Широкополосная фотолюминесценция ионов Cu^{2+} в шпинели $LiAl_5O_8$

© А.А. Капустин[1], А.Н. Романов[1], Е.В. Хаула[1], А.А. Костюков[2], А.Е. Егоров[2], В.А. Кузьмин[2], В.Н. Корчак[1]

[1] Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, Россия
[2] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
Москва, Россия

e-mail: yaarsenykapustin@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.05.2026 г.
В окончательной редакции 15.06.2026 г.
Принята к публикации 30.06.2026 г.

Исследована интенсивная широкополосная фотолюминесценция ионов Cu^{2+} в ближней инфракрасной области (900–1400 nm) в шпинели $LiAl_5O_8$ (кристаллизующейся в пространственных группах $P4_332$ и $Fd\bar{3}m$). Установлено, что свойства ФЛ сильно зависят от стехиометрии матрицы и её структурного состояния. Максимальная интенсивность излучения наблюдается в литий-дефицитных образцах, где, как предполагается, Cu^{2+} замещает два иона Li^+ с образованием вакансии в положении лития, формируя эффективный излучательный центр. В литий-избыточных образцах реализуется иной, нелюминесцирующий примесный центр. Показано, что высокая эффективность ФЛ обусловлена уникальным сочетанием сильного кристаллического поля и низкой локальной симметрии (отсутствие центра инверсии) в октаэдрических позициях фазы $P4_332$. Переход к неупорядоченной фазе Fd3m, стабилизированной либо закалкой, либо легированием MgO, также как и введение Cu^{2+} в другие шпинели со структурой $Fd\bar{3}m$ ($MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$), приводит к резкому снижению интенсивности излучения. $LiAl_5O_8$ с примесными ионами Cu^{2+} представляет собой удобный модельный объект для изучения электрон-фононного взаимодействия и эффекта Яна–Теллера в конфигурации d^9, является перспективным материалом для применения в качестве активной среды перестраиваемых твердотельных лазеров.

Ключевые слова: двухвалентная медь, шпинель, $LiAl_5O_8$, фотолюминесценция, ближний инфракрасный диапазон.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63925.27-26

Введение

Ион двухвалентной меди (Cu^{2+}, электронная конфигурация $3d^9$) является дырочным аналогом хорошо известного своей широкополосной интенсивной фотолюминесценцией иона титана Ti^{3+} ($3d^1$), что определяет обратное расположение их энергетических уровней в октаэдрическом кристаллическом поле. Основным состоянием октаэдрически координированного Cu^{2+} является дублет ^2E_g, а возбужденным — триплет $^2T_{2g}$. Разница в энергии между этими уровнями определяется величиной кристаллического поля и составляет 10 Dq. Такая простая схема уровней, исключающая возможность поглощения из возбужденного состояния, делает ион Cu^{2+} перспективным активатором для лазерных сред, по аналогии с успешно применяемым в перестраиваемых титан-сапфировых лазерах ионом Ti^{3+} [1]. Однако фотолюминесценция (ФЛ) Cu^{2+} наблюдалась редко и изучена плохо. Основной причиной этого является эффект Яна–Теллера (ЭЯТ) в вырожденном основном состоянии ^2Eg, что приводит к сильному электрон-фононному взаимодействию и высокой скорости безызлучательной релаксации [2,3]. Этот процесс особенно эффективен в матрицах со слабым кристаллическим полем, где энергетический зазор между состояниями ^2Eg и $^2T_{2g}$ невелик, а следовательно, активационный барьер безызлучательного перехода также мал. Таким образом, ключевым условием для достижения эффективной ФЛ Cu^{2+} является использование кристаллических матриц, создающих сильное октаэдрическое кристаллическое поле.

Оксидные матрицы, такие как корунд (α-Al_2O_3) и перовскит $LaAlO_3$, отвечают этому требованию. Ранее нами была обнаружена широкая полоса ФЛ Cu^{2+} в октаэдрических позициях корунда, а также в структуре перовскита $LaAlO_3$ [4,5]. Полученные спектры демонстрировали характерную вибронную структуру, являющуюся прямым свидетельством сильного ЭЯТ в обеих матрицах. Эти результаты подтвердили принципиальную возможность эффективной ФЛ Cu^{2+} в оксидных решетках. Однако для достижения высоких значений квантового выхода, соизмеримых с практическими потребностями лазерной физики, требуется дальнейший поиск матриц, одновременно обеспечивающих сильное кристаллическое поле для подавления безызлучательной релаксации и низкую локальную симметрию позиции активатора для снятия запрета на оптические *d-d* переходы.

Перспективным классом матриц, позволяющим изучать влияние этих двух факторов (силы поля и симметрии), являются шпинели. В частности, среди оксидных матриц, литий-алюминиевая шпинель $LiAl_5O_8$ демонстрирует сильное кристаллическое поле для примесных ионов переходных металлов, таких как Cr^{3+} [6]. Более того, $LiAl_5O_8$, легированный различными катионами переходных металлов (такими как Fe^{3+} [7–10], Cr^{3+} [11,12],

Mn^{2+} и Mn^{4+} [13,14]), известен как эффективный фотолюминесцентный материал. Кроме того, соединение $LiAl_5O_8$ уникально своим структурным полиморфизмом. В своей высокотемпературной форме (выше $\sim 1295\,^{\circ}C$) $LiAl_5O_8$ кристаллизуется в неупорядоченной шпинельной структуре $Fd\bar{3}m$ [15,16], октаэдрические позиции которой, как и у классических шпинелей типа $MgAl_2O_4$ или $ZnGa_2O_4$, обладают центром инверсии [17]. Наличие центра инверсии накладывает строгий запрет на дипольные *d-d* переходы [18], ограничивая вероятность излучательных процессов. При температуре ниже $1295\,^{\circ}C$ происходит фазовый переход в низкотемпературную кубическую хиральную фазу с пространственной группой $P4_332$ (или $P4_132$ для энантиоморфной фазы). Ключевой особенностью этой фазы является строгое упорядочение катионов Li^+ и Al^{3+} по двум различным типам октаэдрических позиций (4b, занятой преимущественно Li^+, и 12d, занятой преимущественно Al^{3+}) [16], не обладающих центром инверсии, что принципиально меняет локальное окружение потенциального активатора.

Таким образом, $LiAl_5O_8$ предоставляет возможность исследовать один и тот же ион-активатор (Cu^{2+}) в матрице с заведомо сильным кристаллическим полем, но в двух кардинально разных с точки зрения локальной симметрии условиях: в фазе $Fd\bar{3}m$ с центросимметричными положениями октаэдрически координированных катионов Li^+ и Al^{3+} и в фазе $P4_332$, где положения этих катионов лишены центра инверсии. Это позволяет экспериментально разделить и оценить влияние двух важнейших факторов — силы кристаллического поля и локальной симметрии на эффективность фотолюминесценции примесных ионов Cu^{2+}.

Экспериментальная часть

Образцы $LiAl_5O_8$, легированные ионами Cu^{2+}, синтезировали твердофазным методом. Исходную смесь тщательно измельченных компонентов (Li_2CO_3, $Al(OH)_3$) отжигали при $1700\,^{\circ}C$ в течение 1 и 6 h. В связи с летучестью соединений лития при высоких температурах количество Li_2CO_3 в шихте увеличивали на 100 % по сравнению со стехиометрическим. Количество CuO соответствовало введению 0.5 at. % Cu на одну формульную единицу $LiAl_5O_8$. Образцы с добавлением MgO приготавливались тем же методом, но с добавлением оксида магния в исходную шихту и отжигались в течение 6 h. Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab SE (излучение Cu Kα, $\lambda = 1.54056$ Å).

Образцы шпинелей $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$ и $ZnGa_2O_4$, легированных Cu^{2+}, получали аналогичным способом из соответствующих смесей CuO, $Mg(OH)_2$, ZnO, $Al(OH)_3$ и Ga_2O_3. Количество CuO соответствовало 0.25 at. % Cu на формульную единицу шпинели. Остальные компоненты брали в стехиометрических соотношениях. Составы, содержащие алюминий, отжигали 2 часа при $1700\,^{\circ}C$, а содержащие галлий — 2 h при $1500\,^{\circ}C$.

Исследование оптических свойств полученных образцов проводили при температурах 300 и 77 K. Спектры БИК ФЛ регистрировали на спектрометре SDH-IV (Solar LS), оснащенном линейным сенсором G9212-512 InGaAs (Hamamatsu). Для возбуждения ФЛ использовали компактный CW лазерный диод с длиной волны излучения 820 nm. Для получения спектров возбуждения ФЛ в качестве перестраиваемого источника использовали галогенную лампу Osram HLX 64640 Xenophot 150 W в комбинации с водяным ИК-фильтром, монохроматором LOMO MDR-206 и световым прерывателем SR530. В этом случае излучение ФЛ детектировали самодельным модулем на основе InGaAs с предусилителем. Перед модулем для выбора диапазона регистрации ФЛ помещали различные комбинации длиннопроходных и коротkопроходных фильтров (Thorlabs, Edmund Optics). Сигнал с модуля поступал на синхронизированный с прерывателем синхронный усилитель SR830, оцифрованный выход которого записывался на ПК. Спектры возбуждения ФЛ были скорректированы на спектральную чувствительность экспериментальной установки, определенную с помощью калиброванного фотодиода FDS-100 (Thorlabs).

Результаты и обсуждение

Для исследования влияния состава кристаллической матрицы шпинели на ФЛ Cu^{2+} были синтезированы два образца $LiAl_5O_8$ с избытком Li_2CO_3 в исходной шихте (100 % от стехиометрии) при одинаковой температуре $1700\,^{\circ}C$, но разном времени отжига: 1 и 6 h. Продолжительный отжиг при высокой температуре приводит к значительному испарению летучих соединений лития, поэтому отношение Li/Al в образце, отожженном 6 h, ниже, чем в образце, отожженном 1 h.

Наблюдаемые спектры ФЛ (рис. 1) демонстрируют сильное различие между образцами. Образец с длительным отжигом (6 h) демонстрирует излучение с максимумом около 1100 nm, значительно более интенсивное, чем образец с кратковременным отжигом (1 h). Поскольку исходная концентрация меди в обоих случаях была одинаковой, резкое различие в интенсивности ФЛ свидетельствует о формировании принципиально различных типов центров Cu^{2+}, что, в свою очередь, обусловлено изменением состава матрицы (отношения Li/Al).

Данный результат может быть объяснен двумя возможными механизмами зарядовой компенсации при внедрении иона Cu^{2+} в октаэдрические позиции $LiAl_5O_8$. В образце с более высоким отношением Li/Al (краткий отжиг) вероятен механизм совместного замещения: два иона Cu^{2+} замещают пару разноразмерных катионов (Li^+, Al^{3+}). Центр, образующийся по такому механизму, является слабым излучателем в исследуемой области. Напротив, в образце с пониженным отношением Li/Al

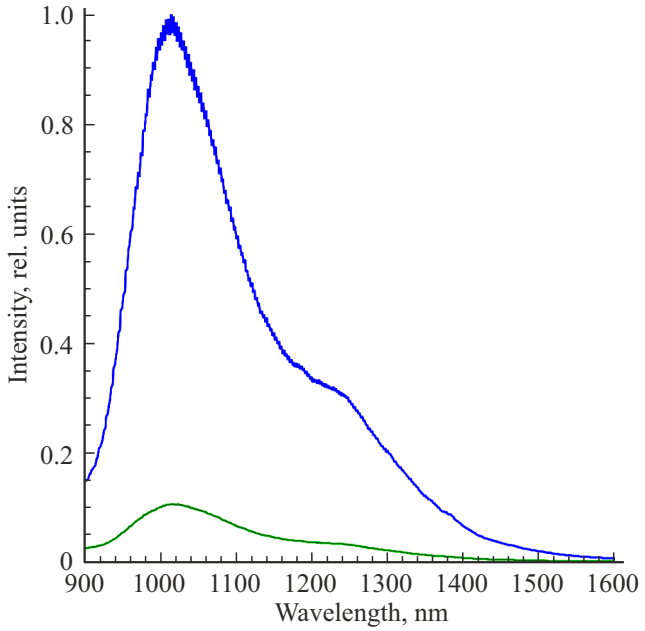


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов $LiAl_5O_8$:Cu^{2+} (фаза $P4_332$), синтезированных при 1700 °C с различным временем отжига (1 h — зеленый и 6 h — синий). Возбуждение осуществлялось лазерным диодом ($\lambda_{ex} = 820$ nm) при комнатной температуре.

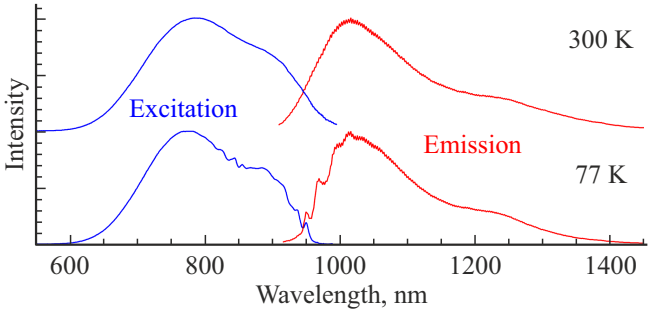


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции $LiAl_5O_8$:Cu^{2+} (фаза $P4_332$), зарегистрированные при комнатной температуре (300 K) и температуре жидкого азота (77 K). Спектры возбуждения нормированы на максимум полосы при 77 K.

(длительный отжиг) реализуется механизм, более вероятный в условиях дефицита лития: один ион Cu^{2+} замещает два иона Li^+ с образованием соседней вакансии в положении лития. Аналогичный механизм замещения лития на двухвалентный ион с образованием вакансии лития наблюдался ранее при получении некоторых лакунарных шпинелей по методу ионного обмена [19,20]. Именно такой центр, ассоциированный с вакансией лития, и проявляет себя как высокоэффективный излучатель, ответственный за интенсивную БИК ФЛ.

Спектры ФЛ и её возбуждения приведены на рис. 2. Общий вид спектров качественно похож на типичные спектры поглощения Cu^{2+} в октаэдрическом окружении [2] и на спектры ФЛ и возбуждения ФЛ примесного иона Cu^{2+} в корунде [4]. Наблюдается, однако, отчетливый коротковолновый сдвиг полос относительно спектров, наблюдаемых в корунде, что прямо указывает на более сильное кристаллическое поле в октаэдрических позициях шпинели по сравнению с корундом. При 77 K в спектрах излучения и возбуждения четко проявляется общая бесфононная линия при 10534 cm^{-1} и разрешается вибронная структура с энергией фонона ~ 230 cm^{-1}. Исходя из энергии бесфононной линии можно оценить параметр $Dq = 1053$ cm^{-1}, что свидетельствует о достаточно сильном кристаллическом поле (сильнее, чем в корунде, для которого $Dq = 884$ cm^{-1} [4]).

Наличие хорошо выраженной вибронной структуры, аналогичной наблюдавшейся в корунде и отнесенной там к колебаниям решетки, является свидетельством сильного электрон-фононного взаимодействия и эффекта Яна–Теллера, искажающего геометрию оптического центра в основном электронном состоянии ^2E_g примесного иона Cu^{2+} [2,21]. Также необходимо отметить наличие длинноволнового плеча в спектрах ФЛ примесного иона Cu^{2+} (рис. 2). Такая форма спектра объясняется расщеплением состояния ^2E_g на два подуровня при понижении симметрии системы в результате проявления эффекта Яна–Теллера [22].

Образец $LiAl_5O_8$:Cu^{2+}, синтезированный при 1700 °C в течение 6 часов, был также подвергнут закалке в холодной воде с температуры 1300 °C. Сравнение дифрактограмм исходного и закаленного образцов (рис. 3) показало отсутствие в закаленном образце некоторых рефлексов, характерных для упорядоченной фазы $P4_332$, что свидетельствует об образовании в данном случае шпинели с решеткой $Fd\bar{3}m$, характеризующейся неупорядоченным расположением катионов Li^+ и Al^{3+} по октаэдрическим позициям. Для сравнения фотолюминесцентных свойств различных шпинелей были синтезированы и исследованы также другие, легированные Cu^{2+} шпинели с решеткой $Fd\bar{3}m$: $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$ и $ZnGa_2O_4$. На рис. 4 представлены спектры ФЛ всех исследованных образцов, нормированные на интенсивность излучения исходной фазы $P4_332$

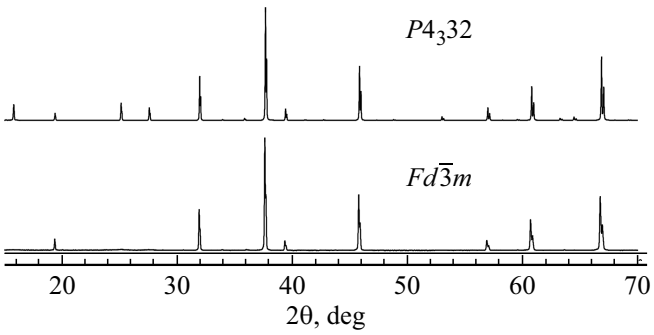


Рис. 3. Дифрактограммы образца $LiAl_5O_8$:Cu^{2+} (отжиг 6 h при 1700 °C) a) после медленного охлаждения (упорядоченная фаза $P4_332$) и b) после закалки с 1300 °C (неупорядоченная фаза $Fd\bar{3}m$).

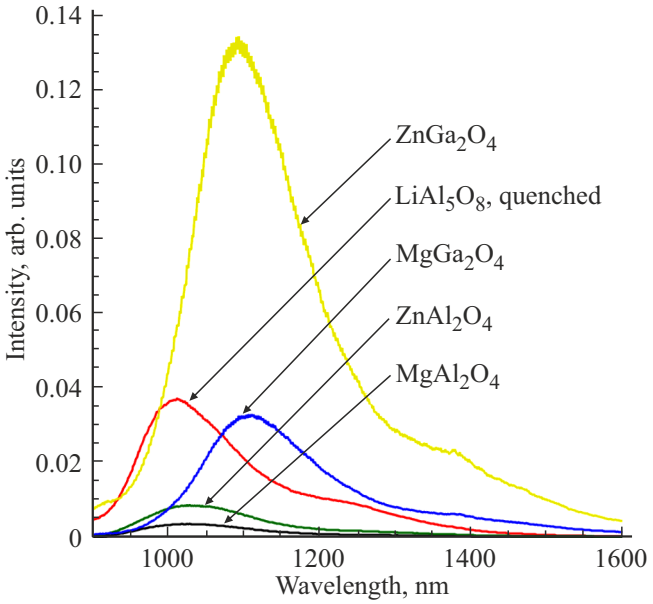


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции классических шпинелей, легированных Cu^{2+}: $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, а также закаленного образца $LiAl_5O_8$:Cu^{2+} (фаза $Fd\bar{3}m$). Все спектры нормированы на интенсивность фотолюминесценции исходного образца $LiAl_5O_8$:Cu^{2+} (упорядоченная фаза $P4_332$, её спектр на рисунке не показан, интенсивность принята за 1). Регистрация при комнатной температуре, $\lambda_{ex} = 820$ nm.

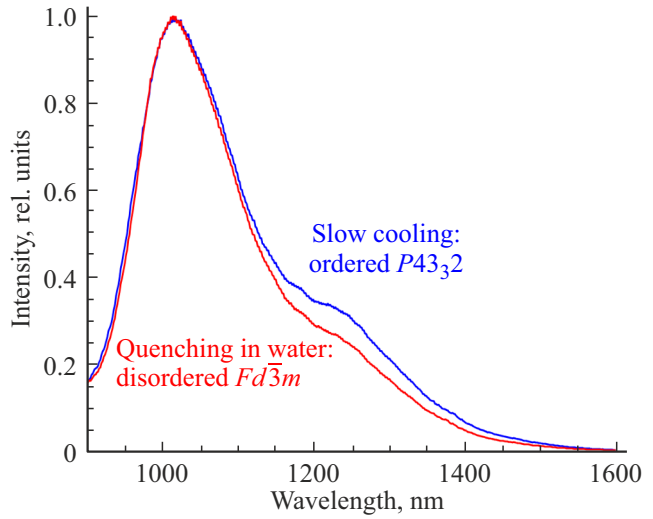


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции образца $LiAl_5O_8$:Cu^{2+} до и после закалки. Спектры нормированы на максимум интенсивности фазы $P4_332$. Регистрация при комнатной температуре, $\lambda_{ex} = 820$ nm.

$LiAl_5O_8$ (принята за 1). Переход от упорядоченной фазы $P4_332$ к неупорядоченной $Fd\bar{3}m$ приводит к резкому падению интенсивности ФЛ: максимальное значение в спектрах шпинелей с решетками типа $Fd\bar{3}m$ не превышает 0.14. Этот результат показывает определяющую роль локальной симметрии для получения эффективной ФЛ примесного иона Cu^{2+}. В структуре $Fd\bar{3}m$ октаэдрические позиции обладают центром инверсии, что накладывает запрет на дипольные *d-d* переходы в примесных ионах переходных металлов [18]. В упорядоченной фазе $P4_332$ распределение катионов Li^+ и Al^{3+} по разным позициям (4b и 12d) понижает локальную симметрию окружения иона Cu^{2+} в любой из этих позиций, которые не обладают центром инверсии. Это снимает запрет и повышает вероятность оптических дипольных переходов, что и проявляется в наблюдаемом увеличении интенсивности ФЛ, характерном для фазы $P4_332$ $LiAl_5O_8$. Помимо падения интенсивности, переход к фазе $Fd\bar{3}m$ сопровождается изменением формы спектра ФЛ (рис. 5). Спектр исходной фазы $P4_332$ характеризуется выраженной асимметрией с протяженным длинноволновым плечом. После закалки и перехода в фазу $Fd\bar{3}m$ это асимметричное плечо существенно уменьшается, а форма спектра становится более симметричной.

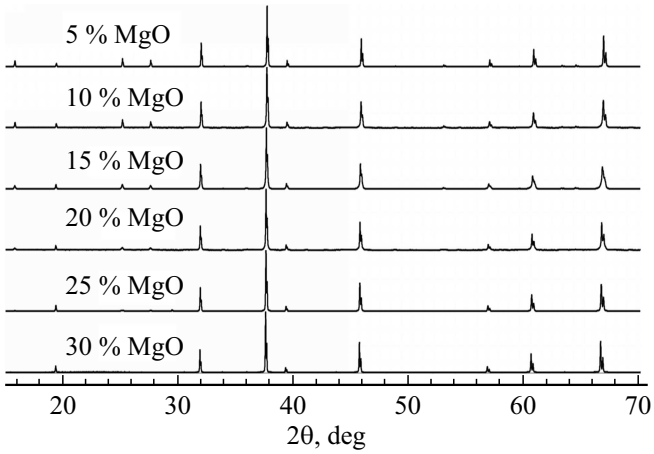


Рис. 6. Дифрактограммы образцов $LiAl_5O_8$:Cu^{2+}, легированных оксидом магния (5–30 at.%), после синтеза при 1700 °C и медленного охлаждения.

Для управления степенью катионного упорядочения и, следовательно, свойствами ФЛ был исследован метод стабилизации структуры $Fd\bar{3}m$ добавкой MgO в $LiAl_5O_8$. Введение в состав $LiAl_5O_8$:Cu^{2+} оксида магния в количестве от 5 до 30 at.% приводило к постепенной стабилизации фазы, близкой к $Fd\bar{3}m$, даже при медленном охлаждении. РФА фиксировал плавное ослабление и последующее исчезновение сверхструктурных рефлексов фазы $P4_332$ по мере увеличения концентрации MgO, что свидетельствует о непрерывном переходе от фазы $P4_332$ к фазе $Fd\bar{3}m$ (рис. 6).

Это структурное изменение напрямую отражалось на спектрах ФЛ. С увеличением содержания MgO наблюдалось не только общее снижение интенсивности фотолюминесценции, характерное для фаз с высокой симметрией, но и плавное изменение формы спектра, аналогичное наблюдаемому при закалке (рис. 7). Эти данные демонстрируют возможность тонкого управле-

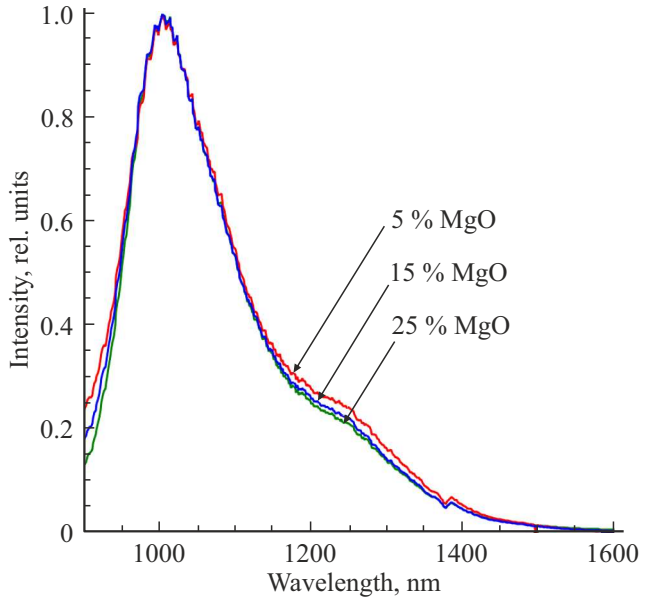


Рис. 7. Нормированные спектры фотолюминесценции образцов $LiAl_5O_8$:Cu^{2+} с различным содержанием оксида магния: 5, 15 и 25 at.%. Регистрация при комнатной температуре, $\lambda_{ex} = 820$ nm.

ния люминесцентными свойствами материала путем модификации состава, что, в свою очередь, влияет на структуру кристаллической матрицы.

Заключение

В работе описана интенсивная широкополосная фотолюминесценция ионов Cu^{2+} в упорядоченной шпинели $LiAl_5O_8$ (фаза $P4_332$). Показано, что её эффективность критически зависит от двух факторов: стехиометрии матрицы и её локальной симметрии. Интенсивное излучение возникает в литий-дефицитных образцах, где, предположительно, Cu^{2+} замещает два катиона Li^+. Ключевым условием интенсивной фотолюминесценции является низкая симметрия окружения активатора. Прямое сравнение фаз $P4_332$ и $Fd\bar{3}m$ одного состава выявило, что переход к структуре с центром инверсии ($Fd\bar{3}m$) в катионных положениях приводит к резкому ослаблению фотолюминесценции и изменению формы её спектра. Степень упорядочения, а значит, и свойства люминесценции, можно управляемо изменять при различной термической обработке или солегировании оксидом магния. Таким образом, легированная Cu^{2+} шпинель $LiAl_5O_8$ является перспективным оптически активным материалом для фотоники и удобной модельной матрицей для исследования влияния симметрии на ИК-фотолюминесценцию центров с электронной конфигурацией d^9.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-23-20099).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P.F. Moulton. J. Opt. Soc. Am. B, **3** (1), 125 (1986).
[2] A.B.P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd ed.* (Elsevier, Amsterdam, 1984).
[3] M.D. Sturge. Solid State Phys., **20**, 91 (1967).
[4] А.Н. Романов, Е.В. Хаула, А.А. Капустин, А.А. Костюков, А.Е. Егоров, В.А. Кузьмин, В.Н. Корчак. J. Am. Ceram. Soc., **107** (2), 979 (2024). DOI: 10.1111/jace.19485
[5] А.Н. Романов, Е.В. Хаула, А.А. Капустин, Д.Г. Филатова, И.А. Родин, А.М. Кули-заде, В.Н. Корчак. Неорган. материалы, **61** (3-4), 141–148 (2025). DOI: 10.31857/S0002337X24090039
[6] S. Adachi. ECS J. Solid State Sci. Technol., **10** (2), 026003 (2021). DOI: 10.1149/2162-8777/abdc01
[7] N.T. Melamed, F.S. Barros, P.J. Viccaro, J.O. Artman. Phys. Rev. B, **5** (8), 3377 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.5.3377
[8] T. Abritta, F.S. Barros, N.T. Melamed. J. Lumin., **33** (1-2), 141 (1985). DOI: 10.1016/0022-2313(85)90012-2
[9] G.T. Pott, B.D. McNicol. J. Chem. Phys., **56** (10), 5246 (1972). DOI: 10.1063/1.1677027
[10] T.R.N. Kutty, M. Nayak. J. Alloy Compd., **269** (1-2), 75 (1998). DOI: 10.1016/S0925-8388(98)00159-5
[11] T. Abritta, N.T. Melamed, J.M. Neto, F.S. Barros. J. Lumin., **18/19** (2), 179 (1979). DOI: 10.1016/0022-2313(79)90098-X
[12] N.M. Khaidukov, K.S. Nikonov, M.N. Brekhovskikh, N.Yu. Kirikova, V.A. Kondratyuk, V.N. Makhov. Inorg. Mater., **58** (7), 751 (2022). DOI: 10.1134/S002016852207010X
[13] B.D. McNicol, G.T. Pott. J. Lumin., **6** (4), 320 (1973). DOI: 10.1016/0022-2313(73)90027-6
[14] N.M. Khaidukov, M.N. Brekhovskikh, N.Yu. Kirikova, V.A. Kondratyuk, V.N. Makhov. J. Lumin., **248**, 118942 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.118942
[15] R.K. Datta, R. Roy. J. Am. Ceram. Soc., **46** (8), 388 (1963). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11757.x
[16] R. Famery, F. Queyroux, J.-C. Gilles, P. Herpin. J. Solid State Chem., **30** (3), 257 (1979). DOI: 10.1016/0022-4596(79)90107-5
[17] J.K. Burdett, G.D. Price, S.L. Price. J. Am. Chem. Soc., **104** (1), 92 (1982). DOI: 10.1021/ja00365a019
[18] R.P. van Stapele, J.M. Robertson. J. Chem. Soc. A, **9**, 1222 (1970). DOI: 10.1039/J19700001222
[19] J.C. Joubert, A. Durif. C. R. Acad. Sci., **256**, 4403 (1963).
[20] J.C. Joubert, A. Durif. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., **87**, 517 (1964). DOI: 10.3406/bulmi.1964.5771
[21] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials* (Springer, Berlin, 1994), ch. 3.
[22] И.Б. Берсукер. *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах* (Наука, Москва, 1983).