

Люминесценция потенциальных рентгенолюминофоров на основе фтористых, фторосульфатных и фторофосфатных соединений элементов подгруппы титана

М. М. Годнева, Н. Н. Борозновская

Синтезированы фторо-, фторосульфато- и фторофосфатометаллаты щелочных металлов из серно- и фосфорнокислых сред, соответственно. Изучена их рентгенолюминесценция (РЛ). Наибольшая интенсивность излучения была достигнута для допированного K_2ZrF_6 , среди фторосульфатоцирконатных — $Cs_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_2ZrF_4SO_4$, $Rb_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$. Значительным излучением, сопоставимым с излучением некоторых люминофоров обладают фторофосфатоцирконаты рубидия и цезия: $Rb_3Zr_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$, $CsZr_2F_8PO_4 \cdot 2H_2O$, $CsZrF_2PO_4 \cdot 0,5H_2O$, $CsZr_2(PO_4)_3 \cdot 2HF \cdot 2H_2O$, $Cs_3Zr_3O_{1,5}F_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Смещение излучения РЛ в длинноволновую область для фторосульфато- и фторофосфатометаллатов по сравнению с излучением фторидов может стать положительным моментом в случае создания люминофоров на их основе.

Ключевые слова: фтороцирконаты, фторосульфатоцирконаты, фторофосфатоцирконаты, щелочные металлы, потенциальные рентгенолюминофоры.

Введение

Люминофоры, преобразующие рентгеновское излучение в ультрафиолетовое, видимое и инфракрасное, находят широкое применение в различных областях практической жизни, например, в рентгенографии, для усиливающих люминесцентных экранов, для создания дозиметров, блоков оптически прозрачной керамики, в системах компьютерной томографии, в мульти-детекторных системах, а также в качестве пластинок для электронных микроскопов [1, 2]. Помимо медицинских диагностических целей их применяют и в промышленных установках для дефектоскопии.

В качестве люминофоров уже используют или перспективны для применения сульфиды, галогениды, вольфраматы, сульфаты, фосфаты, оксисульфиды и оксигалогениды металлов. В настоящее время известны рентгеновские люминофоры на основе ZnS , CdS , легированные Au , Ag и Pb , которые употребляются как в качестве непосредственных экранов в рентгеноспектроскопии и флюорографии, так и в качестве усиливающих экранов, предназначенных для

согласования спектральной чувствительности фотоматериалов или телевизионных трубок с источником рентгеновского излучения. Экраны из этих материалов должны иметь минимальный коэффициент отражения. ZnS в этом смысле является примером неудачного люминофора, поскольку имеет в видимом диапазоне 70–80% отражения.

Один из наиболее эффективных рентгенолюминофоров для усиливающих рентгеновских экранов, — $BaFCl$, активированный европием [3]. Отмечено положительное влияние легирования $YAlO_3:Ce$ кристаллов Zr^{4+} на люминесцентные свойства [4]. Особый интерес представляют материалы специально нелегированные, в которых роль акцепторов играют соответствующие собственные (врожденные) дефекты в анионной и катионной подрешетках, так как, по-видимому, именно собственные дефекты являются компонентами наиболее эффективных центров излучательной рекомбинации. Механизм переноса энергии при рентгеновском возбуждении еще не ясен.

Изобилие систем объясняется принципиальной невозможностью создания универсального люмино-

фора, обеспечивающего высокое качество изображения для всех видов рентгеновских исследований. Требования к люминофорам разнообразны и все время расширяются, поэтому растет их ассортимент, необходимый для различных целей и методов диагностики [5, 6]. Улучшение свойств рентгенолюминофоров и поиск новых материалов — актуальная задача в связи с возрастающей потребностью в преобразователях рентгеновского излучения в видимое.

Люминофоры должны обладать термической и химической стойкостью, иметь хороший спектр отражения, который зависит от дисперсности пигмента. Чем она выше, тем ниже коэффициент отражения. Для достижения определенной окраски мелкого пигмента требуется меньше, а яркость такого люминофора выше. Кроме того, яркость люминофорного слоя может зависеть от гранулометрического состава — она увеличивается с ростом среднего размера частиц [7]. Люминофор не должен быть токсичен. При выборе способа получения люминофора учитывают его способность к нанесению, то есть к образованию агрегативно-устойчивых суспензий и равномерных покрытий. При этом предпочтение отдается прокаленным люминофорам.

Цель данной работы — обобщение данных авторов по РЛ фтористых, фторосульфатных и фторофосфатных соединений элементов подгруппы титана, большинство из которых было получено впервые.

Материалы и методы исследования

При комнатной температуре прямым осаждением из растворов были синтезированы в системах $\text{Me}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MF}(\text{HF}) - \text{H}_2\text{O}$ фторо- и фторосульфатометаллаты (ФМе, ФСМе) [8], а также в системах $\text{MeO}(\text{A})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{MF}(\text{HF}) - \text{H}_2\text{O}$, где Me — Ti, Zr, Hf; A — NO_3 , Cl, M — Na, K, Rb и Cs, фторофосфатометаллаты (ФФМе) и фторидфосфаты (ФФ) [9 – 16]. Из них $\text{K}_2\text{TiF}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, $\beta\text{-Na}_2\text{ZrF}_6$, K_3ZrF_7 , K_2MeF_6 , $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$, Rb_3ZrF_7 , Rb_2ZrF_6 , $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$, Cs_2HfF_6 , $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$, $\text{Cs}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ были известны ранее.

При синтезе были использованы доступные реагенты в количестве не более пяти для каждого соединения, в то время как общее количество реактивов в производстве люминофоров составляет около 100 наименований, причем часть из них остродефицитна. Были выделены кристаллические

средние, кислые и основного характера соли, для которых записаны спектры РЛ с помощью лабораторной установки, собранной на базе монохроматора МДР-12 с компьютерным управлением. Интенсивность и спектральный состав излучения образцов регистрировали в видимом и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах. Для сравнения использовали спектры известных люминофоров BaSO_4 и CaF_2 . Выход люминесценции во всех таблицах и графиках приведен в относительных единицах, приблизительно соответствующих 1 кд/м^2 . Размер частиц ФМе и ФСМе определяли с помощью микроскопа, а так же по удельной поверхности и плотности. Для ФФМе использовали данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Часть данных была опубликована авторами ранее в приведенных статьях.

Результаты исследований

Исследовано более 100 спектров РЛ по диапазону максимального излучения и его интенсивности, по которой соединения подразделены на три группы. Первая группа может быть отнесена к потенциальным люминофорам (табл. 1 – 5), интенсивность свечения в ней выше, чем стандартного люминофора CaF_2 (0,18 отн. ед.)

Ко второй группе отнесены соединения с интенсивностью РЛ, равной 0,10 – 0,20 отн. ед., приближающейся к уровню свечения стандартного люминофора CaF_2 . К ним принадлежат фторид, фторо- и фторосульфатоцирконаты: $\beta\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (280)¹, K_2ZrF_6 (590), $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (580), $\beta\text{-CsZrOF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (600), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300), $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_8\text{Zr}_4\text{F}_2(\text{SO}_4)_{11} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (300 – 350), $\text{Cs}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$ (200);

фосфато- и фторофосфатометаллаты: $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (480), $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (250 – 520), $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{15}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (900), $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3,66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (900*, 980).

Такие соединения после их специальной обработки, вероятно, могут быть отнесены к люминофорам. Интенсивность излучения ФФЦ может быть дополнительно повышена за счет укрупнения частиц и легирования, а также путем удаления воды нагреванием.

В третью группу входят соединения, которые в оптическом диапазоне длин волн люминесцируют очень слабо (их излучение <0,1 отн. ед.). К ним относятся соединения содержащие в своем составе титан ($\text{K}_2\text{TiF}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{O}_5(\text{SO}_4)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{TiF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{TiF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); аммоний

¹В скобках указана температура нагревания в °С.

Отсутствие скобок означает, что образец не нагревали.

Люминесценция фтороцирконатов

Исходное соединение	T, °C	Размер частиц, мкм		Максимальное излучение	
		Предельный	Средний	диапазон, λ, нм	I _{отн}
K ₂ ZrF ₆	20	20 – 3000	200	285 – 300	1,11
	280			285 – 300	0,20
γ-KZrF ₅	20	2 – 8	5	300 – 330	0,27
	280*			300 – 330	0,40
KZrF ₅ ·H ₂ O	280*	8 – 40		340	0,43
Rb ₂ ZrF ₆	20	8 – 40		300 – 320	0,33
	510			300 – 320	0,20
Rb ₂ Zr ₃ OF ₁₂	20		20	305 – 320	0,65
	280*			305 – 320	1,10
Rb ₅ Zr ₄ F ₂₁ ·3H ₂ O	480	6 – 260	11	315 – 340	0,20
	20			320 – 350	0,02
	280*			310 – 330	0,23
	380			310 – 330	0,27
	430			310 – 330	0,52
RbZrF ₅ ·H ₂ O	20			315 – 335	0,22
	280*			315 – 335	0,18
	430			320 – 340	0,55
Cs ₂ ZrF ₆	20			310 – 330	0,71
	280*			310 – 340	0,38
Cs ₅ Zr ₄ F ₂₁ ·3H ₂ O	280*			320 – 340	0,28
				320 – 350	0,30
ZnZr ₂ F ₁₀ ·7H ₂ O	300			420	0,21
CaF ₂ (эталон)	20			285	0,18

Примечание. Здесь и далее нагревание на воздухе в условиях термического анализа со скоростью 8 – 10 град/мин,

* Изотермическое нагревание при указанной температуре. Скорость нагрева до нее 70 град/мин.

(NH₄)₃ZrF₇, α-NH₄ZrF₅, (NH₄)₂ZrF₄SO₄ (20 – 300), (NH₄)₃Zr₂F₉SO₄·2H₂O, (NH₄)₂ZrF₂(SO₄)₂·2,5H₂O или натрий (Na₅Zr₂F₁₃, Na₇Zr₆F₃₁ (20 – 310), β-Na₂ZrF₆ (20 – 280), β-Na₂ZrF₂(SO₄)₂·2,5HO (330)). Сюда входят также значительно гидратированные соединения и некоторые другие, в том числе и безводные

фторид циркония α-ZrF₄·3H₂O (20 – 280);

фторометаллаты K₃ZrF₇ (20 – 280), δ-KZrF₅ (300),

KZrF₅·H₂O (20 – 280), K₂Zr₃OF₁₂, Rb₃ZrF₇,

Rb₅Zr₄F₂₁·3H₂O (20 – 220), RbZrF₅·H₂O (120),

Rb₂Zr₃OF₁₂ (<280), Cs₂HfF₆, Cs₂MeF₆; Ce,

Cs₂Zr₃F₁₄·1,5H₂O (20 – 300), Cs₅Zr₄F₂₁·3H₂O (20 – 260),

а, β-CsZrF₅·H₂O (20 – 280*) [17];

фосфатоцирконат KZr₂(PO₄)₃;

фторидфосфат HfF₂(PO₄)_{0,66}·nH₂O;

фторофосфатометаллаты: CsZr₂F₆PO₄·4H₂O

(<500), β-CsZrF₂PO₄·H₂O усл², α-CsZrF₂PO₄·H₂O (200),

CsH₂Zr₂F₂(PO₄)₃·2H₂O, RbZrF₂PO₄·0,5H₂O (20 – 970),

MHf₂PO₄·0,5H₂O (Rb, Cs), Cs₅H₄Hf₃F₇(PO₄)_{3,66}(NO₃)₃×

× 5H₂O (900 – 980), M₃H₃Hf₃F₃(PO₄)₅ (M — K, Rb),

CsH₂Me₂F₂(PO₄)₃·2H₂O (Me — Zr, Hf), CsHZrF₃PO₄, а

также соли основного характера K₂Zr₃O₂F₂(PO₄)₂(NO₃)₂×

× 2H₂O, Cs₂Hf₃O_{1,5}F₅(PO₄)₂·5H₂O (980), Cs₂Zr₃O₂F₄(PO₄)₂×

× 3H₂O (200), Cs₂Zr₃OF₆(PO₄)₂·3H₂O, Me₃O₂F₂(PO₄)₂×

× 8H₂O, из которых два последних рентгеноаморфны [18, 19];

Тройные соли MeF₄·Rb(PO₄)_{0,33}·RbNO₃, кристаллы которых высоко симметричны [9], имеют также низкую интенсивность излучения.

Далее рассмотрены соединения, отнесенные к первой группе. Для фторидов NaF и CaF₂ характерна люминесценция F* при λ = 290 нм [20]. Координация MF (M — K⁺, Rb⁺, Cs⁺) к ZrF₄ может приводить к смещению максимума в спектре РЛ в сторону более длинных волн (285 – 350 нм), причем замена легких катионов на тяжелые оказывает такое же влияние (рис. 1), что коррелирует с ростом межатомных расстояний M – F 2,49, 2,90, 3,04, 3,18 Å, соответственно, в подрешетке одновалентного катиона. Удаление воды при нагревании заметно увеличивает РЛ (табл. 1).*

В результате нагревания иногда наблюдается незначительное изменение диапазона свечения, что может быть связано с появлением дополнительных возбужденных состояний.

Представляло интерес легировать FMeM добавками таких элементов, которые могли бы изоморфно войти в структуру этих соединений на место катиона

²усл — условный состав.

*Здесь и далее в таблицах представлены соединения, имеющие наибольшую интенсивность излучения.

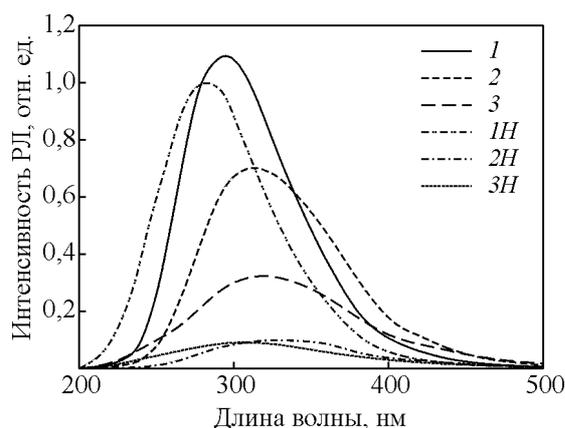


Рис. 1. Спектры РЛ фторометаллатов: 1 – K_2ZrF_6 , 1H – K_2HfF_6 , 2 – Cs_2ZrF_6 , 2H – Cs_2HfF_6 , 3 – Rb_2ZrF_6 , 3H – Rb_2HfF_6 .

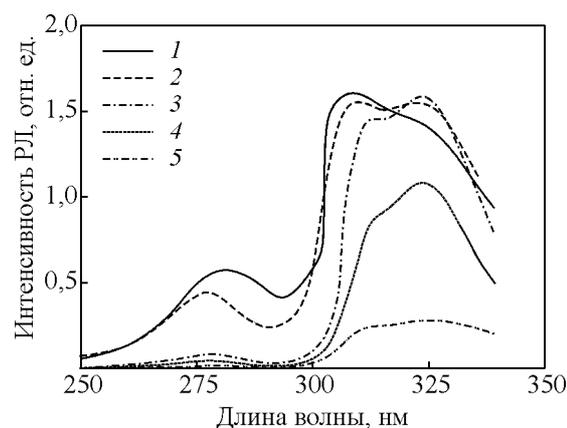


Рис. 2. Спектры РЛ K_2ZrF_6 с $Ce(III)$. Добавка Ce^{3+} , ppm: 1 – 1, 2 – 10, 3 – 50, 4 – 150, 5 – 200.

и создать дополнительный активаторный центр люминесценции. В качестве легирующих (или допирующих) добавок вводили ионы $Ce(III)$ и $Ag(I)$, известные своими люминоформными свойствами в УФ-диапазоне, а также Pb^{2+} . Наиболее результативным оказалось легирование для соединения K_2ZrF_6 [21]. Это объясняется более благоприятным вхождением $Ce(III)$ и $Ag(I)$ на место К, чем на место Rb и Cs. При вхождении ионов Ag в структуру K_2ZrF_6 образуется дополнительный активаторный центр излучения Ag^+ , что приводит к наложению спектров излучения Ag^+ и F^* и появлению довольно широкой и интенсивной полосы излучения с максимумом 291 – 292 нм, незначительно смещенной в коротковолновую область по сравнению с чистым K_2ZrF_6 .

Большое разнообразие спектрального состава излучения наблюдается в K_2ZrF_6 при рентгеновском возбуждении после легирования добавками с различным содержанием Се (рис. 2). Сложность спектра обусловлена наличием нескольких полос излучения. За люминесценцию в данном случае ответственны как собственные дефекты анионной составляющей с максимальным излучением на 276 – 281 нм, так и примесные ионы Ce^{3+} с характерной для этого центра двойной полосой излучения в спектральном диапазоне длин волн 308 – 325 нм. При этом РЛ собственных дефектов закономерно падает с увеличением концентрации $Ce(III)$. Полоса РЛ, за которую они ответственны у легированных образцов значительно уже, чем у чистых K_2ZrF_6 , что может быть связано с участием в УФ-люминесценции K_2ZrF_6 нескольких типов собственных дефектов и с дальнейшим перепоглощением их излучения после введения Ce^{3+} . С перепоглощением связано и изменение отношения интенсивностей в дуплетных полосах церия в пользу

длинноволновой компоненты. С ростом концентрации Ce^{3+} растет величина отношения интенсивностей I_{320}/I_{305} . Измерение спектров РЛ иона Ce^{3+} показало, что максимальной интенсивностью люминесценции обладают образцы с концентрацией иона Ce^{3+} 1 – 10 ppm. Дальнейшее увеличение концентрации активатора ведет к общему спаду интенсивности люминесценции. По-видимому, при концентрации Се в данном соединении более 10 ppm при рентгеновском возбуждении начинает активно действовать концентрационное тушение. Введение незначительных концентраций легирующих добавок (1 – 10 ppm и меньше) приводит к образованию дополнительного активаторного центра, что при таких малых концентрациях не препятствует появлению собственной УФ-люминесценции, увеличивая общий спектральный диапазон высвечивания и суммарную интенсивность РЛ.

Все выше изложенное дает основание полагать, что фтороцирконат K_2ZrF_6 , легированный добавками Ag и Ce в количествах, не приводящих к концентрационному тушению и гашению собственной люминесценции, может быть использован для преобразования рентгеновского изображения в ультрафиолетовое (табл. 2). После легирования интенсивность излучения ($I_{отн}$) может быть повышена в 2 – 4 раза.

Большинство ФСМе имеет широкополосные спектры РЛ, охватывающие ультрафиолетовую и видимую области с максимальной интенсивностью излучения в диапазоне 350 – 440 нм (табл. 3) [22]. В табл. 3, для сравнения, представлены данные по спектру РЛ для природного люминофора $BaSO_4$. У образцов, прошедших термообработку, значения $I_{отн}$, как правило, смещаются в коротковолновый диапа-

Таблица 2

Люминесценция легированных фтороцирконатов

Содержание добавки, ppm	Ag(I)		Pb(II)		Ce(III)	
	Максимальное излучение, λ, нм	$I_{отн}$	Максимальное излучение, λ, нм	$I, отн.ед$	Максимальное излучение, λ, нм	$I_{отн}$
	K₂ZrF₆					
0,00	285 – 298	1,11	285 – 298	1,11	285 – 298	1,11
0,2	291 – 292	1,35	—	—	—	—
0,5 – 0,6	291 – 292	1,56	290 – 305	2,00	—	—
1,0 – 3,7	—	—	290 – 305	1,88	276 – 281, 308 – 325	0,60, 1,62
10 – 13	—	—	290 – 305	2,00	—	—
78	—	—	—	—	312, 325	0,70, 0,80
	Rb₂ZrF₆					
0,00	—	—	—	—	300 – 320	0,33
2,1	—	—	—	—	310, 327	0,18, 0,20
79	—	—	—	—	330 – 350	0,20
79 (375)	—	—	—	—	330 – 370	0,07

Таблица 3

РЛ фторосульфатоцирконатов

Исходное соединения	Размер частиц, мкм		Максимальное излучение, λ, нм	$I_{отн}$	
	Предельный	Средний		20 °С	После нагревания
Rb ₃ Zr ₂ F ₉ SO ₄ ·2H ₂ O	8 – 1200	60	350 – 380	0,95	0,45 (300**)
Rb ₃ Zr ₂ F ₉ SO ₄ ·2H ₂ O:Ce	—	—	360 – 410	0,07	—
Cs ₂ ZrF ₄ SO ₄	4 – 80	22	350 – 370	0,32	0,48 (240**)
Cs ₈ Zr ₄ F ₂ (SO ₄) ₁₁ ·16H ₂ O	45 – 1800	100	420 – 440	—	0,37 (300*)
BaSO ₄ (природный люминофор)	—	—	340 – 360	0,3	—

Примечание. Скорость нагревания * 8 – 9 °С/мин, **70 – 80 °С/мин

зон. Спектральный состав излучения этих ФСМе содержит много компонент и представляет собой результат наложения нескольких полос излучения от различных центров РЛ, о чем свидетельствует наличие ступеней и перегибов в спектрах (рис. 3). В спектрах РЛ практически можно выделить следующие полосы излучения (λ, нм): 300 – 340, 340 – 380, 390 – 410, 400 – 540, 420 – 510, 570 – 650.

Замещение фтора на SO₄-группу приводит к появлению $I_{отн}$ в более длинноволновой области спектра по сравнению со фтористыми соединениями (рис. 3). Например, максимумы полос РЛ Rb₂ZrF₆ и Rb₂ZrF₄SO₄ наблюдаются при 320 и 385 нм, а Cs₂ZrF₆, Cs₂ZrF₄SO₄ и Cs₂ZrF₂(SO₄)₂ — при 330, 385 и 420 нм, соответственно. Полуширина полос с максимальным излучением увеличивается, а их интенсивность, как правило, снижается. С ростом ионного радиуса катиона при одном и том же анионе наблюдается смещение максимума длины волны излучения в коротковолновую область. Интенсивность излучения также зависит от радиуса катиона, при этом она увеличивается по рядам: для M₂ZrF₄SO₄ — К < Rb << Cs, для изоструктурных M[Zr₂F₉(H₂O)₂]M₂SO₄ — К << Rb — в сторону тяжелых катионов. Этот факт обусловлен

большим ионным радиусом катиона, влияющим на прочность связей Zr – F. С ослаблением этих связей нарастает вероятность удаления фтора из решетки и образования возбужденных состояний. Подобная закономерность слабее проявляется для соединений типа M₂ZrF₂(SO₄)₂·nH₂O, содержащих различное

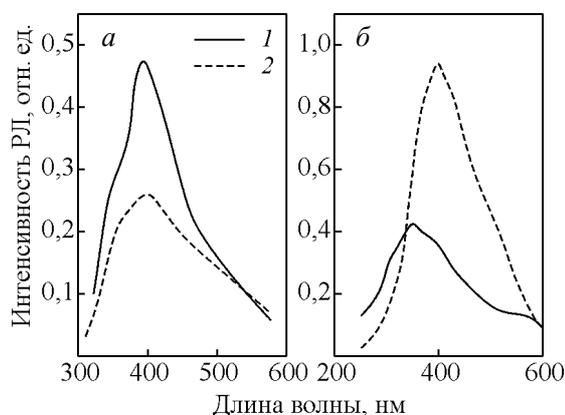


Рис. 3. Спектры РЛ исходных фторосульфатоцирконатных соединений (1) и после их быстрого нагрева (2): а – Cs₂ZrF₄SO₄; б – Rb₃Zr₂F₉SO₄·2H₂O.

количество воды, которая снижает влияние излучения на интенсивность.

Соединение $Rb_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$ имеет спектр, сходный с фторидами, так как это двойная соль, в которой SO_4 -группа не входит в координационный полиэдр циркония [8, 22]. Повышенные значения РЛ для данного соединения могут быть связаны не только с влиянием катиона, но и с наличием субфазных границ, концентрирующих точечные дефекты.

Соли основного характера излучают в той же области, что и средние соли, причем заметного увеличения их интенсивности свечения после обезвоживания не наблюдается. В спектрах РЛ после быстрого нагрева полоса с максимальным излучением наблюдается обычно в коротковолновой области, что характерно для F^* -центров. При этом у безводных фторосульфатоцирконатных соединений квантовый выход возрастает (рис. 3), а у водных, дегидратированных в процессе термической обработки, имеет место как усиление РЛ, так и ее ослабление. Можно предположить, что в РЛ участвуют собственные структурные дефекты, обусловленные существованием кислородных (O^*) и галоидных (F^*) возбужденных состояний. Соединения, в которых вода координирована цирконием, при нагревании до $300^\circ C$ разрушаются с дегидратацией. При этом могут образовываться не люминесцирующие или слабо люминесцирующие компоненты, приводящие к снижению РЛ, как показано на примере $Rb_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$ [20], или, наоборот, люминесцирующие компоненты, способствующие росту РЛ, как, вероятно, происходит в случае $Cs_8Zr_4F_2(SO_4)_{11} \times 16H_2O$.

Без термообработки наиболее интенсивная РЛ среди фторосульфатоцирконатных соединений характерна для $Rb_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$, $Cs_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_2ZrF_4SO_4$; после медленного нагрева — $Rb_3Zr_2F_9SO_4 \times 2H_2O$, $Cs_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_8Zr_4F_2(SO_4)_n \cdot 16H_2O$; после быстрого нагрева — $Cs_2ZrF_4SO_4$ и $Rb_3Zr_2F_9SO_4 \times 2H_2O$.

Спектры люминесценции кислых и средних фторофосфатометаллатов в области 200 – 500 нм имеют широкую не элементарную полосу излучения с максимумом в диапазоне 260 – 340 нм, обусловленную свечением F^- и PO_4 -групп (рис. 4). Аморфные ФФМе дают спектры с двумя-тремя максимумами, по интенсивности значительно уступающие выше указанным. В табл. 4 представлены только соединения, имеющие сопоставимую или более высокую интенсивность свечения, чем известный люминофор CaF_2 . Наибольшей интенсивностью излучения обладают соединения $Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$ и $CsZrF_2PO_4 \cdot 0,5H_2O$. Другие соединения, содержащие воду, люминесцируют слабее. Легирование ФФЦ Ag^+ или Pb^{2+} к увеличению свечения не привело. Нагревание на воздухе для всех упомянутых соединений значительно увеличивает интенсивность, которая сопоставима с излучением некоторых люминофоров, например $BaSO_4$.

Интенсивность излучения ФФМе для гафния, в основном, почти на порядок ниже, чем аналогичных соединений циркония при тех же условиях (табл. 5).

Замещение фтора на PO_4^{3-} -ион в фторометаллатах цезия вызывает смещение излучения в длинноволновую область, причем замена фтора на SO_4^{2-} -

Таблица 4

РЛ фторофосфатометаллатов			
Исходное соединение	Предельный размер частиц, мкм	Максимальное излучение, λ , нм	$I_{отн}$
$RbZrF_2PO_4 \cdot 0,5H_2O$	0,2 – 0,4	310 – 320	0,17
$RbZr_3F_4(PO_4)_3 \cdot 1,5H_2O$	0,4 – 1,6	—	—
$RbZr_3F_4(PO_4)_3 \cdot 1,5H_2O$ (400)	—	330	0,27
$Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	0,5 – 2,2	318 – 320	0,45
$Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$ (400)	—	330 – 340	0,30
$Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5:Ce$	—	325, 350	0,20; 0,20
$Rb_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	—	310 – 320	0,17
$CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$	1 – 13	—	—
$CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (450)	—	303 – 309	0,22
$CsZr_2(PO_4)_3^*$	—	315 – 336; 290	0,43; 0,68
$\alpha-CsZrF_2PO_4 \cdot 0,5H_2O:Pb$	—	320	0,37
$\alpha-CsZrF_2PO_4 \cdot 0,5H_2O$ (250**)	—	305 – 307	0,40
$\alpha-CsZrF_2PO_4 \cdot 0,5H_2O$ (400**)	—	305 – 307	0,53
$\beta-CsZrF_2PO_4 \cdot 0,5H_2O$	0,3 – 5	310	0,27
$\alpha-CsZrF_2PO_4 \cdot H_2O$	2 – 46	290; 310 – 315; 330	0,25; 0,25
$CsZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$	~0,3	—	—
$CsZr_2F_6PO_4 \cdot 2H_2O$ (510**)	—	335 – 340	0,35
$Cs_2Zr_3OF_6(PO_4)_2$ (630**)	—	315 – 325	0,44

*Получен прокаливанием $CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ при $970^\circ C$;

**Изотермическое прокалывание.

РЛ соединений гафния и ее сопоставление для аналогичных соединений циркония

Исходное соединение	Hf			Zr	
	Размер частиц, мкм	Максимальное излучение, λ, нм	I _{отн}	Максимальное излучение, λ, нм	I _{отн}
K ₂ MeF ₆	—	270 – 280	1,11	290 – 300	1,11
Cs ₂ MeF ₆	—	300 – 340	0,10	310 – 330	0,71
Rb ₂ MeF ₆	—	290 – 320	0,10	300 – 320	0,33
Rb ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅	0,1 – 0,8	350	0,02	350	0,30
CsMeF ₂ PO ₄ ·0,5H ₂ O	—	280	0,03	310	0,28
CsH ₂ Me ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O	0,4 – 1,6	—	—	315 – 340	0,03
CsH ₂ Me ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O (810)	—	295	0,17	—	—
CsMe ₂ (PO ₄) ₃	—	290	0,67	315 – 336	0,43 – 0,68

ионы приводит к большему смещению, чем замена на PO₄³⁻-ион. Значительным излучением, сопоставимым с излучением известных люминофоров обладают следующие ФФМе с рубидием и цезием: Rb₃H₃Zr₃F₃(PO₄)₅, CsZr₂F₆PO₄·2H₂O (510), α-CsZrF₂PO₄·×0,5H₂O (400 – 500), Cs₃Zr₃O_{1,5}F₆(PO₄)₂·2H₂O (630), CsZr₂(PO₄)₃ (табл. 4). Ряд ФФМе имеет размер частиц желательный (5 – 10 мкм) или близкий к нему, так как меньшие частицы теряют интенсивность эмиссии через внутреннее рассеивание, а большие частицы создают трудности в создании гладких тонких экранов [23].

Смещение излучения РЛ в длинноволновую область для ряда ФФЦ по сравнению с излучением фторидов может стать положительным моментом в случае создания люминофоров на их основе. Преимуществом ФФМе по сравнению с фторидами и фторосульфатами являются их большая термостойкость и устойчивость к растворению. Вследствие мелкодисперсности фторофосфатов возможно равномерное покрытие поверхности экранов.

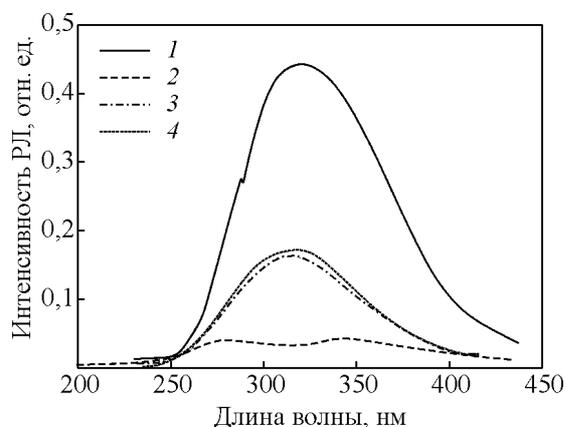


Рис. 4. Спектры РЛ фторофосфатоцирконатов 1 – Rb₃H₃Zr₃F₃(PO₄)₅, 2 – ZrF₄·Rb(PO₄)_{0,33}·RbNO₃, 3 – Rb₂Zr₃OF₆(PO₄)₂·2H₂O, 4 – RbZrF₂PO₄·0,5H₂O.

Выводы

Обобщены данные по РЛ около 100 фтористых, фторосульфатных и фторофосфатных соединений элементов подгруппы титана со щелочными элементами и аммонием как при комнатной температуре, так и после нагревания.

Установлено, что многие из этих соединений обладают люминесценцией в УФ области.

Наибольшая интенсивность излучения была достигнута для фтороцирконатов K₂MeF₆, Cs₂ZrF₆ (особенно для легированного K₂ZrF₆), а также для фосфатоцирконата CsZr₂(PO₄)₃.

Относительно CaF₂ интенсивность излучения соединений циркония выше для фтористых K₂MeF₆, Cs₂ZrF₆ в 4 – 8 раз, фторосульфатных Cs₂ZrF₂(SO₄)₂·×2H₂O, Cs₂ZrF₄SO₄, Rb₃Zr₂F₉SO₄·2H₂O в 2 – 4 раза, фторофосфатных Rb₃H₃Zr₃F₃(PO₄)₅ (20), CsZr₂F₆PO₄·×2H₂O (510), α-CsZrF₂PO₄ (200 – 400), Cs₂Zr₃OF₆(PO₄)₂·×2H₂O (630) в ~2 раза, фосфатоцирконата CsZr₂(PO₄)₃ в ~3 раза. Значительной РЛ обладают некоторые соединения гафния, например, K₂HfF₆, Cs₂HfF₆, CsHf₂(PO₄)₃ и др. Смещение излучения РЛ в длинноволновую область для фторосульфато- и фторофосфатометаллатов по сравнению с излучением фтороцирконатов может стать положительным моментом в случае создания люминофоров на их основе.

Перечисленные соединения могут найти применение в качестве рентгенолюминофоров.

Соединения титана, циркония с аммонием или натрием, а также значительно гидратированные люминесцируют очень слабо.

Литература

1. Gurvich A.M., Myakhova M.G., Rudiger J., and Kavtorova V.P. Phosphors for conventional and computed radiography. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 1993, v. 21, p. 29 – 33.

2. Grabmaier B.C., Rossner W. New scintillators for X-ray computed radiography. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 1993, v. 21, p. 43 – 45.
3. Гунн Маньлин, Чжао Вэй, Фу Гопин. Люминесценция BaFCl:Eu²⁺, Ce³⁺ и ее применения в рентгеновских усиливающих экранах. В кн. Физика, химия и технология люминофоров. Ставрополь: изд-во Всес НИИ люминофоров и особо чистых веществ. 1990. №38. С.98-105.
4. Nikl M., Mares J., Chval J. et al. An effect of Zr⁴⁺ codoping of YAP:Ce scintillator. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002, A, v. 486, p. 250 – 253.
5. Авербух В.М. Развитие люминесцентных материалов (сравнительный исторический анализ). Ставрополь: Изд. СевКав ГТУ, 2004, 272 с.
6. Авербух В.М., Голсга А.Ф. Основные этапы развития люминесцентных материалов для цветного телевидения. Вестник Ставропольского Государственного университета, 2004, № 37, с. 9 – 14.
7. Мироненко В.М., Подлужный В.В. Современное состояние и перспективы разработки люминофоров для цветного телевидения и цветных дисплеев. В кн. Физика, химия и технология люминофоров. Ставрополь: изд. Всес НИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1990, № 38, с. 7 – 20.
8. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006, 302 с.
9. Годнева М.М., Кузнецов В.Я., Мотов Д.Л. и др. Фазообразование в системе ZrO(NO₃)₂ – H₃PO₄ – RbF – H₂O. Разрез PO₄³⁻/Zr = 0,5. Журн. неорган. химии, 2009, т. 54, № 12, с. 2086 – 2090.
10. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Борозновская Н.Н., Кузнецов В.Я. Синтез в системе ZrO(NO₃)₂ – H₃PO₄ – RbF – H₂O фторофосфатоцирконатов рубидия и их люминесцентные свойства. Журн. неорган. химии, 2010, т. 55, №12, с. 1957 – 1962.
11. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Залкинд О.А. Система ZrO(NO₃)₂ – H₃PO₄ – KF(HF) – H₂O при отношениях PO₄³⁻/Zr = 0,5 – 1,6 как основа фазообразования. Журн. неорган. химии, 2011, т. 56, № 1, с. 13 – 19.
12. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Рыськина М.П. Фазообразование в системе ZrO(NO₃)₂ – H₃PO₄ – CsF – H₂O при низкой концентрации фосфор содержащего компонента. Журн. неорган. химии, 2011, т. 56, № 9, с. 1435 – 1441.
13. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я., Щур Т.Е. Фазообразование в системе ZrO(NO₃)₂ – H₃PO₄ – CsF – H₂O. Разрез PO₄³⁻/Zr = 1,5. Журн. неорган. химии, 2012, т. 57, № 4, с. 554 – 559.
14. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Рыськина М.П., Пахомовский Я.А. Фазообразование в системе ZrO(NO₃)₂ – H₃PO₄ – CsF(HF) – H₂O. Журн. неорган. химии, 2012, т. 57, № 7, с.1107 – 1114.
15. Годнева М.М., Михайлова Н.Л. Фазообразование по разрезам системы HfO(NO₃)₂ – H₃PO₄ – RbF – H₂O. Журн. неорган. химии, 2012, т. 57, № 6, с. 949 – 956.
16. Годнева М.М., Беляевский А.Т., Залкинд О.А. Фазообразование в системе HfO(NO₃)₂ – H₃PO₄ – CsF(HF) – H₂O. Журн. неорган. химии, 2012, т. 57, № 12, с. 1709 – 1714.
17. Годнева М.М., Борозновская Н.Н., Мотов Д.Л. и др. Термическая устойчивость и рентгенолюминесцентные свойства фтороцирконатов и фторосульфатоцирконатов. Журн. неорган. химии, 2009, т. 54, № 4, с. 617 – 623.
18. Годнева М.М., Борозновская Н.Н., Михайлова Н.Л. Термическая устойчивость и рентгенолюминесцентные свойства фторофосфатогафнатов цезия. Журн. неорган. химии, 2013, т. 58, № 5, с. 571 – 577.
19. Годнева М.М., Борозновская Н.Н., Михайлова Н.Л., Залкинд О.А. Термическая устойчивость и рентгенолюминесцентные свойства фторофосфатоцирконатов цезия. Журн. неорган. химии, 2013, т. 58, № 7, с. 858 – 864.
20. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Борозновская Н.Н., Клишкин В.М. Синтез фтористых соединений циркония (гафния) и их рентгенолюминесцентные свойства. Журн. неорган. химии, 2007, т. 52, № 5, с. 725 – 730.
21. Борозновская Н.Н., Годнева М.М., Мотов Д.Л. Люминесценция фтористых соединений циркония типа M₂ZrF₆, легированных Ag⁺ и Ce³⁺. Тезисы докл. Всероссийск. научно-практич. конф. “Фторидные технологии”. 2009. Томск. Изд. Томского политех. ун-та, 2009, с. 29.
22. Борозновская Н.Н., Годнева М.М., Мотов Д.Л., Клишкин В.М. Синтез и люминесцентные свойства сульфатофтороцирконатных (гафнатных) соединений щелочных металлов и аммония. Журн. неорган. материалы, 2007, т. 43, № 4, с. 490 – 494.
23. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent Materials. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1994, 232 p.

References

1. Gurvich A.M., Myakhova M.G., Rudiger J., and Kavtorova V.P. Phosphors for conventional and computed radiography. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 1993, vol. 21, pp. 29 – 33.
2. Grabmaier B.C., Rossner W. New scintillators for X-ray computed radiography. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 1993, vol. 21, pp. 43 – 45.
3. Gunn Manlin, Chzhao Wey, Fu Gopin. Lyuminestsentsiya BaFCl:Eu²⁺, Ce³⁺ i ee primeneniya v rentgenovskikh usilivayushchikh ekranakh. V kn. Fizika, khimiya i tekhnologiya lyuminoforov [Luminescence of BaFCl: Eu²⁺, Ce³⁺ and its application in X-ray intensifying screens]. In book: Physics, chemistry and technology of phosphors. Stavropol, Publishing house of the All-Union scientific research institute of phosphors and pure substances. 1990, no. 38. pp.98-105.
4. Nikl M., Mares J., Chval J. et al. An effect of Zr⁴⁺ codoping of YAP:Ce scintillator. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002, A, vol. 486, pp. 250 – 253.
5. Averbukh V.M. Razvitiye lyuminestsentnykh materialov (sravnitelny istorichesky analiz) [Development of

- luminescent materials (comparative historical analysis). Stavropol, SevKav Univ. Publ., 2004, 272 p.
- Averbukh V.M., Golsgga A.F. Osnovnye etapy razvitiya lyuminescentnykh materialov dlya tsvetnogo televideniya. [Main stages in development of luminescent materials for color television]. *Vestnik Stavropolskogo universiteta - Bulletin of Stavropol State University*, 2004, no. 37, p. 9 – 14.
 - Mironenko V.M., Podluzhny V.V. Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy razrabotki lyuminoformov dlya tsvetnogo televideniya i tsvetnykh displeyev. V kn. Fizika, khimiya i tekhnologiya lyuminoformov. [Current state and prospects of development of phosphors for color television and color displays. In book: Physics, chemistry and technology of phosphors]. Stavropol, All-Union scientific research institute of phosphors and pure substances, 1990, no. 38, pp. 7 – 20.
 - Godneva M.M., Motov D.L. Khimiya podgruppy titana: Sulfaty, floriidy, ftorosulfaty iz vodnykh sred. [Chemistry of titanium subgroup: sulfates, fluorides, fluoro-sulfate from aqueous media]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 302 p.
 - Godneva M.M., Kuznetsov V.Ya., Motov D.L. i dr. Fazoobrazovaniye v sisteme $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - RbF - H_2O$. Razrez $PO_4^{3-}/Zr = 0,5$. [Phase formation in $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - RbF - H_2O$. Incision $PO_4^{3-}/Zr = 0,5$]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 12, pp. 2086 – 2090.
 - Godneva M.M., Motov D.L., Boroznovskaya N.N., Kuznetsov V.Ya. Sintez v sisteme $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - RbF - H_2O$ fluorofosfatotsirkonatov rubidiya i ikh lyuminescentnyye svoystva [Synthesis in $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - RbF - H_2O$ system rubidium fluoro-phosphate-zirconat and their luminescent properties]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2010, vol. 55, no.12, pp. 1957 – 1962.
 - Godneva M.M., Motov D.L., Zalkind O.A. Sistema $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - KF(HF) - H_2O$ pri otnosheniyakh $PO_4^{3-}/Zr = 0,5 - 1,6$ kak osnova fazoobrazovaniya [$ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - KF(HF) - H_2O$ system with relations $PO_4^{3-}/Zr = 0,5 - 1,6$ as the basis of phase formation]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2011, vol. 56, no. 1, pp. 13 – 19.
 - Godneva M.M., Motov D.L., Ryskina M.P. Fazoobrazovaniye v sisteme $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - CsF - H_2O$ pri nizkoy kontsentratsii fosfor soderzhashchego komponenta [Phase formation in $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - CsF - H_2O$ system under low concentration of phosphorus-containing component]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2011, vol. 56, no. 9, pp. 1435 – 1441.
 - Godneva M.M., Motov D.L., Kuznetsov V.Ya., Shchur T.E. Fazoobrazovaniye v sisteme $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - CsF - H_2O$. Razrez $PO_4^{3-}/Zr = 1,5$. [Phase formation in $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - CsF - H_2O$. Incision $PO_4^{3-}/Zr = 1,5$]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2012, vol. 57, no. 4, pp. 554 – 559.
 - Godneva M.M., Motov D.L., Ryskina M.P., Pakhomovsky Ya.A. Fazoobrazovaniye v sisteme $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - CsF(HF) - H_2O$. [Phase formation in $ZrO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - CsF(HF) - H_2O$ system]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2012, vol. 57, no. 7, pp. 1107 – 1114.
 - Godneva M.M., Mikhaylova N.L. Fazoobrazovaniye po razrezam sistemy $HfO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - RbF - H_2O$ [Phase formation on sections of $HfO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - RbF - H_2O$ system]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2012, vol. 57, no. 6, pp. 949 – 956.
 - Godneva M.M., Belyaevsky A.E., Zalkind O.A. Fazoobrazovaniye v sisteme $HfO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - CsF(HF) - H_2O$ [Phase formation in $HfO(NO_3)_2 - H_3PO_4 - CsF(HF) - H_2O$ system]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2012, vol. 57, no. 12, pp. 1709 – 1714.
 - Godneva M.M., Boroznovskaya N.N., Motov D.L. i dr. Termicheskaya ustoychivost i rentgenolyuminescentnyye svoystva ftorotsirkonatov i ftorosulfatotsirkonatov [Thermal stability and x-ray luminescent properties of fluoro-zirconates and fluoro-sulphato-zirconates]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 4, pp. 617 – 623.
 - Godneva M.M., Boroznovskaya N.N., Mikhaylova N.L. Termicheskaya ustoychivost i rentgenolyuminescentnyye svoystva ftorofosfatogafnatov tseziya [Thermal stability and X-ray luminescence properties of cesium fluoro-phosphate-hafnates]. *Zhurn. neorgan. khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2013, vol. 58, no. 5, pp. 571 – 577.
 - Godneva M.M., Boroznovskaya N.N., Mikhaylova N.L., Zalkind O.A. Termicheskaya ustoychivost i rentgenolyuminescentnyye svoystva ftorofosfatotsirkonatov tseziya [Thermal stability and X-ray luminescence properties of cesium fluorine-phosphate-zirconate]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2013, vol. 58, no. 7, pp. 858 – 864.
 - Godneva M.M., Motov D.L., Boroznovskaya N.N., Klimkin V.M. Sintez ftoristykh soyedineniy tsirkoniya (gafniya) i ikh rentgenolyuminescentnyye svoystva [Synthesis of fluorine compounds of zirconium (hafnium) and x-ray luminescent properties]. *Zhurn. neorgan. Khimii - J. Inorganic. Chemistry*, 2007, vol. 52, no. 5, pp. 725 – 730.
 - Boroznovskaya N.N., Godneva M.M., Motov D.L. Lyuminescentniya ftoristykh soyedineniy tsirkoniya tipa M_2ZrF_6 , legirovannykh Ag^+ i Ce^{3+} . [Luminescence of M_2ZrF_6 type zirconium fluoride, doped with Ag^+ and Ce^{3+}]. Proc. conf. "Fluoride technologies". 2009, Tomsk, Tomsk Plytech. Univ. Publ., 2009, p. 29.
 - Boroznovskaya N.N., Godneva M.M., Motov D.L., Klimkin V.M. Sintez i lyuminescentnyye svoystva sulfato-ftoro-tsirkonatnykh (gafnatnykh) soyedineniy shchelochnykh metallov i ammoniya [Synthesis and luminescent properties of sulphate-fluoro-zirconate (hafnate) compounds of alkali metals and ammonium]. *Neorganicheskie materialy - Inorganic materials*, 2007, vol. 43, no. 4, pp. 490 – 494.
 - Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent Materials. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1994, 232 p.

Статья поступила в редакцию 6.06.2013 г.

Годнева Мария Моисеева — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области неорганической химии. E-mail: motov@chemy.kolasc.nec.ru.

Борозновская Нина Николаевна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, специалист в области неорганической химии. E-mail: boroznovskaya@chemy.kolasc.nec.ru.

Luminescence of potential luminophors based on fluoride, fluorosulphate and fluorophosphate compounds of the titanium subgroup elements

M. M. Godneva, N. N. Boroznovskaya

There have been synthesized alkali metal fluoro- and fluorosulphate- and fluorophosphate metallates from sulphate- and phosphate media, respectively. Their roentgenoluminescence (RL) has been studied. The most intensive radiation was achieved for doped K_2ZrF_6 , among the fluorosulphatezirconates – it was for $Cs_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_2ZrF_4SO_4$, $Rb_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$. Fairly high radiation, comparable with that of some of the luminophors, was noted for rubidium and cesium fluorophosphatozirconates: $Rb_3Zr_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$, $CsZr_2F_6PO_4 \cdot 2H_2O$, $CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, $CsZr_2(PO_4)_3 \cdot 2HF \cdot 2H_2O$, $Cs_3Zr_3O_{1.5}F_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. A shift of RL radiation to the long-wave region, characteristic of fluorosulphate- and fluorophosphatemetallates, compared to fluoride radiation, may become an advantage in the case of creating luminophors on their basis.

Key words: fluorozirconates, fluorosulphatozirconates, fluorophosphatozirconates, alkali metals, potential luminophors.

Godneva Maria — Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Scientific Center RAS (Murmansk region, Apatity, RF). Ph.D. (Chem). Senior Researcher. E-mail: motov@chemy.kolasc.net.ru.

Boroznovskaya Nina — Tomsk State University (Tomsk, RF), Ph.D. (Geology and Mineralogical Sciences). Senior Researcher. E-mail: boroznovskaya@mail.ru.