

УДК 546.02:538.958

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ

© 2025 г. А. В. Ищенко^{а, *}, Н. С. Ахмадуллина^б, И. И. Леонидов^с, В. П. Сиротинкин^б,
И. А. Вайнштейн^{а, d}, Ю. Ф. Каргин^б

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

^сИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620077 Россия

^dИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101,
Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: a-v-i@mail.ru

Поступила в редакцию 04.11.2024 г.

После доработки 19.12.2024 г.

Принята к публикации 20.12.2024 г.

Изучены фазообразование, морфология и оптические свойства оксинитрида алюминия ($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$), легированного ионами ванадия, в диапазоне концентраций 0.01–5.0 ат. % (относительно алюминия). Все образцы, полученные обжигом смесей Al_2O_3 , AlN и V_2O_5 при температуре 1750°C в токе азота, представляют собой практически однофазный γ -AlON с незначительными примесями нитрида алюминия, а также VC, VN, VO или их твердых растворов при содержании ванадия ≥ 0.1 ат. %. В AlON:V ширина запрещенной зоны $E_g = 5.82$ –5.94 эВ в зависимости от концентрации ванадия. Люминесценция AlON:V обусловлена собственными дефектами и примесными центрами свечения. Наличие ванадия в AlON приводит к увеличению показателя оптического поглощения и снижению интенсивности собственной люминесценции из-за образования примесных фаз, содержащих ванадий.

Ключевые слова: оксинитрид алюминия, ванадий, фазовый состав, оптические свойства, люминесценция, дефекты

DOI: 10.31857/S0044457X25040012, EDN: ATAPRG

ВВЕДЕНИЕ

Кубический оксинитрид алюминия $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ (AlON) со структурой шпинели вызывает большой интерес в плане получения многофункциональных материалов с высокой термической, химической и механической стабильностью [1, 2]. При создании оптических материалов и модификации их люминесцентных свойств AlON активируют ионами лантаноидов, наиболее часто проводят легирование ионами Eu^{2+} [3], Ce^{3+} [4], Tb^{3+} [5], Er^{3+} [6], Yb^{2+} [7] и двойное легирование указанными ионами: $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ [8, 9], $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ [9, 10] и $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [9].

В настоящее время наметилась тенденция к поиску функциональных материалов на основе d-элементов, не содержащих РЗЭ [11–14]. Тем не менее, несмотря на большое количество работ в этой области, описание свойств AlON, активированного ионами переходных металлов,

ограничено, в частности, работами [15, 16], где рассмотрены составы, содержащие Cr^{3+} и Mn^{2+} соответственно.

Недавно нами начаты комплексные экспериментально-теоретические исследования физико-химических свойств $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, легированных d-металлами Ti [17], Co [18] и Fe [19], в частности, изучена кинетика образования оксинитрида алюминия и кристаллохимические, электронные и оптические свойства. Работа продолжает исследования свойств оксинитридов алюминия, легированных ионами 3d-металлов, а именно с использованием ванадия в качестве легирующего элемента. Материалы с ванадием на сегодняшний день активно исследуются на предмет оптических и люминесцентных свойств [20, 21], в области люминесцентной термометрии [22], катализа [23], а также в качестве материалов для электроники и фотоники [24], химических

источников тока, термоэлектрических приборов и газовых сенсоров [25, 26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза образцов AlON , легированных ванадием, использовали изопропоксид алюминия $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (содержание основного вещества $\geq 98\%$, Sigma Aldrich), оксид ванадия(V) V_2O_5 (х. ч.), моногидрат лимонной кислоты (х. ч.) и нитрид алюминия (AlN), полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в ИСМАН РАН (Черноголовка), содержание основного вещества составляло $\geq 96\%$. В качестве растворителей применяли дистиллированную воду и изопропанол марки “х. ч.” без дополнительной очистки. Оксид алюминия получали золь-гель методом из изопропоксида алюминия согласно [17]. Детальная характеристика исходных веществ, включая результаты рентгенофазового анализа (РФА), микроизображения растровой электронной микроскопии (РЭМ), гранулометрический состав (по данным динамического светорассеяния) и величины удельной площади поверхности, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота по БЭТ, приведены в работе [27].

Синтез $\text{AlON}:\text{V}$. Образцы $\gamma\text{-AlON}:\text{V}$ получали высокотемпературным обжигом смесей порошков оксида алюминия, нитрида алюминия и оксида ванадия(V) в токе азота при температуре 1750°C в течение 2 ч. Смеси предварительно гомогенизировали перетиранием в ацетоне в агатовой ступке с последующей сушкой при 120°C на воздухе. Полученную смесь прессовали в таблетки диаметром 10 мм и обжигали. Этим способом были приготовлены образцы с содержанием ванадия 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.5 и 5.0 ат. % (относительно алюминия), а также контрольный образец нелегированного оксинитрида алюминия.

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав исходных порошков и полученных керамических образцов устанавливали методом РФА на дифрактометре Ultima IV (Rigaku Corporation, Япония, CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). Параметры кристаллической решетки основной фазы AlON в синтезированных образцах уточняли методом Ритвельда с помощью пакета программ Profex 5.2.8 [28]. При аппроксимации дифрактограмм критерий χ^2 не превышал 2.5.

РЭМ и элементный анализ. Изображения поверхности образцов получали на электронном микроскопе Zeiss Sigma VP (Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH, Германия). Элементный состав образцов определяли на энергодисперсионном спектроанализаторе Oxford Instruments X-Max 80 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания).

Спектры КР регистрировали с помощью конфокального микроскопа Renishaw inVia Reflex (Renishaw plc, Великобритания) с конфигурацией, описанной в [17]. В качестве источника возбуждения использовали Nd:YAG-лазер с длиной волны 532.1 нм при мощности ~ 3 мВт на образце. Время экспозиции при регистрации спектров составляло 30 с, количество накоплений спектров варьировало от 5 до 10.

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 (Shimadzu, Япония) с использованием интегрирующей сферы ISR-2200 в диапазоне длин волн 200–850 нм.

Спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) исследовали на установке КЛАВИ-Р (ИЭФ УрО РАН, Россия) [29], оборудованной импульсным ускорителем РАДАН-ЭКСПЕРТ (ИЭФ УрО РАН, Россия) с энергией 150 кэВ, длительностью импульса 2 нс, плотностью тока 150 А/см^2 . Спектры регистрировали линейным ПЗС-сенсором Sony ILX511 (Sony Corporation, Япония) с электронно-оптическим преобразователем в диапазоне 350–850 нм при комнатной температуре. Спектры усредняли по 50 импульсам со временем накопления одного спектра 20 мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав образцов $\text{AlON}:\text{V}$

Образцы $\text{AlON}:\text{V}$ были охарактеризованы данными порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограммы представлены на рис. 1 в линейном и логарифмическом масштабе. Индексирование дифрактограмм полученных образцов показывает, что основные рефлексы соответствуют фазе $\gamma\text{-AlON}$, т.е. наиболее близки к таковым для состава $\text{Al}_{2.78}\text{O}_{3.65}\text{N}_{0.35}$ (PDF2, карточка [80-2173]). Содержание основной фазы оксинитрида алюминия в образцах $\text{AlON}:\text{V}$, за исключением образца $\text{AlON}:\text{5V}$ (см. ниже), составляет ~ 95 об. %. Независимо от концентрации ванадия, в образцах присутствует примесь гексагонального нитрида алюминия AlN (PDF2, карточка [65-3409]). Также во всех образцах в

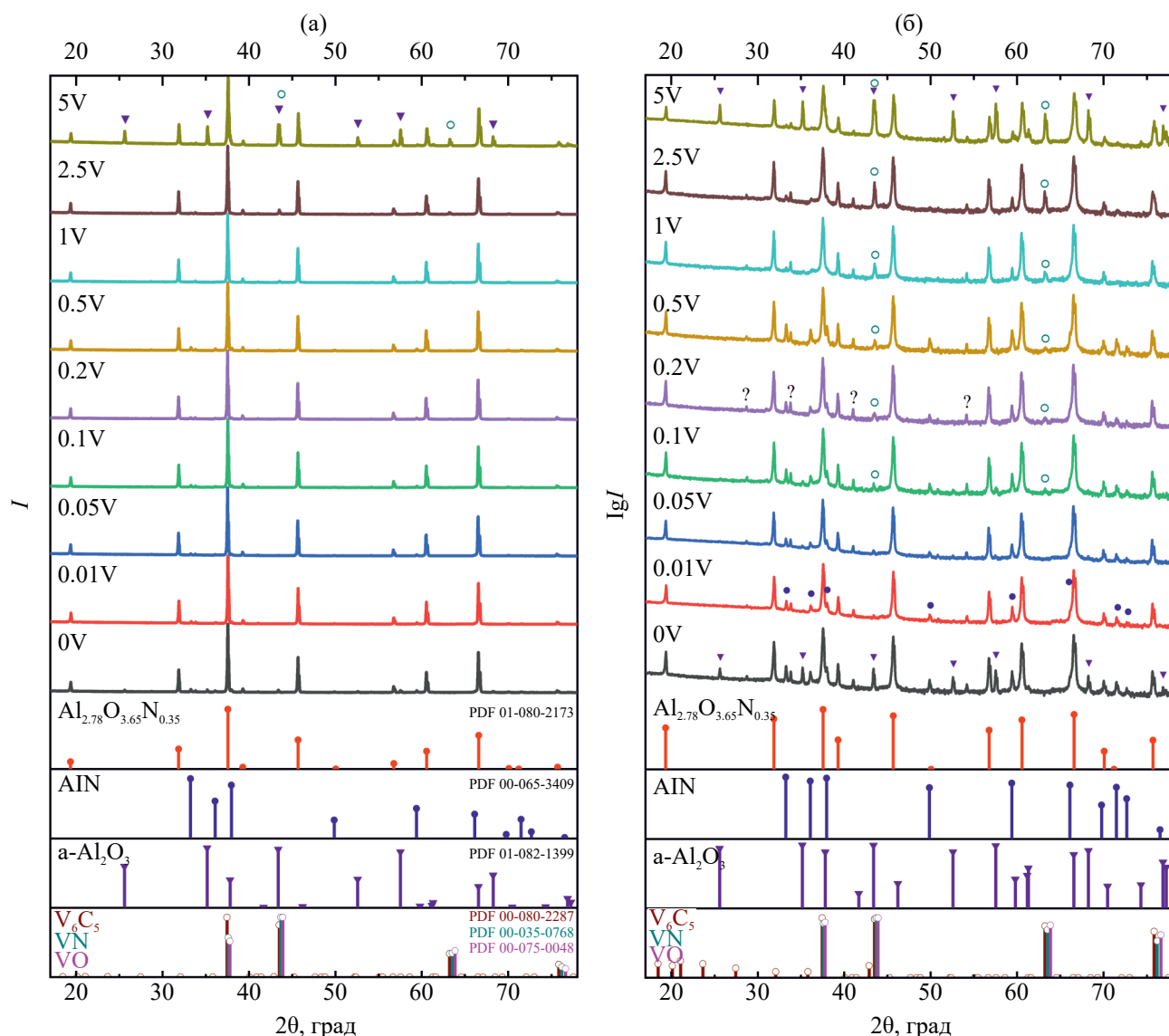


Рис. 1. Дифрактограммы образцов в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабе образцов AlON:V. Вопросительным знаком (?) отмечены пики неидентифицированных фаз. Референсные рефлексы, их обозначения и PDF-карточки для V_6C_5 , VN и VO отмечены соответствующими цветами.

незначительном количестве содержится неидентифицированная фаза, отмеченная на рис. 1б знаком “?”. Общее содержание примеси AlN и неидентифицированной фазы в образцах не превышает 3–5 об. %.

В составе образца AlON:0V обнаружена примесь оксида алюминия α -Al₂O₃ (PDF2, карточка [82-1399]), содержание которой существенно снижается при добавке оксида ванадия V₂O₅. Аналогичная картина наблюдалась нами ранее при легировании AlON титаном [17], кобальтом [18] и железом [19]. Однако, в отличие от указанных металлов, легирование ванадием в количестве 5 ат. % (образец AlON:5V) приводит к появлению примеси α -Al₂O₃ ~25 об. % (рис. 1).

При содержании ванадия ≥ 0.1 ат. % на дифрактограммах появляются рефлексы при 43.5° и 63.2°, которые могут принадлежать фазам нитрида ванадия VN (PDF2, карточка [35-0768]), оксида ванадия(II) VO (PDF2, карточка [75-0048]) или различным модификациям карбида ванадия: V₆C₅ (PDF2, карточка [80-2287]), V₈C₇ (PDF2, карточка [35-0786]), VC (PDF2, карточка [65-7885]) и др. Концентрация примесной фазы линейно зависит от концентрации легирующей примеси ванадия (рис. 2а). Для дополнительной идентификации примесной фазы, связанной с ванадием, и оценки ее распределения по образцу проведен элементный анализ (табл. 1) и картирование поверхности образца AlON:5V (рис. 3). На изображении

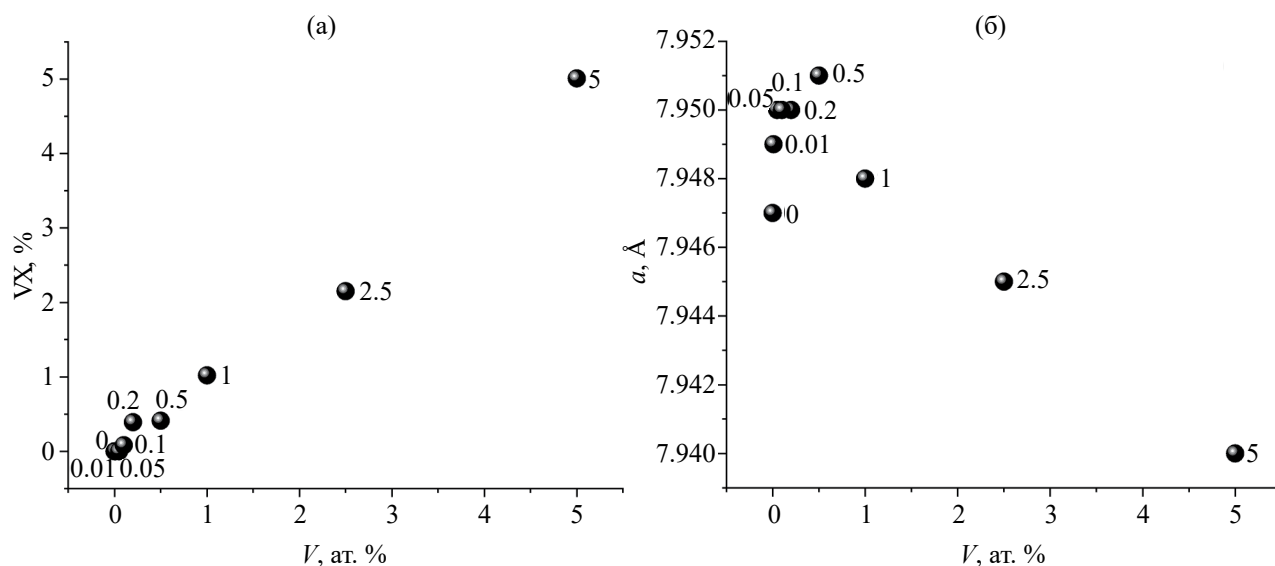


Рис. 2. Зависимость концентрации ванадийсодержащей фазы (а) и постоянной решетки AlON (б) от концентрации ванадия. VX – ванадийсодержащая фаза, где X = C, N или O.

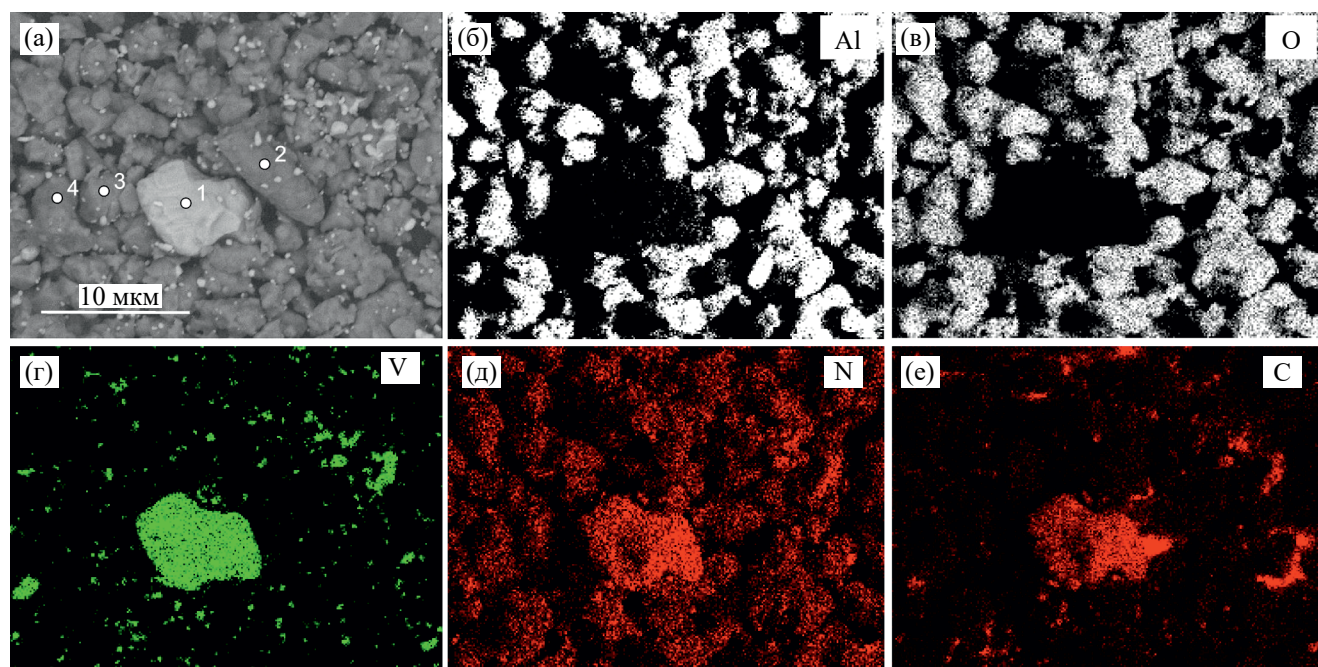


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности образца AlON:5V, измеренного с помощью BSE-детектора (а), и карты распределения элементов: Al (б), O (в), V (г), N (д) и C (е). Светлые частицы (а) содержат элементы с большим атомным номером (ванадий), чем серые. Белыми точками отмечены области элементного микроанализа, состав указан в табл. 1.

Таблица 1. Элементный состав (ат. %) образца AlON:5V в точках, указанных на рис. 3а

Точка на рис. 3а	Al	O	N	V	C
1	4.32	6.48	12.84	44.85	31.51
2	38.59	57.88	1.24	0.10	2.19
3	36.07	54.10	7.16	0.34	2.33
4	37.14	55.71	5.55	0.17	1.42

поверхности AlON:5V (рис. 3а), полученном в режиме Z-контраста с использованием детектора отраженных электронов (BSE), видны “светлые” частицы со средним размером 0.5–1.5 мкм и единичные частицы размером ~10 мкм, содержащие элементы с более высоким атомным номером Z.

Картирование показало, что в составе частиц (рис. 3б–3е) преобладают V, C и N, что подтверждается количественным элементным

анализом (табл. 1, точка 1). Однако, учитывая изоструктурность указанных выше примесей VN, VO и VC (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с близкими параметрами кубической элементарной ячейки (4.139, 4.12 и 4.172 Å соответственно), можно предположить возможность их взаимной растворимости с образованием твердых растворов. При температуре синтеза $>1100^\circ\text{C}$ наиболее вероятно образование нитридной фазы, как было показано для системы $\text{AlN}-\text{V}_2\text{O}_5$ [30]. Состав образца в точке 2 близок к Al_2O_3 с примесями V, C и N в малых количествах. Состав зерен в точках 3 и 4 подтверждает формирование основной фазы оксинитрида алюминия с примесью ванадия.

Анализ дифрактограмм показал, что при увеличении содержания ванадия в исходной смеси при синтезе образцов постоянная решетки AlON линейно уменьшается от 7.951 до 7.940 Å (рис. 26). Аналогичный эффект наблюдался ранее для состава AlON:Fe [19]. На основании модели структуры AlON [31] с полностью заполненными анионными позициями и вакансиями в катионной подрешетке (модель постоянных анионов, constant anion model [32]) можно предположить, что в случае легирования AlON железом внедрение ионов ванадия, как и в [19], приведет к уменьшению числа вакансий алюминия V_{Al} . Поскольку при синтезе AlON ванадий, вероятнее всего, восстанавливается до V^{2+} и V^{3+} (исходя из фазового состава, рис. 1), наиболее выгодными позициями для ванадия в шпинельной структуре будут катионные октаэдрические позиции 16d, на которые приходится большая часть дефектов V_{Al} . Появление катионов в этих позициях, возможно, приведет к уменьшению постоянной решетки.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

В спектрах КР образцов AlON с концентрацией ванадия 0.01, 0.1, 1 и 5 ат. % выделяются две наиболее интенсивные полосы с максимумами при 230 и 310 cm^{-1} , а также ряд несколько перекрывающихся полос при 255, 371, 418, 508 и 546 cm^{-1} (рис. 4). Дополнительно в спектрах присутствуют малоинтенсивный узкий пик при 658 cm^{-1} и две широкие полосы с максимумами при 1347 и 1600 cm^{-1} .

Следует отметить, что зарегистрированные спектры КР образцов серии AlON:V отличаются от спектров AlON, ограниченно представленных в литературе [33, 34], в которых имеются широкие интенсивные полосы в области 600–1000 cm^{-1} . Согласно [34], интенсивная полоса с максимумом при 310 cm^{-1} типична для AlON и

относится к колебательным модам кристаллической решетки. Слабые полосы в диапазоне 700–840 cm^{-1} , наблюдаемые только в спектре образца AlON:1V, относятся к симметричным растяжениям тетраэдров AlO_4 . Малоинтенсивный пик с максимумом при 658 cm^{-1} в спектре образца AlON:0.1V относится к колебаниям решетки гексагонального AlN [35], присутствующего в виде примесной фазы во всех образцах. Широкие полосы с максимумами при 1347 и 1600 cm^{-1} следует отнести к D- и G-полосам в аморфном углероде [36]. Идентификация остальных наблюдаемых полос на сегодняшний день затруднена, тем не менее профили спектров AlON:V показывают, что они изоструктурны ранее исследованным AlON:Ti [17], AlON:Co [18] и AlON:Fe [19] с содержанием легирующих ионов до 5 ат. %.

Оптические свойства

Спектры диффузного отражения AlON:V (рис. 5а) показывают, что при увеличении концентрации ванадия в AlON коэффициент отражения образцов уменьшается с 46 до 11% на длине волны 400 нм по гиперболическому закону (рис. 6). Отметим, что подобная зависимость образцов AlON:Fe имеет экспоненциальный характер [19].

Спектры поглощения AlON:V получены расчетным путем с помощью выражения Кубелки–Мунка [37]. На рис. 5б изображен результат вычисления функции $F(R) = (1-R)^2/(2R)$, пропорциональной показателю поглощения, где

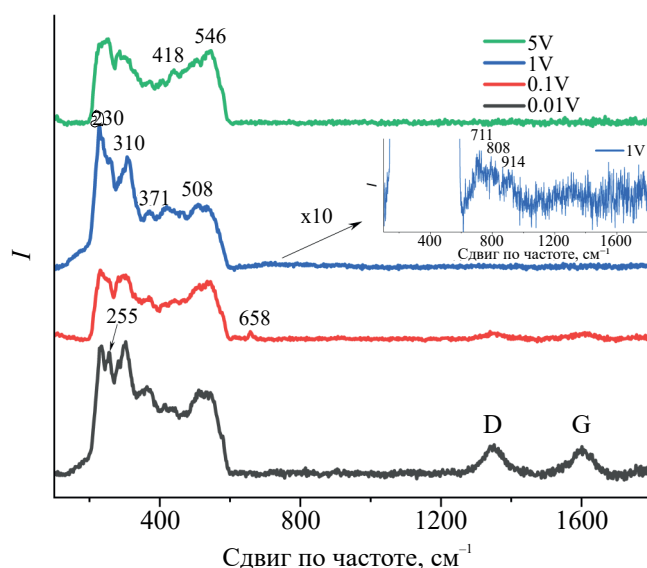


Рис. 4. Спектры КР AlON с 0.01, 0.1, 1 и 5 ат. % V; D и G — полосы аморфного углерода.

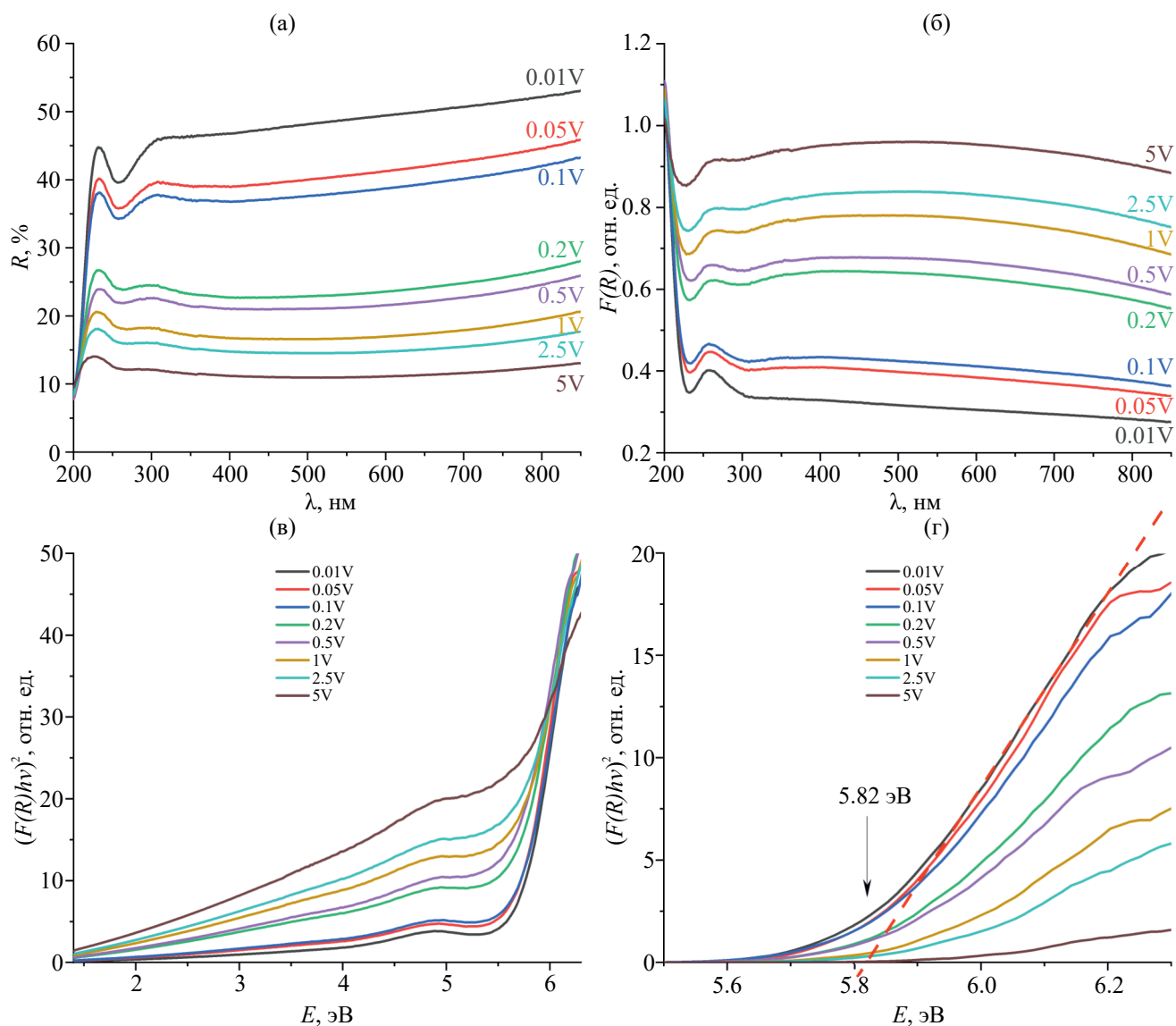


Рис. 5. Спектры диффузного отражения (а), поглощения (б), спектры поглощения в координатах Тауца образцов AlON:V без предварительной коррекции (в) и с предварительной коррекцией (г).

R – коэффициент отражения. При увеличении концентрации ванадия наблюдается рост величины поглощения в диапазоне 230–850 нм. В спектрах всех образцов присутствует полоса поглощения с максимумом при 255 нм, типичная для AlON [17–19] и связанная с электронными переходами в дефектах типа V_{Al} [38].

Наличие в спектрах поглощения (рис. 5б) ярко выраженного края фундаментального поглощения позволяет оценить оптическую ширину запрещенной зоны E_g методом Тауца [39]. Для этого спектры поглощения были перестроены в координатах Тауца (рис. 5в) в соответствии с выражением $(ah\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$, где E_g – ширина запрещенной зоны, h – постоянная Планка,

ν – частота, a – показатель поглощения, пропорциональный величине $F(R)$, A – коэффициент пропорциональности, n – показатель степени, равный $\frac{1}{2}$ для прямых разрешенных электронных переходов, характерных для AlON [40]. В спектрах, построенных в координатах Тауца (рис. 5в), имеется участок в области 5.5–6.5 эВ, который может быть аппроксимирован прямой линией до пересечения с осью абсцисс для определения E_g . Однако описанная выше процедура для AlON может приводить к значительной погрешности при оценке E_g вследствие наличия полосы поглощения с максимумом 4.9 эВ (255 нм) и значительной фоновой составляющей, проявляющейся в виде наклонной

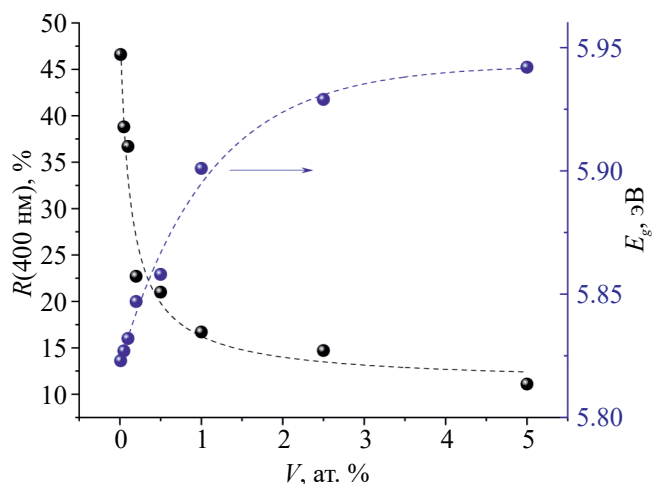


Рис. 6. Зависимости коэффициента отражения на длине волны 400 нм $R(400 \text{ нм})$ и ширины оптической щели E_g образцов AlON:V от концентрации ванадия. Кружками изображены экспериментальные значения, пунктирными линиями — аппроксимирующие кривые в виде гиперболической и экспоненциальной функций для R и E_g соответственно.

части спектра в диапазоне 1.4–5.8 эВ. Для корректной оценки E_g методом Тауца использовали методику, описанную в работах [17–19], в которой для устранения влияния указанных выше факторов проводили вычитание фоновой линии из спектров поглощения. Спектры поглощения AlON:V , построенные в координатах Тауца после коррекции, и пример оценки E_g для образца AlON:0.01Fe приведены на рис. 5г.

На рис. 6 в графическом виде представлены значения E_g для всех образцов серии AlON:V . Видно, что E_g последовательно увеличивается по экспоненциальному закону ($a - b \cdot e^{-x}$), где x , a , b — концентрация ванадия и константы соответственно, с 5.82 до 5.94 эВ при изменении концентрации ванадия от 0.01 до 5 ат. %.

Люминесцентные свойства

Спектры ИКЛ образцов AlON:V (рис. 7а) представляют собой широкие полосы люминесценции с максимумами при 495, 595 и 760 нм.

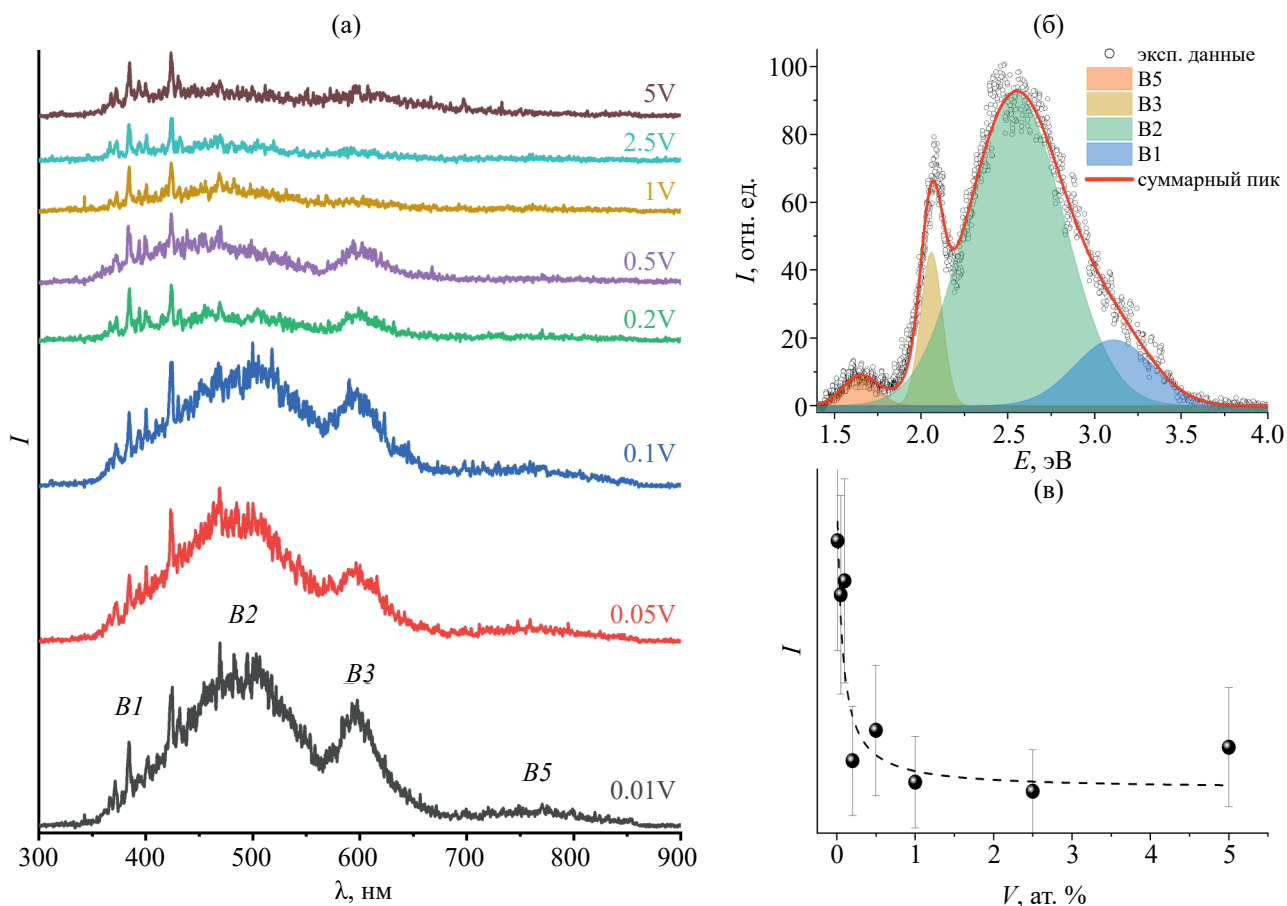


Рис. 7. Спектры ИКЛ образцов AlON:V (а), разложение спектра ИКЛ на составляющие полосы люминесценции на примере образца AlON:0.01V (б), зависимость интенсивности ИКЛ от содержания ванадия в образцах AlON:V (в). Пунктирной линией показан результат аппроксимации экспериментальных данных гиперболической функцией.

Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается для образца $\text{AlON}:0.01\text{V}$ с минимальным содержанием ванадия.

Анализ спектров ИКЛ выполнен путем аппроксимации экспериментальных данных модельными кривыми одновременно по всем экспериментальным спектрам с единым критерием минимума функции, состоящей из четырех гауссовых компонент с одинаковым положением максимумов и полушириной для всех спектров. Амплитуда каждой компоненты подобрана индивидуально для всех спектров ИКЛ. Результат аппроксимации приведен на рис. 7б на примере образца $\text{AlON}:0.01\text{V}$. Обозначения полос аналогичны приведенным в работах [17–19]: B_1 , B_2 , B_3 , B_4 и B_5 . В спектрах образцов $\text{AlON}:\text{V}$ обнаружено четыре полосы люминесценции (B_1 , B_2 , B_3 и B_5) с максимумами 3.11 (398), 2.54 (488), 2.06 (602) и 1.65 эВ (752 нм) и полуширинами 0.53, 0.66, 0.15 и 0.24 эВ соответственно. Ширина и положение полос люминесценции аналогичны таковым в спектрах ранее исследованных составов AlON с Ti , Co и Fe [17–19]. Согласно полученным ранее данным, полоса B_1 относится к излучательным переходам в AlN [18, 41]. Полоса B_4 в спектрах $\text{AlON}:\text{V}$ не зарегистрирована. Интенсивная полоса B_2 принадлежит к излучению дефектов типа $[\text{V}'''_{\text{Al}}-\text{3O}^{\bullet}_{\text{N}}]$ в AlON [17–19]. Полоса B_5 ранее отнесена к излучению примесных ионов в AlON , таких как Fe или Ti [17–19]. Полоса B_3 может отвечать люминесценции ионов Mn , содержащихся в виде неконтролируемых примесей, что, однако, требует экспериментальной проверки.

Увеличение содержания ванадия >0.1 ат. % приводит к снижению интенсивности свечения всех полос люминесценции (рис. 7в). Зависимость интенсивности свечения в диапазоне длин волн 350–900 нм от концентрации ванадия имеет гиперболический характер, это видно из результатов аппроксимации экспериментальных данных гиперболической функцией (рис. 7в), что коррелирует с зависимостью на рис. 6 для коэффициента отражения. На основании этого можно сделать вывод, что резкое снижение интенсивности свечения AlON при концентрации $\text{V} > 0.1$ ат. % связано с появлением примесных фаз VC , VN , VO или их твердых растворов, рассмотренных ранее, образование которых приводит к росту оптического поглощения в образцах AlON .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы AlON , легированные ванадием с концентрацией 0.01–5 ат. %, синтезированы методом кратковременного высокотемпературного обжига смесей порошков Al_2O_3 , нитрида алюминия и оксида ванадия(V). Рентгенофазовый анализ и спектроскопия КР показали наличие основной фазы $\gamma\text{-AlON}$ с примесями AlN и фаз VC , VN , VO или их твердых растворов, появляющимися при концентрациях ванадия ≥ 0.1 ат. %. Наличие ионов ванадия в AlON не приводит к появлению новых полос поглощения в оптическом диапазоне спектра, однако вызывает увеличение поглощения при росте концентрации ванадия вследствие появления карбидных, нитридных или оксидных фаз ванадия(II, III). Ширина запрещенной зоны E_g AlON также зависит от концентрации ванадия и находится в диапазоне 5.82–5.94 эВ. В спектрах ИКЛ $\text{AlON}:\text{V}$ обнаружены четыре полосы свечения, которые можно отнести к люминесценции собственных дефектов типа $[\text{V}'''_{\text{Al}}-\text{3O}^{\bullet}_{\text{N}}]$ в AlON , дефектов в примеси AlN и люминесценции неконтролируемых примесей, предположительно Fe и Mn . Легирование AlON ионами ванадия приводит к тушению собственной люминесценции и увеличению оптического поглощения при концентрации >0.1 ат. %, однако при меньших концентрациях подавляет образование фазы Al_2O_3 и не влияет на оптические свойства AlON .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00958) и Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FEUZ-2023-0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mittal D., Hostaša J., Silvestroni L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 14. P. 6303. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.080>
2. Zgalat-Lozynskyy O., Tischenko N., Shirokov O. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2022. V. 31. № 3. P. 2575. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06381-0>
3. Jian X., Wang H., Lee M.-H.H. et al. // Materials (Basel). 2017. V. 10. № 7. P. 723. <https://doi.org/10.3390/ma10070723>
4. Chen C.F., Yang P., King G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 2. P. 424. <https://doi.org/10.1111/jace.13986>

5. Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Yagodin V.V. *et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 12. P. 1223. <https://doi.org/10.1134/S002016851912001X>
6. Zhang L., Luo H., Zhou L. *et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 8. P. 3299. <https://doi.org/10.1111/jace.15494>
7. Ayman M.T., Chung W.J., Lee H. *et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 4. P. 1348. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.015>
8. Chen L., Du F., Liang Y. *et al.* // Displays. 2022. V. 71. P. 102147. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2021.102147>
9. Akhmadullina N.S., Ishchenko A. V., Lysenkov A.S. *et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 887. P. 161410. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161410>
10. Zhang J., Ma C., Wen Z. *et al.* // Opt. Mater. (Amst). 2016. V. 58. P. 290. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.048>
11. Shao Z., Ren S. // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. № 10. P. 4341. <https://doi.org/10.1039/D0NA00519C>
12. Latief U., Islam S.U., Khan M.S. // J. Alloys Compd. 2023. V. 941. P. 168985. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168985>
13. Fuertes V., Fernández J.F., Enríquez E. // Optica. 2019. V. 6. № 5. P. 668. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.6.000668>
14. Yao A., Zhou X., Wu W. *et al.* // Chem. Phys. 2021. V. 546. P. 111170. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111170>
15. Liu L., Zhang J., Wang X. *et al.* // Mater. Lett. 2020. V. 258. P. 126811. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126811>
16. Dong Q., Yang F., Cui J. *et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 9. P. 11868. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.069>
17. Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Leonidov I.I. *et al.* // J. Alloys Compd. 2023. V. 934. P. 167792. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167792>
18. Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Leonidov I.I. *et al.* // Phys. B Condens. Matter 2024. V. 695. P. 416593. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416593>
19. Ищенко А.В., Ахмадуллина Н.С., Пастухов Д.А. *и др.* // Неорганические материалы 2024. V. 60. № 3. P. 322. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24030083>
20. Diana P., Sebastian S., Saravanakumar S. *et al.* // Phys. Scr. 2023. V. 98. № 3. P. 035825. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acb7b1>
21. Dorn M., Kalmbach J., Boden P. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 17. P. 7947. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02122>
22. Đačanić Far L., Dramićanin M. // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 21. P. 2904. <https://doi.org/10.3390/nano13212904>
23. Pan J., Hansen H.A., Vegge T. // J. Mater. Chem. A 2020. V. 8. № 45. P. 24098. <https://doi.org/10.1039/D0TA08313E>
24. Шестаков В.А., Селезнев В.А., Мутилин С.В. *и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 651. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600019>
25. Подвальная Н.В., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 300. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601389>
26. Сидоров И., Жилинский В.В., Новиков В.П. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 6. С. 638. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23060131>
27. Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S., Kononov A.A. *et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 9. P. 13348. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.215>
28. Doebelin N., Kleeberg R. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 5. P. 1573. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
29. Solomonov V.I., Michailov S.G., Lipchak A.I. *et al.* // Laser Phys. 2006. V. 16. № 1. P. 126. <https://doi.org/10.1134/S1054660X06010117>
30. Ларионов В.А., Гуляева Р.И., Нифонтова Е.А. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 1. С. 61. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23010141>
31. Batyrev I.G., Taylor D.E., Gazonas G.A. *et al.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 2. P. 023505. <https://doi.org/10.1063/1.4859435>
32. Каргин Ю.Ф., Ахмадуллина Н.С., Лысенков А.С. *и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1192. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20090056>
33. Guo J.J., Wang K., Fujita T. *et al.* // Acta Mater. 2011. V. 59. № 4. P. 1671. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.034>
34. Zheng K., Wang H., Xu P. *et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 7. P. 4319. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.047>
35. Kudyakova V.S., Leonidov I.I., Chaikin D.V. *et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 12. P. 16876. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.263>
36. Алтахов А.С., Горбунов Р.И., Кашарина Л.А. *и др.* // Письма в журнал технической физики 2016. Т. 42. № 21. С. 32. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2016.21.43838.16357>
37. Kubelka P., Munk F. // Z. Tech. Phys 1931. V. 12. P. 593.
38. Du X., Yao S., Jin X. *et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. № 34. P. 345104. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/34/345104>
39. Tauc J. // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. № 1. P. 37. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)
40. Zhang X., Gao S., Li Z. *et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 6. P. 7778. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.082>
41. Spiridonov D.M., Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S. *et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 2. P. 211. <https://doi.org/10.3103/S106287381502029X>

PHASE FORMATION AND OPTICAL PROPERTIES OF VANADIUM-DOPED ALUMINUM OXYNITRIDE

A. V. Ishchenko^{a, *}, N. S. Akhmadullina^b, I. I. Leonidov^c, V. P. Sirotinkin^b,
I. A. Weinstein^{a, d}, Yu. F. Kargin^b

^a*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Mira str., 19, Yekaterinburg, 620002 Russia*

^b*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences,
Leninsky Prospekt, 49, Moscow, 119334 Russia*

^c*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Pervomaiskaya str., 91, Yekaterinburg, 620077 Russia*

^d*Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Amundsen str., 101, Yekaterinburg, 620016 Russia*

^{*}*e-mail: a-v-i@mail.ru*

The phase formation, morphology, and optical properties of aluminum oxynitride ($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$) doped with vanadium ions were studied in the concentration range of 0.01–5.0 at. % (relative to aluminum). All samples were obtained by calcining mixtures of Al_2O_3 , AlN , and V_2O_5 at a temperature of 1750°C in a nitrogen flow. The resulting materials were predominantly single-phase γ - AlON with minor impurities of aluminum nitride, as well as VC, VN, VO, or their solid solutions, for vanadium concentrations of ≥ 0.1 at. %. In $\text{AlON}:\text{V}$, the band gap (E_g) ranges from 5.82 to 5.94 eV, depending on the vanadium concentration. The luminescence of $\text{AlON}:\text{V}$ is attributed to intrinsic defects and impurity luminescence centers. The presence of vanadium in AlON results in an increase in the optical absorption and a decrease in the intensity of intrinsic luminescence, which is caused by the formation of vanadium-containing impurity phases.

Keywords: aluminum oxynitride, vanadium, phase composition, optical properties, luminescence, defects