

УДК 546.62.663:535.373.1

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОНИТРИДА АЛЮМИНИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ Tb³⁺

© 2019 г. Н. С. Ахмадуллина¹, *, А. В. Ищенко², В. В. Ягодин², А. С. Лысенков¹, В. П. Сиротинкин¹, Ю. Ф. Каргин¹, Б. В. Шульгин²

¹Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, пр. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: nakhmadullina@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2019 г.

После доработки 14.06.2019 г.

Принята к публикации 04.07.2019 г.

Приведены экспериментальные результаты по синтезу и люминесцентным свойствам оксонитрида алюминия состава Al₅O₆N, активированного ионами Tb³⁺ в диапазоне концентраций 0.025–0.5 ат. %. Все образцы, полученные обжигом смесей заданного состава в атмосфере азота при 1600°C, представляют собой преимущественно однофазный γ-ALON (Al₅O₆N) с незначительным содержанием примесных фаз оксонитрида алюминия Al₇O₃N₅ и алюмината тербия Tb₃Al₅O₁₂. В спектрах импульсной катодолуминесценции и фотолюминесценции обнаруживаются типичные для ионов Tb³⁺ полосы свечения. Концентрационный порог тушения люминесценции отвечает концентрации Tb³⁺ на уровне 0.4 ат. %. В Al₅O₆N:Tb³⁺ обнаружен и обсужден эффект кросс-релаксации в ионах Tb³⁺. Показана неоднородность спектров фотолюминесценции при малой концентрации Tb³⁺ в Al₅O₆N.

Ключевые слова: оксонитрид алюминия, синтез, активирование Tb³⁺, импульсная катодолуминесценция, фотолюминесценция

DOI: 10.1134/S0002337X19120017

ВВЕДЕНИЕ

Оксонитрид алюминия Al_{(64+x)/3}[V_{Al}]_{8-3x}O_{32-x}N_x (ALON) – твердый раствор со структурой шпинели с широкой областью гомогенности – привлекает внимание исследователей как материал с выдающимися физико-механическими свойствами и высокой термической и химической стабильностью [1, 2]. Среди множества применений оксонитрида алюминия особо можно выделить два – получение прозрачной керамики (в том числе для прозрачной брони) [3] и использование в качестве матрицы люминофоров для производства светодиодов, в том числе светодиодов белого света (WLED – white light-emitting diodes) [4].

По сравнению с традиционными лампами накаливания и люминесцентными лампами с подсветкой WLED демонстрируют более длительные сроки службы, высокую светоотдачу, низкое энергопотребление, а кроме того, они более экологичны [5–7]. В настоящее время коммерчески доступные WLED могут быть изготовлены путем комбинации чипа InGaN с эмиссией в синем диапазоне спектра и желтого люминофора Y₃Al₅O₁₂

(YAG:Ce) [8]. Однако этот тип WLED имеет некоторые недостатки, такие как низкий индекс цветопередачи и высокая коррелированная цветовая температура (КЦТ) из-за отсутствия достаточного излучения в области больших длин волн (красной области) [9, 10]. Для решения этой проблемы были созданы WLED на основе трехцветных люминофоров и светодиодов, излучающих в ближней УФ-области. Этот подход считается наиболее перспективным, такие WLED демонстрируют отличную цветопередачу и низкую КЦТ при высокой эффективности [11, 12], при этом актуальным является поиск новых люминесцентных материалов, обеспечивающих свечение в красной, синей и зеленой областях спектра.

На основе ALON могут быть получены люминофоры с эмиссионными характеристиками в широком спектральном диапазоне. Для этого, как правило, γ-ALON (Al₅O₆N) легируется ионами редкоземельных металлов. Наиболее распространены ALON, активированные ионами Eu²⁺ и Ce³⁺ [13, 14], в том числе с добавкой ионов некоторых переходных и непереходных металлов [15,

16]. В последнее время активно изучаются люминесцентные свойства ALON, легированного ионами Tb^{3+} , которые позволяют получать люминофоры со свечением в зеленой области спектра. Так, в работе [17] изучены свойства Al_5O_6N , активированного Tb^{3+} и Tb^{3+}/Ce^{3+} , приготовленного восстановительным азотированием смесей оксидов Al_2O_3 , CeO_2 и Tb_4O_7 и нитрида алюминия AlN. Авторы установили, что в образцах $Al_5O_6N:Ce^{3+}$ концентрационное тушение фотолюминесценции (ФЛ) начинается при концентрации Ce^{3+} свыше 1 ат. %, в то время как для Tb^{3+} критическая концентрация составляет 0.5 ат. %. В спектрах поглощения $Al_5O_6N:Tb^{3+}$ наблюдаются 2 основных полосы при 270 и 300 нм, отвечающие спин-разрешенному переходу $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ в ионе Tb^{3+} . В спектре излучения имеются 4 узкие интенсивные полосы, соответствующие переходам с 5D_4 -уровня на уровни 7F_6 (485 нм), 7F_5 (543 нм), 7F_4 (580 нм) и 7F_3 (619 нм) в ионе Tb^{3+} [18]. В спектрах Al_5O_6N , активированных одновременно Ce^{3+} (1 ат. %) и Tb^{3+} (0.2–3 ат. %), полоса излучения Ce^{3+} имеет сниженную интенсивность, при этом интенсивность полос Tb^{3+} заметно возрастает, что указывает на эффективный перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} . Эффективность переноса достигает 98%, наиболее вероятным механизмом является перенос за счет диполь-дипольных взаимодействий.

ФЛ Al_5O_6N , активированного ионами Eu^{2+} и Tb^{3+} , изучена в [19]. Изучались образцы, содержащие 0.2 ат. % Eu^{2+} и 0.05–0.5 ат. % Tb^{3+} , приготовленные азотированием смесей оксидов Al_2O_3 , CeO_2 и Tb_4O_7 и металлического алюминия. Структура спектров поглощения и излучения, обусловленных Tb^{3+} , аналогична описанной выше. Основное отличие между Al_5O_6N , активированным Ce^{3+}/Tb^{3+} и Eu^{2+}/Tb^{3+} , заключается в том, что даже при достижении концентрации Tb^{3+} 0.5 ат. % интенсивность полосы свечения Eu^{2+} сопоставима с интенсивностью полос Tb^{3+} , в то время как в случае Ce^{3+}/Tb^{3+} интенсивность полосы свечения Ce^{3+} резко падает уже при концентрации Tb^{3+} 0.1 ат. %. Исследования показали, что основной механизм переноса энергии от Eu^{2+} к Tb^{3+} также основан на диполь-дипольных взаимодействиях, однако эффективность переноса не превосходит 24%, т.е. намного ниже, чем в случае пары Ce^{3+}/Tb^{3+} . Таким образом, Ce^{3+} является более эффективным активатором по сравнению с Eu^{2+} для ионов Tb^{3+} в матрице Al_5O_6N .

Цель настоящей работы – синтез образцов Al_5O_6N , активированного ионами Tb^{3+} (0.025–0.5 ат. %), оптимизированным методом, позволяющим исключить длительное перемалывание исходных компонентов, снизить температуру тер-

мической обработки и исключить использование повышенного давления азота, и изучение их люминесцентных свойств при возбуждении электронным пучком и светом в УФ-диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и стандартные методы. В качестве исходных компонентов для синтеза образцов ALON, легированных Tb^{3+} , использовали изопропоксид алюминия $Al(O^iPr)_3$ квалификации “х. ч.” (Fluka), оксид европия Eu_2O_3 “х. ч.”, оксид тербия Tb_2O_3 “х. ч.” (Sigma Aldrich), моногидрат лимонной кислоты “х. ч.” и нитрид алюминия AlN, синтезированный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в ИСМ РАН (г. Черноголовка). Нитрид алюминия (технический порошок нитрида алюминия для клеев и герметиков) имеет состав (мас. %): $N_2 \geq 33.0$, $O_2 \leq 1.2$, $Fe \leq 0.1$, $C \leq 0.05$; содержание основного вещества не менее 96%. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и изопропанол квалификации “х. ч.” без дополнительной очистки.

Синтез ALON: Tb^{3+} . 4.08 г изопропоксида алюминия $Al(O^iPr)_3$ (20 ммоль) растворяли в 25 мл изопропанола и порциями прибавляли вначале 25–30 мл воды, а затем раствор 1.88 г лимонной кислоты (10 ммоль) и 32 мг $Mg(CH_3CO_2)_4 \cdot 4H_2O$ (0.15 ммоль) в 10 мл воды. Полученный гель высушивали при температуре 60°C в течение 8 ч и обжигали при 750°C 3 ч. К образовавшемуся порошку белого цвета добавляли 0.164 г нитрида алюминия AlN (4 ммоль) и соответствующее количество оксида тербия Tb_2O_3 . Смесь обжигали в токе азота при температуре 1600°C в течение 2 ч, после чего давали остыть естественным путем.

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав исходных порошков и полученных керамических образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Ultima IV фирмы Rigaku (Япония), CuK_α -излучение, никелевый фильтр, высокоскоростной детектор D/teX). Данные по РФА образцов обобщены в табл. 1.

Электронная микроскопия. Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) получены с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) и ФЛ. Измерения спектров ИКЛ образцов проведены с использованием установки КЛАВИ-Р (производства Института электрофизики УрО РАН). Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью импульсной электронной пушки РАДАН-ЭКСПЕРТ ($U = 150$ кэВ, $\tau_n = 2$ нс, $J = 150$ А/см²), регистрация ИКЛ осуществлялась

с применением монохроматора Shamrock SR-303i с ПЗС-камерой Andor Newton EMCCD 970 (НОЦ Нанотех, УрФУ). Регистрация спектров ФЛ и возбуждения ФЛ (ВФЛ) проводилась с использованием спектрофотометра Perkin Elmer LS-55 с возбуждением от импульсной ксеноновой лампы. Спектры ВФЛ измерялись с учетом спектральных характеристик источника возбуждения. Регистрация ФЛ и ИКЛ проведена при 300 К. Для измерений готовили образцы массой 0.005 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и фазовый состав образцов оксонитрида алюминия, легированного Tb³⁺. Синтез Al₅O₆N:Tb³⁺ осуществляли термической обработкой гомогенизированных смесей Al₂O₃, Tb₂O₃ и AlN при 1600°C в атмосфере азота. Оксид алюминия получали непосредственно перед использованием золь–гель-методом путем кислотного гидролиза изопропоксида алюминия Al(ⁱPrO)₃ в присутствии лимонной кислоты с добавлением небольшого количества Mg²⁺ (0.3 ат. % в пересчете на Al₅O₆N). Получаемый ксерогель отжигали в течение 6 ч при температуре 750°C. Добавка ионов Mg²⁺ позволяет сформировать зародыши структуры шпинели, которые в дальнейшем становятся центрами кристаллизации Al₅O₆N, имеющего тот же структурный тип. В совокупности с развитой поверхностью полученного Al₂O₃ это позволяет повысить реакционную способность последнего в отношении AlN и Tb₂O₃, благодаря чему удалось снизить температуру конечного отжига до 1600°C против 1700–1750°C [20], а также избежать необходимости предварительно измельчать компоненты. Ранее этот подход был использован нами для синтеза Al₅O₆N, допированного Eu²⁺, Ce³⁺ и Eu²⁺/Ce³⁺ [13, 14]. Дифрактограммы полученных образцов показывают, что основной фазой во всех случаях является γ-ALON (табл. 1, рис. 1). В некоторых образцах также идентифицируется незначительное количество фазы оксонитрида Al₇O₃N₅, обогащенного азотом. При концентрации тербия 0.1 ат. % и выше наблюдаются фазы алюминатов тербия – перовскита TbAlO₃ и граната Tb₃Al₅O₁₂, их содержание также невелико (рис. 1). Образование фаз алюминатов РЗЭ связано с их весьма ограниченной растворимостью в оксонитриде алюминия из-за существенных различий ионных радиусов РЗЭ и Al³⁺.

Микроскопическое исследование образцов показало, что порошки Al₅O₆N:Tb³⁺ состоят преимущественно из хорошо сформированных микрорекристаллитов оксонитрида алюминия с четкими гранями характерной гексагональной формы (рис. 2). Размер большинства кристаллитов лежит в диапазоне 5–10 мкм. Высокая степень кристал-

Таблица 1. Фазовый состав образцов ALON:Tb³⁺ по данным дифракции рентгеновского излучения

Содержание Tb ³⁺ , ат. %	Фазовый состав	
	основная фаза	примесные фазы
0.025	γ-ALON	Al ₇ O ₃ N ₅
0.1	γ-ALON	Tb ₃ Al ₅ O ₁₂
0.2	γ-ALON	Tb ₃ Al ₅ O ₁₂ *, Al ₇ O ₃ N ₅ *
0.4	γ-ALON	TbAlO ₃
0.5	γ-ALON	Tb ₃ Al ₅ O ₁₂ , Al ₇ O ₃ N ₅

* Содержание немного выше, чем в других образцах.

личности, наблюдаемая на полученных изображениях, хорошо согласуется с узкими четкими дифракционными максимумами на дифрактограммах образцов.

Люминесцентные свойства Tb³⁺-активированного оксонитрида алюминия. Спектры ИКЛ полученных образцов Al₅O₆N:Tb³⁺ с концентрацией тербия от 0.025 до 0.5 ат. % представлены на рис. 3. При низких концентрациях ионов Tb³⁺ (0.025 ат. %) в спектрах ИКЛ проявляются 2 широкие полосы с максимумами в районе 400 и 595 нм (3.26 и 2.08 эВ), которые можно отнести к люминесценции дефектов в примесной фазе AlN [21]. В остальных образцах примесь AlN отсутствует либо содержится в незначительном количестве, поэтому в спектрах ИКЛ данные полосы не наблюдаются.

В спектрах ИКЛ всех исследованных образцов наблюдается серия узких полос с максимумами 335, 355, 380, 415, 438, 457, 488, 541, 586 и 621 нм. Указанные полосы можно разделить на три подгруппы. Полосы с максимумами 335 и 355 нм не относятся к свечению образцов, а принадлежат излучению молекулярного азота N₂ в воздухе, возбуждаемому мощным импульсным электронным пучком. Остальные полосы люминесценции можно отнести к внутрицентровым электронным переходам в ионах Tb³⁺. В частности, полосы люминесценции с максимумами 488, 541, 586 и 621 нм соответствуют переходам ⁵D₄ → ⁷F_J, J = 6, 5, 4 и 3 соответственно, а полосы с максимумами 380, 415, 438 и 457 нм – к ⁵D₃ → ⁷F_J, J = 6, 5, 4 и 3 [22, 23]. Наибольшую интенсивность в спектрах ИКЛ среди указанных полос имеет полоса с максимумом около 541 нм, отвечающая переходу ⁵D₄ → ⁷F₅.

Анализ зависимости интенсивности свечения ИКЛ образцов Al₅O₆N:Tb³⁺ от концентрации ионов Tb³⁺ показал, что максимальная интенсивность свечения образцов достигается при концентрации активатора 0.25–0.4 ат. % (рис. 4). Появление примесных фаз Tb₃Al₅O₁₂ и TbAlO₃ в образцах снижает реальную концентрацию тербия в

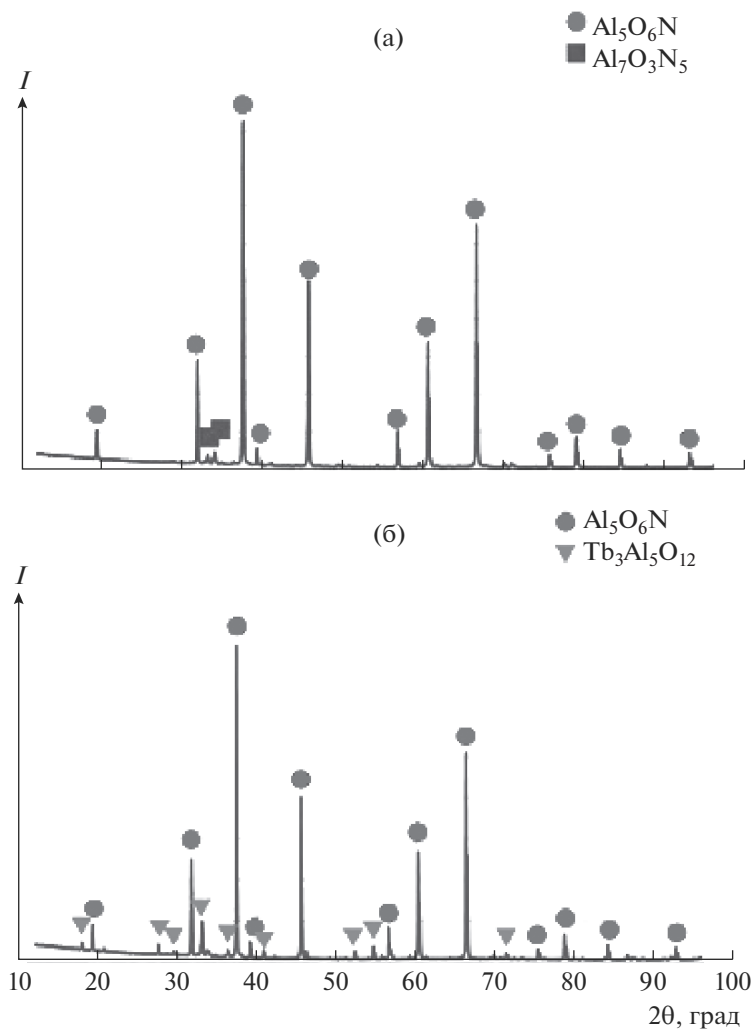


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ALON, активированных ионами Tb³⁺ с концентрацией 0.025 (а) и 0.5 ат. % (б).

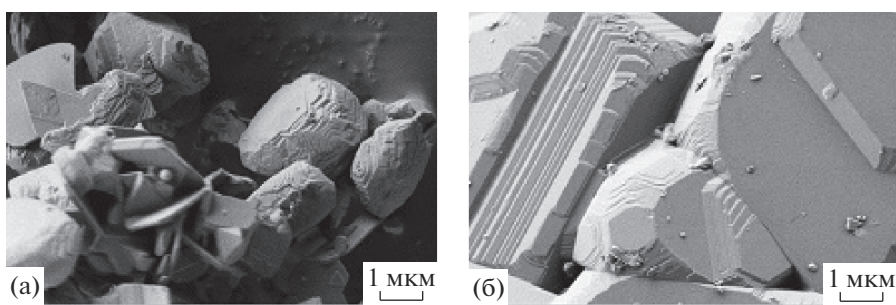


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов Al₅O₆N:Tb³⁺.

ALON, поэтому зависимость на рис. 4 является оценочной.

Спектры ФЛ и ВФЛ измерены для всех исследованных образцов ALON, однако в данной работе представлены лишь наиболее интересные для обсуждения спектры, полученные для образ-

цов с содержанием Tb³⁺ 0.1 и 0.4 ат. % (рис. 5а и 5б соответственно). Образец ALON:0.1 ат. % Tb характеризуется наименьшим содержанием примесных фаз, поэтому изучение спектров ФЛ и ВФЛ этого образца представляет наибольший интерес. В спектрах ФЛ образца ALON:0.1 ат.%

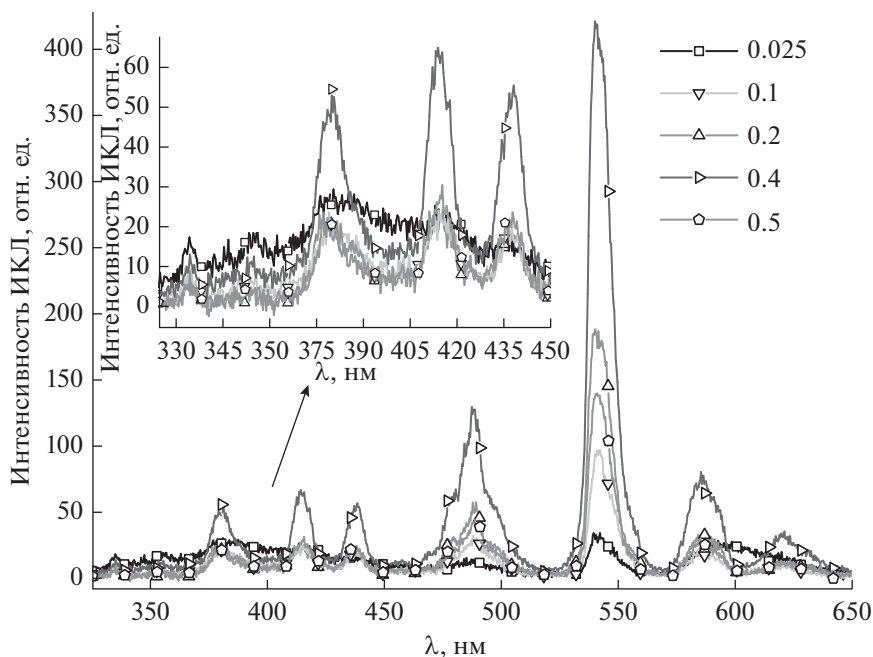


Рис. 3. Спектры испускания ИКЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ с концентрацией Tb^{3+} от 0.025 до 0.5 ат. %.

Tb (рис. 5а) наблюдаются все зарегистрированные для ионов Tb^{3+} в спектрах ИКЛ полосы (рис. 3), а также дополнительная неразрешенная в ИКЛ полоса с максимумом 470 нм, относящаяся к переходу $^4D_5 \rightarrow ^7F_5$. В спектрах ВФЛ образца ALON:0.1 ат. % Tb (рис. 5а) обнаруживается ряд полос с максимумами при 220, 230, 260 и 285 нм, которые можно отнести к $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ -переходам в ионах Tb^{3+} .

В спектрах ФЛ и ВФЛ наблюдаются следующие особенности. Видно, что в зависимости от длины волны возбуждения вероятности электронных переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ и $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ отличаются при возбуждении в полосы 220 и 230 нм (см. рис. 5а, кривые 1 и 2). Аналогичным образом ведут себя и спектры ВФЛ. При регистрации спектров ВФЛ для полос 543 и 415 нм (полосы с максимальной интенсивностью свечения из серии переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ и $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ соответственно) профиль спектров изменяется. Доминирующей в спектрах ВФЛ для переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ становится полоса с максимумом при 220 нм, а для переходов $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ полоса с максимумом при 230 нм (рис. 5а, кривые 3 и 4).

Спектры ФЛ и ВФЛ образца ALON:0.4 ат. % Tb подобны таковым для образца с 0.1 ат. % Tb (рис. 5), однако имеется ряд существенных отличий. Спектр ВФЛ образца ALON:0.4 ат. % Tb (рис. 5б, кривая 7) также обусловлен $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ -переходами (спин-разрешенный переход $^7F_6 \rightarrow ^7D_j$) в ионах Tb^{3+} и отличается наличием интенсивной

полосы возбуждения с максимумом 270 нм, относящейся к спин-запрещенному переходу $^7F_6 \rightarrow ^9D_j$, и широкой бесструктурной областью в диапазоне 300–400 нм. Узкие полосы люминесценции в спектрах ФЛ ALON:0.4 ат. % Tb также обусловлены переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ и $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ в ионах Tb^{3+} . Широкая полоса с максимумом в районе 400 нм может принадлежать люминесценции примеси AlN [24], которая начинает эффективно возбуждаться ниже 250 нм.

Указанные выше различия в спектрах ФЛ и ВФЛ образцов ALON:0.1 ат. % Tb и ALON:0.4 ат. % Tb

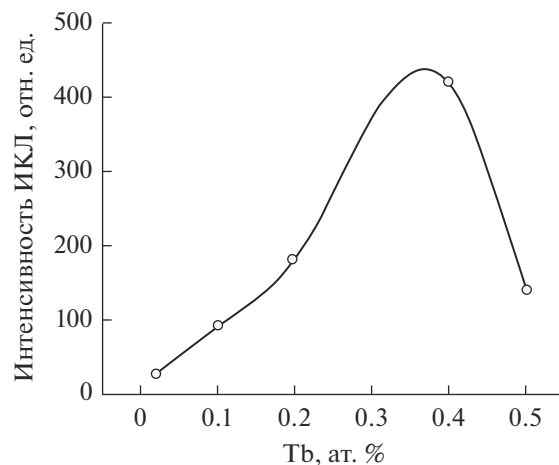


Рис. 4. Зависимость интенсивности свечения ИКЛ ALON: Tb^{3+} от концентрации тербия.

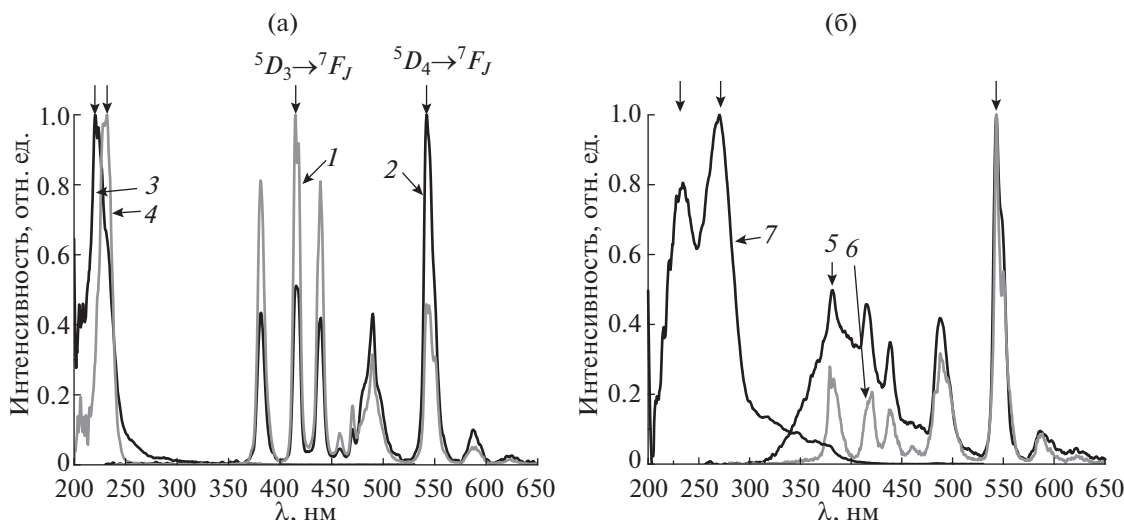


Рис. 5. Спектры ФЛ и ВФЛ образцов $Al_5O_6N:Tb^{3+}$ с концентрацией Tb^{3+} 0.1 (а) и 0.4 ат. % (б): 1, 2 – спектры ФЛ при возбуждении в 231 и 220 нм; 3, 4 – спектры ВФЛ для полос люминесценции в 543 и 415 нм; 5, 6 – спектры ФЛ при возбуждении в 233 и 270 нм; 7 – спектр ВФЛ для полосы люминесценции 543 нм (стрелками отмечены полосы возбуждения и люминесценции, для которых проводилась регистрация спектров ФЛ и ВФЛ).

(рис. 5) могут быть связаны с эффектом кросс-релаксации заряда ($^5D_3, ^7F_6 \rightarrow ^5D_4, ^7F_0$) [22, 24] между близлежащими ионами Tb^{3+} в матрице ALON. Однако между описанными в указанных работах эффектами и нашими экспериментальными данными имеются различия. Обычно эффект кросс-релаксации наблюдается при последовательном увеличении концентрации ионов активатора в матрице. При этом с уменьшением расстояния между ионами активатора вероятность безызлучательного взаимодействия $Tb^{3+}-Tb^{3+}$ увеличивается и наблюдается перераспределение интенсивности люминесценции переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ и $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$. Так, при увеличении концентрации активатора относительная интенсивность люминесценции переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ растет, а $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ уменьшается. Данный эффект хорошо заметен на рис. 5 (кривые 2 и б). При небольших концентрациях Tb^{3+} в спектрах люминесценции обычно преобладают переходы $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ [24]. Однако в наших экспериментах в спектрах ФЛ образца ALON:0.1 ат. % Tb наблюдаются два разных случая, описанные выше (рис. 5а, кривые 1 и 2). Также в работах, посвященных исследованию эффектов кросс-релаксации в ионах Tb^{3+} , не описаны существенные изменения спектров ФЛ и ВФЛ образцов с малой концентрацией Tb^{3+} при незначительной вариации длины волны возбуждения в полосе $^7F_6 \rightarrow ^7D_j$. Мы полагаем, что поведение спектров ФЛ и ВФЛ, проиллюстрированное на рис. 5а, может быть обусловлено наличием в структуре шпинели ALON двух неэквивалентных позиций ионов Al^{3+} (с тетраэдрическим и октаэ-

дрическим окружением) и случайным распределением ионов O^{2-} и N^{3-} в анионных узлах кристаллической решетки ALON. Благодаря такому структурному разнообразию и тому, что ионный радиус Tb^{3+} существенно превосходит радиус Al^{3+} , возможно, в ALON создаются условия для формирования обособленных и близкорасположенных парных вариантов расположения ионов Tb^{3+} , что и приводит к эффектам, наблюдаемым на рис. 5. Дополнительное влияние на спектры ФЛ и ВФЛ могут оказывать дополнительные фазы $TbAlO_3$ и $Tb_3Al_5O_{12}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинацией золь–гель-метода и термической обработки ксерогелей при температуре 1600°C в атмосфере азота выполнен синтез люминофора зеленого света на основе γ -ALON (Al_5O_6N), активированного ионами Tb^{3+} в диапазоне концентраций 0.025–0.5 ат. %. Таким образом была исключена стадия перемалывания исходных компонентов, снижена температура термической обработки (на 100–150°C по сравнению с обычно используемой) и устранена необходимость создания избыточного давления азота, что позволяет сократить энергетические затраты на изготовление материалов.

Люминесцентные свойства полученных образцов люминофоров изучены при комнатной температуре при возбуждении электронным пучком и УФ-светом. Показано, что в спектрах ФЛ и ИКЛ ALON:Tb наблюдаются характерные для ионов Tb^{3+} полосы свечения. Максимальная ин-

тенсивность свечения обнаруживается у образцов, содержащих 0.2–0.4 ат. % Tb. Обнаружен эффект кросс-релаксации в ионах Tb³⁺ в матрице ALON.

Полученные данные указывают на перспективность применения люминофоров Al₅O₆N:Tb³⁺ в качестве компонентов для источников света и конверторов УФ-излучения в видимый диапазон спектра.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (проект № 17-03-00630_а).

Авторы благодарят А.Е. Баранчикова за микроскопическое исследование образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. V. 20. P. 79–84.
2. Maguire E.A., Rawson J.K., Tustison R.W. Aluminum oxynitride's resistance to impact and erosion // *Proc. SPIE.* 1994. V. 2286. P. 26–32.
3. McCauley J.W., Patel P. ALON: A Brief History of Its Emergence and Evolution // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. V. 29. P. 223–236.
4. Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Solntsev K.A. Ceramic Materials and Phosphors Based on Silicon Nitride and SiALON // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. № 13. P. 1325–1342.
5. Shang M., Geng D., Yang D., Kang X., Zhang Y., Lin J. Luminescence and energy transfer properties of Ca₂Ba₃(PO₄)₃Cl and Ca₂Ba₃(PO₄)₃Cl:A (A = Eu²⁺/Ce³⁺/Dy³⁺/Tb³⁺) under UV and Low-Voltage Electron Beam Excitation // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 3102–3112.
6. Liu H., Luo Y., Mao Z., Liao L., Xia Z. A Novel Single-Composition Trichromatic White-Emitting Sr_{3.5}Y_{6.5}O₂(PO₄)_{1.5}(SiO₄)_{4.5}:Ce³⁺/Tb³⁺/Mn²⁺ Phosphor: Synthesis, Luminescent Properties and Applications for White LEDs // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 9. P. 1619–1627.
7. Lin C.C., Liu R.S. Advances in Phosphors for Light-Emitting Diodes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 11. P. 1268–1277.
8. Yamamoto H. White LED Phosphors: the Next Step // *Proc. SPIE.* 2010. V. 7598. P. 08–14.
9. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature Quenching of Yellow Ce³⁺ Luminescence in YAG:Ce // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 10. P. 2077–2084.
10. Sanlter A.A. Phosphors for LED-Based Solid-State Lighting // *Electrochem. Soc. Interface.* 2009. V. 18. P. 32–36.
11. Xia Z.G., Wang X.M., Wang Y.X., Liao L.B., Jing X.P. Synthesis, Structure, and Thermally Stable Luminescence of Eu²⁺-Doped Ba₂Ln(BO₃)₂Cl (Ln = Y, Gd and Lu) Host Compounds // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 10134–10142.
12. Zhu G., Wang Y., Ci Z., Liu B., Shi Y., Xin S. Ca₅La₅(SiO₄)₃(PO₄)₃O₂:Ce³⁺, Mn²⁺: a Color-Tunable Phosphor with Efficient Energy Transfer for White Light-Emitting Diodes // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. J236–J242.
13. Ахмадуллина Н.С., Лысенков А.С., Ашмарин А.А., Каргин Ю.Ф., Ищенко А.В., Ягодин В.В., Шульгин Б.В. Eu²⁺- и Ce³⁺-допированные алон: влияние концентрации допанта на фазовый состав и люминесцентные свойства // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 5. С. 529–537.
14. 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 Eu²⁺- and Ce³⁺-Doped AlONs // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 286–293.
15. Dong Q., Yang F., Cui J., Ming H., Du F., Peng J., Tian Y., Yang S., Ye X. Small Thermal Quenching, Narrow Green Emitting γ -AlON: Ce³⁺, Mn²⁺ Phosphor: Luminescence and Energy Transfer // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2018. V. 7. № 12. P. R215–R223.
16. Yin L.J., Xu X. Synthesis and Photoluminescence of Eu²⁺-Mg²⁺ co-Doped γ -AlON Phosphors // *Mater. Lett.* 2009. V. 63. P. 1511–1513.
17. Hu W.-W., Zhu Q.-Q., Hao L.-Y., Xu X., Agathopoulos S. Luminescence Properties and Energy Transfer in Al₅O₆N:Ce³⁺, Tb³⁺ Phosphors // *J. Lumin.* 2014. V. 149. P. 155–158.
18. Chiu Y.-C., Liu W.-R., Yeh Y.-T., Jang S.-M., Chen T.-M. Luminescent Properties and Energy Transfer of Green-Emitting Ca₃Y₂(Si₃O₉)₂:Ce³⁺, Tb³⁺ Phosphor // *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. P. J221–J225.
19. Zhang J., Ma C., Wen Z., Du M., Long J., Ma R., Yuan X., Li J., Cao Y. Photoluminescence and Energy Transfer Properties of Eu²⁺ and Tb³⁺ Co-Doped Gamma Aluminum Oxynitride Powders // *Opt. Mater.* 2016. V. 58. P. 290–295.
20. Ma F.Z., Lei J.X., Shi Y., Xie J.J., Lei F. Synthesis of Submicron AlON Powder by Wet Chemical Processing // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 624. P. 42–46.
21. Trinkler L., Berzina B. Recombination Luminescence in Aluminum Nitride Ceramics // *Phys. Status Solidi B.* 2014. V. 251. № 3. P. 542–548.
22. Cavalli E., Boutinaud P., Mahiou R., Bettinelli M., Dorenbos P. Luminescence Dynamics in Tb³⁺-Doped CaWO₄ and CaMoO₄ Crystals // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 11. P. 4916–21.
23. Baklanova Y.V., Maksimova L.G., Denisova T.A., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G. Synthesis and Luminescence Properties of Tb³⁺ and Dy³⁺ Doped Li₇La₃Hf₂O₁₂ with Tetragonal Garnet Structure // *Optical Materials.* 2019. V. 87. P. 122–126.
24. Han B., Liang H., Huang Y., Tao Y., Su Q. Vacuum Ultraviolet-Visible Spectroscopic Properties of Tb³⁺ in Li(Y,Gd)(PO₃)₄: Tunable Emission, Quantum Cutting, and Energy Transfer // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 14. P. 6770–6777.