

00

Широкополосная фотолюминесценция ионов Cu^{2+} в шпинели LiAl_5O_8 © А.А. Капустин¹, А.Н. Романов¹, Е.В. Хаула¹, А.А. Костюков², А.Е. Егоров², В.А. Кузьмин², В.Н. Корчак¹¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, Россия² 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 $R\bar{4}_332$ 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 вакансий 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 $R\bar{4}_332$. Переход к неупорядоченной фазе $Fd\bar{3}m$, стабилизированной либо закалкой, либо легированием MgO , также как 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, исключая 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 ^2E_g , 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 ^2E_g и $^2T_{2g}$ невелик, а следовательно, активационный барьер безызлучатель-

ного 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 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 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 фотoluminesцентный материал. Кроме того, соединение LiAl_5O_8 уникально своим структурным полиморфизмом. В своей высокотемпературной форме (выше $\sim 1295^\circ\text{C}$) LiAl_5O_8 кристаллизуется в неупорядоченной шпинельной структуре $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ [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°C происходит фазовый переход в низкотемпературную кубическую хиральную фазу с пространственной группой $\text{P}_4\text{3}_2$ (или $\text{P}_4\text{1}_2$ 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 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ с centrosимметричными положениями октаэдрически координированных катионов Li^+ и Al^{3+} и в фазе $\text{P}_4\text{3}_2$, 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 фотoluminesценции 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 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) отжигали при 1700°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 ат. % 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 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

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 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ZnO , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Ga_2O_3 . Количество CuO соответство-

вало 0.25 ат. % Cu на формульную единицу шпинели. Остальные компоненты брали в стехиометрических соотношениях. Составы, содержащие алюминий, отжигали 2 часа при 1700°C , а содержащие галлий — 2 h при 1500°C .

Исследование оптических свойств полученных образцов проводили при температурах 300 и 77 K. Спектры БИК ФЛ регистрировали на спектрометре SDH-IV (Solar LS), оснащенный 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 короткопроходных 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°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

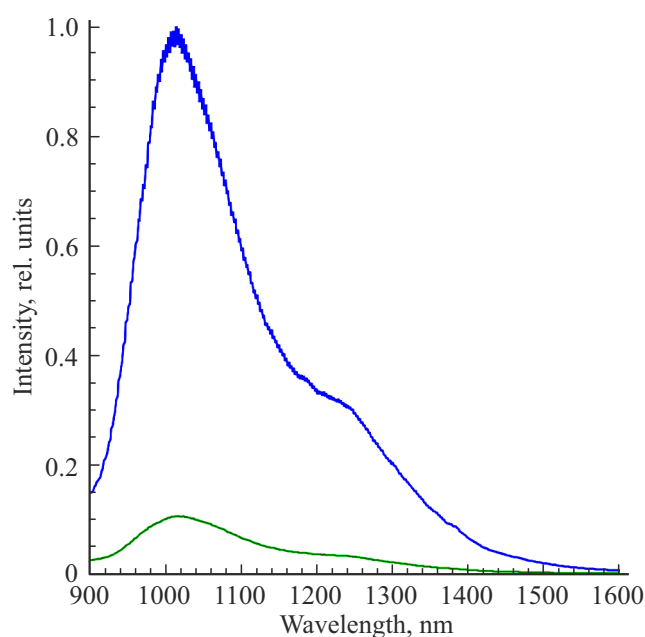


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$ (фаза P4_332), синтезированных при 1700°C с различным временем отжига (1 h — зеленый и 6 h — синий). Возбуждение осуществлялось лазерным диодом ($\lambda_{\text{ex}} = 820 \text{ nm}$) при комнатной температуре.

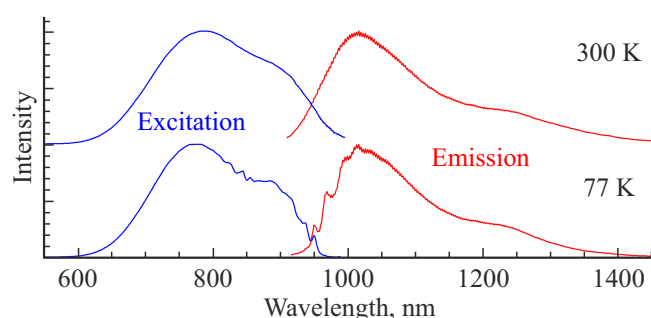


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$ (фаза P4_332), зарегистрированные при комнатной температуре (300 K) и температуре жидкого азота (77 K). Спектры возбуждения нормированы на максимум полосы при 77 K.

(Li^+ , Al^{3+}). Центр, образующийся по такому механизму, является слабым излучателем в исследуемой области. Напротив, в образце с пониженным отношением Li/Al (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 $\sim 230 \text{ cm}^{-1}$. Исходя из энергии бесфононной линии можно оценить параметр $Dq = 1053 \text{ cm}^{-1}$, что свидетельствует о достаточно сильном кристаллическом поле (сильнее, чем в корунде, для которого $Dq = 884 \text{ cm}^{-1}$ [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 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$, 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 $\text{Fd}\bar{3}m$, 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 $\text{Fd}\bar{3}m$: MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 ,

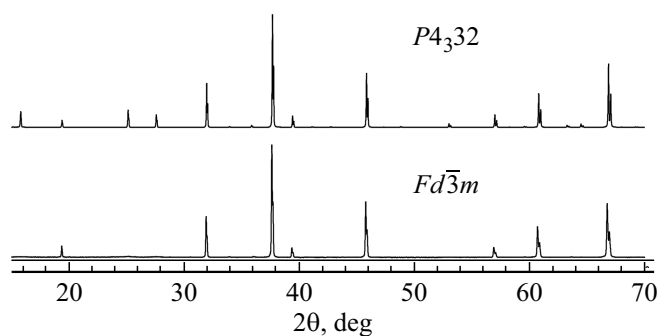


Рис. 3. Дифрактограмма образца $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$ (отжиг 6 h при 1700°C) а) после медленного охлаждения (упорядоченная фаза P4_332) и б) после закалки с 1300°C (неупорядоченная фаза $\text{Fd}\bar{3}m$).

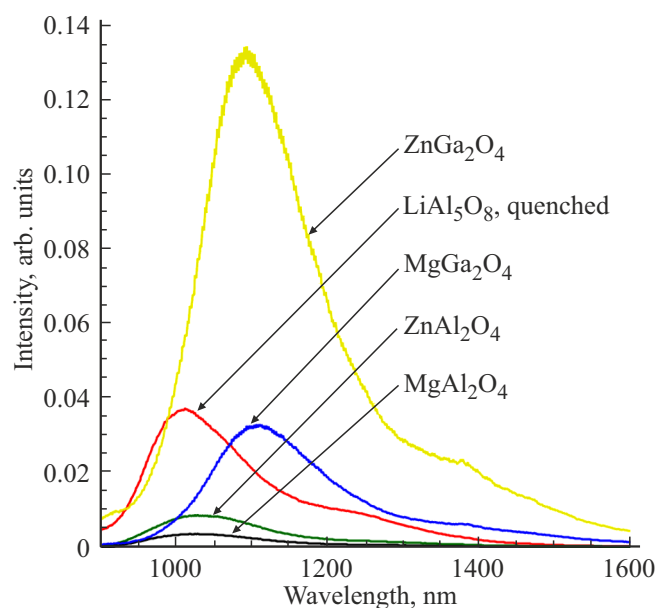


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции классических шпинелей, легированных Cu^{2+} : MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , MgGa_2O_4 , ZnGa_2O_4 , а также закаленного образца $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$ (фаза $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Все спектры нормированы на интенсивность фотолюминесценции исходного образца $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$ (упорядоченная фаза P4_332 , её спектр на рисунке не показан, интенсивность принята за 1). Регистрация при комнатной температуре, $\lambda_{\text{ex}} = 820 \text{ nm}$.

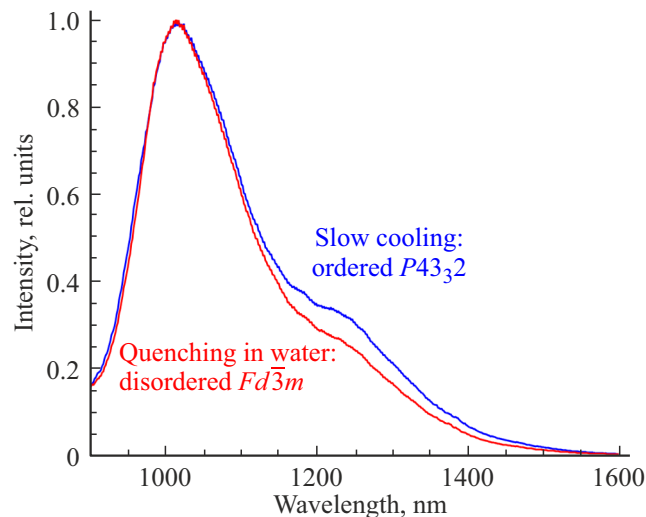


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции образца $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$ до и после закалки. Спектры нормированы на максимум интенсивности фазы P4_332 . Регистрация при комнатной температуре, $\lambda_{\text{ex}} = 820 \text{ nm}$.

MgGa_2O_4 и ZnGa_2O_4 . На рис. 4 представлены спектры ФЛ всех исследованных образцов, нормированные на интенсивность излучения исходной фазы P4_332 LiAl_5O_8 (принята за 1). Переход от упорядоченной фазы P4_332 к неупорядоченной $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ приводит к резкому падению интенсивности ФЛ: максимальное значение в

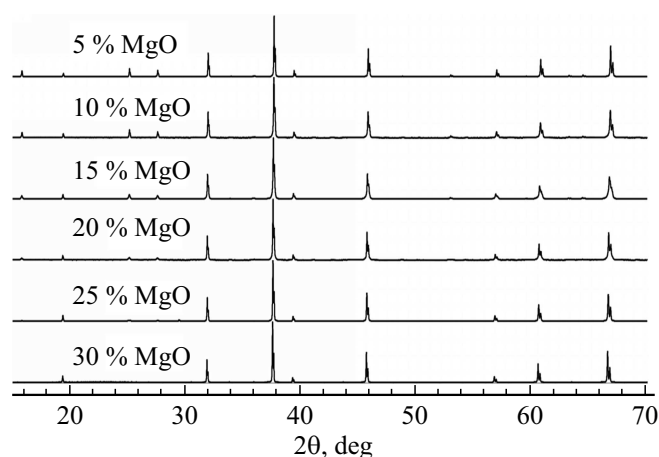


Рис. 6. Дифрактограммы образцов $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$, легированных оксидом магния (5–30 at. %), после синтеза при 1700°C и медленного охлаждения.

спектрах шпинелей с решетками типа $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ не превышает 0.14. Этот результат показывает определяющую роль локальной симметрии для получения эффективной ФЛ примесного иона Cu^{2+} . В структуре $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 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 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 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 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ это асимметричное плечо существенно уменьшается, а форма спектра становится более симметричной.

Для управления степенью катионного упорядочения и, следовательно, свойствами ФЛ был исследован метод стабилизации структуры $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ добавкой MgO в LiAl_5O_8 . Введение в состав $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$ оксида магния в количестве от 5 до 30 at. % приводило к постепенной стабилизации фазы, близкой к $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, 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 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (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

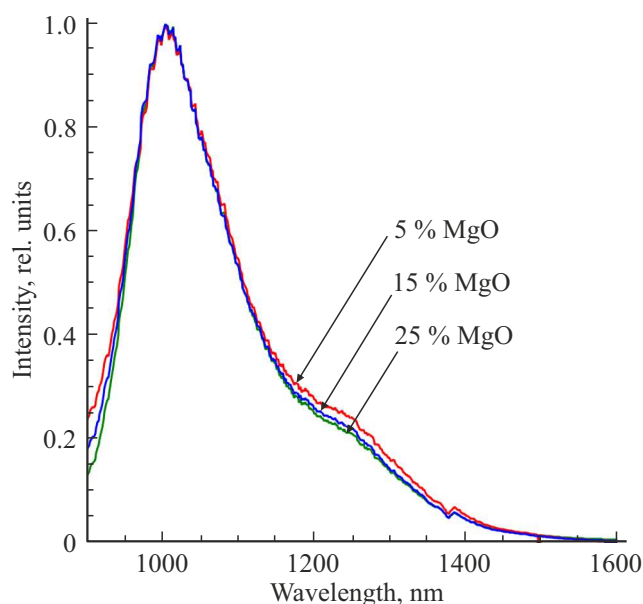


Рис. 7. Нормированные спектры фотолюминесценции образцов $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$ с различным содержанием оксида магния: 5, 15 и 25 ат. %. Регистрация при комнатной температуре, $\lambda_{\text{ex}} = 820 \text{ nm}$.

симметрией, но и плавное изменение формы спектра, аналогичное наблюдаемому при закалке (рис. 7). Эти данные демонстрируют возможность тонкого управления 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 $\text{P4}_3\text{32}$). 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 $\text{P4}_3\text{32}$ и $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ одного состава выявило, что переход к структуре с центром инверсии ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) 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 легировании 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. The Jahn–Teller Effect in Solids, *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 Staple, 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).