

УДК 535.71

## ВЛИЯНИЕ СОЛЕГИРУЮЩИХ ИОНОВ НА ИК-ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ $\text{Cu}^{2+}$ В КОРУНДЕ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

© 2023 г. А. Н. Романов<sup>1, \*</sup>, Е. В. Хаула<sup>1</sup>, А. А. Капустин<sup>1</sup>, А. М. Кули-заде<sup>2</sup>, В. Н. Корчак<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: alexey.romanov@list.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 12.09.2023 г.

Изучена широкополосная (1000–1600 нм) ИК-фотолюминесценция поликристаллических образцов корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), содержащих примесные ионы меди, а также дополнительные солегирующие ионы элементов в степени окисления 4+:  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ . Показано, что интенсивность ИК-фотолюминесценции корунда при легировании только медью весьма незначительна и резко усиливается при дополнительном легировании некоторыми четырехзарядными катионами. Наибольшее усиление ИК-фотолюминесценции примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  получено при солегировании катионами  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ . По-видимому, эти ионы обеспечивают зарядовую компенсацию при совместном с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  вхождении в кристаллическую решетку корунда и процесс замещения выглядит так:  $2\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{M}^{4+}$ ;  $\text{M}^{4+} = \text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ... . Подобным образом вводимые дополнительно в решетку корунда солегирующие четырехзарядные ионы повышают растворимость  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что ведет к усилению фотолюминесценции соответствующего материала.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, корунд, двухвалентная медь, примесный центр

DOI: 10.31857/S0002337X23110118, EDN: RVZRNП

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы твердотельные лазеры переживают второе рождение. Новое поколение этих лазеров характеризуется высоким КПД и рекордными показателями сверхкоротких и сверхмощных фемтосекундных импульсов, а также возможностью перестройки по длине волны в широком диапазоне. Эти достижения стали возможны благодаря появлению новых оптически-активных материалов, обладающих широкополосной фотолюминесценцией (ФЛ), которая является необходимым условием получения сверхкоротких импульсов и усиления света в широком диапазоне длин волн [1]. Однако существуют области электромагнитного спектра, для которых перестраиваемые лазерные излучатели пока отсутствуют и, в частности, это относится к ближнему ИК-диапазону (1200–1500 нм). Задача поиска новой лазерной среды и новых ионов-активаторов, излучающих в широкой полосе ближнего ИК, является весьма актуальной. Недавно нами была обнаружена ФЛ в ближнем ИК-диапазоне (1100–1600 нм) ряда кристаллических фаз, легированных ионами  $\text{Cu}^{2+}$  [2].

Это относится к фазам  $\text{YGaO}_3$ ,  $\text{YInO}_3$  и  $\text{GdInO}_3$ , содержащим  $\text{Cu}^{2+}$  в тригонально-бипирамидальной координации, а также к легированному  $\text{Cu}^{2+}$  корунду. В последнем случае  $\text{Cu}^{2+}$  находится в тригонально-искаженной октаэдрической координации. Несмотря на то что люминесценция хорошо изучена для тетраэдрически-координированных примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$  [3–10], а также для  $\text{Cu}^{2+}$  в плоско-квадратной координации [11–13], ФЛ октаэдрически-координированного катиона  $\text{Cu}^{2+}$  ранее наблюдалась лишь в матрицах  $\text{KZnF}_3$  и  $\text{K}_2\text{ZnF}_4$  при  $T < 20$  К [14–16]. Принято считать, что ФЛ  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической координации маловероятна из-за значительного ян-теллеровского расщепления дважды вырожденного основного электронного состояния  ${}^2E_g$ , которое обуславливает сильное электрон-фононное взаимодействие [14–16]. Поэтому наблюдение широкополосной ИК-ФЛ в легированном медью корунде чрезвычайно интересно как с практической

точки зрения, так и для развития теории оптической спектроскопии примесных центров.

При легировании корунда только лишь ионами  $\text{Cu}^{2+}$  получается материал со сравнительно слабой интенсивностью ФЛ, которая, однако, усиливается при солегировании некоторыми четырехвалентными ионами, выполняющими, по-видимому, роль зарядового компенсатора.

Целью настоящей работы является установление влияния различных солегирующих примесей на интенсивность ФЛ легированного медью корунда. Предполагается также при помощи рентгеновской дифрактометрии изучить процесс растворения оксидов меди и солегирующих элементов в матрице корунда. Сопоставляя полученные данные, можно вывести закономерную связь структурных изменений кристаллической решетки в процессе легирования с интенсивностью ФЛ получаемого материала. Практически важной стороной этой работы является оптимизация состава оптически активного материала на основе легированного медью корунда с целью его возможного применения в качестве активной среды лазера или оптического усилителя ближнего ИК-диапазона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы корунда, легированные  $\text{Cu}^{2+}$  и солегируемые ионами  $\text{M}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$ ), готовили нагреванием тщательно перетертой смеси  $\text{Al}(\text{OH})_3$  “ос. ч.”,  $\text{CuO}$  “ос. ч.” и оксида, содержащего ион  $\text{M}^{4+}$ :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ . Были приготовлены составы с таким исходным количеством компонентов в шихте, чтобы реализовались атомные отношения  $\text{Cu}/\text{Al} = 0.005$  и  $\text{M}/\text{Al} = 0.005$ . Также были получены образцы, содержащие только медь или только солегирующий элемент в указанных выше количествах. Образец нелегированного корунда был приготовлен нагреванием  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Для получения исследуемых образцов соответствующие компоненты шихты перемешивали, смачивали водой и тщательно перетирали в ступке. Влажную смесь помещали в корундовый тигель, подсушивали в течение суток и нагревали на воздухе со скоростью  $25^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $1500^\circ\text{C}$ . После 2 ч термообработки при этой температуре печь выключалась и естественным образом остывала до комнатной температуры.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки полученных образцов определяли методом порошковой дифрактометрии с использованием прибора Rigaku Smartlab SE ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

Спектры ФЛ в ближнем ИК-диапазоне регистрировались при помощи спектрометра SDH-IV (Solar LS), оснащенного линейным InGaAs-сенсо-

ром G9212-512 (Hamamatsu). Для возбуждения ФЛ использовались полупроводниковые лазерные модули с длиной волны излучения 808 и 820 нм. Полученные спектры корректировались с учетом кривых спектральной чувствительности фотоприемника.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

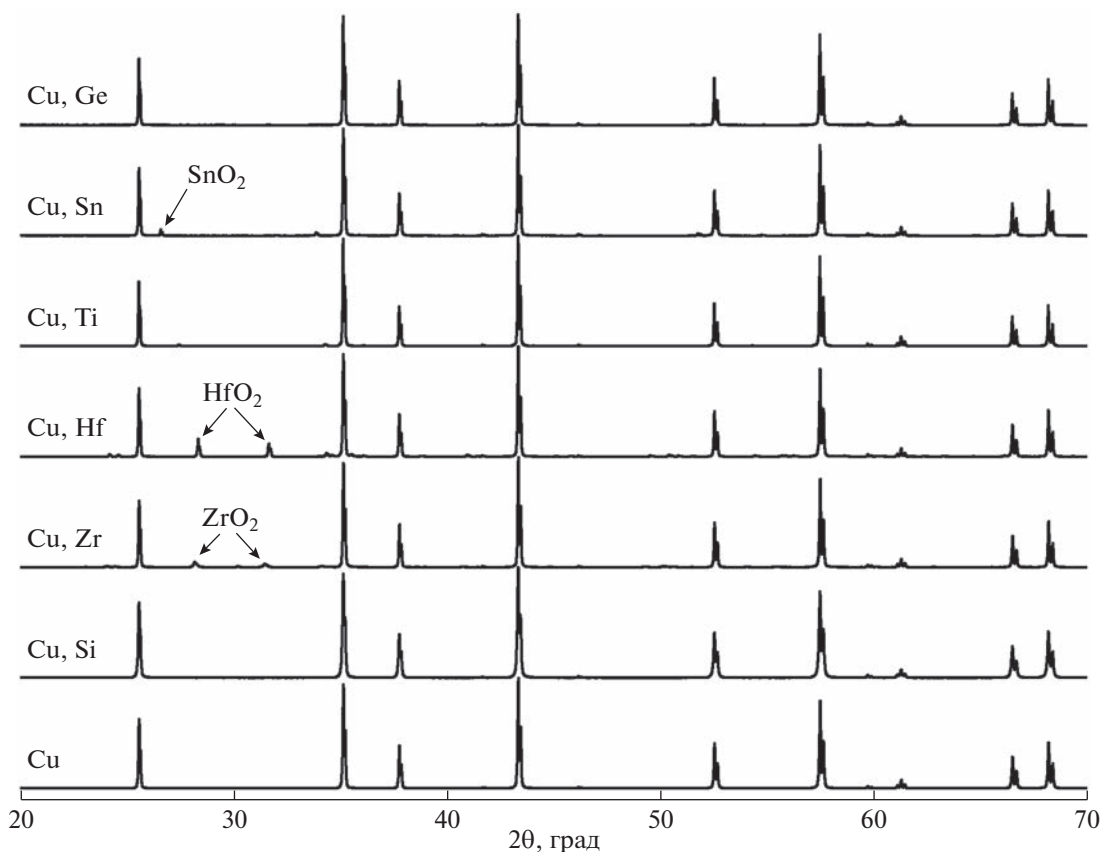
На рис. 1 показаны обзорные дифрактограммы приготовленных образцов легированного корунда. Видно, что основной фазой во всех образцах действительно является корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). В некоторых образцах присутствуют примеси оксидов, содержащих солегирующий элемент ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ), что обусловлено неполной растворимостью соответствующей солегирующей примеси в решетке корунда.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ примесных центров  $\text{Cu}^{2+}$  в образцах корунда, легированного только медью, а также легированного медью и солегируемого различными четырехзарядными катионами.

Наблюдаемая ФЛ обусловлена оптическим переходом с возбужденного состояния  ${}^2T_{2g}$  на основной электронный уровень  ${}^2E_g$  (в обозначениях для неискаженного октаэдрически-координированного катиона  $\text{Cu}^{2+}$  [17]).

Из рис. 2 видно, что вид спектра ФЛ практически не зависит от длины волны возбуждения и природы солегирующего катиона, что говорит о единственном типе излучающего центра во всех исследованных образцах. Однако интенсивность ФЛ может значительно изменяться при введении солегирующего катиона, причем величина этого изменения зависит от его природы. Так, при солегировании катионами  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$  интенсивность ФЛ возрастает более чем в 8 раз, в то время как солегирование кремнием практически не влияет на ФЛ. Ниже мы постараемся дать объяснение этому факту.

Увеличение интенсивности ФЛ примесного иона  $\text{Cu}^{2+}$  при введении солегирующих четырехзарядных катионов можно объяснить зарядовой компенсацией гетеровалентного замещения  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Cu}^{2+}$ , так что совокупный процесс с участием солегирующего иона  $2\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{M}^{4+}$  происходит без изменения заряда кристаллической решетки. Действительно, как было показано ранее Блумбергом и др. [18] методом ЭПР, в отсутствие солегирующей примеси медь входит в решетку корунда в основном в виде трехзарядного катиона  $\text{Cu}^{3+}$ . Это происходит, несмотря на известную малую устойчивость соединений трехвалентной меди, скорее всего, по двум причинам. Во-первых, значение ионного радиуса  $\text{Cu}^{3+}$  ( $R(\text{Cu}^{3+}) = 0.54 \text{ \AA}$  для шестикоординированного катиона, к. ч. = 6) очень близко к таковому для  $\text{Al}^{3+}$  ( $R(\text{Al}^{3+}) = 0.535 \text{ \AA}$ ,



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов корунда, легированного медью, а также легированного медью и солегирующего различными четырехзарядными катионами (все рефлексы на дифрактограммах принадлежат корунду ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), помимо отмеченных стрелочками с указанием примесной фазы).

к. ч. = 6), в то время как катион  $\text{Cu}^{2+}$  значительно больше:  $R = 0.73 \text{ \AA}$  (здесь и ниже для значений ионных радиусов используются данные [19]). Во-вторых, в отсутствие зарядовой компенсации изовалентное замещение  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$  идет легче, чем гетеровалентное  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ , которое должно сопровождаться в этом случае образованием дефекта в кристаллической решетке. В хорошем соответствии с данными [18] интенсивность ФЛ примесного центра  $\text{Cu}^{2+}$  в медьсодержащем корунде без солегирующих примесей невелика (рис. 2), поскольку медь находится преимущественно в трехвалентном состоянии.

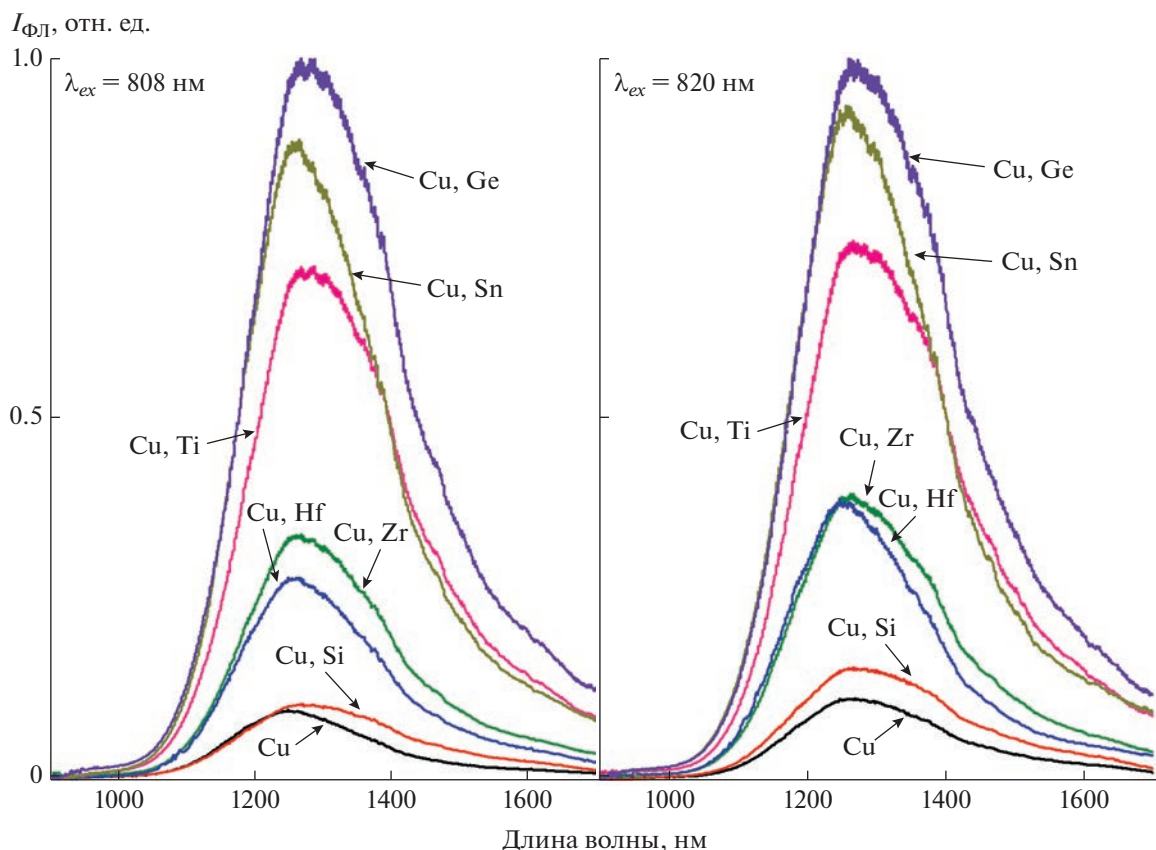
Введение солегирующих добавок четырехзарядных ионов увеличивает концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в медьсодержащих корундах, предоставляя возможность зарядовой компенсации для гетеровалентного замещения  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Cu}^{2+}$ . Как уже говорилось выше, различные катионы  $\text{M}^{4+}$  увеличивают интенсивность ФЛ  $\text{Cu}^{2+}$  (а значит, и концентрацию этих ионов в образцах корунда) в различной степени (рис. 2). Разумно предположить, что солегирующие катионы  $\text{M}^{4+}$ , которые лучше растворяются в решетке корунда, будут в наибольшей степе-

ни увеличивать концентрацию в ней ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и усиливать ФЛ и, наоборот, катионы с небольшой растворимостью будут воздействовать слабо. Действительно, солегирование  $\text{SiO}_2$  только незначительно усиливает ФЛ  $\text{Cu}^{2+}$  в корунде, по-видимому, из-за того, что при замещении  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Si}^{4+}$  последний должен принять 6-координированное положение, что не характерно для кремния. Поэтому следует ожидать, что растворимость  $\text{SiO}_2$  в решетке корунда будет низкой, что и подтверждается незначительным влиянием этой добавки на ФЛ  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ионы  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Hf}^{4+}$  хорошо известны в 6-координированном состоянии, однако они довольно сильно отличаются от  $\text{Al}^{3+}$  по значению ионного радиуса ( $R(\text{Zr}^{4+}) = 0.72 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Hf}^{4+}) = 0.71 \text{ \AA}$ ; к. ч. = 6), так что относительная разница между их ионными радиусами и  $R(\text{Al}^{3+})$  довольно значительна:

$$\delta = \frac{2(R(\text{Zr}^{4+}) - R(\text{Al}^{3+}))}{(R(\text{Zr}^{4+}) + R(\text{Al}^{3+}))} = 0.295,$$

$$\delta = \frac{2(R(\text{Hf}^{4+}) - R(\text{Al}^{3+}))}{(R(\text{Hf}^{4+}) + R(\text{Al}^{3+}))} = 0.281.$$



**Рис. 2.** Спектры ФЛ образцов корунда, легированного медью, а также легированного медью и солегированного различными четырехзарядными катионами, при возбуждении лазерными источниками с длиной волны излучения  $\lambda_{ex} = 808$  и  $820$  нм (спектры получены в одинаковых условиях, их относительная интенсивность отвечает интенсивности фотолюминесценции соответствующих образцов).

По-видимому, это мешает эффективному растворению  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  в решетке корунда, что приводит к лишь умеренному усилению этими солегирующими элементами ФЛ  $Cu^{2+}$  (рис. 2). На плохую растворимость  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  в  $\alpha-Al_2O_3$  указывает также присутствие рефлексов непрореагировавших оксидов  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  на дифрактограммах образцов корунда, солегированных медью и гафнием или медью и цирконием (рис. 1).

Ионы  $Ti^{4+}$  и  $Ge^{4+}$  отличаются от  $Al^{3+}$  по значению ионного радиуса гораздо меньше:  $R(Ti^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$ ,  $R(Ge^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$ ; к. ч. = 6;

$$\delta = \frac{2(R(Ti^{4+}) - R(Al^{3+}))}{(R(Ti^{4+}) + R(Al^{3+}))} = 0.122,$$

$$\delta = \frac{2(R(Ge^{4+}) - R(Al^{3+}))}{(R(Ge^{4+}) + R(Al^{3+}))} = 0.001.$$

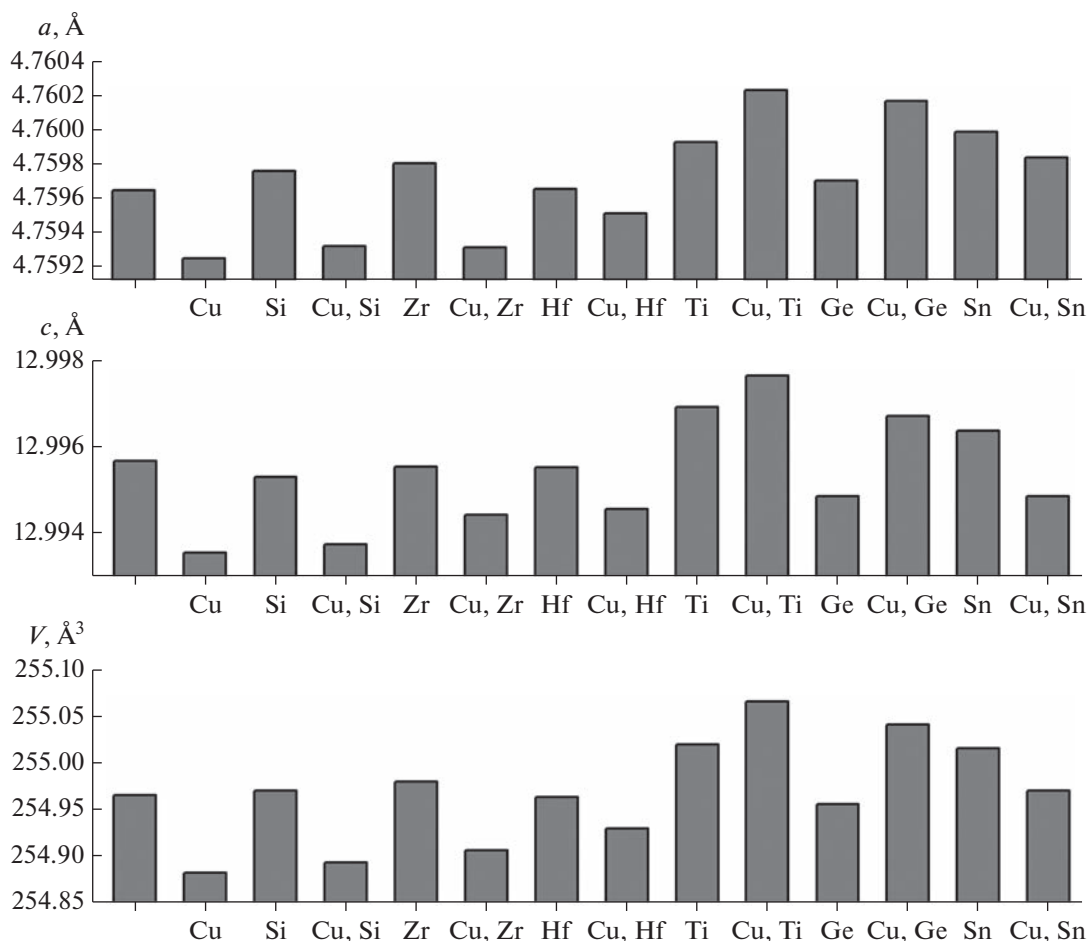
Это позволяет им хорошо растворяться в решетке корунда. Соответственно, введение солегирующих примесей  $TiO_2$  и  $GeO_2$  приводит к сильному увеличению ФЛ  $Cu^{2+}$  в корунде. Неяс-

ной является причина столь же сильного влияния солегирующей примеси  $Sn^{4+}$  на ФЛ  $Cu^{2+}$ , поскольку ионный радиус  $Sn^{4+}$  ( $R(Sn^{4+}) = 0.69 \text{ \AA}$ ) довольно сильно отличается от  $Al^{3+}$

$$\delta = \frac{2(R(Ge^{4+}) - R(Al^{3+}))}{(R(Ge^{4+}) + R(Al^{3+}))} = 0.253$$

и вряд ли можно ожидать существенной растворимости  $Sn^{4+}$  в решетке корунда. На это же указывает наличие рефлексов непрореагировавшего  $SnO_2$  на дифрактограммах  $\alpha-Al_2O_3$ , солегированного медью и оловом (рис. 1).

Чтобы лучше понять, как солегирующие примеси влияют на растворимость меди в решетке  $\alpha-Al_2O_3$ , из данных рентгеновской дифрактометрии были получены постоянные гексагональной решетки ( $a$  и  $c$ ), а также рассчитан объем элементарной ячейки нелегированного корунда. Такие же данные получены для корунда, легированного медью ( $CuO$ ); корунда, легированного изучаемыми примесями ( $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $GeO_2$ ); а также корунда, солегированного медью и пере-



**Рис. 3.** Параметры и объем гексагональной элементарной ячейки нелегированного корунда, а также корунда, легированного медью, легированного различными четырехзарядными катионами и солегированного медью и рассматриваемыми четырехзарядными катионами.

численными выше примесями. Полученные результаты приведены на рис. 3 в виде диаграммы.

Из рис. 3 видно, что легирование корунда медью приводит к некоторому сжатию кристаллической решетки. Это свидетельствует о том, что, как указывалось выше, медь входит в решетку в виде трехзарядного катиона с малым ионным радиусом. Легирование корунда  $\text{SiO}_2$  мало влияет на параметры решетки, а солегирование  $\text{SiO}_2$  и медью приводит к сжатию решетки почти такому же, как и в случае легирования только медью. Это указывает на то, что при солегировании  $\text{SiO}_2$  медь по-прежнему входит в корунд в виде трехвалентной примеси. Таким образом, можно сделать вывод о том, что кремний мало влияет на растворимость меди в корунде, что хорошо соответствует лишь небольшому усилению люминесценции  $\text{Cu}^{2+}$  при солегировании  $\text{SiO}_2$  (рис. 2).

Введение примесей  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  также мало влияет на параметры решетки корунда, что соответствует ранее сделанному выводу о плохой рас-

творимости этих оксидов в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Солегирование медью приводит к сжатию решетки, менее выраженному, однако, чем в случае легирования медью или солегирования Cu и Si. Это объясняется, по-видимому, тем, что наряду с  $\text{Cu}^{3+}$  в решетке корунда появляются также и большие по размеру катионы  $\text{Cu}^{2+}$ , стабилизируемые за счет зарядовой компенсации четырехвалентными ионами. Увеличение количества  $\text{Cu}^{2+}$  соответствует умеренному усилению ФЛ в образцах, солегированных медью и Zr или Hf (рис. 2).

Наконец, в образцах корунда, солегированных медью и титаном или германием, наблюдается увеличение параметра решетки корунда как по сравнению с нелегированным образцом, так и по сравнению с образцами, легированными только Ti или Ge. Это свидетельствует о значительном количестве катионов  $\text{Cu}^{2+}$ , входящих в этом случае в решетку корунда, что соответствует значительному усилению ФЛ при солегировании медьсодержащих корундов примесями  $\text{TiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ .

Солегирирование оловом также сильно повышает интенсивность ФЛ медьсодержащих корундов, однако анализ изменения параметров решетки корунда в этом случае малоинформативен и природа этого эффекта остается неясной.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что наличие примесных центров  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  обуславливает возникновение интенсивной широкополосной ФЛ в ближнем ИК-диапазоне. Однако при легировании медью она входит в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  преимущественно в виде трехзарядного катиона  $\text{Cu}^{3+}$ . Для вхождения меди в решетку корунда в виде фотолуминесцентных двухзарядных катионов  $\text{Cu}^{2+}$  необходимо солегирирование четырехзарядными катионами, чтобы обеспечить зарядовую компенсацию процесса гетеровалентного замещения. По эффективности стабилизации  $\text{Cu}^{2+}$  в решетке  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  исследованные катионы можно расположить в следующем порядке:  $\text{Si}^{4+} < \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Sn}^{4+} < \text{Ge}^{4+}$ . Такая последовательность коррелирует, в целом со способностью рассматриваемых солегирирующих катионов растворяться в решетке корунда.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ, грант № 23-23-00160).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moncorge R.* Laser Materials Based on Transition Metal Ions // *Opt. Mater.* 2017. V. 63. P. 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.060>
2. *Romanov A.N., Haula E.V., Shashkin D.P., Korchak V.N.* Broadband Near-IR Photoluminescence of Trigonal-Bipyramidal Coordinated  $\text{Cu}^{2+}$  Impurity Center in  $\text{YGaO}_3$ ,  $\text{YInO}_3$  and  $\text{GdInO}_3$  Hexagonal Phases // *J. Lumin.* 2020. V. 228(2A). P. 117652. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117652>
3. *Meijer G.* Infrared Fluorescence of Copper-Activated Zinc Sulphide Phosphors // *J. Phys. Chem. Solids.* 1958. V. 7. № 2–3. P. 153–158.
4. *Broser I., Maier H., Schulz H.-J.* Fine Structure of the Infrared Absorption and Emission Spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  in ZnS and CdS Crystals // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 140. № 6. P. A2135–A2138.
5. *Broser I., Hoffmann A., Heitz R., Thurian P.* Zeeman and Piezospectroscopy of the  $\text{Cu}^{2+}$  Center in CdS // *J. Lumin.* 1991. V. 48–49. P. 693–697.
6. *Kimpel B.M., Schulz H.-J.* Infrared Luminescence of  $\text{ZnO}:\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. № 12–15. P. 9938–9940.
7. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В., Новиков Г.Ф.* Катодолюминесценция твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_{1+0.5x}\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{ZnSnS}_4$  ( $0 < x \leq 0.30$ ) со структурой кестерита // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 9. С. 943–947. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20090067>
8. *Один И.Н., Гапанович М.В., Урханов О.Ю., Чукичев М.В., Новиков Г.Ф.* Кристаллографические и люминесцентные характеристики четверного соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и медьдефицитных твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  ( $0 < x < 0.15$ ) // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 1. С. 3–9. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010115>
9. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В., Новиков Г.Ф.* Структурные данные и люминесцентные свойства медьдефицитных халькопиритных твердых растворов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$  ( $0 < x < 0.2$ ) // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 2. С. 130–136. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010061>
10. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В., Шилов Г.В., Корчагин Д.В.* Структурные данные и люминесцентные свойства медьдефицитных твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$  ( $0 < x < 0.10$ ) на основе четверного соединения  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 10. С. 1045–1049. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21100031>
11. *Pozza G., Ajo D., Chiari G. et al.* Photoluminescence of the Inorganic Pigments Egyptian Blue, Han Blue and Han Purple // *J. Cult. Herit.* 2000. V. 1. № 4. P. 393–398.
12. *Accorsi G., Verri G., Bolognesi M. et al.* The Exceptional Near-Infrared Luminescence Properties of Cuprorivaite (Egyptian Blue) // *Chem. Commun.* 2009. V. 23. P. 3392–3394.
13. *Li Y.-J., Ye S., Wang C.-H. et al.* Temperature-Dependent Near-Infrared Emission of Highly Concentrated  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  Phosphor // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 48. P. 10395–10402.
14. *Dubicki L., Krausz E., Riley M.* The First d-d Fluorescence of a Six-Coordinate Copper(II) Ion // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 9. P. 3452–3454.
15. *Dubicki L., Krausz E., Riley M.* Structured d-d Fluorescence from  $\text{CuF}_6^{4-}$  Doped in Cubic and Tetragonal Perovskites // *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 157. № 4. P. 315–320.
16. *Dubicki L., Riley M., Krausz E.* Electronic Structure of the Copper (II) Ion Doped in Cubic  $\text{KZnF}_3$  // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. № 3. P. 1930–1938.
17. *Lever A.B.P.* Inorganic Electronic Spectroscopy. 2-nd Edition. Amsterdam: Elsevier, 1984.
18. *Blumberg W.E., Eisinger J., Geschwind S.*  $\text{Cu}^{3+}$  Ion in Corundum // *Phys. Rev.* 1963. V. 130. № 3. P. 900–909.
19. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.