

УДК 535.37

Гоменюк О.В.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н., доц.,  
Шелудько В.І.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н., доц.,  
Неділько С.Г.<sup>2</sup>, д.ф.-м.н., ст.н.сп.,  
Бойко В.В.<sup>3</sup>, к.ф.-м.н., доц.,  
Антрапцева Н.М.<sup>3</sup>, д.х.н. проф. зав.каф.,  
Вірко С.В.<sup>4</sup>, к.ф.-м.н., н.с.

### Люмінесцентні властивості пірофосфатів цинку/мангану: $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7$ ( $x = 0 \div 2$ ). Частина 1: Безводні фосфати

Досліджено люмінесцентні властивості безводних подвійних фосфатів двовалентних металів цинку/мангану,  $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7$  ( $x = 0 \div 2$ ). Показано, що іони мангану,  $Mn^{2+}$ , в матриці дифосфату цинку формують три типи центрів випромінювання, де іон  $Mn^{2+}$  знаходиться в нормальному октаедричному оточенні; в октаедрах, що мають вакансії кисню, та в тетраедричному оточенні. З центрами першого типу пов'язується смуга червоного випромінювання з максимумом в околі 690 - 700 нм; центри другого типу зумовлюють довгохвильову смугу червоного випромінювання (максимум в околі 730 нм); смуга «зеленого» випромінювання (максимум в околі 450 - 470 нм) обумовлена центрами третього типу.

Ключові слова: центр люмінесценції, загасання, пастка, пірофосфат.

<sup>1</sup>Глухівський національний педагогічний університет імені Олександра Довженка, 41400, м. Глухів, вул. Києво-Московська, 24, e-mail: gomenyuk@gmail.com

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр. Глушкова 4д, e-mail: SNedilko@univ.kiev.ua

<sup>3</sup>Національний університет природокористування і біоресурсів України, 03041, м. Київ, вул. Героїв Оборони, 15, e-mail: techphis\_chair@twin.nauu.kiev.ua

<sup>4</sup>Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України, 03028, м. Київ, пр. Науки, 41.

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

#### Вступ

Індивідуальні дифосфати цинку ( $Zn_2P_2O_7$ ), мангану ( $Mn_2P_2O_7$ ) та магнію ( $Mg_2P_2O_7$ ) відомі своїми практичними застосуваннями. На їх основі виготовляють термостійкі пігменти,

O. V. Gomenyuk<sup>1</sup>, PhD,  
V. I. Sheludko<sup>1</sup>, PhD,  
S. G. Nedilko<sup>2</sup>, Dr. Sci.,  
V. V. Boyko<sup>3</sup>, PhD,  
N.M. Antraptseva<sup>3</sup>, Dr. Sci.,  
S. V. Virko<sup>4</sup>, PhD.,

### The luminescence properties $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7$ ( $x = 0 \div 2$ ) pyrophosphate. Part 1: The anhydrous phosphates

Luminescence properties of two valence metals anhydrous double phosphates  $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7$  ( $x = 0 \div 2$ ) have been investigated. It was shown that  $Mn^{2+}$  ions form three types of the emission centers where  $Mn^{2+}$  ion can be located, first in the regular octahedral oxygen environment, second, in defect octahedra that has oxygen vacancy, and third, – in the tetrahedral oxygen environment. Red emission with peak position near 690 – 700 nm is accompanied with the first type of luminescence centers; second type of the centers determines other red luminescence (peak position is near 730 nm) and third type of the centers originates “green” emission (peak position is about 450 - 470 nm).

Key Words: luminescence centre, decay, trap, pyrophosphate.

<sup>1</sup>Oleksandr Dovzhenko Hlukhiv national pedagogical university, 41400, Hlukhiv, Kyuevo-Moskovs'ka str., 24, e-mail: gomenyuk@gmail.com

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: SNedilko@univ.kiev.ua

<sup>3</sup>National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 03041, Kyiv, Heroyiv Oborony st., 15, e-mail: techphis\_chair@twin.nauu.kiev.ua

<sup>4</sup>V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, 03028, Kyiv, pr. Nauki, 41.

каталізатори, тверді електроліти, антикорозійні рідини і т. д. [1, 2]. Відомими є і їхні оптичні властивості [3, 4]. 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  $x$ , що дуже важливо, контрольованим вмістом молекул води, що можуть модифікувати оптичні властивості дифосфатів двовалентних металів.

Відомості щодо структури, хімічних і фізичних властивостей дифосфатів, в складі яких одночасно є два катіони, Zn і Mn (Mg), стосуються, в основному, безводних твердих розчинів дифосфатів або ж гідратованих подвійних солей на основі одно- і двовалентного металу [5 – 7]. Дані щодо гідратованих твердих розчинів дифосфатів, зокрема, цинку й мангану (магнію) у літературі відсутні. Тому результати наших досліджень можуть мати не тільки самостійний інтерес з позиції фізики люмінесцентних процесів в таких матеріалах, але і як нові дані щодо структури гідратів подвійних фосфатів цинку/мангану.

Виходячи з вище розглянутого, в першій частині цієї роботи ми дослідили люмінесцентні властивості безводних подвійних фосфатів двовалентних металів цинку/мангану  $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7$  ( $x = 0 \div 2$ ), а вплив на ці властивості молекул води (в одно- та п'ятигідратах  $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7$ , та відповідно, буде розглянуто в її другій частині).

#### Експериментальні методи та обладнання для експериментальних досліджень

З'ясування умов синтезу концентраційної серії вказаних дифосфатів виконувалися із застосуванням методу остаточних концентрацій. В якості вихідних реагентів використовувалися водні розчини сульфатів  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  та дифосфату  $K_4P_2O_7$  марки "ч.д.а". Як оптимальні були взяті наступні співвідношення у складі реагентів:  $P_2O_7^{4-}/(Zn^{2+} + Mn^{2+}) = 0,2$ ;  $k = Zn/Mn$  змінювали в межах 5,67–0,8.

Безводні кристали отримувались шляхом нагрівання синтезованих пентагідратів до температур  $T = 853$  К.

Люмінесценція досліджувалась при  $T = 4,2, 77$  та 300 К. Зразки розміщувались в гелієвому або азотному кріостатах, в рідкому гелії або азоті при температурі 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 ДКЕЕЛ-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 при збудженні в області вакуумного ультрафіолету та спектри збудженні 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 при температурах  $T \cong 10$  і 300 К.

Спектри рентгенолюмінесценції реєструвались при одночасному опроміненні неперервним рентгенівським джерелом приблизно на протязі 1200 с, при кімнатній температурі і при температурі рідкого азоту ( $T = 300$  і 77 К відповідно).

#### Експериментальні результати та їх обговорення

Люмінесцентні властивості кристалів дифосфатів двовалентних металів  $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7$  вивчалися в широкій області довжин хвиль збудження,  $\lambda_{36} = 50 - 630$  нм, і при температурах від 4,2 до 300 К. В спектрах фотолюмінесценції (ФЛ) індивідуального дифосфату цинку,  $Zn_2P_2O_7$ , при  $T = 300$  К спостерігається широка складна смуга синьо – рожевого випромінювання з максимумом обвідної в околі 475 нм (рис. 1, крива 1).

З появою мангану у складі сполуки інтенсивність ФЛ падає більше ніж в 2 рази. При цьому зростає відносна інтенсивність довгохвильової сторони спектра ФЛ в області 500 - 600 нм, а в діапазоні, 600 - 750 нм, з'являється неявно виражений компонент спектра (рис. 1, крива 2). При подальшому збільшенні вмісту Mn ( $x > 1$ ) інтенсивність довгохвильової частини спектра ФЛ падає і для сполуки  $Mn_2P_2O_7$  спектр має максимум при 450 - 470 нм (рис. 1, крива 3).

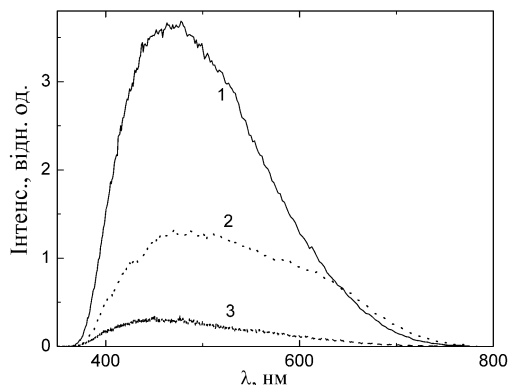


Рис. 1. Спектри ФЛ  $Zn_2P_2O_7$  (1),  $Zn_{1.04}Mn_{0.96}P_2O_7$  (2),  $Mn_2P_2O_7$  (3),  $T = 300$  К,  $\lambda_{36} = 337,1$  нм.

Пониження температури зразків від кімнатної до 77 К супроводжується помітним (~ 6 разів) спадом інтенсивності описаної короткохвильової ФЛ, однак, водночас, в довгохвильовій області випромінювання з'являється інтенсивна смуга червоного випромінювання з максимумом,  $\lambda_m$ , в околі 690 нм (рис. 2).

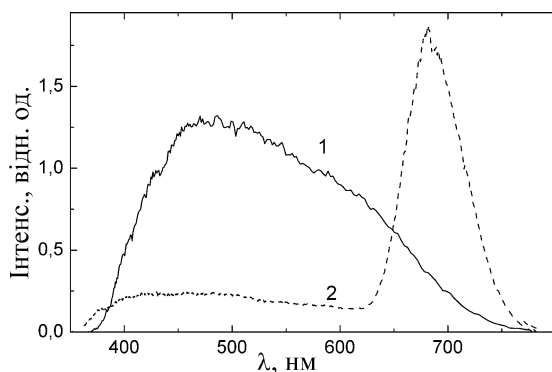


Рис. 2. Спектри ФЛ кристалів  $Zn_{1.04}Mn_{0.96}P_2O_7$ .  $T = 300$  (1) і 77 К (2),  $\lambda_{36} = 337,1$  нм.

Смуга червоного випромінювання переважає в спектрах випромінювання фосфату  $Zn_{1.04}Mn_{0.96}P_2O_7$  не тільки при фотозбудженні. В спектрах рентгенолюмінесценції (РЛ) при низьких температурах інтенсивність червоної смуги переважає інтенсивність короткохвильової в ~ 100 разів, а при кімнатній температурі ця смуга, як і при фотозбудженні, – відсутня (рис. 3). При збудженні жорстким, вакуумним ультрафіолетом вона домінує в спектрах люмінесценції в усьому діапазоні температур: 4,2 - 300 К (рис. 3).

Залежність  $I(РЛ)$ , від часу опромінення зразків рентгеновським випромінюванням порівняно не сильно залежить від типу сполуки, якщо зразки опромінують при  $T = 77$  К (рис. 4, криві 2, 3, 5), і досить сильно змінюється в залежності від

складу сполуки, якщо зразки опромінують при кімнатній температурі (рис. 4, криві 1, 4).

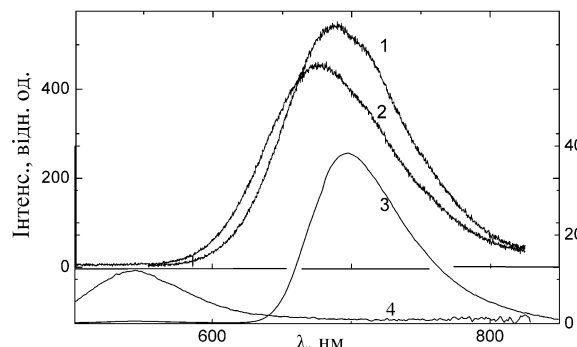


Рис. 3. Спектри люмінесценції при ВУФ збудженні (1, 2;  $\lambda_{36} = 170$  нм) та спектри РЛ (3, 4) сполуки  $Zn_{1.04}Mn_{0.96}P_2O_7$ ;  $T = 10$  (1) і 300 (2) та 77 (3) і 300 К (4).

При кімнатній температурі опромінення світлосума накопичується значно сильніше у випадку індивідуального фосфату цинку (крива 1), ніж у випадку подвійного фосфату  $Zn_{1.04}Mn_{0.96}P_2O_7$  (рис. 4, крива 4).

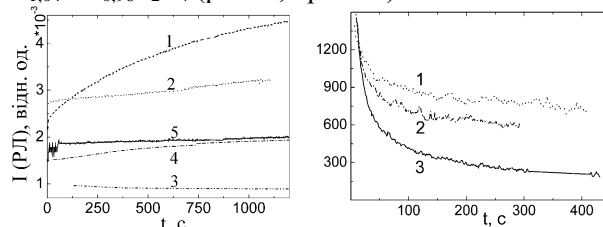


Рис. 4. Криві  $I(РЛ)$  для сполук  $Zn_2P_2O_7$  (1, 2),  $Zn_{1.04}Mn_{0.96}P_2O_7$  (3, 4) та  $Mn_2P_2O_7$  (5) в залежності від часу опромінення,  $T = 300$  (1, 4) і 77 К (2, 3, 5).

Рис. 5. Криві фосфоресценції сполук  $Zn_2P_2O_7$  (1, 2),  $Zn_{1.04}Mn_{0.96}P_2O_7$  (3);  $T = 300$  (1) і 77 К (2, 3).

Дані рис. 4 корелюють із даними щодо впливу температури на швидкість загасання фосфоресценції: з пониженням температури зразків  $Zn_2P_2O_7$  від кімнатної до 77 К загасання фосфоресценції відбувається швидше (рис. 5, криві 1, 2). Заміна атомів цинку на манган також призводить до більш швидкого загасання свічення (рис. 5).

Наведені дані свідчать, що пастки, відповідальні за запасаєння світлосуми, як в нелегованих, так і в легованих манганом сполуках, є відносно мілкими: пониження температури до 77 К уже сильно зменшує імовірність звільнення з них носіїв. Крім того, з цих даних випливає, що іони мангану створюють нові рівні захоплення, а також ефективно

взаємодіють з пастками і частину електронів із заповнених пасток вивільняють на себе, перекриваючи, тим самим канал їх переходу на центри власного випромінювання матриці.

Результати досліджень кривих термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) узгоджуються із наведеними вище даними щодо поведінки кривих запасання світлосуми, кривих загасання фосфоресценції, спектрами РЛ та спектрами свічення при збудженні вакуумним ультрафіолетом. Дійсно, якщо для індивідуального фосфату  $Zn_2P_2O_7$  спостерігається два чітких піки при 140 та 184 К в низькотемпературній частині кривої ТСЛ і два невеликої інтенсивності піки в області високих температур при 265 і 295 К, то для твердого розчину  $Zn_{1,04}Mn_{0,96}P_2O_7$  спектр пасток є подібним, але значною мірою неоднорідно розширеним: в спектрі ТСЛ спостерігається широка смуга, яка знаходиться в тому ж діапазоні температур 100 - 250 К, а тому її можна розглядати як утворену суперпозицією згаданих вище піків, але за умови їх енергетичної неоднорідності. Крім того для подвійного фосфату додаються і деякі нові піки. Це, очевидно, як пік в області низьких,  $\sim 120$  К, так і особливо піки при більш високих температурах, зокрема, в околі 160 та 210 К. В результаті крива ТСЛ в цілому зміщується в область більш високих температур (рис. 6).

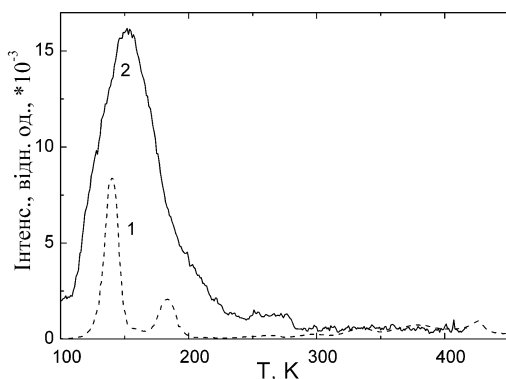


Рис. 6. Криві ТСЛ сполук  $Zn_2P_2O_7$  (1) та  $Zn_{1,04}Mn_{0,96}P_2O_7$  (2)

Для ТСЛ монофосфату цинку можна провести елементарні оцінки глибини рівнів захоплення, яким відповідають піки ТСЛ при 140 та 184 К.

Аналіз форми цих піків показує, що вони є більш протяжними з боку низьких температур, що, як відомо, є ознакою, так званої, лінійної кінетики ТСЛ (імовірність повторного захоплення електронів на пастки багато менша імовірності їх рекомбінації на центрах свічення).

З врахуванням цієї обставини глибину пастки  $E_t$  можна оцінити за відомою елементарною формулою [8]:

$$E_t = \frac{2T_m^2}{\delta},$$

де  $T_m$  - положення максимуму, а  $\delta$  - напівширина піка кривої ТСЛ. Одержані за цією формулою значення складають  $\sim 2100$  і  $2500$   $cm^{-1}$ , відповідно для піків при  $T = 140$  і  $184$  К. Як відомо, наведена вище формула для  $E_t$  дає значення, завищені на 20 - 40 % порівняно із реальними, а отже і дійсні величини  $E_t$  слід оцінювати значеннями 1500 - 1750 та 1780 - 2080  $cm^{-1}$ .

Таким чином, обидва типи сполук, без мангану та з манганом, мають дуже подібну систему дефектів (пасток). Ця система, очевидно, є досить складною, що зумовлює різний відгук сполуки певного складу на збудження різного типу. Так, енергія близького ультрафіолету (наприклад, 337,1 нм), в сполуках з манганом при низьких температурах ефективніше потрапляє до центрів червоного свічення, ніж до центрів власного свічення, і тому в спектрах ФЛ при низьких температурах спостерігається тільки червона смуга, тоді як при температурах порядку кімнатної її інтенсивність дуже незначна (див. рис. 1 та рис. 2). При високоенергетичному ВУФ збудженні, яке, очевидно, викликає міжзонні переходи, в спектрах легованих сполук, незалежно від температури зразків, в основному, виявляють довгохвильову червону смугу випромінювання, а свічення матриці – відсутнє. Очевидно, за умови низьких температур, як при «низькоенергетичному» УФ збудженні, коли вільні носії зарядів не утворюються, так і при ВУФ збудженні енергія збудження від матриці ефективно передається до домішкових іонів мангану, («пряме» збудження центрів червоної люмінесценції також, можливо, має місце). Із цього випливає, що при УФ та ВУФ збудженнях в люмінесцентних процесах беруть участь дефекти, які безпосередньо взаємодіють із центрами червоної люмінесценції. Це, однак, мають бути дефекти різного типу, які відрізняються положенням енергетичних рівнів. Ті із них, що формують глибокі рівні, є більш ефективними при ВУФ збудженні, а дефекти із мілкими рівнями актуальні при УФ збудженні. За наявності мангану, при низьких температурах, енергія збудження від дефектів передається переважно на центри люмінесценції, пов'язані саме із іонами мангану і тільки при підвищенні температури до кімнатної енергія збудження

дефектної матриці передається і до центрів власного свічення. Розташування рівнів дефектів на різній глибині зумовлює різну температурну поведінку червоної люмінесценції в залежності від типу збудження: «високоенергетичне» ВУФ чи «низькоенергетичне» УФ збудження. В результаті, при УФ збудженні червона люмінесценція швидко загасає з підвищенням температури, при ВУФ збудженні - загасання є повільним. Описані вище зміни кривих ТСЛ, (рис. 6), показали, що в результаті легування фосфату цинку іонами мангану генеруються пастки з більш глибокими рівнями. При рентгенівському збудженні, утворені вільні носії зарядів, очевидно, більш ефективно захоплюються пастками, безпосередньо зв'язаними із іонами мангану ніж з центрами власного свічення, внаслідок чого при низьких температурах інтенсивність червоної люмінесценції значно переважає інтенсивність власного свічення. Глибина цих пасток як показали наведені вище результати розрахунків є як раз такою, що може забезпечувати при кімнатній температурі сильне загасання червоної РЛ і посилення власної РЛ (рис. 3).

Введення іонів мангану до складу дифосфату цинку призводить до змін, очевидно, не тільки в ансамблі дефектів кристалічної решітки. Наведені дані свідчать, що на основі іонів мангану формуються нові, домішкові, центри люмінесценції з якими слід асоціювати смуги випромінювання в діапазоні 450 – 650 нм, (див. рис. 1 та рис. 2), та смугу червоного випромінювання з максимумом в околі 700 нм (див. рис. 2 та рис. 3). Дійсно, є загальновідомим, що «зелене» свічення в діапазоні 400 - 600 нм в сполуках, які містять домішковий манган, або манган, що входить до їх складу, можуть спричиняти двозарядні іони  $Mn^{2+}$  у кисневому оточенні близькому до тетраедричного, а іони  $Mn^{2+}$ , які знаходяться в октаедричному кисневому оточенні, характеризуються червоною люмінесценцією в діапазоні 600 - 800 нм [1-6]. В складних матрицях, до складу яких входять комплексні оксидні молекулярні аніони, інколи одночасно виявляють центри обох типів. Наведені вище дані вказують на можливість реалізації такої ситуації і для досліджених нами фосфатів.

Можливість одночасного формування на основі іонів мангану центрів різного типу - в октаедричному та тетраедричному оточенні, впливає із даних щодо структури дифосфатів цинку та мангану. Вважається, що в  $Zn_2P_2O_7$

координаційне число для цинку дорівнює 5 або 6 [9]. Подібну невизначеність можна розглядати як наслідок існування в матриці дифосфату цинку поліедрів, що містять іони цинку, переважно, із кількістю атомів кисню: чотири та шість. Таку можливість, на наш погляд, обумовлено уже вихідною будовою решітки кристала  $Zn_2P_2O_7$ , в якій існує два нееквівалентних атоми цинку і, якщо один із них має здатність легше ніж інший втрачати два атоми кисню, то в решітці будуть існувати кисневі поліедри переважно двох типів. Не виключено, що певною мірою в структурі решітки представлено і поліедри з п'ятьма атомами кисню, які можна розглядати як дефектні октаедри.

Якщо іони мангану в оточенні чотирьох атомів кисню, є центрами «зеленої» люмінесценції, то характеристики свічення тих, що знаходяться в середині поліедрів із п'яти киснів, можуть бути близькими до характеристик октаедричних центрів. Аналіз червоної люмінесценції підтверджує, що спостережене нами червоне випромінювання дійсно є складним.

По - перше, на це вказує різна температурна поведінка червоного випромінювання в залежності від типу збудження: УФ, ВУФ або ж рентгенівське. По - друге, смуги цього випромінювання при різного типу збудження хоча і мають дуже близькі положення максимумів, однак форма смуг помітно відрізняється. Так, при ВУФ збудженні, контур смуги (крива 1 на рис. 3) описується однією широкою ( $\delta = 1770 \text{ cm}^{-1}$ ) гаусової форми кривою з  $\nu_m = 14370 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_m = 696 \text{ nm}$ ); УФ збудження призводить до асиметричної кривої (крива 2 на рис. 2) в якій домінує значно вузький ( $\delta = 1120 \text{ cm}^{-1}$ ) компонент гаусової форми з  $\nu_m = 14580 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 686 \text{ nm}$ ), із доданком ще одного довгохвильового контуру:  $\nu_m = 13700 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_m = 730 \text{ nm}$ );  $\delta = 640 \text{ cm}^{-1}$ ). В спектрі при рентгенівському збудженні (крива 3 на рис. 3) також маємо суму двох гаусових контурів з максимумами при  $14425 \text{ cm}^{-1}$  (693 нм) та  $13690 \text{ cm}^{-1}$  (730 нм) і напівширинами 990 та  $1490 \text{ cm}^{-1}$ . Розклад згаданих спектрів на складові показано на рис. 7.

Формування поліедрів з кількістю атомів кисню менше шести означає існування в решітці кристалів певної кількості кисневих вакансій, які можуть бути ядрами центрів власної люмінесценції дифосфатів. З наведених даних зрозуміло, що співвідношення кількості дефектів та домішкових центрів випромінювання зумовлених манганом, має впливати на люмінесцентні характеристики досліджених сполук. Важливим є і сам тип дефекту, від якого

може залежати конкурентноспроможність каналів передачі енергії збудження: до центрів власного свічення (загасання), чи то до центрів домішкової люмінесценції.

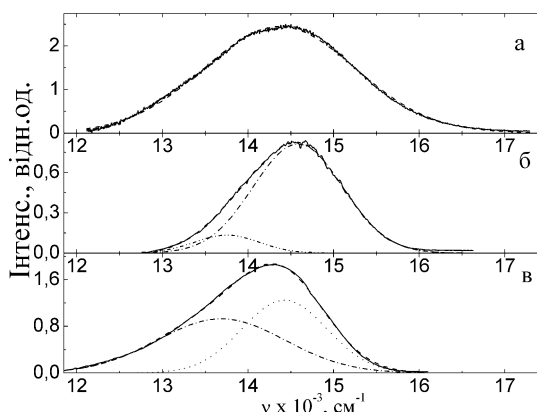


Рис. 7. Розклад спектрів люмінесценції на гаусові складові: а) при УФ збудженні: спектр 2 з рис. 2; б) при ВУФ збудженні: спектр 1 з рис. 3; в) при рентгенівському збудженні: спектр 3 з рис. 3.

### Висновки

Наведені результати дозволяють стверджувати, що домішкові іони мангану,  $Mn^{2+}$ , в матриці дифосфату цинку формують три типи центрів випромінювання:  $Mn^{2+}$  в октаедричному оточенні, таких центрів має бути переважна більшість; іони  $Mn^{2+}$  з дефектами у вигляді

### Список використаних джерел

1. Arthur L. Smith. Luminescence of three forms of Zinc Orthophosphate: Mn // J. of the Electrochemical Society. – 1951. – V. 98, № 9. – P. 363–368.
2. B. Han, R. Y. Korotkov, B. W. Wessels, M. P. Ulmer Optical properties of  $Mn^{4+}$  ions in GaN:Mn codoped with Mg acceptors // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 84, Is. 26. – P. 5320–5322.
3. Muuga I. A., Lushchik N. E. The sensitized luminescence of the  $Ca_3(PO_4)_2$  - Ga, Mn and  $Ca_3(PO_4)_2$ -In, Mn // 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. (in Russian).
4. Lakshmana Rao J., B. Deva Prasad Raju, N. O. Gopul, K. V. Narasimhulu Electron paramagnetic resonance and optical absorption studies on  $Mn^{2+}$

вакансій кисню в їх октаедричному оточенні, та іони  $Mn^{2+}$  в тетраедричному оточенні. З центрами першого типу пов'язується смуга червоного випромінювання з максимумом в околі 690 - 700 нм, яка переважає в усіх наведених спектрах; центри другого типу зумовлюють довгохвильову смугу червоного випромінювання (максимум в околі 730 нм); смугу «зеленого» випромінювання слід співставляти із центрами третього типу. Дефекти іншого типу ніж кисневі вакансії у першій координаційній сфері іонів мангану та віддалені дефекти, очевидно, спричиняють неоднорідне розширення смуг червоного випромінювання.

Одним із чинників, що можуть впливати на характеристики процесів люмінесценції, безумовно, можуть бути молекули води, атоми яких можуть входити до найближчого оточення двовалентного металу решітки. Тому в частині 2 цієї роботи буде розглянуто основні прояви впливу води на люмінесцентні властивості сполук  $Zn_{2x}Mn_xP_2O_7$ .

Автори висловлюють вдячність д.ф.-м.н.п.н.с. кафедри експериментальної фізики В. Я. Дегоді за допомогу у проведенні вимірювання характеристик РЛ та ТЛ досліджених матеріалів.

ions doped in  $KZnClSO_4 \cdot 3H_2O$  single crystals // Physica B. – 2005. – V. 355. – P. 207–215.

5. Patra A., Gary A. Baker, Sheila N. Baker Effects of dopand concentration and annealing temperature on the phosphorence from  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  nanocrystals // Journal of Luminescence. – 2005. – V. 111. – P. 105–111.

6. Fuhai Su, Baoshan Ma, Kun Ding [et al.] Luminescence temperature and pressure studies of  $Zn_2SiO_4$  phosphors doped with  $Mn^{2+}$  and  $Eu^{3+}$  ions // Journal of Luminescence. – 2006. – V. 116. – P. 117–126.

7. Crispin Calvo. The crystal structure and phase transitions of  $\beta-Zn_2P_2O_7$  / Crispin Calvo // Canad. J. of Chem. – 1965. – V. 43. – P. 1147–1153.

8. Kaminskiy A. A. The laser crystals – Moscow: Nauka, 1975. – 268 p. (in Russian).

9. Constant Z. A. Divalent metal phosphates – Riga: Zinatne, 1987. – 371 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 11.10.13