

УДК [546.244-31+546.472-31+546.776]:666.247.2

УДЕЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II) В МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЮЩЕМ ТЕЛЛУРИТНО-ЦИНКАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2021 г. О. А. Замятин^{1, 2, *}, О. А. Ломтева¹, М. Ф. Чурбанов^{1, 2}

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

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук, ул. Троицкая, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: xef7@mail.ru

Поступила в редакцию 14.09.2020 г.

После доработки 10.11.2020 г.

Принята к публикации 11.11.2020 г.

Стекла системы $\text{TeO}_2\text{--ZnO--MoO}_3$, содержащие ионы кобальта(II) в диапазоне концентраций от 0.035 до 1.2 мас. %, были получены с использованием в качестве исходных веществ ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония, нитратов цинка и кобальта(II). В интервале длин волн от 0.42 до 3.0 мкм в спектрах пропускания образцов присутствуют две интенсивные полосы поглощения с максимумами при ~584 и ~1357 нм. По серии легированных образцов с концентрацией кобальта 3.5×10^{-2} – 1.2 мас. % был вычислен удельный коэффициент поглощения ионами Co^{2+} , который при 584 нм составил 3550 ± 210 дБ/(км ppm), и выявлена его спектральная зависимость в исследуемом диапазоне длин волн.

Ключевые слова: теллуритное стекло, примесное поглощение, кобальт(II), удельный коэффициент поглощения

DOI: 10.31857/S0002337X21030167

ВВЕДЕНИЕ

Теллуритные стекла привлекают внимание исследователей благодаря их исключительным характеристикам и перспективным областям применения. Детальный обзор их свойств, в том числе оптических, термических и электрических, приведен в работах [1–3]. Показано, что данные материалы наиболее перспективны для оптоэлектроники, включая лазерные технологии и волоконную оптику, при создании оптических сенсоров и люминесцентных дисплеев.

Исследования примесного поглощения в теллуритных стеклах, обусловленного присутствием переходных металлов и гидроксильных групп, направлены на повышение их оптической прозрачности и однородности и в настоящее время являются актуальным научным направлением. Снижение примесного влияния позволяет зарегистрировать различные оптические эффекты, в том числе и люминесценцию в волокнах, не проявляющиеся из-за присутствия примесей [4–7]. С другой стороны, присутствие атомов некоторых 3d-элементов в матрице стекла приводит к возникновению оптических и магнитных эффектов, делая эти материалы пригодными в качестве компонентов фотонных кристаллов [8]. К тому же, переходные

элементы приводят к возникновению широких полос поглощения в видимой и ближней ИК-областях в спектрах пропускания вследствие электронных переходов. Все это требует детального исследования поведения 3d-элементов для более глубокого понимания их влияния на оптические характеристики теллуритных стекол.

Среди переходных элементов наибольший интерес представляют элементы триады железа, считающиеся “бытовыми примесями” и попадающие в стекло в значительных количествах в процессе его синтеза. Особо следует выделить ионы кобальта(II), введение которых в стекла делает их пригодными для изготовления ферромагнитных сенсоров [9], суперконденсаторов, катализаторов и литий-ионных аккумуляторов [10]. Базисной матрицей в данном исследовании была трехкомпонентная система $\text{TeO}_2\text{--ZnO--MoO}_3$, имеющая достаточно широкую область стеклообразования, стекла которой перспективны как лазерная среда [11].

Целью данной работы было исследование оптического пропускания стекол системы $\text{TeO}_2\text{--ZnO--MoO}_3$, легированных ионами кобальта, в видимой и ближней ИК-областях спектра и уста-

новление спектральной зависимости удельного коэффициента поглощения Co^{2+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Многокомпонентные теллуридные стекла состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ получали расплавным методом, используя в качестве исходных макрокомпонентов ортотеллуридную 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 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, смешанных в заданном мольном соотношении. Легирование ионами Co^{2+} выполнялось путем введения в шихту рассчитанного объема раствора нитрата кобальта(II) с концентрацией 34.6 ммоль/л до достижения его содержания от 0.035 до 1.2 мас. %. Полученную смесь нагревали до полного растворения всех веществ, упаривали с образованием твердого остатка, который прокаливали на воздухе при 500°C для удаления летучих продуктов, затем тщательно перетирали в фарфоровой ступке до однородного состояния. Образовавшийся порошок плавил в муфельной печи в фарфоровом тигле с выдержкой в расплаве при 800°C в течение 15 мин. Стеклообразующий расплав разливали на воздухе в подогретую стальную форму. Сформированное стекло отжигали 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.

Спектры пропускания стекол были зарегистрированы на спектрофотометре Shumadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 0.3–3.2 мкм с шагом сканирования 0.5 нм. Толщина образцов стекла измерялась при помощи электронного микрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры пропускания полученных стекол толщиной ≈ 0.7 мм с различным содержанием ионов кобальта изображены на рис. 1. В интервале длин волн от 300 до 2800 нм присутствуют две широкие полосы поглощения с максимумами при 584 и 1357 нм, интенсивность которых возрастает пропорционально изменению концентрации Co^{2+} .

Оптическая плотность (OD) во всем диапазоне прозрачности была рассчитана из экспериментальных значений пропускания (T) по закону Бугера–Ламберта–Берра

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

Ее зависимость на длине волны 584 нм от толщины образца, содержащего 0.07 мас. % кобаль-

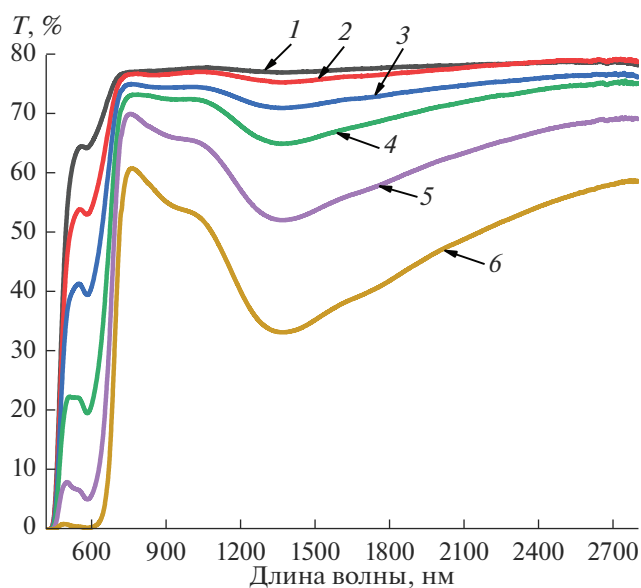


Рис. 1. Спектры пропускания стекол состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ толщиной 0.7 мм, легированных ионами Co^{2+} (ppm): 1 – 350, 2 – 700, 3 – 1500, 4 – 3000, 5 – 6000, 6 – 12000.

та, представлена на рис. 2. Тангенс угла наклона прямой, описывающей экспериментальные точки, характеризует коэффициент объемного поглощения стекла, а отрезок, отсекаемый по оси ординат, представляет собой вклад в общее снижение пропускающей способности вследствие отражения и рассеяния. Аналогичные расчеты были выполнены для всех образцов. Данная линейная зависимость подтверждает равномерность распределения ионов кобальта по всему слитку образца.

Удельный коэффициент поглощения кобальта на каждой длине волны был рассчитан как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах поглощение–концентрация, и изображен для примера при 584 нм на рис. 3.

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

Способ формирования шихты, примененный в данной работе для синтеза стекол с использованием солей и кислот, как альтернатива традиционному способу, предполагающему использование бинарных оксидов, позволяет значительно повысить гомогенность расплава и достичь равномерного распределения легирующего компонента по всему слитку стекла (см. подробное обсуждение в работах [12, 13]). Данное исследование в дополнение к указанным статьям также подтвердило, что получение стекол через растворы ортотеллуридной кислоты и нитратов приводит к

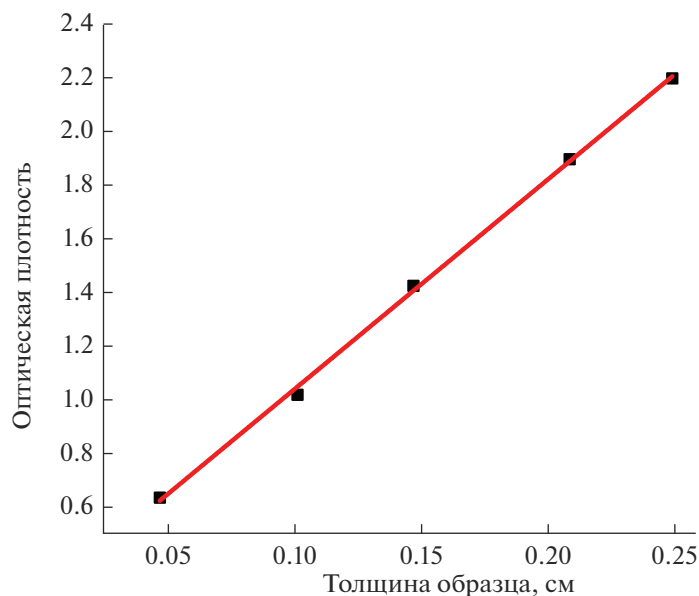


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от толщины стекла на длине волны 584 нм в образце, содержащем 700 ppm ионов Co^{2+} .

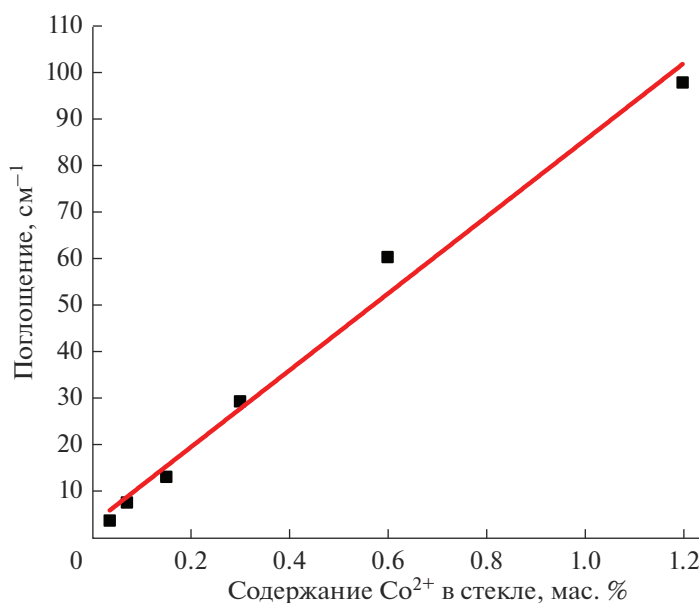


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения ионов Co^{2+} от их концентрации в стекле состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ на длине волны 584 нм.

равномерному распределению ионов Co^{2+} по всей длине образца стекла (рис. 2).

Основной формой нахождения кобальта в стеклах является его состояние в виде Co^{2+} , образовавшееся в результате термического распада нитрата или других производных. Сведения о присутствии Co^{3+} [14] не подтверждаются данными по его термической устойчивости. Смешанный оксид Co_3O_4 ,

формирующийся из нитрата при 185°C [15], 150°C [16], претерпевает в индивидуальном состоянии дальнейшее полное разложение до CoO при 907°C [17] или при 838°C [18].

В спектрах пропускания легированных кобальтом стекол состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ наблюдаются две интенсивные полосы поглощения с максимумами при ~ 584 и ~ 1357 нм (рис. 1). Де-

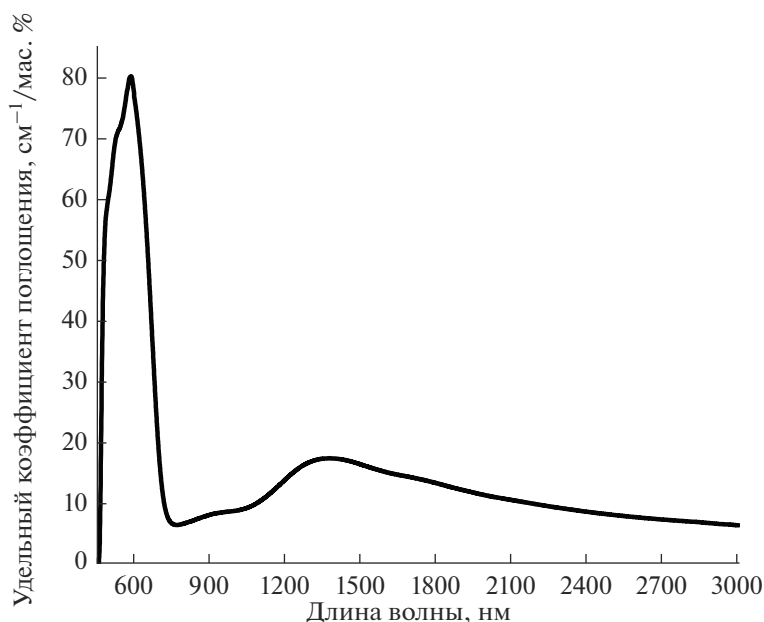


Рис. 4. Зависимость удельного коэффициента поглощения ионов Co^{2+} в стекле состава $(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO_3)_{0.10}$ от длины волны.

тальное сравнение положения максимумов характерных полос в стеклах различных систем приведено в табл. 1. Обращают на себя внимание близкие значения длин волн для нескольких оксидных систем. Это может свидетельствовать о том, что в таких материалах ионы кобальта(II) присутствуют в постоянном координационном окружении, слабо изменяющемся при замене макрокомпонентов.

Известно, что ионы кобальта(II) в стеклообразных материалах могут находиться в октаэдрической и тетраэдрической координациях. Автора-

ми [19] установлено, что наиболее предпочтительной является октаэдрическая координация.

Для иона Co^{2+} , обладающего d^7 -конфигурацией, находящегося в высокоспиновом соединении, основным термом будет выступать 4F с низколежащим возбужденным термом 4P , а для низкоспиновой конфигурации основным термом будет являться 2G . В октаэдрическом или псевдооктаэдрическом поле терм 4F расщепляется на уровни $^4T_{1g}(^4F)$, $^4T_{2g}(^4F)$, $^4A_2(^4F)$, а терм 4P трансформируется в $^4T_{1g}(^4P)$, и основным уровнем будет являться $^4T_{1g}(^4F)$. В связи с этим возможны следу-

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

Стеклообразная система	Положение максимума, нм		Источник
	полоса 1	полоса 2	
$0.5Co^{2+}:45B_2O_3 + 5ZnO + 49.5PbO$	605	1450	[24]
$0.1CoO:19.9ZnO + 5Li_2O + 25Na_2O + 50B_2O_3$	589	1239	[25]
$1CoO:LiF + B_2O_3$	580	1420	[26]
$1CoO:K_2SO_4 + ZnSO_4$	570	1420	
$0.5CoCl_2:30Li_2O-20LiF-45.5B_2O_3-4CdO$	595	1416	[27]
$Co^{2+}:B_2O_3-BaO-LiF$	589	1449	[28]
$0.2Co:29PbO-5Al_2O_3-1TeO_2-10GeO_2-54.8SiO_2$	594	1455	[20]
TeO_2-MoO_3	<800	1380	[29]
$(ZrF_4)_{0.53}(BaF_2)_{0.20}(LaF_3)_{0.04}(AlF_3)_{0.03}(NaF)_{0.20}$	546	1533	[30]
$TeO_2-ZnO-MoO_3$	584	1357	Данная работа

Таблица 2. Сравнение значений удельного коэффициента поглощения Co^{2+} в окрестности максимума полосы поглощения при ~ 1370 нм в стеклах различных систем

Стеклообразная система	Удельный коэффициент поглощения, дБ/(км ppm)	Источник
SiO_2	480	[31]
$(\text{SiO}_2)_{0.44}(\text{GeO}_2)_{0.29}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.02}$ $(\text{CaO})_{0.1}(\text{Na}_2\text{O})_{0.14}(\text{K}_2\text{O})_{0.01}$	240	[32]
$\text{TeO}_2\text{--MoO}_3$	800	[29]
$\text{TeO}_2\text{--ZnO--MoO}_3$	750	Данная работа

ющие электронные переходы: ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$, ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ и ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$. Известно, что переход ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ является двухэлектронным и имеет достаточно низкую интенсивность.

В поле тетраэдрической симметрии для иона кобальта основной терм 4F расщепляется на три уровня: ${}^4A_2({}^4F)$, ${}^4T_2({}^4F)$ и ${}^4T_1({}^4F)$, терм 4P трансформируется в ${}^4T_{1g}({}^4P)$. Терм возбужденного состояния 2G расщепляется на четыре уровня: ${}^2A_{1g}({}^2G)$, ${}^2T_{1g}({}^2G)$, ${}^2T_{2g}({}^2G)$ и ${}^2E_g({}^2G)$. Важнейшими электронными переходами будут: ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_1({}^2G)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ и ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2A_1({}^2G)$. Полоса поглощения от перехода ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ не наблюдается в спектре из-за низкой силы осциллятора. Переходы ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_1({}^2G)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$ и ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2A_1({}^2G)$ являются запрещенными по спину. Как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом окружениях для кобальта возможно проявление запрещенных по спину переходов, интенсивность которых может увеличиваться за счет соседних переходов.

В исследуемых стеклах наблюдаемые полосы поглощения были отнесены к определенным электронным переходам иона Co^{2+} . Полоса поглощения при ~ 525 нм отнесена к переходу ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow T_{1g}({}^2H)$ в октаэдрической координации и сформирована в результате примешивания к запрещенному по спину переходу дублетного состояния 2H , а полоса ~ 590 нм обусловлена переходом ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ в тетраэдрической координации атомов кобальта. Высокая интенсивность полосы от Co^{2+} в тетраэдрическом окружении по сравнению с октаэдрическим объясняется значительным смещением $3d$ -орбиталей кобальта с $4p$ -орбиталями лиганда.

Интенсивная полоса поглощения, расположенная в ближней ИК-области спектра с центром при ~ 1375 нм, относится к электронному переходу ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ кобальта, находящегося в тет-

раэдрическом окружении, проявляющемуся в виде нескольких полос, обусловленных его расщеплением на дополнительные подуровни из-за спин-орбитального спаривания первого порядка [21]: $\Gamma_8({}^4A_2, {}^4F) \rightarrow \Gamma_{7+8}({}^4T_1, {}^4F)$ при ~ 950 нм, $\Gamma_8({}^4A_2, {}^4F) \rightarrow \Gamma_8({}^4T_1, {}^4F)$ при ~ 1375 нм, $\Gamma_8({}^4A_2, {}^4F) \rightarrow \Gamma_6({}^4T_1, {}^4F)$ при ~ 1925 нм [20–23]. Полосы поглощения от подобного расщепления на подуровни для ${}^4T_1({}^4P)$ на спектрах не были обнаружены, по-видимому, ввиду их полного наложения на другие, более интенсивные, полосы иона Co^{2+} в октаэдрическом окружении.

Удельное поглощение, характерное для ионов кобальта, изучено на основании закона Бугера–Ламберта–Берра, его зависимость от содержания кобальта в стекле изображена на рис. 3. Аппроксимацией экспериментальных значений линейной функцией найден удельный коэффициент поглощения в виде тангенса угла наклона, для 584 нм он равен $81.8 \pm 4.8 \text{ см}^{-1}/\text{мас. \%}$ или $3550 \pm 210 \text{ дБ}/(\text{км ppm})$. Его спектральная зависимость в исследуемом диапазоне длин волн, представленная на рис. 4, свидетельствует о том, что ионы кобальта при больших концентрациях в стекле способны полностью перекрыть область прозрачности стекла. На основании значений удельного коэффициента поглощения ионы Co^{2+} следует отнести к числу сильно поглощающих примесей. В диапазоне длин волн от 0.5 до 3.0 мкм для достижения оптических потерь в 100 дБ/км, обусловленных кобальтом(II), его содержание в стекле не должно превышать $\sim 30 \text{ ppbwt}$.

Сравнение значений удельного коэффициента поглощения на длине волны ~ 1380 нм для разных образцов приведено в табл. 2. Обращает на себя внимание существенное отличие полученного в данной работе значения от таковых для силикатного, кварцевого и в особенности фторидного стекла, в то же время оно близко к удельному коэффициенту для теллуричного стекла. Это означает, что матричное окружение иона кобальта существенным образом влияет на энергетические характеристики перехода в ионе Co^{2+} и для “тяжелых” элементов, таких как теллур, молибден и цинк, на-

блюдаются более интенсивные электронные переходы и высокие значения удельного коэффициента поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многокомпонентные молибденсодержащие теллурично-цинкатные стекла состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$, легированные ионами кобальта(II), были получены с использованием в качестве исходных компонентов ортотеллуриновой кислоты, гептамолибдата аммония, нитратов цинка и кобальта(II). Оптическое пропускание образцов исследовано в видимой и ближней ИК-областях спектра. Установлено наличие двух широких и интенсивных полос поглощения с максимумами при ~ 584 и ~ 1357 нм, обусловленных электронными переходами в ионе Co^{2+} .

Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения в исследованном интервале длин волн рассчитана на основании серии стекол с различным содержанием кобальта. Найдено, что на длине волны ~ 584 нм он равен 3550 ± 210 дБ/(км ppm).

Установлено, что для достижения избыточных оптических потерь в 100 дБ/км содержание Co^{2+} в матрице стекла не должно превышать 30 ppwt.

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. *El-Mallawany R.A.H.* Tellurite Glass Smart Materials: Applications in Optics and Beyond. Cham: Springer, 2018.
2. *El-Mallawany R.A.H.* Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data, 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2011.
3. *Rivera V.A.G., Manzani D.* Technological Advances in Tellurite Glasses: Properties, Processing, and Applications. Cham: Springer, 2017.
4. *Yakovlev A.I., Snetkov I.L., Dorofeev V.V., Motorin S.E.* Magneto-Optical Properties of High-Purity Zinc-Tellurite Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 480. P. 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.026>
5. *Kuřin A., Plekhovich A., Balueva K., Motorin S.E., Dorofeev V.V.* Thermal Properties of High Purity Zinc-Tellurite Glasses for Fiber-Optics // *Thermochim. Acta*. 2019. V. 673. P. 192–197. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.027>
6. *Denker B.I., Dorofeev V.V., Galagan B.I., Koltashev V.V., Motorin S.E., Sverchkov S.E., Plotnichenko V.G.* Rare-Earth Ions Doped Zinc-Tellurite Glass for 2–3 μm Lasers // *Appl. Phys. B*. 2018. V. 124. P. 2366. <https://doi.org/10.1007/s00340-018-7107-6>
7. *Dorofeev V.V., Moiseev A.N., Kraev I.A., Motorin S.E., Kosolapov A.F., Plotnichenko V.G., Philippovskiy D.V.* High-Purity Tungstate-Tellurite Glasses for Mid-IR // *Specialty Optical Fibers in Proceedings Advanced Photonics Congress Part of Advanced Photonics*. 2012. P. STu3F.2. <https://doi.org/10.1364/SOF.2012.STu3F.2>
8. *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. P. R277–R287. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/18/R01>
9. *Jia T., Wu H., Zhang G., Zhang X., Guo Y., Zeng Z., Lin H.Q.* Spin States of Co Ions in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$ from First Principles // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2010. V. 82. № 20. P. 205107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.205107>
10. *Amiar N.L., Rodin Sahar M.R., Mohd-Noor F.* Magnetic Analysis of Cobalt Oxide Nanoparticles Comprised Boro-Tellurite Glass with Erbium Lanthanide // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 496. P. 165931. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165931>
11. *Liu J.L., Wang W.C., Xiao Y.B., Huang S.J., Mao L.Y., Zhang Q.Y.* Nd³⁺-doped $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-ZnO}$ 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>
12. *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>
13. *Zamyatin O.A., Churbanov M.F., Plotnichenko V.G., Zamyatina E.V.* Optical Properties of the $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ Glasses Doped with Ni^{2+} -Ions // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 480. P. 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.016>
14. *Bolunduț L., Pășcuță P., Culea E., Boșca M., Pop L., Ștefan R.* Spectroscopic Study of Some New Cobalt-Doped Tellurite Glass–Ceramics // *J. Mater. Sci*. 2020. V. 202055. P. 9962–9971. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04749-6>
15. *Ehrhardt C., Gjika M., Brockner W.* Thermal Decomposition of Cobalt Nitrate Compounds: Preparation of Anhydrous Cobalt(II)nitrate and Its Characterisation by Infrared and Raman Spectra // *Thermochim. Acta*. 2005. V. 432. P. 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.04.010>
16. *Garavaglia R., Mari C.M., Trasatti S., de Asmundis C.* Physicochemical Characterization of Co_3O_4 Prepared by Thermal Decomposition I: Phase Composition and Morphology // *Surf. Technol.* 1983. V. 19. P. 197–215. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(83\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0376-4583(83)90024-9)
17. *Huang J.-F., Hung A., Wang C.-B., Yeh C.-T.* Geneses of Cobaltic Oxide // *J. Chin. Chem. Soc.* 2020. V. 49. P. 819–824. <https://doi.org/10.1002/jccs.200200117>
18. *Radishevskaya N.I., Lvov O.V., Kasatskii N.G., Chap-skaya A.Y., Lepakova O.K., Kitler V.D., Naiborodenko Y.S.* Features of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Spinel Pigments // *Combust., Explosion*

- Shock Waves. 2012. V. 48. P. 57–63.
<https://doi.org/10.1134/S001050821201008X>
19. *Farouk M., Ahmad F., Samir A.* Ligand Field and Spectroscopic Investigations of Cobalt Doped Erbium–Zinc Borate Glasses // *Opt. Quantum Electron.* 2019. V. 51. P. 773.
<https://doi.org/10.1007/s11082-019-2009-3>
 20. *Tirupataiah C., Suneel Kumar A., Narendrudu T., Chinna Ram G., Sambasiva Rao M.V., Veeraiah N., Krishna Rao D.* Characterization, Optical and Luminescence Features of Cobalt Ions in Multi-Component PbO–Al₂O₃–TeO₂–GeO₂–SiO₂ Glass Ceramics // *Opt. Mater.* 2019. V. 88. P. 289–298.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.050>
 21. *Kim C.D., Lim H., Park H.L., Park H.Y., Kim J.E., Kim H.G., Kim Y.G., Kim W.T.* Optical Absorption of Co²⁺ Ions in In₂S₃ Thin Films // *Thin Solid Films.* 1993. V. 224. P. 69–73.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90460-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90460-7)
 22. *Sobhanachalam P., Ravi Kumar V., Raghavaiah B.V., Ravi Kumar V., Sahaya Baskaran G., Gandhi Y., Syam Prasad P., Veeraiah N.* In vitro Investigations on CoO Doped CaF₂–CaO–B₂O₃–P₂O₅–MO Bioactive Glasses by Means of Spectroscopic Studies // *Opt. Mater.* 2017. V. 73. P. 628–637.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.022>
 23. *Suneel Kumar A., Narendrudu T., Suresh S., Sambasiva Rao M.V., Chinna Ram G., Krishna Rao D.* Physical and Spectroscopic Features of Cobalt Ions in Multi-Component CaF₂–ZnO–Bi₂O₃–P₂O₅ Glass Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 699. P. 392–400.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.334>
 24. *Lakshminarayana G., Buddhudu S.* Spectral Analysis of Mn²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺: B₂O₃–ZnO–PbO Glasses // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2006. V. 63. P. 295–304.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.05.013>
 25. *Rao T.R., Reddy C.V., Krishna C.R., Thampy U.U., Raju R.R., Rao P.S., Ravikumar R.* Correlation between Physical and Structural Properties of Co²⁺ Doped Mixed Alkali Zinc Borate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. V. 357. P. 3373–3380.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystol.2011.06.004>
 26. *Sreedhar B., Sumalatha C., Yamada H., Kojima K.* ESR and Optical Absorption Spectra of Co²⁺ Ions in LiF–B₂O₃ and K₂SO₄–ZnSO₄ Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1996. V. 203. P. 172–175.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(96\)00482-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00482-6)
 27. *Naresh V., Buddhudu S.* Studies on Optical, Dielectric and Magnetic Properties of Mn²⁺ Fe³⁺ & Co²⁺ Ions Doped LFBcD Glasses // *Ferroelectrics.* 2012. V. 437. P. 110–125.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2012.741987>
 28. *Rudramadevi B.H., Buddhudu S.* Spectral Properties of Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ Cr³⁺ Ions Doped B₂O₃–BaO–LiF Glasses // *Ferroelectrics Lett.* 2009. V. 36. P. 82–91.
<https://doi.org/10.1080/07315170903152763>
 29. *Zamyatin O.A., Churbanov M.F., Plotnichenko V.G., Kharakhordin A.V., Sibirkin A.A., Fedotova I.G.* Specific Absorption Coefficient of Cobalt(II) in (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} Glass // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. P. 631–634.
<https://doi.org/10.1134/S0020168515060199>
 30. *Aasland S., Grande T., Julsrud S.* Oxidation States of Transition Metals in ZBLAN // *J. Non-Cryst. Solids.* 1993. V. 161. P. 177–181.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90694-S](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90694-S)
 31. *Schultz P.C.* Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica // *J. Am. Ceram. Soc.* 1974. V. 57. P. 309–313.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10908.x>
 32. *Spierings G.A.C.M.* Optical Absorption of Transition Metals in Alkali Lime Germanosilicate Glasses // *J. Mater. Sci.* 1979. V. 14. P. 2519–2521.
<https://doi.org/10.1007/BF00737045>