

09,04

## Спектральные характеристики и перенос энергии от $\text{Ce}^{3+}$ к $\text{Tb}^{3+}$ в соединениях $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$

© С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько

Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2015 г.)

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, морфологии и спектральных характеристик соединений  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ . Показано, что в спектре возбуждения люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в соединениях  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$  доминирует широкая полоса, совпадающая с полосой возбуждения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что однозначно свидетельствует о переносе энергии от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$ . Спектральное положение этой полосы зависит от структурного состояния образца: ее максимумы в структурах кальцита и ватерита находятся при  $\sim 339$  и  $\sim 367$  nm соответственно. Изменение соотношения между фазами кальцита и ватерита в образце позволяет направленно изменять спектр возбуждения свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , что важно для оптимизации спектральных характеристик  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$  при его использовании в светодиодных источниках света. Проведена оценка максимального расстояния между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , при котором осуществляется перенос энергии электронного возбуждения. Показано, что высокая интенсивность свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в исследуемых соединениях обусловлена высокой эффективностью переноса энергии электронного возбуждения от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к ионам  $\text{Tb}^{3+}$  в результате диполь-дипольного взаимодействия.

### 1. Введение

На протяжении многих лет ведется поиск способов направленного изменения спектральных характеристик оптически активных материалов. Это становится особенно актуальным в связи с широким использованием светодиодов в качестве источников „белого“ света. В работах [1–6] показано, что спектральными характеристиками ряда люминофоров (молибдатов европия и гадолиния, боратов лютеция, алюмобората европия) можно управлять, изменяя их структурное состояние. При этом существенную трансформацию претерпевают спектры люминесценции этих соединений. Изменение структуры материалов приводит и к значительному перераспределению интенсивностей полос в спектре возбуждения люминесценции (СВЛ) ряда материалов. Например, если в СВЛ основных полос свечения ватеритной модификации соединения  $\text{LuVO}_3:\text{Eu}$  интенсивности полосы с переносом заряда (ППЗ) ( $\lambda_{\text{max}} \sim 250$  nm) и резонансной полосы возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$ -центров ( $\lambda_{\text{max}} \sim 394$  nm, электронный переход  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ) сравнимы, то для кальцитной модификации  $\text{LuVO}_3:\text{Eu}$  интенсивность ППЗ более чем на порядок превышает интенсивность полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 394$  nm [7]. При этом спектральные положения полос в спектрах возбуждения люминесценции образцов изменяются незначительно. В то же время для практического применения люминофоров в качестве материалов для светодиодных источников „белого“ света в ряде случаев возникает необходимость изменения спектральных характеристик возбуждения свечения люминофоров, например, сдвиг спектров возбуждения в область длин волн 355–390 nm — спектральную об-

ласть излучения широко используемых светодиодов на основе GaN.

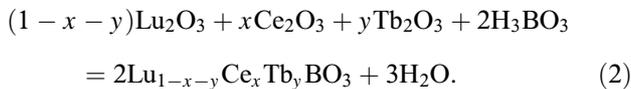
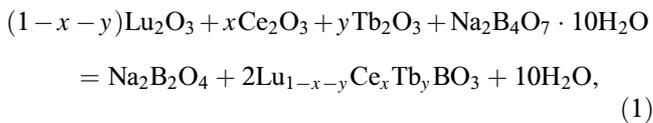
Значительные изменения спектров возбуждения люминесценции могут быть достигнуты при реализации процесса переноса энергии электронного возбуждения от одного центра к другому. При этом интенсивность люминесценции различных редкоземельных ионов может усиливаться [8,9]. Этот процесс исследовался для целого ряда соединений. Например, в образцах  $\text{LaPO}_4:(\text{Ce}, \text{Tb})$  интенсивность свечения  $\text{Tb}^{3+}$  увеличивается в результате переноса энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$  [9]. Эффективный перенос энергии между ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается в молибдатах [10] и вольфраматах [11] редкоземельных ионов, в образцах  $\text{Tb}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{SrTiO}_3:(\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+})$  [12,13]. Перенос энергии от  $\text{Gd}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$  фиксируется в системе  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  [14].

В настоящей работе исследуется перенос энергии электронного возбуждения между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в решетке ортобората  $\text{LuVO}_3$ . Показано, что, изменяя структурное состояние соединения  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ , можно направленным образом влиять на положение максимума возбуждения свечения иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Проведены количественные оценки характеристик процесса передачи электронного возбуждения от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$ .

### 2. Методика эксперимента

Исследуемые в настоящей работе поликристаллические образцы бората лютеция состава  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$  ( $0 < x < 0.05$ ,  $0 < y < 0.2$ ) были синтезированы по реакциям взаимодействия оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората

натрия (при  $T = 970^\circ C$ ) или борного ангидрида (при  $T = 800^\circ C$ )



В качестве исходных борсодержащих реагентов использовались бура или борная кислота, которые брались с избытком от стехиометрических количеств, равным 10 и 100% для реакций (1) и (2) соответственно. Предварительно исходные компоненты тщательно перетирались в агатовой ступке с добавлением воды. После высушивания водных суспензий полученный порошок отжигался при температуре  $500^\circ C$  в течение часа для удаления воды. Далее порошки вновь перетирались и подвергались высокотемпературному отжигу в течение 4 ч. Для выделения поликристаллов ортобората лютетия полученные продукты обрабатывались соляной кислотой с концентрацией 6 wt.% в течение часа, затем фильтровались и высушивались при  $120^\circ C$ .

Фазовый состав синтезированных образцов определялся по дифрактограммам, полученным с использованием рентгеновского дифрактометра D500 (Siemens) с выходным графитовым монохроматором (излучение  $CuK\alpha$ ).

Инфракрасные спектры поглощения измерялись на Фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне  $400-5000\text{ cm}^{-1}$  с разрешением  $2\text{ cm}^{-1}$ . Процедура приготовления образцов состояла в следующем: поликристаллические порошки боратов предварительно растирались в агатовой ступке и наносились тонким слоем на шлифованную поверхность кристаллической подложки KBr.

Морфология образцов изучалась с использованием рентгеновского микроанализатора Supra 50VP с приставкой для EDS INCA (Oxford).

Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции изучались на установке, состоящей из источника света — лампы ДКСШ-150, двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон  $200-1000\text{ nm}$ , дисперсия  $1.3\text{ nm/mm}$ ). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности  $200-800\text{ nm}$ ) и усилительной системой.

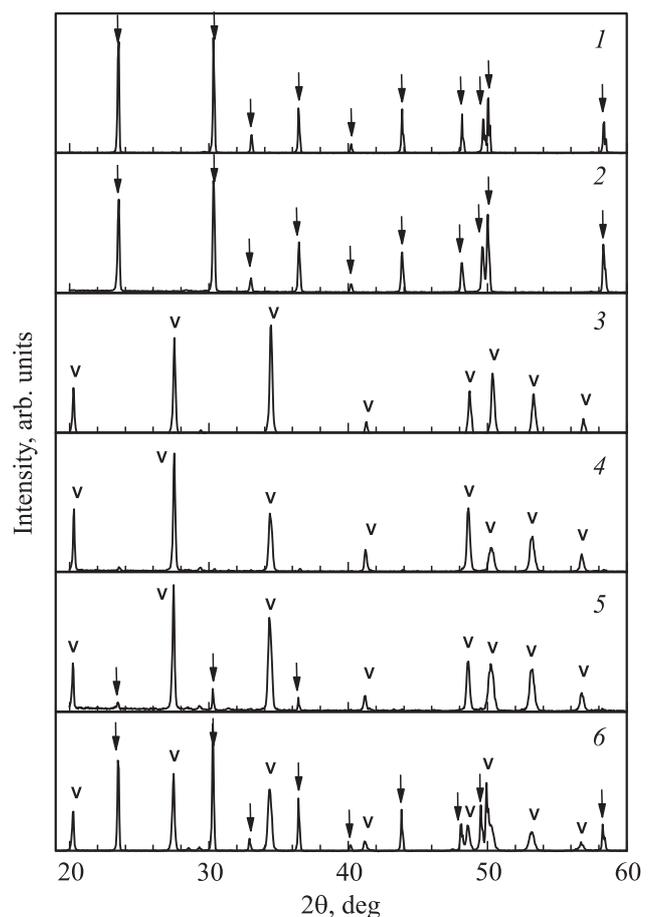
Спектральные и структурные характеристики, а также морфология образцов исследовались при комнатной температуре.

### 3. Рентгеноструктурные исследования

Как известно, ортоборат лютетия  $LuVO_3$  имеет две устойчивые структурные модификации: ватерит и кальцит [15–17]. Структуру кальцита имеют образцы бората

лютеция, полученные при  $\sim 970^\circ C$ , а при  $T \sim 800^\circ C$  борат лютетия кристаллизуется в структуре ватерита. Как показано в работах [7,18], структурное состояние твердых растворов, состоящих из двух ортоборатов —  $LuVO_3$ , имеющего две устойчивые структурные модификации (кальцит и ватерит), и  $REVO_3$  ( $RE = Eu, Gd, Tb, Dy$  и  $Y$ ), имеющих одну структурную модификацию (ватерит), определяется мольным соотношением этих ортоборатов в твердом растворе. При концентрациях  $RE$ , меньших 10–15 at.%, полученные при  $970^\circ C$  образцы  $Lu_{1-x}RE_xVO_3$  имеют структуру кальцита. При концентрациях редкоземельных ионов, замещающих лютетий, больших 15–20 at.%, соединения  $Lu_{1-x}RE_xVO_3$ , полученные при  $970^\circ C$  (температуре существования кальцитной фазы бората  $LuVO_3$ ), имеют структуру ватерита [7,18].

В настоящей работе проводятся исследования синтезированных при разных температурах образцов состава  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ . Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы бората лютетия, полученные при  $970^\circ C$ , содержащие 0.5 at.% Ce, 5 at.% Tb и одновре-



**Рис. 1.** Дифрактограммы соединений  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ . 1, 3 —  $x = 0.005, y = 0$ ; 2, 4 —  $x = 0.005, y = 0.05$ ; 5 —  $x = 0, y = 0.15$ ; 6 —  $x = 0.005, y = 0.15$ . 1, 2, 5, 6 — образцы синтезированы при  $970^\circ C$ ; 3, 4 — при  $800^\circ C$ . Стрелками отмечен кальцит  $LuVO_3$ , V — ватерит  $LuVO_3$ .

менно 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, имеют структуру кальцита. Образцы с таким же содержанием церия и тербия, полученные при 800°C, имеют структуру ватерита. В качестве примера на рис. 1 (кривые 1–4) приведены дифрактограммы некоторых из этих образцов.

Синтезированные при 970°C образцы  $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$  содержат ~92 vol.% ватерита и ~8 vol.% кальцита (рис. 1, кривая 5). Интересно отметить сильное влияние на структурное состояние этого образца Ce. Введение в соединение  $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$  даже незначительного количества церия (0.5 at.%) приводит к существенному увеличению доли кальцитной модификации, которая, согласно данным рентгеноструктурного анализа, составляет в образцах  $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$  ~30 vol.% (рис. 1, кривая б). В то же время легирование церием в количестве 0.5 at.% образцов бората лютеция, содержащих 20 at.% Tb, не изменяет его структурного состояния. Полученные при 970°C образцы  $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$  являются однофазными и имеют структуру ватерита.

#### 4. ИК-спектры

Как известно, структура кальцита в боратах редкоземельных элементов характеризуется тригональным, а структура ватерита — тетраэдрическим окружением бора атомами кислорода. Это проявляется в ИК-спект-

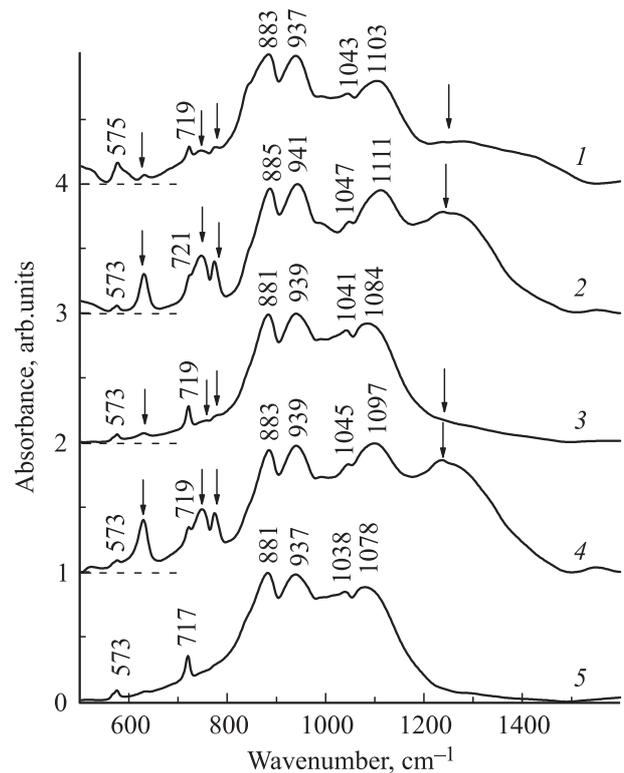


Рис. 3. ИК-спектры поглощения  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ . 1 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.05$ , синтез при 850°C; 2 — тот же образец после отжига при 970°C; 3 —  $x = 0$ ,  $y = 0.15$ ; 4 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.15$ ; 5 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.20$ . Спектры 3–5 соответствуют образцам, синтезированным при 970°C. Стрелками отмечены полосы, отвечающие фазе кальцита.

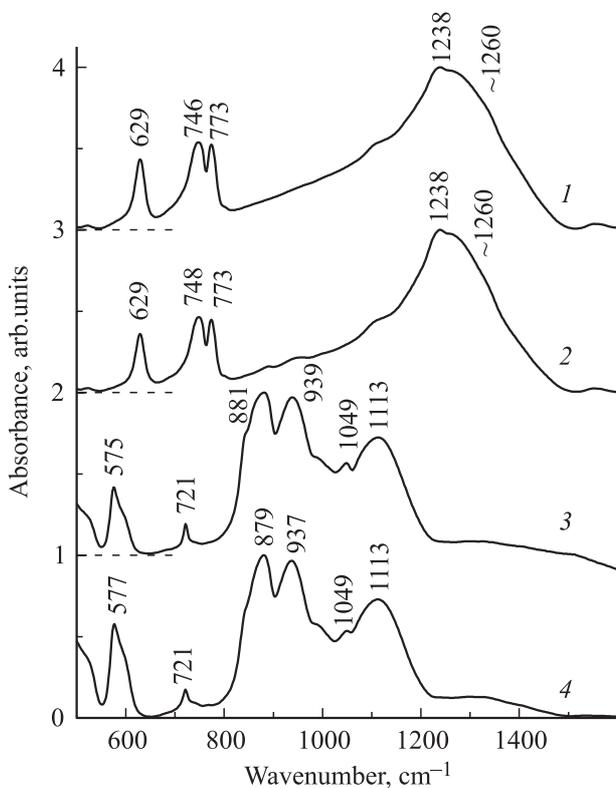
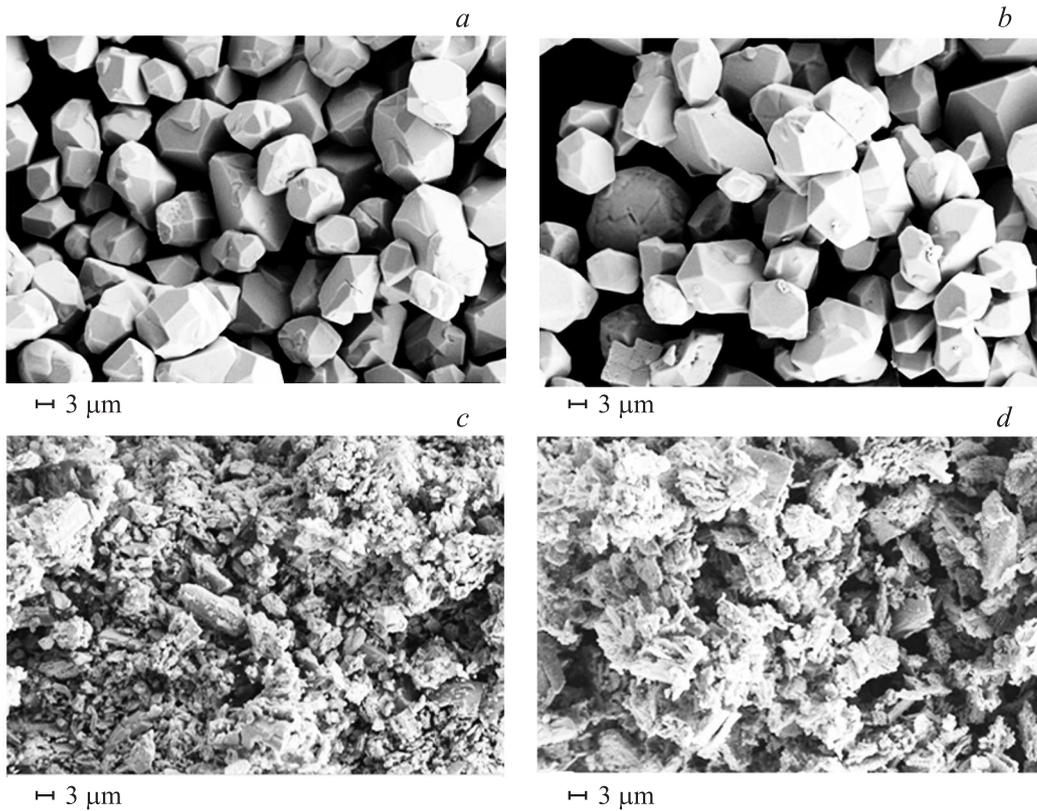


Рис. 2. ИК-спектры поглощения  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ . 1, 3 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0$ ; 2, 4 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.05$ . 1, 2 — образцы синтезированы при 970°C, 3, 4 — при 800°C.

рах колебаний В–О-связей и позволяет использовать метод ИК-спектроскопии для получения информации о структуре исследуемых образцов. Ранее [18] были исследованы ИК спектры поглощения в области частот колебаний В–О связей соединений  $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  и  $\text{Y}$ ;  $x = 0.001–0.3$ ), полученных при  $T = 970^\circ\text{C}$ . Был обнаружен переход от кристаллической фазы кальцита к фазе ватерита с ростом концентрации RE. Спектры кальцита характеризуются интенсивной полосой поглощения вблизи  $1300\text{ cm}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями связи В–О. Для фазы ватерита эти колебания смещены в область более низких частот ( $800–1200\text{ cm}^{-1}$ ).

Измерялись спектры поглощения образцов  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$  тех же составов, полученных при тех же условиях, которые были указаны в разделе 3. На рис. 2 (спектры 1, 2) приведены спектры поглощения образцов  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ , полученных при  $T = 970^\circ\text{C}$ . Эти спектры идентичны и совпадают со спектром образца  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  [18] кальцитной модификации. Спектры содержат интенсивную полосу поглощения валентных колебаний связей В–О ~  $1300\text{ cm}^{-1}$  и полосы деформационных колебаний  $629$  и ~  $750\text{ cm}^{-1}$ . Спектры поглощения



**Рис. 4.** Морфология соединений  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ .  $a, c$  —  $x = 0.005$ ,  $y = 0$ ;  $b, d$  —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.05$ .  $a, b$  — образцы синтезированы при  $970^\circ C$ ,  $c, d$  — при  $800^\circ C$ .

образцов тех же составов, но синтезированных при  $T = 800^\circ C$ , содержат интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей В–О в области энергий  $800–1200\text{ cm}^{-1}$ , что является характерным для структуры ватерита (рис. 2, спектры 3, 4). Эти спектры подобны спектрам поглощения ватеритной модификации образцов  $LuVO_3$  [19–21] и  $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$  [21].

Образец  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ , полученный при  $T = 850^\circ C$ , согласно данным рентгенофазового анализа, является двухфазным и содержит 10–15 vol.% фазы кальцита. Двухфазность этого образца проявляется и в ИК-спектрах: кроме линий поглощения фазы ватерита наблюдаются линии поглощения фазы кальцита (рис. 3, спектр 1). Относительная интенсивность линий кальцита заметно возрастает при дальнейшем отжиге этого образца при  $T = 970^\circ C$  (рис. 3, спектр 2), что свидетельствует об увеличении доли фазы кальцита.

ИК-спектры образцов  $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$  и  $Lu_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$ , полученных при  $T = 970^\circ C$ , показывают, что добавление 0.5 at.% церия приводит к значительному увеличению фазы кальцита (до 30–35 vol.%) по сравнению с ее исходным содержанием ( $\sim 8\text{ vol.}\%$ ) в образце  $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$  (рис. 3, спектры 3, 4). Это согласуется с данными рентгенофазового анализа этих образцов (рис. 1, кривая б).

Добавление небольшого количества церия в однофазный образец с большим содержанием Tb состава

$Lu_{0.80}Tb_{0.20}VO_3$ , имеющего структуру ватерита, не приводит к появлению фазы кальцита (рис. 3, спектр 5). Это также подтверждается данными рентгенофазового анализа этих образцов.

Таким образом, проведенные исследования ИК-спектров поглощения показали, что увеличение количества фазы кальцита в двухфазных образцах составов  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$  (полученного при  $850^\circ C$ ) и  $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$  (полученного при  $970^\circ C$ ) можно изменять разными способами. Для состава  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$  это достигается повышением температуры отжига, а для состава  $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$  — легированием  $Ce^{3+}$ .

## 5. Морфология образцов

Полученные при  $970^\circ C$  образцы  $Lu_{0.995}Ce_{0.005}VO_3$ ,  $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$  и  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ , как было нами установлено, имеют структуру кальцита. Микроструктуры этих соединений характеризуются хорошей огранкой. Их средний размер  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ . В качестве примера морфология двух из этих образцов представлена на рис. 4,  $a, b$ . Совершенно иную морфологию имеют образцы такого же состава со структурой ватерита, полученные при  $800^\circ C$  (рис. 4,  $c, d$ ). Следует отметить, что аналогичная форма полученных при  $800^\circ C$  образцов

ватеритной модификации  $\text{LuVO}_3$  наблюдалась в работах [21,22].

## 6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции соединения $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$

6.1. Кальцитная модификация. На рис. 5 представлены спектры люминесценции (СЛ) полученных при  $970^\circ\text{C}$  образцов бората лютетия, содержащих 0.5 at.% Ce (спектр 1), 5 at.% Tb (спектр 2) и одновременно 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb (спектр 3). Эти образцы, согласно представленным выше данным рентгенофазового анализа и исследований ИК-спектров поглощения, имеют структуру кальцита. В СЛ бората лютетия, легированного 0.5 at.% Ce, наблюдаются две широкие полосы с максимумами при  $\lambda_1 \sim 370 \text{ nm}$  и  $\lambda_2 \sim 407 \text{ nm}$ , обусловленные переходами  $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$  и  $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{7/2})$  в  $\text{Ce}^{3+}$ -центрах, находящихся в кальцитной модификации бората лютетия [23–26]. Наибольшую интенсивность в спектре люминесценции  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  имеют полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 541.8$  и  $549.5 \text{ nm}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), амплитуды которых сравнимы (рис. 5, спектр 2). Такой спектр характерен для имеющих структуру кальцита образцов бората лютетия, легированного Tb [18,21,27].

В СЛ  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  (рис. 5, спектр 3) наблюдаются широкие полосы  $\sim 370$  и  $\sim 407 \text{ nm}$ , характерные для свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , находящихся в кальцитной структуре  $\text{LuVO}_3$ , а также ряд узких полос, соответствующих электронным переходам  $f-f$  в ионе  $\text{Tb}^{3+}$ , характерных для модификации кальцита (рис. 5, спектры 1, 2). В спектре люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  наиболее интенсивными являются две полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 541.8$  и  $549.5 \text{ nm}$ . Также наблюдаются более слабые полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 488$  и  $497 \text{ nm}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ).

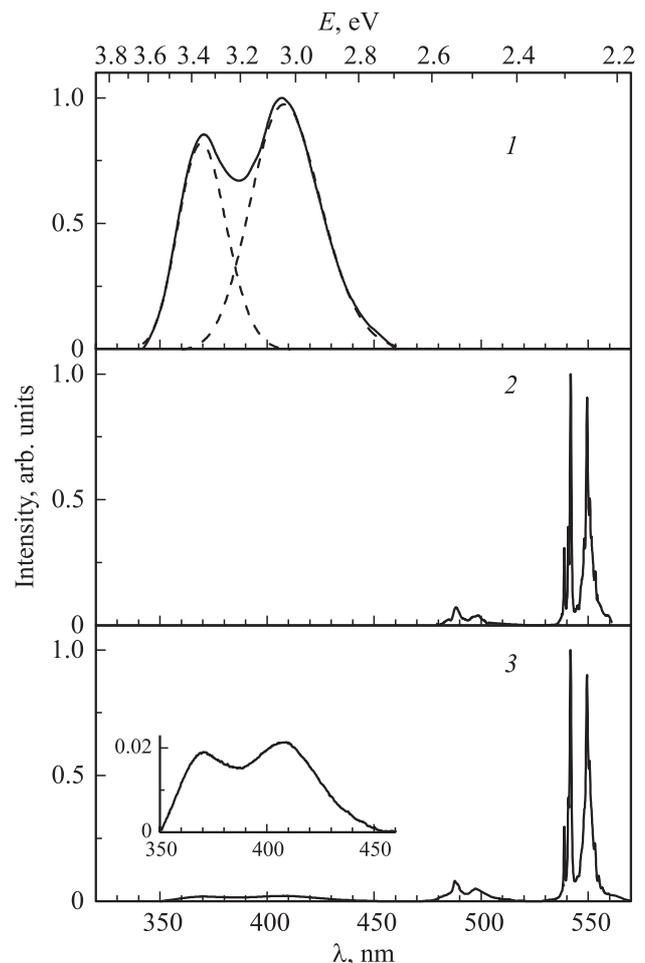
Следует отметить, что отжиг образца  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  при исследованных нами более высоких температурах (до  $1200^\circ\text{C}$ ) не изменяет его спектральные характеристики.

СВЛ образцов кальцитной модификации бората лютетия, содержащего 0.5 at.% Ce, 5 at.% Tb и одновременно 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, представлены на рис. 6 (спектры 1–4).

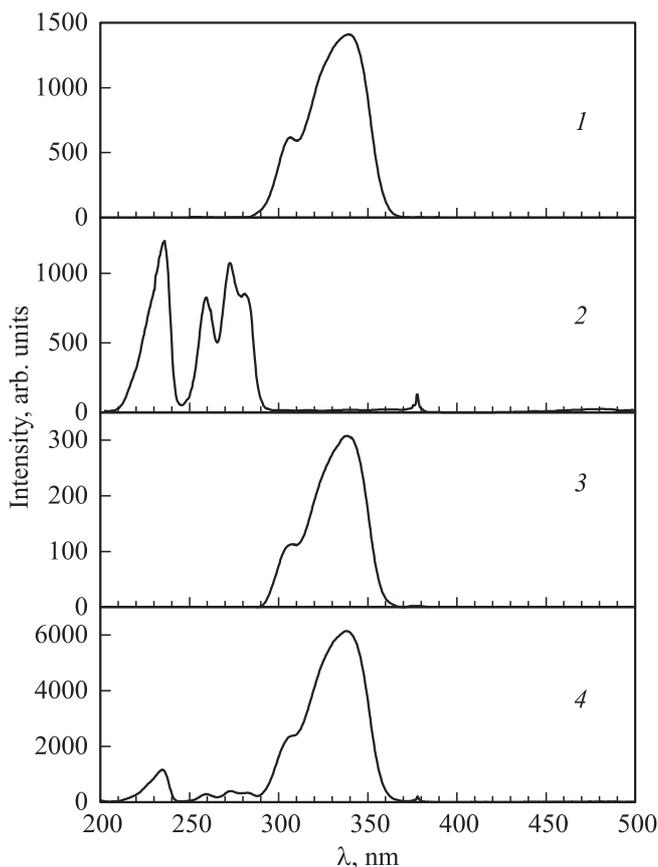
Спектр возбуждения люминесценции основных полос свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в образце бората лютетия, легированного 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, содержит широкую полосу с  $\lambda_{\text{max}} \sim 339 \text{ nm}$  и плечо при  $\sim 307 \text{ nm}$  (рис. 6, спектр 3). Он полностью совпадает с СВЛ бората лютетия, легированного только 0.5 at.% Ce, имеющего структуру кальцита (рис. 6, спектр 1). В то же время интенсивность свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  при возбуждении светом, соответствующим максимуму полосы возбуждения  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 339 \text{ nm}$ ), в образцах бората лютетия, легированных только 0.5 at.% Ce ( $J_{\text{Ce}} = 1410 \text{ arb. units}$ ), намного превосходит интенсивность свечения церия в

борате лютетия, легированном одновременно 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb ( $J_{\text{Ce}} = 308 \text{ arb. units}$ ) (рис. 6, спектры 1, 3). В спектре возбуждения основных полос свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в соединении  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  доминирует широкая полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 339 \text{ nm}$  (рис. 6, спектр 4). Наблюдаются также четыре коротковолновые полосы при  $\lambda = 220\text{--}290 \text{ nm}$  (переход  $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ ) и узкая резонансная полоса  $378 \text{ nm}$  ( $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$  [18,23,24]), положения которых совпадают с положениями полос в СВЛ кальцитной модификации  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  (рис. 6, спектр 2).

На основании сравнения приведенных данных можно сделать вывод о том, что спектр возбуждения люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 541,8 \text{ nm}$ ) в соединении  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  содержит полосы, наблюдающиеся в СВЛ ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в соединениях  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  соответственно (рис. 6, спектры 1, 2, 4). Таким образом, при возбуждении бората лютетия, содержащего 0.5 at.% Ce



**Рис. 5.** Спектры люминесценции кальцитной модификации  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ . 1 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0$ , возбуждение светом с  $\lambda_{\text{ex}} = 339 \text{ nm}$ ; 2 —  $x = 0$ ,  $y = 0.05$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$ ; 3 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.05$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 339 \text{ nm}$ . На вставке приведен спектр люминесценции в диапазоне длин волн  $350\text{--}450 \text{ nm}$  в увеличенном по оси ординат масштабе.

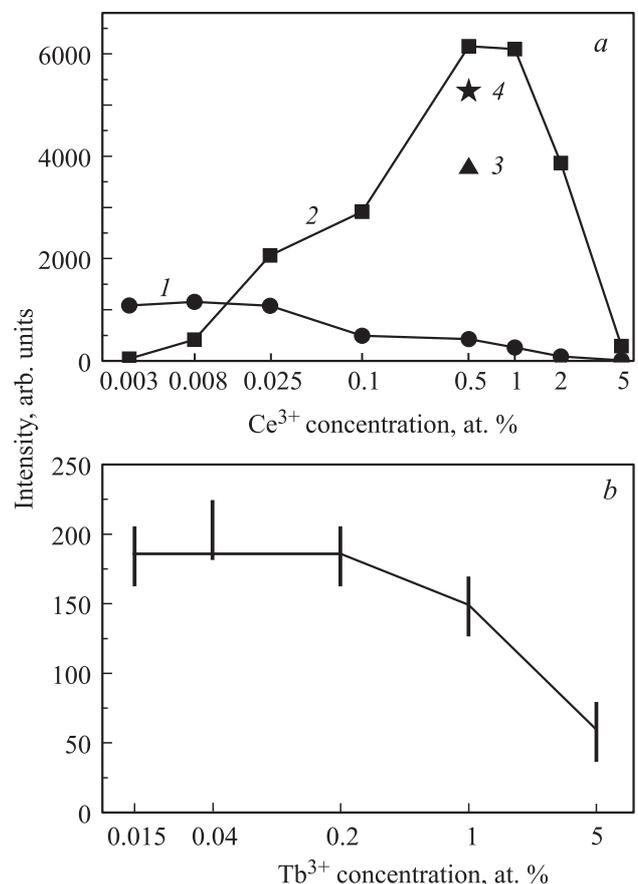


**Рис. 6.** Спектры возбуждения люминесценции кальцитной модификации  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ . 1 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0$ , максимум свечения  $\lambda_{max} = 407$  nm; 2 —  $x = 0$ ,  $y = 0.05$ ,  $\lambda_{max} = 541.8$  nm; 3 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.05$ ,  $\lambda_{max} = 407$  nm; 4 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.05$ ,  $\lambda_{max} = 541.8$  nm.

и 5 at.% Tb, в полосе возбуждения свечения ионов  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 339$  nm) наблюдается свечение ионов  $Tb^{3+}$ . Отметим, что в кальцитной модификации бората лутеция, легированного тербием, в спектральной области 300–370 nm отсутствуют полосы возбуждения ионов  $Tb^{3+}$  (рис. 6, спектр 2). Приведенные экспериментальные факты однозначно свидетельствуют о передаче энергии электронного возбуждения от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ . В то же время свечение  $Ce^{3+}$  не возбуждается ни в одной из полос возбуждения ионов  $Tb^{3+}$  (рис. 6, спектр 3). Это обстоятельство свидетельствует о том, что передача энергии от  $Tb^{3+}$  к  $Ce^{3+}$  отсутствует.

В борате лутеция, легированном 5 at.% Tb, наибольшая интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  наблюдается при возбуждении образца в коротковолновой области спектра при  $\lambda \sim 236$  nm (переход  $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ ) (рис. 6, спектр 2). При резонансном возбуждении ( $\lambda_{max} = 378$  nm,  $7F_6 \rightarrow 5D_3$ ) интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  ( $J_r \sim 150$  arb. units) на порядок меньше, чем при возбуждении в коротковолновой области спектра (рис. 6, спектр 2). В борате лутеция, легированном 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, интенсивность поло-

сы  $\sim 236$  nm в  $\sim 1.1$  раза, а полос  $\sim 260$ , 274 и 282 nm в  $\sim 2.6$ – $2.9$  раза меньше, чем в образце  $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$ , в то время как при резонансном возбуждении интенсивности свечения ионов  $Tb^{3+}$  ( $J_r \sim 180$  arb. units) сравнимы (рис. 6, спектр 4). Максимальная интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  в образцах  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ , наблюдающаяся при возбуждении светом с  $\lambda_{ex} = 339$  nm ( $J_{max} = 6150$  arb. units), значительно превосходит интенсивности всех остальных полос в спектрах возбуждения люминесценции бората лутеция, легированного как по отдельности Ce или Tb, так и одновременно этими лигандами (рис. 6, спектры 1–4). Таким образом, при легировании бората лутеция, содержащего 5 at.% Tb, церием в количестве 0.5 at.% интенсивность свечения  $Tb^{3+}$  при возбуждении светом с  $\lambda_{ex} = 339$  nm увеличивается в  $\sim 5$  и  $\sim 40$  раз по сравнению с интенсивностью свечения



**Рис. 7.** Зависимости интенсивностей свечения одного из ионов  $RE^{3+}$  ( $Ce^{3+}, Tb^{3+}$ ) от концентрации другого иона (в логарифмическом масштабе) в кальцитной модификации  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ . a — изменение интенсивности свечения  $Tb^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 541.8$  nm) в образце  $Lu_{0.95-x}Ce_xTb_{0.05}VO_3$  в зависимости от концентрации Ce при возбуждении светом  $\lambda_{ex} = 274$  (1) и 339 nm (2). 3 и 4 — интенсивности полосы 541.8 nm в соединении  $Lu_{0.995-y}Ce_{0.005}Tb_yVO_3$  при  $y = 0.025$  и 0.075 соответственно при возбуждении светом  $\lambda_{ex} = 339$  nm. b — изменение интенсивности свечения  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 407$  nm) в соединении  $Lu_{0.99975-y}Ce_{0.00025}Tb_yVO_3$  в зависимости от концентрации Tb при возбуждении светом  $\lambda_{ex} = 339$  nm.

нелегированного церием образца при его возбуждении светом с  $\lambda_{\text{ex}} = 236$  и  $378$  nm соответственно. Эффект увеличения интенсивности свечения является результатом переноса энергии электронного возбуждения от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$ .

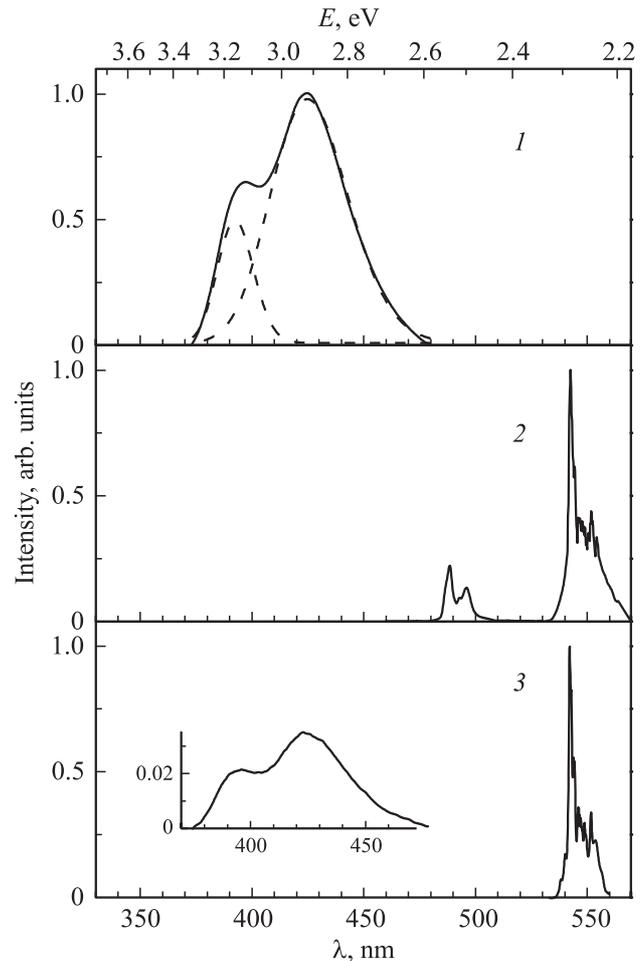
Следует обсудить возможную причину уменьшения интенсивностей  $J_s$  коротковолновых полос  $\sim 260$ ,  $274$  и  $282$  nm в спектре возбуждения свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  при легировании бората лютетия, содержащего 5 at.%  $\text{Tb}^{3+}$ , ионами церия (рис. 6, спектры 2, 4). Увеличение концентрации церия приводит к уменьшению интенсивностей коротковолновых полос  $J_s$ . В качестве примера на рис. 7, а (кривая 1) приведена зависимость интенсивности одной из коротковолновых полос ( $274$  nm) от концентрации Се. Интенсивность этой полосы уменьшается на порядок при концентрации Се 2 at.%. Уменьшение интенсивности коротковолновых полос с увеличением концентрации церия можно объяснить возникновением поглощения в области коротких волн, обусловленного введением в  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . К сожалению, спектр поглощения микрокристаллического образца  $\text{Lu}_{0.95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  исследовать весьма затруднительно, так как он не прозрачен.

О появлении поглощения, связанного с введением церия в борат лютетия, свидетельствует обнаруженное в работе [26] уменьшение интенсивности собственного свечения чистого  $\text{LuVO}_3$  (широкая полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 296$  nm) при увеличении содержания Се от 0.1 до 1.0 mol.%. При концентрациях церия, больших 1.0 mol.%, полоса собственного свечения  $\text{LuVO}_3$  практически полностью исчезает.

Таким образом, при возбуждении образцов  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ , имеющих структуру кальцита, в полосе возбуждения свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 339$  nm) наблюдается свечение ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . Это однозначно свидетельствует о переносе энергии электронного возбуждения от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$ .

**6.2. Ватеритная модификация.** СЛ полученных при  $800^\circ\text{C}$  образцов бората лютетия, легированных 0.5 at.% Се, 5 at.% Тб и одновременно 0.5 at.% Се и 5 at.% Тб и имеющих, согласно приведенным выше данным рентгенофазового анализа и исследований ИК-спектров поглощения, структуру ватерита, представлены на рис. 8.

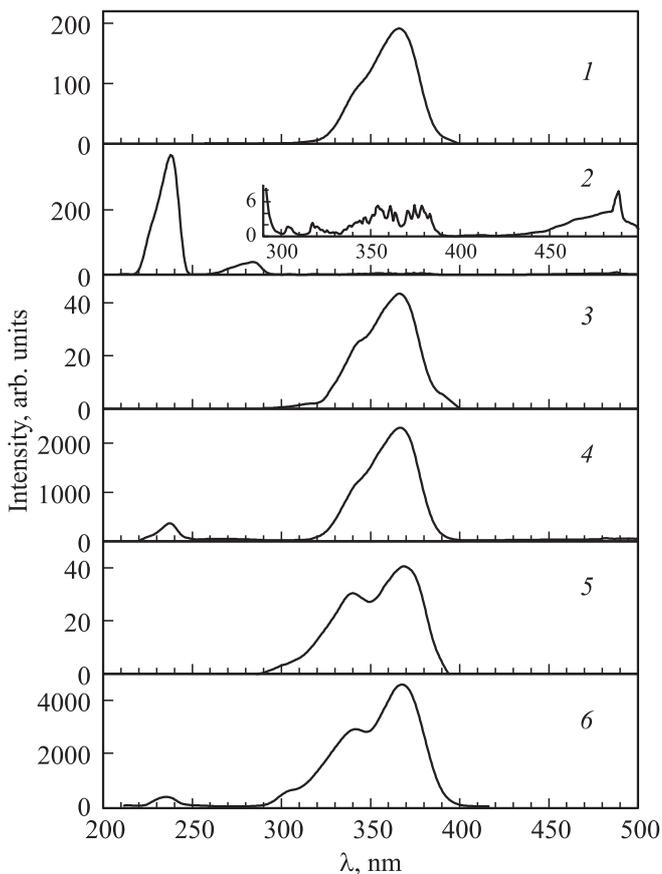
В СЛ бората лютетия, содержащего 0.5 at.% Се и 5 at.% Тб, наблюдаются две широкие полосы с максимумами при  $\sim 394$  и  $\sim 424$  nm и ряд узких полос (рис. 8, спектр 3). Полосы  $\sim 394$  и  $\sim 424$  nm присутствуют также в образцах  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$  (рис. 8, спектр 1) и обусловлены переходами  $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(2F_{5/2})$  и  $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(2F_{7/2})$  в ионах  $\text{Ce}^{3+}$ . Аналогичные полосы наблюдались в спектрах ватеритной модификации бората лютетия, легированного церием [23,24]. Узкие полосы в спектре люминесценции  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  совпадают с полосами свечения  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  (рис. 8, спектр 2) и соответствуют свечению ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . Наибольшую интенсивность имеет



**Рис. 8.** Спектры люминесценции ватеритной модификации  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ . 1 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 339$  nm; 2 —  $x = 0$ ,  $y = 0.05$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 286$  nm; 3 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.05$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 339$  nm. На вставке приведен спектр люминесценции в диапазоне длин волн 370–480 nm в увеличенном по оси ординат масштабе.

полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 542.3$  nm (переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), что характерно для ватеритной модификации бората лютетия, легированного  $\text{Tb}^{3+}$  [18,21,27].

В СВЛ наиболее интенсивной полосы свечения бората лютетия, легированного 0.5 at.% Се и 5 at.% Тб ( $\lambda_{\text{max}} = 542.3$  nm), наблюдается ультрафиолетовая полоса ( $\lambda_{\text{ex}} \sim 238$  nm) и значительно более интенсивная широкая полоса с максимумом при  $\sim 367$  nm (рис. 9, спектр 4). Ультрафиолетовая полоса совпадает с наиболее интенсивной полосой в СВЛ ионов  $\text{Tb}^{3+}$  ватеритной модификации  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  (рис. 9, спектр 2). Полоса 367 nm совпадает с полосой, наблюдающейся в СВЛ основных полос свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в соединении  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  (рис. 9, спектр 3) и борате лютетия, легированном только 0.5 at.% Се (рис. 9, спектр 1). Следует отметить, что спектр возбуждения люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 542.3$  nm) в имеющих структуру ватерита образцах  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$



**Рис. 9.** Спектры возбуждения люминесценции соединений  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ . 1 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0$ ,  $\lambda_{max} = 424$  nm; 2 —  $x = 0$ ,  $y = 0.05$ ,  $\lambda_{max} = 542.3$  nm (на вставке приведен спектр возбуждения люминесценции в диапазоне 290–500 nm в увеличенном по оси ординат масштабе); 3, 5 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.05$ ,  $\lambda_{max} = 424$  nm; 4, 6 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.05$ ,  $\lambda_{max} = 542.3$  nm; 1–4 — синтез при 800°C; 5, 6 — синтез при 850°C, отжиг при 970°C.

в области длин волн 320–390 nm содержит ряд узких резонансных полос (рис. 9, спектр 2). Однако их интенсивность ( $J_r \sim 5$  arb.units) значительно меньше, чем интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  в образцах  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$  при возбуждении в полосе 367 nm, которая составляет  $\sim 2350$  arb.units (рис. 9, спектр 4). Поэтому значительное увеличение свечения ионов  $Tb^{3+}$  в этих образцах при возбуждении в полосе 367 nm происходит, как и в кальцитной модификации этого соединения, в результате переноса электронного возбуждения от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ . При этом, в отличие от модификации кальцита, максимум спектра возбуждения свечения ионов  $Tb^{3+}$  сдвигается в красную область спектра от 339 до 367 nm.

Если синтезированный при 850°C борат лутеция, легированный 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, содержащий  $\sim 90$  vol.% ватерита и  $\sim 10$  vol.% кальцита, отжечь при 970°C, то, как показали данные рентгенофазового анализа и исследования ИК-спектров поглощения,

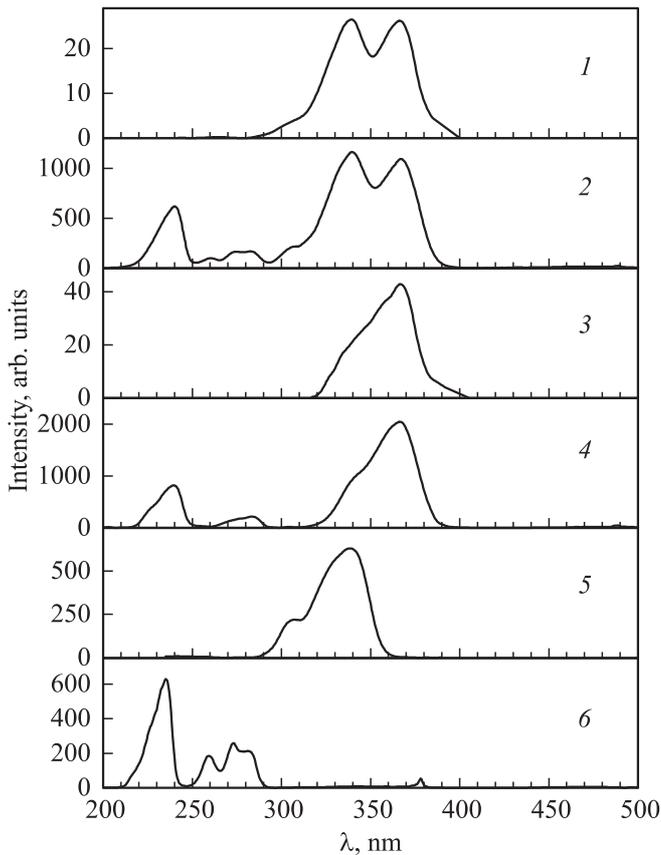
процентное содержание кальцита заметно увеличивается (до  $\sim 30$  vol.%) (рис. 3, кривая 2). В спектре возбуждения люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 542.3$  nm) этого образца наибольшую интенсивность имеет широкая полоса с двумя максимумами ( $\sim 369$  и  $\sim 340$  nm) (рис. 9, спектр 6), которая совпадает с полосой СВЛ ионов  $Ce^{3+}$  в данных образцах (рис. 9, спектр 5). При этом максимальная интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$   $J_{Tb}$  в образцах  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ , содержащих  $\sim 30$  vol.% кальцитной фазы, почти в 2 раза выше ( $J_{Tb} \sim 4640$  arb.units), чем в образцах, имеющих структуру ватерита ( $J_{Tb} \sim 235$  arb.units). Таким образом, изменяя соотношение между количеством фаз кальцита и ватерита в соединении  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ , можно в диапазоне длин волн 330–380 nm изменять спектр возбуждения и интенсивность зеленого свечения ( $\lambda_{max} = 542.3$  nm) ионов  $Tb^{3+}$ .

В спектрах возбуждения люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  ватеритной модификации  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$  и образцов, содержащих  $\sim 70$  vol.% ватерита и  $\sim 30$  vol.% кальцита, интенсивность коротковолновой полосы ( $\sim 285$  nm), наблюдающейся в СВЛ ватеритной модификации  $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$ , крайне мала (рис. 9, спектры 2, 4, 6). Это, как и в образцах кальцитной модификации  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ , связано, скорее всего, с появлением поглощения, возникающего при введении в образец церия.

Таким образом, при возбуждении образцов  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ , имеющих структуру ватерита, в полосе возбуждения свечения ионов  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{ex} = 367$  nm) наблюдается свечение ионов  $Tb^{3+}$ , что свидетельствует о переносе энергии электронного возбуждения от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ .

6.3. Соединения  $Lu_{0.995-y}Ce_{0.005}Tb_yVO_3$  ( $y = 0.15, 0.2$ ). Как отмечалось в разделах 3 и 4, малые добавки церия оказывают значительное влияние на структуру соединения  $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$  (рис. 1, кривая 6; рис. 3, спектр 4). Представляет интерес исследование влияния небольших концентраций церия на спектральные характеристики этого соединения. Спектр возбуждения люминесценции с  $\lambda_{max} = 542.3$  nm, соответствующей свечению ионов  $Tb^{3+}$  в образцах  $Lu_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$ , содержит полосы, характерные как для кальцитной ( $\sim 260, \sim 274, \sim 282$  и  $\sim 339$  nm), так и для ватеритной ( $\sim 240, \sim 367$  и 488 nm) модификации этого соединения (рис. 10, спектр 2). Наибольшую интенсивность имеют полосы 339 и 367 nm, совпадающие с полосами возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в борате лутеция, содержащем 0.5 at.% Ce и 15 at.% Tb (рис. 10, спектр 1).

СЛ ионов  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  в образцах  $Lu_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$  при возбуждении в полосах  $\sim 260, \sim 274, \sim 282$  и  $\sim 339$  nm, соответствующих кальцитной модификации, содержат полосы, характерные для структуры кальцита (рис. 11, спектр 2), такие же, как и на рис. 5 (спектр 3). При возбуждении в полосах  $\sim 240$  и  $\sim 367$  nm наблюдаются спектры люминесценции, соответствующие ватеритной структуре бората лутеция,



**Рис. 10.** Спектры возбуждения люминесценции соединений  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ . 1 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.15$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 410$  nm; 2 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.15$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 542.3$  nm; 3 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.2$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 424$  nm; 4 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.2$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 542.3$  nm; 5 — смесь равных количеств  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 407$  nm; 6 — смесь равных количеств  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 541.8$  nm. Синтез всех образцов проводился при  $970^\circ\text{C}$ .

легированного церием и тербием (рис. 11, спектр 1), подобные представленным на рис. 8 (спектр 3).

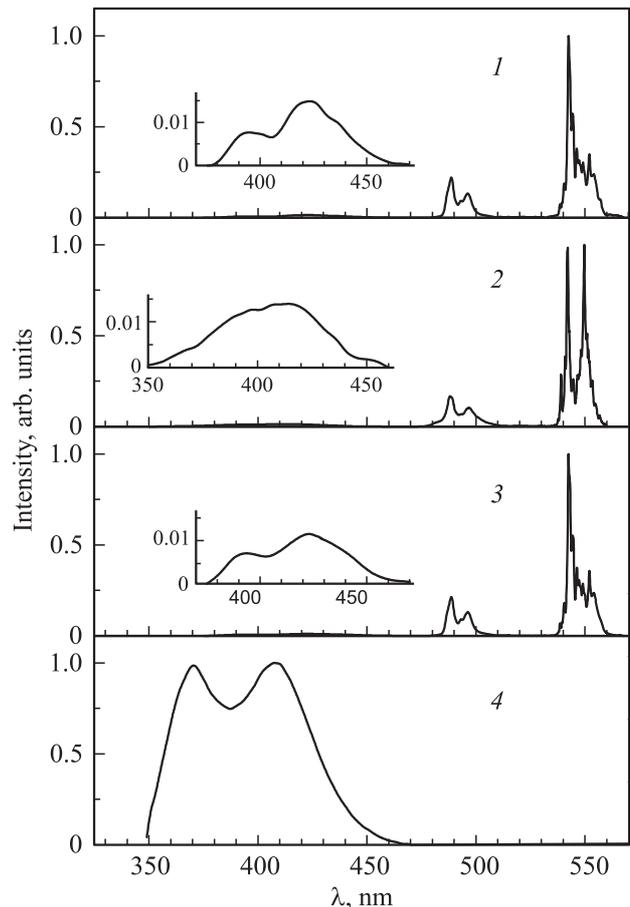
В спектре люминесценции полученного при  $970^\circ\text{C}$  бората лютетия, содержащего 0.5 at.% Ce и 20 at.% Tb, имеющего, как отмечалось, структуру ватерита (рис. 3, спектр 5), наблюдаются две широкие полосы с максимумами при  $\sim 396$  и  $424$  nm, обусловленные свечением ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , и ряд узких полос, соответствующих свечению ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (рис. 11, спектр 3).

В СВЛ наиболее интенсивной полосы свечения бората лютетия, легированного 0.5 at.% Ce и 20 at.% Tb ( $\lambda_{\text{max}} = 542.3$  nm), наибольшую интенсивность ( $J_{\text{max}} \sim 2050$  arb. units) имеет широкая полоса с максимумом при  $\sim 367$  nm, совпадающая с полосой возбуждения свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в этих образцах (рис. 10, спектры 3, 4). Положения полос в СЛ и СВЛ ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в полученных при  $970^\circ\text{C}$  образцах  $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$  и в образцах, имеющих структуру ватерита  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ , совпадают (рис. 8,

спектр 3; рис. 11, спектр 3; рис. 9, спектры 3, 4; рис. 10, спектры 3, 4).

Таким образом, как следует из рентгенофазовых, ИК- и спектроскопических исследований, добавление небольших количеств церия в однофазные соединения  $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$  ( $0.1 > y > 0.2$ ) не изменяет структурного состояния образцов, в то время как добавление небольших количеств церия в двухфазный образец  $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$  существенно увеличивает долю кальцитной фазы. Это дает дополнительную возможность для управления спектральными характеристиками образца путем направленного изменения его структуры.

Следует заметить, что интенсивности ультрафиолетовых полос  $\sim 240$  и  $\sim 284$  nm в соединении  $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$  составляют  $\sim 840$  и  $\sim 240$  arb. units соответственно (рис. 10, спектр 4), что значительно меньше, чем интенсивности этих полос в СВЛ образца  $\text{Lu}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$ , величины которых



**Рис. 11.** Спектры люминесценции соединения  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ . 1 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.15$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 367$  nm; 2 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.15$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 339$  nm; 3 —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.2$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 367$  nm; 4 — смесь равных количеств  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 339$  nm. На вставках приведены спектры люминесценции в диапазонах длин волн 370–470 nm (спектр 1 и 3) и 350–460 nm (спектр 2) в увеличенных по оси ординат масштабах.

равны  $\sim 1500$  и  $\sim 2000$  arb. units [18]. Уменьшение интенсивностей коротковолновых полос в СВЛ  $Lu_{0.795}Ce_{0.005}Tb_{0.2}VO_3$  связано, скорее всего, как и в образцах бората лютеция, содержащих 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, с появлением поглощения, возникающего при введении в образец церия.

## 7. Оценка эффективности переноса энергии электронного возбуждения между ионами $Ce^{3+}$ и $Tb^{3+}$ в соединениях $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$

Выше было установлено, что в ортоборатах  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$  осуществляется перенос энергии электронного возбуждения от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ . Важной характеристикой этого процесса является величина максимального „порогового“ расстояния  $R$ , при котором еще осуществляется процесс переноса возбуждения от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ . Величину  $R$  можно определить следующим образом. Предположим, что доноры и акцепторы (в нашем случае  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  соответственно), концентрация которых мала, замещают ионы  $Lu^{3+}$  случайным образом независимо друг от друга. Это предположение правомерно, так как ионные радиусы  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  (1.081 и 0.956 Å) больше ионного радиуса  $Lu^{3+}$  (0.867 Å), поэтому ионы, создающие однотипные расталкивающие напряжения в микрокристалле, будут располагаться на максимально возможном удалении друг от друга.

Пусть среднее расстояние между донорами в образце  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$  значительно больше чем  $2R$ . Будем проводить исследование интенсивности свечения донора ( $Ce^{3+}$ ,  $\lambda_{max} = 407$  nm) при возбуждении в максимуме полосы возбуждения донора ( $\lambda_{ex} = 339$  nm) в зависимости от концентрации акцептора ( $Tb^{3+}$ ). Очевидно, что при возбуждении ионов  $Ce^{3+}$  интенсивность его свечения в случае отсутствия передачи энергии ионам  $Tb^{3+}$  не будет зависеть от концентрации тербия. Интенсивность свечения донора начнет уменьшаться при осуществлении переноса электронного возбуждения. Среднее расстояние между ионами акцептора ( $Tb^{3+}$ ), при котором начнет уменьшаться интенсивность свечения донора ( $Ce^{3+}$ ), равно  $2R$ . Действительно, при концентрации донора, значительно меньшей концентрации акцептора, и при их независимом расположении между двумя акцепторами ( $Tb^{3+}$ ) (в среднем) будет находиться один донор ( $Ce^{3+}$ ). Интенсивность свечения  $Ce^{3+}$  в соединении  $Lu_{0.99975-y}Ce_{0.00025}Tb_yVO_3$  при возбуждении светом с  $\lambda_{ex} = 339$  nm в зависимости от концентрации  $Tb^{3+}$  приведена на рис. 7, b. При используемой нами концентрации Ce (0.025 at.%) среднее расстояние между ионами  $Ce^{3+}$  составляет  $\sim 80$  Å. Как следует из рис. 7, b, интенсивность свечения  $Ce^{3+}$  начинает уменьшаться при концентрациях Tb, больших чем 0.2 at.%. На основании этого порогового значения концентрации Tb и с учетом

того, что параметры элементарной ячейки кальцитной модификации бората лютеция равны  $a = 4.9153$  Å,  $c = 16.212$  Å, а элементарная ячейка содержит шесть атомов  $Tb^{3+}$  [28], из простых расчетов следует, что „пороговое“ расстояние  $R$ , на котором осуществляется перенос энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  в соединении  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ , равно  $\sim 19.5$  Å.

В работе [29] это „пороговое“ расстояние  $R$  определялось из соотношения, предложенного Blasse,

$$R_c \sim 2(3V/4\pi XN)^{1/3},$$

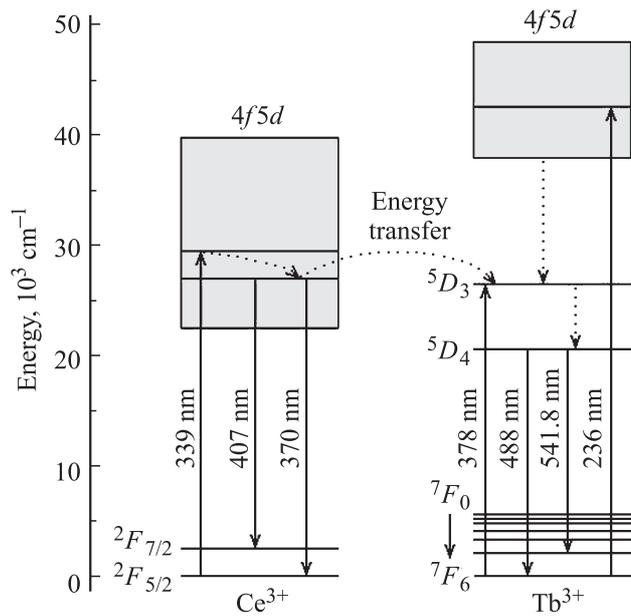
где  $V$  — объем элементарной ячейки,  $N$  — число ионов акцептора в элементарной ячейке,  $X$  — общая концентрация донора и акцептора, при которой интенсивность свечения донора уменьшается в 2 раза при добавлении ионов акцептора. Для соединения  $Ba_3Gd(PO_3)_4:(Ce^{3+}, Tb^{3+})$  величина  $R_c$  оказалась равной 16.16 Å, что близко к значению  $R$ , определенному в настоящей работе.

Нами также была проведена оценка значения  $R_c$  по формуле Blasse для  $LuVO_3:(Ce^{3+}, Tb^{3+})$ . Поскольку для кальцитной модификации  $LuVO_3$   $V = 339.2$  Å,  $N = 6$  [28,29], а  $X$  для  $LuVO_3:(Ce^{3+}, Tb^{3+})$ , согласно данным рис. 7, b, равно 0.02585, величина  $R_c = 16$  Å, что совпадает с оценкой  $R_c$  в соединении  $Ba_3Gd(PO_3)_4:(Ce^{3+}, Tb^{3+})$  [29]. Следует отметить, что совпадение значений  $R_c$  („пороговых“ расстояний, на которых осуществляется перенос энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ ) для разных соединений свидетельствует о том, что процесс переноса энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  слабо зависит от матрицы, в которой находятся ионы церия и тербия.

Перенос энергии электронного возбуждения от одного оптически активного центра (донора) к другому центру свечения (акцептору) может осуществляться путем резонансного переноса энергии [12,13,26,27]. Донор, находящийся в возбужденном состоянии, в процессе девозбуждения передает свою энергию акцептору. Перенос энергии электронного возбуждения происходит не путем процесса эмиссии-адсорбции фотона, а в результате безызлучательного переноса энергии вследствие кулоновского диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором (ферстеровский механизм переноса энергии).

Для осуществления процесса переноса энергии необходимо выполнение двух условий: 1) спектр излучения донора ( $D$ ) должен находиться в спектральном диапазоне поглощения акцептора ( $A$ ); 2) расстояние между донором и акцептором должно быть не больше („порогового“) расстояния  $R$ . Следует заметить, что перенос энергии в результате диполь-дипольного взаимодействия в разных соединениях осуществляется при расстояниях между донором и акцептором в диапазоне 5–50 Å [9,30–34].

Эти условия выполняются для исследуемого нами соединения состава  $Lu_{0.99975-y}Ce_{0.00025}Tb_yVO_3$  при  $y > 0.002$ . Действительно, в этом соединении спектры люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  перекрываются со



**Рис. 12.** Схемы электронных переходов для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в соединении  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$  и процесса переноса энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$ .

спектрами резонансного возбуждения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  как в кальцитной ( $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$ ), так и в ватеритной ( $\lambda_{\text{ex}} = 335\text{--}390 \text{ nm}$ ) модификации (рис. 5, спектр 1; рис. 6, спектр 2; рис. 8, спектр 1; рис. 9, спектр 2). При концентрации ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , большей 0.2 at.%, среднее расстояние между донорами ( $\text{Ce}^{3+}$ ) и акцепторами ( $\text{Tb}^{3+}$ ) становится меньше („порогового“) расстояния  $R$ . Поэтому при возбуждении ионов церия светом с  $\lambda_{\text{ex}} = 339$  и  $367 \text{ nm}$  (для кальцита и ватерита соответственно) вследствие диполь-дипольного взаимодействия осуществляется перенос энергии от церия к тербию. Схематически этот процесс для кальцитной модификации  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$  представлен на рис. 12.

Как отмечалось, интенсивность свечения ионов тербия в соединениях  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  при возбуждении светом, соответствующим максимуму возбуждения свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 339 \text{ nm}$ ), многократно (более чем в  $\sim 40$  раз) превосходит интенсивность свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  при их резонансном возбуждении ( $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$ ). Возможная причина столь значительного увеличения интенсивности свечения ионов тербия состоит в следующем. Как известно, электрические дипольные переходы между состояниями свободных ионов  $RE^{3+}$ , принадлежащих одной, в нашем случае  $4f^n$ -конфигурации, запрещены по четности [35,36]. Под действием кристаллического поля этот запрет частично снимается, что открывает возможность осуществления переходов между состояниями  $4f^n$ -электронной конфигурации. Интенсивность свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$   $J_{\text{Tb}}$  при возбуждении в коротковолновых полосах при  $\lambda_{\text{ex}} = 220\text{--}290 \text{ nm}$ , соответствующих разрешенному переходу  $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ , более чем в 10 раз превосходит

интенсивность их свечения при резонансном возбуждении  $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$  (рис. 6, спектр 2). Поэтому при высокой эффективности переноса энергии от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$   $J_{\text{Tb}}$  при возбуждении образца в полосах, соответствующих разрешенным переходам в ионах  $\text{Ce}^{3+}$   $4f \rightarrow 5d$  ( $\lambda_{\text{ex}} \sim 339$  и  $\sim 367 \text{ nm}$  для кальцитной и ватеритной модификаций  $\text{LuVO}_3:(\text{Ce}, \text{Tb})$  соответственно), может быть также значительно выше, чем при резонансном возбуждении ионов  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$ ).

Об эффективности переноса энергии от донора к акцептору можно судить по уменьшению интенсивности свечения донора при добавлении в соединение акцептора.

Сравнивая интенсивности свечения донора (в нашем случае  $\text{Ce}^{3+}$ ) при отсутствии и наличии акцептора ( $\text{Tb}^{3+}$ ), можно определить эффективность процесса переноса энергии по формуле  $\eta = (1 - J_{D+A}/J_D) \cdot 100\%$  (где  $J_D$  и  $J_{D+A}$  — интенсивности свечения  $\text{Ce}^{3+}$  в соединениях  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ ) при возбуждении в максимуме свечения  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sim 339$  и  $\sim 367 \text{ nm}$  для кальцитной и ватеритной модификаций соответственно).

Значения  $J_D$  и  $J_{D+A}$  равны соответственно 1410 и 308 arb. units для кальцитной (рис. 6, спектры 1, 3) и 192 и 43 arb. units для ватеритной (рис. 9, спектры 1, 3) модификаций этих соединений. Величины  $\eta$  для кальцита и ватерита равны  $\sim 78$  и  $77.6\%$  соответственно, что свидетельствует о высокой эффективности процесса переноса энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$  в борате лютеция. Интересно отметить, что эффективность переноса энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$  в соединении  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_3)_4:(\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$  составляет  $78.6\%$  [29].

Как следует из рис. 7, а (кривая 2), максимальная интенсивность свечения  $\text{Tb}^{3+}$  в соединении  $\text{Lu}_{0.95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  при возбуждении в полосе  $\sim 339 \text{ nm}$  наблюдается при концентрации Ce 0.5 at.%. Интенсивности свечения  $\text{Tb}^{3+}$  при концентрациях Ce 0.5 at.% и Tb 2.5 и 7.5 at.% (точки 3 и 4) имеют меньшую интенсивность, чем при концентрации тербия 5 at.% (рис. 7, а). Таким образом, максимальная интенсивность свечения  $\text{Tb}^{3+}$  в соединении  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$  при возбуждении в полосе  $\sim 339 \text{ nm}$  наблюдается при  $x = 0.005$  и  $y = 0.05$ .

Наряду с резонансным диполь-дипольным переносом энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$  свечение  $\text{Tb}^{3+}$  можно возбудить светом, излучаемым при возбуждении  $\text{Ce}^{3+}$ . Для оценки эффективности осуществления такого процесса в исследуемых в настоящей работе соединениях  $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$  нами был проведен следующий эксперимент. Микрокристаллы кальцитной модификации  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$  в равных количествах смешивались и перетирались в агатовой ступке до размера микрокристаллитов  $\sim 3\text{--}5 \mu\text{m}$ . СЛ полученного таким способом образца при возбуждении в полосе поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 339 \text{ nm}$ ) содержат только полосы, характерные для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sim 370$  и  $\sim 408 \text{ nm}$ ) (рис. 11, спектр 4). Полосы свечения

ионов  $Tb^{3+}$  (541.8 и 549.5 nm), наблюдающиеся в СЛ образцов  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$  при возбуждении светом  $\lambda_{ex} = 339$  nm (рис. 5, спектр 3) в смеси порошков отсутствуют.

В спектрах возбуждения люминесценции основных полос свечения ионов  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  смеси порошков наблюдаются спектры отдельных компонентов смеси (рис. 10, спектры 5, 6). Полоса 339 nm в спектре возбуждения свечения ионов  $Tb^{3+}$  (541,8 nm) смеси  $Lu_{0.995}Ce_{0.005}VO_3$  и  $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$  отсутствует полностью (рис. 10, спектр 6). Это свидетельствует о том, что свет (в диапазоне длин волн 350–425 nm), излучаемый при возбуждении  $Ce^{3+}$ , в пределах точности эксперимента не возбуждает свечения ионов  $Tb^{3+}$ . Поэтому и в соединении  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$  свечение  $Tb^{3+}$  не возбуждается светом, излучаемым при возбуждении ионов  $Ce^{3+}$ , а является следствием переноса энергии электронного возбуждения в результате диполь-дипольного взаимодействия.

## 8. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, морфологии и спектральных характеристик соединений  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$  при  $0 < x < 0.05$ ,  $0 < y < 0.20$ . Показано, что в спектре возбуждения люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  в соединениях  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$  доминирует широкая полоса, совпадающая с полосой возбуждения ионов  $Ce^{3+}$ . Таким образом, при возбуждении ионов  $Ce^{3+}$  в  $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$  наблюдается свечение ионов  $Tb^{3+}$ , что однозначно свидетельствует о переносе энергии от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ . Спектральное положение этой полосы зависит от структурного состояния образца: ее максимумы в структурах кальцита и ватерита находятся при  $\sim 339$  и  $\sim 367$  nm соответственно. Изменяя соотношение структур ватерита и кальцита в образце, можно направленно управлять спектром возбуждения ионов  $Tb^{3+}$  в этих соединениях. Соотношение между фазами кальцита и ватерита можно изменять различными способами: путем дополнительного высокотемпературного отжига образца, имеющего изначально небольшое количество фазы кальцита; путем легирования бората лютетия примесями, бораты которых имеют только одну структурную модификацию — ватерит; путем добавления небольших количеств Се в ортобораты  $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ , содержащие кроме фазы ватерита небольшую долю кальцита.

Интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$   $J_{Tb}$  в имеющих структуру кальцита образцах  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$  при возбуждении светом с  $\lambda_{ex} = 339$  nm увеличивается в  $\sim 5$  и  $\sim 40$  раз относительно  $J_{Tb}$  в образцах  $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$  при возбуждении светом с  $\lambda_{ex} = 236$  и 378 nm соответственно. Интенсивность свечения бората лютетия, легированного 0.5 at.% Се и 5 at.% Tb, примерно такая же, как и у промышленного зеленого люминофора  $Y_2O_2S:Tb$ . Интенсивное свечение  $LuVO_3:(Ce,Tb)$  обус-

ловлено высокой эффективностью переноса энергии от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ . Экспериментально показано, что в образцах  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$  кальцитной и ватеритной модификаций перенос энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  осуществляется с эффективностью  $\sim 78\%$ .

Установлено, что свечение, излучаемое при возбуждении ионов  $Ce^{3+}$ , в пределах точности измерений не возбуждает люминесценцию ионов  $Tb^{3+}$ . Перенос энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  осуществляется в результате кулоновского диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором (ферстеровский механизм переноса энергии). Проведена оценка максимального („порогового“) расстояния  $R$ , при котором еще осуществляется процесс переноса возбуждения от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  ( $R \sim 16\text{--}19$  Å).

Обнаружено сильное влияние ионов  $Ce^{3+}$  на структурное состояние соединений  $Lu_{1-x}RE_xVO_3$ , содержащих смесь двух фаз. Введение даже незначительного количества ионов церия (0.5 at.%) приводит к существенному увеличению доли кальцитной модификации в соединении  $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$ .

Учитывая высокую интенсивность свечения, радиационную и химическую стойкость боратов, их высокую теплопроводность, а также возможность направленного изменения спектра возбуждения, соединение  $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$  можно рассматривать в качестве эффективного зеленого люминофора для светодиодов.

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Постновой за исследование морфологии образцов и Н.Ф. Прокопюку за помощь в проведении экспериментов.

## Список литературы

- [1] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang. Opt. Mater. **20**, 13 (2002).
- [2] V. Dmitriev, V. Sinisyn, R. Dilanyan, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Lucazeau, H.-P. Weber. J. Phys. Chem. Solids **64**, 307 (2003).
- [3] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, В.В. Синецын, И.М. Шмытько, А.С. Аронин, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. ФТТ **48**, 48 (2006).
- [4] S.Z. Shmurak, A.P. Kiselev, N.V. Klassen, V.V. Sinitsyn, I.M. Shmyt'ko, B.S. Red'kin, S.S. Khasanov. IEEE Trans. Nucl. Sci. **55**, 1128 (2008).
- [5] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Синецын. ЖЭТФ **137**, 867 (2010).
- [6] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.И. Зверькова. ФТТ **55**, 336 (2013).
- [7] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. ФТТ **57**, 19 (2015).
- [8] E. Nakazawa, S. Shianoya. J. Chem. Phys. **47**, 3211 (1976).
- [9] G. Blasse, B.C. Grabmaier. Luminescent Materials. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1994). P. 233.
- [10] Z.J. Hang, H.H. Chen, X.X. Yang, J.T. Zhao. Mater. Sci. Eng. B **145**, 34 (2007).
- [11] W.W. Holloway, M. Kestigian, R. Newman. Phys. Rev. Lett. **11**, 458 (1963).
- [12] J. Yang, G. Li, C. Peng, C. Li, C. Zhang, Y. Fan, Z. Xu, Z. Cheng, J. Lin. J. Solid State Chem. **183**, 451 (2010).

- [13] G. Garsia-Rosales, F. Mersier-Bion, R. Drot, G. Lagarde, J. Rogues, E. Simoni. *J. Lumin.* **132**, 1299 (2012).
- [14] A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R.J. Wiglus. *Dalton Trans.* **41**, 5824 (2012).
- [15] J. Hälsö. *Inorg. Chim. Acta* **139**, 257 (1987).
- [16] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Miner.* **46**, 1030 (1961).
- [17] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [18] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 1558 (2015).
- [19] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **65**, 173 (1961).
- [20] D. Boyer, F. Leroux, G. Bertrand, R. Mahiou. *J. Non-Cryst. Solids* **306**, 110 (2002).
- [21] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 697 (2007).
- [22] D. Djyer, G. Bertrand-Chaderon, R. Mahioru, L. Lon, A. Brioude, J. Mugnier. *Opt. Mater.* **16**, 12 (2001).
- [23] M.J. Weber, S.E. Derenso, C. Dujardin. *Proc. of SCINT-95 / Eds P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. Delft, The Netherlands* (1996). P. 325.
- [24] N.V. Klassen, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, S.E. Derenso, M.J. Weber. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **537**, 144 (2005).
- [25] V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Meati-shvily, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovski. *Rad. Measurements* **45**, 307 (2010).
- [26] Б.И. Заднепровский, В.В. Сосновцев, Д.Г. Перминов, А.А. Меотишвили, Г.И. Воронова. *Письма в ЖТФ* **35**, 17, 64 (2009).
- [27] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **181**, 2672 (2008).
- [28] J.L. Bernstein, E.T. Keve, S.C. Abrahams. *J. Appl. Cryst.* **4**, 284 (1971).
- [29] Y. Jin, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, Z. Mu, G. Ju, Z. Yang. *Physica B* **436**, 105 (2014).
- [30] B. Di Bartolo, G. Armagan, M. Buoncristiani. *Opt. Mater.* **4**, 11 (1994).
- [31] M. Inokuti, F. Yirayama. *J. Chem. Phys.* **43**, 1978 (1965).
- [32] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах.* Наука, М. (1978). 383 с.
- [33] И.А. Бондарь, А.И. Бурштейн, А.В. Крутиков, Л.М. Мезенцева, В.В. Осико, В.П. Сакун, В.А. Смирнов, И.А. Щербakov. *ЖЭТФ* **81**, 96 (1981).
- [34] С.К. Секацкий, В.С. Летохов. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 311 (1996).
- [35] М.А. Ельяшевич. *Спектроскопия редких земель.* ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [36] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия.* Наука, М. (1974). 195 с.