

**«УТВЕРЖДАЮ»**

заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института общей и  
неорганической химии им Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

чл.-корр. РАН, д.х.н. К.Ю. Жижин

(подпись)

«09» апреля 2024 г

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

Диссертация на соискание степени кандидата химических наук «Получение высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  для сцинтилляционных применений» выполнена в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья.

Веселова Варвара Олеговна работает в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН с 2014 года. В 2019 году поступила в очную аспирантуру ИОНХ РАН. и была зачислена на должность младшего научного сотрудника ИОНХ РАН, в должности которого работает в настоящее время.

Научный руководитель Егорышева Анна Владимировна - доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук).

Диссертационная работа Веселовой В.О. имеет фундаментальную и прикладную значимость. Работа посвящена разработке подходов к направленному получению дисперсного ортогерманата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с улучшенными кинетическими характеристиками радиolumинесценции. Установлены условия формирования однофазного дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с

заданной микроструктурой при синтезе в расплаве солей, методом химического осаждения, методом возникающих реагентов и при синтезе в гидротермально-микроволновых условиях. Определены спектрально-кинетические характеристики радиolumинесценции дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с различной микроструктурой, полученного различными методами, и впервые показано сокращение длительности высвечивания радиolumинесценции по сравнению с монокристаллом. В ГТМВ условиях получен дисперсный  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , отличающийся наличием единственной интенсивной быстрой компоненты сцинтилляции со временем высвечивания 11 нс, что на порядок быстрее характеристик монокристаллического образца. Получены дисперсные твердые растворы  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{и Yb}; x = 0.004-0.05$ ). Впервые установлено сокращение времени затухания фото- и радиolumинесценции дисперсного  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0.004-0.05$ ) с ростом концентрации активатора. Показано, что сокращение времени высвечивания люминесценции происходит за счет переноса энергии электронного возбуждения от матрицы ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) к ионам  $\text{Pr}^{3+}$  по резонансному механизму с участием перехода  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ . Разработан метод получения композитов на основе аэрогеля  $\text{SiO}_2$  с наполнителем из дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Разработан метод иммобилизации дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  на кварцевой подложке методом импульсного лазерного облучения. Показано сокращение длительности люминесценции дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  при возбуждении альфа-частицами по сравнению с монокристаллом.

Разработка сцинтилляционных материалов с малым временем затухания радиolumинесценции позволяет создавать высокочувствительные детекторы с высокой скоростью счета событий, а получение дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с использованием методов мягкой химии позволит удешевить производство детекторов и снизить стоимость приборов, что определяет актуальность представленной работы.

**Личный вклад автора** состоит в разработке всех синтетических методик, представленных в работе, исследовании физико-химических свойств материалов, анализе и обработке экспериментальных данных и написании публикаций по теме диссертации. В выполнении отдельных разделов принимали участие студенты М.А. Шафранов (Химический факультет МГУ) и Д.Н. Сылко (Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ), у которых автор являлся руководителем курсовых работ. Исследования образцов методами селективной лазерной спектроскопии были проведены автором совместно с к.ф.-м.н. О.К. Алимовым (ИОФ РАН). Исследования сцинтилляционных



характеристик образцов были проведены автором совместно с к.х.н. В.Д. Володиным (ГЕОХИ РАН).

**Достоверность полученных результатов** обеспечивалась применением комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа. Полученные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях и представлены на научных конференциях, в том числе международных.

### **Новизна и практическая значимость исследования.**

В работе впервые получены следующие результаты:

Предложены оригинальные подходы к синтезу дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$ , основанные на использовании низкотемпературных методов мягкой химии, которые позволили существенно сократить длительность и снизить температуру синтеза. Разработаны методы получения однофазного дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с использованием синтеза в расплаве солей, соосаждения из водных растворов, синтеза методом возникающих реагентов и гидротермального синтеза с микроволновым воздействием.

Сформулированные в работе закономерности влияния метода и параметров синтеза на микроструктуру и фазовый состав синтезированных образцов могут быть использованы при направленном синтезе высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$  с заданными сцинтилляционными характеристиками. Показана возможность синтеза высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , отличающегося от монокристаллического на порядок лучшими кинетическими характеристиками радиoluminesценции.

Синтезирован ряд дисперсных твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Er}$ , и  $\text{Yb}$  ( $x = 0.004-0.05$ ). Впервые показано сокращение длительности высвечивания радиoluminesценции  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , с ростом концентрации иона празеодима.

Предложены композитные материалы на основе высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , которые могут применяться для создания миниатюрных сцинтилляционных детекторов, в том числе для регистрации слабых потоков ионизирующих излучений. Получены прозрачные композитные материалы на основе  $\text{SiO}_2$  аэрогелей, содержащих дисперсный  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Разработан способ иммобилизации высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  на подложке из кварца и получены сцинтилляционные экраны для регистрации альфа-излучения.

По результатам исследования получен патент на изобретение, что подтверждает не только фундаментальное, но и прикладное значение работы.

**Ценность научных работ** соискателя состоит в разработке научных подходов к получению дисперсного ортогерманата висмута с заданной микроструктурой и улучшенными кинетическими характеристиками сцинтилляции по сравнению с монокристаллическим ортогерманатом висмута при возбуждении как гамма-, так и альфа-излучением..

Предложены композитные материалы на основе дисперсного ортогерманата висмута для создания миниатюрных сцинтилляционных детекторов, в том числе для регистрации слабых потоков ионизирующих излучений.

Диссертационная работа Веселовой Варвары Олеговны соответствует паспорту научной специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела (отрасль науки – химические), в пунктах:

1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов.

2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов.

7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Основные результаты изложены в 7 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень научных изданий ВАК России для опубликования основных научных результатов диссертации, а также в перечень научных изданий, рекомендованных ИОНХ РАН для опубликования основных научных результатов диссертации, представленных для защиты в диссертационные советы ИОНХ РАН, и 1 патенте. Результаты работы представлены в виде докладов и обсуждены на всероссийских и международных конференциях.

#### Список публикаций

##### Статьи:

1. Володин В.Д. Сцинтилляционный экран на основе высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  для регистрации альфа-излучения / Володин В.Д., **Веселова В.О.**, Егорышева А.В. // Неорганические материалы. 2023.Т. 59. №. 9. С. 1067-1075.



2. **Veselova V.O.** A One-Step Synthesis of Dispersed Bismuth Orthogermanate Powder and its Performance for Alpha-and Gamma-Radiation Detection / Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D., Shafranov M.A., Egorysheva A.V. // ChemistrySelect. 2023. Vol. 8(3), P. e202204590.

3. **Веселова В.О.** Сцинтилляционный материал на основе  $\text{SiO}_2$  аэрогеля, содержащего высокодисперсный  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  / Веселова В.О., Гайтко О.М., Сипягина Н.А., Володин В.Д., Лермонтов С.А., Егорышева А.В. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67 №. 11. P. 1678-1684.

4. Alimov O.K. Selective laser spectroscopy of a highly dispersed  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  scintillator doped with  $\text{Pr}^{3+}$  ions / Alimov O.K., Doroshenko M.E., Egorysheva A. V., Gajtko O.M., Pierpoint K.A., Shodiev H., **Veselova V.O.** // Optical Materials. 2022. Т. 128. P. 112330.

5. **Veselova V.O.** Effect of different organic additives on the shape, size and scintillation properties of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  powders synthesized by the microwave-hydrothermal method / Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D., Egorysheva A.V. // Advanced Powder Technology. 2021. Т. 32. №. 1. P. 175-185.

6. **Веселова В.О.** Синтез высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  методом СВС в условиях микроволнового воздействия / Веселова В.О., Гайтко О.М., Володин В.Д., Голодухина С.В., Егорышева А.В. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. №. 12. С. 1327-1334.

7. Гайтко О.М. Синтез высокодисперсного ортогерманата висмута в расплаве  $\text{NaCl/KCl}$  / Гайтко О.М., **Веселова В.О.**, Володин В.Д., Егорышева А.В. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. №. 6. С. 648-652.

8. Егорышева А.В. Патент на изобретение №2659268 по заявке №2018105954 «Способ получения поликристаллического ортогерманата висмута» / Егорышева А.В., Гайтко О.М., **Веселова В.О.**, Володин В.Д. // Приоритет от 15 февраля 2018 г. Дата регистрации: 29.06.2018. Опубл. 29.06.2018, Бюл.№19

Таким образом, диссертационная работа Веселовой В.О. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, современной химии твердого тела, а именно созданы научные подходы к получению дисперсного ортогерманата висмута с улучшенными кинетическими характеристиками сцинтилляции, установлена взаимосвязь между условиями синтеза, микроструктурой композитов, его физико-химическими свойствами и функциональными характеристиками.

Диссертационная работа Веселовой В.О. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, и пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация «Получение высокодисперсного  $\text{V}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  для сцинтилляционных применений» соискателя Веселовой Варвары Олеговны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Заключение принято на заседании секции «Неорганическое материаловедение» Ученого совета ИОНХ РАН, от 29 марта 2024 г. Присутствовало на заседании 8 членов секции, из них докторов наук – 7, кандидатов наук – 1. Результаты голосования «за» – 8 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел.

Протокол заседания секции «Неорганическое материаловедение» Ученого совета ИОНХ РАН № 10 от 29 марта 2024 г.

Председатель секции «Неорганическое материаловедение» Ученого совета, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,

чл.-корр., д.х.н.

Секретарь секции, к.х.н



В.К. Иванов

А.Д. Япрынцев