

4. Gaunt, L. F., Hughes, J. F. (2003). Electrostatic charging of trigger actuated spray devices. *Institute of Physics Electrostatics*, 5, 59-64.

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА ПИТАТЕЛЬНЫХ И ПРОТРАВЛИВАЮЩИХ РАСТВОРОВ ПРИ НАНЕСЕНИИ ИХ НА РАСТЕНИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

**Г. Б. Иноземцев,
С. Д. Ващишин**

Аннотация. Рассмотрен метод измерения электрического заряда питательных и протравливающих растворов, разработана методика калибровки и змерительного прибора, приведены результаты измерений величины их зарядов.

Ключевые слова: электрическое поле, электрический заряд, измерения заряда, электрометр, питательный и протравливающий раствор

ANALYSIS METHODS OF DETERMINING THE ELECTRIC CHARGE NUTRITIOUS AND ETCHED SOLUTIONS IN THEIR APPLICATION FOR PLANTS IN AN ELECTRIC FIELD

**G. Inozemtsev,
S. Vaschishin**

Annotation. The method of measuring the electric charge of nutrients and etched solutions, developed a method of calibrating the measuring device and the results of measurements of the size of their charges.

Key words: electric field, electric charge, the charge measurement, electrometer, nutritious and etched solutions

УДК 535.37

КОРОТКОХВИЛЬОВА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ ЦИНКУ / МАНГАНУ $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1, 5$; $x = 0 - 2$)

В. В. БОЙКО, кандидат фізико-математичних наук, доцент
О. В. ГОМЕНЮК, кандидат фізико-математичних наук, доцент
С.Г. НЕДІЛЬКО, доктор фізико-математичних наук, професор
**Національний університет біоресурсів
і природокористування України**
e-mail: nni.elektrik@gmail.com

Анотація. Досліджено люмінесцентні властивості подвійних фосфатів двовалентних металів цинку/мангану $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1, 5$; $x = 0 - 2$).

Показано, що як ультрафіолетова, так і синьо-рожева люмінесценція досліджених сполук створена дефектами структури, що створюються молекулами води, атоми яких входять до найближчого оточення двовалентного металу решітки в різних оточеннях.

Ключові слова: *люмінесценція, дефекти структури, подвійні фосфати*

Індивідуальні дифосфати цинку ($Zn_2P_2O_7$), мангану ($Mn_2P_2O_7$) та магнію ($Mg_2P_2O_7$) відомі своїм практичним застосуванням. На їх основі виготовляють термостійкі пігменти, каталізатори, тверді електроліти, антикорозійні рідини і т. д. [1, 2]. Нами та іншими авторами досліджувались їхні оптичні властивості [3-10]. Дифосфати, які мають в своєму складі одночасно цинк і манган (магній), вміст яких можна контролювано змінювати, мають в порівнянні з індивідуальними дифосфатами інші, для певних цілей - покращенні фізико-хімічні, а відповідно і експлуатаційні характеристики. Очевидно, їх оптичні, зокрема, люмінесцентні властивості також мають відрізнятися від характеристик індивідуальних дифосфатів.

Важливим аспектом є те, що дифосфати цинку допускають введення до їх складу мангану у широкому діапазоні – аж до повної заміни ним іонів цинку,

крім того, сполуки $Zn_2P_2O_7$ та тверді розчини $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7$ можуть існувати не тільки у вигляді безводних сполук, а і у вигляді гідратів, причому з різним і, що дуже важливо, контрольованим вмістом молекул води, що можуть модифікувати оптичні властивості дифосфатів двовалентних металів.

Мета досліджень – дослідити короткохвильову люмінесценцію (діапазон 280-650 нм) сполук - дифосфатів цинку $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot nH_2O$ без мангану ($x = 0$) та з манганом ($x \neq 0$) як безводних ($n = 0$), так і з різним вмістом кристалізаційної води ($n = 1 - 5$). Такі дослідження практично не проводилися та мають не тільки науковий інтерес з позиції фізики люмінесцентних процесів в таких матеріалах, але і дають інформацію щодо структури гідратів подвійних фосфатів цинку/мангану, що відомі своїми практичними застосуваннями. Тому, ці дослідження є актуальними та перспективними.

Матеріали та методика досліджень. Люмінесценція зразків досліджувалась за $T = 4,2, 77$ та 300 К. Зразки розміщувались в гелієвому або азотному кріостатах, в рідкому гелії або азоті за температури зразків $4,2$ або 77 К відповідно. Люмінесценцію збуджували випромінюванням лазера ИЛГИ-501 (довжина хвилі збудження $\lambda_{36} = 337,1$ нм) та випромінюванням ксенонової лампи ДКЕЛ-1000 (область довжин хвиль збудження $300-650$ нм), яке розкладали в спектр за допомогою подвійного призмового монохроматора ДМР – 4. Спектрометр ДФС – 12 (обернена лінійна дисперсія 10 Å/мм) використовували для реєстрації спектрів люмінесценції.

Спектри люмінесценції за збудження в області вакуумного ультрафіолету та спектра збудження в цій області вимірювались на станції

SUPERLUMI синхротрону DESY в м. Гамбург (Німеччина). Спектри люмінесценції записувалися в діапазоні довжин хвиль 275–950 нм і спектри збудження люмінесценції – в діапазоні 50–334 нм за температур від низьких (гелієвих) 10 К до 300 К.

Результати досліджень. В спектрах короткохвильової люмінесценції (діапазон 280-650 нм) досліджених дифосфатів цинку $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot nH_2O$ без мангану ($x = 0$) та з манганом ($x \neq 0$) як безводних ($n = 0$), так і з різним вмістом кристалізаційної води ($n = 1-5$) спостерігаються дві основні відокремлені за розташуванням складові випромінювання. Це смуга, що лежить в діапазоні близького УФ світла з $\lambda_{\text{мак}} = 340$ нм та широка смуга синьо-рожевого випромінювання в діапазоні 350-650 нм, положення максимуму, обвідної якої залежить від складу (цинк/манган) і від кількості молекул води. Наших експериментальних даних щодо цих смуг випромінювання, на сьогодні, недостатньо аби зробити точні висновки стосовно їх походження. Літературні дані, де описано люмінесцентні властивості подібних сполук, також досить скупі. Певні припущення можливі, хіба що, на основі порівняння із властивостями пірофосфатів цирконію, ZrP_2O_7 , та гафнію, HfP_2O_7 . Так, смуга УФ люмінесценції дифосфатів цинку з максимумом за 340 нм є подібною до УФ люмінесценції цих сполук. Останню спостерігали за збудження катодними, ZrP_2O_7 , та рентгенівськими променями, HfP_2O_7 , і приписували переходам з переносом заряду в октаедричних групах ZrO_6^{8-} та HfO_6^{8-} . Вважається, що близькість потенціалів іонізації іонів цирконію Zr^{4+} і гафнію Hf^{4+} зумовлює близькість їх спектрів: вони складаються із одинарної смуги з максимумами за 285,5 і 305 нм для пірофосфатів цирконію і гафнію відповідно. Наведене порівняння дозволяє нам УФ свічення, що спостерігається для дифосфату цинку, розглядати як його «самоактивовану» люмінесценцію, природа якої, однак, підлягає уточненню.

Зокрема, досить проблематично приписувати це свічення переходам з переносом заряду в октаедричних групах, що містять іони цинку, адже потенціал іонізації іонів Zn^{2+} (17,9, eV) досить сильно відрізняється від даних для іонів Zr^{4+} (34,32, eV) та Hf^{4+} (33,3, eV). Крім згаданих сполук, подібне УФ випромінювання виявляє також дигідрат дифосфату калію ербію $KErP_2O_7 \cdot 2H_2O$ та дифосфати калію алюмінію/індію. Для цих подвійних фосфатів оточення катіонів металів не октаедричне, а їх потенціали іонізації суттєво відрізняються від таких для цинку, гафнію чи цирконію. До згаданого слід додати, що смуга 340 нм та смуга видимого синьо-рожевого випромінювання мають подібні спектри збудження (рис.), для яких повторювані в діапазоні 150-300 нм фрагменти нами було приписано певним дефектам кристалічної решітки досліджених сполук.

Введення води до сполуки змішаного складу (з близькими концентраціями цинку та мангану) мало б призводити до формування значної кількості дефектів в підгратці кисню. Дані, наведені на рис., слід розглядати підтвердженням дефектного походження як УФ, так і синьо-рожевої люмінесценції досліджених сполук. Крім того, із цього ж рисунку видно, що короткохвильове свічення в різних спектральних областях, хоча і

збуджується через подібні, або ж навіть однакові дефекти, однак, породжується центрами різного типу. Дійсно, короткохвильові складові спектрів збудження є більш інтенсивними для УФ свічення, ніж для синьо-рожевого, а додавання води призводить до сильного зростання інтенсивності довгохвильових компонентів, тоді як короткохвильова частина спектрів майже не змінюється. Червона люмінесценція, яка для безводних сполук краще збуджувалася в короткохвильових компонентах спектрів збудження, для сполук із водою краще збуджується в довгохвильових (рисунок), що також підтверджує існування різних систем дефектів.

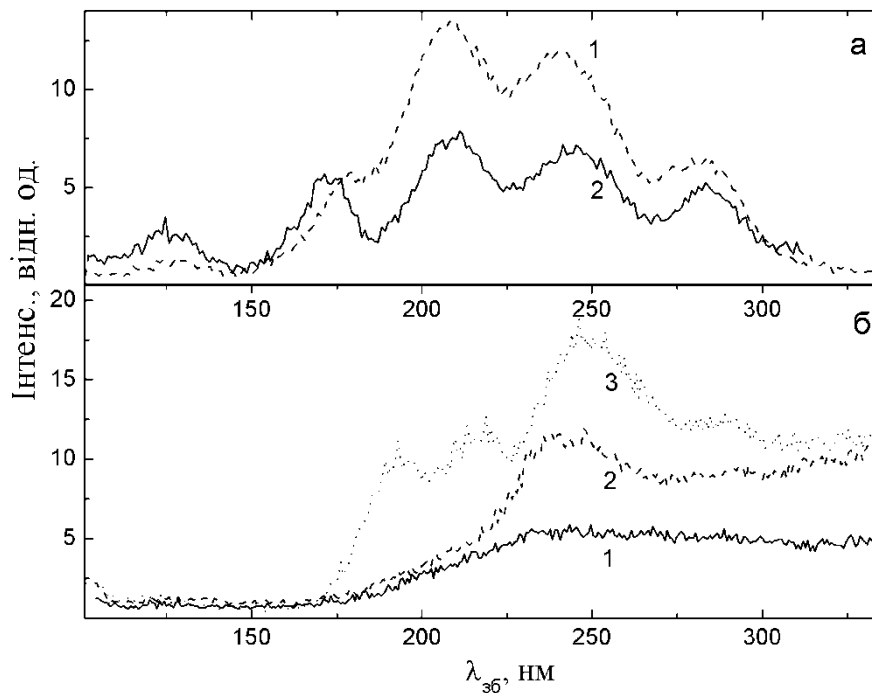


Рис. Спектри збудження люмінесценції сполук $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$:
а – $\lambda_p = 470$ (1) і 340 нм (2) та $Zn_{1,24}Mn_{0,76}P_2O_7 \cdot nH_2O$: **б** – $n = 0$ (1), 1 (2) і 5 (3); $\lambda_p = 450$ нм; $T = 10$ К

Висновки

1. Наведені результати дозволяють розглядати як ультрафіолетову, так і синьо-рожеву люмінесценцію досліджених сполук, як таку, що створена дефектами структури. Про це свідчить хоча б те, що додавання води призводить до сильного зростання інтенсивності довгохвильових компонентів, тоді як короткохвильова частина спектрів майже не змінюється.

2. Червона люмінесценція, яка для безводних сполук краще збуджувалася в короткохвильових компонентах спектрів збудження, підтверджує існування різних систем дефектів, що створюються молекулами води, атоми яких можуть входити до найближчого оточення решітки двовалентного металу в різних оточеннях (як тетраедричному, так і в октаедричному).

Список літератури

1. Smith A. L.. Luminescence of three forms of Zinc Orthophosphate: Mn / Arthur L. Smith // J. of the Electrochemical Society. – 1951. – V. 98, № 9. – P. 363–368.
2. Han B., Optical properties of Mn⁴⁺ ions in GaN:Mn codoped with Mg acceptors / B. Han, R. Y. Korotkov, B. W. Wessels, M. P. Ulmer // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 84, Is. 26. – P. 5320–5322.
3. Muuga I. A. The sensitized luminescence of the Ca₃(PO₄)₂ - Ga, Mn and Ca₃(PO₄)₂-In, Mn / I. A. Muuga, N. E. Lushchik // Research on the luminescence / Proceedings of the Institute of Physics and Astronomy, Academy of Sciences of the Estonian SSR / Tartu. – 1962. – V. 21. – P. 51.
4. Lakshmana J. Rao, Electron paramagnetic resonance and optical absorption studies on Mn²⁺ ions doped in KZnClSO₄·3H₂O single crystals / J. Lakshmana Rao, B. Deva Prasad Raju, N. O. Gopul, K. V. Narasimhulu // Physica B. – 2005. – V. 355. – P. 207–215.
5. Patra A. Effects of dopand concentration and annealing temperature on the phosphorence from Zn₂SiO₄:Mn²⁺ nanocrystals / A. Patra, F. Gary, Baker, N. Sheila Baker // Journal of Luminescence. – 2005. – V. 111. – P. 105–111.
6. Fuhai Su, Baoshan Ma, Kun Ding [et al.] Luminescence temperature and pressure studies of Zn₂SiO₄ phosphors doped with Mn²⁺ and Eu³⁺ ions // Journal of Luminescence. – 2006. – V. 116. – P. 117–126.
7. Crispin Calvo. The crystal structure and phase transitions of β-Zn₂P₂O₇ / Crispin Calvo // Canad. J. of Chem. – 1965. – V. 43. – P. 1147–1153.
8. Каминский А. А. The laser crystals. – Moscow: Nauka, 1975. – 268 p.
9. Constant Z. A. Divalent metal phosphates – Riga: Zinatne, 1987. – 371 p.
10. Бойко В. В. Люмінесцентні властивості пірофосфатів цинку-мангану / В. В. Бойко, О. В. Гоменюк, С. Г. Неділько // Науковий вісник НУБіП України. Серія «Техніка та енергетика АПК». – 2015. – Вип.224. – С. 122-131.

References

1. Arthur, L. Smith. (1951). Luminescence of three forms of Zinc Orthophosphate: Mn. J. of the Electrochemical Society, 98 (9), 363–368.
2. B. Han, R. Y., Korotkov, B. W. Wessels, M. P. Ulmer (2004). Optical properties of Mn⁴⁺ ions in GaN:Mn codoped with Mg acceptors. Applied Physics Letters, 84 (26), 5320–5322.
3. Muuga, I. A., Lushchik, N. E. (1962). The sensitized luminescence of the Ca₃(PO₄)₂ - Ga, Mn and Ca₃(PO₄)₂-In, Mn. Research on the luminescence. Proceedings of the Institute of Physics and Astronomy, Academy of Sciences of the Estonian SSR, Tartu, 21, 51.
4. J. Lakshmana, Rao, B. Deva Prasad, Raju, N. O., Gopul, K. V., Narasimhulu (2005). Electron paramagnetic resonance and optical absorption studies on Mn²⁺ ions doped in KZnClSO₄·3H₂O single crystals. Physica B, 355, 207–215.
5. A., Patra, Gary A., Baker, Sheila N., Baker (2005). Effects of dopand concentration and annealing temperature on the phosphorence from Zn₂SiO₄:Mn²⁺ nanocrystals. Journal of Luminescence, 111, 105–111.
6. Fuhai, Su, Baoshan, Ma, Kun, Ding [et al.] (2006). Luminescence temperature and pressure studies of Zn₂SiO₄ phosphors doped with Mn²⁺ and Eu³⁺ ions. Journal of Luminescence, 116, 117–126.
7. Crispin, Calvo. (1965). The crystal structure and phase transitions of β-Zn₂P₂O₇. Canad. J. of Chem., 43. 1147–1153.
8. Kaminskiy, A. A. (1975). The laser crystals. Moscow: Nauka, 268.

9. Constant, Z. A. (1987). Divalent metal phosphates. Riga: Zinatne, 371.
10. Boiko. V. V., Homeniuk, O.V., Nedilko, S.H. (2015). Liuminestsentni vlastyvoli pirofosfativ tsynku-manhanu [Luminescent properties of zinc-manganese pyrophosphate]. Naukovyi visnyk NUBiP Ukrainy. Seriya «Tekhnika ta enerhetyka APK», 224, 122-131.

КОРОТКОВОЛНОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЦИНКА / МАНГАНА $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1, 5$; $x = 0 - 2$)

**В. В. Бойко,
О. В. Гоменюк,
С. Г. Недилько**

Аннотация. *Исследованы люминесцентные свойства двойных фосфатов двухвалентных металлов цинка/мангана $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1, 5$; $x = 0 - 2$).*

Показано, что как ультрафиолетовая, так и синя – оранжевая люминесценция исследованных соединений создана дефектами структуры, созданных молекулами воды, атомы которых входят в ближайшее окружение двухвалентного металла решетки в разных окружениях.

Ключевые слова: *люминесценция, дефекты структуры, двойные фосфаты*

SHORT-WAVE LUMINESCENCE OF DOUBLE PHOSPHATES $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1, 5$; $x = 0 - 2$)

**V. Boyko,
O. Gomenyuk,
S. Nedilko**

Annotation. *Luminescence properties of two valence metals double phosphates $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7$ ($x = 0 \div 2$) have been investigated. It was shown that both ultraviolet and blue - orange luminescence of this substances is created by the defects of structure, created by molecules waters the atoms of that are included in the nearest surroundings of bivalent metal of grate in different surroundings.*

Keywords: *luminescence, defects of structure, double hosphates*