементов в фотонных и нанофотонных устройствах [1]. Обладая высокими значениями показателя преломления, низкой энергией фононов [2] и повышенной химической стойкостью, теллуритные стекла также имеют небольшие коэффициенты поглощения, что является их заметным преимуществом в сравнении со стеклами других систем для изготовления оптоволоконных усилителей [3] и твердотельных лазеров [4]. Детальный обзор свойств данного типа стекол, в особенности механических, оптических, термических и электрических, приведен в работах [1, 5, 6]. В данной статье примесное поглощение изучено в матрице теллуритно-цинкатного стекла, содержащей триоксид молибдена. Эта трехкомпонентная система обладает широкой областью стеклообразования [7, 8], приемлемыми температурами синтеза стекол и относительно низкими значениями температур стеклования образцов, что делает ее особо привлекательной для изготовления волоконных световодов и изделий для фотоники [8]. Однако, несмотря на все описанные достоинства, широкому применению данных мате-

риалов до сих пор препятствует высокий уровень оптических потерь, обусловленный наличием гидроксильных групп и ионов переходных элементов. Исследования, направленные на повышение оптической прозрачности и однородности стекол, в настоящее время являются актуальным научным направлением и проводятся достаточно интенсивно [9–14].

С другой стороны, присутствие атомов $3d$ -элементов в матрице стекла способствует возникновению дополнительных оптических и магнитных эффектов, делая эти материалы пригодными в качестве компонентов магнитных фотонных кристаллов [15]. К тому же, наличие в стекле ионов переходных элементов приводит к возникновению в спектрах пропускания в видимой и ближней ИК-областях широких полос поглощения, что может быть использовано для создания оптических фильтров. Все это требует тщательного изучения свойств теллуритных стекол, содержащих $3d$ -элементы, и влияния ионов этих элементов на оптические характеристики образцов. Среди переходных элементов больший интерес представляют ионы меди(2+), обладающие весьма высокой поглощающей способностью [12] и интересными оптическими характеристиками.

Целью данной работы было исследование оптического пропускания стекол системы $\text{TeO}_2\text{--ZnO--MoO}_3$,

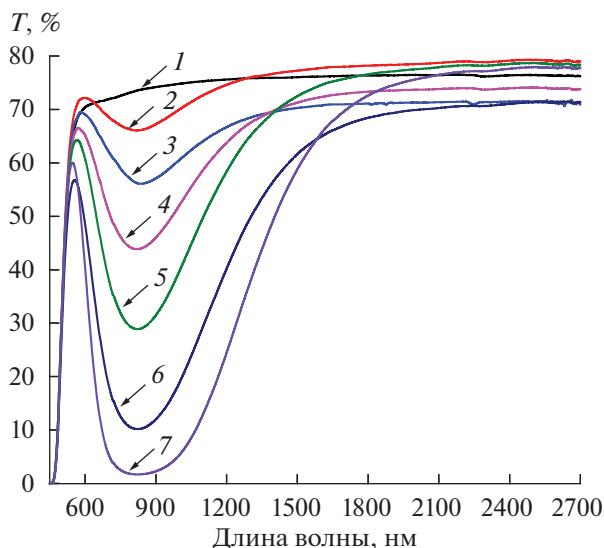


Рис. 1. Спектры пропускания стекол состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ толщиной 1.5 мм, легированных ионами Cu^{2+} (ppm): 1 – 0, 2 – 80, 3 – 150, 4 – 300, 5 – 600, 6 – 1200, 7 – 2500.

легированных ионами меди(2+), в видимой и ближней ИК-областях спектра и установление спектральной зависимости удельного коэффициента поглощения Cu^{2+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теллуридные стекла состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ получали путем охлаждения расплава, используя в качестве исходных макрокомпонентов ортотеллуровую кислоту H_6TeO_6 , гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, смешанные в заданном мольном соотношении. Легирование ионами Cu^{2+} осуществлялось введением в шихту рассчитанного объема раствора нитрата меди(II) с концентрацией 34.62 ммоль/л. Полученная смесь нагревалась до полного растворения всех веществ, упаривалась с образованием твердого остатка, далее прокаливалась на воздухе при 500°C для удаления летучих продуктов, а затем перетиралась в фарфоровой ступке до однородного состояния. Образовавшийся порошок плавил в муфельной печи в фарфоровом тигле при температуре 800°C в течение 15 мин. Стеклообразующий расплав разливался на воздухе в подогретую стальную форму. Сформировавшееся стекло отжигалось при температуре 310°C в течение 1 ч с последующим охлаждением в режиме “выключенной печи”. Из полученных стеклянных цилиндров диаметром 9 и длиной 70 мм изготавливались диски толщиной от 0.7 до 2.5 мм с плоскопараллельными полированными гранями.

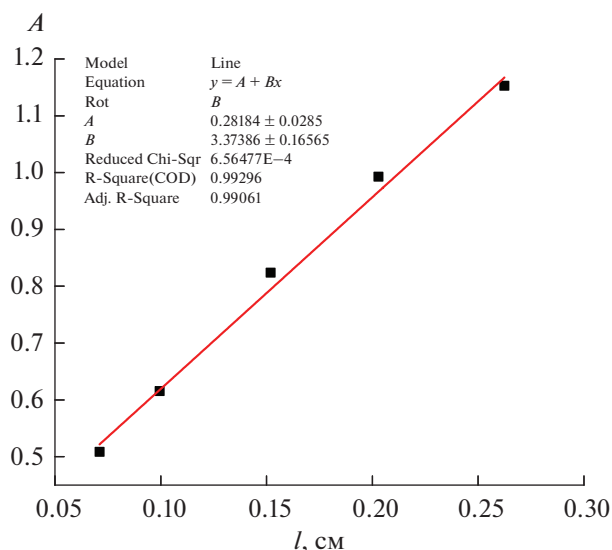


Рис. 2. Зависимость абсорбционности от толщины стекла на длине волны 819 нм в образце, содержащем 300 ppm ионов Cu^{2+} .

Спектры пропускания стекол были зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 0.45–2.80 мкм с шагом сканирования 0.5 нм. Толщина образцов стекла измерялась при помощи электронного микрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры пропускания полученных стекол толщиной ≈ 1.5 мм с различным содержанием ионов меди(2+) изображены на рис. 1. В интервале длин волн от 450 до 2800 нм присутствует одна интенсивная полоса поглощения с максимумом при 819 нм. Ее интенсивность возрастает пропорционально увеличению концентрации ионов Cu^{2+} в стекле.

Абсорбционность (A) во всем диапазоне прозрачности была рассчитана по экспериментальным значениям пропускания (T) на основании закона Бугера–Ламберта–Берра:

$$A = -\ln\left(\frac{T}{100\%}\right).$$

Ее зависимость на длине волны 819 нм от толщины образца, содержащего 0.3 мас. % меди, представлена на рис. 2. Тангенс угла наклона прямой, описывающей экспериментальные точки, выражает коэффициент объемного поглощения образца стекла, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, представляет собой вклад в общее снижение пропускающей способности материала вследствие отражения и рассеяния. Аналогичные расчеты были выполнены для всех образцов, и показано, что дан-

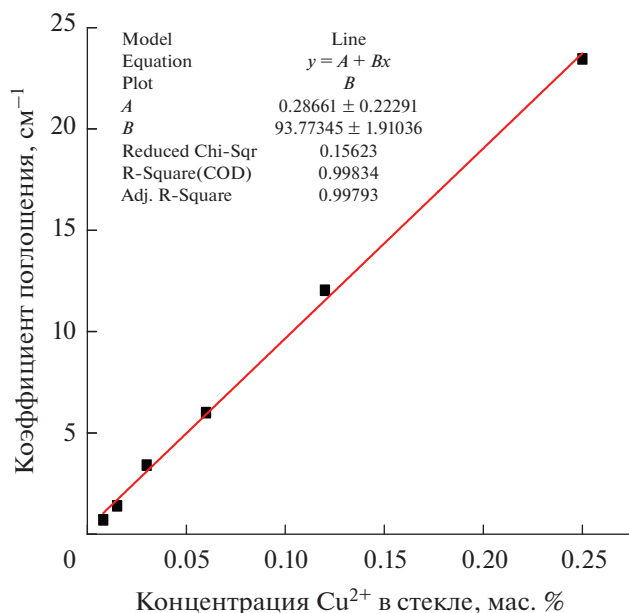


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения ионов Cu^{2+} от их концентрации в стекле состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ на длине волны 819 нм.

ная линейная зависимость подтверждает равномерность распределения ионов меди по всему слитку.

Удельный коэффициент поглощения меди(II) при каждой длине волны был рассчитан как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах поглощение–концентрация и изображен на рис. 3 при 819 нм.

Общий вид спектральной зависимости удельного коэффициента поглощения для ионов меди(II) в стеклах состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ представлен на рис. 4.

Атомы меди могут проявлять несколько степеней окисления, находясь в стеклообразной матрице. Применение в качестве прекурсоров ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония, нитратов цинка и меди зарекомендовало себя как достаточно эффективный способ формирования шихты, способный подавить восстановление меди(II) до низших состояний окисления. На начальном этапе синтеза восстановлению иона Cu^{2+} способствовали выделяющиеся диоксид азота и кислород за счет разложения гексагидрата нитрата цинка [16, 17], а также гексагидрата нитрата меди(II) [18, 19], находящихся в исходной смеси. На заключительном этапе окисляющее действие оказывала ортотеллуровая кислота, разлагающаяся с выделением кислорода [20–23]. Конечным продуктом разложения указанных исходных веществ в индивидуальном состоянии являются со-

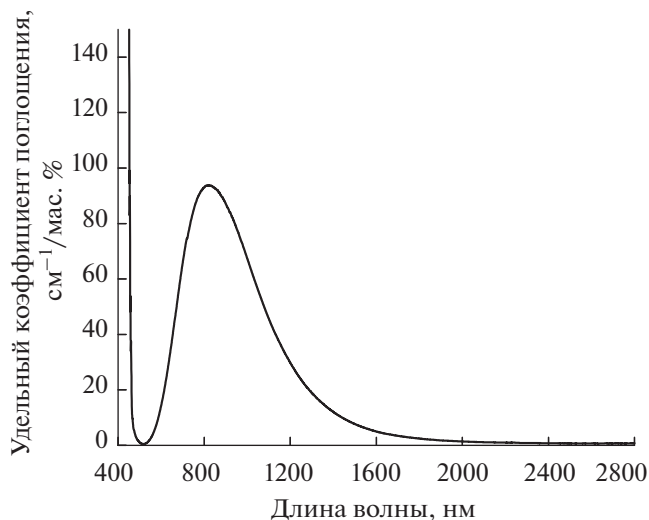


Рис. 4. Зависимость удельного коэффициента поглощения ионов меди(II) в стекле состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ от длины волны.

ответствующие бинарные оксиды. Кроме того, данные вещества взаимодействуют между собой с образованием устойчивых соединений, в том числе теллуридов и теллуридов цинка [24] и меди [24–27], способных сохранить атомы меди в двухвалентном состоянии. Такие сложные оксиды, по-видимому, и являются основными компонентами стеклообразующего расплава и способны проявляться при кристаллизации стекол [28]. В данной работе не обнаружено восстановление Cu^{2+} до других состояний окисления.

В видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра для всех легированных ионами меди образцов наблюдалась одна широкая полоса поглощения с максимумом при 819 нм, обусловленная суперпозицией трех электронных переходов: ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ [29–32], ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ [33, 34] и ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ [35, 36] иона Cu^{2+} , имеющего электронную конфигурацию d^9 и находящегося в октаэдрическом окружении с тетрагональным искажением.

По мере увеличения концентрации Cu^{2+} в стекле происходит пропорциональное увеличение интенсивности полосы с сохранением ее формы, что говорит об одинаковом вхождении этих ионов в сетку стекла при всех изученных концентрациях. Близкое значение максимума полосы поглощения было зарегистрировано в спектрах теллуридно-цинкатных [37] и теллуридно-молибдатных стекол [12, 37]. Положение максимумов поглощения иона Cu^{2+} указывает на то, что присутствие атомов тяжелых элементов, таких как молибден, вольфрам, цинк, в оксидных стеклах смещает максимум полосы поглощения в сторону больших длин

Таблица 1. Сравнение положения максимумов полос поглощения иона Cu^{2+} в стеклах различных систем

| Состав стекла | Положение максимума интенсивной полосы поглощения, нм | Источник |
|---|---|---------------|
| SiO_2 | ≈ 500 | [38] |
| $(\text{Na}_2\text{O})_{0.22}(\text{CaO})_{0.03}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ | 800 | [39] |
| $(\text{GeO}_2)_{0.29}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{SiO}_2)_{0.44}$ $(\text{Na}_2\text{O})_{0.14}(\text{CaO})_{0.1}(\text{K}_2\text{O})_{0.01}$ | 780 | [40] |
| $\text{TeO}_2\text{--GeO}_2\text{--WO}_3$ | 806–839 | [36] |
| $\text{TeO}_2\text{--Ag}_2\text{O--WO}_3$ | 794–808 | [30] |
| 50% альбит–50% диопсид | 800 | [41] |
| $\text{ZrF}_4\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3\text{--AlF}_3\text{--NaF--PbF}_2$ | 1000 | [42] |
| $(\text{MoO}_3)_{0.20}(\text{TeO}_2)_{0.80}$ | 830 | [12] |
| $(\text{ZnO})_{0.30}(\text{TeO}_2)_{0.70}$ | 820 | [43] |
| $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ | 819 | Данная работа |

Таблица 2. Сравнение значений удельного коэффициента поглощения Cu^{2+} в окрестности максимума полосы поглощения при ~ 819 нм в стеклах различных систем

| Состав стекла | Удельный коэффициент поглощения, дБ/(км ppm) при ~ 819 нм | Источник |
|---|--|---------------|
| SiO_2 | 0.01 | [38] |
| $(\text{Na}_2\text{O})_{0.22}(\text{CaO})_{0.03}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ | ≈ 640 | [39] |
| $(\text{GeO}_2)_{0.29}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{SiO}_2)_{0.44}$ $(\text{Na}_2\text{O})_{0.14}(\text{CaO})_{0.1}(\text{K}_2\text{O})_{0.01}$ | ≈ 200 | [40] |
| $\text{TeO}_2\text{--GeO}_2\text{--WO}_3$ | – | [36] |
| $\text{TeO}_2\text{--Ag}_2\text{O--WO}_3$ | – | [30] |
| 50% альбит–50% диопсид | ≈ 300 | [41] |
| $\text{ZrF}_4\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3\text{--AlF}_3\text{--NaF--PbF}_2$ | ≈ 250 | [42] |
| $(\text{MoO}_3)_{0.20}(\text{TeO}_2)_{0.80}$ | 4830 | [12] |
| $(\text{ZnO})_{0.30}(\text{TeO}_2)_{0.70}$ | 4460 ± 40 | [43] |
| $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ | 4070 ± 83 | Данная работа |

волн по сравнению с кварцевыми или силикатными (табл. 1).

Относительно резкое увеличение интенсивности поглощения на коротковолновом крае области пропускания стекол, зависящее от концентрации примесных ионов Cu^{2+} , связано, по-видимому, с полосой переноса заряда с иона меди на ион кислорода $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ [36], лежащей вне области прозрачности данного материала.

Знание коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения при 819 нм позволяет из спектров, приведенных на рис. 1, рассчитать спек-

тральную зависимость этого коэффициента во всем исследованном диапазоне длин волн (рис. 4). Обращает на себя внимание достаточно широкий разброс значений удельного коэффициента поглощения для стекол различного состава на одной и той же длине волны (табл. 2). В то же время для составов, макрокомпоненты которых содержат атомы тяжелых элементов, значения удельных коэффициентов поглощения наиболее близки.

Полученная спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения позволяет оценить минимальную концентрацию ионов меди(II) для заданного уровня оптических потерь на

них. В диапазоне длин волн от 0.45 до 2.80 мкм для достижения оптических потерь в 100 дБ/км, обусловленных ионами меди(II), ее содержание в стекле не должно превышать ~25 ppbwt. На основании этого ионы Cu^{2+} следует отнести к числу сильно поглощающих примесей и их поступление в стекло необходимо тщательно контролировать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многокомпонентные теллуридные стекла состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$, легированные ионами меди(II), получены при использовании в качестве исходных прекурсоров ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония, нитратов цинка и меди(II). Оптическое пропускание образцов исследовано в видимой и ближней ИК-областях спектра: установлено наличие одной широкой полосы поглощения с максимумом при ~819 нм, обусловленной электронными переходами в ионе Cu^{2+} .

Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения в исследованном интервале длин волн была рассчитана на основании серии стекол с различным содержанием меди(II). Найдено, что в максимуме полосы поглощения на длине волны ~819 нм он равен 4070 ± 83 дБ/(км ppm).

Оценено минимальное содержание ионов меди(II) в стеклах исследованной системы и установлено, что для достижения избыточных оптических потерь в 100 дБ/км на данных ионах Cu^{2+} их содержание в матрице стекла не должно превышать 25 ppbwt.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0729-2020-0039 в рамках базовой части государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rivera V.A.G., Manzani D.* Technological Advances in Tellurite Glasses: Properties, Processing, and Applications. Cham: Springer, 2017. P. 344.
2. *Khatir S., Bolka J., Capoen B., Turrell S., Bouazaoui M.* Raman Spectroscopic Characterization of Er^{3+} -Doped Tellurite-Based Glasses // *J. Mol. Struct.* 2001. V. 563–564. № 5. P. 283–287. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00440-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00440-9)
3. *Strutynski C., Desevedavy F., Lemièrre A., Jules J.-C., Gadret G., Cardinal T., Smektala F., Danto S.* Tellurite-Based Core-Clad Dual-Electrodes Composite Fibers // *Opt. Mater. Express.* 2017. V. 7. № 5. P. 1503–1508. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001503>
4. *Himamaheswara Rao V., Syam Prasad, Mohan Babu M., Venkateswara Rao P., Satyanarayana P., Santos L.F.T., Veeraiiah N.* Spectroscopic Studies of Dy^{3+} ion Doped Tellurite Glasses for Solid State Lasers and White LEDs // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2018. V. 188. P. 516–524. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.013>
5. *El-Mallawany R.A.H.* Tellurite Glass Smart Materials: Applications in Optics and Beyond. Cham: Springer, 2018.
6. *El-Mallawany R.A.H.* Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data. Boca Raton: CRC Press, 2011. P. 532.
7. *Zhang W., Halasyamani P.S.* Top-Seeded Solution Crystal Growth of Noncentrosymmetric and Polar $\text{Zn}_2\text{TeMoO}_7$ (ZTM) // *J. Solid. State. Chem.* 2015. V. 236. P. 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.08.044>
8. *Liu J.L., Wang W.C., Xiao Y.B., Huang S.J., Mao L.Y., Zhang Q.Y.* Nd^{3+} -Doped TeO_2 - MoO_3 - ZnO Tellurite Glass for a Diode-pump 1.06 μm Laser // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 506. P. 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.11.030>
9. *Снопатин Г.Е., Плотниченко В.Г., Волков С.А., Дорофеев В.В., Дианов Е.М., Чурбанов М.Ф.* Коэффициент экстинкции Ni^{2+} в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.78}(\text{WO}_3)_{0.2}$ // *Неорган. материалы.* 2010. Т. 46. № 8. С. 1016–1019.
10. *Замятин О.А., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Сибиркин А.А., Горева И.Г.* Удельный коэффициент поглощения никеля в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 3. С. 328–332. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15030185>
11. *Замятин О.А., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Харакордин А.В., Сибиркин А.А., Федотова И.Г.* Удельный коэффициент поглощения кобальта(II) в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 6. С. 693–696. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15060196>
12. *Замятин О.А., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Сибиркин А.А., Федотова И.Г., Гаврин С.А.* Удельный коэффициент поглощения меди в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 12. С. 1380–1384. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15110160>
13. *Dorofeev V.V., Moiseev A.N., Churbanov M.F., Snopatin G.E., Chilyasov A.V., Kraev I.A., Lobanov A.S., Kotereva T.V., Ketkova L.A., Pushkin A.A., Gerasimenko V.V., Plotnichenko V.G., Kosolapov A.F., Dianov E.M.* High-Purity TeO_2 - WO_3 - $(\text{La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3)$ Glasses for Fiber-optics // *Opt. Mater.* 2011. V. 33. № 12. P.1911–1915. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.03.032>
14. *Moiseev A.N., Dorofeev V.V., Chilyasov A.V., Kraev I.A., Churbanov M.F., Kotereva T.V., Pimenov V.G., Snopatin G.E., Pushkin A.A., Gerasimenko V.V., Kosolapov A.F., Plotnichenko V.G., Dianov E.M.* Production and Properties of High Purity TeO_2 - ZnO - Na_2O - Bi_2O_3 and TeO_2 - WO_3 - La_2O_3 - MoO_3 Glasses // *Opt. Mater.*

2011. V. 33. № 12. P.1858–1861.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.02.042>
15. *Lyubchanskii I.L., Dadoenkova N.N., Lyubchanskii M.I., Shapovalov E.A., Rasing T.* Magnetic Photonic Crystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. № 18. P. R277–R287.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/18/R01>
 16. *Kozak A.J., Wieczorek-Ciurowa K., Kozak A.* The Thermal Transformations in $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (1 : 6) System // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003. V. 74. № 2. P.497–502.
<https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000005186.15474.be>
 17. *Małeckı A., Gajerski R., Łabuś S., Prochowska-Klisch B., Wojciechowski K.T.* Mechanism of Thermal Decomposition of d-metals Nitrates Hydrates // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000. V. 60. № 1. P. 17–23.
<https://doi.org/10.1023/A:1010155931266>
 18. *Živković Ž.D., Živković D.T., Grujičić D.B.* Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Cu, Co, Ni$) // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1998. V. 53. № 2. P. 617–623.
<https://doi.org/10.1023/A:1010170231923>
 19. *Nikolic R., Zec S., Maksimovic V., Mentus S.* Physico-chemical Characterization of Thermal Decomposition Course in Zinc Nitrate-copper Nitrate Hexahydrates // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. V. 86. № 2. P. 423–428.
<https://doi.org/10.1007/s10973-005-7237-z>
 20. *Ahmed M.A.K., Fjellvåg H., Kjekshus A.* Synthesis, Structure and Thermal Stability of Tellurium Oxides and Oxide Sulfate Formed from Reactions in Refluxing Sulfuric Acid // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. № 24. P. 4542–4549.
<https://doi.org/10.1039/B005688J>
 21. *Rosick J., Loub J., Pavel J.* Ber die Thermische Zersetzung der Orthotellurs ure und die Verbindung Te_2O_5 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1965. V. 334. № 5–6. P. 312–320.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19653340512>
 22. *Bart J.C.J., Bossi A., Perissinoto P., Castellan A., Giordano N.* Some Observations on the Thermochemistry of Telluric Acid // *J. Therm. Anal.* 1975. V. 8. № 2. P. 313–327.
<https://doi.org/10.1007/BF01904009>
 23. *Bayer G.* On the Polymorphism of Orthotelluric Acid, H_6TeO_6 // *J. Less.-Common. Met.* 1968. V. 16. № 3. P. 215–222.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(68\)90017-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90017-9)
 24. *Feger C.R., Schimek G.L., Kolis J.W.* Hydrothermal Synthesis and Characterization of $M_2Te_3O_8$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$): A Series of Compounds with the Spiroffite Structure // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 143. № 2. P. 246–253.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8101>
 25. *Pertlik F.* Dimorphism of Hydrothermal Synthesized Copper Tellurite, $CuTeO_3$: The Structure of a Monoclinic Representative // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 71. № 2. P. 291–295.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90236-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90236-2)
 26. *Stavrakeva D., Ivanova Y., Pyrov Y.* New Data on the Composition of the Crystalline Phases in the Cu–Te–O System // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. № 4. P. 2175–2180.
<https://doi.org/10.1007/BF01045785>
 27. *Zhu X., Wang Z., Su X., Vilarinho P.M.* New Cu_3TeO_6 Ceramics: Phase Formation and Dielectric Properties // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. № 14. P. 11326–11332.
<https://doi.org/10.1021/am501742z>
 28. *Yoshida T., Hirashima H., Kato M.* Electrical Conductivity of Glass and Crystallized Glass of System $CuO-V_2O_5-TeO_2$ // *J. Ceramic Association.* 1985. V. 93. № 1077. P. 244–251.
https://doi.org/10.2109/jcersj1950.93.1077_244
 29. *Gayathri Pavani P., Vijaya Kumar R., Chandra Mouli V.* Characterization of ZnO Based Boro Tellurite Glass System // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B.* 2016. V. 57. № 2. P. 104–110.
<https://doi.org/10.13036/17533562.57.2.013>
 30. *Upender G., Devi C.S., Kamalaker V., Mouli V.C.* The Structural and Spectroscopic Investigations of Ternary Tellurite Glasses, Doped with Copper // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. № 19. P. 5887–5892.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.001>
 31. *Sreedhar B., Rao J.L., Lakshman S.V.J.* Electron Spin Resonance and Optical Absorption Apectra of Cu^{2+} Ions in Alkali Zinc Borosulphate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1990. V. 124. № 2–3. P. 216–220.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90265-N](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90265-N)
 32. *Narendra G.L., Sreedhar B., Rao J.L., Lakshman S.V.J.* Electron Spin Resonance and Optical Absorption Spectra of Cu^{2+} Ions in $Na_2SO_4-ZnSO_4$ Glasses // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. № 19. P. 5342–5346.
<https://doi.org/10.1007/BF01143231>
 33. *Ramadevudu G., Shareefuddin M., Sunitha Bai N., Lakshminpathi Rao M., Narasimha Chary M.* Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Studies of Cu^{2+} Spin Probe in $MgO-Na_2O-B_2O_3$ Ternary Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 278. № 1–3. P. 205–212.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00255-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00255-6)
 34. *Rayan D.A., Elbashar Y.H., Rashad M.M., El-Korashy A.* Optical Spectroscopic Analysis of Cupric Oxide Doped Barium Phosphate Glass for Bandpass Absorption Filter // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 382. P. 52–56.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.002>
 35. *Stefan R., Culea E., Pascuta P.* The Effect of Copper Ions Addition on Structural and Optical Properties of Zinc Borate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2012. V. 358. № 4. P. 839–846.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.079>
 36. *Upender G., Prasad M., Mouli V.C.* Vibrational, EPR and Optical Spectroscopy of the Cu^{2+} Doped Glasses with $(90-x)TeO_2-10GeO_2-xWO_3$ ($7.5 \leq x \leq 30$) composition // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. V. 357. № 3. P. 903–909.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.001>
 37. *Kamalaker V., Upender G., Prasad M., Mouli V.C.* Infra-red, ESR and Optical Absorption Studies of Cu^{2+} Ions

- Doped in $\text{TeO}_2\text{-ZnO-NaF}$ Glass System // *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 2010. V. 48. № 10. P. 709–715.
38. *Schultz P.C.* Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica // *J. Am. Ceram. Soc.* 1974. V. 57. № 7. P. 309–313.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10908.x>
39. *Newns G.R., Pantelis P., Wilson J.L., Uffen R.W.J., Worthington R.* Absorption Losses in Glasses and Glass Fibre Waveguides // *Opto-electronics* 1973. V. 5. № 4. P. 289–296.
<https://doi.org/10.1007/BF02057128>
40. *Spierings G.A.C.M.* Optical Absorption of Transition Metals in Alkali Lime Germanosilicate Glasses // *J. Mater. Sci.* 1979. V. 14. № 10. P. 2519–2521.
<https://doi.org/10.1007/BF00737045>
41. *Keppeler H.* Crystal Field Spectra and Geochemistry of Transition Metal Ions in Silicate Melts and Glasses // *Am. Mineral.* 1992. V. 77. № 1–2. P. 62–75.
42. *France P.W., Carter S.W., Williams J.R.* Effects of Atmosphere Control on the Oxidation States of 3d Transition Metals in ZrF_4 Based Glasses // *Mater. Sci. Forum.* 1985. V. 5–6. P. 353–359.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.5-6.353>
43. *Zamyatin O.A., Plotnichenko V.G., Churbanov M.F., Zamyatina E.V., Karzanov V.V.* Optical Properties of Zinc Tellurite Glasses Doped with Cu^{2+} Ions // *J. Non-Cryst. Solids* 2018. V. 480. P. 81–89.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.025>