

Химия и технология неорганических материалов
Chemistry and technology of inorganic materials

УДК 546.62+535.376

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-324-343>

EDN KEDCJH



ОБЗОР

Оксинитриды алюминия, легированные ионами редкоземельных и переходных металлов

Н.С. Ахмадуллина¹, А.В. Ищенко²

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Российская академия наук, Москва, 119991 Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620062 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: nakhmadullina@mail.ru

Аннотация

Цели. Обобщить результаты исследований и сформулировать основные закономерности влияния ионов редкоземельных (РЗМ) и переходных металлов (ПМ) на формирование, фазовый состав и оптические свойства оксинитрида алюминия (алона).

Результаты. Проведен анализ литературных данных, включая результаты собственных исследований авторов, касающихся алонов, легированных ионами РЗМ и ПМ. Рассмотрено влияние добавок РЗМ и ПМ на формирование алона и его фазовый состав и оптические свойства.

Выводы. Установлено, что введение ионов РЗМ и ПМ способствует образованию фазы алона при высокотемпературном синтезе из оксида и нитрида алюминия. Оксинитридная матрица проявляет восстановительные свойства как в отношении РЗМ, так и ПМ. Легирование ионами РЗМ приводит к получению материалов, обладающих люминесцентными свойствами в видимом диапазоне. Легирование ионами ПМ влияет на ширину запрещенной зоны алона как полупроводника. Пределы растворимости всех металлов в матрице алона не превышают 1–2 ат. % относительно алюминия. Концентрационное тушение люминесценции наблюдается при содержании РЗМ от 0.1 до 0.5 ат. %.

Ключевые слова

оксинитрид алюминия, редкоземельные металлы, переходные металлы, фазовый состав, растворимость, люминесценция

Поступила: 02.10.2024

Доработана: 27.01.2025

Принята в печать: 15.06.2025

Для цитирования

Ахмадуллина Н.С., Ищенко А.В. Оксинитриды алюминия, легированные ионами редкоземельных и переходных металлов. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(4):324–343. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-324-343>

REVIEW ARTICLE

Aluminum oxynitrides doped with rare-earth and transition metal ions

Nailya S. Akhmadullina¹, Aleksey V. Ishchenko²

¹ A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

² Ural Federal University, Yekaterinburg, 620062 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: nakhmadullina@mail.ru

Abstract

Objectives. The work set out to summarize the results of the studies of aluminum oxynitrides (AlONs) doped with rare earth (REM) and transition metals (TM) and to highlight the main effects of REM and TM dopants on the formation, phase composition, and optical properties of the AlON.

Results. The presented analysis of the literature data includes the results of our own studies of the AlON doped with REM and TM ions. The influence of REM and TM additives on the formation of AlON and its phase composition, as well as optical properties, was considered.

Conclusions. It is clearly shown that the doping with REM and TM ions enhances the formation of pure AlON phase via high-temperature synthesis from oxide and nitride. The oxynitride matrix exhibits reducing properties with respect to both REM and TM. Doping with the REM ions leads to the emergence of luminescent properties in the visible range, while doping with TM ions affects the band gap in AlON as a semiconductor. The solubility limits of all metals in the AlON matrix do not exceed 1–2 at. % vs Al. Concentration quenching of luminescence is observed at REM contents from 0.1 to 0.5 at. %.

Keywords

aluminum oxynitride, rare earth metals, transition metals, phase composition, solubility, luminescence

Submitted: 02.10.2024

Revised: 27.01.2025

Accepted: 15.06.2025

For citation

Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V. Aluminum oxynitrides doped with rare-earth and transition metal ions. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):324–343. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-324-343>

ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия в его тригональной модификации α - Al_2O_3 , известный также как корунд, нашел широкое применение благодаря своей термической и химической стойкости, а также высоким физико-механическим характеристикам — твердости и прочности [1]. Материалом следующего поколения по отношению к оксиду алюминия является оксинитрид алюминия, по-другому называемый алоном (AlON). Алон известен примерно с 1960–1970 гг., когда была полностью описана фазовая диаграмма псевдобинарной системы $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [2–5]. Классическая фазовая диаграмма этой системы, построенная в предположении, что атмосферой является ток азота, была впервые представлена в [6]. Согласно этим данным, алон представляет собой твердый раствор в системе $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с достаточно широкой областью гомогенности. Фаза γ -AlON имеет кристаллическую структуру шпинельного типа (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Как фазу

переменного состава $\text{Al}_{64+x/3}\text{O}_{32-x}\text{N}_x$ ($0 < x < 8$) ее, как правило, рассматривают в модели постоянных анионов, как было предложено Макколи [3]. Ее стехиометрический состав в этом случае (при $x = 5$) определяется формулой $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ ($5\text{AlN} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$). В этой модели принимается, что в кристаллической решетке шпинельной фазы анионные позиции полностью заняты кислородом и азотом, в то время как катионные позиции заняты алюминием и содержат вакансии. Сравнительно недавно проведенное квантово-химическое моделирование подтвердило предположение о структуре такого типа как наиболее вероятной [7]. Указанный состав соответствует содержанию AlN 35.7 мол. % и Al_2O_3 64.3 мол. %. Другой часто приписываемый состав описывается формулой $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ ($\text{AlN} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) и соответствует содержанию AlN 33.3 мол. % и Al_2O_3 66.7 мол. %. Точный состав зависит от исходных компонентов и метода синтеза. Помимо γ -AlON в системе существует еще ряд смешанных оксидно-нитридных фаз, в которых

преобладает нитрид алюминия и которые, таким образом, рассматриваются в качестве политипов AlN : $27\text{R}(7\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$, $21\text{R}(5\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$, $12\text{H}(4\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$ и другие (символы R и H обозначают ромбоэдрические и гексагональные фазы соответственно). С другой стороны, существуют оксонитридные фазы состава $\text{Al}_{11}\text{O}_{15}\text{N}$ (ϕ' -AlON, $\text{AlN}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) и $\text{Al}_{27}\text{O}_{39}\text{N}$ (ϕ -AlON, $\text{AlN}\cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3$).

Среди всех перечисленных фаз именно γ -AlON наследует высокую термическую и химическую стабильность и прочность корунда, добавляя к ним устойчивость к высокоскоростному нагружению, благодаря чему и привлекает внимание исследователей на протяжении вот уже 50 лет [8, 9]. Среди множества применений алона можно выделить получение прозрачной керамики [5] и использование в качестве матрицы люминофоров для изготовления светодиодов, в том числе светодиодов белого света (white light-emitting diodes, WLED) [10], которые на сегодняшний день показывают более длительные сроки службы, высокую светоотдачу и низкое энергопотребление по сравнению с прочими источниками света, а кроме того, более экологичны [11–13]. В настоящее время коммерчески доступные WLED могут быть изготовлены путем комбинации чипа InGaN с эмиссией в синем диапазоне спектра и желтого люминофора $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Ce) [14]. Однако этот тип WLED имеет низкий индекс цветопередачи и высокую коррелированную цветовую температуру (КЦТ) из-за отсутствия достаточного излучения в красной области [15, 16]. Для решения этой проблемы были созданы WLED на основе трехцветных люминофоров и светодиодов, излучающих в ближней ультрафиолетовой (УФ) области. Этот подход считается наиболее перспективным, поскольку такие WLED демонстрируют отличную цветопередачу и низкую КЦТ при высокой эффективности [17, 18]. Актуальным является поиск новых люминесцентных материалов, обеспечивающих свечение в красной, синей и зеленой области спектра.

Алон в форме порошка, как правило, получают посредством реакции между порошками AlN и Al_2O_3 с некоторыми добавками. Такая реакция может быть осуществлена посредством плазменно-дугового синтеза, карботермического восстановления или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [5, 19–21]. Для изготовления изделий полученный порошок алона формуется и спекается при температурах $>1850^\circ\text{C}$ в течение длительного времени в атмосфере азота (путем спекания без давления), а также с помощью горячего прессования, горячего изостатического прессования или реакционного спекания [22]. Также было исследовано использование переходного жидкофазного спекания, при котором

материал перемещается из области жидкого/твердого состояния в область твердого раствора, поскольку жидкость реагирует с фазой AlON и включается в нее по мере уплотнения [5, 23].

Оксинитриды алюминия, легированные ионами РЗМ

Оксинитрид алюминия может быть легирован ионами различных металлов для придания определенных свойств. Легирование ионами РЗМ используется как для улучшения физико-механических характеристик, так и для придания алону люминесцентных свойств. В частности, введение в состав алона ионов Y^{3+} и La^{3+} способствует уплотнению материала на стадии спекания [24–30]. Мартин и др. использовали 0.5 мас. % Y_2O_3 в качестве спекающей добавки для уплотнения и повышения однородности на уровне микроструктуры алона методом горячего прессования [24]. Аналогичным образом, Ванг и др. приготовили прозрачную керамику AlON (толщиной 2 мм) с использованием 0.12 мас. % Y_2O_3 и 0.09 мас. % La_2O_3 в качестве спекающих добавок, достигнув пропускания $\sim 84\%$ при 1100 нм для образца толщиной 4.2 мм после горячего изостатического прессования в течение 2 ч при температуре 1900°C [26]. Тем не менее, эта керамика характеризуется крупными зернами, поскольку при данной температуре рост зерен происходит не только за счет уплотнения, но и стимулируется добавками [27]. В дальнейшем разработанный метод был усовершенствован [29], и прозрачная керамика AlON с аналогичными характеристиками была получена при более низком содержании спекающих добавок — 0.08 мас. % Y_2O_3 и 0.02 мас. % La_2O_3 . Добавление дополнительно 0.2 мас. % MgO позволило получить из порошка алона компактный материал обжигом без давления при 1900°C в течение 24 ч, при этом относительная плотность полученного образца составила 99.9% [30]. Джин и др. также спекали алон без давления, используя 0.08 мас. % Y_2O_3 , 0.025 мас. % La_2O_3 и 0.1 мас. % MgO в качестве добавок. Полученный образец толщиной 1 мм имел пропускание $\sim 81\%$ при длине волны 1100 нм [25].

Введение в состав алона других РЗМ, а также некоторых ПМ, в первую очередь Mn^{2+} , используется для придания образцу люминесцентных свойств [31, 32]. Легирование ионами Eu^{2+} позволяет получать люминофоры сине-зеленого света. Киккава с соавт. [33] сообщили о синтезе люминофоров $\text{AlON}:\text{Eu}^{2+}$ посредством азотирования аммиаком оксида алюминия, приготовленного из нитрата алюминия золь–гель методом с добавлением нитрата европия. Синтез включал стадии азотирования, которое

проводилось при 1200–1500°C, и пост-обжига в токе азота при 1700°C. Порошки с содержанием Eu^{2+} 1 и 3 мол. % показали два максимума в спектре фотолюминесценции (ФЛ) при 475 и 520 нм, источником которых, предположительно, являлась фаза EuAl_2O_4 . В дальнейшем со-легированные люминофоры состава $\text{AlON}:3\% \text{Eu}^{2+}/10\% \text{Mg}^{2+}$ были получены методом твердофазного синтеза непосредственно из коммерческих порошков Al_2O_3 и AlN посредством обжига в токе азота при 1800°C [34]. Полученные люминофоры в спектрах ФЛ демонстрировали широкую полосу испускания в интервале 430–620 нм с максимумом около 490 нм при длине волны возбуждающего излучения 310 нм. При этом было уточнено, что основной европийсодержащей фазой в образцах алонов, легированных ионами Eu^{2+} , является фаза алюмината европия состава $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$. Образцы со сходным составом и свойствами с содержанием Eu^{2+} в 0.6% и 0.8% были приготовлены посредством карботермического восстановительного азотирования оксида алюминия [35]. Полученные образцы эффективно возбуждались УФ-светом с длиной волны 350–410 нм и имели полосу испускания в спектре ФЛ с максимумом около 495 нм. Авторами были также определены динамические характеристики люминесценции и изучена зависимость интенсивности люминесценции в диапазоне температур от 80 до 500 К. Эффект температурного тушения люминесценции наблюдался в интервале 200–500 К. В [36] были получены аналогичные результаты. Люминофоры $\text{AlON}:x\%\text{Eu}$ ($x = 0.25\text{--}1.00$) показали две основных полосы испускания в спектре ФЛ с максимумами при 410 и 475 нм. Интенсивность полосы 475 нм достигала плато при $x = 0.25\%$ и выше, вероятно, вследствие достижения предела растворимости иона Eu^{2+} в матрице AlON . Интенсивность полосы 410 нм линейно росла с увеличением содержания Eu^{2+} , что, в основном, было обусловлено вкладом фазы $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Нами были проведены детальные исследования импульсной катодолуминесценции (ИКЛ), а также ФЛ для широкого ряда люминофоров на основе алонов, легированных ионами РЗМ. Был разработан метод синтеза, основанный на взаимодействии аморфного высокодисперсного Al_2O_3 с AlN в токе азота без давления при температуре 1600–1750°C. Аморфный высокодисперсный Al_2O_3 получали контролируемым гидролизом изопропоксида алюминия $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ в смеси изопропанол–вода в присутствии лимонной кислоты с добавкой ацетата магния (содержание Mg^{2+} составляет менее 1 ат. % относительно алюминия) с последующей сушкой и обжигом на воздухе. Использование полученного таким образом Al_2O_3 позволяет избежать необходимости повышенного давления азота (достаточно небольшого

тока N_2 под давлением в 1 атм), добиться снижения температуры синтеза на величину от 100 до 350°C, а также сократить время высокотемпературной обработки до 1–2 ч. Кроме того, легирующий ион (или ионы) могут быть введены в форме водо- или органо-растворимых соединений на стадии синтеза изопропоксида алюминия, позволяя в некоторых случаях решить проблему плохой гомогенизации смеси при малых содержаниях легирующих ионов. При помощи разработанного метода были синтезированы алоны, легированные ионами Eu^{2+} , Ce^{3+} [37] и Tb^{3+} [38], а также легированные парами ионов $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [39].

Легированные ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} алоны получали двумя способами — с использованием в качестве источника ионов РЗМ соответствующих оксидов, добавляемых к смеси аморфного высокодисперсного Al_2O_3 и AlN , и ацетилацетонатов РЗМ, которые использовались для легирования Al_2O_3 , который далее подвергался высокотемпературному обжигу в токе азота в смеси с AlN [37]. Содержание Eu^{2+} варьировалось в интервале 0.025–1.0 ат. %, а Ce^{3+} — 0.025–0.2 ат. %. Обжиг проводили при температуре 1600°C в течение 2 ч. Все полученные образцы $\text{AlON}:\text{РЗМ}$ представляют собой смеси оксинитрида алюминия $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и примесей AlN и алюминатов РЗМ. Содержание этих фаз зависит от концентрации и природы легирующих ионов и процедуры синтеза. При получении $\text{AlON}:\text{РЗМ}$ напрямую из Al_2O_3 , AlN и Eu_2O_3 или CeO_2 при всех концентрациях ионов РЗМ содержание примесных фаз не превышает 5–7 об. %. Напротив, в случае предварительного легирования Al_2O_3 ацетилацетонатами РЗМ при малых концентрациях Eu^{2+} и Ce^{3+} фазы Al_2O_3 и AlN хотя и являются минорными, однако их нельзя рассматривать в качестве примесных, поскольку их содержание достигает десятков об. %. При увеличении концентраций Eu^{2+} и Ce^{3+} до определенного уровня (0.2 и 0.1 ат. % соответственно) содержание минорных фаз резко снижается. Для серий, полученных с использованием Eu_2O_3 и CeO_2 , наименьшее содержание примесей наблюдается при близких содержаниях Eu^{2+} и Ce^{3+} соответственно, а содержание примесей заметно ниже по сравнению с сериями, полученными с использованием $\text{Eu}(\text{acac})_3$ и $\text{Ce}(\text{acac})_3$. При дальнейшем увеличении концентраций Eu^{2+} и Ce^{3+} наблюдается образование алюминатов РЗМ $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$. Образование $(\text{РЗМ})\text{Al}_x\text{O}_y$ обычно сопровождается увеличением содержания AlN . Можно предположить, что фигуративная точка смещается в область тройных систем $\text{AlON} + \text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{AlN}$ в результате расходования Al_2O_3 на образование $(\text{РЗМ})\text{Al}_x\text{O}_y$.

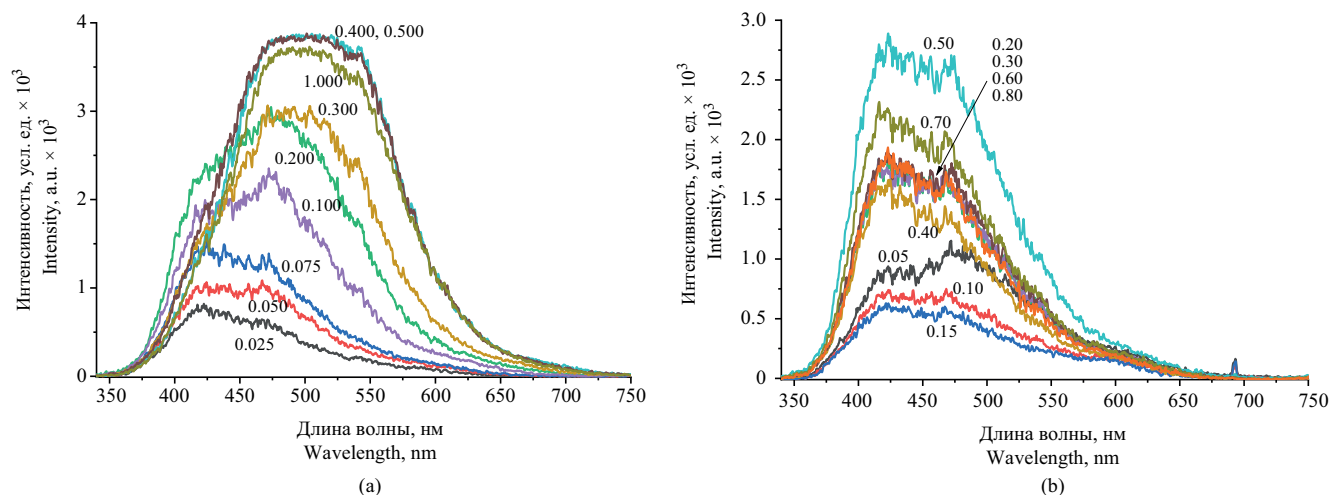


Рис. 1. Спектры ИКЛ алонов, легированных Eu^{2+} с использованием Eu_2O_3 (а) и $\text{Eu}(\text{acac})_3$ (б) (воспроизведено из [37]). Концентрация европия в образцах указана на графиках в ат. %

Fig. 1. Pulsed cathodoluminescence (PCL) spectra of Eu^{2+} -doped AlON prepared with Eu_2O_3 (a) and $\text{Eu}(\text{acac})_3$ (b). The concentration in at. % of Eu ions is shown near the curves (reprinted from [37])

Спектры ИКЛ образцов серий, полученных с использованием Eu_2O_3 и $\text{Eu}(\text{acac})_3$, представлены на рис. 1. Для обеих серий наблюдаются широкие полосы сложной формы с максимумом в диапазоне 422–505 нм в зависимости от концентрации Eu^{2+} и типа прекурсора. Наибольшую интенсивность в обеих сериях демонстрируют образцы с содержанием Eu^{2+} 0.5 ат. %. Спектры ИКЛ образцов с концентрацией Eu^{2+} 0.4, 0.5 и 1.0 ат. % имеют плоскую вершину вследствие насыщения фотоприемника при измерении (рис. 1а).

В спектрах ИКЛ образцов серии, приготовленной с использованием Eu_2O_3 наблюдаются ярко выраженные полосы $d \rightarrow f$ -люминесценции Eu^{2+} с максимумом в области 495–510 нм при концентрациях Eu^{2+} от 0.4 до 1.0 ат. % (рис. 1а). При увеличении концентрации Eu^{2+} с 0.025 до 1.0 ат. % максимум полосы люминесценции претерпевает батохромный сдвиг за счет увеличения интенсивности свечения Eu^{2+} на фоне полос собственной широкополосной люминесценции AlON и примесей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40] и AlN [41], максимумы которых лежат в диапазоне 400–420 нм. Спектры ИКЛ серии образцов, полученных с использованием $\text{Eu}(\text{acac})_3$, отличаются от рассмотренных выше (рис. 1б). Интенсивность эмиссии образцов, полученных с использованием $\text{Eu}(\text{acac})_3$, ниже чем для образцов, синтезированных с использованием Eu_2O_3 . При увеличении концентрации Eu^{2+} наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается при содержании ионов Eu^{2+} в 0.5 ат. %, как

и для образцов, приготовленных с использованием Eu_2O_3 , однако полосы $d \rightarrow f$ -люминесценции Eu^{2+} проявляются в виде широкого плеча полосы с максимумом около 450 нм. Последняя может быть обусловлена дефектами кристаллической структуры $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, представляющими собой вакансии в анионной подрешетке и центры O_N - и $(\text{V}_\text{Al}-\text{O}_\text{N})$ -типов [42]. Вклад в нее также дает собственная эмиссия примесей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40] и AlN [41].

Спектры ИКЛ серии образцов, полученных с использованием Eu_2O_3 , при содержании Eu^{2+} менее 0.1 ат. % и спектры всех образцов, полученных с использованием $\text{Eu}(\text{acac})_3$ можно описать как сумму полос испускания AlN (400, 475 и 600 нм [41]) и F-центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (410–420 нм) [40]. Можно предположить, что подобные дефекты существуют и в $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$.

Сравнительно недавно было выполнено теоретическое исследование геометрической и электронной структуры и ее связи с оптическими свойствами $\gamma\text{-AlON}$, легированного ионами Eu^{2+} [43]. Расчеты были выполнены при помощи программного пакета CASTEP¹. Для структуры алона использовалась модель постоянных анионов [3]. Анионы Eu^{2+} могут занимать одно из 4 возможных положений: тетраэдрические позиции $\text{V}_\text{Al}\text{O}_4$ и $\text{V}_\text{Al}\text{O}_3\text{N}$ и октаэдрические $\text{V}_\text{Al}\text{O}_6$ и $\text{V}_\text{Al}\text{O}_5\text{N}$. Расчеты показали, что для ионов Eu^{2+} предпочтительными являются октаэдрические позиции $\text{V}_\text{Al}\text{O}_5\text{N}$. Параметры решетки и объем примитивной ячейки $\text{Eu}_x\text{Al}_{23-x}\text{O}_{27}\text{N}_5$ увеличиваются

¹ <https://www.castep.org/>. Дата обращения 11.06.2025 г. / Accessed June 11, 2025.

с ростом содержания Eu^{2+} . В расчетном спектре поглощения ФЛ $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$, легированного Eu^{2+} , наблюдалась интенсивная полоса в диапазоне 275–425 нм с максимумом при 335 нм, которая была отнесена к электронным переходам $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ в ионе Eu^{2+} , и положение которой достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. При этом, однако, необходимо учитывать, что расчеты в рамках теории функционала плотности приводят к систематическому занижению ширины оптической щели. В данном случае расчеты дали величину 4.03 эВ для нелегированного алона, в то время как экспериментально определенное значение составляет 6.2–6.5 эВ [44, 45].

Спектры ИКЛ серий образцов, полученных с использованием CeO_2 и $\text{Ce}(\text{acac})_3$ [37], представлены на рис. 2а и 2б. Для обеих серий наблюдается широкая полоса сложной формы с максимумом около 450 нм. Наибольшая интенсивность люминесценции достигается для образцов с содержанием Ce^{3+} 0.1–0.15 ат. % в серии образцов, полученных с использованием CeO_2 , и для образца с содержанием Ce^{3+} 0.125 ат. % в серии образцов, полученных с использованием $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (рис. 2с и 2д). В спектрах образцов, полученных с использованием CeO_2 , при содержании Ce^{3+} 0.1–0.2 ат. % наблюдается выраженная полоса $d \rightarrow f$ -люминесценции Ce^{3+} с максимумом около 450 нм. В то же время для образцов, полученных с использованием CeO_2 , при содержании Ce^{3+} менее 0.1 ат. % спектры ИКЛ аналогичны спектрам образцов серий, полученных с использованием Eu_2O_3 и $\text{Eu}(\text{acac})_3$, при содержании Eu^{2+} менее 0.1 ат. %. Это означает, что центры люминесценции во всех этих образцах имеют одинаковую природу.

В целом, наибольшая интенсивность ИКЛ наблюдается для образцов, легированных Eu^{2+} , в частности, при содержании Eu^{2+} 0.5 ат. %. Интенсивность ИКЛ образцов, легированных Ce^{3+} , существенно ниже (до порядка). Использование оксидов в качестве источника ионов РЗМ дает лучшие результаты по сравнению с использованием соответствующих ацетилацетонатных комплексов.

Следует отметить, что Ce^{3+} редко используется в качестве самостоятельного активатора люминесценции в оксинитридных матрицах и гораздо чаще — как сенситизатор, прежде всего, для ионов Eu^{2+} и Tb^{3+} (см. далее). Фотолюминесцентные и радиолюминесцентные свойства алона, легированного ионами Ce^{3+} , описаны в работе [46]. Алон, состав которого описан авторами как $\text{AlO}_{0.86}\text{N}_{0.43}:\text{Ce}_x$, где $x = 0.005, 0.01$, был получен обжигом смесей Al_2O_3 и AlN с добавлением Y_2O_3 в качестве спекающей добавки и CeO_2 в токе азота при 1780°C в течение 2 ч. Прозрачные образцы были образованы холодным изостатическим прессованием полученного порошка с последующим обжигом при 1900°C. В спектрах возбуждения образцов наблюдается полоса поглощения ФЛ с максимумом около 325 нм, а в спектрах испускания — полоса с максимумом около 405 нм. Ионизационная сцинтилляция в полученных образцах подтверждена с использованием источника излучения ^{137}Cs (661 кэВ), однако большая ширина запрещенной зоны и недостаточная, по мнению авторов, концентрация Ce^{3+} приводят к низкому световому выходу. В целом, данные результаты подтверждают невысокую эффективность ионов Ce^{3+} как активаторов люминесценции в алоне. Из работы неясен

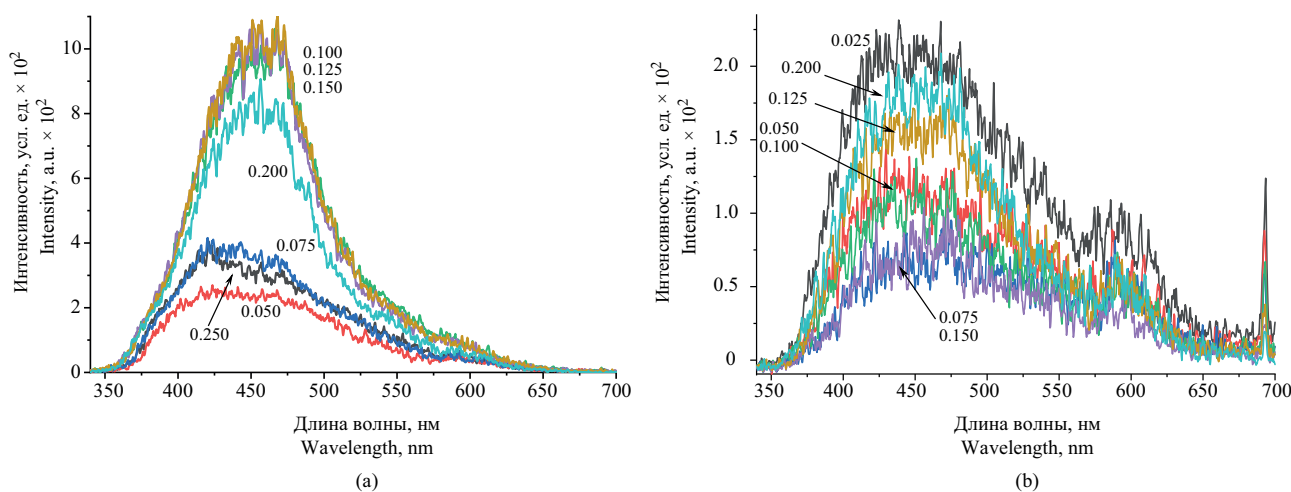


Рис. 2. Спектры ИКЛ алонов, легированных Ce^{3+} с использованием CeO_2 (а) и $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (б). Концентрация церия в образцах указана на графиках в ат. % (воспроизведено из [37])

Fig. 2. PCL spectra of Ce^{3+} -doped AlONs prepared with CeO_2 (a) and $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (b). The concentration in at. % of Ce ions is shown near the curves (reprinted from [37])

актуальный состав оксинитрида алюминия, т.к. состав $\text{AlO}_{0.86}\text{N}_{0.43}$ не соответствует ни $\gamma\text{-AlON}$, ни одной из прочих фаз, описанных в псевдобинарной системе $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$. Более того, заявленный состав не соответствует и приведенным загрузкам исходных компонентов.

В последнее десятилетие активно изучаются люминесцентные свойства алонов, легированных ионами Tb^{3+} , которые позволяют получать люминофоры со свечением в зеленой области спектра. Будучи эффективным активатором люминесценции, Tb^{3+} , тем не менее, чаще всего используется в паре с каким-либо сенсibilизатором — как правило, Ce^{3+} . Причиной является высокая стоимость тербия, которая, во многих случаях, делает его самостоятельное использование экономически необоснованным. Так, в работе [47] были изучены свойства алонов, легированных Tb^{3+} (а также солегированных Tb^{3+} и Ce^{3+}), приготовленных восстановительным азотированием смесей оксидов Al_2O_3 , CeO_2 и Tb_4O_7 и нитрида алюминия AlN . Авторы установили, что в образцах $\text{AlON}:\text{Ce}^{3+}$ концентрационное тушение фотолюминесценции начинается при концентрации Ce^{3+} свыше 1 ат. %, в то время как для Tb^{3+} критическая концентрация составляет 0.5 ат. %. В спектрах поглощения $\text{AlON}:\text{Tb}^{3+}$ наблюдаются две основные полосы при 270 и 300 нм, отвечающие спин-разрешенному переходу $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ в ионе Tb^{3+} . В спектре излучения имеются 4 узкие интенсивные полосы, соответствующие переходам с $^5\text{D}_4$ уровня на уровни $^7\text{F}_6$ (485 нм), $^7\text{F}_5$ (543 нм), $^7\text{F}_4$ (580 нм) и $^7\text{F}_3$ (619 нм) в ионе Tb^{3+} .

Нами также были синтезированы алоны, легированные ионами Tb^{3+} [38]. Образцы с содержанием Tb^{3+} от 0.025 до 0.5 ат. % относительно алюминия были получены двухчасовым обжигом в токе азота смесей аморфного высокодисперсного Al_2O_3 , AlN и Tb_2O_3 . Исследование фазового состава этих образцов показало, что AlON является основной фазой во всех случаях. В образцах с содержанием Tb^{3+} в 0.025, 0.1 и 0.5 ат. % идентифицируется (в незначительных количествах) фаза алона, обогащенного азотом, состава $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$. При содержании Tb^{3+} 0.1 ат. % и более отмечается образование примесных количеств фаз соответствующих алюминатов — перовскита TbAlO_3 и граната $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Спектры ИКЛ и ФЛ полученных образцов алонов, легированных ионами Tb^{3+} , с содержанием тербия от 0.025 до 0.5 ат. % представлены на рис. 3. При содержании Tb^{3+} 0.025 ат. % в спектрах ИКЛ наблюдаются две широкие полосы с максимумами около 400 и 595 нм, которые можно отнести к люминесценции дефектов в примесной фазе AlN [41]. В остальных образцах содержание AlN оказывается ниже (или

он вообще не идентифицируется), и в спектрах ИКЛ описанные полосы не обнаруживаются.

В спектрах ИКЛ всех остальных образцов $\text{AlON}:\text{Tb}^{3+}$ наблюдается серия полос, отвечающая внутрицентровым электронным $f \rightarrow f$ переходам в ионах Tb^{3+} , с максимумами около 380, 415, 438, 457, 488, 541, 586 и 621 нм. В частности, полосы с максимумами около 488, 541, 586 и 621 нм соответствуют переходам $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6, 5, 4$ и 3 соответственно, а полосы с максимумами около 380, 415, 438 и 457 нм — переходам $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6, 5, 4$ и 3 [48, 49]. Наибольшую интенсивность в спектрах ИКЛ имеет полоса с максимумом около 541 нм, отвечающая переходу $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, в то время как полоса с максимумом около 457 нм, отвечающая переходу $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$, выражена крайне слабо. Максимальная интегральная интенсивность люминесценции образцов $\text{AlON}:\text{Tb}^{3+}$ достигается при концентрации ионов Tb^{3+} в 0.2–0.4 ат. %.

В спектрах испускания ФЛ образцов $\text{AlON}:\text{Tb}^{3+}$ наблюдаются все полосы, зарегистрированные в спектрах ИКЛ (рис. 3b и 3c), а также дополнительная неразрешенная в ИКЛ полоса с максимумом около 470 нм, относящаяся к переходу $^4\text{D}_5 \rightarrow ^7\text{F}_5$. В спектрах возбуждения ФЛ (ВФЛ) обнаруживается ряд полос с максимумами около 220, 230, 260 и 285 нм, которые можно отнести к $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ переходам в ионах Tb^{3+} .

В спектрах испускания ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения вероятности электронных переходов $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ и $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ отличаются (рис. 3b, кривые 1 и 2). Аналогичным образом ведут себя и спектры ВФЛ. При регистрации спектров ВФЛ для полос 543 и 415 нм профиль спектров изменяется. Доминирующей в спектрах ВФЛ для переходов $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ становится полоса с максимумом около 220 нм, а для переходов $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ полоса с максимумом около 230 нм (рис. 3b, кривые 3 и 4).

Спектры ФЛ и ВФЛ образцов с высоким содержанием Tb^{3+} имеют некоторые отличия. Так, спектр ВФЛ образца $\text{AlON}:0.4 \text{ ат. \% Tb}$ (рис. 3c, кривая 7) также обусловлен $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ переходом (спин-разрешенный переход $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{D}_J$) в ионах Tb^{3+} , но отличается наличием интенсивной полосы возбуждения с максимумом около 270 нм, относящейся к спин-запрещенному переходу $^7\text{F}_6 \rightarrow ^9\text{D}_J$, и широкой бесструктурной областью в диапазоне 300–400 нм. Узкие полосы в спектрах ФЛ $\text{AlON}:0.4 \text{ ат. \% Tb}$ также обусловлены переходами $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ и $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ в ионах Tb^{3+} . Широкая полоса с максимумом в районе 400 нм может принадлежать собственной люминесценции AlON или люминесценции примеси AlN [50], которые начинают эффективно возбуждаться ниже 250 нм. Указанные выше различия в спектрах

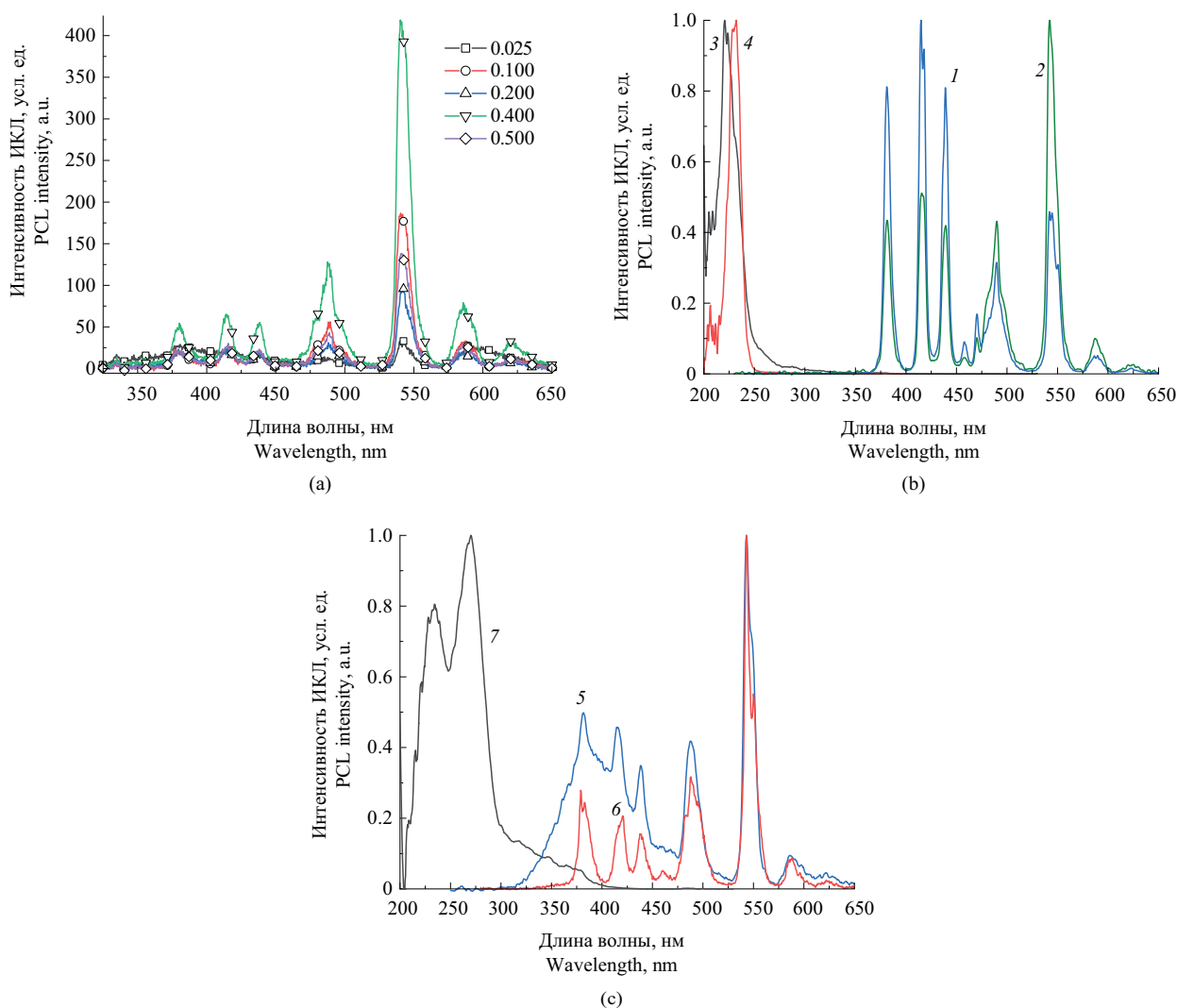


Рис. 3. (а) Спектры испускания ИКЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ с содержанием Tb^{3+} от 0.025 ат. % до 0.5 ат. %; (б) спектры ФЛ и возбуждения ФЛ (ВФЛ) образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ с содержанием Tb^{3+} 0.1 ат. % (1, 2 — спектры ФЛ при возбуждении в полосах 231 и 220 нм; 3, 4 — спектры ВФЛ для полос люминесценции в 543 и 415 нм); (с) спектры ФЛ и ВФЛ образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ с содержанием Tb^{3+} 0.4 ат. % (5, 6 — спектры ФЛ при возбуждении в полосах 233 и 270 нм; 7 — спектр ВФЛ для полосы люминесценции 543 нм) (воспроизведено из [38])

Fig. 3. (a) PCL emission spectra of $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ samples with a Tb^{3+} content ranging from 0.025 at. % to 0.5 at. %; (b) photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) spectra of an $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ sample with a Tb^{3+} content of 0.1 at. % (1 and 2 are the PL spectra upon excitation at 231 and 220 nm; 3 and 4 are the PLE spectra for luminescence bands at 543 and 415 nm); (c) PL and PLE spectra of an $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ sample with a Tb^{3+} content of 0.4 at. % (5 and 6 are the PL spectra upon excitation at 233 and 270 nm; 7 is the PLE spectrum for the luminescence band at 543 nm) (reprinted from [38])

ФЛ и ВФЛ образцов $\text{AlON}:\text{Tb}^{3+}$ с низким и высоким содержанием ионов Tb^{3+} могут быть связаны с эффектом кросс-релаксации электронных возбуждений ($^5\text{D}_3, ^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4, ^7\text{F}_0$) [48, 50] между близлежащими ионами Tb^{3+} в матрице AlON .

Ионы других редкоземельных металлов до недавнего времени практически не использовались в качестве легирующих для оксинитридов алюминия. В 2009–2012 гг. коллектив авторов из Шанхайского института керамики описали ап-конверсию инфракрасного (ИК) излучения с длиной волны 980 нм в алонах, легированных ионами Er^{3+} с добавлением

Mg^{2+} [51, 52]. Были изучены алоны с содержанием Er^{3+} до 3.0 мол. %. Полученные образцы показали интенсивное зеленое и красное свечение с максимумами в спектрах ФЛ около 548 и 666 нм, которые являются результатом переходов $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ соответственно. Изменяя концентрацию легирования ионов Er^{3+} , можно настроить преобладающий цвет люминофоров благодаря перекрестной релаксации типа $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \leftarrow ^4\text{I}_{11/2}$. При совместном легировании Er^{3+} , Mg^{2+} наблюдалось уширение полос в спектрах ФЛ [51]. По данным рентгенофазового анализа (РФА) растворимость

ионов Er^{3+} в матрице AlON увеличивалась при добавлении Mg^{2+} , а в спектрах ФЛ наблюдалось уширение полос. Интенсивность полосы красного излучения возрастала при увеличении содержания Mg^{2+} до 0.6 мол. %, а при дальнейшем добавлении Mg^{2+} убывала. Авторы предположили, что введение Mg^{2+} до определенного предела облегчает внедрение Er^{3+} в решетку AlON и понижает ее симметрию за счет формирования кислородных вакансий, что и приводит к усилению красного излучения за счет переноса энергии. По достижении критической концентрации Mg^{2+} начинает превалировать эффект тушения люминесценции на образующихся дефектах.

Алоны, легированные только ионами Er^{3+} , были получены в работе [53]. Авторы отметили двойную роль эрбия как спекающей добавки (в форме Er_2O_3) и активатора флуоресценции. При возбуждении излучением с длиной волны 980 нм в спектрах ФЛ наблюдались ранее описанные зеленая и красная полосы, а также полоса с максимумом около 845 нм, отвечающая переходу $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. В ИК-спектрах испускания $\text{AlON}:\text{Er}^{3+}$ наблюдалась интенсивная полоса с максимумом при 1534 нм, соответствующая переходу $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ вследствие безызлучательного перехода $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ и ап-конверсионного излучения при 845 нм.

Исследование алонов, легированных ионами широкого ряда РЗМ, включая Sc, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, и Yb, было выполнено несколько лет назад в университете Ёнганм (Yeungnam University, Республика Корея). Все перечисленные элементы использовались в форме соответствующих нитратов, а также оксидов в качестве спекающих добавок для получения прозрачных алонов [54]. Авторы использовали соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{AlN} = 9:2.503$ вместо 9:5 для повышения спекаемости за счет создания дополнительных катионных вакансий, металлы вводились в количестве 0.2 мас. %. Двухстадийное спекание под давлением азота до 2 атм. при температурах 1610–1650°C и 1940°C позволило получить однофазные образцы $\gamma\text{-AlON}$. Наибольшую эффективность продемонстрировал Pr в форме нитрата. К сожалению, авторами не было произведено никаких измерений оптических свойств, однако сравнительно недавно тем же коллективом изучены фотолюминесцентные свойства образцов алонов, легированных ионами Sm и Yb, хотя и в очень ограниченном объеме [55]. В спектрах возбуждения ФЛ $\text{AlON}:\text{Sm}^{3+}$ наблюдалась основная полоса с максимумом около 340 нм, которая обусловлена переходом $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$, а в спектрах испускания — узкие полосы с максимумами около 690 (основная полоса), 700 и 730 нм, отвечающие переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, где $J = 0.1$ и 2 соответственно. В спектрах возбуждения ФЛ $\text{AlON}:\text{Yb}^{3+}$ имеется одна полоса

с максимумом около 333 нм, обусловленная переходом $^1\text{S}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{7/2}\text{T}_{2g}$, которой соответствует полоса в спектре испускания с максимумом около 435 нм, возникающая вследствие обратного перехода. Таким образом, люминофоры $\text{AlON}:\text{Sm}^{3+}$ относятся к люминофорам красного света, а $\text{AlON}:\text{Yb}^{3+}$ — синего.

Легирование оксинитридных материалов ионами двух РЗМ одновременно в последнее время вызывает все больший интерес. Если материал легирован двумя разными ионами РЗЭ, то один из них играет роль активатора, обеспечивающего излучение света, а другой — сенсibilизатора, способствующего поглощению возбуждающего света. Эффективный перенос энергии между двумя типами ионов металлов также важен для сенсibilизирующего эффекта. Обычно перенос энергии происходит посредством диполь-дипольных или диполь-квадрольных взаимодействий. Пара $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ часто используется для совместного легирования нитридных материалов, поскольку полоса излучения Ce^{3+} в достаточной мере перекрывается с полосой возбуждения Eu^{2+} . Например, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, легированный ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} ($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:x\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$; $x = 0\text{--}0.04$, $y = 0\text{--}0.04$), демонстрирует зелено-желтое свечение в спектрах ФЛ с максимумом около 540 нм [56, 57].

Нами были получены образцы алонов, легированных ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} , состава $\text{AlON}:x\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$; $x = 0.25$; $y = 0.01, 0.025, 0.04$ и 0.08 ; $y = 0.025$; $x = 0.1, 0.25, 0.4$ и 0.8 [39]. Образцы являются практически однофазными, основная фаза может быть описана как $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, присутствуют следовые количества $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlN . В спектрах ИКЛ наблюдается широкая неэлементарная полоса (рис. 4а и 4б). Максимум полосы расположен при ~405 нм с плечом в диапазоне 450–550 нм. Полоса аппроксимируется двумя полосами — более узкой с максимумом около 401 нм, которая соответствует переходам $5d \rightarrow 4f$ в ионах Ce^{3+} , и более широкой с максимумом около 447 нм, которая соответствует переходам $5d \rightarrow 4f$ в ионах Eu^{2+} .

Положение максимума полосы в спектрах ИКЛ слабо зависит от содержания ионов Eu^{2+} , а интегральная интенсивность люминесценции изменяется при изменении содержания Eu^{2+} и Ce^{3+} . При содержании Eu^{2+} 0.25 ат. % наибольшая интенсивность наблюдается при содержании Ce^{3+} 0.04 ат. %. С другой стороны, при фиксированном содержании Ce^{3+} 0.025 ат. % наибольшая интенсивность наблюдается при содержании Eu^{2+} 0.1 ат. %. Увеличение содержания Eu^{2+} приводит к уменьшению интенсивности полос как Eu^{2+} , так и Ce^{3+} . Напротив, рост содержания Ce^{3+} уменьшает интенсивность полосы Eu^{2+} и увеличивает интенсивность полосы Ce^{3+} , поэтому общая интенсивность люминесценции также увеличивается.

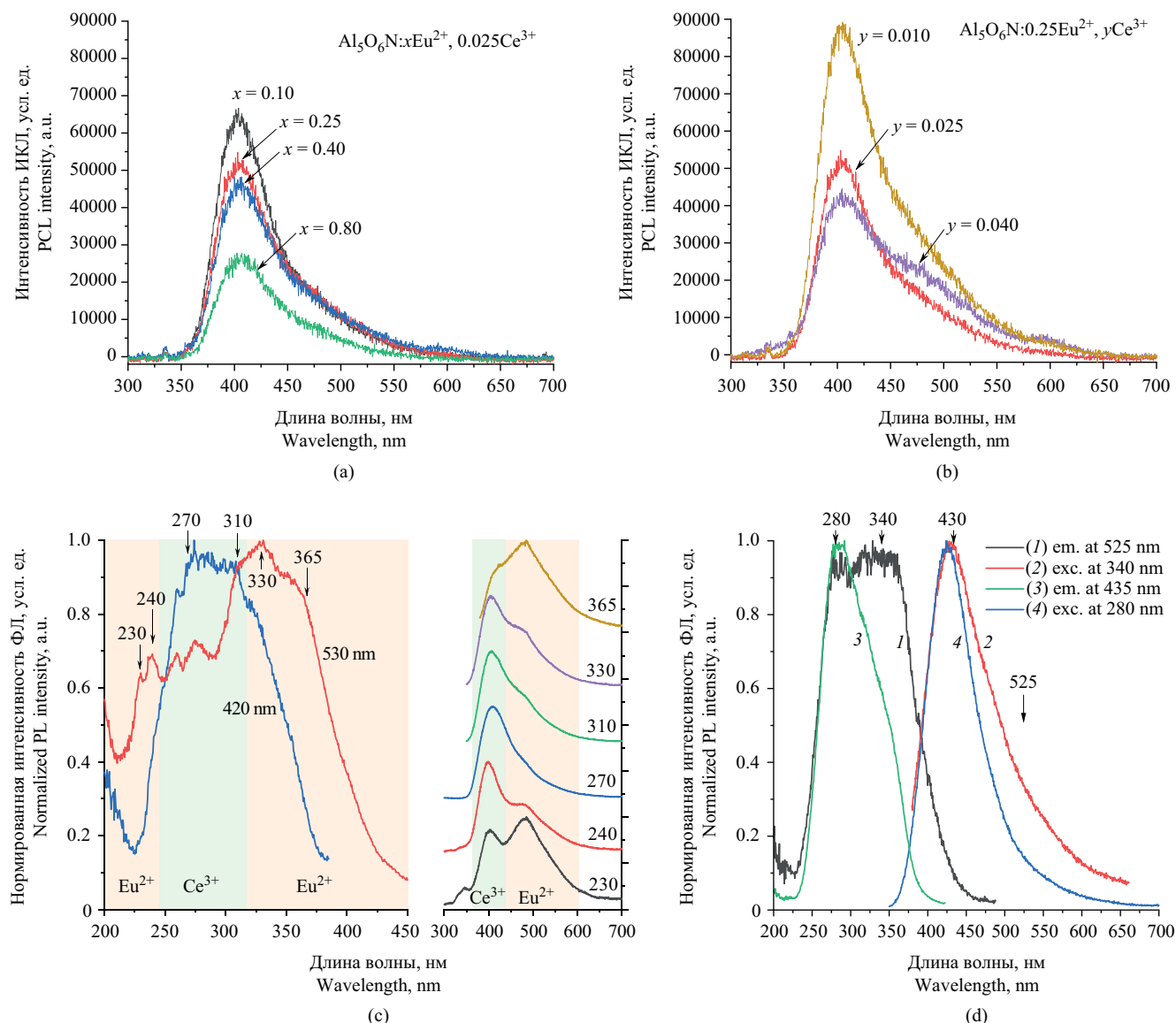


Рис. 4. (а) Спектры ИКЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{x}\text{Eu}^{2+}, \text{y}\text{Ce}^{3+}$: $x = 0.1, 0.25, 0.4, 0.8$; $y = 0.025$; (б) спектры ИКЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{x}\text{Eu}^{2+}, \text{y}\text{Ce}^{3+}$: $x = 0.25$; $y = 0.01, 0.025, 0.04$; (с) Спектры ВФЛ и ФЛ образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Ce}^{3+}$; (д) спектры ВФЛ и ФЛ образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+}, 0.04\text{Ce}^{3+}$ (воспроизведено из [39])

Fig. 4. (a) PCL spectra of samples $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{x}\text{Eu}^{2+}, \text{y}\text{Ce}^{3+}$: $x = 0.1, 0.25, 0.4, 0.8$; $y = 0.025$; (b) PCL spectra of samples $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{x}\text{Eu}^{2+}, \text{y}\text{Ce}^{3+}$: $x = 0.25$; $y = 0.01, 0.025, 0.04$; (c) PLE and PL spectra of $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Ce}^{3+}$ sample; (d) PL and PLE spectra of $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+}, 0.04\text{Ce}^{3+}$ sample (reprinted from [39])

В спектрах ВФЛ (рис. 4с) можно выделить три диапазона, соответствующие возбуждению разных полос спектров ФЛ (рис. 4д). Полоса ФЛ ~ 405 нм эффективно возбуждается в диапазоне 245–320 нм. Широкая полоса с максимумом 455 нм эффективнее возбуждается ниже 245 нм и в диапазоне 320–450 нм. Форма спектров ВФЛ образца с содержанием Ce^{3+} 0.04 ат. % отличается от образцов с содержанием Ce^{3+} 0.01 ат. %. Относительные интенсивности полосы возбуждения 280 нм и полосы ФЛ 405 нм максимальны для $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+}, 0.04\text{Ce}^{3+}$. Анализ спектров ФЛ и ВФЛ позволяет заключить, что наблюдаемые

полосы относятся к переходам $5d \rightarrow 4f$ в ионах Eu^{2+} и Ce^{3+} . Это подтверждается и ранее полученными результатами для алонов, легированных ионами РЗМ одного вида [35, 37, 58–60]. Однако максимум полосы возбуждения Ce^{3+} в полученных нами образцах сдвинут по сравнению с таковым для полосы в спектре Ce^{3+} , представленным в работе [60], из-за возможного переноса энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Таким образом, в данном случае наблюдается сенсibiliзирующий эффект Ce^{3+} в отношении Eu^{2+} . Предположительно, основным путем переноса энергии является безызлучательное диполь-дипольное взаимодействие,

возможно, с некоторым вкладом диполь-квадрупольных взаимодействий.

Совсем недавно похожим способом был получен ряд люминофоров синего света $\gamma\text{-AlON:}y\text{Ce}^{3+},x\text{Eu}^{2+}$ ($y = 0\text{--}0.025$, $x = 0\text{--}0.01$) и изучена их фотолюминесценция [61]. Для них также был продемонстрирован эффект сенсibilизации ионов Eu^{2+} ионами Ce^{3+} ; передача энергии от Ce^{3+} к Eu^{2+} подтверждается значительным перекрытием между спектром излучения $\gamma\text{-AlON:}0.025\text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 285$ нм) и спектром возбуждения $\gamma\text{-AlON:}0.004\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 400$ нм). Как и описано выше, перенос энергии, в основном, осуществляется за счет безызлучательных диполь-дипольных взаимодействий. Критическое расстояние переноса энергии было определено как 25.45 Å по данным концентрационного тушения люминесценции. Представленные результаты показали, что люминофоры $\gamma\text{-AlON:Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ могут рассматриваться в качестве перспективных кандидатов на роль синей компоненты в теплых белых светодиодах полного спектра.

Ce^{3+} также довольно часто применяется в качестве сенсibilизатора для Tb^{3+} . В работе [59] люминофор $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}0.5\%\text{Ce}^{3+},0.67\%\text{Tb}^{3+}$ был получен азотированием золя, приготовленного из нитратов соответствующих металлов. В его спектре испускания ФЛ, полученном при возбуждении светом с длиной волны 275 нм, наблюдались 4 основных полосы с максимумами около 485, 540, 580 и 625 нм, которые соответствуют переходам $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ в ионах Tb^{3+} , где $J = 6, 5, 4$ и 3 соответственно. Интенсивность полосы с максимумом около 540 нм для образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}0.5\%\text{Ce}^{3+},0.67\%\text{Tb}^{3+}$ оказалась в 10 раз выше, чем для образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}0.67\%\text{Tb}^{3+}$. Увеличение содержания Tb^{3+} до 1 мол. % не привело к увеличению интенсивности полос в спектре испускания, а при содержании Tb^{3+} 3 мол. % она снизилась в 5 раз. Таким образом, было доказано, что Ce^{3+} является эффективным сенсibilизатором для Tb^{3+} . Основным механизмом переноса энергии являются, по всей видимости, диполь-дипольные взаимодействия.

Аналогичные результаты были получены в работе [47]. Дополнительно было показано, что эффективность переноса энергии превышает 98% при содержании Tb^{3+} 3 мол. %, хотя концентрационное тушение приводит к снижению эмиссии в целом.

Tb^{3+} также может быть сенсibilизирован Eu^{2+} , например, в $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}0.2\text{Eu}^{2+},x\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0\text{--}0.5$) [62]. Хотя эффективность переноса энергии не превышала 25%, причиной, скорее всего, было низкое общее содержание легирующих ионов. Основным механизмом переноса энергии — безызлучательные диполь-дипольные взаимодействия, критическое расстояние переноса — 6.49 Å. Материалы представляют собой

люминофоры зеленого света, их спектр испускания ФЛ, полученный при возбуждении светом с длиной волны 330 нм, представляет собой сумму спектров, обусловленных ионами Eu^{2+} и Tb^{3+} .

Нами также были изучены спектры ФЛ и ИКЛ образцов $\text{AlON:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.4\%$, $y = 0.01\text{--}0.08\%$), которые были приготовлены аналогичным $\text{AlON:}x\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$ способом [39]. По данным РФА, все образцы содержат $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ в качестве основной фазы, а второстепенные фазы, присутствующие в примесных количествах, представлены некоторыми другими полиморфами алонов ($\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$, $\text{Al}_{11}\text{O}_{15}\text{N}$ и др.). Алуминаты тербия и церия обнаружены не были.

Спектры ИКЛ и спектры ВФЛ/ФЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Ce}^{3+}$ представлены на рис. 5. В спектрах испускания наблюдаются узкие полосы с максимумами около 380, 415, 439, 460, 472, 485, 540, 582 и 620 нм, которые соответствуют внутрицентровым $f \rightarrow f$ переходам в ионах Tb^{3+} . Как и в случае алонов, легированных только ионами Tb^{3+} [38], полосы с максимумами около 485, 540, 582 и 620 нм соответствуют переходам $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6, 5, 4$ и 3 , а 380, 415, 439, 460 и 472 нм — переходам $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6, 5, 4, 3$ и 2 [48, 49]. Полоса высокой интенсивности переходов $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ наблюдается в спектрах ФЛ только при селективном возбуждении, как это было показано ранее для люминофоров $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:Tb}^{3+}$ [38]. Наибольшую интенсивность в спектрах ИКЛ имеет полоса перехода $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ при 542 нм. Широкие полосы $d \rightarrow f$ -переходов в ионах Ce^{3+} не наблюдались. Увеличение содержания Ce^{3+} приводит к увеличению интегральной интенсивности полос, относящихся к Tb^{3+} . Совокупность этих фактов ясно указывает на эффективный безызлучательный перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} .

Также были получены образцы $\text{AlON:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.4\%$, $y = 0.1\text{--}0.8\%$). Как и во всех остальных случаях, восстановления Tb^{3+} не наблюдалось, а восстановление Eu^{3+} в Eu^{2+} было полным. Все образцы $\text{AlON:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Eu}^{2+}$ содержат $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ в качестве основной фазы и корунд в качестве примеси. Кроме того, в образцах $\text{AlON:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Eu}^{2+}$ присутствует некоторое количество фазы $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$, что указывает на неполное растворение Eu^{2+} в матрице AlON .

Спектры ИКЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Eu}^{2+}$ представлены на рис. 6. Наблюдаемые узкие полосы имеют максимумы около 415, 437, 485, 540, 582 и 620 нм и связаны с внутрицентровыми $f \rightarrow f$ -переходами в ионах Tb^{3+} , как описано выше. Полоса с максимумом около 380 нм, наблюдаемая для образцов $\text{AlON:Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$, здесь не представлена из-за перекрытия широкой асимметричной полосой с максимумом

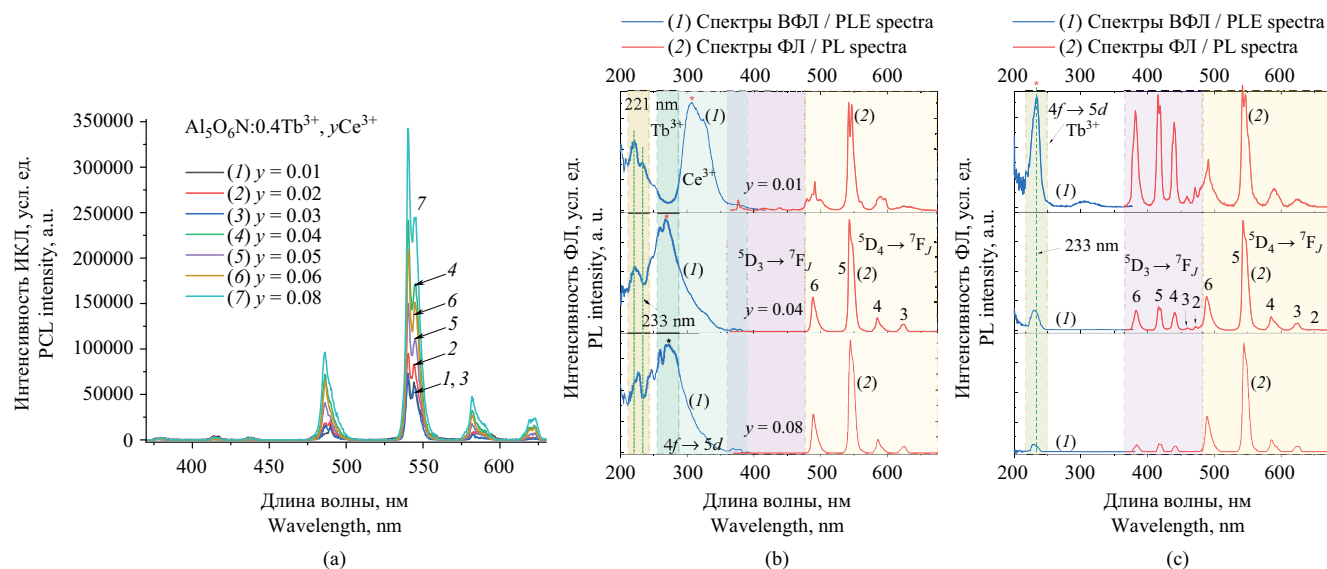


Рис. 5. (а) ИКЛ спектры образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Tb}^{3+}, y\text{Ce}^{3+}$; спектры ВФЛ (b) и ФЛ (c) образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Tb}^{3+}, y\text{Ce}^{3+}$ (воспроизведено из [39])

Fig. 5. (a) PCL spectra of $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Tb}^{3+}, y\text{Ce}^{3+}$ samples; PLE (b) and PL (c) spectra of $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Tb}^{3+}, y\text{Ce}^{3+}$ samples (reprinted from [39])

около 410 нм и полушириной 66 нм, которая связана с $d \rightarrow f$ -переходами в Eu^{2+} . Интегральная интенсивность люминесценции, обусловленной ионами Tb^{3+} , очень слабо зависит от концентрации Eu^{2+} . В то же время наблюдается концентрационное тушение люминесценции Eu^{2+} , максимальная интенсивность достигается при содержании Eu^{2+} 0.3 ат. %.

Спектры ФЛ и ВФЛ, записанные в режиме флуоресценции, в основном состоят из широких полос, которые относятся к $4f \leftrightarrow 5d$ -переходам в Eu^{2+} (рис. 6b). Полоса в спектрах ВФЛ представляет собой сумму двух полос с максимумами около 260 и 300 нм. В спектрах ФЛ наблюдаются две широкие

полосы с максимумами около 395 и 455 нм. Спектры ФЛ, записанные в режиме фосфоресценции (рис. 6c), состоят из узких полос, связанных с $f \rightarrow f$ -переходами в Tb^{3+} , как описано выше. При этом широкие полосы, приписываемые Eu^{2+} , не наблюдаются. В спектрах фосфоресценции ВФЛ обнаруживается широкая полоса в диапазоне 250–400 нм, приписываемая переходам $4f \rightarrow 5d$ в Eu^{2+} , что ясно указывает на перенос энергии $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, однако эффективность такого переноса снижена. Вероятная причина заключается в том, что суммарная концентрация ионов Tb^{3+} и Eu^{2+} превышает концентрационный предел тушения в отличие от образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$.

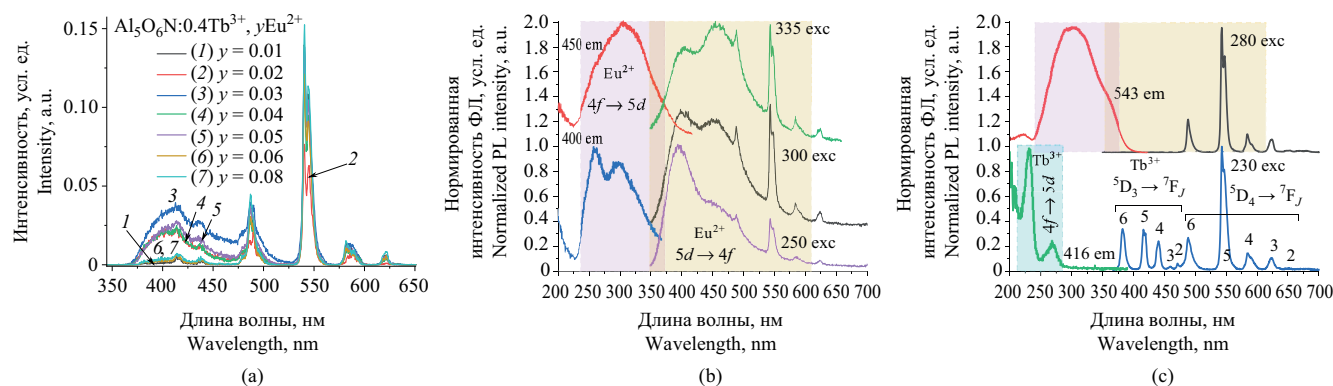


Рис. 6. (а) Спектры ИКЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.4\text{Tb}^{3+}, y\text{Eu}^{2+}$; спектры ФЛ и ВФЛ образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.4\text{Tb}^{3+}/0.3\text{Eu}^{2+}$, записанные в режимах флуоресценции (b) и фосфоресценции (c) (воспроизведено из [39])

Fig. 6. (a) PCL spectra of samples $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.4\text{Tb}^{3+}, y\text{Eu}^{2+}$; PL and PLE spectra for $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.4\text{Tb}^{3+}/0.3\text{Eu}^{2+}$ sample recorded in fluorescence (b) and phosphorescence (c) modes (reprinted from [39])

Завершая данный раздел необходимо отметить, что разработанный метод позволяет легко и воспроизводимо получать алоны, легированные как одним, так и двумя разными типами ионов РЗМ, которые могут использоваться в качестве люминофоров. Полученные материалы демонстрируют интенсивную катодо- и фотолюминесценцию в широком диапазоне длин волн, которая может быть настроена путем варьирования легирующего или легирующих ионов, а также их содержания в матрице алона. Для полученных образцов наблюдаются эффекты сенсibilизации и концентрационного тушения, которые должны быть учтены при выборе оптимального состава для тех или иных задач.

Оксинитриды алюминия, легированные ионами ПМ

До недавнего времени данные о системах на основе оксинитрида алюминия, содержащих ионы ПМ, были весьма ограничены. Исключение составляли алоны, легированные ионами марганца [31, 63–66], которые представляют собой люминофоры зеленого света с узкой полосой испускания. Характерный вид спектров ВФЛ и ФЛ образцов $\gamma\text{-AlON}:x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0.03\text{--}0.15$), полученных обжигом смесей Al_2O_3 , AlN и MnCO_3 с добавлением оксидов или карбонатов щелочноземельных и щелочных металлов для компенсации заряда представлен в работе [31]. Спектральные характеристики всех образцов весьма сходны, за исключением интенсивности флуоресценции. Спектр ФВЛ ($\lambda_{\text{em}} = 510$ нм) состоит из нескольких полос с максимумами при 340, 360, 380, 424 и 445 нм [31], которые соответствуют переходам с основного уровня ${}^6\text{A}_1$ на уровни ${}^4\text{T}_2({}^4\text{P})$, ${}^4\text{E}({}^4\text{G})$, ${}^4\text{T}_2[{}^4\text{E}({}^4\text{G})]$, ${}^4\text{A}({}^4\text{G})$ и ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ соответственно. Все эти переходы запрещены по спине и четности, поэтому интенсивности соответствующих полос в спектрах ВФЛ и ФЛ также снижены. Спектр ФЛ показывает узкую полосу с максимумом при 510 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 445$). Узкая полоса в зеленой области спектра является характерной для иона Mn^{2+} вследствие перехода ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$. Кроме того, интенсивности полос в спектре ФЛ монотонно увеличиваются с ростом содержания Mn^{2+} и достигают максимума при $x = 0.07$, после чего наблюдается концентрационное тушение люминесценции. В целом, с увеличением x расстояние между ионами Mn^{2+} сокращается, что приводит к снижению скорости излучательного перехода и увеличению скорости безызлучательных переходов за счет кросс-релаксации. Вычисленное критическое расстояние между ионами марганца составило 8.3 Å, что существенно больше расстояния, допускающего обменные взаимодействия (5 Å).

Анализ зависимости $\lg I/x$ от $\lg x$ (где I — интенсивность люминесценции, x — содержание активатора) показал, что наиболее вероятным механизмом переноса энергии являются диполь-дипольные взаимодействия.

Первое сообщение об алонах, легированных Cr^{3+} появилось в 2020 г. в работе [67]. Порошки $\gamma\text{-AlON}:\text{Cr}^{3+}$ с содержанием Cr^{3+} от 0.25 мол. % до 1.25 мол. % были получены высокотемпературным обжигом соответствующих оксидов и AlN в атмосфере азота. Порошки полученных материалов состоят из однородных частиц гексагональной формы размером от 50 до 100 нм. По данным РФА они представляют собой $\gamma\text{-Al}_5\text{O}_6\text{N}$, примесных фаз не наблюдается. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) хром присутствует в форме ионов Cr^{3+} в октаэдрическом окружении атомов кислорода, т.е. либо замещает алюминий в соответствующих позициях, либо занимает вакансии $\text{V}_{\text{Al}}\text{O}_6$. В спектрах ВФЛ наблюдаются две широкие интенсивные полосы с максимумами около 430 и 588 нм, которые могут быть отнесены к $d \rightarrow d$ -переходам ${}^4\text{A}_2({}^2\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ и ${}^4\text{A}_2({}^2\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ соответственно.

Узкая интенсивная полоса в спектре испускания ФЛ ($\lambda_{\text{ex}} = 588$ нм) с максимумом при 693 нм относится к переходу ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$, а широкая полоса с максимумом при 720 нм, предположительно, обусловлена дефектами матрицы алона.

Совсем недавно нами были проведены исследования алонов, легированных ионами титана [68], кобальта [69] и железа [70]. Как и образцы алонов, легированных ионами РЗМ, их получали высокотемпературным обжигом смесей аморфного высокодисперсного оксида алюминия Al_2O_3 и AlN в токе азота под давлением в 1 атм. в течение 2 ч при температуре 1750°C. В случае кобальта осуществлялось предварительное легирование оксида алюминия с использованием $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [33]. В случае титана и железа соответствующие оксиды добавлялись непосредственно к смеси Al_2O_3 и AlN . Содержание ПМ составляло от 0.01 ат. % до 5.0 ат. % относительно алюминия.

Согласно данным РФА, все образцы алона, легированного титаном, представляют собой практически чистые $\gamma\text{-Al}_5\text{O}_6\text{N}$ [68]. Образцы с 0.05–0.2 ат. % титана содержат в качестве примеси AlN (менее 2 об. %). Образцы с содержанием титана 0.5 ат. % и более содержат в качестве примеси TiN , причем его содержание растет с ростом общего содержания титана. Интересно, что даже образец с 0.05 ат. % титана не содержит в качестве примесной фазы корунда. Обычно для подавления образования корунда при синтезе $\gamma\text{-AlON}$ вводят ионы Mg^{2+} в количестве от 0.5 до 10 ат. %. Из этого можно заключить, что

титан эффективно способствует образованию фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{N}$, при этом предел его растворимости в матрице алона лежит в диапазоне от 0.2 до 0.5 ат. %. По данным РФЭС, ионы титана занимают октаэдрические позиции в структуре AlON, образуя звенья $[\text{TiN}_6]$, $[\text{TiO}_x\text{N}_{6-x}]$ и $[\text{TiO}_6]$, которые количественно соотносятся как 39:38:23. Нитрид титана TiN, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния, вероятно, образует тонкую пленку на поверхности частиц алона.

В спектрах поглощения в УФ- и видимом диапазонах образцов $\text{AlON}:\text{Ti}^{3+}$, полученных расчетным методом с использованием выражения Кубелки–Мунка [71] из спектров диффузного отражения, наблюдается полоса поглощения с максимумом около 255 нм, которая является типичной для AlON и связана с электронными переходами в дефектах типа V_{Al} [72]. Наличие в спектрах поглощения ярко выраженного края фундаментального поглощения позволило оценить оптическую ширину запрещенной зоны E_g методом Тауца [73] с последующей коррекцией спектров поглощения. Было обнаружено, что E_g меняется в пределах от 5.68 до 5.72 эВ при изменении содержания титана.

Спектры ИКЛ всех образцов могут быть представлены суммой четырех полос свечения с максимумами при 393, 483, 602 и 765 нм (рис. 7). Полосы с максимумами около 393 и 483 нм, вероятно, относятся к собственным дефектам типа электро-нейтральных комплексов $[\text{V}_{\text{Al}}^{III}-3\text{O}_{\text{N}}^{\bullet}]$. Последние разрушаются при рентгеновском облучении

и образуют заряженные дефектные состояния $\text{V}_{\text{Al}}^{III}$, $3\text{O}_{\text{N}}^{\bullet}$, $[\text{V}_{\text{Al}}^{III}-\text{O}_{\text{N}}^{\bullet}]^{2-}$ и $[\text{V}_{\text{Al}}^{III}-2\text{O}_{\text{N}}^{\bullet}]^{-}$ [72]. Электронные переходы, возникающие из этих дефектов, проявляются несколькими полосами излучения в спектрах нестехиометрических соединений AlON. Однако природа собственной люминесценции в AlON все еще остается дискуссионной. Интересно при этом отметить, что с увеличением содержания титана интенсивность этих полос снижается. По всей видимости, это связано, по крайней мере отчасти, с уменьшением числа собственных дефектов.

Полосы с максимумами при 602 и 765 нм более узкие и могут быть отнесены к дефектам, обусловленным наличием примесей. Соединения, содержащие ионы Mn^{2+} , часто встречаются как неконтролируемая примесь в AlN, что обуславливает появление красной полосы свечения с максимумом около 600 нм [74], а небольшое количество AlN определяется методом РФА в изученных образцах. Что касается полосы с максимумом около 765 нм — она может быть отнесена либо к ионам Ti^{3+} в матрице Al_2O_3 [75], фаза которого также определяется как примесная, либо к ионам Fe^{2+} , которые также могут быть активны в этой части спектра [76, 77].

Увеличение содержания титана приводит к выраженной тенденции снижения интенсивности люминесценции AlON в целом, а также каждой из полос в отдельности, вероятно, за счет образования все большего количества TiN, имеющего высокое поглощение в УФ- и видимой частях спектра [78], на поверхности частиц AlON.

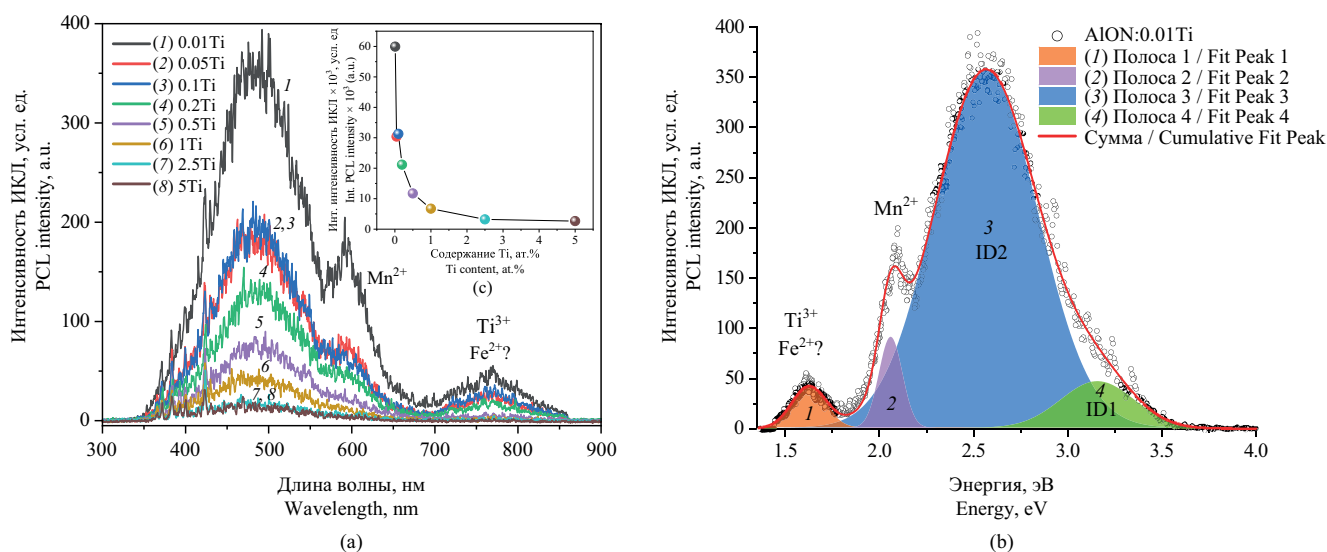


Рис. 7. (а) Спектры ИКЛ образцов AlON:Ti; (б) разложение спектра ИКЛ образца AlON:0.01Ti на 4 гауссовы полосы; (с) зависимость интегральной интенсивности ИКЛ от общего содержания титана (воспроизведено из [68])

Fig. 7. (a) PCL spectra of the AlON:Ti samples; (b) decomposition of PCL spectrum of AlON:0.01Ti by 4 Gaussian bands; (c) dependence of integral PCL intensity on the total titanium content (reprinted from [68])

Образцы $\text{AlON}:\text{Co}$ были получены высокотемпературным обжигом смесей аморфного высокодисперсного оксида алюминия Al_2O_3 , предварительно легированного ионами Co . В качестве исходного вещества использовался $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и AlN в токе азота под давлением в 1 атм. при 1750°C в течение 2 ч [69]. Содержание кобальта составляло от 0.01 до 5.0 ат. % относительно алюминия.

Во всех образцах $\text{AlON}:\text{Co}$ фаза $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ является основной по данным РФА. В образцах с содержанием кобальта от 0.01 до 0.5 ат. % содержится небольшая примесь AlN . В образцах с содержанием кобальта 1.0 и 2.5 ат. % обнаруживается новая примесная фаза, которая становится единственной примесью в образце $\text{AlON}:\text{5.0}\%\text{Co}$. Идентифицировать эту фазу не удалось. Корунд в качестве примесной фазы не обнаружен даже при минимальном содержании кобальта (0.01 ат. %), как и в случае с легированием ионами титана.

Исследование образцов $\text{AlON}:\text{Co}$ методом РФЭС показало, что спектры $\text{Al } 2p$ и $\text{O } 1s$ полностью совпадают с таковыми для образцов $\text{AlON}:\text{Ti}$. Спектры основного уровня $\text{N } 1s$ демонстрируют несколько пиков. Основной пик (396.5 эВ), по-видимому, соответствует связи $\text{Al}-\text{N}$ [79], хотя и сдвинут в сторону меньших энергий связи. Подобный низкоэнергетический сдвиг наблюдался ранее для многочисленных систем, содержащих связи типа $\text{Me}-\text{N}-\text{O}$, например $\text{Ti}-\text{N}-\text{O}$ [80]. Второй пик может быть обусловлен образованием связей $\text{Co}-\text{N}$.

Оптическая ширина запрещенной зоны в образцах $\text{AlON}:\text{Co}$, как и в случае $\text{AlON}:\text{Ti}$, была оценена методом Тауца с последующей коррекцией спектров поглощения. Величина E_g варьировалась в пределах от 5.72 до 5.84 эВ при изменении содержания кобальта.

Спектры ИКЛ приготовленных образцов $\text{AlON}:\text{Co}$ представлены на рис. 8. Для всех образцов наблюдаются три широкие полосы свечения с максимумами около 476, 595–600 и 750–760 нм. Образец $\text{AlON}:\text{0.05}\%\text{Co}$ демонстрирует наиболее яркое свечение. С увеличением концентрации кобальта интенсивность всех полос уменьшается. Полоса с максимумом около 480–500 нм может быть приписана дефектам структуры типа $[\text{V}_{\text{Al}}^{'''}-3\text{O}_{\text{N}}^{\bullet}]$, а полосы с максимумами около 600 и 765 нм — примесным эмиссионным центрам Mn^{2+} и Ti^{3+} или Fe^{2+} соответственно, как и в случае образцов, легированных титаном [68, 72].

Образцы $\text{AlON}:\text{Fe}^{3+}$ были получены высокотемпературным обжигом смесей аморфного высокодисперсного оксида алюминия Al_2O_3 , AlN и Fe_2O_3 в токе азота под давлением в 1 атм. в течение 2 ч при температуре 1750°C [70]. Содержание Fe^{3+} составляло от 0.01 до 5.0 ат. % относительно алюминия.

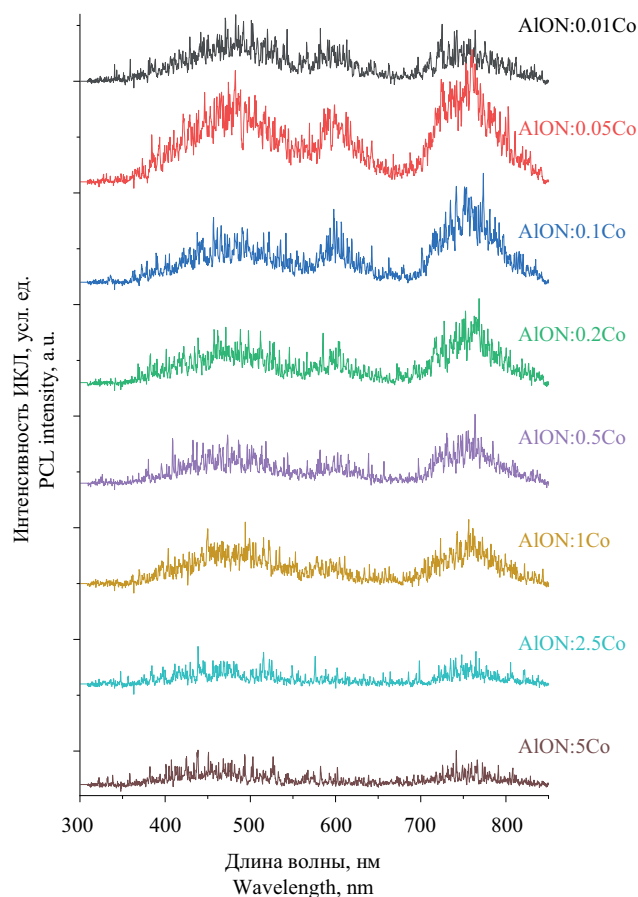


Рис. 8. ИКЛ спектры образцов $\text{AlON}:\text{x}\%\text{Co}$, $\text{x} = 0.01\text{--}5.00$ (воспроизведено из [69])

Fig. 8. PCL spectra of $\text{AlON}:\text{x}\%\text{Co}$, $\text{x} = 0.01\text{--}5.00$ (reprinted from [69])

Индицирование дифрактограмм полученных образцов показывает, что основные рефлексы соответствуют фазе $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ с небольшой примесью AlN . Кроме AlN во всех образцах присутствовала дополнительная фаза, идентифицировать которую не удалось. Общее содержание AlN и неидентифицированной фазы не превышало 5 об. %. Как и в случае легирования ионами Ti и Co , минимальное содержание железа (0.01 ат. %) уже позволяет подавить формирование фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Оптическая ширина запрещенной зоны в образцах $\text{AlON}:\text{Fe}$, оцененная методом Тауца с коррекцией спектров поглощения, показала значения в интервале 5.76–5.88 эВ. Спектры ИКЛ образцов $\text{AlON}:\text{Fe}^{3+}$ (рис. 9) содержат широкие полосы люминесценции с максимумами около 495, 595 и 760 нм. Самой интенсивной эмиссией обладает образец с минимальным содержанием железа — $\text{AlON}:\text{0.01}\%\text{Fe}$. Спектры ИКЛ могут быть аппроксимированы четырьмя полосами с максимумами около 398, 492, 602 и 738 нм. Полоса

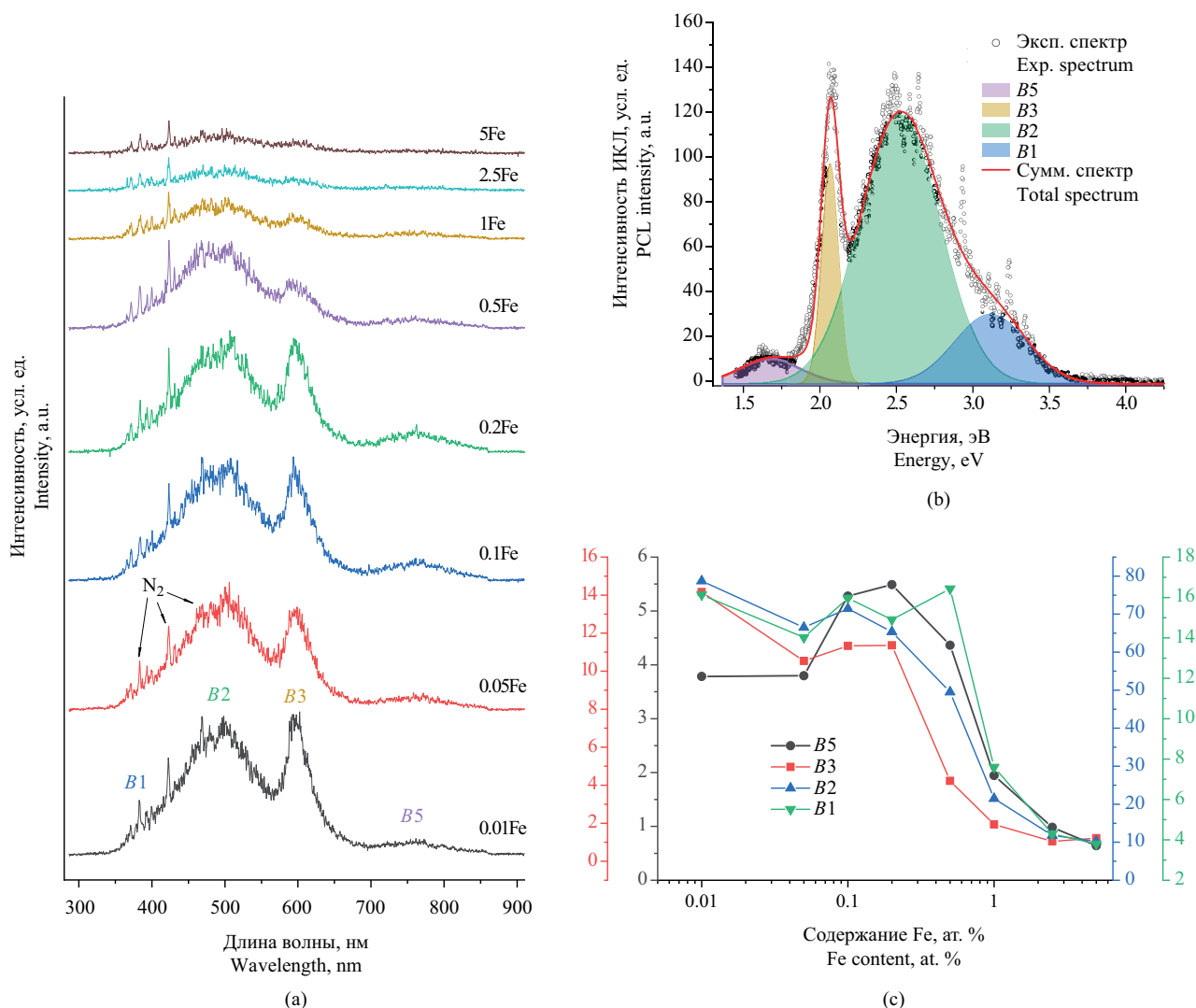


Рис. 9. (а) Спектры ИКЛ образцов AlON:Fe; (б) разложение спектра ИКЛ образца AlON:0.01Fe на 4 гауссовы полосы; (с) зависимость интенсивности полос B1, B2, B3 и B5 от общего содержания железа (воспроизведено из [70])

Fig. 9. (a) PCL spectra of AlON:Fe samples; (b) decomposition of PCL spectrum of AlON:0.01Fe by 4 Gaussian bands; (c) dependence of the intensity of B1, B2, B3, and B5 bands on the total iron content (reprinted from [70])

с максимумом около 398 нм относится к излучательным переходам в AlN [72]. Полоса с максимумом около 492 нм является следствием излучения дефектов типа $[V_{Al}^{III}-3O_N^{\bullet}]$. Полосы с максимумами около 602 и 738 нм относятся, по всей видимости, к излучению примесных ионов (возможно, Mn^{2+} и других).

Результаты проведенных исследований алонов, легированных ионами ПМ, позволили определить состояние ионов ПМ в матрицах алонов и пределы растворимости, влияние природы и концентрации ПМ на оптическую ширину запрещенной зоны и люминесцентные свойства, которые в случае AlON:Ti, AlON:Co и AlON:Fe определяются, прежде всего, дефектами собственной структуры алона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксинитриды алюминия (алоны) и прежде всего γ -AlON, состав которого, как правило, описывают формулой $Al_{23}O_{27}N_5$ или Al_5O_6N , являются перспективными материалами не только для изготовления стекол высокой прочности, но и как матрицы люминофоров. Основные методы получения оксинитридов алюминия включают прямое высокотемпературное взаимодействие оксида и нитрида алюминия, прямое азотирование и карботермическое восстановление-азотирование. Алоны легируются ионами РЗМ и ПМ как с целью улучшения спекаемости и повышения физико-механических характеристик, так и для придания определенных оптических свойств. На сегодняшний день имеются сведения об использовании

в качестве спекающих добавок оксидов и других соединений Mg, Y, La, Sc, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, и Yb. Для придания люминесцентных свойств чаще всего используются Eu^{2+} , Tb^{3+} и Mn^{2+} , а также, в некоторых случаях, Ce^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} и Cr^{3+} . Двойное легирование ионами $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ позволяет подстраивать цвет свечения люминофора, а также позволяет, например, понизить содержание в люминофорах тербия — одного из наиболее дорогих РЗМ — благодаря эффекту сенсibilизации. Легирование ионами Ti, Co и Fe хотя и не придает люминесцентных свойств, однако облегчает синтез и процессинг алонов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00319-25-00.

Acknowledgements

The work was carried out within the framework of the State Assignment No. 075-00319-25-00.

Вклад авторов

Н.С. Ахмадуллина — обобщение данных по синтезу и фазовому составу, подготовка рукописи.

А.В. Ищенко — обобщение данных по люминесцентным свойствам.

Authors' contributions

N.S. Akhmadullina — generalization of data on synthesis and phase composition, preparation of the manuscript.

A.V. Ishchenko — summarizing data on luminescent properties.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Абызов А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 . *Новые огнеупоры*. 2019;1: 16–23. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-16-23> [Abyzov A.M. Aluminum oxide and alumina ceramics (Review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and industrial production of dispersed Al_2O_3 . *Novye огнеупоры* = *New Refractories*. 2019;1:16–23 (in Russ.). <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-16-23>]
2. Yamaguchi G., Yanagida H. Study on the reductive spinel – a new spinel formula $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ instead of the previous one Al_3O_4 . *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1959;32(11):1264–1265. <https://doi.org/10.1246/bcsj.32.1264>
3. McCauley J.W. A simple model for aluminum oxynitride spinels. *J. Am. Ceram. Soc.* 1978;61(7–8):372–373. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09336.x>
4. McCauley J.W., Corbin N.D. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (ALON). *J. Am. Ceram. Soc.* 1979;62(9–10):476–479. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19109.x>
5. McCauley J.W., Patel P., Chen M., Gilde G., Strassburger E., Paliwal B., Dandekar D.P. ALON: a brief history of its emergence and evolution. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009;29(2): 223–236. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.046>
6. McCauley J.W., Corbin N.D. High Temperature Reactions and Microstructures in the Al_2O_3 -AlN System. In: Riley F.L. (Ed.). *Progress in Nitrogen Ceramics. NATO ASI Series*. Springer; 1983. V. 65. P. 111–118. https://doi.org/10.1007/978-94-009-6851-6_8
7. Batyrev I.G., Taylor D.E., Gazonas G.A., McCauley J.W. Density functional theory and evolution algorithm calculations of elastic properties of ALON. *J. Appl. Phys.* 2014;115(2):023505. <https://doi.org/10.1063/1.4859435>
8. Swab J.J., LaSalvia J.C., Gilde G.A., Patel P.J., Motyka M.J. Transparent armor ceramics: Alon and spinel. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1999;20(4):79–84. <https://doi.org/10.1002/9780470294574.ch10>
9. Maguire E.A., Rawson J.K., Tustison R.W. Aluminum oxynitride's resistance to impact and erosion. In: *SPIE's 1994 Int. Symposium on Optics, Imaging, and Instrumentation. Proc. SPIE*. 1994;2286:26–32. <https://doi.org/10.1117/12.187372>
10. Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Solntsev K.A. Ceramic Materials and Phosphors Based on Silicon Nitride and SiALON. *Inorg. Mater.* 2014;50(13):1325–1342. <https://doi.org/10.1134/S0020168514130032>
11. Shang M., Geng D., Yang D., Kang X., Zhang Y., Lin J. Luminescence and energy transfer properties of $\text{Ca}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ and $\text{Ca}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) under UV and low-voltage electron beam excitation. *Inorg. Chem.* 2013;52(6):3102–3112. <https://doi.org/10.1021/ic3025759>
12. Liu H., Luo Y., Mao Z., Liao L., Xia Z. A novel single-composition trichromatic white-emitting $\text{Sr}_{3.5}\text{Y}_{6.5}\text{O}_2(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{SiO}_4)_{4.5}:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ phosphor: synthesis, luminescent properties and applications for white LEDs. *J. Mater. Chem. C*. 2014;2(9):1619–1627. <https://doi.org/10.1039/C3TC32003K>
13. Lin C.C., Liu R.S. Advances in phosphors for light-emitting diodes. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011;2(11):1268–1277. <https://doi.org/10.1021/jz2002452>
14. Yamamoto H. White LED phosphors: the next step. *Proc. SPIE*. 2010;7598:08–14. <https://doi.org/10.1117/12.843536>
15. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in YAG:Ce. *Chem. Mater.* 2009;21(10):2077–2084. <http://dx.doi.org/10.1021/cm8030768>
16. Setlur A.A. Phosphors for LED-based solid-state lighting. *Electrochem. Soc. Interface*. 2009;18(4):32–36. <http://dx.doi.org/10.1149/2.F04094IF>
17. Xia Z.G., Wang X.M., Wang Y.X., Liao L.B., Jing X.P. Synthesis, structure, and thermally stable luminescence of Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ and Lu) host compounds. *Inorg. Chem.* 2011;50(20):10134–10142. <https://doi.org/10.1021/ic200988w>

18. Zhu G., Wang Y., Ci Z., Liu B., Shi Y., Xin S. $\text{Ca}_3\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2$: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$: A color-tunable phosphor with efficient energy transfer for white light-emitting diodes. *J. Electrochem. Soc.* 2011;158:J236–J242. <https://doi.org/10.1149/1.3595434>
19. Fukuyama H., Nakao W., Susa M., Nagata K. New synthetic method of forming aluminum oxynitride by plasma arc melting. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999;82(6):1381–1387. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01927.x>
20. Rafaniello W., Cutler I.B. Preparation of sinterable cubic aluminum oxynitride by the carbothermal nitridation of aluminum-oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 1981;64(10):128–C128. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10232.x>
21. Zientara D., Bućko M.M., Lis J. ALON-based materials prepared by SHS technique. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007;27(2–3): 775–779. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.008>
22. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gua F., Tang D.Y., Dong Z.L., Kong L.B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Prog. Sol. State Chem.* 2013;41:20–54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>
23. Patel P.J., Gilde G., McCauley J.W. The role of gas pressure in transient liquid phase sintering of aluminum oxynitride (Alon). *Cer. Eng. Sci. Proc.* 2003;24(3):425–431. <https://doi.org/10.1002/9780470294802.ch61>
24. Martin C., Cales B. Synthesis and Hot Pressing Of Transparent Aluminum Oxynitride. In: *SPIE 1989 Technical Symposium on Aerospace Sensing. Proc. SPIE*; 1989. V. 1112. P. 20–24. <https://doi.org/10.1117/12.960759>
25. Jin X., Gao L., Sun J., Liu Y., Gui L. Highly Transparent ALON Pressurelessly Sintered from Powder Synthesized by a Novel Carbothermal Nitridation Method. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012;95(9): 2801–2807. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05253.x>
26. Wang J., Zhang F., Chen F., Zhang J., Zhang H., Tian R., Wang Z., Liu J., Zhang Z., Chen S., Wang S. Effect of Y_2O_3 and La_2O_3 on the sinterability of γ -ALON transparent ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015;35(1):23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.016>
27. Tsukuma K. Transparent MgAl_2O_4 Spinel Ceramics Produced by HIP Post-Sintering. *J. Ceram. Soc. Jap.* 2006;114(1334): 802–806. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.802>
28. Chen F., Zhang F., Wang J., Zhang H., Tian R., Zhang J., Zhang Z., Sun F., Wang S. Microstructure and optical properties of transparent aluminum oxynitride ceramics by hot isostatic pressing. *Scripta Mater.* 2014;81:20–23. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.02.009>
29. Chen F., Zhang F., Wang J., Zhang H., Tian R., Zhang Z., Wang S. Hot isostatic pressing of transparent ALON ceramics with $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ additives. *J. Alloys Compd.* 2015;650: 753–757. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.028>
30. Zhang J., Lei J., Shi Y., Xie J., Lei F., Zhang L. Effect of Y_2O_3 , La_2O_3 and MgO Co-Doping on Densification, Microstructure and Properties of ALON Ceramics. *J. Ceram. Sci. Tech.* 2017;8(1):177–182. <https://dx.doi.org/10.4416/JCST2016-00114>
31. Dong Q., Yang F., Cui J., Tian Y., Liu S., Du F., Peng J., Ye X. Enhanced narrow green emission and thermal stability in γ -ALON: $\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ phosphor via charge compensation. *Ceram. Int.* 2019;45(9): 11868–11875. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.069>
32. Thi M.H.N., Le P.X. Utilizing a strait-range green phosphor γ -ALON: Mn,Mg for the task of achieving a super-broad hue gamut display. *Indones. J. Electr. Eng. Comput. Sci.* 2022;27(2): 748–753. <http://doi.org/10.11591/ijeecs.v27.i2.pp748-753>
33. Kikkawa S., Hatta N., Takeda T. Preparation of Aluminum Oxynitride by Nitridation of a Precursor Derived from Aluminum–Glycine Gel and the Effects of the Presence of Europium. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008;91(3):924–928. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02213.x>
34. Yin L., Xu X., Hao L., Xie W., Wang Y., Yang L., Yang X. Synthesis and photoluminescence of $\text{Eu}^{2+}\text{--Mg}^{2+}$ co-doped γ -ALON phosphors. *Mater. Lett.* 2009;63(17):1511–1513. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.04.002>
35. Zhang F., Chen S., Chen J.F., Zhang H.L., Li J., Liu X.J., Wang S.W. Characterization and luminescence properties of ALON: Eu^{2+} phosphor for white-emitting-diode illumination. *J. Appl. Phys.* 2012;111(8):083532. <https://doi.org/10.1063/1.4705404>
36. Zhang L., Luo H., Zhou L., Liu Q., Li J., Zhang W. Preparation of γ -aluminum oxynitride phosphor with Eu doping by direct nitridation in ammonia and postannealing. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018;101(8):3299–3308. <https://doi.org/10.1111/jace.15494>
37. Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S., Ashmarin A.A., Baranchikov A.E., Ishchenko A.V., Yagodin V.V., Shul'gin B.V., Kargin Yu.F. Synthesis and luminescence properties of Eu^{2+} - and Ce^{3+} -doped ALONs. *Ceram. Int.* 2016;42(1):286–293. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.107>
38. Ахмадуллина Н.С., Ищенко А.В., Ягодин В.В., Лысенков А.С., Сиротинкин В.П., Каргин Ю.Ф., Шульгин Б.В. Синтез и люминесцентные свойства оксинитрида алюминия, активированного ионами Tb^{3+} . *Неорган. матер.* 2019;55(12):1298–1304. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19120017> [Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Yagodin V.V., et al. Synthesis and Luminescence Properties of Tb^{3+} -Doped Aluminum Oxynitride. *Inorg. Mater.* 2019;55(12):1223–1229. <http://dx.doi.org/10.1134/S002016851912001X>] [Original Russian Text: Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Yagodin V.V., Lysenkov A.S., Sirotnikin V.P., Kargin Yu.F., Shulgin B.V. Synthesis and Luminescence Properties of Tb^{3+} -Doped Aluminum Oxynitride. *Neorganicheskie materialy.* 2019;55(12):1298–1304 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0002337X19120017>]
39. Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Lysenkov A.V., Shishilov O.N., Kargin Yu.F. Synthesis and luminescence properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped ALONs. *J. Alloys Compd.* 2021;887:161410. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161410>
40. Zorenko Y., Zorenko T., Voznyak T., Mandowski A., Xia Q., Batentschuk M., Friedrich J. Luminescence of F^+ and F centers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ oxide compounds. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2010;15:012060. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/15/1/012060>
41. Trinkler L., Berzina B. Localised transitions in luminescence of ALN ceramics. *Radiat. Meas.* 2014;71:232–236. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.02.016>
42. Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Spiridonov D.M. Thermoluminescence kinetics of oxygen-related centers in ALN single crystals. *Diam. Relat. Mater.* 2012;25:59–62. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.02.004>
43. Zhang X., Li Z., Zeng Q. First-principles calculation on the electronic structure and optical properties of Eu^{2+} doped γ -ALON phosphor. *Ceram. Int.* 2018;44(2):1461–1466. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.044>
44. French R.H. Electronic band structure of Al_2O_3 , with comparison to ALON and ALN. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990;73(3):477–489. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06541.x>
45. Thomas M.E., Tropf W.J., Gilbert S.L. Vacuum-ultraviolet characterization of sapphire ALON, and spinel near the band gap. *Opt. Eng.* 1993;32(6):1340–1343. <https://doi.org/10.1117/12.135837>
46. Chen C.-F., Yang P., King G., Tegtmeier E.L. Processing of Transparent Polycrystalline ALON: Ce^{3+} Scintillators. *J. Am. Ceram. Soc.* 2016;99(2):424–430. <https://doi.org/10.1111/jace.13986>

47. Hu W.-W., Zhu Q.-Q., Hao L.-Y., Xu X., Agathopoulos S. Luminescence properties and energy transfer in $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors. *J. Luminesc.* 2014;149:155–158. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.010>
48. Cavalli E., Boutinaud P., Mahiou R., Bettinelli M., Dorenbos P. Luminescence Dynamics in Tb^{3+} -Doped CaWO_4 and CaMoO_4 Crystals. *Inorg. Chem.* 2010;49(11):4916–4921. <https://doi.org/10.1021/ic902445c>
49. Baklanova Y.V., Maksimova L.G., Denisova T.A., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G. Synthesis and Luminescence Properties of Tb^{3+} and Dy^{3+} Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ with Tetragonal Garnet Structure. *Opt. Mater.* 2019;87:122–126. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.041>
50. Han B., Liang H., Huang Y., Tao Y., Su Q. Vacuum Ultraviolet–Visible Spectroscopic Properties of Tb^{3+} in $\text{Li}(\text{Y,Gd})(\text{PO}_3)_4$: Tunable Emission, Quantum Cutting, and Energy Transfer. *J. Phys. Chem. C.* 2010;114(14):6770–6777. <https://doi.org/10.1021/jp100755d>
51. Zhang F., Wang S.W., Liu X.J., An L.Q., Yuan X.Y. Upconversion luminescence in Er-doped γ -AlON ceramic phosphors. *J. Appl. Phys.* 2009;105(9):093542. <https://doi.org/10.1063/1.3125516>
52. Zhang F., Chen S., Zhang H.L., Li J., Yang Y., Zhou G.H., Liu X.J., Wang S.W. Upconversion Luminescence of γ -AlON:Er³⁺ Phosphors with Mg²⁺ Co-Doping. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012;95(1):27–29. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04916.x>
53. Wang Y., Xie X., Qi J., Wang S., Wei N., Lu Z., Chen X., Lu T. Bifunctional behavior of Er³⁺ ions as the sintering additive and the fluorescent agent in Er³⁺ single doped γ -AlON transparent ceramics. *J. Luminesc.* 2016;175:203–206. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.039>
54. Tsabit A.M., Kim M.-D., Yoon D.-H. Effects of various rare-earth additives on the sintering and transmittance of γ -AlON. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020;40(8):3235–3243. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.027>
55. Tsabit A.M., Chung W.J., Lee H., Yoon D.-H. Fabrication and photoluminescence of γ -AlON:Sm and Yb. *J. Am. Ceram. Soc.* 2022;42(4):1348–1353. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.015>
56. Liu R.S., Liu Y.H., Bagkar N.C., Hu S.F., Enhanced luminescence of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors by codoping with Ce^{3+} , Mn^{2+} , and Dy^{3+} ions. *Appl. Phys. Lett.* 2007;91(6):061119. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2768916>
57. Song X., Fu R., Agathopoulos S., He H., Zhao X., Li R., Luminescence and energy transfer mechanism in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphors for white LEDs. *J. Electrochem. Soc.* 2010;157(2):J34–J38. <https://doi.org/10.1149/1.3270491>
58. Jian X., Wang H., Lee M.-H., Tian W., Chen G.-Z., Chen W.-Q., Ji W.-W., Xu X., Yin L.-J. Insight the Luminescence Properties of AlON: Eu, Mg Phosphor under VUV Excitation. *Mater.* 2017;10(7):723. <https://doi.org/10.3390/ma10070723>
59. Deng L., Lei J., Shi Y., Lin T., Ren Y., Xie J., Photoluminescence of $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doped aluminum oxynitride powders. *Mater. Lett.* 2011;65(4):769–771. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.027>
60. Wu Q., Li Y., Wang X., Zhao Z., Wang C., Li H., Mao A., Wang Y. Novel optical characteristics of Eu^{2+} doped and $\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ co-doped LiSi_3N_3 phosphors by gas-pressed sintering. *RSC Adv.* 2014;4(73):39030–39036. <https://doi.org/10.1039/C4RA05502K>
61. Chen L., Du F., Liang Y., Zhu Y., Xiao Y., Peng J. A study on photoluminescence and energy transfer of γ -AlON: $\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphors for application in full-visible-spectrum LED lighting. *Displays.* 2022;71:102147. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2021.102147>
62. Zhang J., Ma C., Wen Z., Du M., Long J., Ma R., Yuan X., Li J., Cao Y. Photoluminescence and energy transfer properties of Eu^{2+} and Tb^{3+} co-doped gamma aluminum oxynitride powders. *Opt. Mater.* 2016;58:290–295. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.048>
63. Xie R.-J., Hirotsaki N., Liu X.-J., Takeda T., Li H.-L. Crystal Structure and Photoluminescence of $\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ Codoped Gamma Aluminum Oxynitride (γ -AlON): A Promising Green Phosphor for White Light-Emitting Diode. *Appl. Phys. Lett.* 2008;92(20):201905. <https://doi.org/10.1063/1.2920190>
64. Kitaura M., Harima A., Xie R.-J., Takeda T., Hirotsaki N., Ohnishi A., Sasaki M. Electron Spin Resonance Study on Local Structure of Manganese Ions Doped in Gamma-Aluminum Oxynitride Phosphors. *J. Light & Vis. Env.* 2012;36(1):6–9. <https://doi.org/10.2150/jlve.36.6>
65. Hao L., Miao X., Li K., Zhong J., Tu B., Yang Z., Wang H. Structural and Luminescent Properties of $\text{Mg}_{0.25-x}\text{Al}_{2.57}\text{N}_{0.21}:\text{xMn}^{2+}$ Green-Emitting Transparent Ceramic Phosphor. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 2024;39(3):533–540. <https://doi.org/10.1016/s11595-024-2909-3>
66. Zhou X., Chen S., Zhang C., Huang X., Lu K., Qi L., Lu T. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ co-doped AlON ceramic with ultra-narrowband green emission combining high transparency toward a wide gamut backlight application. *Opt. Lett.* 2024;49(9):2245–2248. <https://doi.org/10.1364/OL.520495>
67. Liu L., Zhang J., Wang X., Hou W., Liu X., Xu M., Yang J., Liang B. Preparation and fluorescence properties of a $\text{Cr}^{3+}:\gamma$ -AlON powder by high temperature solid state reaction. *Mater. Lett.* 2020;258:126811. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126811>
68. Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Leonidov I.I., Sirotinkin V.P., Skvortsova L.G., Shishilov O.N., Zhidkov I.S., Kukharensko A.I., Kargin Yu.F. Synthesis and spectroscopic properties of aluminum oxynitride doped with 3d-metal ions: The case of γ -AlON:Ti. *J. Alloys Compd.* 2023;934:167792. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167792>
69. Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Leonidov I.I., Sirotinkin V.P., Skvortsova L.G., Mandrygina D.A., Shishilov O.N., Zhidkov I.S., Kukharensko A.I., Weinstein I.A., Kargin Yu.F. Synthesis, phase composition, electronic and spectroscopic properties of cobalt-doped aluminum oxynitride. *Physica B: Condens. Matter.* 2024;695:416593. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416593>
70. Ищенко А.В., Ахмадуллина Н.С., Пастухов Д.А., Леонидов И.И., Сиротинкин В.П., Лысенков А.С., Шишилов О.Н., Каргин Ю.Ф. Фазовый состав и оптические свойства оксинитрида алюминия, легированного железом. *Неорган. матер.* 2024;60(3):322–330. [Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Pastukhov D.A., et al. Phase composition and optical properties of Fe-doped aluminum oxynitride. *Inorg. Mater.* 2024;60(3):859–866. <https://doi.org/10.1134/S002016852470119X>] [Original Russian Text: Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Pastukhov D.A., Leonidov I.I., Sirotinkin V.P., Lysenkov A.S., Shishilov O.N., Kargin Yu.F. Phase composition and optical properties of Fe-doped aluminum oxynitride. *Neorganicheskie materialy.* 2024;60(3):322–330 (in Russ.).]
71. Kubelka P., Munk F. Ein beitrag zur optik der farbanstriche. *Z. Tech. Phys.* 1931;12:593–601.
72. Du X., Yao S., Jin X., Chen H., Li W., Liang B. Radiation damage and luminescence properties of gamma aluminum oxynitride transparent ceramic. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2015;48(34):345104. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/34/345104>
73. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* 1968;3(1):37–46. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)

74. Xu J., Cherepy N.J., Ueda J., Tanabe S. Red persistent luminescence in rare earth-free AlN:Mn²⁺ phosphor. *Mater. Lett.* 2017;206:175–177. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.015>
75. Zorenko Y., Zorenko T., Voznyak T., Nizhankovskiy S., Krivonosov E., Danko A., Puzikov V., Comparative study of the luminescence of Al₂O₃:Ti and Al₂O₃ crystals under VUV synchrotron radiation excitation. *Opt. Mater.* 2013;35(12): 2053–2055. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.044>
76. Gaffney E.S. Spectra of tetrahedral Fe²⁺ in MgAl₂O₄. *Phys. Rev. B.* 1973;8:3484–3486. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.3484>
77. Basyrova L., Bukina V., Balabanov S., Belyaev A., Drobotenko V., Dymshits O., Alekseeva I., Tsenter M., Zapalova S., Khubetsov A., Zhilin A., Volokitina A., Vitkin V., Mateos X., Serres J.M., Camy P., Loiko P. Synthesis, structure and spectroscopy of Fe²⁺:MgAl₂O₄ transparent ceramics and glass-ceramics. *J. Lumin.* 2021;236:118090. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118090>
78. Thi Le T.-L., Nguyen L.T., Nguyen H.-H., Van Nghia N., Vuong N.M., Hieu H.N., Van Thang N., Le V.T., Nguyen V.H., Lin P.-C., Yadav A., Madarevic I., Janssens E., Van Bui H., Ngoc L.L.T. Titanium nitride nanodonuts synthesized from natural ilmenite ore as a novel and efficient thermoplasmonic material. *Nanomaterials.* 2021;11(1):76. <https://doi.org/10.3390/nano11010076>
79. Taborda J.A.P., Landázuri H.R., Londoño L.P.V. Correlation Between Optical, Morphological, and Compositional Properties of Aluminum Nitride Thin Films by Pulsed Laser Deposition. *IEEE Sens. J.* 2016;16(2):359–364. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2015.2466467>
80. Prieto P., Kirby R.E. X-ray photoelectron spectroscopy study of the difference between reactively evaporated and direct sputter-deposited TiN films and their oxidation properties. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1995;13(6):2819–2826. <https://doi.org/10.1116/1.579711>

Об авторах

Ахмадуллина Наиля Сайфулловна, к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория физико-химического анализа керамических материалов, ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., д. 49). E-mail: nakhmadullina@mail.ru. Scopus Author ID 26432528700, ResearcherID M-7540-2018, SPIN-код РИНЦ 4892-2471, <https://orcid.org/0000-0002-5662-1223>

Ищенко Алексей Владимирович, к.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник, кафедра экспериментальной физики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620062, Россия, Екатеринбург, пр. Мира, д. 19). E-mail: a-v-i@mail.ru. Scopus Author ID 57195266830, SPIN-код РИНЦ 3652-5774, <https://orcid.org/0000-0002-9883-6652>

About the Authors

Nailya S. Akhmadullina, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of Physical and Chemical Analysis of the Ceramic Materials, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the Russian Academy of Sciences (49, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: nakhmadullina@mail.ru. Scopus Author ID 26432528700, ResearcherID M-7540-2018, RSCI SPIN-code 4892-2471, <https://orcid.org/0000-0002-5662-1223>

Alexey V. Ishchenko, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Senior Researcher, Department of Experimental Physics, Ural Federal University (19, Mira pr., Yekaterinburg, 620062, Russia). E-mail: a-v-i@mail.ru. Scopus Author ID 57195266830, RSCI SPIN-code 3652-5774, <https://orcid.org/0000-0002-9883-6652>