

УДК 535.71

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

© 2023 г. А. Н. Романов^{1, *}, Е. В. Хаула¹, А. А. Капустин¹, А. М. Кули-заде², В. Н. Корчак¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия²Московский 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+: Si^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , 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 Cu^{2+} получено при солегировании катионами Ti^{4+} , Ge^{4+} и Sn^{4+} . По-видимому, эти ионы обеспечивают зарядовую компенсацию при совместном с ионом Cu^{2+} вхождении в кристаллическую решетку корунда и процесс замещения выглядит так: $2\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{M}^{4+}$; $\text{M}^{4+} = \text{Ti}^{4+}$, Ge^{4+} , Sn^{4+} Подобным образом вводимые дополнительно в решетку корунда солегирующие четырехзарядные ионы повышают растворимость 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 Cu^{2+} [2].

Это относится к фазам YGaO_3 , YInO_3 и GdInO_3 , содержащим Cu^{2+} в тригонально-бипирамидальной координации, а также к легированному Cu^{2+} корунду. В последнем случае Cu^{2+} находится в тригонально-искаженной октаэдрической координации. Несмотря на то что люминесценция хорошо изучена для тетраэдрически-координированных примесных ионов Cu^{2+} в кристаллах ZnS , CdS , 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 Cu^{2+} в плоско-квадратной координации [11–13], ФЛ октаэдрически-координированного катиона Cu^{2+} ранее наблюдалась лишь в матрицах KZnF_3 и K_2ZnF_4 при $T < 20$ К [14–16]. Принято считать, что ФЛ 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 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 Cu^{2+} и солегируемые ионами 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.”, CuO “ос. ч.” и оксида, содержащего ион M^{4+} : TiO_2 , GeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , 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°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 (CuK_α -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 (ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2), что обусловлено неполной растворимостью соответствующей солегирующей примеси в решетке корунда.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ примесных центров 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 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 Sn^{4+} и 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 Cu^{2+} при введении солегирующих четырехзарядных катионов можно объяснить зарядовой компенсацией гетеровалентного замещения Al^{3+} на 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 Cu^{3+} . Это происходит, несмотря на известную малую устойчивость соединений трехвалентной меди, скорее всего, по двум причинам. Во-первых, значение ионного радиуса Cu^{3+} ($R(\text{Cu}^{3+}) = 0.54 \text{ \AA}$ для шестикоординированного катиона, к. ч. = 6) очень близко к таковому для Al^{3+} ($R(\text{Al}^{3+}) = 0.535 \text{ \AA}$,

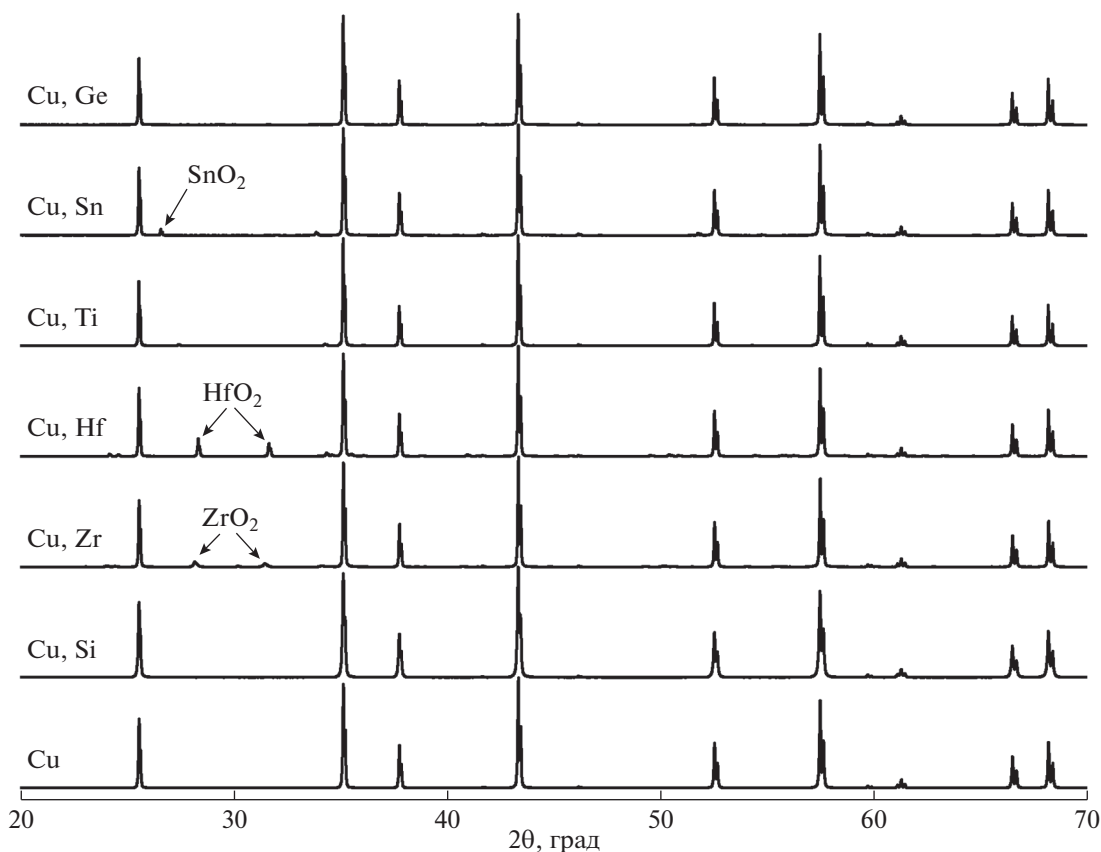


Рис. 1. Дифрактограммы образцов корунда, легированного медью, а также легированного медью и солегирующего различными четырехзарядными катионами (все рефлексы на дифрактограммах принадлежат корунду ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), помимо отмеченных стрелочками с указанием примесной фазы).

к. ч. = 6), в то время как катион 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 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 Cu^{2+} в медьсодержащих корундах, предоставляя возможность зарядовой компенсации для гетеровалентного замещения Al^{3+} на Cu^{2+} . Как уже говорилось выше, различные катионы M^{4+} увеличивают интенсивность ФЛ Cu^{2+} (а значит, и концентрацию этих ионов в образцах корунда) в различной степени (рис. 2). Разумно предположить, что солегирующие катионы M^{4+} , которые лучше растворяются в решетке корунда, будут в наибольшей степе-

ни увеличивать концентрацию в ней ионов Cu^{2+} и усиливать ФЛ и, наоборот, катионы с небольшой растворимостью будут воздействовать слабо. Действительно, солегирование SiO_2 только незначительно усиливает ФЛ Cu^{2+} в корунде, по-видимому, из-за того, что при замещении Al^{3+} на Si^{4+} последний должен принять 6-координированное положение, что не характерно для кремния. Поэтому следует ожидать, что растворимость SiO_2 в решетке корунда будет низкой, что и подтверждается незначительным влиянием этой добавки на ФЛ Cu^{2+} .

Ионы Zr^{4+} и Hf^{4+} хорошо известны в 6-координированном состоянии, однако они довольно сильно отличаются от 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:

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

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

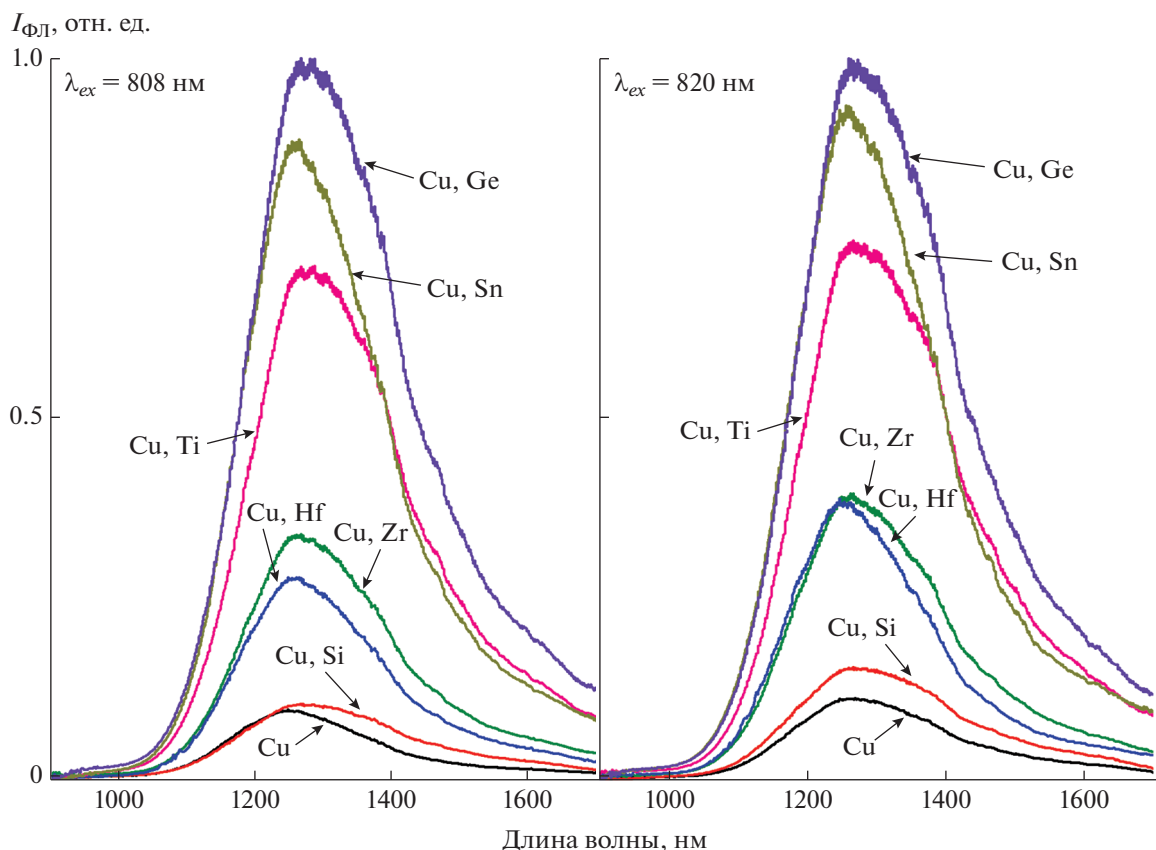


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов корунда, легированного медью, а также легированного медью и солегированного различными четырехзарядными катионами, при возбуждении лазерными источниками с длиной волны излучения $\lambda_{ex} = 808$ и 820 нм (спектры получены в одинаковых условиях, их относительная интенсивность отвечает интенсивности фотолуминесценции 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, солегируемых 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 $\alpha-Al_2O_3$, солегируемого 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, солегируемого медью и пере-

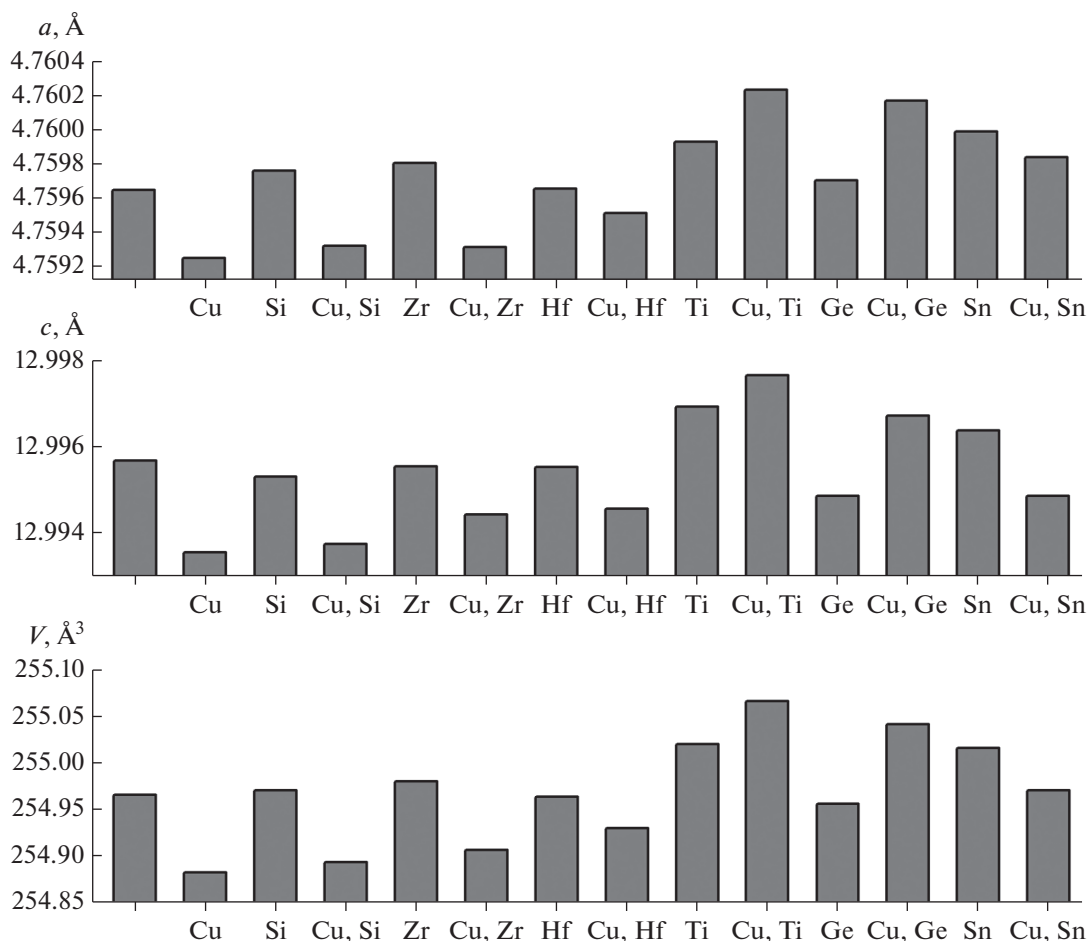


Рис. 3. Параметры и объем гексагональной элементарной ячейки нелегированного корунда, а также корунда, легированного медью, легированного различными четырехзарядными катионами и солегированного медью и рассматриваемыми четырехзарядными катионами.

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 SiO_2 мало влияет на параметры решетки, а солегирование 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 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 Cu^{2+} при солегировании SiO_2 (рис. 2).

Введение примесей ZrO_2 и 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 Cu^{3+} в решетке корунда появляются также и большие по размеру катионы Cu^{2+} , стабилизируемые за счет зарядовой компенсации четырехвалентными ионами. Увеличение количества 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 Cu^{2+} , входящих в этом случае в решетку корунда, что соответствует значительному усилению ФЛ при солегировании медьсодержащих корундов примесями TiO_2 и GeO_2 .

Солегиrowание 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 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 Cu^{3+} . Для вхождения меди в решетку корунда в виде фотолуминесцентных двухзарядных катионов Cu^{2+} необходимо солегиrowание четырехзарядными катионами, чтобы обеспечить зарядовую компенсацию процесса гетеровалентного замещения. По эффективности стабилизации 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 солегиrowующих 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 Cu^{2+} Impurity Center in YGaO_3 , YInO_3 and 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 Cu^{2+} in ZnS and CdS Crystals // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 140. № 6. P. A2135–A2138.
5. *Broser I., Hoffmann A., Heitz R., Thurn P., Zeeman and Piezospectroscopy of the 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 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 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 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.* 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.