

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

*На правах рукописи*

**Веселова Варвара Олеговна**

**Получение высокодисперсного  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$   
для сцинтилляционных применений**

1.4.15 – Химия твердого тела

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н. Егорышева А.В.

Москва – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1. Общие сведения об ортогерманате висмута.....	14
1.2. Методы синтеза ортогерманата висмута .....	15
1.2.1. Кратко о производстве монокристаллов BGO .....	15
1.2.2. Методы синтеза дисперсного BGO .....	18
1.2.2.1. Механохимический синтез .....	18
1.2.2.2. Твердофазный синтез .....	18
1.2.2.3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез .....	19
1.2.2.4. Золь-гель синтез.....	20
1.2.2.5. Гидротермальный синтез .....	22
1.2.2.6. Соосаждение и другие растворные методы синтеза .....	26
1.3. Люминесцентные свойства BGO .....	28
1.3.1. Люминесцентные свойства монокристаллического BGO .....	28
1.3.2. Люминесцентные свойства BGO, активированного РЗЭ.....	31
1.3.3. Сцинтилляционные характеристики дисперсного BGO и BGO:REE.....	33
1.4. Подходы к созданию новых материалов на основе дисперсного BGO .....	35
1.4.1. Подходы к созданию сцинтиллирующий аэрогелей.....	35
1.4.2. Дисперсный BGO как детектор альфа-частиц .....	37
1.5. Заключение.....	39
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	41
2.1. Методы синтеза .....	41
2.1.1. Метод синтеза в расплаве солей.....	41
2.1.2. Синтез методом соосаждения.....	41
2.1.3. Синтез методом возникающих реагентов.....	42
2.1.4. Гидротермально-микроволновой метод .....	42
2.1.5. Создание композитных аэрогелей SiO <sub>2</sub> -BGO .....	43
2.1.6. Нанесение дисперсного BGO на кварцевую подложку .....	44
2.2. Методы физико-химического анализа .....	45
2.2.1. Рентгенофазовый анализ .....	45
2.2.2. Электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ.....	45

2.2.2. Термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией .....	46
2.2.3. Оценка удельной поверхности .....	46
2.2.4. Измерение сцинтилляционных характеристик BGO и BGO:REE при возбуждении $\gamma$ -излучением .....	46
2.2.5. Измерение люминесцентных характеристик BGO при возбуждении в УФ- области .....	47
2.2.6. Измерение люминесцентных характеристик BGO, активированного ионами $\text{Pr}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}$ .....	48
2.2.7. Оценка спектрально-люминесцентных характеристик аэрогелей.....	48
2.2.8. Измерение сцинтилляционных характеристик при возбуждении $\alpha$ -излучением .....	49
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	51
3.1 Синтез BGO в расплаве солей.....	51
3.2. Синтез высокодисперсного BGO методом соосаждения .....	53
3.3.Синтез BGO методом возникающих реагентов .....	62
3.4. Гидротермально-микроволновой метод.....	66
3.4.1. Исследование системы $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ .....	66
3.4.2. Исследование системы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ в присутствии дополнительных агентов. ....	73
3.5. Изучение спектрально-кинетических характеристик радиoluminesценции полученных образцов BGO .....	80
3.6 Изучение спектрально-кинетических характеристик фотолюминесценции дисперсного BGO. ....	84
3.7. Спектрально-кинетические характеристики фотолюминесценции дисперсных твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , Ln= Pr, Nd, Er, и Yb ( $x= 0\text{-}0.05$ )......	88
3.8. Спектрально-кинетические характеристики рентгенолюминесценции дисперсных твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , Ln= Pr, Nd, Er, и Yb ( $x= 0\text{-}0.05$ )......	95
3.9. Создание композитных аэрогелей $\text{SiO}_2\text{-BGO}$ .....	96
3.10. Создание сцинтилляционных экранов на основе дисперсного BGO.....	100
ВЫВОДЫ.....	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	107

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Сцинтилляторы — вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения (гамма-квантов, электронов, альфа-частиц и т. д.). Детекторы ядерных излучений — основное применение сцинтилляторов.

Важным аспектом в выборе материала сцинтиллятора является его радиационная длина (толщина слоя, в котором излучение поглощается в  $e$  раз), т.к. эта величина определяет разрешающую способность матрицы фотоприемника в позиционно-чувствительных детекторах. Среди известных сцинтилляторов ортогерманат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) имеет наиболее высокое значение  $Z_{\text{эфф}}$ . Максимум спектра излучения BGO находится в видимом диапазоне ( $\lambda_{\text{max}}=480$  нм), что упрощает регистрацию излучения и делает ненужным использование шифтеров. Интенсивность рентгенолюминесценции BGO [1] довольно слабо зависит от температуры, что вместе с химической и механической стойкостью делает этот материал особо привлекательным.

Одним из аналогов ортогерманата висмута являются галогениды лантана, активированные церием [2] запатентованные и серийно выпускаемые компанией Saint-Gobain Crystals. Однако этот материал доступен только в виде сравнительно небольших кристаллов (не более 5x5 см) и имеет высокую стоимость, которая связана с дороговизной и сложностью сверхвысокой очистки лантана от примесей других РЗЭ и радиоактивных элементов. Большую группу сцинтилляторов представляют силикаты и алюминаты РЗЭ (в частности, иттрия, гадолиния, лютеция). К сожалению, все сцинтилляторы на основе РЗЭ обладают высоким уровнем собственной радиоактивности, что делает их непригодными для низкофоновой спектрометрии.

Еще одним перспективным классом сцинтилляторов являются вольфраматы со структурой шеелита. Вольфрамат кадмия  $\text{CdWO}_4$  характеризуется высоким световым выходом, который составляет 30-40% от  $\text{NaI:Tl}$ , и сравнимым с ним спектральным разрешением, однако время высвечивания составляет 10-15 мкс,

что существенно ограничивает сферу его применения [3]. В противоположность  $\text{CdWO}_4$ , вольфрамат свинца характеризуется чрезвычайно быстрым высвечиванием (6 нс) при очень низком световом выходе (200-300 фотонов/МэВ). Основная сфера его применения – детектирование фотонов высоких энергий (порядка ГэВ и выше) [4].

Отсутствие собственной радиоактивности, относительно высокий световыход и малое время высвечивания по сравнению с аналогами сделали ортогерманат висмута чрезвычайно востребованным материалом. Наиболее часто в современных приборах используются детекторы на основе монокристаллического BGO. Однако рост объемных монокристаллов сопряжен со значительными технологическими трудностями и энергетическими затратами. Необходимость создания более сложных, компактных и портативных аппаратов предъявляет новые требования к размерам и формам сцинтилляционных детекторов, удовлетворить которым монокристаллы не в состоянии. Альтернативой могли бы стать недорогие керамические сцинтилляторы или композиты на основе полимерной матрицы, содержащей дисперсные сцинтиллирующие частицы. Использование низкотемпературных методов и подходов мягкой химии для синтеза высокодисперсных порошков сцинтилляторов, в свою очередь, позволило бы удешевить производство сырья для детекторов и, в конечном итоге, снизить стоимость приборов. Попытки синтеза высокодисперсного BGO предпринимались в различных лабораториях мира. Однако разработанные методы не обеспечивали получения однофазного продукта [5, 6] либо приводили к формированию порошков с микронным размером частиц [7].

В последнее десятилетие работы по созданию композитных и керамических люминофоров с улучшенными характеристиками ведутся с возрастающей интенсивностью. Было показано, длительность высвечивания и интенсивность люминесценции могут зависеть от размера частиц, т.е. использование композитных материалов, содержащих субмикронные частицы сцинтиллятора,

способно существенно изменить временное и энергетическое разрешение детекторов [8]. На примере  $Y_2SiO_5:Eu$  было показано, что при уменьшении размера частиц до 50 нм происходит увеличение интенсивности люминесценции и исчезновение концентрационного тушения [9]. Подобные исследования зависимости люминесцентных характеристик от размера кристаллитов и условий получения для ВГО ранее не проводились.

Известно, что активирование матрицы ВГО ионами РЗЭ несколько снижает его световыход. В то же время, активирование приводит к изменению кинетических характеристик высвечивания, что, в свою очередь, также может привести к существенному повышению разрешающей способности сцинтиллятора [10]. Несмотря на то, что влияние примесей и добавок на характеристики монокристаллического ВГО хорошо изучено, для высокодисперсных порошков ВГО такие исследования ранее не проводились.

Разработка методики направленного синтеза высокодисперсного ВГО для создания керамических и композитных сцинтилляторов на его основе открывает возможности для производства новых эффективных миниатюрных детекторов рентгеновских и позитронно-эмиссионных томографов, а также дозиметрии слабых потоков ионизирующих излучений. Задачи, поставленные перед данным исследованием, имеют не только фундаментальный, но и большой практический интерес.

**Цель** данной работы состояла в разработке физико-химических основ направленного синтеза высокодисперсного  $Bi_4Ge_3O_{12}$ , как нелегированного, так и содержащего ионы РЗЭ ( $Bi_4Ge_3O_{12}:REE$ ), и создании на его основе новых композитных сцинтилляционных материалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- Исследование влияния параметров синтеза высокодисперсного  $Bi_4Ge_3O_{12}$  на микроструктуру и фазовый состав продукта реакции в условиях синтеза в расплаве солей (СРС), соосаждения из водных растворов, синтеза методом

возникающих реагентов и гидротермального синтеза с микроволновым воздействием (ГТМВ).

- Сравнительное исследование люминесцентных и сцинтилляционных свойств высокодисперсных образцов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с различной микроструктурой, синтезированных различными методами, со свойствами объемного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .
- Синтез высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , активированного ионами РЗЭ ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$ ) и исследование их люминесцентных и сцинтилляционных свойств.
- Создание новых композитных сцинтилляционных материалов на основе высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  для детектирования потоков ионизирующих излучений.

### **Научная новизна**

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.

Показана возможность синтеза высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , отличающегося наличием единственной интенсивной быстрой компоненты сцинтилляции со временем высвечивания 11 нс, что на порядок быстрее характеристик монокристаллического образца.

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  $\text{Yb}$  ( $x = 0.004-0.05$ ). Продемонстрировано сокращение длительности высвечивания радиолюминесценции с ростом концентрации иона празеодима. Продемонстрировано концентрационное тушение при активации дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ионами  $\text{Nd}$ ,  $\text{Er}$ , и  $\text{Yb}$ .

Разработаны методы иммобилизации дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в объеме  $\text{SiO}_2$  аэрогелей и на подложке из кварца и получены новые композитные сцинтилляционные материалы для детектирования потоков ионизирующих излучений.

## Теоретическая и практическая значимость работы

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. Установленные закономерности влияния параметров синтеза на микроструктуру и фазовый состав получаемых дисперсных материалов могут быть использованы при направленном синтезе дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$  с улучшенными сцинтилляционными характеристиками.

В работе определены спектрально-кинетические характеристики радио- и фото-люминесценции дисперсных  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$  с различной микроструктурой. Установлен диапазон параметров синтеза дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с длительностью высвечивания радиoluminesценции менее 50 нс, что на порядок лучше кинетических характеристик монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Впервые установлено сокращение длительности затухания фото- и радиoluminesценции дисперсного  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ( $x= 0.004-0.05$ ) с ростом концентрации активатора и установлено, 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  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ .

Предложены методы получения композитных материалов 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. Перспективными с практической точки зрения являются устройства для радиоэкологического мониторинга, например, для измерения объемной альфа-активности радона.

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



## **Методы исследования**

Анализ полученных в ходе работы образцов был проведен с использованием ряда взаимодополняющих физико-химических методов. Фазовый и элементный состав определяли методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа (ТГ/ДСК-МС). Микроструктуру изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Удельную поверхность аэрогелей исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Спектрально-кинетическое исследование люминесценции  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$  проводили методом селективной лазерной спектроскопии.

## **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты синтеза дисперсных  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в расплаве солей, методом соосаждения из водных растворов, методом возникающих реагентов и гидротермально-микроволновым методом. Анализ влияния параметров синтеза на фазовый состав и микроструктуру порошков. Результаты синтеза дисперсных твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{и Yb}$  ( $x = 0.004-0.05$ ) гидротермально-микроволновым методом.

2. Результаты исследования спектрально-кинетических характеристик радио- и фотолюминесценции дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , в том числе активированного РЗЭ, с различной микроструктурой.

3. Способ получения высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с улучшенным временным разрешением радиолюминесценции.

4. Методы иммобилизации дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в объеме  $\text{SiO}_2$  аэрогелей и на подложке из кварца. Результаты исследования структуры полученных материалов и их сцинтилляционных свойств.

## **Степень достоверности**

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.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы представлены в рамках выступлений на следующих российских и международных конференциях: XIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике НИЯУ МИФИ (г. Москва, Россия, 2024); XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) ИМЕТ РАН (г. Москва, Россия, 2022); XII Международная конференция молодых ученых «Менделеев 2021» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2021); IX международная конференция "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов" МИСиС (г. Москва, Россия, 2021); Laser Congress (OSA) (г. Торонто, Канада, онлайн, 2021); XXI Менделеевский съезд (Санкт-Петербург, Россия, 2019); XII и XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения), (г. Иваново, Россия, 2019 и 2021); IX, X, XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (г. Москва, Россия, 2019, 2020, 2021); 4th International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (Namur, Belgium, 2018). Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект №17-03-00231).

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 20 работах, в том числе в 7 статьях в российских и зарубежных научных журналах, 12 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях и 1 патенте на изобретение.

### **Личный вклад автора**

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в 2017-2024 гг. в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и

неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. 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 методом селективной лазерной спектроскопии были проведены совместно с к.ф.-м.н. О.К. Алимовым (ИОФ РАН). Исследования сцинтилляционных характеристик были проведены совместно с к.х.н. В.Д. Володиным (ГЕОХИ РАН).

#### **Объем и структура работы**

Диссертационная работы изложена на 120 страницах печатного текста, включая список литературы (168 наименования), 49 рисунков и 9 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы.

#### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твердого тела 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.

**Список публикаций, в которых отражены основные научные результаты диссертационной работы**

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. Оpubл. 29.06.2018, Бюл.№19

## Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Общие сведения об ортогерманате висмута

Фазовая диаграмма системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  подробно описана в [11, 12]. В данной системе существуют стабильные соединения со структурами силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , эвлитина  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , и бенитоита  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ , а также одно метастабильное - фаза Ауривиллиуса  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  [13]. Согласно фазовой диаграмме  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  плавится конгруэнтно при температуре  $1044^\circ\text{C}$  ( $1317\text{ K}$ ) (Рис.1).

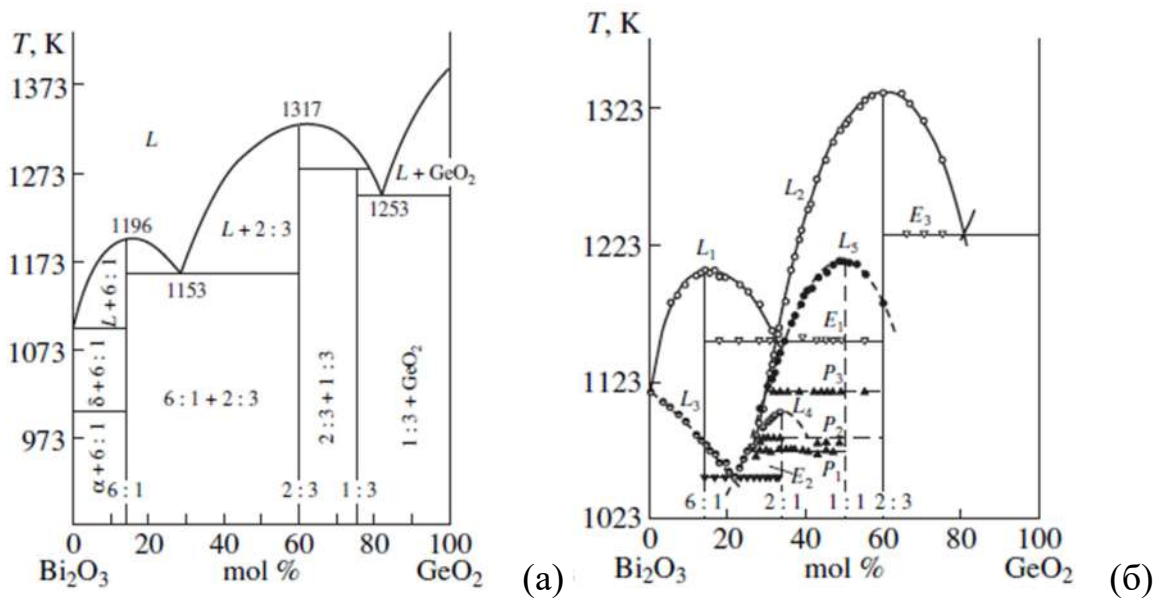


Рис.1. Фазовые диаграмма стабильного (а) [14] и метастабильного (б) [15] равновесий в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ .

Ортогерманат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  изоморфен ортосиликату висмута  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , известному как минерал эвлитин. Кристаллическая структура германата висмута была определена в 1982 г. методами ЭПР и электронной диффракции [16], а также методом рентгеноструктурного анализа [17], и позже, в 1990 г, была уточнена методом нейтронографии [18].

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа  $I-43d$  ( $T_d^6$ ). Эвлитин имеет каркасную структуру, состоящую из тетраэдров

германия и изолированных октаэдров висмута (Рис.2). Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Значение параметра объемноцентрированной кубической решетки было определено как  $a = 10.524(3)$  Å [16, 19, 20]. Плотность кристаллов  $7.13 \text{ г/см}^3$  [20].

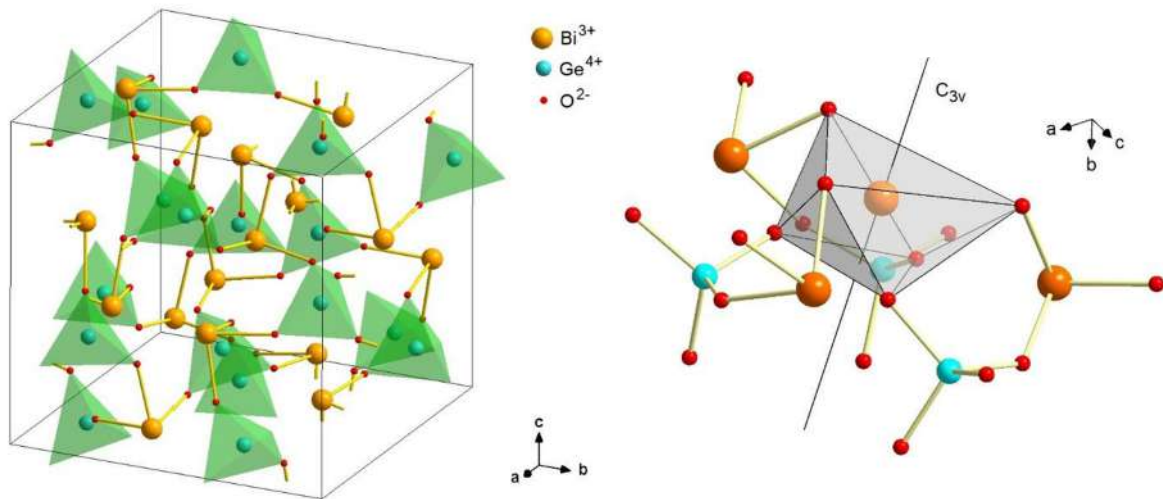


Рис. 2. Элементарная ячейка BGO (а) и искаженный  $\text{BiO}_6$  октаэдр на оси  $C_{3v}$  (b). На рисунке (а) указаны только короткие связи Bi-O [15, 16].

## 1.2. Методы синтеза ортогерманата висмута

### 1.2.1. Кратко о производстве монокристаллов BGO

Ортогерманат висмута был впервые получен в 1958 г. [19]. После первого сообщения о сцинтилляционных свойствах этого соединения в 1973 г. [1] BGO начал активно вытеснять распространенный  $\text{NaI:Tl}$ , особенно в области компьютерной томографии и физики высоких энергий. В 1980-е годы были успешно разработаны промышленные методы получения объемных монокристаллов BGO, что сделало его коммерчески доступным и еще больше расширило области его применения. Как правило, монокристаллы получают по методу Чохральского. Кроме роста по Чохральскому в разное время были предложены следующие методы: выращивание методом теплообменника [21], метод зонной плавки [22], метод Бриджмэна-Стокбаргера [23]. Все

перечисленные расплавные методы обладают сходными недостатками. Они крайне энергозатратны из-за высокой температуры плавления реагентов. Для проведения процесса необходимо использование платиновых тиглей, поскольку исходная шихта способна взаимодействовать с материалом тигля. Основным препятствием при выращивании крупных кристаллов является возникновение дефектов, связанных с локальным нарушением стехиометрии. Их возникновение обусловлено различными причинами, одной из которых может быть градиент температуры. Были высказаны предположения, что на образование таких включений также влияет высокая вязкость расплава [24]. Разность коэффициентов температурного расширения материалов тиглей и шихты приводит к возникновению дополнительных напряжений. Наличие же дефектов влияет на прозрачность кристаллов, ведет к уменьшению сцинтилляционного выхода и радиационной стойкости.

Рост кристаллов в гидротермальных условиях можно осуществлять при меньших температурах (от 200°C), что позволяет понизить стоимость продукта. Фазообразование в гидротермальных условиях исследовалось для многочисленных систем. В качестве источника висмута использовали  $\text{Bi}_m$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [25]  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{KBiO}_3$  [26], в качестве второго компонента – оксид, фторид или хлорид германия. В качестве минерализаторов предлагались  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ . [26]. Рост монокристалла производился при температурах 200-800°C и давлениях 20-50 МПа, в течение нескольких суток. В системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{NaOH}$  выявлены поля кристаллизации четырех фаз (Рис.3): германата натрия  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ , германата висмута со структурой силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , германата висмута со структурой эвлитина  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и бисмита  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . С ростом концентрации  $\text{NaOH}$  поле кристаллизации  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  уменьшается. Образование фазы со структурой бенитоита  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  в гидротермальных условиях не происходит.



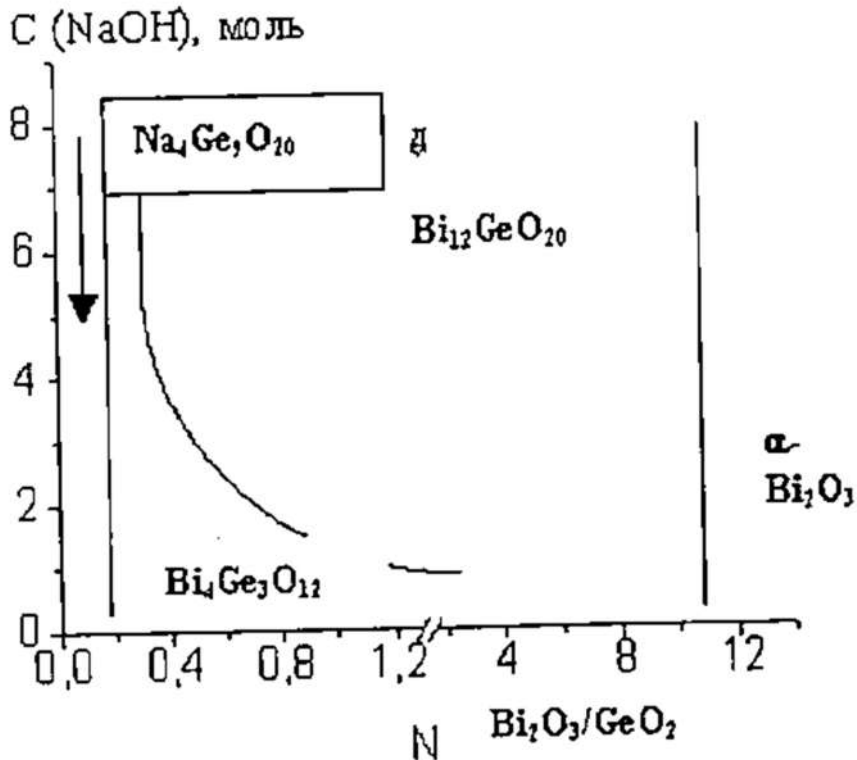


Рис.3. NC-диаграмма  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-NaOH}$ ; N- мольное отношение оксидов металлов, C- концентрация NaOH в растворе, моль/л. Схема полей кристаллизации фаз в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-NaOH}$ ; C- концентрация NaOH в растворе, моль/л [11].

В системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  образования кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  не наблюдается. Однако, образование ортогерманата висмута в этих системах сопровождается загрязнением кристаллов побочными продуктами реакции. Так же, как и метод Чохральского, гидротермальный процесс весьма длителен и протекает в течение нескольких суток.

Необходимо отметить большие достижения российских ученых в разработке полного цикла производства монокристаллов ортогерманата висмута. В 1988-1992 гг. во ВНИИСИМС были разработаны технологии, позволяющие выращивать методом Чохральского монокристаллы ВГО массой до 4 кг [27]. Позже в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН был организован цикл производства монокристаллов ВГО, включая синтез исходного сырья, выращивание кристаллов, изготовление элементов детекторов и их

тестирование. Основные процессы, лежащие в основе производства, базируются на собственных разработках Института. Кристаллы, экспортируемые Институтом, используются в ведущих научных центрах мира, среди которых Европейское космическое агентство, Окриджская и Лос-Аламосская национальные лаборатории США, канадский ядерный центр TRIUMPF, подземная лаборатория Гран Сассо в Италии, университет Тохоку в Японии и другие [28].

### **1.2.2. Методы синтеза дисперсного BGO**

В данной работе бОльший интерес для нас представляют методы синтеза высокодисперсных порошков ортогерманата висмута. Поскольку тенденция к переходу на композитные материалы сравнительно нова, на данный момент не существует стандартного промышленного метода их получения. В различных лабораториях мира предлагаются различные подходы к решению этой задачи. Работа носит поисковый характер, что зачастую приводит к тому, что сообщения о новом методе синтеза носят единичный характер и не являются систематическим исследованием влияния условий синтеза на фазовый состав и морфологию продукта.

#### **1.2.2.1. Механохимический синтез**

В работе [29] впервые было продемонстрировано формирование фазы BGO в ходе механохимической обработки смеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{GeO}_2$ . В продукте также присутствовали фазы силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и Ауривиллиуса  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , кроме того продукт неизбежно приобретал примеси материалов мелющих тел и стенок самой мельницы. Все три полученные фазы содержали большое количество вакансий, наблюдалось частичное восстановление оксидов в ходе синтеза.

#### **1.2.2.2. Твердофазный синтез**

Поликристаллические образцы BGO были получены методом твердофазного синтеза [30]. Исходную стехиометрическую смесь оксидов перетирали в шаровой

мельнице в течение 80 ч. Для полного протекания реакции смесь отжигали при температуре 800°C в течение 48 ч. Полученные образцы характеризовались большими размерами частиц (сотни микрон) и неоднородностью распределения по размерам.

С целью понижения температуры синтеза в 2013 году был предложен следующий метод синтеза поликристаллического ВГО: порошки металлического висмута и оксида германия смешивали и нагревали выше температуры плавления висмута (271°C) в атмосфере кислорода для образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Ожидалось, что полученный *in situ* оксид висмута прореагирует с оксидом германия при значительно меньшей температуре, но на практике однофазный порошок ВГО был получен лишь при нагревании до 950°C [25].

### 1.2.2.3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

В работе [6] ВГО был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве органического топлива была использована мочевины, рН регулировали добавлением водного раствора аммиака. При нагревании на электрической плитке до 500°C происходило экзотермическое разложение мочевины, что инициировало реакцию между оксидами. Однако, однофазного образца таким способом получить не удалось, в качестве примеси всегда присутствовали  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  или  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ . Средний размер ОКР полученного ВГО для всех значений рН составлял около 100 нм. При подщелачивании наблюдалось уменьшение размера частиц: если при рН 1 частицы были в среднем не меньше 5 мкм, при рН 9 их размер составлял 1-2 мкм. Интересно, что именно при рН 9 наблюдалось наибольшее содержание фазы ВГО, хотя и в этом случае продукт содержал примесные фазы. Дальнейший отжиг при температурах 600-840°C также не позволил полностью избавиться от примесей. Высокая степень агломерации частиц не позволила авторам получить качественную керамику.

Описанный метод был в дальнейшем усовершенствован [5]: процесс проводили под давлением в инертной атмосфере, в качестве топлива

использовали гидразин, а в качестве источника висмута –  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Нагрев приводили в автоклаве. При  $340^\circ\text{C}$  происходило разложение гидразина, сопровождающееся повышением давления до 5,6 МПа. Несмотря на то, что средний размер кристаллитов в составе полученных частиц составлял около 4 нм, однофазный порошок получить не удалось: продукт содержал примесные фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ . Как и в предыдущем случае, однофазности не удалось добиться даже после отжига продукта.

#### 1.2.2.4. Золь-гель синтез

Еще одним распространенным методом “мягкой” химии является золь-гель синтез. Он заключается в том, что ионы растворённого вещества оказываются скоординированы комплексообразующими лигандами (лимонная кислота), которые при нагревании вступают в реакцию этерификации с диолами (например, этиленгликолем) или полиолами, постепенно образуя полимеры. Полимеры затем разлагают при нагревании, получая продукт в виде высокодисперсного порошка. Однако возможно образование нескольких фаз и углеродных примесей в конечном продукте [31].

Использование золь-гель метода для синтеза ВГО было предложено в 2010 г. [32]. Для комплексообразования использовалась лимонная кислота и этиленгликоль. Оксид висмута растворяли в азотной кислоте, а оксид германия - в дистиллированной воде при нагревании до  $90^\circ\text{C}$ . Затем к обоим растворам добавляли тройной избыток (по количеству растворённого вещества) раствора лимонной кислоты с концентрацией 0,1 г/мл, а к образовавшемуся раствору цитрата висмута добавляли этилендиамин до рН 9. Именно при подщелачивании этилендиамином, а не водным раствором аммиака, истинный раствор удавалось сохранить. Затем к растворам добавляли этиленгликоль и нагревали их до  $90^\circ\text{C}$ , чтобы ускорить реакцию этерификации. После этого растворы сливали и нагревали до  $120^\circ\text{C}$ , чтобы избавиться от избытка воды, поддерживая при этом рН 9. Затем выделенный из раствора продукт прокаливали при температуре до  $840^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Полученный порошок оказался крупнокристаллическим: размер

бесформенных частиц достигал 10 мкм, а средний размер кристаллитов - около 600 нм. Многочисленность стадий, сложность процесса, высокие затраты электроэнергии на неоднократное нагревание в совокупности с этими результатами ставят под сомнение перспективность этого метода.

В работе [33] сравнивали эффективность использования лимонной, винной и щавелевой кислот. После получения геля требовался длительный отжиг при температурах 700-800°C для образования целевой фазы. Тем не менее, ни один из подходов не позволил добиться однофазности, хотя продукты реакции характеризовались размером частиц 6-20 нанометров.

В 2018 г. для синтеза BGO был использован гораздо менее трудоёмкий метод Печини [34]. Оксиды германия и висмута растворили в концентрированной азотной кислоте, а спустя сутки перемешивания добавили водный раствор хелатирующего агента. Раствор перемешивали ещё 3 ч при комнатной температуре, после чего перемешивали его ещё 2 ч при 80°C, затем получали ксерогель нагреванием геля при 120°C до прекращения изменения массы. Ксерогель прокачивали при температуре до 850°C в течение 4 ч. В качестве хелатирующего агента использовали винную, лимонную, этилендиаминтетрауксусную и нитрилотриуксусную кислоты, а также этиленгликоль. Все порошки получились однофазными, значения области когерентного рассеяния (ОКР) составляли от 51 (в случае лимонной кислоты) до 65 нм, но размер бесформенных частиц во всех случаях составлял около 3-4 мкм.

Синтез BGO с использованием золь-гель метода разрабатывался и в других лабораториях. В 2012 году был разработан подход [5], во многом схожий с синтезом, предложенным в [34]. В качестве хелатирующего агента была использована винная кислота. Однако в данной методике было несколько весомых отличий: например, вместо концентрированной азотной кислоты использовалась сильно разбавленная (4масс.%). Интересно, что после получения геля он был разделён на две части. Первую часть отобрали для медленного нагрева (1°C/мин) до 900°C, с последующим четырёхчасовым прокачиванием и

медленным охлаждением с такой же скоростью. Вторую часть быстро поместили в печь, заранее нагретую до 900°C, и после прокаливания в течение 1 ч быстро вынули из неё на воздух. Такой метод закаливания сами исследователи назвали “Rapid In – Rapid Out”, или RIRO, и ранее применяли его для синтеза другого оксидного люминесцентного материала [35]. Авторы статьи подчеркнули высокие показатели степени кристалличности и дисперсности полученных порошков, однако в обоих случаях продукты не были однофазными. В более поздней статье [36] авторы продемонстрировали, что проведение повторного отжига при 800°C позволяет добиться однофазности.

Отдельно необходимо отметить работу [37], где для получения тонкого слоя ортогерманата висмута золь-гель методом в качестве прекурсора германия использовали этоксид германия. Это соединение широко применяется при получении оптических материалов на основе диоксида германия [38, 39], однако это очень дорогостоящий реактив, чувствительный к влаге воздуха. В полученных пленках присутствовала большая доля фазы Ауривиллиуса  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , от которой не удалось избавиться даже после отжига при 560°C.

#### **1.2.2.5. Гидротермальный синтез**

Гидротермальный метод часто применяется для получения дисперсных порошков и является одним из самых распространенных методов современной мягкой химии. Этот метод был адаптирован и для получения порошков BGO. Особенность литературных данных, посвященных гидротермальному синтезу ортогерманата висмута, состоит в том, что в большинстве случаев дисперсные порошки, полученные гидротермальным методом, предлагалось использовать в качестве шихты для роста монокристаллов по методам Чохральского и Бриджмена. В связи с этим многие работы не ставят своей целью добиться однофазности продукта, а также не характеризуют полученные материалы подробно. Один из первых таких методов был предложен в 1984 и запатентован в 1996 году [40]. Он включал в себя гидротермальный синтез (при температуре около 300°C и давлении порядка 290-1450 атмосфер) BGO из оксидов германия и

висмута в разбавленном растворе фторида аммония (от 3 до 7,5%). Из полученного порошка выращивали монокристалл по методу Чохральского [40].

Для роста монокристаллов ортогерманата висмута в гидротермальных условиях может быть использовано множество разнообразных прекурсоров и минерализаторов:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  и др. [26]. Для получения дисперсных порошков ВГО были испробованы нитрат висмута, оксид германия и аммиак. Суспензию подвергали гидротермальной обработке при 160-220°C в течение 6-24 ч, в результате чего образовывались частицы микронного размера [41]. В работе [42] нитрат висмута предварительно растворяли в азотной кислоте, что не влияло на результат.

В [7, 43] ВГО удалось получить без добавления какого-либо минерализатора. Интересно отметить, что в этих работах предлагается вводить в систему избыток германия, чтобы избежать образования нерастворимых примесей. Также показана возможность использования в качестве прекурсора ацетата висмута. Органический анион может селективно адсорбироваться на определенных гранях растущего кристалла и тем самым влиять на его морфологию.

Ещё одним примером модификации метода [41] является гидротермально-микроволновой синтез ВГО, впервые осуществленный в 2012 году [44]. Важной особенностью этого синтеза является применение микроволнового излучения, обеспечивающего равномерный нагрев по всему объему реакционной смеси (Рис.4). По сравнению с традиционным гидротермальным методом использование микроволнового нагрева (ГТМВ) позволяет значительно сократить время реакции и тем самым повысить эффективность синтеза материалов. Во многих случаях использование микроволнового нагрева обеспечивает сокращение длительности гидротермального синтеза материалов на порядок (минуты) по сравнению с обычным гидротермальным методом (десятки часов) [45, 46].

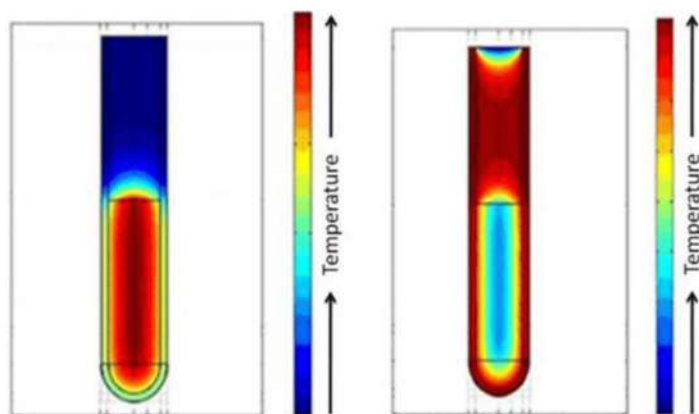


Рис.4. Температурный профиль реакционного сосуда после 60-секундной выдержки при использовании традиционного метода нагрева (справа) и микроволнового нагрева (слева) [47].

Использование дополнительного органического агента для модификации морфологии продукта при синтезе гидротермальным методом вызывает большой интерес. Для воздействия на форму кристаллитов в работе [44] было предложено вводить в реакционную смесь добавки глицерина. Однофазный ВГО формировался лишь в очень узком диапазоне условий. В результате оптимизации методики также были получены частицы с размером порядка нескольких десятков микрометров. Было исследовано влияние концентрации аммиака и глицерина на морфологию частиц при сохранении постоянного объема. В отсутствие глицерина формируются призмы и дендриты, а присутствие 1 мл глицерина (при общем объеме 12,9 мл, объеме автоклава 35 мл, степени заполнения автоклава 37%) приводит к образованию только дендритов. При повышении содержания глицерина до 3 мл образуется смесь из “flowerlike” частиц и наноразмерных хлопьев. При большем избытке глицерина в составе продукта появлялась примесная фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , а скорость реакции резко снижалась. Этот эффект может быть связан как с изменением вязкости среды, так и с взаимодействием ионов висмута с глицерином. Недостаток аммиака (0,6 мл) или его избыток (1,2 мл) приводит к образованию тетраэдрических частиц ВГО размером около 20 мкм, которые, однако, всё ещё однофазны. Отсутствие аммиака влечёт за собой формирование частиц в форме сфер и нитевидных образований, а также



аморфизацию продукта.

Единственной работой, в которой для синтеза ВГО применялся схожий подход, является [48], где высокопористый ВГО получали сольвотермальным методом в присутствии этиленгликоля. Материал было предложено использовать в качестве анода для литий-ионных аккумуляторов, поэтому в работе отсутствует обсуждение механизма влияния этиленгликоля на формирование частиц и не обсуждается зависимость морфологии от его концентрации.

Существует значительное число работ, в которых для управления морфологией соединений висмута и соединений германия в ходе гидротермального синтеза используются различные поверхностно-активные вещества.

Например, для получения наностержней диоксида германия часто применяют додецилтриметиламмонийбромид (ДТМАБ) [49]. Варьирование соотношения ПАВ/прекурсор позволяет регулировать длину стержней от десятков нанометров до нескольких микрометров [50]. Изменения морфологии продукта связывают с формированием цилиндрических мицелл, которые играют роль темплата [50, 51]. Использование 1,2-диаминпропана приводит к уменьшению размера частиц до  $<300$  нм, тогда как образцы, приготовленные без добавления поверхностно-активного вещества имели размер более 10 мкм. Авторы предполагают, что 1,2-диаминпропан выступает в роли лиганда, который замедляет рост оксида германия и, таким образом, приводит к образованию наночастиц [52].

В работах [53, 54] авторы сравнили воздействие на морфологию оксогалогенидов висмута различных дополнительных агентов: ДТМАБ, поливинилпирролидона, лаурилсульфата натрия, мочевины и тиомочевины. Механизм действия ПАВ в данном случае обусловлен способностью гидрофильных групп этих молекул избирательно прикрепляться к поверхности кристаллографических плоскостей и контролировать эпитаксиальный рост граней кристалла, таким образом, в конечном итоге контролируя морфологию и размер

кристалла. Кроме того, присутствие гидрофобной функциональной группы может регулировать расстояние между адсорбированными гидрофильными функциональными группами и контролировать толщину наноллистов, т.е. также выступать в качестве темплата. Те же предположения о механизме высказаны и в ряде других работ, посвященных синтезу соединений висмута, для дополнительных агентов различной природы: анионных [54, 55, 56, 57], катионных [58], неионных [59, 60] ПАВ. Для воздействия на морфологию также могут быть использованы хелатирующие агенты, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) [61, 62], которые замедляют скорость образования зародышей и предотвращает дальнейшую агрегацию частиц [63, 64].

Приведенные выше примеры призваны проиллюстрировать разнообразие механизмов действия ПАВ и органических агентов в гидротермальных условиях. Для ортогерманата висмута систематических исследований влияния дополнительного агента не проводилось, но успешное использование глицерина в [44] позволяет предположить, что такое направление является перспективным.

#### **1.2.2.6. Соосаждение и другие растворные методы синтеза**

Следует отметить, что также существуют единичные примеры использования оригинальных растворных методик для получения поликристаллического BGO. Растворные синтезы имеют ряд преимуществ перед всеми вышеупомянутыми методами. Они требуют значительно меньших температур по сравнению с твердофазными, не требуют специального оборудования для обеспечения повышенного давления, как гидротермальные, и не настолько чувствительны к факторам внешней среды, как золь-гель синтезы.

Один из первых растворных методов получения BGO был предложен в 1985 году [41], после чего был запатентован сначала во Франции, а затем и в США. Он впервые позволил существенно понизить температуру синтеза (до 75°C) и долго использовался в производстве в таких странах, как Франция, Германия, США и Япония. Метод подразумевал растворение соли трехвалентного висмута и

соединения четырёхвалентного германия (предлагалось использовать пентагидрат нитрата висмута и оксид германия соответственно) в воде при нагревании до 75°C и подщелачивание раствора аммиаком до pH 5-8, приводившее к выпадению осадка BGO. Выход реакции через 3 ч составляет 85%. К сожалению, авторы изобретения предполагали использование полученных порошков исключительно для синтеза монокристаллов BGO и детально не изучали фазовый состав, размер и форму частиц, описывая качество порошков как “удовлетворительное”.

Ещё один растворный синтез был предложен Юхиным с коллегами и опубликован в 1996 году [65]. Он подразумевал реакцию между нерастворимым гидратом основного оксонитрата висмута  $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3$  (далее BOHN) и аммиачным раствором оксида германия в течение 2 ч при температуре 60-90°C. Для получения однофазного порошка BGO выпавший осадок прокачивали при температуре 520°C. Выбор BOHN в качестве источника висмута обусловлен двумя факторами: экономическим и экологическим [66]. Во-первых, именно в составе этого продукта висмут выпадает в осадок в разбавленной азотной кислоте в ходе очистки от примесей, после чего данное вещество используется как прекурсор для получения других соединений этого металла [67]. Во-вторых, известно, что одним из промышленных способов получения оксида висмута является пиролиз BOHN, что влечёт за собой загрязнение атмосферы оксидами азота. Ещё одним преимуществом метода является низкая (относительно альтернативных методов) температура проведения синтеза. Однако осадок всё равно требовалось прокачивать для удаления примесных фаз, а также абсорбированных из раствора нитрат-ионов и молекул воды. Примесь нитратов могла быть обусловлена двумя факторами - осаждением небольшого количества нитрата аммония, полученного в избыточном количестве в ходе реакции нейтрализации или присутствием интермедиата, часть нитратных групп которого не замещена германатными. При нагревании до температур около 390-520°C происходит реакция между примесями оксидов висмута и германия, содержащимися в осаждённой смеси наряду с целевым продуктом, и при 520°C

получается порошок, состоящий, по данным РФА, исключительно из BGO. Средний размер агломератов BGO составил от 10 до 100 мкм, а кристаллитов, имеющих форму чешуек, - около 2-3 мкм.

В работе [68] авторам удалось получить однофазный BGO при синтезе методом соосаждения при комнатной температуре без последующего прокаливания. Разрабатывая данный метод, авторы опирались на свои предыдущие работы, посвященные синтезу германата лантана из водного раствора без нагревания [69, 70]. Авторами ранее было показано, что при подщелачивании суспензии основного оксонитрата висмута-германия  $\text{BiGeO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$  (сокращённо BGNHO) формируется однофазный BGO в течение 30 мин [71]. Методика именно этой статьи легла в основу отдельно описанного синтеза BGO [68]. В [68] при прикапывании разбавленного раствора аммиака к суспензии оксида германия в воде был получен германат аммония. Данный раствор был соединен с раствором нитрата висмута в азотной кислоте. Затем к смеси прибавляли раствор аммония и наблюдали образование осадка. Осадки, отобранные при pH 1.0 и 1.9, состояли из основных оксонитратов висмута (BOHN)  $\text{Bi}_3\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ . При повышении pH в образцах присутствовала фаза BGO. Количественное отношение BOHN к BGO падает с увеличением pH образцов, однофазный BGO был получен при pH 9. В результате описанного процесса были получены частицы размером 1-2 мкм.

### **1.3. Люминесцентные свойства BGO**

#### **1.3.1. Люминесцентные свойства монокристаллического BGO**

Кристаллы ортогерманата висмута обладают люминесценцией при возбуждении ультрафиолетовым светом (фотолюминесценция) или ионизирующим излучением (радиолуминесценция). Оптическим свойствам монокристаллического BGO посвящено значительное количество работ. Одни из первых исследований кристаллов BGO и BSO были представлены в работах [1, 72, 73, 74, 75], в которых авторами были установлены спектральные области пропускания (0.3-8 мкм) и собственного свечения 350-800 нм. Спектр

собственного свечения ВГО представляет собой широкую асимметричную полосу в видимом спектральном диапазоне с максимумом при 480 нм (2,57 эВ) и полушириной ~130 нм (Рис.5), форма которой зависела от энергии возбуждения, температуры и мощности возбуждающего излучения [76].

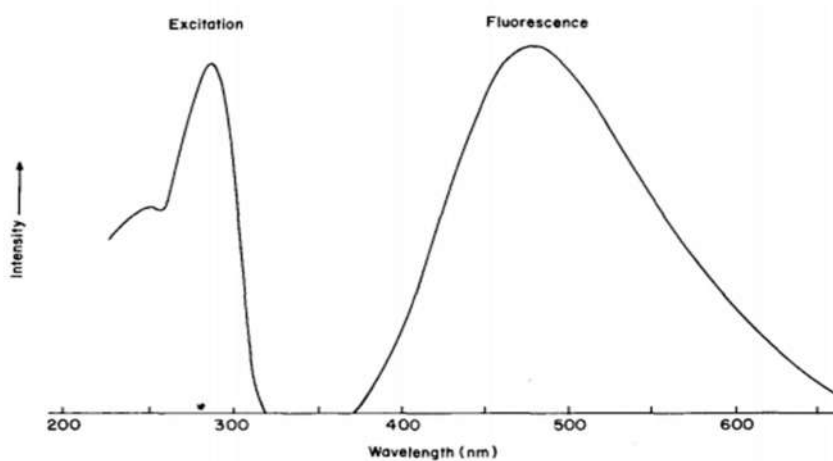


Рис.5. Спектры возбуждения и фотолюминесценции ВГО при комнатной температуре [1].

В работах [77, 78] был сделан важный вывод, что собственное свечение ВГО, во-первых, приходится на спектральную область (310–750 нм), характерную для люминесценции  $\text{Vi}^{3+}$  в других матрицах. Во-вторых, спектры ВГО структурированы, что проявляется при лазерном возбуждении или при импульсном ионизирующем излучении [79, 80, 81, 82, 83]. Авторами работы [80] было обнаружено два дополнительных максимума 450, 480 нм на коротковолновом крыле основной полосы собственного свечения ВГО с максимумом 505 нм, которые обусловлены дефектами кристаллической решетки [81]. Наибольшее число полос в спектре свечения ВГО зафиксировано в работе [82] при фото- и рентгеновском возбуждении, а существование ультрафиолетовой полосы с максимумом 350 нм [83] и временем жизни  $\tau=35$  нс было подтверждено в работе [84]. Основываясь на том, что собственное свечение ВГО расположено в спектральной области люминесценции ионов  $\text{Vi}^{3+}$ , как и в других кристаллических средах, сделано предположение [78], что флюоресценция

ортогерманата висмута обусловлена дефектными центрами при неизоморфном замещении катионов решетки, образованием новых микрофаз и микровключений. Не исключена также связь этих дефектов с ионами висмута, находящимися в неэквивалентных позициях, что приводит к формированию комплексов с ионами  $\text{Bi}^{3+}$  [85, 86, 87, 88, 89, 90].

Комплексное исследование неактивированных BGO в интервале температур 12–295 К проведено в работе [91], авторы которой, основываясь на результатах рентгено -, фото - и термолюминесценции, пришли к выводу, что широкая структурированная полоса излучения обусловлена межконфигурационными переходами в ионах висмута. Этой же модели придерживаются авторы работ [77, 78, 84, 85, 86, 88, 89]. Согласно этой модели, полоса излучения при 480 нм связана с  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  переходом. Полосы поглощения при 250 и 290 нм приписывают  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  и  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  переходам, которые являются единственными разрешенными переходами с основного  $^1\text{S}_0$  состояния на возбужденные уровни  $^3\text{P}_{0,1,2}$  и  $^1\text{P}_1$ . Очевидно, между уровнями  $^3\text{P}_{0,1,2}$  и  $^1\text{P}_1$  быстро устанавливается равновесие за счет безызлучательных переходов. [76, 92, 93].

Позднее природа наблюдаемых в спектре BGO полос была пересмотрена, и были развиты кластерные и экситонные модели люминесценции [79, 94]. Авторы работ [79, 95, 96] в качестве центров поглощения в кристалле BGO рассматривают кластеры типа  $[\text{BiO}_6]^{9-}$  и  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ , возбужденные состояния которых представляют собой экситоны Френкеля. Исследованию природы собственного свечения ортогерманата висмута с максимумом люминесценции в области 500 нм в диапазоне температур ( $T=5-300$  К) посвящена работа [97]. В качестве источников возбуждения авторы использовали Nd:YAG-лазер и синхротронное излучение. По температурным зависимостям, временам жизни и интенсивностям собственного свечения сделано заключение, что люминесценция BGO обусловлена автолокализованными экситонами, находящимися в триплетном состоянии.

Преимущество ортогерманата перед другими скнтилляционными

материалами заключаются в высокой поглощающей способности висмута, большой плотности ( $7.112 \text{ г/см}^3$ ), твердости (5 Мо), стабильности на воздухе (не гигроскопичен), устойчивости к радиации (стабилен до  $5.1 \times 10^4 \text{ Г}$ ), низком послесвечении (0,005% после 3 мс), высоком энергетическом разрешении (при 5-20 МэВ), низких самопоглощении и коэффициенте линейного термического расширения [30, 82, 98, 99]. Также следует отметить, что монокристаллы ВГО производят  $\sim 8500$  фотонов на МэВ поглощенного излучения. Положение его полосы излучения с максимумом при 480 нм соответствует рабочей области спектра лавинных фотодиодов [82]. Несмотря на то, что монокристаллы германата висмута обладают лишь 20% светового излучения NaI(Tl), благодаря перечисленным преимуществам он является одним из наиболее используемых сцинтилляционных материалов.

Благодаря перечисленным преимуществам ортогерманат висмута получил широкое использование в качестве материала детекторов  $\gamma$ - ионизирующего излучения. Но стоит отметить, что все перечисленные выше преимущества также делают ортогерманат висмута перспективным сцинтиллятором и для регистрации альфа-излучения [100, 101].

### 1.3.2. Люминесцентные свойства ВГО, активированного РЗЭ

Хорошо изучено допирование ВГО ионами РЗЭ [102]. Радиус трехзарядных ионов РЗЭ сопоставим с радиусом  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1.11 \text{ \AA}$ ), благодаря чему возможно изоморфное замещение. Несколькими независимыми исследованиями с помощью спектроскопии ЭПР для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  было показано, что они входят в кристаллическую решетку ВГО замещая висмут в искаженном октаэдре, смещаясь при этом от позиции висмута вдоль оси  $C_{3v}$  [103, 104, 105, 106]. Причиной смещения может служить отсутствие у РЗЭ ионов неподеленной пары, имеющейся у висмута, и стремление к более равномерному распределению электронной плотности в своем локальном окружении. В зависимости от разности радиусов  $\text{Bi}^{3+}$  и иона РЗЭ наблюдается некоторое искажение решетки, что, однако, не влияет на свойства. Напротив, сообщается о повышении радиационной

устойчивости при допировании ВГО европием [107].

Присутствие ионов РЗЭ ведет к возникновению новых излучательных переходов и уменьшению интенсивности основного сигнала  $\text{Bi}^{3+}$ . При этом значительно меняется время затухания по сравнению с неактивированными ВГО. Это свидетельствует о внутренних безызлучательных переходах, соответствующих переносу энергии с иона  $\text{Bi}^{3+}$  на ионы РЗЭ (Рис.6) [10, 108].

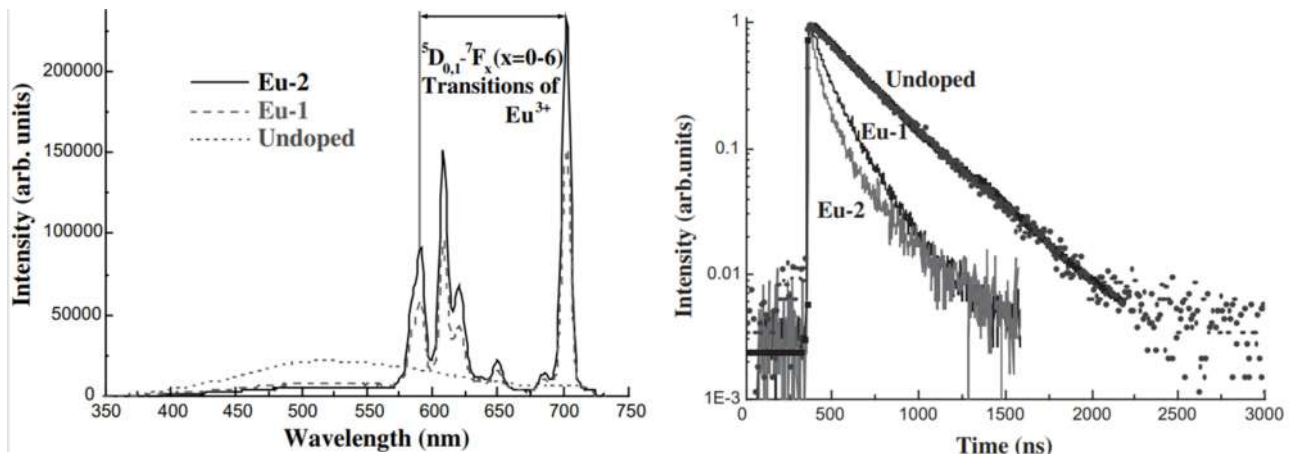


Рис.6. Спектр радиолуминесценции монокристаллов ВГО и ВГО:Eu (а) и нормализованные кривые затухания фотолуминесценции собственного излучения монокристаллов ВГО и ВГО:Eu ( $\lambda_{\text{ex.}} = 285$  нм и  $\lambda_{\text{det.}} = 500$  нм) (б) (Молярное соотношение  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2:\text{Eu}_2\text{O}_3$  составляет 1.95:3.0:0.05 для Eu-1 и 1.9:3.0:0.1 для Eu-2) [10].

В [109] было показано, что при допировании монокристаллического ВГО иттербием (Yb) в концентрациях 0,07-1,50 мас. % время высвечивания короткой составляющей сцинтилляционного импульса сокращается до  $\tau=16$  нс. Существенным недостатком полученного материала является наличие медленной компоненты, на которую приходилось 30% от суммарной энергии сцинтилляционного импульса.

Роль ионов европия в механизмах люминесценции, сцинтилляции, а также в процессах переноса и накопления энергии возбуждения в активированном ионами  $\text{Eu}^{3+}$  кристалле ВГО обсуждается в работе [10]. Авторами работы [110] при  $T =$



10, 16 и 300 К зарегистрированы спектры люминесценции и поглощения в кристалле  $\text{BGO:Eu}^{3+}$ , определено время жизни уровня  ${}^5\text{D}_0$ . Сделано заключение о вхождении ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в позиции висмута с точечной симметрией  $\text{C}_3$ . Как правило, добавки РЗЭ вводят в количестве не более 10%. При превышении некой пороговой концентрации (например, для  $\text{Eu}^{3+}$  она составляет 9%) наблюдается концентрационное тушение [42, 108].

Также на примере  $\text{Nd}^{3+}$  в 1969 г. впервые был зафиксирован эффект стимулированного излучения [111], что позволяет говорить о потенциале допированных кристаллов BGO для применения в лазерной технике.

### 1.3.3. Сцинтилляционные характеристики дисперсного BGO и BGO:REE

Спектрально-кинетические характеристики ортогерманата висмута зависят от чистоты образца, а также от наличия дефектов в кристалле. Поскольку поликристаллические образцы заведомо обладают большим количеством дефектов, важно установить, как размер частиц может повлиять на его характеристики. На настоящий момент детального исследования размерного фактора на свойства ортогерманата висмута не проводилось.

Авторами [112] была получена непрозрачная керамика плотностью  $98\pm 2\%$  относительно монокристалла. Интенсивность люминесценции керамики составляла 40-48% относительно монокристалла, тогда как положение максимума люминесценции не изменилось. Авторы работы пришли к выводу, что причиной снижения интенсивности высвечивания является высокая плотность ловушек на границах зерен. В [113] была получена керамика плотностью  $90\pm 1\%$  из дисперсного BGO, полученного в ходе твердофазного синтеза. Интенсивность сцинтилляции полученной керамики была значительно выше, чем для монокристалла (Рис.7), но прямое сравнение работ [112] и [113] в данном случае проводить некорректно, так как отличается прозрачность и другие характеристики полученных материалов.

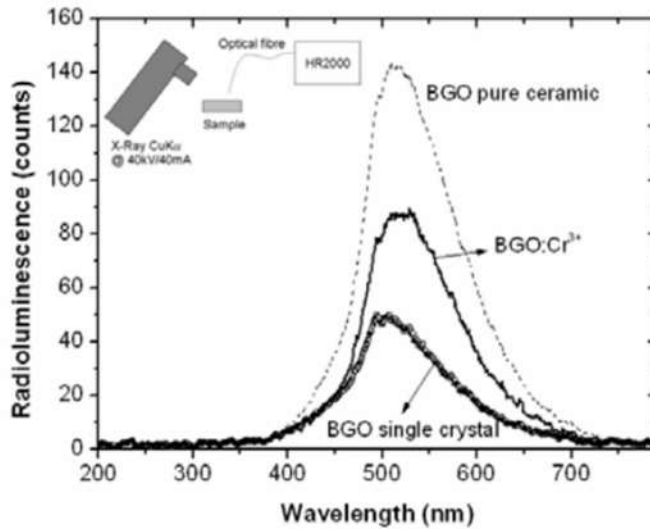


Рис.7. Спектры сцинтилляции монокристаллического BGO, а также керамик на основе дисперсного чистого и легированного BGO [113].

Значительное количество работ посвящены получению пленок BGO, так как тонкие пленки востребованы для создания детекторов большой площади. Пленки были получены золь-гель методом с использованием технологий дип-коатинга и спин-коатинга [114] и методом дискретного испарения в вакууме на подложках из плавленого кварца с последующим отжигом при температуре 800°C [108, 115, 116]. Сцинтилляционные характеристики пленок хорошо согласовываются с монокристалльными. Интенсивность люминесценции пленок достигала 80% относительно монокристалла, несмотря на присутствие примесей в образцах. В работе [117] пленка была частично аморфной, и авторы наблюдали изменения в оптических свойствах тонких пленок при воздействии гамма-излучения, что было объяснено изменением степени кристалличности.

В работах [36, 118] предлагается использовать ортогерманат висмута непосредственно в дисперсном состоянии. В обоих случаях наночастицы проявляли характерную люминесценцию с максимумом излучения при 485 нм, соответствующим электронному переходу  ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$   $Vi^{3+}$ . Интересно, что в [118] авторам удалось повысить выход люминесценции в два раза, покрыв частицы нанослоем  $SiO_2$ . Однако в этих работах внимание было уделено

фотолюминесцентным, а не сцинтилляционным свойствам.

Из представленного обзора можно сделать вывод, что, хотя для монокристаллического ВГО детально изучены все особенности люминесценции, до сих пор не была рассмотрена зависимость характеристик люминесценции от размера и формы частиц дисперсного ВГО. Ни в одной из работ, посвященных керамическим материалам на основе ВГО, не были исследованы кинетические характеристики высвечивания.

#### **1.4. Подходы к созданию новых материалов на основе дисперсного ВГО**

Одной из возможных областей применения высокодисперсного ВГО является детектирование слабых потоков ионизирующих излучений в задачах радиоэкологии радиозащиты (в частности в зоне работы персонала атомных станций), радиобиологии, радиомедицины, астрофизических задачах, при обнаружении несанкционированного провоза радиоактивных материалов. В данном случае требуется использование широкого входного окна детектирующей системы для увеличения телесного угла детектирования и повышения чувствительности приборов.

Работы, посвященные разработке подходящих для создания таких систем детектирования материалов, немногочисленны ввиду многоплановости такой задачи. Например, в работе [119] исследованы свойства нанокомпозитов на основе квантовых точек CdTe, равномерно распределенных в полимерной матрице поливинилового спирта. Авторы подчеркивают, что частицы нанометрового размера, в том числе и квантовые точки, в прозрачной полимерной матрице демонстрируют значительно более высокое пространственное разрешение, чем частицы люминофора микронного размера в керамических детекторах.

##### **1.4.1. Подходы к созданию сцинтиллирующий аэрогелей**

Особый интерес вызывает возможность создания композитных материалов,

где в качестве матрицы выступает  $\text{SiO}_2$  аэрогель. Низкий коэффициент оптического поглощения делает его идеальной матрицей для различных оптических применений. Поскольку во время процессов поликонденсации и сверхкритической сушки образуется трехмерная сетка аэрогеля, представляется логичным вводить нанокристаллический наполнитель на стадии гелеобразования. Однако это может усложнить процесс и сильно повлиять на свойства аэрогеля, в первую очередь на его микроструктуру [120]. Необходимо помнить, что высокие температура и давление сверхкритической сушки могут не только ускорить или инициировать определенные химические процессы, но и дезактивировать наночастицы. Однако, на примере кремниевого аэрогеля с наночастицами легированного  $\text{NaYF}_4$  [121] было показано, что влияние сверхкритических условий может быть не только отрицательным, но и положительным. С одной стороны, присутствие наночастиц привело к уменьшению площади внутренней поверхности и увеличению размера пор. С другой стороны, положение полос высвечивания фторида не изменилось, но изолирование наночастиц привело к увеличению световыхода, за счёт увеличения вклада отдельных частиц. Аналогичный эффект увеличения световыхода, а также повышения термо-, водо- и фотостабильности наблюдался для композита  $\text{SiO}_2$  аэрогель – наночастицы  $\text{CsPbBr}_3$  и  $\text{CsPbBrI}_2$ , допированные кальцием [122].

S.W.Allison и др. [123] использовали в качестве наполнителя коммерческий порошок  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ . Было показано, что  $\text{SiO}_2$  матрица не влияет на спектральные и термические свойства люминофора. Несомненным преимуществом таких композитов является их биосовместимость и биостабильность, позволяющие их использовать *in vitro* и *in vivo*. Авторы [124] продемонстрировали, что такие композиты могут служить в качестве каркаса имплантатов, в который прорастают клетки. В дальнейшем это позволяет неинвазивно и оперативно визуализировать *in vivo* процессы их деградации, особенно это важно в случае биоразлагаемых имплантатов с контролируемым временем высвобождения.

Большая удельная поверхность и высокая пористость композитных

материалов на основе аэрогеля также оказались важны при создании эффективных детекторов низкоэнергетического бета-излучения. Примером такого 3D-пористого сцинтиллятора может служить композит  $\text{SiO}_2$  аэрогель – наночастицы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  [125]. Исследуемая жидкость, содержащая источник ионизирующего излучения, пропитывает материал, эффективное улавливание бета-частиц, пробег которых мал, происходит благодаря высокоразвитой площади поверхности композита. Это находит применение при исследовании радиационного фона морской воды [126] в акваториях, в местах захоронения подводных потенциально опасных объектов (ППО) и районах нефтегазодобычи на морском шельфе. Такие измерения в реальных условиях значительно эффективнее, чем взятие проб и их измерение в лабораторных условиях. Такой же принцип пропитки композита аэрогель-люминофор жидкостью или газом, содержащим бета-источник, предлагается использовать для создания автономных радиолюминесцентных источников света для самолетов, подводных лодок и кораблей, космических применений, и других случаев, когда подача электроэнергии затруднена или невозможна [127, 128]. Поскольку в таком композите излучение происходит не с поверхности, а из всего объема, он характеризуется большей светоотдачей по сравнению с классическими радиолюминесцентными источниками.

#### **1.4.2. Дисперсный BGO как детектор альфа-частиц**

Традиционно материалом для сцинтилляционных детекторов альфа-излучения служат полупроводниковые люминофоры типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  – сульфиды или селениды цинка и кадмия, а также их твердые растворы, допированные медью, марганцем и другими активаторами. Такие сцинтилляторы обладают высокой эффективностью, но не лишены серьезных недостатков. Одним из главных является деградация характеристик вследствие окисления халькогенидов цинка и кадмия кислородом воздуха, от которого их невозможно изолировать. Из других недостатков стоит отметить заметное самопоглощение света люминесценции,

длительное (секунды) послесвечение и высокую токсичность соединений кадмия и селена. Оксидные сцинтилляторы не имеют этих недостатков, а их низкий по сравнению с халькогенидами световыход не вызывает проблем при применении, так как энергия альфа-частиц достаточно велика. Одним из перспективных оксидных материалов для создания детекторов альфа-частиц является ортогерманат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

Короткое время высвечивания ВГО в значительной степени компенсирует его невысокий по сравнению с люминофорами типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  световыход, снижая количество темновых импульсов за счет увеличения времени сбора импульса сцинтилляции, к которым в случае сульфидных сцинтилляторов добавляется засветка из-за послесвечения от предшествующих сцинтилляций. Степень светосбора в больших сцинтилляционных камерах при использовании ортогерманата висмута также выше, чем с сульфидными сцинтилляторами из-за его значительно большей отражательной способности по сравнению со слоем сульфида цинка-кадмия. Следует также добавить высокую химическую стойкость ВГО и отсутствие собственной радиоактивности. Все это делает ортогерманат висмута перспективным сцинтиллятором для регистрации альфа-излучения [100]. Широкое использование монокристаллы ортогерманата висмута получили в качестве детекторов  $\gamma$ -ионизирующего излучения, но помимо этого монокристаллы ВГО также успешно используют в сцинтилляционных болометрах [101]. Они имеют превосходное энергетическое разрешение и высокую эффективность, в то время как одновременное считывание теплового и светового сигналов позволяет идентифицировать взаимодействующие частицы ( $n$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) благодаря их различной светоотдаче.

Альфа-частицы характеризуются коротким пробегом в веществе, что исключает необходимость больших объемов сцинтиллятора и снимает условие его оптической прозрачности. Это открывает возможность для применения порошкообразных сцинтилляторов. В таком случае источником регистрируемого света является поверхность слоя порошка, так как пробег альфа-частиц в плотном

веществе не превышает десятых долей микрона. Так, например, использование порошкообразных сцинтилляторов для обнаружения альфа-излучающих радионуклидов в водных образцах с помощью проточных ячеек было признано более эффективным [129, 130] по сравнению с монокристаллическими [131].

Использование порошкообразного BGO может существенно удешевить материал и сделать его более технологичным. Кроме того, это позволяет создавать рабочие окна детекторов любых размеров, нанося сцинтилляционный порошок на прозрачную основу: такие детекторы называются сцинтилляционными экранами и были впервые предложены в [132]. Детекторы альфа-излучения на основе сцинтилляционных экранов выгодно отличаются низкой ценой и возможностью неограниченного наращивания площади чувствительной поверхности, т.е. возможностью нанесения сцинтиллирующего вещества на подложки больших размеров. Прогресс в области твердотельных приемников света и появление коммерчески доступных твердотельных лавинных детекторов света (кремниевые фотоумножители, SiPM), не уступающих в чувствительности вакуумным ФЭУ и не требующих высокостабильного высоковольтного питания, позволяет конструировать на их основе малогабаритные сцинтилляционные детекторы с высокой чувствительностью. Об актуальности и интересе исследователей к этой задаче свидетельствует значительное число публикаций и обзоров, посвященных проблеме детектирования радона и создания новых материалов для этой цели [133, 134, 135] Подобные работы уже проводились на примере дисперсных сцинтилляторов  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$  [136, 137],  ${}^6\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  [138],  $\text{GYAGG}/{}^6\text{LiF}$  [139] и др.

## 1.5. Заключение

Приведенный анализ литературы показывает актуальность разработки физико-химических основ направленного синтеза высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO). Имеющиеся в литературе данные о синтезе дисперсного BGO носят фрагментарный характер и не позволяют получать однофазные образцы с

заданной микроструктурой. Отсутствуют систематические исследования областей кристаллизации ВГО при синтезе различными методами. Наиболее перспективным представляется метод синтеза в гидротермальных условиях в присутствии различных дополнительных агентов. Также большой интерес вызывают растворные методы синтеза (соосаждение и др.), не требующие поддержания высоких температуры и давления.

Литературные источники позволяют предположить, что спектрально-кинетические характеристики дисперсного ВГО могут значительно отличаться от характеристик монокристалла ВГО. Проведение комплексного исследования люминесцентных и сцинтилляционных свойств высокодисперсных образцов различной микроструктуры, а также их сравнение со свойствами объемных монокристаллов позволит определить наиболее перспективные образцы для создания на их основе композитных материалов.

Для создания быстродействующих чувствительных детекторов ионизирующего излучения с повышенной разрешающей способностью желательно получить материал с коротким временем затухания люминесценции. Одним из подходов, позволяющим добиться более быстрого затухания, является активирование ВГО ионами РЗЭ. В литературе на сегодняшний день отсутствует информация о кинетике радиолюминесценции дисперсного ВГО:REE.

Для практического применения дисперсного ортогерманата висмута в качестве материала сцинтилляционного детектора, необходимо создать на его основе объемный композитный или керамический материал. При создании композитного материала важным параметром, оказывающим существенное влияние на однородность, сплошность и функциональные свойства, является выбор матрицы, связующего и подложки. Среди множества различных методов формирования материалов необходимо уделить внимание масштабируемым подходам, позволяющим получать детекторы сложной геометрии, однако на сегодняшний день в литературе описаны лишь единичные примеры создания керамики и тонких пленок на основе ВГО и ВГО:REE.



## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Методы синтеза

#### 2.1.1. Метод синтеза в расплаве солей

Для синтеза BGO были взяты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос.ч.) и  $\text{GeO}_2$  (99,98 Aldrich). В качестве растворителей использовали эвтектические смеси  $\text{KOH/NaOH}$ ,  $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2/\text{NaCl}$  и  $\text{NaCl/KCl}$ . Оксиды в стехиометрическом соотношении и флюс (массовое отношение оксидов к флюсу составляло  $N=1:1, 1:5, 1:10$ ) перетирали в агатовой ступке в течение 30 мин. Отжиг проводили в муфельной печи СНОЛ 6/12-В в платиновых тиглях на воздухе. Температуру синтеза варьировали в интервале 400-800°C в зависимости от температуры эвтектики выбранного флюса. Продолжительность синтеза составляла 3-72 ч.

#### 2.1.2. Синтез методом соосаждения

Для синтеза были взяты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99,9%),  $\text{GeO}_2$  (99,98%), 70%  $\text{HNO}_3$  (ГОСТ 11125-84), 35%  $\text{HCl}$  (ГОСТ 14261-77) и 28% водный раствор  $\text{NH}_3$  (ГОСТ 24147-80). На первом этапе определенное количество  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (0,0748-1,123 г) растворяли в 2 мл 35% азотной (или концентрированной соляной) кислоты.  $\text{GeO}_2$  (0,0252-0,375 г) суспензировали в 10 мл дистиллированной воды. К суспензии  $\text{GeO}_2$  добавляли 800 мкл 10%-ного водного раствора аммиака, что приводило к растворению  $\text{GeO}_2$ .

Раствор нитрата висмута ( $\text{pH}<2$ ) добавляли к раствору германата аммония ( $\text{pH}>7$ ) при перемешивании. После этого, в случае прямого осаждения, к полученному раствору добавляли двукратный избыток осадителя (водный раствор аммиака (10-28 мас.%)). В случае обратного соосаждения, полученный раствор добавляли по каплям к раствору аммиака. Осадок выдерживали в маточном растворе при перемешивании в течение 0-64 ч. Полученные осадки центрифугировали (8000 об/мин), многократно промывали дистиллированной водой и сушили при 50°C в течение 5 ч.

### 2.1.3. Синтез методом возникающих реагентов

Для синтеза были взяты  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (чда),  $\text{GeO}_2$  (99.98%) и мочевины (чда). К стехиометрической смеси 1.8 ммоль  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 1.2 ммоль  $\text{GeO}_2$  прибавляли 5-25 ммоль мочевины. Сухую смесь компонентов либо перетирали в агатовой ступке 5-15 мин, либо добавляли 100-500 мл воды и перемешивали на магнитной мешалке в течение 5-60 мин, или же подвергали ультразвуковому воздействию в ультразвуковой ванне «ГРАД» 28-35 мощностью 110 Вт в течение 5-30 мин. Для измерения pH использовали CRISON pH electrode 50 21. Гомогенизированную смесь исходных реактивов помещали в коническую колбу и добавляли к ней 5-500 мл 28 масс.% аммиака и, при необходимости, дистиллированную воду до общего объема 20-500 мл. Полученную суспензию подвергали микроволновой обработке в печи Panasonic NN-SD556M, мощностью 1100 Вт, частота 2.45 ГГц в течение 3-6 мин. Полученный продукт многократно промывали дистиллированной водой, центрифугировали и высушивали в сушильном шкафу при температуре 50°C.

### 2.1.2. Гидротермально-микроволновой метод

В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (хч),  $\text{GeO}_2$  (хч), водный раствор 28 масс.%  $\text{NH}_3$  (осч). В качестве дополнительных агентов были выбраны: глицерин (чда), 0,1М водный раствор лаурилсульфата натрия (ЛСН) (хч), 0,1М водный раствор додецилтриметиламмония бромид  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  (ДТМАБ) (хч), 0,1М водный раствор натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон-Б) (осч), октилфенолэтоксилат (Triton X-35), этиленгликоль (хч), полиэтиленгликоль-400 (ПЭГ-400) (хч), полиэтиленгликоль-6000 (ПЭГ-6000) (хч).

Нитрат висмута и оксид германия брали в стехиометрическом соотношении  $\text{Bi}/\text{Ge}$  - 4:3. Навески 0,9312 г  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1,8 ммоль) и 0,1506 г  $\text{GeO}_2$  (1,2 ммоль) суспензировали в 10 мл дистиллированной воды и перемешивали на магнитной мешалке 10-15 мин. На этом этапе, в случае необходимости, в смесь

вводили дополнительный агент. Затем к суспензии прибавляли 0-18 мл 28 масс.% раствора аммиака и доводили общий объем суспензии дистиллированной водой до 15-50 мл.

Растворы помещали в тефлоновые автоклавы объемом 100 мл и подвергали гидротермально-микроволновой обработке. Синтез проводили на установке Berghof Speedwave MWS-3+. Время обработки варьировалось от 15 мин до 2 ч, температура – от 140°C до 200°C. Полученные осадки центрифугировали (8000 об/мин), многократно промывали дистиллированной водой, высушивали при 50°C в сушильном шкафу в течение 5 ч.

Для синтеза 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  $\text{Yb}$  ( $x= 0.004-0.05$ )) в качестве исходных компонентов использовали  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,99%),  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,99%),  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,99%),  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,99%). Рассчитанную навеску соли РЗЭ прибавляли к навескам  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{GeO}_2$  и затем проводили синтез как описано выше, без изменений.

### 2.1.5. Создание композитных аэрогелей $\text{SiO}_2$ -BGO

Методика синтеза аэрогелей состояла из нескольких стадий: получение золя, гелирование и сверхкритическая сушка. В качестве порошков наполнителей использовали высокодисперсный BGO, синтезированный методами гидротермально-микрового синтеза, синтеза в расплаве волей и синтеза методом возникающих реагентов.

В качестве исходных реактивов были использованы: изопропанол (99.5+%, Acros), метанол (99.9%, Acros), метилцеллозольв (99.5+%, Acros), ацетон (99.9%, Acros), (-)-метил L-лактат (98%, оптическая чистота 97%, Aldrich), тетраметоксисилан (99%, Acros), аммиак водный (ос. ч. «23-5», Сигма Тек), HF (40% водный раствор, Acros).

Золь  $\text{SiO}_2$  получали путем растворения 0.7 г тетраметоксисилана ( $4.7 \cdot 10^{-3}$  моль) в 1.08 мл изопропанола или другого растворителя (метанол,

метилцеллозоль, ацетон, метиллактат) с последующим добавлением 0.34 мл воды с катализатором гидролиза. В качестве катализатора гидролиза использовали  $2.5-5 \cdot 10^{-4}$  моль HF или гидроксида аммония.

SiO<sub>2</sub> золь перемешивали на магнитной мешалке в течение 13 мин, после чего вносили навеску (1мас.%) BGO. Суспензии помещали в полипропиленовые контейнеры, в которых через 1 мин образовывался гель. Полученные гели старили 1 сут. и затем ежедневно промывали изопропанолом в течение пяти дней с целью удаления из пор остатков воды и непрореагировавших соединений.

Сушку осуществляли в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. Установка состояла из насоса высокого давления Supercritical 24 (SSI, USA), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Waters, USA). Гели промывали жидким CO<sub>2</sub> в течение 2 ч при температуре 20°C и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50°C и промывали образец сверхкритическим CO<sub>2</sub> в течение 2–2.5 ч. После этого давление в нагретом автоклаве постепенно снижали до атмосферного. Автоклав охлаждали до комнатной температуры и вскрывали.

#### **2.1.6. Нанесение дисперсного BGO на кварцевую подложку**

На подложки из оптического кварцевого стекла методом полива помещали одинаковые количества суспензии порошка BGO ( $0,5 \pm 0,05$  мг), полученного методом соосаждения, в 0,5 мл изопропанола (Химмед, осч), таким образом, чтобы обеспечить равные площади нанесения. После сушки при комнатной температуре или при слабом подогреве под рефлекторной лампой слои имели визуально одинаковую плотность, были полупрозрачными и достаточно прочно удерживались на поверхности кварцевого стекла. Толщина слоя порошка составляла ~ 50 мкм.

Для лазерной обработки использовали установку с полупроводниковым лазером с длиной волны 445 нм и мощностью 5 Вт, излучение которого фокусировалось с помощью объектива с фокусным расстоянием 50 мм в пятно

размерами 250x50 мкм, ориентированного под углом 45° к координатным осям. С помощью координатного привода лазерная головка могла перемещаться с шагом 75 мкм по обеим координатам, что позволяло осуществлять сканирование по площади, подвергая обработке поверхности размером до 150x150 мм. Средняя мощность лазерного излучения была установлена на 5% от максимальной с помощью широтно-импульсной модуляции на частоте 10 кГц путем изменения коэффициента заполнения.

## **2.2. Методы физико-химического анализа**

### **2.2.1. Рентгенофазовый анализ**

Фазовый состав продукта определяли методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр и LYNXEYE детектор). Данные дифракции были собраны в диапазоне углов 2 $\theta$  от 10° до 80° с шагом 0,02°, с временем накопления 0,3 с/шаг. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием базы данных JCPDS. Уточнение параметра элементарной ячейки поликристаллических образцов проводили методом полнопрофильного анализа с использованием программного обеспечения Topaz R (Bruker AXS, Карлсруэ, Германия).

Размер ОКР оценивали по формуле Шерера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

где K – фактор формы частиц (принимался равным 1),  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (0,154056 нм),  $\beta$  – физическое уширение дифракционного максимума (в единицах радиан),  $\theta$  – положение дифракционного пика.

### **2.2.2. Электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ**

Размер частиц и морфологию полученных образцов изучали методом

растровой электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40 в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН (увеличение до  $9 \times 10^5$ , ускоряющее напряжение 1 кВ) с микрозондовым анализатором Oxford Instruments XMAX для рентгеноспектрального микроанализа.

### **2.2.2. Термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией**

Анализ состава молекул, адсорбированных на поверхности BGO, синтезированного методом соосаждения, был проведен с использованием метода ТГА-МС на установке STA 449 F1 NETZSCH Jupiter TGA, оснащенным масс-спектрометром QMS 403C-Aëolos (NETZSCH).

**2.2.3. Оценка удельной поверхности** порошков проводилась методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 по модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по пяти точкам в интервале парциальных давлений азота 0.05–0.20. В качестве газа-носителя использовали гелий (марка А). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухого гелия (1 атм) при 200°C в течение 35 мин.

### **2.2.4. Измерение сцинтилляционных характеристик BGO и BGO:REE при возбуждении $\gamma$ -излучением**

Для измерения сцинтилляционных характеристик в качестве источника монохроматического  $\gamma$ -излучения использовали образцовый источник ОСГИ-3 активностью 100 кБк Cs-137, закрытый фильтром 0,5 мм свинца для устранения помех от  $\beta$ -лучей и установленный в непосредственной близости к образцу. Импульсы сцинтилляций регистрировали с помощью ФЭУ типа Hamamatsu R1307 с анодным напряжением 950 В с равномерным делителем  $R_n = 1$  МОм, нагруженного на трансимпедансный усилитель ОУ AD8000 с сопротивлением цепи обратной связи 100 Ом. Постоянная времени схемы, определяемая выходной емкостью ФЭУ, паразитными емкостями монтажа и временными характеристиками ОУ, составила около 20 нс, время нарастания определялось

ФЭУ и составило 7 нс. Для регистрации спектров амплитуд импульсов фототока использовался процессор импульсных сигналов «Колибри» (ООО «GreenStar»), для исследования формы импульсов – осциллограф Rigol DS1102E с полосой 100 МГц и частотой дискретизации 1 ГГц. Для определения сцинтилляционной эффективности в качестве эталона использовался порошок, полученный растиранием монокристалла ВГО в ступке до размера частиц 10-50 мкм. Источником  $\gamma$ -излучения служила рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом ( $U=35$  кВ,  $I=30$  мА). Спектры рентгенолюминесценции измеряли при комнатной температуре на миниспектрометре FSD-10 (ООО "Optofiber").

### 2.2.5. Измерение люминесцентных характеристик ВГО при возбуждении в УФ-области

Исследование спектрально-кинетических характеристик дисперсного ВГО проводилось на спектроскопической установке, представленной на Рис.8.

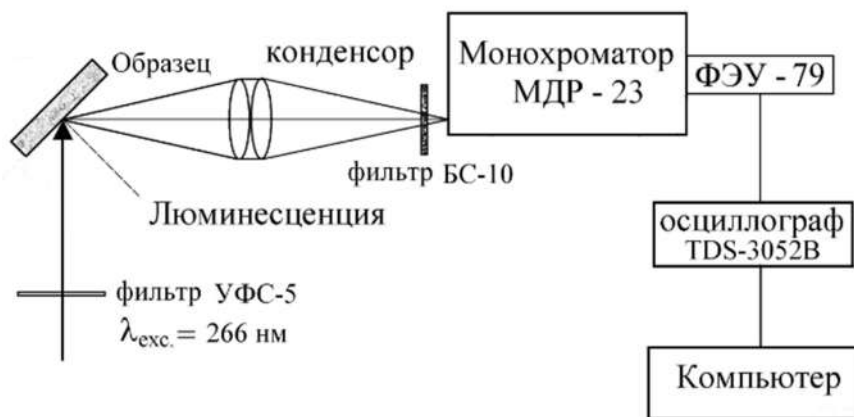


Рис.8. Схема установки для измерения спектрально-кинетических характеристик фотолюминесценции дисперсного ВГО.

Возбуждение люминесценции порошков осуществлялось четвертой гармоникой ( $\lambda_{\text{возб.}} - 266$  нм) импульсно – периодического лазера YAG:Nd ( $\Delta t - 6$  нс;  $f = 1.0 - 25$  Гц). Измерение кинетики затухания люминесценции проводилось в максимуме полосы с  $\lambda(\text{det}) = 460$  нм. Люминесценция собиралась конденсором на щель монохроматора МДР - 23. В качестве фотоприемника использовался

фотоумножитель ФЭУ- 79, сигнал с которого подавался на 50 Ом вход осциллографа TDS 3052B. С учетом временного разрешения фотоприемника, длительность лазерного импульса не превышала 15 нс. Спектры люминесценции и кинетики затухания люминесценции были измерены с помощью широкополосного осциллографа Tektronix – TDS 3052B, сопряженного с компьютером.

### **2.2.6. Измерение люминесцентных характеристик ВГО, активированного ионами Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>**

Спектрально-кинетические характеристики высокодисперсного ортогерманата висмута, активированного ионами Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>, исследованы методом селективного лазерного возбуждения в спектральном диапазоне 600 – 1700 нм при 300 К. Для возбуждения люминесценции использовали излучение с  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  нм (четвертая гармоника импульсного YAG:Nd лазера,  $\Delta t = 15$  нс,  $f = 1,0\text{--}25$  Гц),  $\lambda_{\text{exc}} = 465$  нм и  $\lambda_{\text{exc}} = 484$  нм (вторая гармоника оптической параметрической лазерной системы Solar Systems LP604). Время-разрешенные спектры возбуждения и кривые затухания регистрировали при комнатной температуре с помощью монохроматора МДР–23, фотоумножителей ФЭУ-79, ФЭУ-83 и фотосопротивления PbS фирмы Thorlabs PDA30G\_EC в качестве приемников излучения и сопряженного с компьютером широкополосного осциллографа Tektronix – TDS 3052B.

### **2.2.7. Оценка спектрально-люминесцентных характеристик аэрогелей**

Кинетику сцинтилляции композитов исследовали в камере с диффузно отражающими стенками диаметром 40 и высотой 15 мм, дном которой служил фотокатод ФЭУ. Образец помещался непосредственно на поверхность фотокатода. Облучение осуществляли гамма-излучением источника Cs-137 (662 кэВ), расположенного снаружи камеры.



Спектры рентгенолюминесценции регистрировали при комнатной температуре на спектрометре FSD-10 (ООО "Optofiber") при возбуждении излучением рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом ( $U=35$  кВ,  $I=30$  мА).

### **2.2.8. Измерение сцинтилляционных характеристик при возбуждении $\alpha$ -излучением**

Для определения средней амплитуды сцинтилляционных импульсов уровень синхронизации осциллографа был установлен таким образом, чтобы средняя частота срабатывания (измеряемая встроенным частотомером) была одинаковой при каждом измерении (около  $100$  с<sup>-1</sup>). Учитывалась разница между средней линией шумовой "дорожки" между импульсами и уровнем синхронизации при других аналогичных условиях (тот же поток альфа-частиц, падающих на слой порошка, и их энергетический спектр), пропорциональная средней амплитуде импульсов.

При сравнении интенсивности сцинтилляций тонколесных детекторов на подложке из кварцевого стекла, измерения проводили следующим образом. Стекло с нанесенным слоем порошка помещали на горизонтально расположенный фотокатод ФЭУ измерительного стенда. Далее непосредственно на слой порошка помещали источник  $\alpha$ -частиц, в качестве которого служил препарат, содержащий  $12$  кБк  $^{241}\text{Am}$ , герметизированный тонкой напыленной пленкой титана (применяется в детекторах дыма типа HIS-07). Стенд затемняли, включали источник высокого напряжения и с помощью осциллографа регистрировали импульсы фототока ФЭУ. При уровне дискриминации, соответствующем  $10$  амплитудам одноэлектронного импульса, скорость счета импульсов составляла около  $2500-3000$  имп/с, тогда как в отсутствие препарата импульсы такой амплитуды не регистрировались. При этом чувствительность к  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучению практически отсутствовала: источник  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения ОСГИ-3 активностью  $50$  кБк цезия-137, поднесенный вплотную к слою порошка ВГО снаружи установки (через слой Al-фольги толщиной  $50$  мкм), не вызывал увеличения скорости счета ни при каком уровне дискриминации. Для определения средней амплитуды

импульсов сцинтилляций устанавливали уровень синхронизации осциллографа таким образом, чтобы средняя частота запуска (измеряемая встроенным частотомером) была одинакова в каждом измерении (около 100 имп./с). За оцениваемую величину принимали разницу между порогом дискриминации и средним уровнем шума «нулевой» линии.

## Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Синтез BGO в расплаве солей

Метод синтеза в расплаве солей ранее не использовался для получения дисперсного BGO. Присутствие жидкой фазы (солевого расплава) растворителя облегчает массоперенос и способствует росту кристаллитов [140, 141, 142]. Этот метод позволяет проводить синтез соединения при более низких температурах, чем, например, в условиях твердофазной реакции. Еще одним преимуществом данного метода является проведение реакции в неводной среде, поскольку адсорбция молекул воды и ОН-групп на поверхности получаемых дисперсных частиц может приводит к тушения люминесценции.

Основными требованиями к флюсу являются: относительно невысокая температура плавления; хорошая способность растворения прекурсоров и отсутствие химического взаимодействия с ними; низкий уровень летучести; нетоксичность; взрывобезопасность и хорошая растворимость в воде для более простого удаления флюса после окончания синтеза. В качестве флюса были предложены следующие эвтектические смеси: KOH/NaOH, CaCl<sub>2</sub>/NaCl, BaCl<sub>2</sub>/NaCl и NaCl/KCl (Табл.1).

Табл. 1. Составы эвтектических смесей и температуры, использованные для проведения синтеза.

Эвтектическая смесь	Мольное соотношение компонентов, мол. %	T, °C эвтектики	T, °C синтеза
KOH/NaOH	50,6 : 49,4	170°C	400°C
CaCl <sub>2</sub> /NaCl	52 : 48	500°C	660°C 800°C
BaCl <sub>2</sub> /NaCl	45 : 55	654°C	660 °C 800°C
NaCl/KCl	50,6 : 49,4	657°C	660 °C 800°C

В случае эвтектических смесей KOH/NaOH, CaCl<sub>2</sub>/NaCl и BaCl<sub>2</sub>/NaCl продукт реакции содержал оксихлориды висмута, или висмутаты натрия и калия вне зависимости от температуры синтеза. При использовании в качестве растворителя состава NaCl/KCl взаимодействия флюса с компонентами шихты Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GeO<sub>2</sub> не наблюдалось.

При температуре синтеза 660°C через 3 ч в продукте уже присутствовала целевая фаза BGO, однако образцы также содержали значительное количество Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> и диоксида германия, а также микропримеси сложно индексируемых фаз (Рис.9). Увеличение длительности изотермического отжига до 3 сут. не позволило избавиться от примесей. Однофазный образец BGO был успешно получен лишь при 800°C и времени синтеза 3 ч или более. Длительность синтеза 1 ч при 800°C была недостаточной для завершения реакции: как и при 660°C, в образце присутствовали BGO, Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> и GeO<sub>2</sub>.

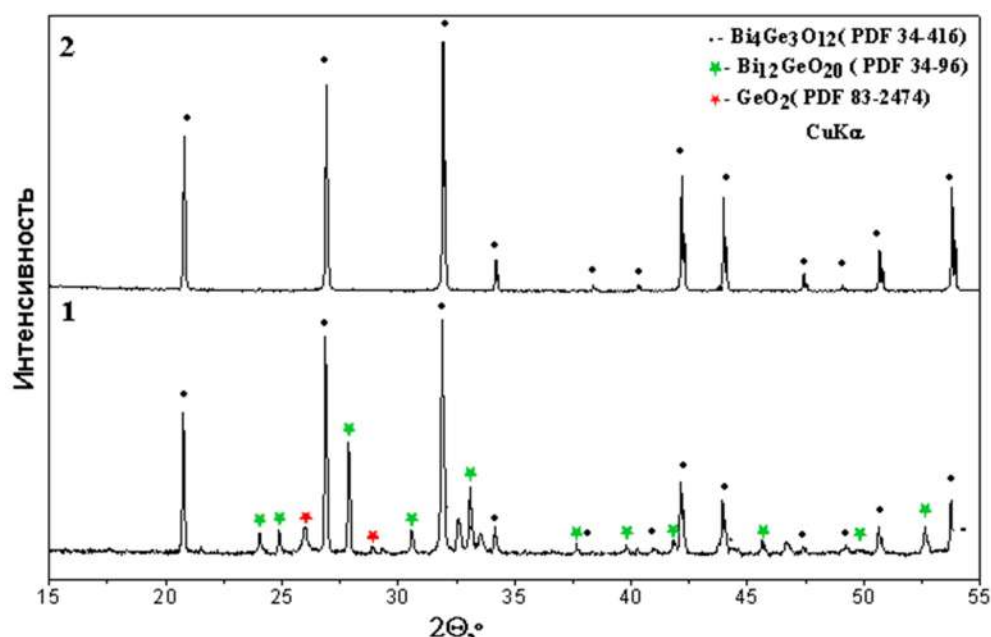


Рис.9. Дифрактограммы образцов, синтезированных во флюсе NaCl/KCl (N =1:1) в течение 72 ч при 660°C (1) и в течение 3 ч 800°C (2).

Изучение морфологии методом РЭМ показало, что образцы, полученные при 800°C и длительности синтеза 3 ч состоят из квазисферических кристаллоподобных агрегатов размером 4-30 мкм (Рис. 10а,в). Интересно, что

средний размер агломератов не зависел от длительности синтеза. При времени синтеза до 1 ч (недостаточном для получения однофазного образца) формируются частицы ВГО того же размера. Увеличение длительности синтеза до 72 ч привело к незначительному укрупнению среднего размера частиц.

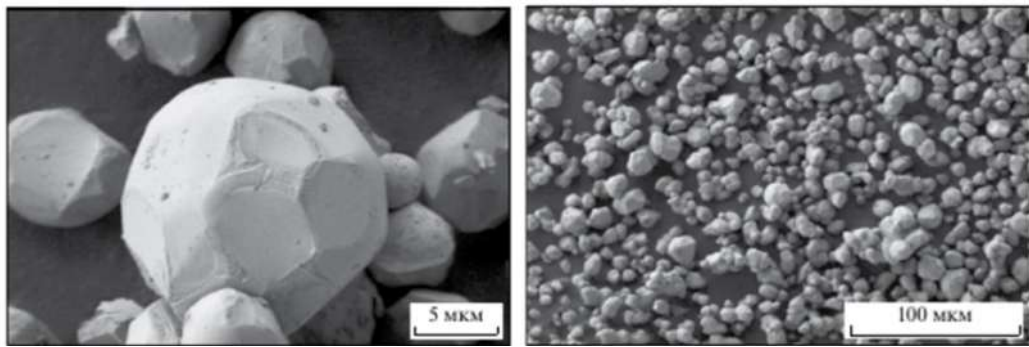


Рис.10. Данные РЭМ образцов, синтезированных во флюсе NaCl/KCl при 800°C в течение 3 ч, соотношение шихта/флюс 1:1.

Соотношение шихта/флюс влияет на скорость массопереноса, поэтому изменения этого соотношения позволяет управлять размером образующихся частиц. Однако снижение концентрации реагентов в системе ведет также и к увеличению времени, необходимого для полного протекания реакции. При использовании для синтеза соотношения шихта/флюс 1:5 для получения однофазного ВГО потребовался отжиг при 800°C в течение 24 ч, что в 8 раз превышало продолжительность синтеза при соотношении компонентов 1:1. При соотношении шихта/флюс 1:10 образец содержал примесь  $\text{V}_{12}\text{GeO}_{20}$ , получить однофазный образец не удалось.

### 3.2. Синтез высокодисперсного ВГО методом соосаждения

Метод соосаждения является одним из наиболее эффективных подходов к получению субмикронных изотропных частиц. Данный метод особенно привлекателен, так как не требует использования сложного оборудования и позволяет проводить синтез при комнатной температуре и атмосферном давлении. Использование этого метода для синтеза ВГО осложняется тем, что

соединения висмута и германия растворяются в кислых и щелочных условиях соответственно. Оксид германия не может быть растворен ни в какой кислоте в значительных количествах [143, 144]. Но в водном растворе аммиака (0,78М, рН 8,2) растворимость оксида германия достигает 16 г  $\text{GeO}_2/100$  г  $\text{H}_2\text{O}$  [145]. В таких щелочных растворах формируются осадки при добавлении кислот до рН 3-7 [146, 147, 148]. При резком понижении до рН<2 возможно избежать выпадения осадка и получить концентрированный сильноокислый раствор соединений германия, который можно использовать для проведения соосаждения из кислой среды, что удобно для практических применений [149].

Был проведен эксперимент с использованием растворов максимальной концентрации (образец BGO-0 в Табл.1). Концентрации были выбраны исходя из предела растворимости  $\text{GeO}_2$  в разбавленном аммиаке. Использовали 1,123 г  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (2,410М раствор  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) и 0,375 г  $\text{GeO}_2$  (0,717М раствор). Однако при сливании растворов прекурсоров данной концентрации был получен осадок.

При использовании менее концентрированных растворов прекурсоров (1,605 М раствора нитрата висмута и 0,240 М раствора оксида германия в разбавленном аммиаке) после их смешения также наблюдалось формирование осадка. Этот результат противоречил данным [68], согласно котрым смешивание растворов таких концентраций приводило к образованию истинного раствора.

Свежеосажденный осадок с рН=1, полученный при смешении растворов прекурсоров, содержал оксонитрат висмута  $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3$  (ВОHN) (Рис.11а), что согласуется с литературными данными [68]. Микроморфология полученного образца также является типичной для оксогидроксонитратов висмута – частицы имеют характерную форму пластин (Рис.11б).

При добавлении аммиака до рН=10 происходила аморфизация осадка, содержащего ВОHN (Рис.11а). Подобный эффект наблюдался в работе [150]. Авторами было показано, что обработка основного нитрата висмута состава  $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3$  раствором аммиака вызывает расщепление кристаллов на составляющие блоки и диспергацию этих блоков, что приводит к получению

рентгенограмм, свойственных рентгеноаморфному состоянию вещества. По данным ДТА и ДТГ в [150] было установлено, что при повышении pH состав рентгеноаморфной пульпы соответствует формулам  $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$  при pH 7,5 и  $\text{Bi}_6\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  при pH выше 9,7.

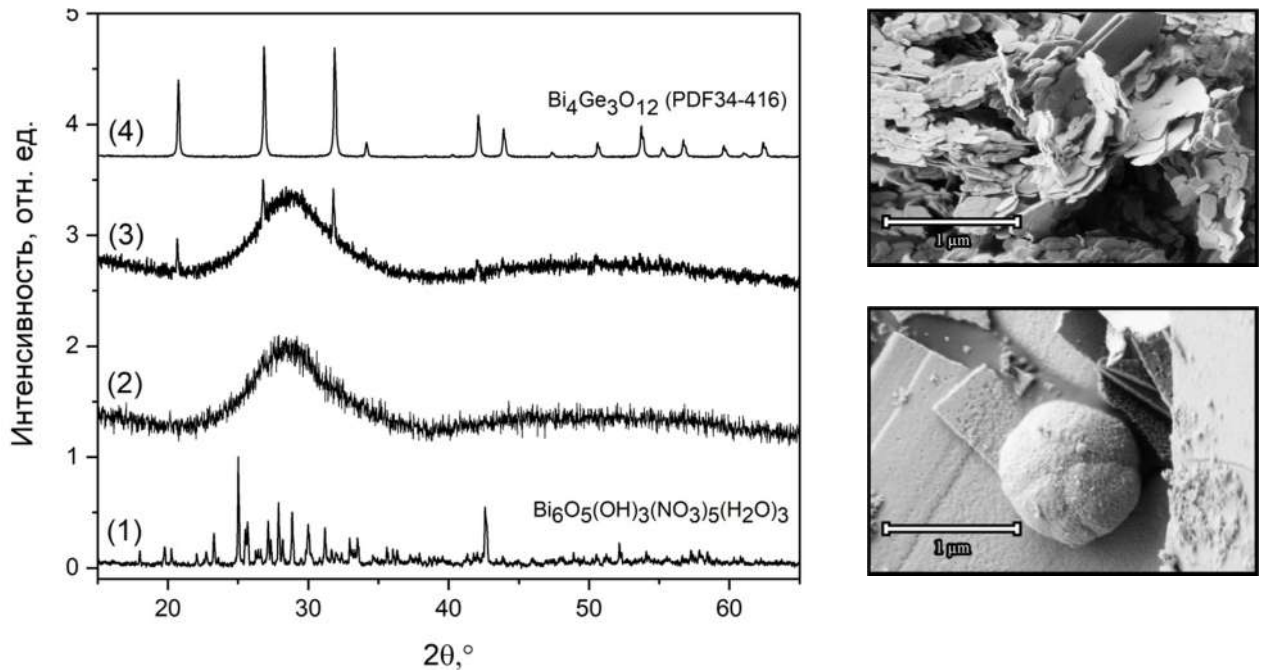


Рис.11. Рентгенограммы осадка, полученного при смешении концентрированных растворов прекурсоров (pH=1) (1); осадка, сформировавшегося после прибавления осадителя (pH=10) (2); после выдержки в маточном растворе в течение 2 ч (3) и после выдержки в маточном растворе в течение 24 ч (4). Микрофотография свежего осадка после смешения растворов прекурсоров (до добавления  $\text{NH}_3$ ). Микрофотография осадка после выдержки в маточном растворе в течение 2 ч.

Формирование BGO начиналось уже через 2 ч выдержки осадка в маточном растворе (Рис.11а,в), однако однофазный BGO был получен лишь через 24 ч состаривания. Выдержанный в течение суток при pH=10 осадок представлял собой однофазный BGO (Рис.11а) с ОКР 65 нм и средним размером агломерата около 500 нм. Интересно отметить, что при изучении зависимости фазового состава продукта в системе  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (без добавления аммиака) от

времени гидротермального синтеза в работе [7] авторы описывали аналогичную последовательность смены фаз, но аморфизация  $\text{VOHn}$  происходила только через 6 ч гидротермальной обработки.

Схожий процесс описан в [65], где для получения однофазного ортогерманата висмута  $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3$  диспергировали в германийсодержащем растворе аммиака в течение 2 ч при температуре 60-90°C. Для получения однофазного порошка BGO выпавший осадок прокаливали при температуре 520°C. Как показал проведенный нами эксперимент, нагревание в ходе реакции и последующий отжиг не являются необходимым условием.

Синтез с использованием концентрированных растворов прекурсоров позволил получить однофазный BGO, но размер частиц достигал нескольких микрон, а формирование целевого продукта занимало 24 ч. По этой причине было решено провести серию экспериментов с пониженными концентрациями реагентов в исходных растворах, чтобы получить более мелкие и однородные частицы (Табл.2).

Табл 2.Условия получения образцов BGO-0– BGO-10.

№	$\text{C}(\text{GeO}_2)$ , М	Порядок осаждения	Кислота	Конц. $\text{NH}_3$ , масс.%	ОКР после состаривания 12 ч, нм $\pm 10\%$
BGO-0	0.717	прямое	$\text{HNO}_3$	25%	-
BGO-1	0.0752	прямое	$\text{HNO}_3$	25%	70
BGO-2	0.0376	прямое	$\text{HNO}_3$	25%	90
BGO-3	0.0188	прямое	$\text{HNO}_3$	25%	90
BGO-4	0.0752	прямое	$\text{HNO}_3$	10%	80
BGO-5	0.0752	обратное	$\text{HNO}_3$	25%	90
BGO-6	0.0752	обратное	$\text{HNO}_3$	10%	60
BGO-7	0.0188	обратное	$\text{HNO}_3$	25%	95
BGO-8	0.0188	обратное	$\text{HNO}_3$	10%	100
BGO-9	0.0752	прямое	$\text{HCl}$	25%	50
BGO-10	0.0752	обратное	$\text{HCl}$	25%	95



Использовались концентрации прекурсора, сниженные в 2,5 (BGO-1), 5 (BGO-2) и 10 (BGO-3) раз по сравнению с первым образцом. Во всех случаях при смешении растворов прекурсоров был успешно получен истинный раствор, выпадения осадка не происходило. Эти растворы были стабильными и не давали осадков в течение полугода и более.

После добавления аммиака свежие осадки, вне зависимости от концентрации прекурсоров, были преимущественно рентгеноаморфными, но уже содержали небольшое количество кристаллического BGO (Рис. 12, 0 ч). Был изучен фазовый состав проб осадка BGO-1, отбираемых ежечасно в течение 6 ч (Рис.12). Показано, что однофазный BGO образуется в течение 2 ч, тогда как при использовании концентрированных растворов прекурсоров через 2 ч возникали лишь первые зародыши BGO (Рис.11а).

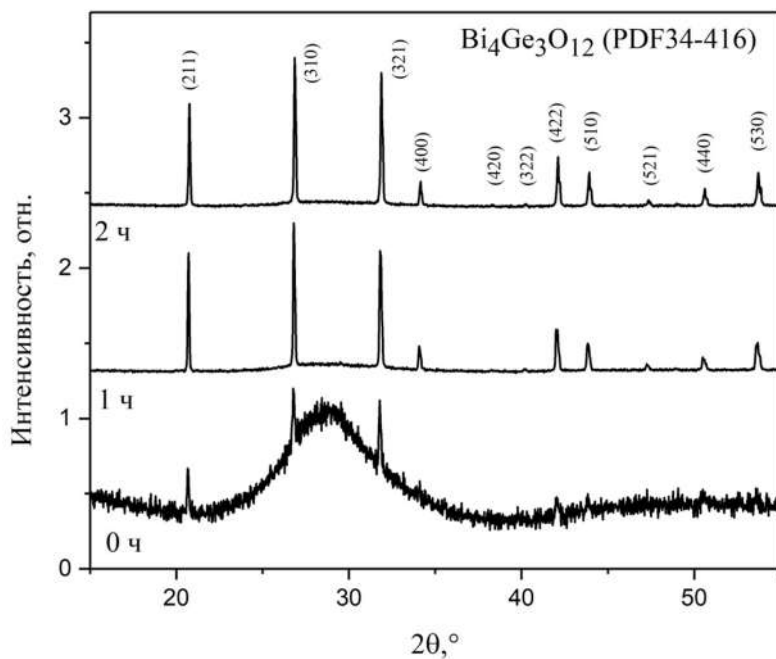


Рис.12. Рентгенограммы осадков BGO-1, отобранных через 0, 1 и 2 ч после прибавления осадителя.

Было проведено сравнение порошков, полученных с использованием концентрированных (BGO-0) и разбавленных (BGO-1) растворов прекурсоров. Визуализация порошков в режиме элементного контраста показала

неравномерное распределение висмута и германия в обоих случаях (Рис.13). Для дополнительной характеристики процесса формирования частиц ВГО при осаждении из концентрированного и разбавленного растворов, был проведен РСМА свежих осадков (Рис.13, Табл.3).

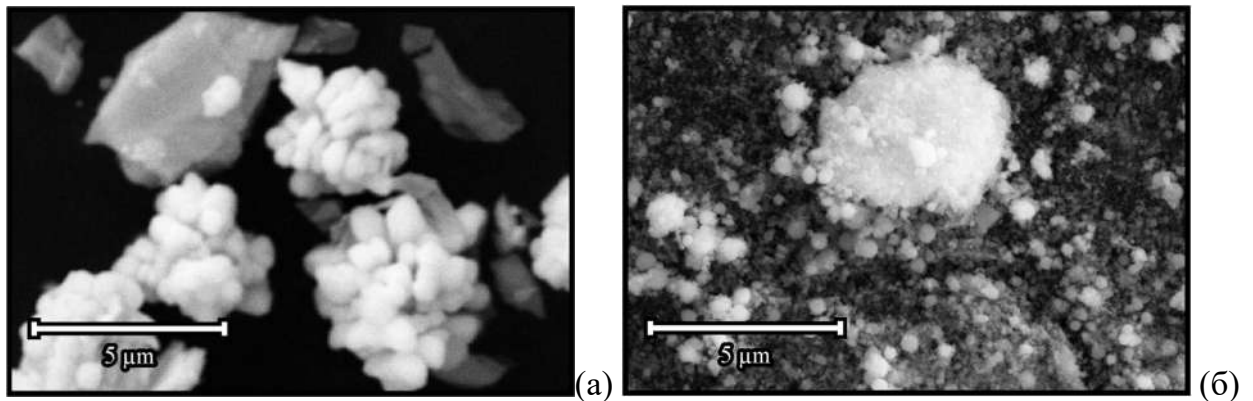


Рис.13. ВГО-0 после добавления аммиака и состаривания в течение 1 ч (а) ВГО-1 после добавления аммиака и состаривания в течение 1 ч. Изображения получены в режиме композиционного контраста. Данные РСМА приведены в Табл.3 со ссылкой на эти изображения.

В образце ВГО-0 через 1 ч поле добавления осадителя присутствовали частицы двух морфологий: наблюдались квазисферические агрегаты ВГО, но также сохранялись и частицы в форме пластин (Рис.13а) с содержанием германия 12 ат.% (Табл.3).

На рентгенограмме свежего осадка ВГО-1 на фоне широкого гало рентгеноаморфной фазы присутствовали четко выраженные рефлексы ВГО (Рис.12). По данным РСМА определенное соотношение  $\text{Bi}/\text{Ge}$  значительно превышало стехиометрическое соотношение для ВГО. Это можно объяснить тем, что малый размер присутствующих на данном этапе частиц ВГО не соответствует разрешающей способности оборудования. Это не позволило проанализировать их состав отдельно от аморфной фазы, а полученные данные соответствовали среднему соотношению в осадке ВГО-1. При этом состав крупного агломерата (Рис.13б) полностью соответствует составу ВГО. Трудно

сделать однозначный вывод о механизме образования ВГО. Однако в случае разбавленных растворов (ВГО-1) на фоне образования ВГО мы наблюдали постоянство состава аморфной фазы, а кристаллиты, образующие агломераты ВГО, приблизительно совпадали по форме и размеру с первичными зародышами, что соответствует классическому механизму созревания по Оствальду. В случае концентрированных растворов (ВГО-0), принимая во внимание заметное изменение морфологии с течением времени (Рис.11б,в), можно предположить что происходит растворение промежуточной фазы и повторное осаждение.

Таблица 3. Элементный состав осадков ВГО-0 и ВГО-1 (ат.%) после 1 ч выдержки в маточном растворе по данным РСМА при 25°C (стандартная неопределенность (u):  $u(T)=1,0^{\circ}\text{C}$ ; стандартная погрешность определения содержания элементов (u):  $u(x)=1\%$ )

Образец	Данные EDX	
	Вi (ат. %)	Ge (ат. %)
<b>Вi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (стандарт)</b>	<b>57</b>	<b>43</b>
Вi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub> (стандарт)	92	8
ВГО-0 частица в форме пластины (Рис.13а)	88	12
ВГО-0 сферические агломераты (Рис.13а)	<b>58</b>	<b>42</b>
ВГО-1 дисперсные частицы (Рис.13б)	71-65	29-35
ВГО-1 большой агломерат (Рис.13б)	<b>58</b>	<b>42</b>

Морфология состаренных образцов слабо зависела от концентрации прекурсоров. Форма агломератов в образцах ВГО-1 и ВГО-3 была ближе к тетраэдрической по сравнению с ВГО-0 (Рис.14). Различия в ОКР между ВГО-1 и ВГО-3 были незначительными (70-90 нм) (Табл.2).

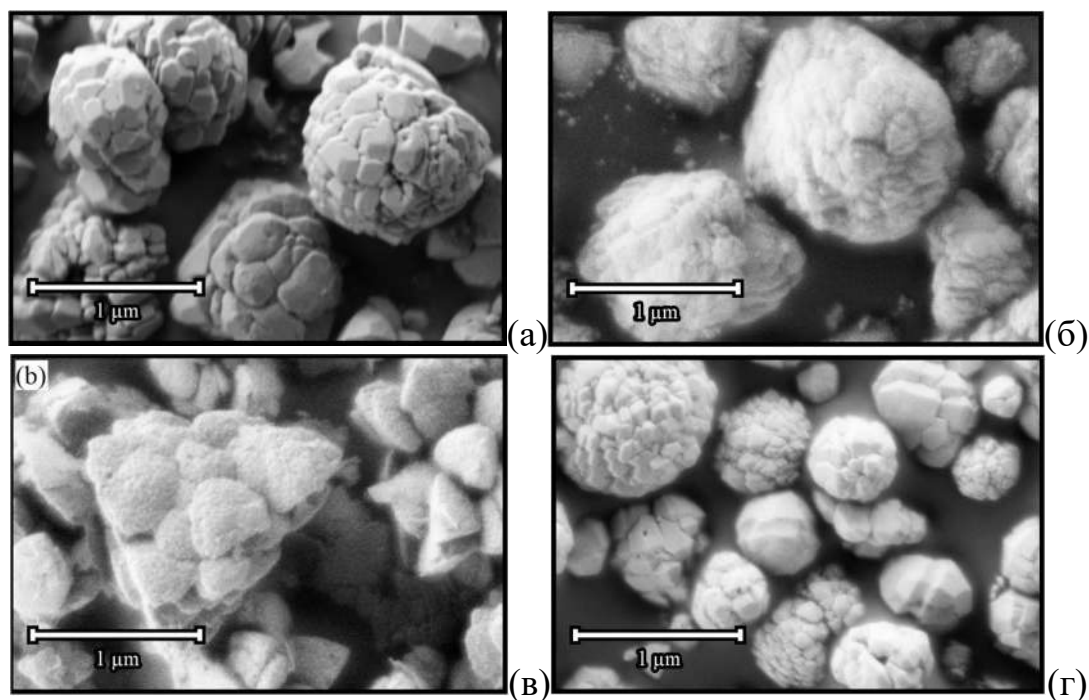


Рис.14. Микрофотографии образцов BGO-0 (а), BGO-1 (б), BGO-3 (в) и BGO-4 (г) через 12 часов состаривания.

После определения зависимости фазового состава и морфологии продукта от концентрации прекурсоров и времени состаривания, были проведены эксперименты с варьированием других условий синтеза. Во всех последующих экспериментах, если не указано иное, использовались те же концентрации, что и для BGO-1 (Табл.2). Этот выбор обусловлен необходимостью получения больших количеств продукта для практического применения, а также небольшим размером и изотропной формой кристаллитов.

Для осаждения BGO-4 использовали разбавленный раствор аммиака (10 мас.%). Продукт состоял из квазисферических агломератов (Рис.14г), размер которых варьировался в широком диапазоне от 500 нм до 1 мкм. Существенного изменения микроструктуры не наблюдалось.

Все образцы, рассмотренные выше, были получены с использованием прямого соосаждения, в ходе которого к раствору (или суспензии) добавляли аммиак для осаждения BGO. Обратное соосаждение, во время которого к раствору аммиака добавляют раствор прекурсоров, позволяет проводить последнюю стадию реакции не в сильно кислой, а сразу в щелочной среде. Это

могло бы повлиять как на морфологию частиц, так и на фазовый состав, поэтому был проведен ряд экспериментов с использованием обратного соосаждения (Табл.2). Существенных отличий в морфологии при использовании обратного осаждения выявлено не было.

Наконец, было исследовано влияние на целевой продукт различных кислот, используемых для растворения оксида висмута. В серии экспериментов с соляной кислотой в случае прямого осаждения концентрированным аммиаком (BGO-9, Рис.15а) был получен однофазный BGO с частицами сферической формы, в то время как обратное осаждение (BGO-10, Рис.15б) приводило к образованию дендритов. Средний размер полученных частиц был немного меньше, чем у частиц, полученных с использованием азотной кислоты. При этом использование разбавленного аммиака для осаждения из данной системы привело к образованию  $(\text{BiO})_2\text{OHCl}$  - чрезвычайно стабильного соединения, которое не переходило далее в BGO при повышении pH.

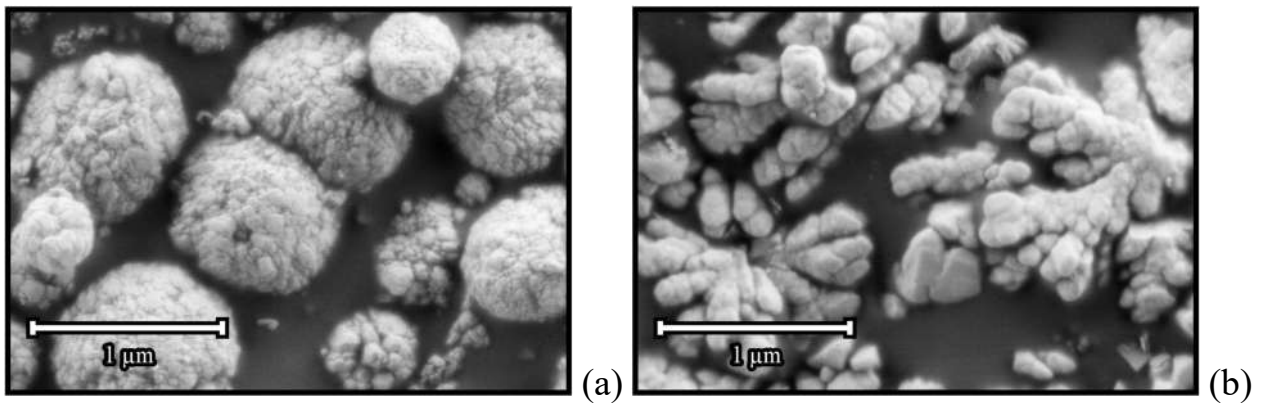


Рис.15. РЭМ-изображения образцов, полученных с помощью прямого (BGO-9, а) и обратного (BGO-10, б) соосаждения после выдержки в течение 12 ч. Исходные растворы прекурсоров были получены с использованием HCl.

В ходе работы показано, что в зависимости от концентрации прекурсоров ( $\text{GeO}_2$  и  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) в исходных растворах при их смешении может формироваться как осадок  $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3$  (при использовании концентрированных исходных растворов), так и истинный раствор. Варьирование параметров синтеза

и детальное изучение фазового состава и морфологии свежесозревших и состаренных осадков показало, что в обоих случаях успешно происходит формирование однофазного ВГО. Было изучено влияние концентрации реагентов, порядка осаждения, концентрации и природы кислоты и осадителя на фазовый состав и морфологию образцов. Были подобраны условия синтеза ВГО с размером ОКР менее 50 нм.

### **3.3. Синтез ВГО методом возникающих реагентов**

Нами впервые было предложено использовать для синтеза дисперсного ортогерманата висмута метод возникающих реагентов. В основе предложенного подхода лежит использование реагентов, способных медленно гидролизироваться в водных растворах в ходе термической обработки с образованием гидроксил-ионов, в присутствии которых происходит формирование оксидных соединений заданного состава и морфологии. В качестве медленно гидролизующегося реагента была использована мочевины. Для интенсификации процесса гидролиза мочевины была использована микроволновая обработка в открытом сосуде (при атмосферном давлении).

Для проведения синтеза к стехиометрической смеси 1.8 ммоль  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 1.2 ммоль  $\text{GeO}_2$  прибавляли 5–25 ммоль мочевины. Полученную смесь либо перетирали в агатовой ступке в течение 5 мин – 1 ч, либо прибавляли 20-400 мл воды и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке 5 мин - 20 ч. Затем к полученной суспензии прибавляли 5–500 мл аммиака до общего объема 20-500 мл, и подвергали полученную суспензию микроволновой обработке в бытовой МВ печи в течение 3-6 мин.

Было показано, что количество примесей уменьшается с увеличением общего объема реакционной смеси, что согласуется с литературными данными [5, 6]. Однофазный образец формируется при добавлении 20 мл раствора аммиака или более (Рис.16).

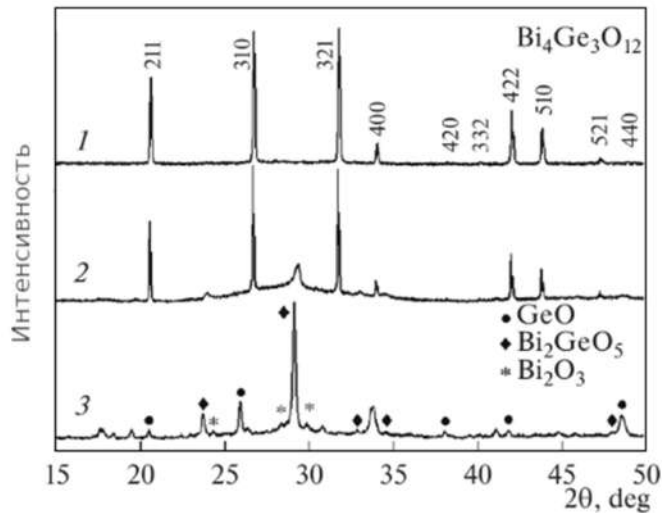


Рис. 16. Рентгенограммы образцов, полученные после обработки смеси с содержанием 20 (1), 10 (2) и 2 (3) мл раствора аммиака. Перед добавлением аммиака сухие компоненты перетирали в агатовой ступке в течение 5 мин. Время микроволновой обработки 6 мин, при максимальной мощности (1100 Вт).

Была исследована зависимость фазового состава и морфологии продуктов от объема реакционной смеси и исходного рН (объема добавленного раствора аммиака). Однофазные образцы были получены при исходном  $\text{pH} \geq 11$ . При более низком рН продукт содержал рентгеноаморфную фазу. В дальнейшем все опыты проводились при рН 11.

Варьирование количества органического топлива показало, что увеличение объема реакционной смеси не требует пропорционального увеличения количества мочевины относительно исходного для получения однофазного ВГО. При синтезе в объеме 100 мл частицы представляли собой дендриты (Рис.17а) Увеличение объема до 500 мл приводило к образованию частиц смешанной морфологии: шестигранных призм, тетраподов и додекаэдров с размером до 10 мкм (Рис.17б). Таким образом, можно сделать вывод, что фазовый состав продукта зависит от рН, тогда как морфология частиц в большей степени определяется объемом реакционной смеси.

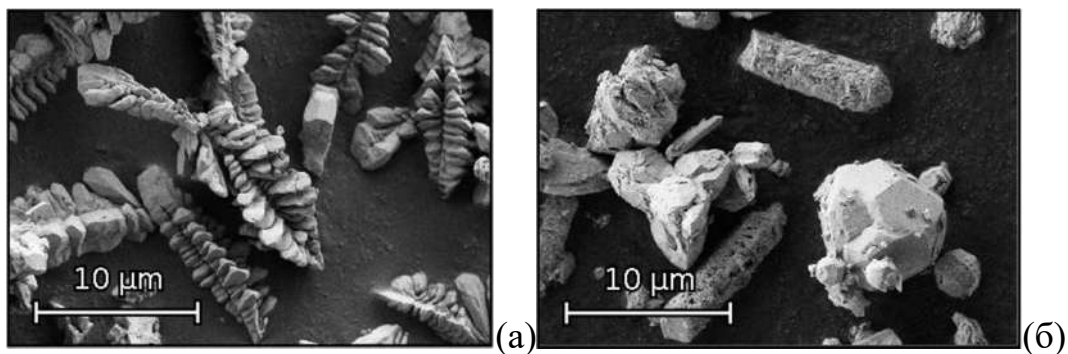


Рис. 17. Частицы, полученные в объеме 100 мл (а) и 500 мл (б)

Было показано, что наибольшее влияние на фазовый состав и морфологию продукта оказывал метод гомогенизации исходной смеси прекурсоров. Так, при перетирании твердых компонентов в агатовой ступке морфология частиц ВГО не менялась в зависимости от времени перетирания, наблюдался скелетный рост частиц. Однако при перетирании прекурсоров дольше 15 мин продукт был полностью аморфен (Рис.18). Вероятно, это связано с тем, что при длительном перетирании мочевины разлагается.

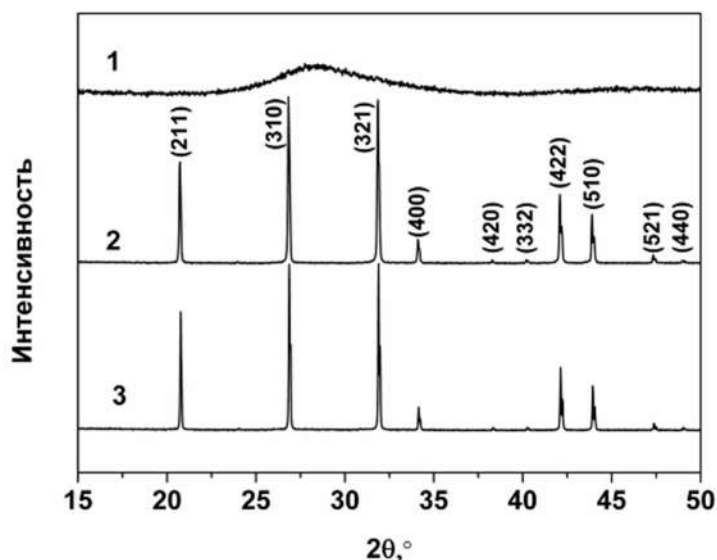


Рис.18. Рентгенограммы образцов, синтезированных при перетирании смеси в течение 15 (1), 10 (2) и 5 (3) мин. Общий объем смеси 100 мл, 10%об.  $\text{NH}_3$ , 6 мин микроволновой обработки при максимальной мощности.



Наиболее успешным методом гомогенизации оказалось перемешивание суспензии исходных реактивов на магнитной мешалке. При использовании этого метода фазовый состав продукта не менялся в зависимости от времени гомогенизации, но при увеличении ее длительности разительно менялась морфология. Следует отметить, что длительное перемешивание сопровождалось изменением рН смеси. При перемешивании смеси объемом 100 мл в течение 5 мин рН составлял 1.8. Увеличение времени перемешивания до 40 мин приводило к снижению рН до 1.50, что свидетельствует о более полном протекании гидролиза нитрата висмута. Для образцов, перемешиваемых в течение 5 мин, наблюдался дендритный рост частиц (Рис.19а), а при увеличении времени гомогенизации до 10 мин разрастание дендритов прекращалось и преобладал скелетный рост. При дальнейшем увеличении времени перемешивания были получены агрегаты из кристаллитов размером менее микрона. Частицы минимального размера (200-500 нм) удалось синтезировать при перемешивании в течение 30-60 мин (Рис. 19б). Частицы в виде призм были получены при перемешивании в течение 20 ч (Рис.19в).

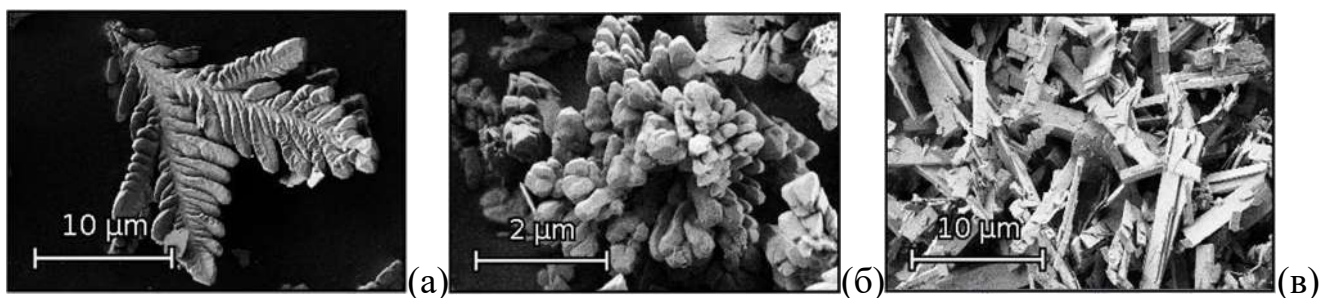


Рис. 19. Микрофотографии частиц, полученных при перемешивании в течение 5 мин (а), 30 мин (б) и 20 ч (в).

Были проведены контрольные эксперименты в стандартных условиях (5 ммоль мочевины, 100 мл общий объем, 10%об.  $\text{NH}_3$ , 6 мин микроволновая обработка), но без какой-либо гомогенизации. В этих случаях были получены либо аморфные, либо неоднородные продукты.

Также было изучено влияние длительности и мощности микроволновой

обработки на фазовый состав и морфологию продуктов. Уменьшение мощности обработки до 50% (100% - 1100 Вт) привело к возникновению примесей рентгеноаморфной фазы. Уменьшение времени в два раза относительно стандартного для всех предыдущих опытов при сохранении мощности микроволновой обработки не привело к возникновению фазовых неоднородностей. При синтезе в течение 3 мин в объеме 100 мл продукт состоял в основном из квазисферических частиц размером не более 2 мкм, а также агломерированных квазисферических частиц (Рис.20а). При проведении синтеза в объеме 500 мл были получены преимущественно сферические частицы с неоднородным распределением по размеру (Рис.20б).

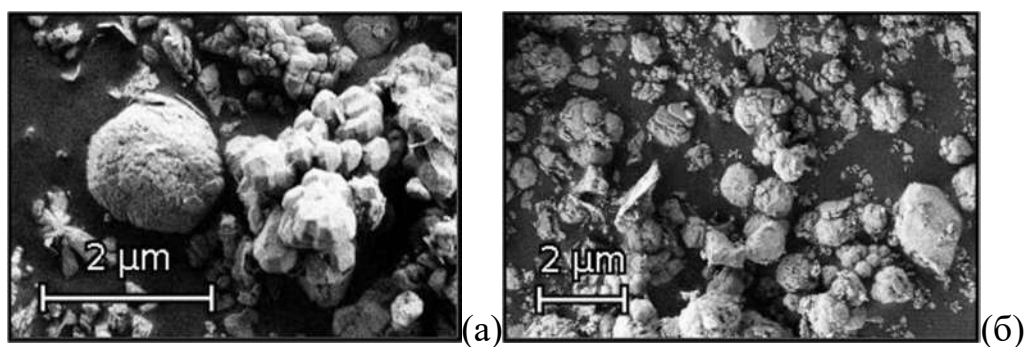


Рис.20. Образцы полученные в общем объеме реакционной смеси 100 мл, подвергавшиеся микроволновому воздействию в течение 3 мин при 100% мощности (а); и в объеме 500 мл, время синтеза 3 мин при 100% мощности (б).

### 3.4. Гидротермально-микроволновой метод

#### 3.4.1. Исследование системы $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$

Метод гидротермального-микроволнового (ГТМВ) синтеза позволяет не только направленно изменять фазовый состав и морфологию продуктов за счет варьирования температурного режима, концентрации исходных растворов и кислотности (рН) среды, но отличается высокой скоростью протекания реакции и равномерностью нагрева всего объема реакционной среды, что обеспечивает фазовую и морфологическую однородность продукта [151].

Нами впервые было проведено систематическое исследование

кристаллизации BGO в системе  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$  при гидротермально-микроволновом воздействии. В случае, когда в качестве исходных компонентов выступали  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{GeO}_2$ , однофазные образцы BGO были получены в достаточно широком диапазоне условий: концентрация аммиака (3.5-15%об.), температура ГТМВ обработки 140-230°C, продолжительность синтеза 0.5-2 ч, степень заполнения автоклава 15-50% (Рис.21а, Табл.2).

Для сравнения был проведен ряд синтезов с использованием в качестве источника висмута его оксида,  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Независимо от концентрации аммиака, температуры и времени синтеза продукт содержал значительное количество непрореагировавших  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (Рис.21б,в). Поэтому в дальнейшем во всех опытах использовался только нитрат висмута.

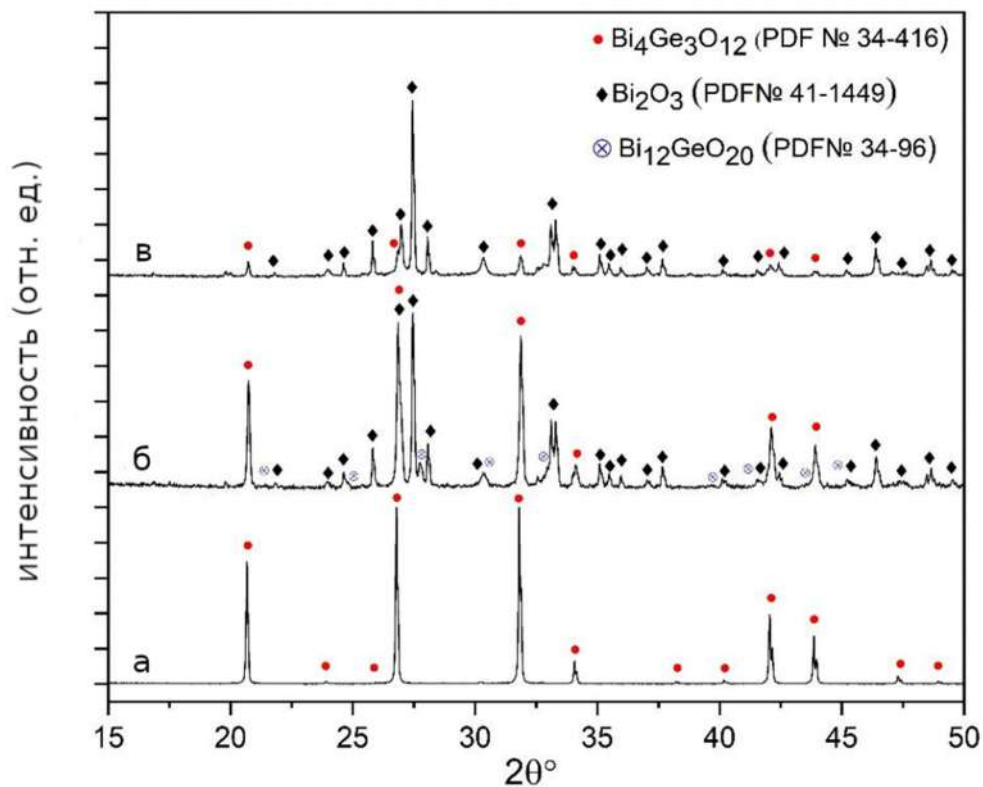


Рис.21. Рентгенограммы образцов, синтезированных с использованием  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в присутствии 3,5 об.%  $\text{NH}_3$  (а); и с использованием  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  в присутствии 15 об.%  $\text{NH}_3$  (б) и 3,5 об.%  $\text{NH}_3$  (в). Температура, степень заполнения автоклава и продолжительность синтеза во всех случаях 200°C, 50% и 2 ч.

Температура и степень заполнения автоклава влияют на скорость протекания процессов кристаллизации. Максимальные значения данных параметров определяются техническими характеристиками установки. На примере образцов, полученных при максимальном заполнении автоклава (50%) и максимальной температуре синтеза 200°C было показано, что фазовый состав продукта реакции определяется долей минерализатора, аммиака. При содержании аммиака 0.5 об.% в системе формируется ВГО, но также наблюдается образование одного из многочисленных оксогидроксонитратов висмута (ВОHN). Предположительно, это может быть  $\text{Bi}_6\text{O}_{(4+x)}(\text{OH})_{(4-x)}(\text{NO}_3)_{(6-x)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0-2$ ,  $n=0-3$ ) [152] (Рис.22а). При повышении содержания минерализатора до 2.25 об.% наряду с ортогерманатом висмута в продукте присутствует примесная фаза со структурой силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (Рис.22б). И лишь при концентрации аммиака в системе 3,5об.% или более может быть получен однофазный ортогерманат висмута (Рис.22в,г).

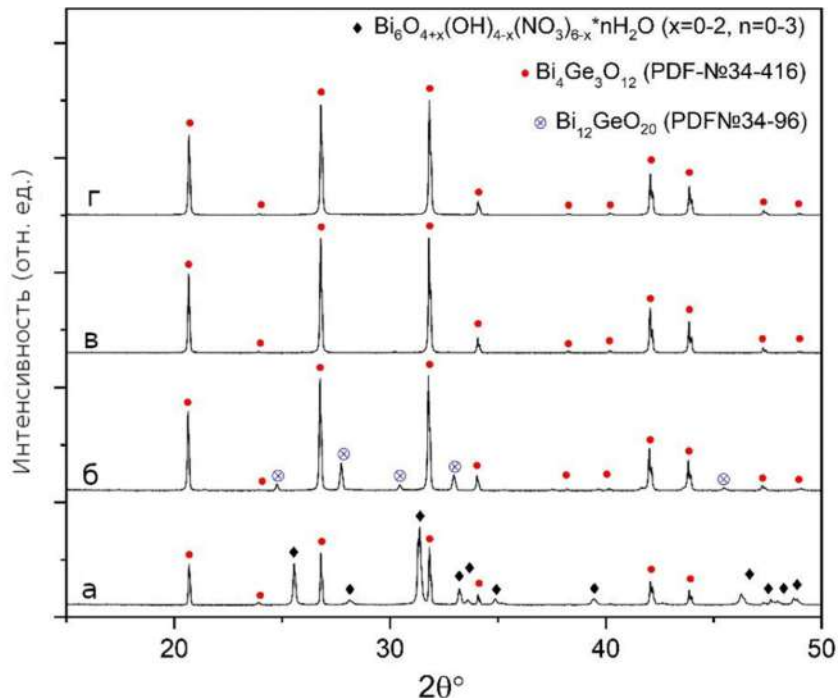


Рис.22. Рентгенограммы образцов, синтезированных с использованием  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в качестве исходного материала при 200°C, 50% заполнении автоклава в течение 2 ч в присутствии различных количеств аммиака: 0,5 об.% (а), 2,25 об.% (б), 3,5 об.% (в) и 15 об.%  $\text{NH}_3$  (г).

Такая зависимость может быть связана с хорошей растворимостью оксида германия при слабощелочном рН. Как упоминалось ранее, максимальная растворимость оксида германия достигается при концентрации аммиака в исходном растворе 1,17 г/ 100 г H<sub>2</sub>O, что соответствует рН 8,2 [145]. Дальнейшее увеличение концентрации аммиака приводит к резкому уменьшению растворимости оксида германия. При этом однофазный Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> удалось получить в достаточно широком диапазоне концентраций минерализатора 3,5-15 об.% (Табл.4).

Следует отметить, что при температуре синтеза 200°C уменьшение степени заполнения автоклава до 30 и 15% не привело к возрастанию минимальной концентрации аммиака, при которой формируется чистый BGO, она по-прежнему составляла 3,5%об. Минимальное время синтеза при минимальной концентрации аммиака составило 1 ч. При фиксированной продолжительности синтеза использование большего количества минерализатора позволило снизить температуру до 140°C (Табл.4).

Варьирование параметров синтеза, таких как: концентрация минерализатора, степень заполнения автоклава, температура и продолжительность синтеза, не оказало значительного влияния на размер кристаллитов BGO. Он составлял порядка 150 нм и хорошо согласовывался с размером ОКР >100 нм, оцененным по формуле Шеррера. Изменялись только размер (0.5-15 мкм) и форма агрегатов. При малой доле аммиака (3.5 об.%) преимущественно формировались скелетные кристаллы (Рис.23а), увеличение концентрации аммиака до 15 об.% приводило к изменению формы агломератов, наблюдался рост веерообразных дендритов (Рис.23б). При изменении степени заполнения автоклава морфология не изменялась.

Табл. 4. Фазовый состав образцов, полученных в ГТМВ условиях в отсутствие дополнительных органических агентов.

№	V(NH <sub>3</sub> )		T°С	τ, мин	Фазовый состав
	мл	об.%			
V <sub>общ</sub> = 50 ml					
1	1	0.5%	200	120	BGO + BOHN
2	4.5	2.25%	200	120	BGO + Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>
3	7	3.5%	200	120	BGO
4	10	5%	200	120	BGO
5	20	10%	200	120	BGO
6	30	15%	200	120	BGO
7	50	25%	200	120	BGO
8	7	3.5%	170	60	BGO
9	7	3.5%	140	60	BGO + рентгеноаморфное вещество
V <sub>общ</sub> = 30 ml					
10	4.2	3.5%	200	30	BGO + Bi <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
11	4.2	3.5%	200	60	BGO
12	4.2	3.5%	200	90	BGO
13	4.2	3.5%	200	120	BGO
14	4.2	3.5%	170	120	BGO
15	4.2	3.5%	140	120	BGO
16	18	15%	140	30	BGO+NH <sub>4</sub> H <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + рентгеноаморфное вещество
17	18	15%	140	60	BGO
18	18	15%	140	120	BGO
19	18	15%	120	120	BGO+NH <sub>4</sub> H <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + рентгеноаморфное вещество
20	18	15%	200	120	BGO
V <sub>total</sub> = 15 ml					
21	2.1	3.5%	200	120	BGO

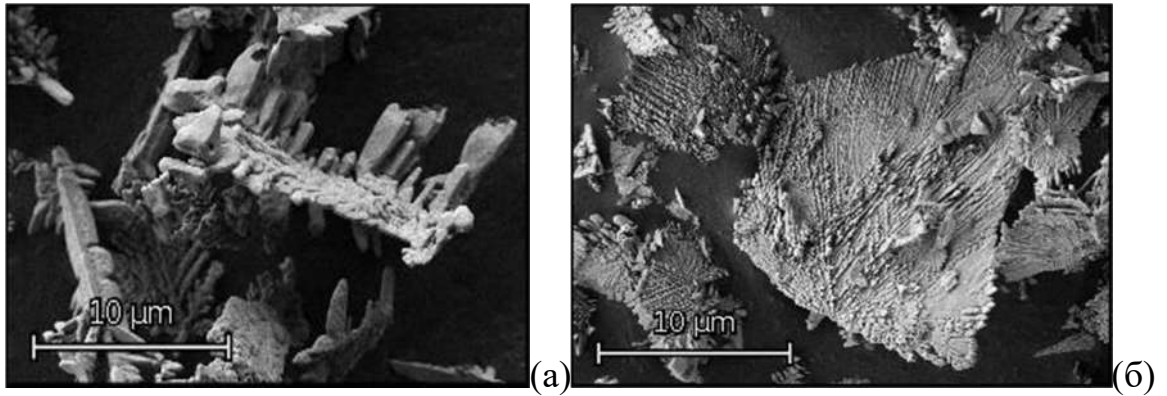


Рис.23. Микрофотографии образцов, полученных в различных условиях: 3,5%об.  $\text{NH}_3$ , 200°C, 2 ч, 30% заполнение автоклава (а); 15%об.  $\text{NH}_3$ , 140°C, 2 ч, 30% заполнение автоклава (б);

Заметное влияние на размер кристаллитов ВГО оказало изменение концентрации твердых реагентов в системе. Её уменьшение в 10 раз (Навески 0,0931 г  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,18 ммоль) и 0,0151 г  $\text{GeO}_2$  (0,12 ммоль)) позволило синтезировать однофазный образец ВГО с квазитетраэдрической формой частиц (Рис. 24а). При этом на Рис. 24б хорошо различимы неоднородности на поверхности частиц, поперечный размер которых совпадает с размером ОКР и составляет 50-100 нм (Рис.24б).

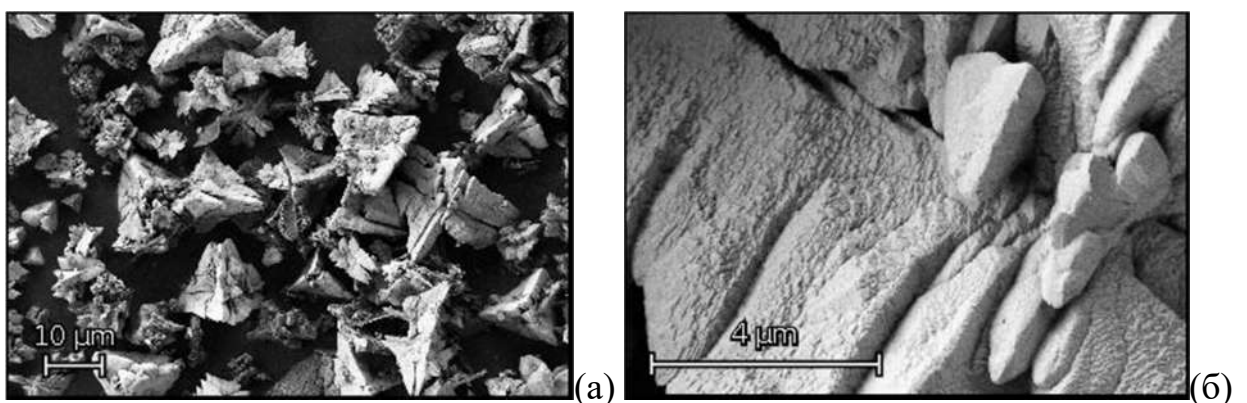
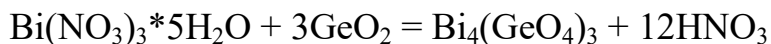


Рис.24. Микрофотографии образцов, полученных при 15 об.%  $\text{NH}_3$ , 140°C, 2 ч, 30% заполнение автоклава, концентрация твердых реагентов уменьшена в 10 раз по сравнению с предыдущими опытами.

Описанные закономерности совпадают с изложенными в литературе и позволяют заключить, что в ГТМВ условиях, так же как и в ГТ [7], рост частиц происходит в соответствии с механизмом ЛаМера и процессом созревания по Оствальду.

BGO является наиболее термодинамически устойчивой фазой в данной системе [153, 154]. Изначально в системе формируется осадок  $\text{Bi}_2(\text{O})_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ . Растворимой формой висмута, вероятно, является нейтральный гидроксидный комплекс  $\text{Bi}(\text{OH})_3(\text{aq})$ . Следовательно, при характерных температурах гидротермального синтеза ( $<300^\circ\text{C}$ ) скорость процесса ограничена концентрацией растворимых соединений висмута. В [7] высказывается предположение, что растворимой формой германия в растворе является  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ , так как это соединение стабильно в диапазоне pH 0-8 и до температуры  $350^\circ\text{C}$  [155]. Однако можно предположить, что растворимым соединением германия при синтезе в ГТМВ условиях, где минерализатором выступает водный раствор аммиака, является германат аммония, которых присутствовал в образцах 16 и 19 (Табл.2) (вероятно, из-за недостаточной отмывки образца после синтеза). Независимо от формы присутствия германия в растворе, следующим этапом процесса является реакция  $\text{Bi}_2(\text{O})_2(\text{OH})(\text{NO}_3)/\text{Bi}(\text{OH})_3$  с  $\text{Ge}(\text{OH})_4/\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$  для инициирования образования BGO. Как только возникают зародыши ортогерманата висмута, растворение осадка  $\text{Bi}_2(\text{O})_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$  ускоряется из-за возникновения  $\text{HNO}_3$  по уравнению:



Скорость роста частиц в это время высокая. На данном этапе реакции практически не образуется новых стабильных зародышей. Таким образом, рост частиц, наблюдаемый в этой системе, демонстрирует механизм растворения-осаждения, который можно охарактеризовать как классическое явление зарождения и роста ЛаМера. В литературе упоминается, что использование микроволнового нагрева для ГТ синтеза может способствовать формированию



агрегатов по механизму ориентированного сращивания [156], но в данном случае убедительных доказательств этого механизма не наблюдается.

### **3.4.2. Исследование системы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ в присутствии дополнительных агентов.**

Введение дополнительных агентов позволяет эффективно управлять морфологией частиц. Нами впервые было исследовано влияние комплексонов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы и концентрации на фазовый состав, размер и форму синтезируемых частиц ВГО.

Поверхностно-активные вещества подразделяются на группы в зависимости от ионного заряда их гидрофильной головной группы. В настоящем исследовании мы использовали додецилтриметиламмоний бромид (ДТМАБ), лаурилсульфат натрия (ЛСН) и Triton X-35 в качестве катионных, анионных и неионных поверхностно-активных веществ соответственно. В дополнение к этим поверхностно-активным веществам были использованы Na-ЭДТА, глицерин, этиленгликоль и полиэтиленгликоли. Действие добавки поверхностно-активного вещества зависит как от типа добавки, так и от химического состава поверхности и ионизации поверхности каждого выбранного образца. На эти характеристики, в свою очередь, влияют предшествующая обработка и pH раствора. В качестве начальных условий для проведения экспериментов с дополнительными агентами были выбраны следующие: 0,9312 г  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1,8 ммоль) и 0,1506 г  $\text{GeO}_2$  (1,2 ммоль), 3,5 об.%  $\text{NH}_3$ , 30% заполнение автоклава, 200°C, 2 ч, что соответствовало получению ВГО, приведенному на Рис.25а.

Глицерин является единственным дополнительным агентом, который ранее использовался для ГТМВ синтеза ВГО [44]. Он увеличивает вязкость раствора, что, в свою очередь, должно приводить к замедлению массопереноса и скорости роста кристаллитов.

При проведении синтеза в условиях, принятых за стандартные, однофазный ВГО был получен в присутствии 0,5 – 2,5 мл (1-8 об.%) глицерина, при этом морфология образцов значительно не изменялась (Рис.25а). Частицы

представляли собой дендриты размером 15 мкм, состоящие из кристаллитов порядка 100 нм. Увеличение количества глицерина до 5 мл (16,7 об.%) приводило к частичному восстановлению висмута до металла. В работе [44] наблюдался аналогичный эффект: добавление определенного количества глицерина приводило к образованию примесной фазы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ .

Тем не менее, введение глицерина даже в количестве менее 5 мл (16,7 об.%) позволило уменьшить температуру получения однофазного ВГО до  $160^\circ\text{C}$  и снизить продолжительность синтеза до 15 мин. Также присутствие глицерина позволило понизить концентрацию минерализатора до 1.17 об.% без потери однофазности продукта. Увеличение продолжительности синтеза до 120 мин при сохранении низкой температуры ( $160^\circ\text{C}$ ) привело к расщеплению граней, и, хотя частицы все еще тяготели к тетраэдрической форме, наблюдалось образование «flower-like» частиц, тетраэдров и расщепленных кристаллов (Рис.25б,в). Такое изменение формы может быть вызвано связыванием ионов висмута на поверхности растущей частицы ОН-группами глицерина [157]. Это вызывает изменение удельной свободной поверхностной энергии и скоростей роста различных граней. В то же время увеличение концентрации связанных ионов висмута на поверхности растущей грани приводит к увеличению количества дефектов. Под влиянием накапливающихся дефектов зарождаются структурные блоки, которые по мере роста расщепляются на блоки следующего поколения. В результате возникают частицы с разориентированными гранями.

Сходство свойств и строения глицерина и этиленгликоля позволяло предположить, что при использовании этиленгликоля могут быть получены аналогичные результаты. Этиленгликоль и полиэтиленгликоли различных молекулярных масс также часто используются в полиольном синтезе и являются популярной добавкой, подавляющей рост определенных граней кристаллов при получении высокодисперсных оксидных и металлических материалов [158]. В отличие от глицерина, при добавлении больших объемов этиленгликоля в систему восстановления висмута до металла не наблюдалось, но при его доле более 30

об.% был получен аморфный продукт. Использование ПЭГ-400 (жидкость) и 25% раствора ПЭГ-6000 позволило ввести БОЛЬШИЕ количества добавки без аморфизации продукта. Но во всех случаях морфология изменялась очень слабо (Рис.25г).

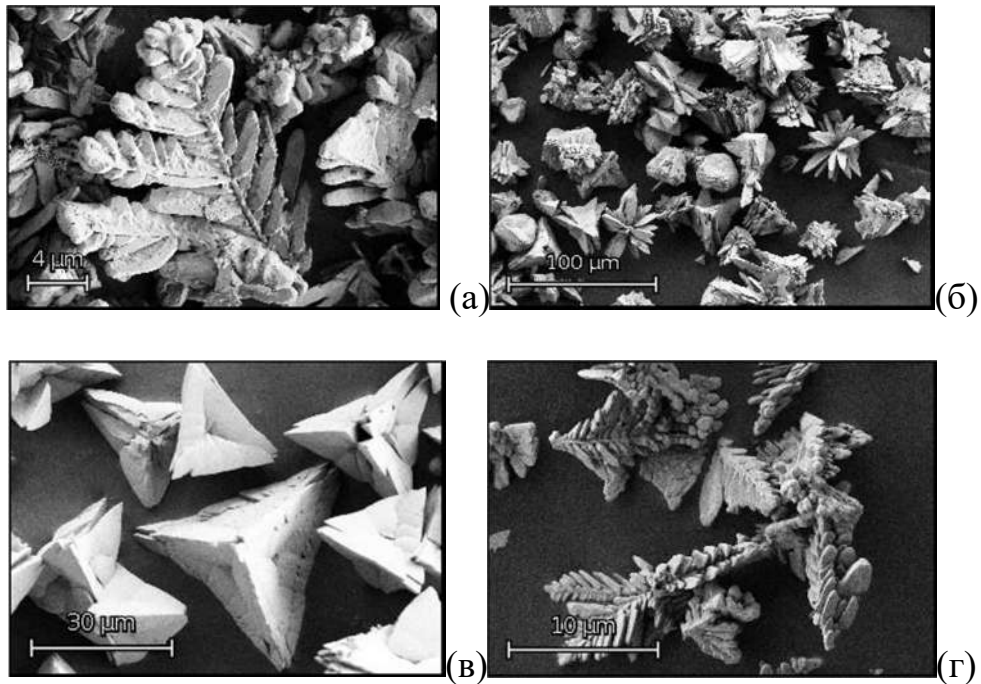


Рис.25. Микрофотографии образцов, полученных при 30% заполнении автоклава в присутствии 3,5%об.  $\text{NH}_3$ , 200°C, 2 ч, 2,5 мл глицерина (а); 5 мл глицерина и 2,1 мл  $\text{NH}_3$  при 160°C в течение 120 мин (б); 1,75%об.  $\text{NH}_3$ , 200°C, 30 мин, 5 мл глицерина (в) 3,5%об.  $\text{NH}_3$ , при синтезе 200°C, 1 ч с добавлением 5 мл этиленгликоля (г).

Был проведен ряд опытов с использованием неионного ПАВ Triton X-35. Данный ПАВ может действовать как диспергирующий агент, но возможность сильных электростатических взаимодействий с ионами или частицами исключена [159]. Его присутствие в системе в количествах 0,5 – 10 мл не приводило к изменению фазового состава, во всех случаях формировался однофазный ВГО. Морфология полученных частиц мало отличалась от ВГО, полученного в аналогичных условиях в отсутствие дополнительных агентов (Рис. 23а), но незначительно уменьшался размер скелетных кристаллов (Рис. 26а). Введение

неионогенного ПАВ в систему позволило снизить время синтеза до 15 мин без потери однофазности, однако несмотря на это размер кристаллитов не изменился, а образующиеся стержнеобразные частицы не представляют интереса с точки зрения получения композитных материалов.

По сравнению с неионогенными ПАВ, ионные обычно оказывают более заметное воздействие на форму частиц, влияя на поверхностную энергию зародышей [160, 161]. В качестве катионного ПАВ использовали додецилтриметиламмония бромид  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  (ДТМАБ) в количествах 0,1-5 мл 0,1М водного раствора. Катионы  $\text{DTMA}^+$  могут адсорбироваться на определенных поверхностях частиц зародышей ВГО, что приводит к преимущественному росту в определенном направлении для формирования формы стержня. Однако в процессе ГТМВ обработки происходило взаимодействие нитрата висмута с ДТМАБ, в результате чего наряду с ВГО образовывались  $\text{BiOBr}$  и  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ . Однофазный германат висмута был получен только при уменьшении количества ДТМАБ до 0,1 мл 0,1М водного раствора. Несмотря на малую концентрацию, присутствие ДТМАБ также позволило снизить время синтеза до 15 мин, но, как в случае с Triton X-35, заметного влияния на морфологию не наблюдалось (Рис.26в).

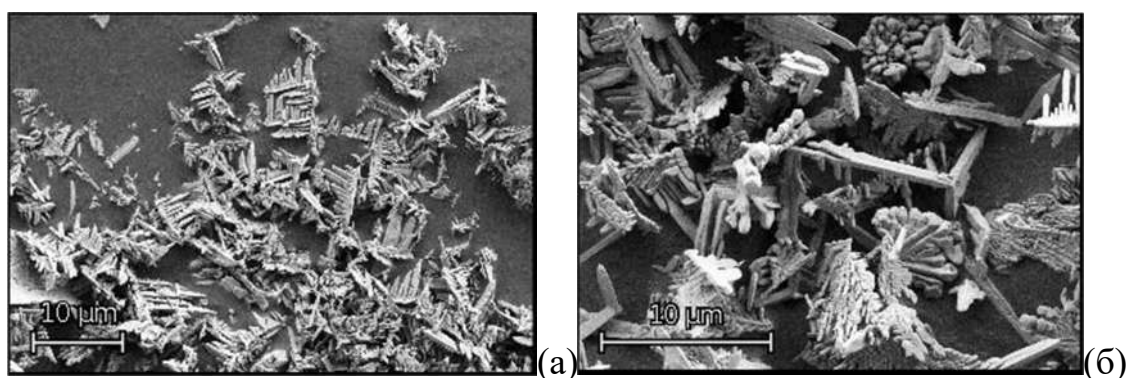


Рис.26. Микрофотографии образцов, полученных при 3,5% об. $\text{NH}_3$ , 200°C, 30% заполнение автоклава в присутствии 10 мл Triton-X35 при синтезе в течение 2 ч (а) и в присутствии 0,1 мл 0,1М раствора ДТМАБ при синтезе в течение 15 мин (б).

В качестве анионоактивного ПАВа был выбран лаурилсульфат натрия (ЛСН). Анионы  $C_{12}H_{25}SO_4^-$  могут взаимодействовать с катионами  $Bi^{3+}$ . Висмут находится в растворе в недостатке, т.к. его соединение малорастворимо в ГТ условиях при щелочном pH. Поэтому можно предположить, что ЛСН будет оказывать большее влияние на формирование частиц по сравнению с катионным ПАВ. ЛСН также способен адсорбироваться на определенных гранях зародышей, что, приводит к большому различию в поверхностных энергиях базальной (перпендикулярной оси  $c$ ) и боковых (параллельных оси  $c$ ) граней [162]. Действительно, при введении ЛСН в продукте присутствовала большая доля скелетных кристаллов (Рис.27а). Введение 2,5 мл 0,1М водного раствора ЛСН позволило снизить время синтеза до 15 мин. По мере уменьшения времени синтеза скелетные кристаллы становились менее разветвленными (Рис.27б). Постепенное увеличение содержания ПАВ привело к укрупнению размера отдельных кристаллитов, но уменьшению среднего размера агломератов.

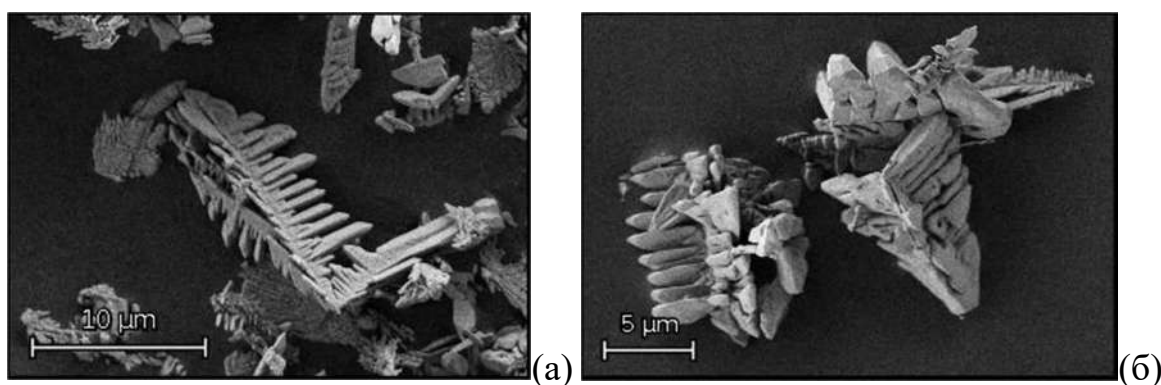


Рис.27. Микрофотографии образцов, полученных при 30% заполнении автоклава в присутствии 3,5%об.  $NH_3$ , при синтезе  $200^\circ C$  с добавлением 5 мл 0,1М ЛСН, время синтеза 1 ч (а); 2,5 (8 об.%) ЛСН, время синтеза 15 мин (б);

Другим способом воздействия на ход реакции является введение хелатирующего агента. Образуя комплексы с исходными металлами, он позволяет избежать возникновения высоких локальных градиентов концентраций реагентов. Известны и описаны комплексы с ЭДТА и Na-ЭДТА как для германия [163, 164], так и для висмута [165, 166]. Нами было показано, что введение ЭДТА в

количестве 2,5 – 25,8 мл не приводит к изменениям фазового состава, но позволяет добиться существенного уменьшения размера кристаллитов. Размер ОКР снижается со 100 до 50 нм, однако размер частиц (10 мкм) практически не изменяется. Влияние на морфологию наиболее выражено при введении больших количеств ЭДТА: частицы имеют форму скелетных кристаллов с сильно укороченными боковыми ветвями (Рис.28а). Как и для всех дополнительных агентов, введение ЭДТА позволило сократить продолжительность синтеза до 15 мин. При этом наблюдалось образование тетраэдров (Рис.28б). Уменьшение температуры синтеза до 160°C привело к уменьшению среднего размера кристаллитов в 4 раза, до 5 мкм (Рис.28в).

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что традиционные агенты, используемые для направленного воздействия на форму частиц (поверхностно-активные вещества), недостаточно эффективны при синтезе ВГО. Наиболее перспективным методом является использование хелатирующих агентов и других соединений, которые могут образовывать комплексы с  $Bi^{3+}$ . Именно такой подход позволяет полностью подавить рост дендритов и заметно уменьшить размер кристаллитов.

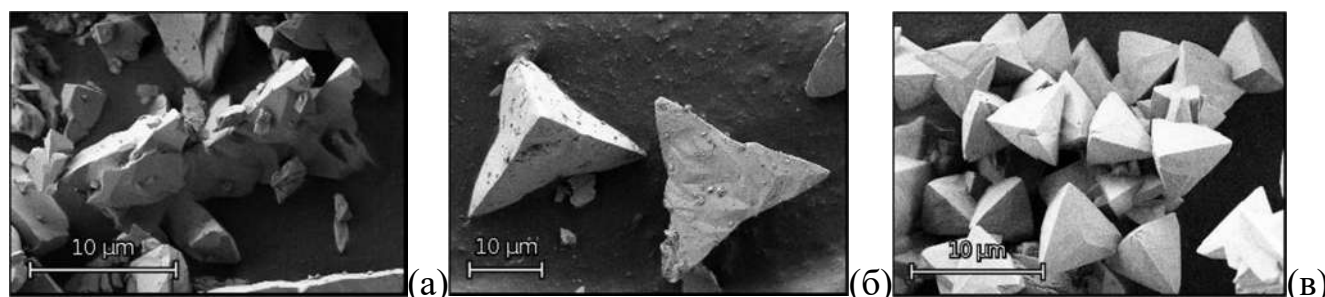


Рис.28. Микрофотографии образцов, полученных при 30% заполнении автоклава и 3,5%об.  $NH_3$  в различных условиях: 200°C, 2 ч, 25,8 мл ЭДТА(а); 200°C, 15 мин, 25,8 мл ЭДТА (б); 160°C, 15 мин, 25,8 мл ЭДТА (в).

Для большинства перечисленных выше дополнительных агентов были проведены опыты с варьированием концентрации твердых реагентов, поскольку в отсутствие добавок наиболее эффективным способом контроля размера и

морфологии частиц было уменьшение концентрации исходных веществ в системе. В качестве начальных условий были выбраны такие концентрации дополнительных агентов, времена и температуры синтеза, которые позволили получить однофазный образец при стандартной концентрации твердых веществ ранее. Такой подход оправдал себя лишь частично. В случае ДТМАБ и Triton-X35 наблюдалось образование рентгеноаморфной фазы и примесей трудноиндексируемых побочных продуктов, а в случае Трилона-Б, глицерина и этиленгликоля происходило полное растворение реагентов без последующего образования твердого продукта. Лишь в присутствии ЛСН был успешно получен однофазный продукт. При уменьшении концентрации нитрата висмута и оксида германия в 10 раз независимо от концентрации ЛСН и аммиака формировались частицы формы, близкой к сферической, размером 2-4 мкм (Рис.29а).

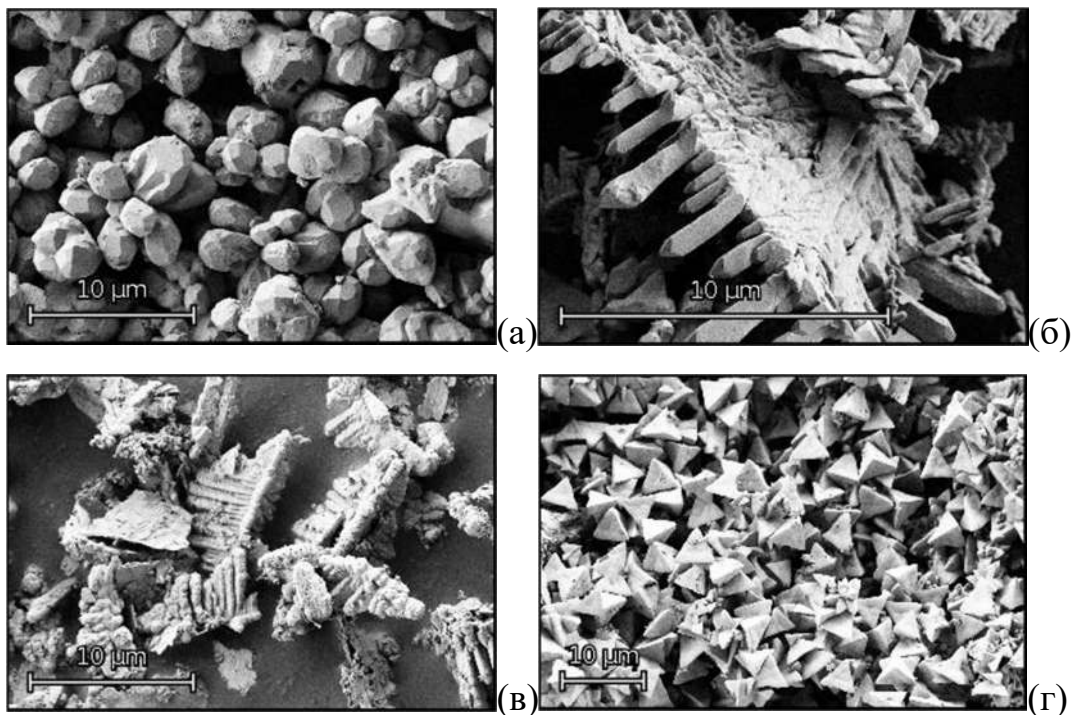


Рис.29. Микрофотографии образцов, полученных при концентрации твердых реагентов в 10 раз ниже стандартной в присутствии ЛСН (а), и при концентрации твердых реагентов в 5 раз выше стандартной в присутствии ЛСН (б), ДТМАБ (в) и глицерина (г).

Также на примере глицерина, ДТМАБ и ЛСН была продемонстрирована возможность увеличения концентрации твердых реагентов. Морфология образцов, полученных при повышенной в 5 раз относительно стандартной концентрации исходных компонентов, приведена на Рис.29б-г. Существенных отличий морфологии по сравнению с образцами, полученными при использовании стандартной концентрации реагентов, не возникло, увеличения размера частиц также не наблюдалось.

### 3.5. Изучение спектрально-кинетических характеристик радиолоуминесценции полученных образцов ВГО

Для ряда образцов, полученных различными методами, были исследованы спектрально-кинетические характеристики рентгенолюминесценции. Для сравнения полученных результатов со свойствами монокристалла был подготовлен эталонный образец из монокристалла ВГО, растертого в порошок до размера частиц 10-50 мкм.

Таблица 5. Сцинтилляционные характеристики ортогерманата висмута, синтезированного различными методами.

Метод синтеза	Инт., % эталона	Временные характеристики		СЭМ
		$\tau$ , нс	Вклад, %	
Синтез в расплаве солей	95	327	100	Рис.10а,б
Соосаждение	30	165	100	Рис.15б
Метод возникающих реагентов	80	46	91	Рис.19б
		425	9	
ГТМВ	90	30	100	Рис.23б
ВГО-м/к (эталон)	100	325	100	-

Изучение спектров рентгенолюминесценции показало, что синтезированные высокодисперсные порошки ВГО по положению полосы высвечивания совпадают с монокристаллическим ВГО вне зависимости от метода получения.



Полоса рентгенолюминесценции лежит в области 380-600 нм и имеет сложную четко выраженную структуру (Рис.30а). В ней можно выделить 6 компонент при 393, 420, 446, 476, 516 и 559 нм. Максимум полосы излучения приходится на 480 нм, что полностью совпадает с известными данными для монокристаллического ВГО [1].

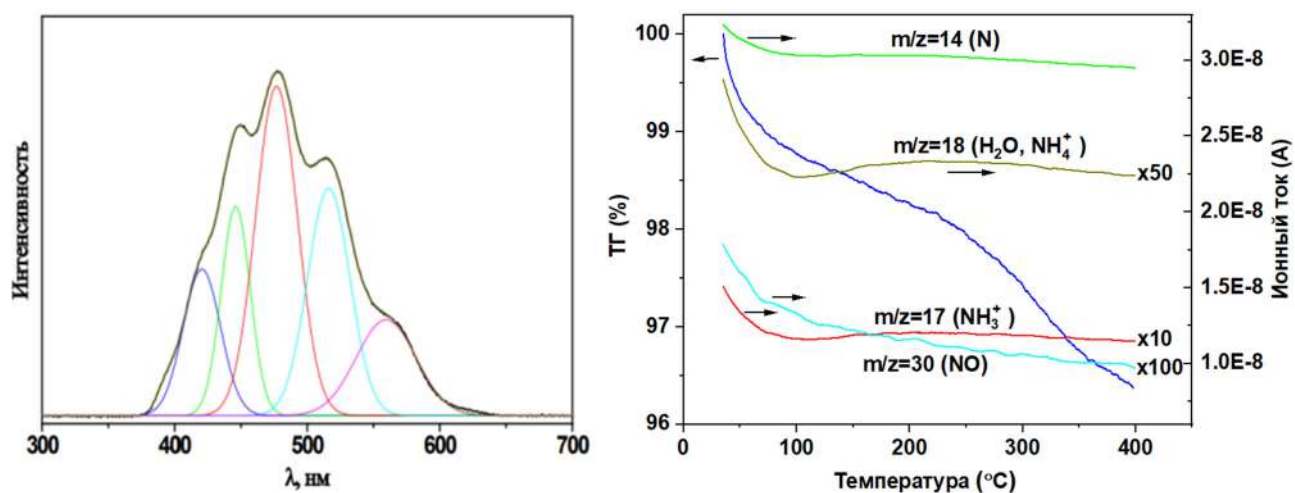


Рис.30. Спектр рентгенолюминесценции высокодисперсного ВГО, полученного в ГТМВ условиях (0,9312 г  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1,8 ммоль) и 0,1506 г  $\text{GeO}_2$  (1,2 ммоль), 3,5 об.% $\text{NH}_3$ , 30% заполнение автоклава, 200°C, 2 ч) (а). ТГ-МС образца ВГО-1, полученного методом соосаждения и высушенного при 50°C (б).

Интенсивность рентгенолюминесценции синтезированных образцов была несколько ниже, чем у эталона и составляла от 70 до 90% относительно монокристаллического образца (Табл.5), за исключением образцов, полученных методом соосаждения, которые не проявляли сцинтилляции. Вероятно, это связано с присутствием нитро- и гидроксогрупп на поверхности частиц ВГО, что подтверждается ТГ-анализом (Рис.30б). Чтобы удалить эти частицы и восстановить сцинтилляционные свойства, образец отжигали при 130°C в течение 1 часа. После такой обработки интенсивность сцинтилляций ВГО-1 составила 30-35% со временем затухания 165 нс (Табл.5).

Для образцов, полученных методом синтеза в расплаве солей, кривые затухания люминесценции описываются одноэкспоненциальной зависимостью со

временем затухания 327 нс (Табл.5). Данное значение времени затухания характерно для медленной компоненты монокристаллических образцов ВГО (Рис.31а).

Кинетика затухания люминесценции образцов, полученных методом возникающих реагентов с помощью перемешивания на магнитной мешалке, состояла из двух компонент. Время жизни первой компоненты составляло 46 нс, что на порядок лучше, чем для монокристаллического образца. Однако вклад в кинетику затухания (9% от общей интенсивности высвечивания) вносила также и медленная компонента с  $t_2=425$  нс.

Образцы с наилучшими сцинтиляционными характеристиками (малое время высвечивания, единственная компонента затухания, высокая интенсивность относительно эталона) были получены ГТМВ методом. Варьирование условий ГТМВ синтеза позволило получить образцы, отличающихся наличием единственной интенсивной быстрой компоненты сцинтиляции с минимальным временем высвечивания 11 нс (Рис.31б).

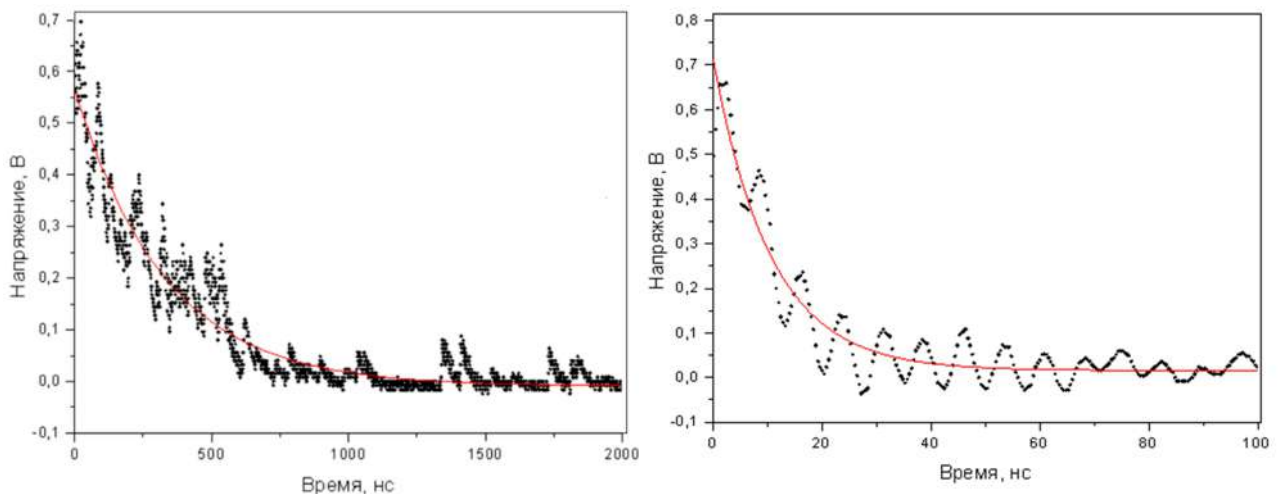


Рис.31. Кинетика затухания сцинтилляций эталона (перетертого монокристалла) (а) и ВГО, синтезированного в условиях ГТМВ (б).

Особое значение данного результата определяется тем, что малые времена высвечивания обеспечивают высокую скорость счета событий

высокочувствительными детекторами. В частности, в в флюороскопии, рентгеновской и позитронно-эмиссионной томографии использование сцинтилляторов с улучшенным временным разрешением приводит к повышению качества изображения, улучшает чувствительность детектора и уменьшает время экспозиции объекта или дозу облучения пациента [167].

Варьирование условий ГТМВ синтеза в широких пределах показало, что малая длительность высвечивания характерна для всех образцов, полученных данным методом (Табл.6).

Табл.6. Сцинтилляционные характеристики ортогерманата висмута, синтезированного в ГТМВ условиях.

V(общ)	NH <sub>3</sub>		τ, мин	T°С	Инт., % BGO	τ, нс
	мл	об.%				
50	7	3.5%	120	200	90	11
50	10	5%	120	200	90	20
50	7	3.5%	60	170	70	49
50	30	15%	120	200	70	47
30	18	15%	120	140	90	30

Однозначной связи длительности люминесценции с морфологией образцов установить не удалось, однако можно предположить, что малая длительность высвечивания и высокая интенсивность люминесценции образцов, полученных ГТМВ методов обеспечивается сочетанием малого размера ОКР и малым количеством адсорбированных на поверхности –ОН групп. Вероятно, что уменьшение времени затухания связано с появлением дополнительного быстрого канала рекомбинации, связанного с дефектными центрами на поверхности кристаллитов или на границах кристаллических зерен. С уменьшением объема и увеличением доли поверхности кристаллита/зерна роль этих дефектов становится больше и данный канал становится основным в процессе высвечивания.

### 3.6 Изучение спектрально-кинетических характеристик фотолюминесценции дисперсного ВГО

Для образца дисперсного ВГО, полученного ГТМВ методом, были изучены фотолюминесцентные характеристики. Для исследования был выбран образец с характерным временем затухания радиолуминесценции, не отличающимся от эталона (300 нс). Такой выбор позволяет определить положение оптических центров нелегированного  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и затем оценить влияние на них легирующих добавок РЗЭ.

Кинетика затухания люминесценции дисперсного ВГО при  $\lambda_{\text{exc.}} = 266$  нм имела сложный вид распада и представляла собой сумму четырех экспонент с временами жизни  $\tau \sim 0.16/0.30/0.70/2.7$  мкс с соотношением интенсивностей  $I_1/I_2/I_3/I_4 = 0.55/0.245/0.185/0,02$ , и полностью совпадала с кинетикой затухания эталона (перетертого монокристалла ВГО) (Рис.32). Совпадение кривых затухания флуоресценции дисперсного образца и эталона говорит о том, что при выбранной частоте регистрации в свечении матрицы участвуют одни и те же оптические центры. Сложный характер кинетики затухания люминесценции ВГО связан с существованием в изучаемых образцах нескольких оптических центров.

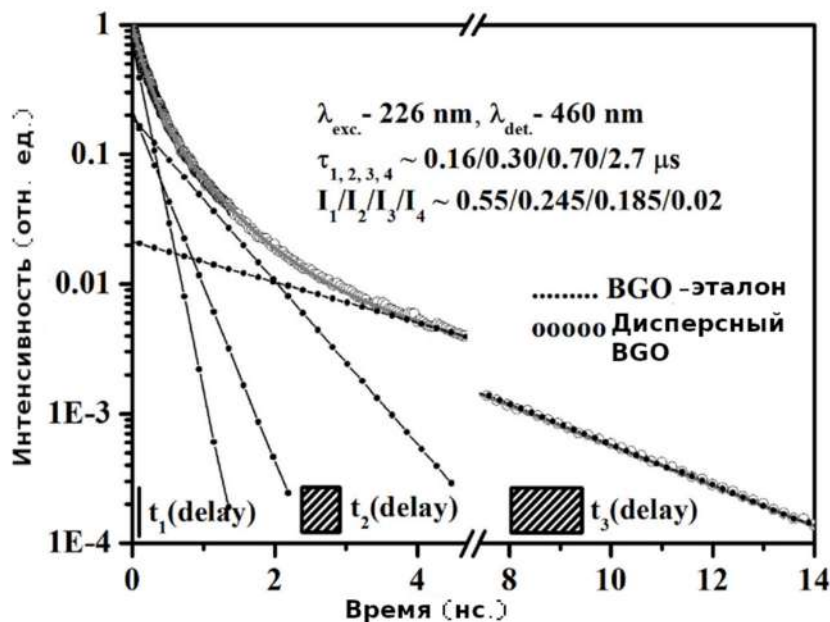


Рис. 32. Кривые затухания флуоресценции дисперсного ВГО и эталона (перетертого монокристалла ВГО) при 300 К ( $\lambda_{\text{det.}} = 460$  нм;  $\lambda_{\text{exc.}} = 266$  нм).

Измеренные времена жизни принадлежат четырем различным типам оптических центров, полосы люминесценции которых перекрываются и составляют широкий контур с максимумом на 470 нм (Рис.33) [78, 80, 81, 82, 83]. При малой временной задержке (24 нс) контур собственного свечения асимметричен, структурирован и состоит из совокупности перекрывающихся полос (область 350 – 750 нм), имеющих, как считают авторы работы [76], различную природу излучения. Рост временной задержки до 8.0 мкс приводит к изменению контура свечения, наблюдается примерно двукратное сужение полосы из-за высвечивания короткоживущих центров. В результате наблюдается одна асимметричная полоса с максимумом 468 нм (Рис.33).

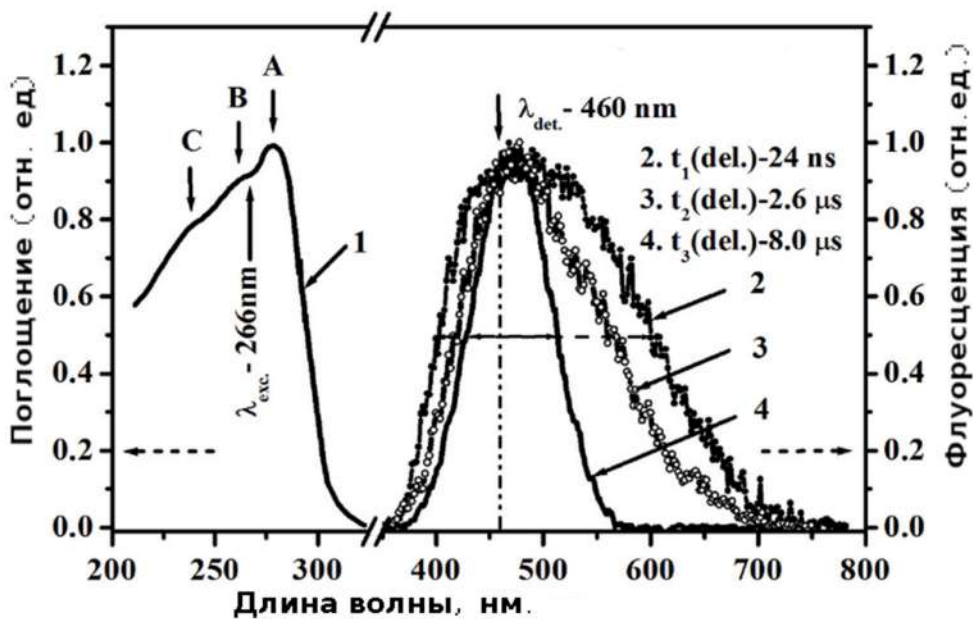


Рис. 33. Спектр возбуждения (кривая 1) и спектры флуоресценции (кривые 2, 3, 4) дисперсного BGO, измеренные при 300 К, для трех различных временных задержек (24 нс, 2.6 мкс, 8 мкс), нормированные по амплитуде.

Нормировка по амплитуде спектров свечения с временными задержками 24 нс и 8.0 мкс позволила вычесть один спектр из другого. Разностный спектр состоял из двух полос (Рис.34, кривая 4) расположенных на коротковолновом (417 нм) и длинноволновом крыле (555 нм) собственного свечения дисперсного

BGO. Данные полосы свечения с максимумами принадлежат короткоживущим оптическим центрам, так как с ростом временной задержки до 8.0 мкс их интенсивность падала. Асимметричность полосы с максимумом при 555 нм, по-видимому, обусловлена присутствием длинноволновой компоненты. Аппроксимация разностного спектра свечения (Рис. 34, кривая 4) функцией распределения Гаусса позволила выделить из полосы с максимумом при 555 нм четвертую полосу с максимумом 641 нм.

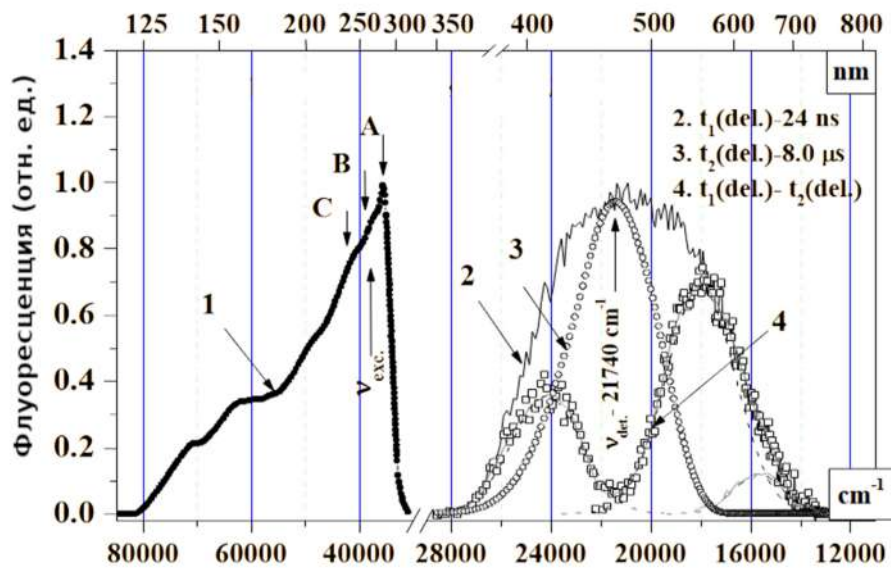


Рис.34 Спектр возбуждения (кривая 1) и спектры флюоресценции дисперсного BGO, измеренные при 300 К, для временных задержек 24 нс (кривая 2) и 8 мкс (кривая 3), нормированные по амплитуде. Кривая 4 - разность между спектрами флюоресценции дисперсного BGO с временными задержками 24 нс и 8 мкс. Линии с максимумами 417, 555 и 641 нм получены из разностного спектра флюоресценции (кривая 4) и аппроксимированы функцией распределения Гаусса.

При сравнении разностных спектров собственного свечения дисперсного BGO наблюдается динамика убывания свечения короткоживущих центров с ростом временной задержки (Рис.35). Последовательность убывания свечения выделенных центров от временной задержки начинается с длинноволновой компоненты (641 нм), за ней следует коротковолновая (417 нм) и наконец, полоса с максимумом при 555 нм.

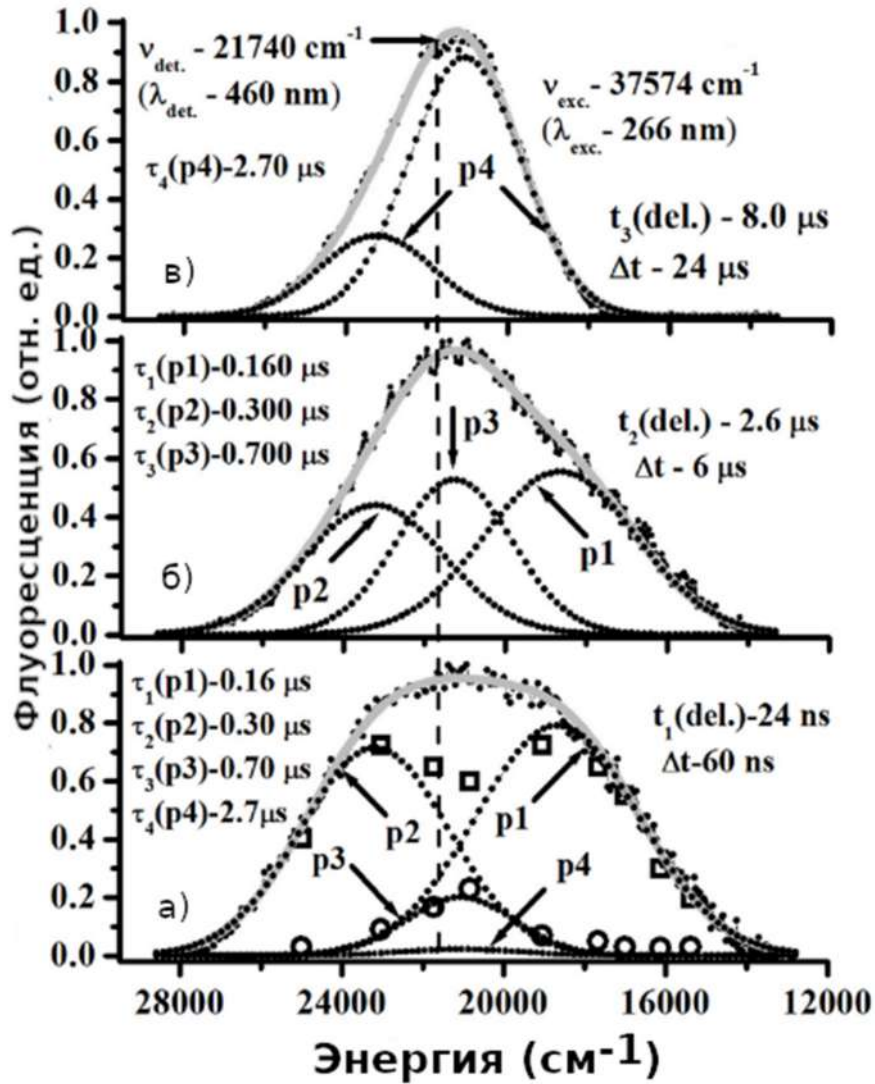


Рис.35. Динамика положения оптических центров дисперсного ВГО в зависимости от временной задержки ( $\lambda_{\text{exc.}} = 266 \text{ nm}$ ).

Таким образом, по спектрам собственного свечения дисперсного ВГО удалось выделить четыре полосы с максимумами 417, 468, 555 и 641. Полоса свечения с максимумом 467 нм является доминирующей, с наибольшим временем жизни. Следует отметить, что спектры флуоресценции с временным разрешением монокристалла ВГО (эталоны) и дисперсного ВГО при одних и тех же условиях эксперимента совпадают и содержат одинаковое количество полос составляющих суммарный контур свечения матрицы.

### 3.7. Спектрально-кинетические характеристики фотолюминесценции дисперсных твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , Ln= Pr, Nd, Er, и Yb ( $x= 0-0.05$ ).

Активирование ВГО атомами РЗЭ существенно расширяет область его применения. В том числе введение РЗЭ позволяет сократить время высвечивания сцинтиллятора и тем самым повысить чувствительность детектора. Поэтому был синтезирован ряд твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , Ln= Pr, Nd, Er, и Yb ( $x= 0.004-0.05$ ). В качестве метода синтеза был выбран гидротемально-микроволновой метод, так как именно в ГТМВ условиях ранее был получен образец с наилучшими сцинтилляционными характеристиками. На примере системы  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$  было показано, что все закономерности кристаллизации ВГО, установленные в отсутствие добавок РЗЭ, сохраняются и в их присутствии.

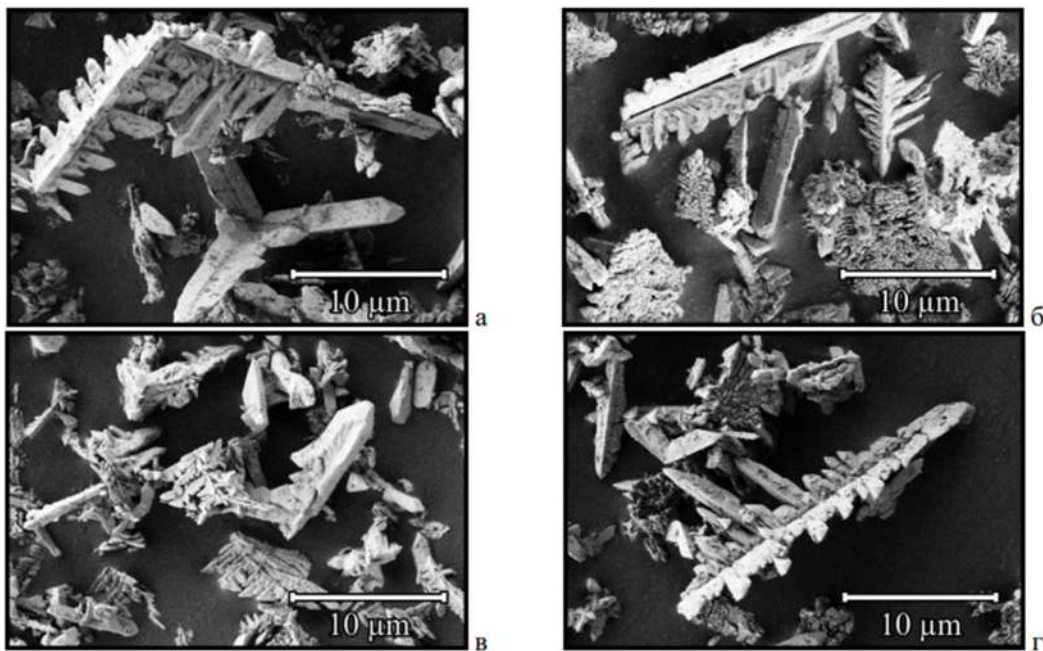


Рис. 36. Микроморфология образцов ВГО:Pr<sub>5мол.%</sub> (а), ВГО:Nd<sub>5мол.%</sub> (б), ВГО:Er<sub>5мол.%</sub> (в), ВГО: Yb<sub>5мол.%</sub> (г).

Установлено, что присутствие добавок РЗЭ вплоть до  $x=0.05$  не оказывает существенного влияния на микроморфологию порошков ВГО (Рис.36). Также как



и в случае нелегированного ВГО, частицы легированного порошка в зависимости от условий синтеза имели форму скелетных кристаллов или дендритов. Монотонное изменение параметров элементарной ячейки (Рис.37) при увеличении концентрации активатора свидетельствует о вхождении ионов РЗЭ в решетку ВГО.

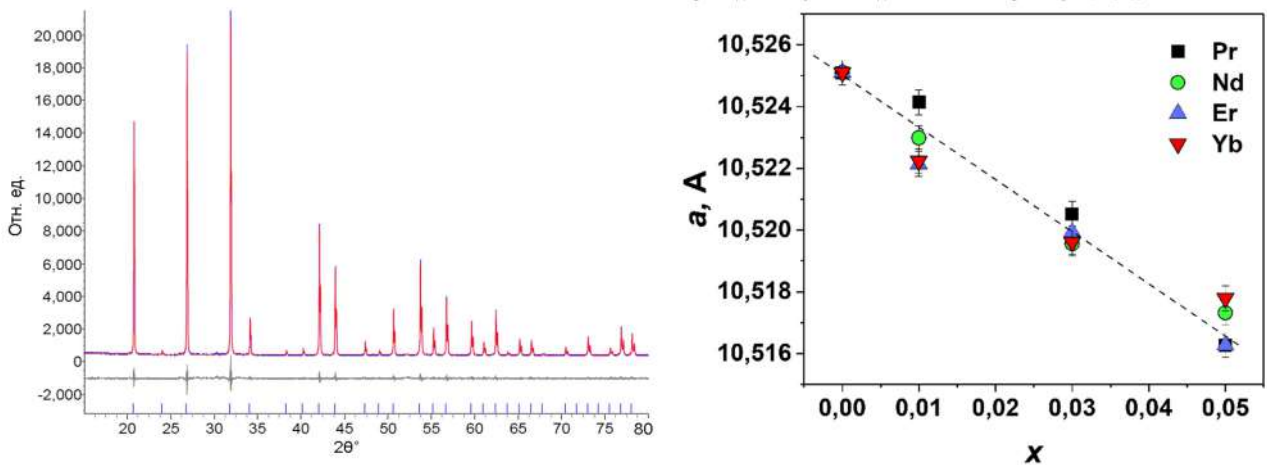


Рис.37. Экспериментальная и расчетная дифрактограммы ВГО, полученного в ГТМВ условиях. Внизу приведена разностная кривая. Параметр элементарной ячейки  $a = 10.525(1) \text{ \AA}$  (а); Зависимость параметра элементарной ячейки образцов  $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{ и } \text{Yb}$  ( $x= 0.004-0.05$ )), полученных в ГТМВ условиях, от содержания активатора. ( $r(\text{Er}^{3+})=1.00\text{ \AA}$ ;  $r(\text{Nd}^{3+})=1.12\text{ \AA}$ ;  $r(\text{Pr}^{3+})=1.14\text{ \AA}$ ;  $r(\text{Yb}^{3+})=0.98\text{ \AA}$ ;  $r(\text{Bi}^{3+})=1.11\text{ \AA}$ ) (б).

Спектрально-кинетические характеристики высокодисперсных порошков ортогерманата висмута, активированных РЗЭ были исследованы методом селективного лазерного возбуждения при 300 К.

Возбуждение ионов  $\text{Er}^{3+}$  проводилось на переходе  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  излучением параметрического лазера с длиной волны 982.5 нм. Регистрация люминесценции и кинетики затухания люминесценции ( $\lambda_{\text{det.}} = 1540 \text{ нм}$ ) осуществлялось на переходе  ${}^4\text{I}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{5/2}$ . Анализ кинетической кривой для образца с концентрацией эрбия  $x= 0.01$  показал, что она описывается суммой двух экспонент с временами жизни  $\tau \sim 0.822/5.06 \text{ мс}$  ( $I_1/I_2 = 0.52/0.48$ ). Следовательно, в данном порошке формируются

два различных типа оптических центров ионов эрбия. Рост концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  в порошке BGO до  $x = 0.05$  приводит как к падению времени жизни обнаруженных центров эрбия ( $\tau \sim 0.485/3.72$  мс), так и к изменению соотношения их интенсивностей ( $I_1/I_2 = 0.16/0.58$ ), что говорит о концентрационном тушении люминесценции.

При активировании BGO ионами неодима наблюдалась аналогичная картина. В качестве источника возбуждения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  использовалась вторая гармоника (длина волны 532 нм)  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  лазера. Возбуждение ионов неодима проводилось на переходе  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$  с последующей регистрацией люминесценции и кинетики затухания люминесценции ( $\lambda_{\text{det.}} = 1066$  нм) на переходе  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ . Кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  для образца с концентрацией  $x = 0.01$  описывается суммой двух экспонент с временами жизни  $\tau \sim 68/258$  мкс ( $I_1/I_2 = 0.4/0.63$ ). Рост концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  до  $x = 0.03$  приводит к падению времен жизни обнаруженных центров неодима ( $\tau \sim 52/174$  мкс). Наблюдается изменение вклада в соотношение интенсивностей ( $I_1/I_2 = 0.16/0.58$ ) оптических центров в кинетическую кривую, что является следствием увеличения их концентрации, ведущего к концентрационному тушению люминесценции.

Возбуждение ионов иттербия проводилось на длине волны 921 нм (переход  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ) с последующей регистрацией время-разрешенных спектров люминесценции на переходе  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ . Кинетика затухания люминесценции ионов иттербия для всех исследуемых концентраций аппроксимируется двумя экспонентами. Для образца с концентрацией  $x = 0.04$  время жизни уровня  $^2F_{5/2}$  равно  $\tau = 0.1/1.023$  мкс. Увеличение содержания ионов иттербия до  $x = 0.05$  приводит к концентрационному тушению люминесценции, которое приводит как к уменьшению времени жизни уровня  $^2F_{5/2}$  до  $\tau \sim 0.05/0.8$  мкс, так и к изменению соотношения интенсивностей оптических центров иттербия. С ростом концентрации ионов иттербия наблюдается падение интенсивности короткоживущей компоненты и рост долгоживущего центра, что позволяет

судить об изменении концентрации оптических центров иттербия в данной матрице.

Иная картина наблюдалась для дисперсного BGO:Pr. Прямое возбуждение ионов празеодима на переходе  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 465$  нм) в ортогерманате висмута позволило обнаружить в нем два типа оптических центров ионов  $\text{Pr}^{3+}$  (переход  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) с временами жизни  $\tau_1 \sim 4.6$  мкс,  $\tau_2 \sim 70$  мкс ( $I(\tau_1)/I(\tau_2) \sim 99\%$ ). На Рис.38 представлена кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  для образца дисперсного BGO с концентрацией активатора  $x=0.05$ . Длина волны детектирования флуоресценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  612 нм была выбрана для обеспечения наименьшего вклада флуоресценции матрицы BGO. Тем не менее кривые распада имели неэкспоненциальную форму, которая представляла собой комбинацию флуоресценции матрицы и ионов  $\text{Pr}^{3+}$ . Аппроксимация полученной кривой затухания показала, что она описывается суммой двух экспонент с временами жизни  $\tau_{1,2} \sim 5.0/85$  мкс, величины которых не менялись в изученном диапазоне концентрации.

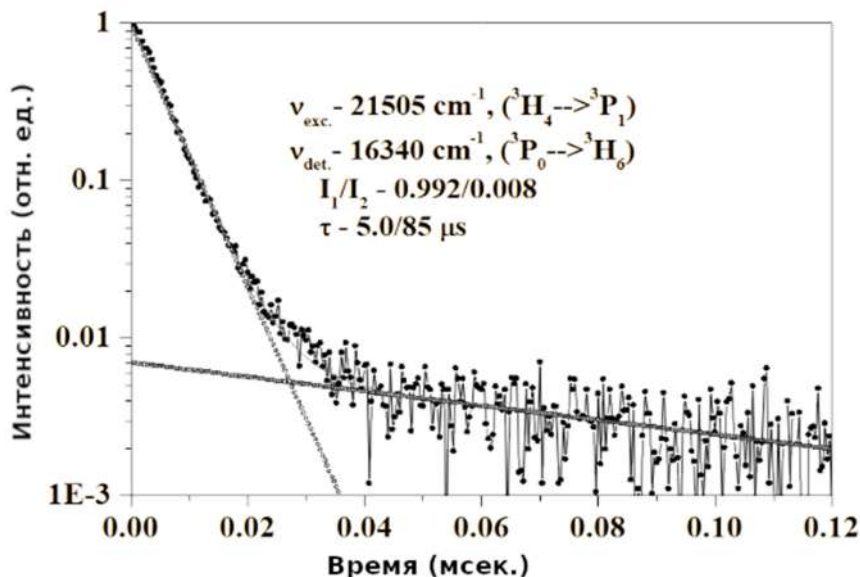


Рис.38. Кинетика затухания люминесценции дисперсного BGO, активированного  $\text{Pr}^{3+}$  (1.0 and 5.0 mol.%). Возбуждение иона  $\text{Pr}^{3+}$  на переходе  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 465$  нм) с последующей регистрацией люминесценции на переходе  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ( $\lambda_{\text{det.}} = 612$  нм)

Изменение концентрации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в  $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Pr}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в интервале  $x=0.01-0.05$  практически не сказывалось на кинетике затухания люминесценции и на соотношении интенсивностей  $I_1/I_2$ . Вклад интенсивностей от оптических центров  $\text{Pr}^{3+}$  в кинетику затухания люминесценции для всех образцов оставался постоянным ( $I_1/I_2 = 0.99/0.01$ ). Основной вклад в кинетику затухания люминесценции определялся короткоживущей компонентой со временем жизни 5.0 мкс, интенсивность которой на два порядка превышала долгоживущий центр со временем жизни  $\tau \sim 85$  мкс. Концентрационное тушение не наблюдалось.

В связи с этим было рассмотрено влияние активатора ( $\text{Pr}^{3+}$ ) на собственное свечение дисперсного ВГО при УФ возбуждении с  $\lambda_{\text{exc.}} = 266$  нм. На Рис.39 представлены спектры люминесценции  $\text{ВГО}:\text{Pr}^{3+}$ , состоящие из полос собственного свечения ВГО и линий люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$ , измеренные при  $T = 300$  К в широком диапазоне временных задержек от 24 нс до 8.0 мкс.

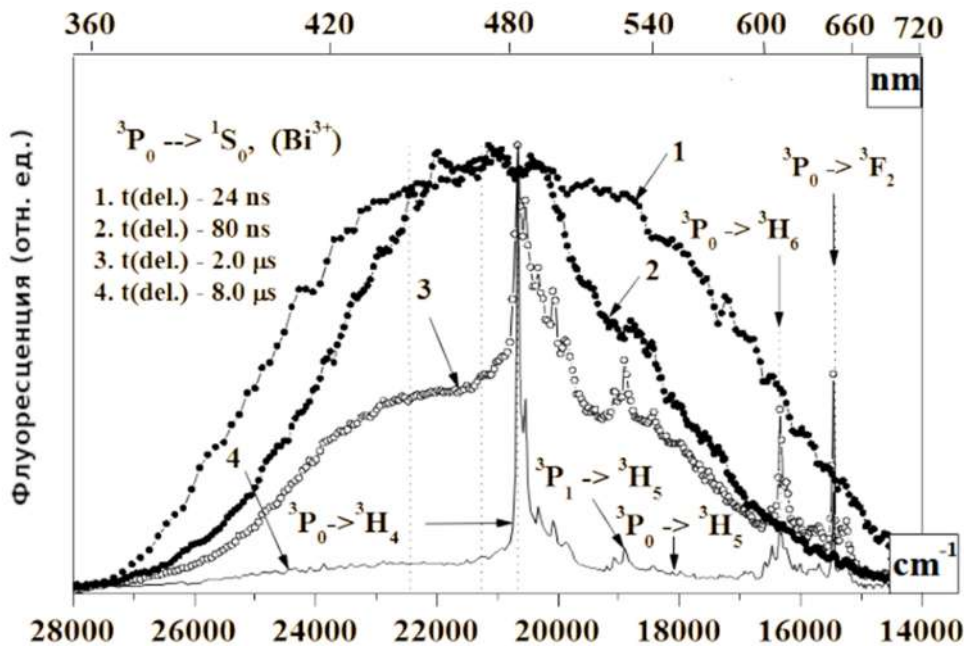


Рис.39. Времяразрешенные спектры фотолюминесценции дисперсного  $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Pr}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0.05$ ). Возбуждение УФ излучением ( $\lambda_{\text{exc.}} = 266$  нм).

Видно, что спектр собственного свечения ( $t_{\text{delay}} = 24$  нс) слабо структурирован (кривая 1), а с ростом временной задержки до 80 нс (кривая 2)

наблюдаются провалы, частоты которых соответствуют поглощательным переходам  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2, {}^3\text{P}_1, {}^3\text{P}_0, {}^1\text{D}_2$  ионов  $\text{Pr}^{3+}$ . Люминесценция ионов празеодима не наблюдалась. При увеличении временной задержки до  $t(\text{del.}) = 2.0$  мкс (Рис. 39, кривая 3) наблюдалось падение интенсивности собственного свечения матрицы на длинноволновом крыле и возникновение линий люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  (переходы  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_5, {}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_2, {}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  указаны стрелками). Интенсивность собственного свечения ВГО при временной задержке 8.0 мкс слабая, на его фоне расположены интенсивные линии люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  (кривая 4). Наблюдаемая трансформация суммарного спектра флюоресценции на длинноволновом крыле собственного свечения  $\text{ВГО}:\text{Pr}^{3+}$  обусловлена различными временами жизни оптических центров матрицы, формирующих данный контур. В трансформацию спектра собственного свечения ВГО вносит вклад перенос энергии возбуждения от матрицы к ионам празеодима с участием поглощательных переходов  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2, {}^3\text{P}_1, {}^3\text{P}_0, {}^1\text{D}_2$  расположенных в спектральной области  $22500\text{--}16000\text{ см}^{-1}$ . Ранее безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от матрицы (ВГО) к ионам  $\text{Er}^{3+}$  наблюдали авторы работы [168].

Аппроксимация кинетических кривых (Рис.40)  $\text{ВГО}:\text{Pr}^{3+}$  с разными концентрациями ионов  $\text{Pr}^{3+}$  показала, что они описываются суммой трех экспонент с временами жизни  $\tau_{1,2,3}$  ( $x=0.01$ )  $\sim 0.095/0.50/5.0\text{ }\mu\text{s}$  ( $I_1/I_2/I_3$  0.59/0.21/0.20) и  $\tau_{1,2,3}$  ( $x=0.05$ )  $\sim 0.080/0.43/5.0\text{ }\mu\text{s}$  ( $I_1/I_2/I_3$  0.58/0.335/0.085). Результаты аппроксимации показали, что конечная стадия кинетики затухания люминесценции для образцов с различными концентрациями определялась временем жизни ионов  $\text{Pr}^{3+}$  с  $\tau \sim 5.0\text{ }\mu\text{s}$ . Из сравнения времен жизни  $\text{ВГО}:\text{Pr}^{3+}$  и не активированного дисперсного ВГО следовало, что экспоненты с временами жизни  $\tau_{1,2}(x=0.01) \sim 95/500\text{ нс}$  и  $\tau_{1,2}(x=0.05) \sim 80/430\text{ нс}$  определяли собственное свечение ВГО. Основной вклад в кинетику затухания свечения  $\text{ВГО}:\text{Pr}^{3+}$  для образцов с разными концентрациями ионов  $\text{Pr}^{3+}$  определялся короткоживущими

компонентами с временами жизни  $\tau_1(x=0.01) \sim 95$  ns и  $\tau_1(x=0.05) \sim 80$  ns. Оптический центр ионов  $\text{Pr}^{3+}$  с  $\tau \sim 85$   $\mu\text{s}$  не наблюдался.

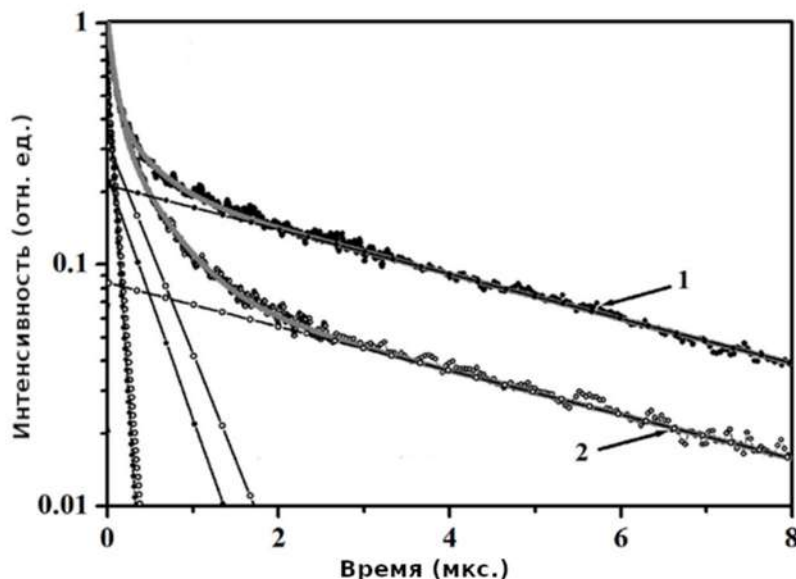


Рис.40. Кинетика затухания суммарного свечения образцов  $\text{ВГО:Pr}^{3+}$  с содержанием активатора  $x=0.01$  (кривая 1) и  $x=0.05$  (кривая 2) при возбуждении УФ излучением ( $\lambda_{\text{exc.}} = 266$  нм) и последующей регистрацией люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  на  $\lambda_{\text{det.}} = 612$  нм.

Сравнение времен жизни флюоресценции дисперсного ВГО (Рис. 33) и образцов легированных ионами  $\text{Pr}^{3+}$  (Рис. 40) показало, что ионы празеодима способствуют сокращению времени жизни флюоресценции матрицы. В спектрах суммарного свечения  $\text{ВГО:Pr}^{3+}$  перенос энергии на ионы празеодима проявляется в виде провалов в спектральном контуре на частотах соответствующие переходам в спектре поглощения иона  $\text{Pr}^{3+}$ , а на кинетике затухания флюоресценции в виде роста неэкспоненциальности распада и сокращением времени жизни короткоживущих составляющих на начальной стадии, обусловленную тушением флюоресценции ионами  $\text{Pr}^{3+}$ . С учетом вышесказанного, можно предположить, что перенос энергии электронного возбуждения от матрицы ВГО, к ионам  $\text{Pr}^{3+}$  происходит по резонансному механизму с участием перехода  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ .

### 3.8. Спектрально-кинетические характеристики рентгенолюминесценции дисперсных твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , Ln= Pr, Nd, Er, и Yb ( $x= 0-0.05$ ).

Были изучены сцинтилляционные свойства легированных РЗЭ образцов BGO. Анализ спектров рентгенолюминесценции BGO, легированного Pr, Nd, Er, и Yb в различных концентрациях показал, что ее интенсивность в области 480 нм уменьшается с ростом концентрации РЗЭ. Это сопровождается появлением новых полос, обусловленных излучательными переходами РЗ ионов (Рис.41), что свидетельствует о безызлучательном переносе энергии с возбужденных уровней  $\text{Bi}^{3+}$  на ионы РЗЭ.

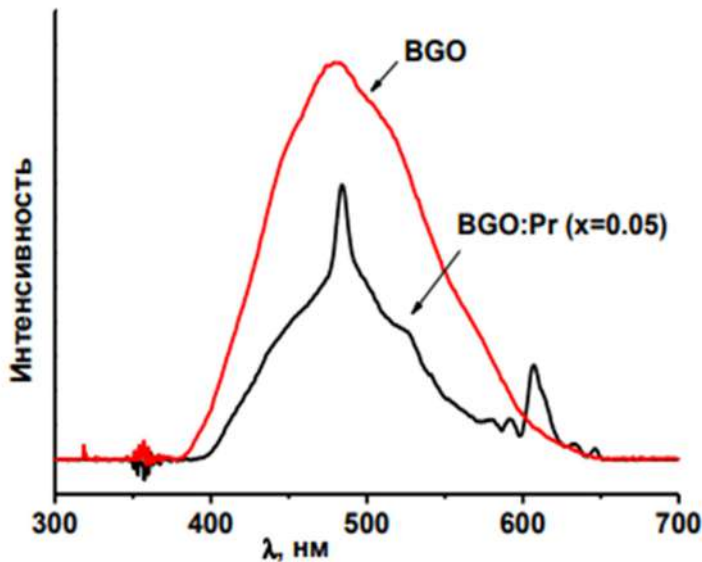


Рис.41. Спектры рентгенолюминесценции неактивированного и активированного  $\text{Pr}^{3+}$  BGO.

Кинетика затухания радиoluminesценции активированных образцов характеризовались наличием быстрой (менее 50 нс) и медленной компонент затухания. С ростом содержания иттербия наблюдалась тенденция к увеличению доли быстрой компоненты и сокращению ее длительности (Рис.42)

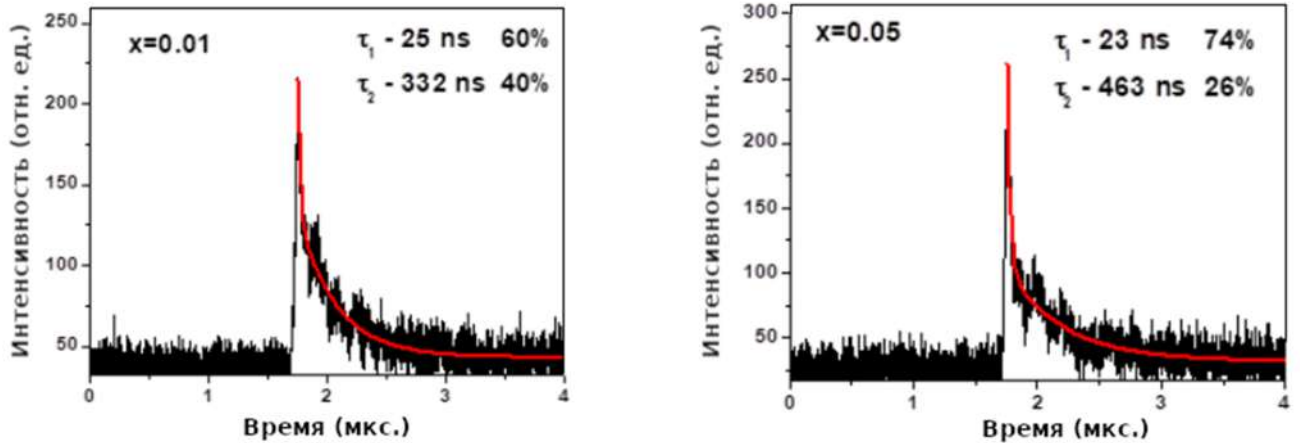


Рис.42. Осциллограммы сцинтилляции образцов  $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Yb}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с различным содержанием иттербия, синтезированных с помощью ГТМВ обработки.

Таким образом, несмотря на увеличение быстродействия сцинтилляции в порошках, легированных РЗЭ, они менее перспективны для использования, чем нелегированные образцы. Наблюдаемый в них перенос энергии с ионов висмута на ионы РЗЭ приводит к существенному снижению интенсивности высвечивания по сравнению с нелегированными. К тому же, как показал наш эксперимент, меняя морфологию нелегированных образцов можно достичь аналогичной длительности люминесценции, но с единственной компонентой затухания и большей интенсивностью высвечивания.

### 3.9. Создание композитных аэрогелей $\text{SiO}_2\text{-BGO}$

Из литературы известно, что дисперсные сцинтиллирующие частицы в прозрачной матрице демонстрируют значительно более высокое пространственное разрешение, чем частицы люминофора микронного размера в керамических детекторах [119]. Нами был предложен метод получения композитов  $\text{SiO}_2\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , где в качестве матрицы выступает  $\text{SiO}_2$  аэрогель. Процесс получения композитного материала включал в себя следующие стадии: синтез золя  $\text{SiO}_2$ , введение частиц  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , гелирование, и получение аэрогелей методом сверхкритической (СК) сушки. Было исследовано влияние природы и



концентрации катализатора гелирования, растворителя и условий сверхкритической сушки на текстурные свойства получаемых аэрогелей. В качестве катализатора были использованы HF и гидроксид аммония. Основные текстурные характеристики аэрогелей, синтезированных с использованием различных катализаторов гелирования, приведены в Табл.7. Аэрогели, синтезированные с использованием HF, обладали более высокими значениями плотности и удельной поверхности.

Таблица 7. Аэрогели, синтезированные с использованием различных катализаторов гелирования, в качестве растворителя использован изопропанол.

№п/п	Рис.	Катализатор гелирования	Плотность, г/см <sup>3</sup>	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г
1	43а	HF 0.024 мл ( $5 \cdot 10^{-4}$ моль)	0,23	970
2	43б	HF 0.012 мл ( $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль)	0,30	910
3	43в	NH <sub>4</sub> OH 0.056 мл ( $5 \cdot 10^{-4}$ моль)	0,13	360
4	43г	NH <sub>4</sub> OH 0.028 мл ( $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль)	0,18	500

Наилучшими характеристиками с этой точки зрения обладал образец №1 (Табл.7), приведенный на Рис.43а, в результате чего для дальнейших исследований в качестве катализатора гелирования был выбран HF в концентрации  $5 \cdot 10^{-4}$  моль.

Для установления влияния растворителя на свойства SiO<sub>2</sub> аэрогелей нами были рассмотрены изопропанол, метанол, метилцеллозольв (2-метоксиэтанол), ацетон и L-метиллактат. Как видно из Табл. 8, растворитель существенным образом влияет на величину удельной поверхности аэрогелей, при этом плотность аэрогелей практически не меняется. Исключением является ацетон, при использовании которого плотность аэрогеля увеличилась в 1.5 раза (Рис.43ж). Поэтому в дальнейшем было решено использовать HF в качестве катализатора и ацетона в качестве растворителя.

Таблица 8. Аэрогели, синтезированные с использованием различных растворителей, катализатор гелирования – HF.

№п/п	Рис.	Растворитель	Плотность, г/см <sup>3</sup>	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г
1	43а	Изопропанол	0,23	970
5	43д	Метанол	0,23	670
6	43е	Метилцеллозольв	0,22	630
7	43ж	Ацетон	0,31	860
8	43з	Метиллактат	0,20	660

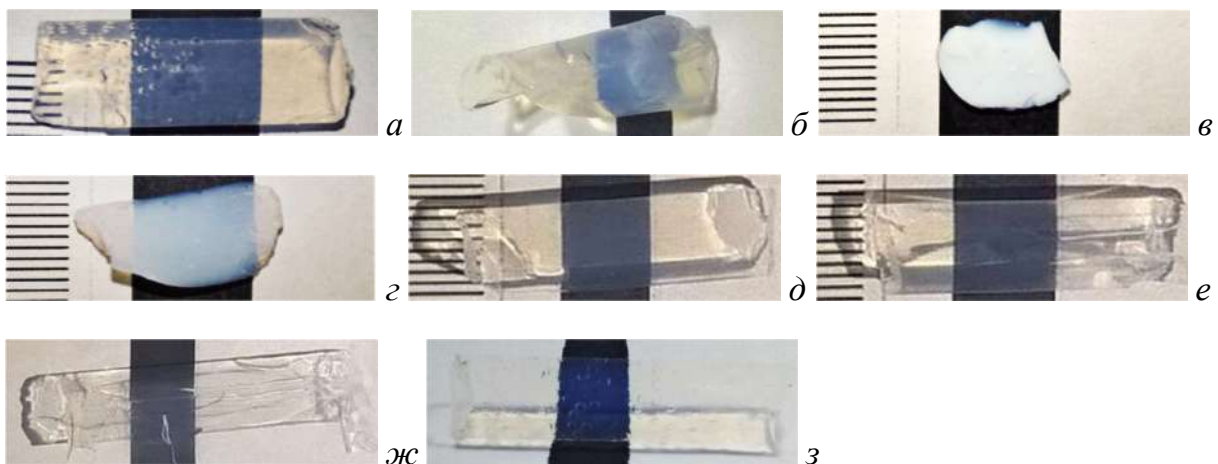


Рис.43. Аэрогели, полученные в условиях, описанных в таблицах 1-2.

В качестве наполнителя были использованы дисперсные образцы BGO с различной микроструктурой, полученные методами синтеза в расплаве солей, методом возникающих реагентов и методом ГТМВ. Дисперсный BGO вносили в золь в количестве 1 масс.%. На Рис.44 приведены фотографии аэрогелей, содержащих частицы BGO, синтезированные различными методами.

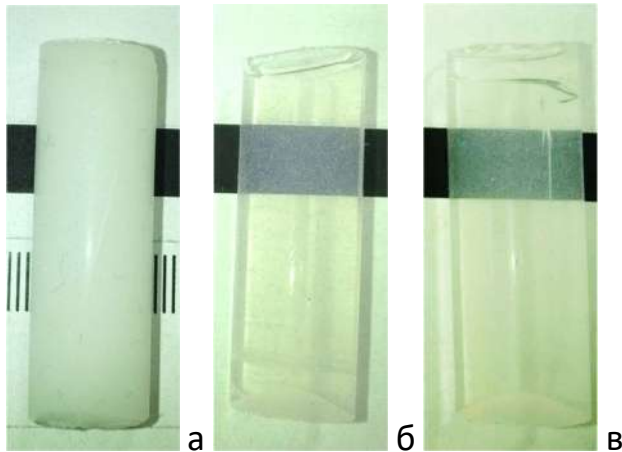


Рис. 44. Аэрогели, содержащие порошки ВGO, синтезированные методами ГТМВ (а), методом синтеза в расплаве солей (б) и методом возникающих реагентов (в).

Были изучены сцинтилляционные свойства полученных композитов. Положение и форма полосы рентгенолюминесценции, а также кинетические характеристики сцинтилляции полностью соответствовали характеристикам дисперсных образцов, использованных в качестве наполнителя (Рис.45а). Этот результат указывает на отсутствие влияния матрицы аэрогеля на сцинтилляционные характеристики композита.

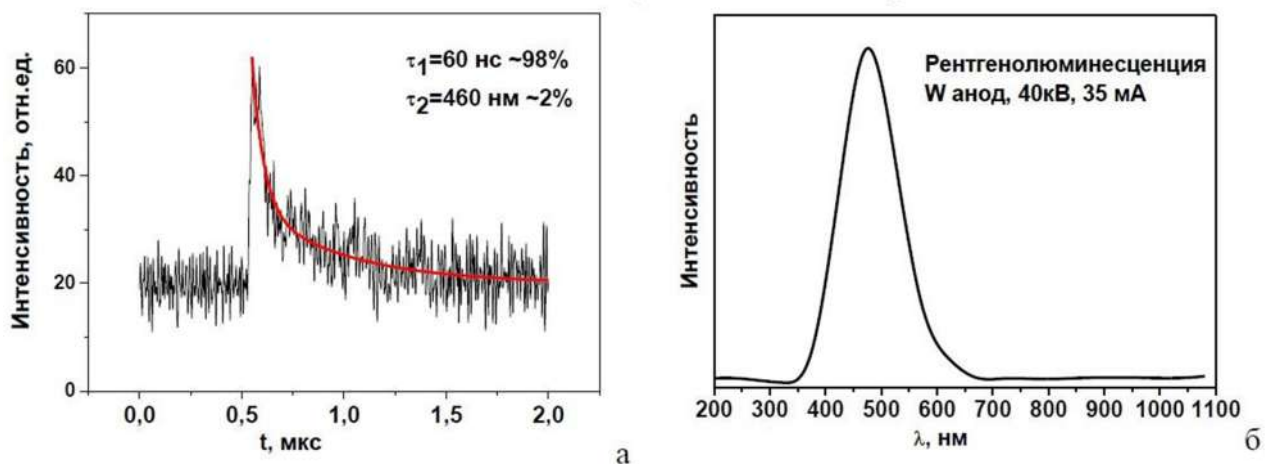


Рис.45. Сцинтилляционные свойства  $\text{SiO}_2$  аэрогеля, содержащего 1 вес.% ВGO, полученного методом возникающих реагентов: кинетика высвечивания (а) и спектр излучения (б) радиолуминесценции.

Спектральный состав рентгенолюминесценции аэрогеля с наполнителем из BGO полностью соответствует спектру монокристаллического образца (Рис.45б). Световыход можно оценить, как  $\sim 1\%$  от световыхода монокристалла, что совпадает с содержанием фазы BGO в аэрогеле.

Несмотря на то, что по сравнению с керамикой и пленками композитные материалы BGO/SiO<sub>2</sub>-аэрогели отличаются более сложной технологией изготовления, они имеют ряд бесспорных преимуществ. К таким преимуществам можно отнести малый вес композитов и их прозрачность. Важной особенностью также является возможность работать в условиях высоких температур (вплоть до 600°C). Известно, что при этих температурах перекристаллизация SiO<sub>2</sub> аэрогелей еще не происходит, потеря величины удельной площади поверхности также не наблюдается. Таким образом, полученные материалы можно рассматривать как перспективный ультралегкий сцинтилляционный материал для экстремальных условий эксплуатации.

### **3.10. Создание сцинтилляционных экранов на основе дисперсного BGO**

Закрепление сцинтилляционного порошка на прозрачной подложке является непростой задачей. Для этой цели часто используют воск или эпоксидный клей. Такие органические связующие имеют малую радиационную стойкость и быстро разрушаются. Также применяют нанесение порошка люминофора на подложку в виде суспензии (золя) в летучей жидкости без нелетучего связующего, после удаления которой порошок удерживается на поверхности за счет слабых электростатических и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Попытки повысить прочность покрытия путем спекания порошка, как правило, приводят к ухудшению его характеристик из-за химического взаимодействия с подложкой (обычно силикатным стеклом). Поэтому важной задачей является разработка способа надежного закрепления дисперсных сцинтиллирующих частиц на поверхности подложки.

В настоящей работе нами впервые было предложено использовать

импульсное лазерное облучение слоя порошка ВГО субмикронного размера для создания сцинтилляционного экрана на подложке из кварца.

Для нанесения на кварцевую подложку были выбраны образцы, синтезированные методом соосаждения. На подложки из оптического кварцевого стекла методом полива помещали одинаковые количества суспензии синтезированного порошка ВГО ( $0,5 \pm 0,05$  мг) в 0,5 мл изопропанола, таким образом, чтобы обеспечить равные площади нанесения. После сушки при комнатной температуре или при слабом подогреве под рефлекторной лампой слои имели визуально одинаковую плотность, были полупрозрачными и достаточно прочно удерживались на поверхности кварцевого стекла. Толщина слоя порошка составляла  $\sim 50$  мкм.

Лазерная обработка слоя порошка при мощности лазера 5 Вт и ШИМ-модуляции с коэффициентом заполнения 5% осуществлялась в следующих режимах: I- при экспозиции на точку 2 мс количество проходов изменяли от 1 до 4; II- один проход с временем экспозиции 1, 3, 5, 8 или 12 мс.

Общий вид слоев порошка, подвергнутых обработке в режиме I и II, приведен на Рис.46. В результате лазерной обработки слой порошка визуально темнеет и становится более прозрачным. Степень этого изменения растет увеличением продолжительности экспозиции и числом проходов. Обработка в несколько проходов приводит к меньшему потемнению, чем та же суммарная экспозиция за один проход. При значительных экспозициях (более 8 мс) визуально заметно испарение материала с образованием белого дыма. Увеличение коэффициента заполнения ШИМ до 10% и более с экспозицией свыше 2 мс приводит к повреждению материала подложки, при этом порошок ВГО частично разлагается. На подложке остается налет металлического вида.

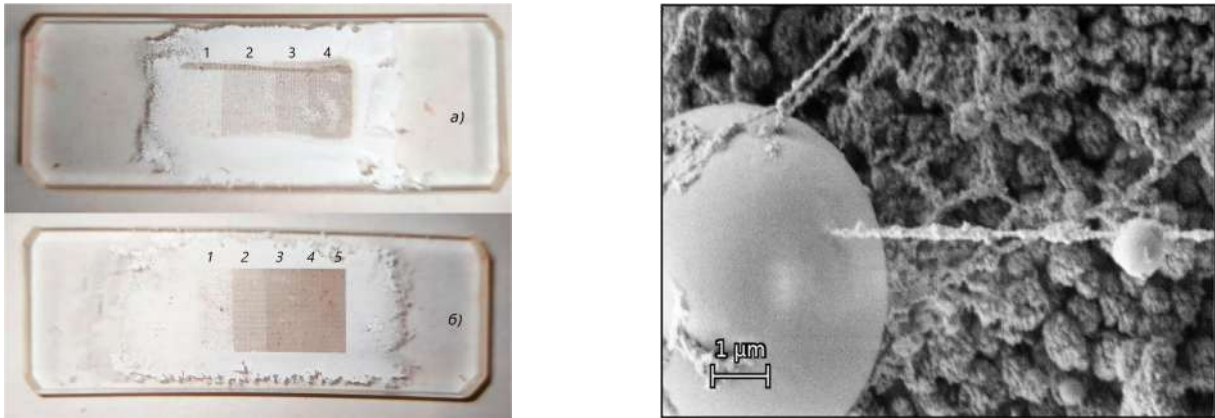


Рис. 46. Общий вид образцов порошка ВГО после лазерной обработки в режимах I (а) и II (б). Цифрами обозначено количество проходов с экспозицией 2 мс на точку (а) и поля с различным временем экспозиции (б). Поверхность слоя ВГО после лазерного облучения в течение 2 мс.

Изучение поверхности слоя показало, что под действием лазерного излучения происходит испарение не только ВГО, но и материала подложки. Испаренное вещество конденсируется над поверхностью подложки, при этом на РЭМ изображениях можно видеть формирование сферических частиц (Рис.46б). Эти сферические частицы соединены тонкими нитями, создающими плотную «паутину» над поверхностью слоя. По данным РСМА состав сферических частиц строго соответствует ВГО, а «нитей» - оксиду кремния. Отсутствие примеси кремния в сферических частицах является положительным результатом, поскольку известно, что соединение  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (структурный аналог ВГО) уступает ортогерманату висмута по своим сцинтилляционным свойствам [75].

С ростом числа проходов или увеличением времени экспозиции до 5 мс происходит рост сферических частиц ВГО. «Паутина»  $\text{SiO}_2$  оседает на их поверхности, а также на слое еще не испарившегося материала, связывая тем самым подложку и нанесенный на нее ВГО. С ростом числа проходов наблюдается слияние отдельных сферических частиц с образованием крупных капель неправильной формы и разрушение окружающей их  $\text{SiO}_2$  «паутины» (Рис. 47).

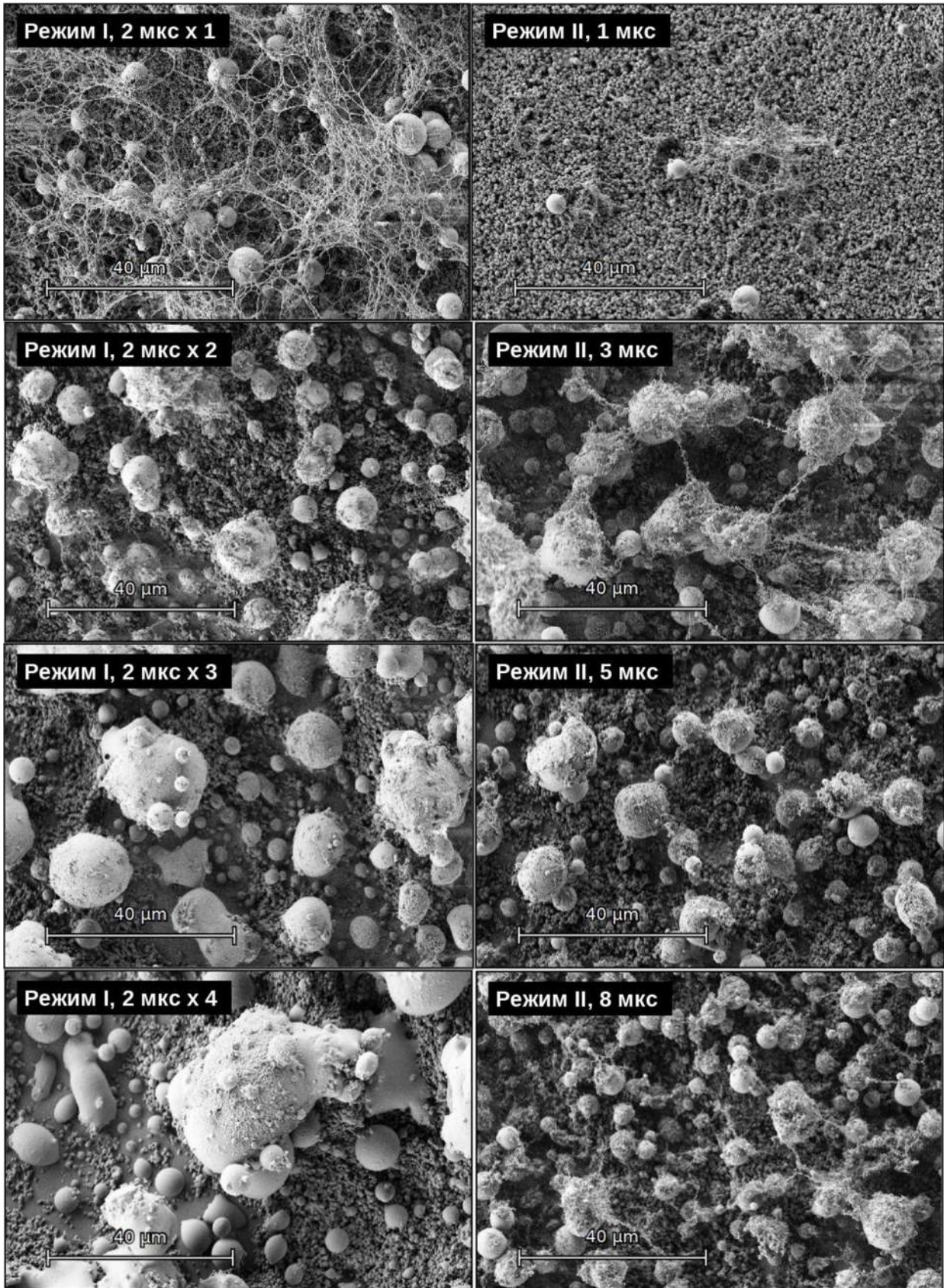


Рис.47. Микрофотографии слоев VGO после обработки лазерным излучением (мощностью 5 Вт) в режимах I и II.

В результате лазерной обработки в режиме I амплитуда сцинтилляций с 4-4,5 мВ на исходном образце возрастает до 10 мВ при одном проходе лазерного облучения с экспозицией 2 мс и до 12 мВ при двух проходах (Рис.48а). Дальнейшее увеличение количества проходов привело к падению интенсивности. При обработке в режиме II также наблюдался первоначальный рост амплитуды импульсов, максимум которой 11 мВ наблюдался при экспозиции 3 мс. При увеличении экспозиции до 5 мс амплитуда импульсов падала до 4,5 мВ, а при 8 мс и более сцинтилляций не наблюдалось (рис. 48б).

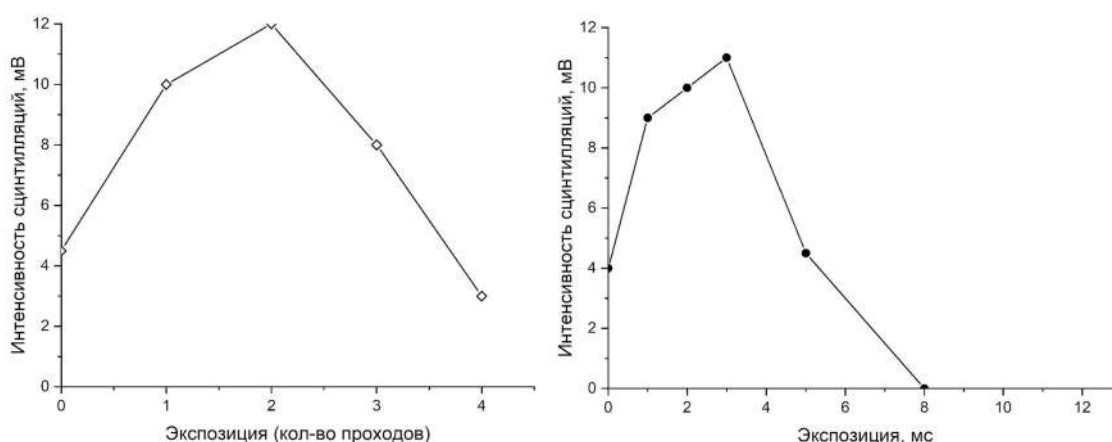


Рис. 48. Зависимость интенсивности сцинтилляций от экспозиции при режимах лазерной обработки I(а) и II(б). На графике (б) точка, соответствующая 2 мс, перенесена с графика (а).

Повышение интенсивности сцинтилляций в результате лазерной обработки, по-видимому, вызвано сочетанием двух причин. Первой из них является удаление из структуры частиц ортогерманата висмута воды, вызывающей сильное тушение люминесценции. На кривых ТГ-МС (Рис.30б) видно, что при нагревании порошка ВГО, полученного методом соосаждения, до 150°С действительно происходит удаление молекул воды и соединений азота, сохранившихся на поверхности частиц после осаждения. Помимо этого, частичное испарение и плавление микрокристаллов ВГО под действием лазерного излучения приводят к значительному, наблюдаемому в том числе визуально, повышению прозрачности



покрытия, повышающему эффективность светосбора «на просвет», при расположении фотоприемника по другую сторону от препарата, испускающего  $\alpha$ -частицы, возбуждающие сцинтилляцию.

Временные характеристики сцинтилляции не зависят от режима лазерной обработки (Рис.49). Наблюдается лишь небольшое улучшение кинетических параметров. Так, времена высвечивания сцинтилляции для исходного порошка ВГО, полученного методом соосаждения, составляют 61 нс (85%) по быстрой компоненте и 346 нс (15%) по медленной. Для образца, облученного 2 раза по 2 мс (I режим), времена высвечивания составили 52 нс (87%) по быстрой компоненте и 319 нс (13%) по медленной. Данные изменения кинетических параметров весьма незначительные и с наибольшей вероятностью обусловлены приборной погрешностью при измерении.

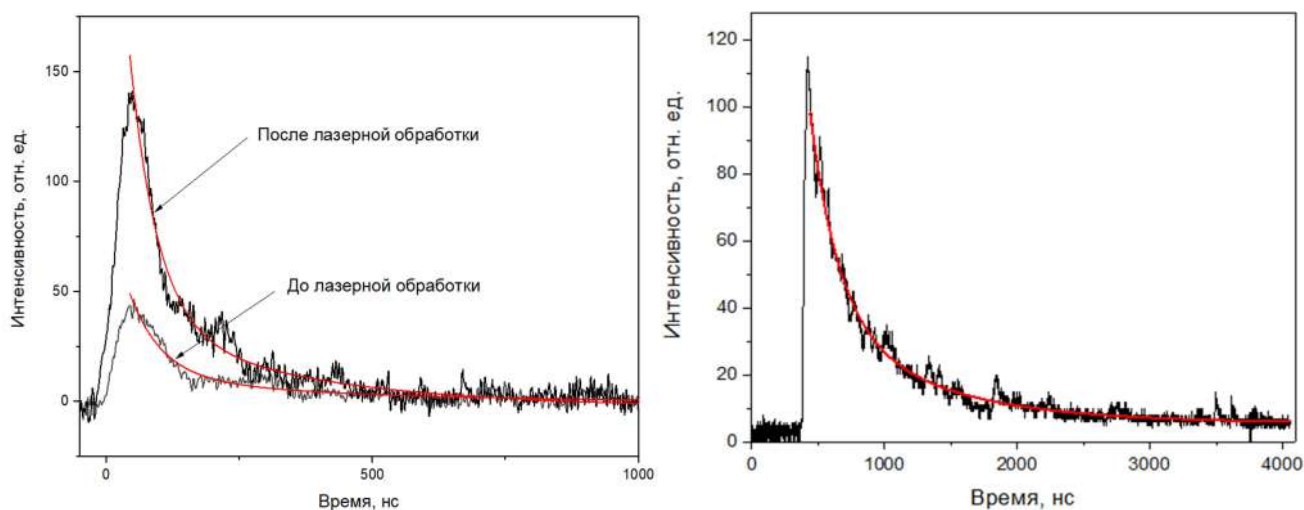


Рис. 49. Осциллограммы сцинтилляций исходного порошка\* и после лазерной обработки в течении 2 мс (а) и перетертого из монокристалла ВГО (б) при возбуждении альфа-частицами, источник  $^{241}\text{Am}$ . (\* - зарегистрировано при напряжении на аноде ФЭУ 1300 В из-за низкого уровня сигнала, остальные – при 1000 В. Графики приведены к одинаковым значениям световой чувствительности.)

Для сравнения кинетики сцинтилляции был изготовлен эталонный образец – порошок перетертого монокристаллического ВГО с размером частиц 1-4 мкм. Как видно на Рис.49, синтезированный нами исходный порошок, как и порошок, прошедший импульсную лазерную обработку, заметно превосходит перетертый из монокристалла по временным характеристикам, но уступает в интенсивности высвечивания. Существенным недостатком эталонного образца являются большие времена высвечивания: 215 нс для быстрой компоненты, на которую приходится 66% от суммарной энергии сцинтилляционного импульса и 848 нс для медленной (Табл.9).

Таблица 9. Кинетические характеристики сцинтилляции люминесцентных экранов при возбуждении  $\alpha$ -частицами.

В <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Инт., %	Быстрая компонента		Медленная компонента	
		$\tau$ , нс	Доля, %	$\tau$ , нс	Доля, %
Дисперсный	60	105	90	380	10
Эталон (монокристалл)	100	215	65	850	35

В результате проведенного исследования разработана методика иммобилизации дисперсного ВГО на кварцевой подложке методом импульсного лазерного облучения. Показано, что при лазерной обработке происходит испарение материала кварцевой подложки, что приводит к эффективной иммобилизации частиц ВГО без нарушения стехиометрии. Впервые показано сокращение длительности люминесценции дисперсного ВГО сравнению с монокристаллом при возбуждении  $\alpha$ -частицами. Меньшая интенсивность высвечивания слоев ВГО по сравнению с монокристаллическим образцом компенсируется возможностью создания экранов увеличенной площади. Использование порошкообразного ВГО позволяет существенно удешевить материал. Полученные сцинтилляционные экраны могут быть использованы для создания малогабаритных сцинтилляционных детекторов радона с высокой чувствительностью.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза 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 условия получения дисперсного ВГО с размером ОКР  $\sim 50$  нм.

2. Установлены закономерности фазообразования при синтезе дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  методом соосаждения и показана зависимость скорости кристаллизации  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  от концентрации прекурсоров. Установлено, что при смешении растворов прекурсоров может выпадать осадок  $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3$  при использовании концентрированных исходных растворов ( $C(\text{GeO}_2) 0.240\text{-}0.717\text{M}$ ;  $C(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) 1.605\text{-}2.410\text{M}$ ), или формироваться истинный раствор ( $C(\text{GeO}_2) \leq 0.0752 \text{ M}$ ;  $C(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) \leq 0,642\text{M}$ ). Достоинством разработанного метода является возможность синтеза целевого продукта при комнатной температуре.

3. Проведено систематическое исследование кристаллизации  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в системе  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$  при гидротермально-микроволновом воздействии. Показано, что введение в систему дополнительных агентов различной природы (ПАВы, полиолы, хелатирующие агенты) позволяет снизить длительность (с 1 ч до 15 мин) и температуру (с 200 до 140°C) синтеза. Показано, что введение в реакционную смесь хелатирующего агента (ЭДТА) позволяет снизить размер агрегатов и получить изотропные частицы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с ОКР  $\sim 50$  нм

4. Определены спектрально-кинетические характеристики радиолюминесценции дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и впервые показано сокращение длительности высвечивания радиолюминесценции по сравнению с монокристаллом. В ГТМВ условиях получен дисперсный  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (ОКР  $\sim 50$  нм), отличающийся наличием единственной интенсивной быстрой компоненты сцинтилляции со временем высвечивания 11 нс, что на порядок лучше характеристик монокристалла. Показано сокращение длительности

люминесценции дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  при возбуждении  $\alpha$ -частицами по сравнению с монокристаллом.

5. Получены дисперсные твердые растворы  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$ , и  $\text{Yb}$ ;  $x = 0.004-0.05$ ). 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  $\text{Pr}^{3+}$ . 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  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ .

6. Разработаны методы иммобилизации дисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в объеме  $\text{SiO}_2$ -аэрогелей и на кварцевой подложке. Созданы новые композитные сцинтилляционные материалы для детектирования потоков ионизирующих излучений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber, M. J. Luminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : Spectral and decay properties / M. J. Weber, R. R. Monchamp // *Journal of Applied Physics*. – 1973. – Vol. 44. – № 12. – P. 5495-5499.
2. Optical and scintillation properties of cerium-doped  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{LuBr}_3$  and  $\text{LuCl}_3$  / O. Guillot-Noël, J. de De Haas, P. Dorenbos [et al.] // *Journal of luminescence*. – 1999. – Vol. 85. – № 1-3. – P. 21-35.
3. Pulse-shape discrimination with  $\text{CdWO}_4$  crystal scintillators / T. Fazzini, P. Bizzeti, P. Maurenzig [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1998. – Vol. 410. – № 2. – P. 213-219.
4. Lead tungstate ( $\text{PbWO}_4$ ) scintillators for LHC EM calorimetry / P. Lecoq, I. Dafinei, E. Auffray [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1995. – Vol. 365. – № 2-3. – P. 291-298.
5. Photo-and radioluminescence characteristics of bismuth germanate nanoparticles by sol-gel and pressure-assisted combustion synthesis / M. Oviedo, O. Contreras, C. Rodriguez [et al.] // *Optical Materials*. – 2012. – Vol. 34. – № 7. – P. 1116-1119.
6. Effect of pH on the production of dispersed  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  nanoparticles by combustion synthesis / F. A. A. de Jesus, R. S. Silva, A. C. Hernandez, Z. S. Macedo // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – № 1. – P. 125-130.

7. Hydrothermal synthesis and characterization of the eulytite phase of bismuth germanium oxide powders / T. J. Boyle, E. Sivonxay, P. Yang [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2014. – Vol. 29. – № 10. – P. 1199-1209.
8. Identification and development of nanoscintillators for biotechnology applications / J. Jung, G. Hirata, G. Gundiah [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2014. – Vol. 154. – P. 569-577.
9. Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline  $Y_2SiO_5: Eu$  / W. Zhang, P. Xie, C. Duan [et al.] // *Chemical physics letters*. – 1998. – Vol. 292. – № 1-2. – P. 133-136.
10. Radio-, photo- and thermo-luminescence characterization in  $Eu^{3+}$ -doped  $Bi_4Ge_3O_{12}$  single crystal for scintillator application / J. Shim, A. Yoshikawa, M. Nikl [et al.] // *Optical Materials*. – 2003. – Vol. 24. – № 1-2. – P. 285-289.
11. Кристаллы  $Bi_{12}M_xO_{20 \pm \delta}$  со структурой силленита / Ю. Каргин, В. Бурков, А. Марьин, А. Егорышева // *Синтез, строение, свойства*. М.: ИОНХ. – 2004.
12. Zhereb, V. Metastable states in bismuth-containing oxide systems / V. Zhereb, V. Skorikov // *Inorganic Materials*. – 2003. – Vol. 39. – P. S121-S145.
13. The Crystal Structure of  $Bi_2GeO_5$ . / B. Aurivillius, C.-I. Lindblom, P. Sténson, H. M. Seip // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1964. – Vol. 18. – P. 1555-1557.
14. Skorikov, V. Chemistry of Bismuth Oxide Compounds / V. Skorikov, Y. Kargin // *Inorganic Chemistry and Chemical Technology*. – 1988. – P. 261-278.
15. Kaplun, A. Stable and metastable phase equilibrium in system  $Bi_2O_3 - GeO_2$  / A. Kaplun, A. Meshalkin // *Journal of crystal growth*. – 1996. – Vol. 167. – № 1-2. – P. 171-175.
16. Fischer, P. Comparison of neutron diffraction and EPR results on the cubic crystal structures of piezoelectric  $Bi_4Y_3O_{12}$  ( $Y = Ge, Si$ ) / P. Fischer, F. Waldner // *Solid State Communications*. – 1982. – Vol. 44. – № 5. – P. 657-661.
17. Durif, A. Affinement de la structure cristalline du germanate de bismuth:  $Bi_4(GeO_4)_3 : 2$  / A. Durif, M.-T. Averbuch-Pouchot // *C.R. Seances Acad. Sci*. – 1982. – Vol. 295. – № 5. – P. 555-556.
18. Neutron-diffraction investigation of single crystals of  $Bi_4Ge_3O_{12}$  with the eulytine structure / S. Radaev, L. Muradyan, Y. F. Kargin [et al.] // *Soviet Physics-Crystallography (English Translation)*. – 1990. – Vol. 35. – № 2. – P. 204-206.
19. Durif, Andre. Crystallographic Data. 170. Germanium Bismuthate,  $Ge_3Bi_4O_{12}$  / Andre. Durif // *Analytical Chemistry*. – 1958. – Vol. 30. – № 6. – P. 1161-1161.
20. Von Philipsborn, H. Croissance d'eulytine  $Bi_4Si_3O_{12}$  et des composés substitués  $Bi_4Ge_3O_{12}$  par la méthode Czochralski / H. Von Philipsborn // *Journal of Crystal Growth*. – 1971. – Vol. 11. – № 3. – P. 348-350.
21. Schmid, F. Growth of bismuth germanate crystals by the heat exchanger method / F. Schmid, C. Khattak, M. Smith // *Journal of Crystal Growth*. – 1984. – Vol. 70. – № 1-2. – P. 466-470.
22. Big detectors of BGO / P. Lecoq, J. Martin, M. Schneegans, M. Vivargent // *Europhysics News*. – 1985. – Vol. 16. – № 2. – P. 8-10.

23. Van Hoof, L. The perfection of Bridgman-grown  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystals / L. Van Hoof, W. Bartels // *Materials research bulletin*. – 1985. – Vol. 20. – № 1. – P. 79-83.
24. Nestor, O. Scintillator material growth / O. Nestor // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 1982. – Vol. 16. – P. 77.
25. Synthesis of a bismuth germanium oxide source material for  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystal growth / I. Novoselov, I. Makarov, V. Fedotov [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2013. – Vol. 49. – P. 412-415.
26. Kozhbakhteeva, D. Hydrothermal synthesis and morphology of eulytite-like single crystals / D. Kozhbakhteeva, N. Leonyuk, others // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 5. – № 3. – P. 621-626.
27. Синтез минералов. Vol. 2 / Белякова ЮА, Голенко ВП, Горбунов ЛВ, [et al.]. – 2. – Недра, 2000.
28. СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ГЕРМАНАТА ВИСМУТА. – ИИХ СО РАН, .
29. Zyryanov, V. Mechanochemical Synthesis of Crystalline Compounds in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{GeO}_2$  System / V. Zyryanov, V. Smirnov, M. Ivanovskaya // *Inorganic materials*. – 2005. – Vol. 41. – P. 618-626.
30. Scintillating properties of pure and doped BGO ceramics / G. C. Santana, A. C. S. de Mello, M. E. Valerio, Z. S. Macedo // *Journal of materials science*. – 2007. – Vol. 42. – P. 2231-2235.
31. Третьяков, Ю. Введение в химию твердофазных материалов: учебное пособие / Ю. Третьяков, В. Путляев. – Издательство Московского университета: Наука, 2006. – 379-382 p.
32. Jesus, F. A. A. de. Synthesis of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ceramic scintillators by the polymeric precursor method / F. A. A. de Jesus, R. S. da Silva, Z. S. Macedo // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – Vol. 100. – P. 537-541.
33. Zhuravlev, V. Germanate synthesis via complexonates / V. Zhuravlev, A. Vinogradova-Zhabrova, V. Bamburov // *Doklady Chemistry*. – Springer, 2008. – Vol. 422. – P. 220-224.
34. Synthesis and characterization of BGO with different chelating compounds by the polymeric precursor method, and their effect on luminescence properties / C. Belman-Rodriguez, A. M. Vidal-Limon, O. E. Contreras [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – № 13. – P. 15618-15621.
35. Hirata, G. Development of luminescent materials with strong UV–blue absorption / G. Hirata, F. Ramos, J. McKittrick // *Optical Materials*. – 2005. – Vol. 27. – № 7. – P. 1301-1304.
36. New bismuth germanate oxide nanoparticle material for biolabel applications in medicine / M. Oviedo, O. Contreras, Y. Rosenstein [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. – 2016. – Vol. 2016. – P. 56-56.
37. Sol-gel processing of bismuth germanate thin-films / M. Secu, C. E. Secu, T. Tite, S. Polosan // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 255.
38. Concave micro-lens arrays fabricated from the photo-patternable  $\text{GeO}_2$ /ormosils hybrid sol–gel films / X. Zhang, W. Que, J. Chen [et al.] // *Optical Materials*. – 2013. – Vol. 35. – № 12. – P. 2556-2560.

39. Optical, electrical properties and reproducible resistance switching of  $\text{GeO}_2$  thin films by sol-gel process / C.-H. Hsu, J.-S. Lin, Y.-D. He [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – № 15. – P. 5033-5037.
40. Способ получения монокристаллов ортогерманата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / Каргин Ю.Ф., Каргин В.Ф., Кожбахтеев Е.М, [et al.]. – Роспатент, 1996.
41. Henry, J.-Y. Process for the preparation of bismuth germanate of formula  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / J.-Y. Henry. – United States Patent and Trademark Office, 1986.
42. Hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Eu}^{3+}$  phosphors with high thermal stability and enhanced photoluminescence property / Y. Chu, Q. Zhang, Y. Li [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 693. – P. 308-314.
43. Boyle, T. J. Hydrothermal Synthesis of Bismuth Germanium Oxide / T. J. Boyle. – United States Patent and Trademark Office, 2016.
44. Li, Z.-Q. Fast preparation of flower-like  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  microstructures via a microwave-assisted hydrothermal process / Z.-Q. Li, L. Zhang, X.-T. Chen // *Materials Characterization*. – 2012. – Vol. 71. – P. 24-30.
45. Ванецев, А. С. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А. С. Ванецев // *Успехи химии*. – 2007. – Vol. 76. – № 5. – P. 435-453.
46. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials / L.-Y. Meng, B. Wang, M.-G. Ma, K.-L. Lin // *Materials Today Chemistry*. – 2016. – Vol. 1. – P. 63-83.
47. Schanche, J.-S. Microwave synthesis solutions from personal chemistry / J.-S. Schanche // *Molecular Diversity*. – 2003. – Vol. 7. – № 2-4. – P. 293.
48. Lotus-stalk  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  as binder-free anode for lithium and sodium ion batteries / J. Xu, W. Wei, X. Zhang [et al.] // *Chinese Chemical Letters*. – 2019. – Vol. 30. – № 6. – P. 1341-1345.
49. Liang, X. White peroxidase-mimicking nanozymes: colorimetric pesticide assay without interferences of  $\text{O}_2$  and color / X. Liang, L. Han // *Advanced functional materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 28. – P. 2001933.
50. Synthesis of germanium oxide mesostructures with a new intermediate state / Q. Lu, F. Gao, Y. Li [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2002. – Vol. 56. – № 2. – P. 219-225.
51. In-situ heating study on the structural change of surfactant-templated germanium oxide mesostructure / X. Chen, Q. Cai, W. Wang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – Vol. 112. – № 39. – P. 12297-12303.
52. Storage of lithium in hydrothermally synthesized  $\text{GeO}_2$  nanoparticles / Y.-M. Lin, K. C. Klavetter, A. Heller, C. B. Mullins // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 4. – № 6. – P. 999-1004.
53. Hydrothermal crystallization of bismuth oxybromide ( $\text{BiOBr}$ ) in the presence of different shape controlling agents / E. Bárdos, V. Márta, L. Baia [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 518. – P. 146184.

54. Hydrothermal crystallization of bismuth oxychlorides (BiOCl) using different shape control reagents / E. Bárdos, V. A. Márta, S. Fodor [et al.] // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – № 9. – P. 2261.
55. Получение мелкокристаллического основного сукцината висмута (III) по реакции взаимодействия оксида висмута с раствором янтарной кислоты / Е. В. Тимакова, Е. И. Бунькова, Л. И. Афонина, Ю. М. Юхин // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2022. – Vol. 65. – № 1. – P. 101-108.
56. Photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanosheets synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method / H. Liang, Y. Yang, J. Tang, M. Ge // *Materials science in semiconductor processing*. – 2013. – Vol. 16. – № 6. – P. 1650-1654.
57. SDS-assisted solvothermal synthesis of BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic activity / Y. Zhao, X. Tan, T. Yu, S. Wang // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 164. – P. 243-247.
58. Surfactant-assisted hydrothermal preparation of submicrometer-sized two-dimensional BiFeO<sub>3</sub> plates and their photocatalytic activity / Xie Jimin, Song Yuanzhi, Lin Jiamin, Lu Xiaomeng // *Journal of materials science*. – 2007. – Vol. 42. – P. 6824-6827.
59. PVP assisted hydrothermal synthesis of BiOBr hierarchical nanostructures and high photocatalytic capacity / X. Shi, X. Chen, X. Chen [et al.] // *Chemical engineering journal*. – 2013. – Vol. 222. – P. 120-127.
60.  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoplates: Surfactant-assisted hydrothermal synthesis and optical properties / C. Xu, D. Zou, L. Wang [et al.] // *Ceramics International*. – 2009. – Vol. 35. – № 5. – P. 2099-2102.
61. Efficient methylene blue removal over hydrothermally synthesized starlike BiVO<sub>4</sub> / S. Sun, W. Wang, L. Zhou, H. Xu // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2009. – Vol. 48. – № 4. – P. 1735-1739.
62. Neves, M. C. Chemical bath deposition of BiVO<sub>4</sub> / M. C. Neves, T. Trindade // *Thin solid films*. – 2002. – Vol. 406. – № 1-2. – P. 93-97.
63. Chelating ligand-mediated crystal growth of cerium orthovanadate / F. Luo, C.-J. Jia, W. Song [et al.] // *Crystal growth & design*. – 2005. – Vol. 5. – № 1. – P. 137-142.
64. Ln<sup>3+</sup> (Ln= Eu, Dy, Sm, and Er) ion-doped YVO<sub>4</sub> nano/microcrystals with multiform morphologies: hydrothermal synthesis, growing mechanism, and luminescent properties / Z. Xu, X. Kang, C. Li [et al.] // *Inorganic chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – № 14. – P. 6706-6715.
65. Synthesis of Bismuth Germanate / Y. M. Yukhin, L. Afonina, V. Smirnov [et al.] // *Russian journal of inorganic chemistry*. – 1996. – Vol. 41. – № 1. – P. 39-43.
66. Юхин, Ю. Химия висмутовых соединений и материалов / Ю. Юхин, Ю. Михайлов. – 2001.
67. Получение соединений висмута для техники и медицины / Ю. М. Юхин, Е. С. Найдено, А. С. Даминов [et al.] // *Химия в интер. устойч. развития*. – 2018. – Vol. 26. – № 3. – P. 345-351.
68. Room-temperature synthesis of Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> from aqueous solution / K. Kobayashi, T. Ikeda, S. Mihara [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2015. – Vol. 54. – № 6S1. – P. 06FJ03.



69. Development of new synthesis route of lanthanum germanate oxyapatite from homogeneous aqueous solution / S. Kitajima, K. Kobayashi, T. Higuchi, Y. Sakka // *Innovative Processing and Manufacturing of Advanced Ceramics and Composites II*. – Wiley Online Library, 2014. – P. 103-108.
70. Research and development of the coprecipitation process for lanthanum germanate oxyapatite / K. Kobayashi, S. Kitajima, Y. Igarashi [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 98. – № 1. – P. 66-70.
71. Discovery of a new crystalline phase:  $\text{BiGeO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$  / K. Kobayashi, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Sakka // *CrystEngComm*. – 2014. – Vol. 16. – № 43. – P. 10080-10088.
72. Nitsche, R. Crystal growth and electro-optic effect of bismuth germanate,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / R. Nitsche // *Journal of Applied Physics*. – 1965. – Vol. 36. – № 8. – P. 2358-2360.
73. Ivanov, V. Y. Luminescence excitation efficiency and reflection spectra of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  in the 3-40 eV range / V. Y. Ivanov, A. V. Kruzhalov, Y. F. Kargin // *Fizika Tverdogo Tela*. – 1986. – Vol. 28. – № 5. – P. 1479-1483.
74. Спектры электронных возбуждений и собственная люминесценция германата и силиката висмута / В. Пустоваров, Ю. Каргин, А. Кружалов, others // *ДАН СССР*.— 1987.—296. – 1987. – № 2.
75. Electron excitation and luminescence in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  crystals / V. Y. Ivanov, A. Kruzhalov, V. Pustovarov, V. Petrov // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1987. – Vol. 261. – № 1-2. – P. 150-152.
76. Fluorescence properties of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) single crystals under laser excitation: Excited state dynamics and saturation effects / F. Rogemond, C. Pedrini, B. Moine, G. Boulon // *Journal of Luminescence*. – 1985. – Vol. 33. – № 4. – P. 455-486.
77. Blasse, G. Investigations on  $\text{Bi}^{3+}$ -activated phosphors / G. Blasse, A. Brill // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – Vol. 48. – № 1. – P. 217-222.
78. Blasse, G. Some considerations and experiments on concentration quenching of characteristic broad-band fluorescence / G. Blasse // *PHILIPS RESEARCH REPORTS*. – 1968. – Vol. 23. – № 4. – P. 344.
79. Moncorgé, R. Temperature dependent luminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : discussion of possible models / R. Moncorgé, B. Jacquier, G. Boulon // *Journal of Luminescence*. – 1976. – Vol. 14. – № 5-6. – P. 337-348.
80. Petrov, S. Photoluminescence of Bismuth orthogermanate / S. Petrov, N. Chetvergov, È. I. Nuriev // *Fizika Tverdogo Tela*. – 1986. – Vol. 28. – № 11. – P. 3540-3541.
81. Piltingsrud, H. V. The low-temperature scintillation properties of bismuth germanate and its application to high-energy gamma radiation imaging devices / H. V. Piltingsrud // *Journal of Nuclear Medicine*. – 1979. – Vol. 20. – № 12. – P. 1279-1285.
82. Dieguez, E. X-ray induced luminescence, photoluminescence and thermoluminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / E. Dieguez, L. Arizmendi, J. Cabrera // *Journal of Physics C: solid state physics*. – 1985. – Vol. 18. – № 24. – P. 4777.

83. Проявление дефектов кристаллической структуры в люминесцентных свойствах кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  / П. В.А, К. А.В, С. В.М [et al.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1988. – Vol. 48. – № 6. – P. 1009-1012.
84. Создание и преобразование дефектов в  $\text{KCl-Tl}$  при аннигиляции электронных возбуждений / Ч. Лущик, Е. Васильченко, Ю. Колк, Н. Лущик // Тр. ИФ АН ЭССР. – 1983. – Vol. 54. – P. 38-72.
85. Lushchik, N. On a model of centers of luminescence in alkali halide crystallophosphors / N. Lushchik, C. B. Lushchik // Trudy Inst. Fiz. i Astron. Akad. Nauk Eston. SSR. – 1957.
86. Lushchik, N. Spectroscopy of crystals activated with mercury-like ions / N. Lushchik, I. Muuga // Tr. Inst. Fiz. i Astron., Akad. Nauk Est. SSR. – 1962.
87. Люминесценция ртутеподобных ионов в стеклах при интенсивном возбуждении / М. Булый, С. Зеленский, В. Охрименко, С. Яблочков // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1985. – Vol. 49. – № 10. – P. 2010-2014.
88. Zazubovich, S. Polarized luminescence and a new model of mercury-like centers in ion crystals / S. Zazubovich, V. Khizhnyakov // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1985. – Vol. 49. – № 10. – P. 1874-1879.
89. Trinkler, M. A-luminescence of alkali halide crystals activated by one-valent mercury-like ions / M. Trinkler, I. Zolovkina // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1976. – Vol. 40. – № 9. – P. 1939-1943.
90. Growth and characterization of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  single crystals / R. Voszka, G. Gévay, I. Földvári, S. Keszthelyi-Lándori // Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae. – 1982. – Vol. 53. – P. 7-13.
91. Brunner, S. BGO as a hybrid scintillator/Cherenkov radiator for cost-effective time-of-flight PET / S. Brunner, D. Schaart // Physics in Medicine & Biology. – 2017. – Vol. 62. – № 11. – P. 4421.
92. Gevay, G. Growth and characterization of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  single crystals / G. Gevay // Progress in crystal growth and characterization. – 1987. – Vol. 15. – № 3-4. – P. 145-186.
93. Segal, D. J. . Neutron-diffraction study of  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  / D. J. . Segal, B. P. Santoro, R. . E. . Newnham. – Text : electronic // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 1966. – Vol. 123. – № 1-6. – URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.1966.123.16.73/html> (date accessed: 10.03.2024).
94. Two-photon excitation of the luminescence in bismuth germanate / M. Casalboni, R. Francini, U. Grassano [et al.] // International Conference on Luminescence. – Optica Publishing Group, 1984. – P. MB4.
95. Система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  / Е. Сперанская, В. Скориков, Г. Сафронов, Г. Миткина // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1968. – Vol. 4. – № 8. – P. 1374-1375.
96. Gu, Y. Present status of research and development of bismuth germanate in China / Y. Gu // Proc. Int. Workshop on Bismuth Germanate. – 1982. – P. 96-102.
97. Itoh, M. Intrinsic luminescence from self-trapped excitons in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ : Decay kinetics and multiplication of electronic excitations / M. Itoh, T. Katagiri // Journal of the Physical Society of Japan. – 2010. – Vol. 79. – № 7. – P. 074717.

98. WM Yen, S. Shionoya. Phosphor Handbook / WM Yen S. Shionoya, H. Yamamoto. – CRC Press, Boca Raton, 2007.
99. Van Eijk, C. W. Inorganic-scintillator development / C. W. Van Eijk // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2001. – Vol. 460. – № 1. – P. 1-14.
100. The response of BGO scintillation detectors to light charged particles / E. Bakkum, C. Van Engelen, R. Kamermans [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1984. – Vol. 225. – № 2. – P. 330-334.
101. A BGO scintillating bolometer as dark matter detector prototype / N. Coron, E. García, J. Gironnet [et al.] // Optical Materials. – 2009. – Vol. 31. – № 10. – P. 1393-1397.
102. Optical spectra of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{-Nd}$  and  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-Nd}$  crystals / T. Bochkova, E. Valyashko, V. Smirnov, S. Flerova // Journal of Applied Spectroscopy. – 1979. – Vol. 30. – № 1. – P. 102-106.
103. Investigation of the local structure and EPR spectra for  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / H. Li, X.-Y. Kuang, C.-G. Li [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2013. – Vol. 557. – P. 182-185.
104. Farias, S. The local structure around the Nd impurity incorporated into the  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystal matrix: An ab initio study / S. Farias, M. Lalic // Solid state communications. – 2010. – Vol. 150. – № 27-28. – P. 1241-1244.
105. Wu, S.-Y. Investigations on the local structures of  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ) and  $\text{Nd}^{3+}$  ( $4f^3$ ) ions at the trigonal  $\text{Bi}^{3+}$  sites in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  / S.-Y. Wu, H.-N. Dong // Optical Materials. – 2006. – Vol. 28. – № 8-9. – P. 1095-1100.
106. Theoretical investigation of the EPR parameters and local structure for trigonal  $\text{Yb}^{3+}$  ion in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystal / H.-N. Dong, J. Wang, X. Shuai, S.-Y. Wu // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2008. – Vol. 70. – № 1. – P. 7-10.
107. Cathodoluminescence response from rare earth doped  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  / R. Kibar, A. Çetin, Y. Tuncer [et al.] // Physics Procedia. – 2009. – Vol. 2. – № 2. – P. 379-390.
108. Bordun, O. Luminescence of thin bismuth germanate films having the structure of eulitine and benitoite / O. Bordun, I. Kukharskii, V. Antonyuk // Journal of Applied Spectroscopy. – 2005. – Vol. 72. – P. 403-406.
109. СЦИНТИЛЯЦИОННЫЙ материал / В. А. Нефедов, Б. И. Заднепровский, П. В. Нефедов, [et al.]. – Роспатент, 1991.
110. Optical studies of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystals / T. Tsuboi, H. Seo, B. Moon, J. Kim // Physica B: Condensed Matter. – 1999. – Vol. 270. – № 1-2. – P. 45-51.
111. Johnson, L. Coherent Emission from Rare Earth Ions in Electro-optic Crystals / L. Johnson, A. Ballman // Journal of applied physics. – 1969. – Vol. 40. – № 1. – P. 297-302.
112. Radiation detectors based on laser sintered  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ceramics / Z. S. Macedo, R. S. da Silva, M. E. G. Valerio, A. C. Hernandez // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2004. – Vol. 218. – P. 153-157.
113. Optical properties of pure and  $\text{Cr}^{3+}$  doped BGO ceramic scintillators / A. De Mello, G. Santana, R. Jackson [et al.] // physica status solidi c. – 2007. – Vol. 4. – № 3. – P. 980-983.

114. Bismuth germanate films prepared by Pechini method / F. De Jesus, M. R. B. Andreetta, A. C. Hernandez, Z. Macedo // *Optical Materials*. – 2010. – Vol. 32. – № 10. – P. 1286-1290.
115. Deposition of scintillating layers of bismuth germanate (BGO) films for X-ray detector applications / M. Duan, C. Frojdh, G. Thungstrom [et al.] // 1997 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. – IEEE, 1997. – Vol. 1. – P. 845-847.
116. Bordun, O. Influence of oxygen vacancies on the luminescence spectra of thin  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  films / O. Bordun // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2001. – Vol. 68. – № 6. – P. 974-978.
117. Properties of BGO thin films under the influence of gamma radiation / K. Arshak, O. Korostynska, J. Harris [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – № 7. – P. 1493-1498.
118. Photoluminescence of bismuth germanate phosphors with a silica-shell structure / M. Oviedo, J. Han, O. Contreras [et al.] // *Physics Procedia*. – 2012. – Vol. 29. – P. 91-96.
119. CdTe quantum dots and polymer nanocomposites for x-ray scintillation and imaging / Z. Kang, Y. Zhang, H. Menkara [et al.] // *Applied physics letters*. – 2011. – Vol. 98. – № 18.
120. An X-ray absorption spectroscopy study of the inversion degree in zinc ferrite nanocrystals dispersed on a highly porous silica aerogel matrix / D. Carta, C. Marras, D. Loche [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 138. – № 5. – P. 054702.
121. Dispersion of pure silica xerogel vs  $\text{NaYF}_4$ - xerogel nanomaterials in silica aerogel and their effect on the optical and structural properties / A. M. Alattar, R. A. Mohammed, M. J. Alwazzan, W. A. A. Twej // *Optical Materials*. – 2021. – Vol. 118. – P. 111274.
122. He, Z. High-efficiency  $\text{Ca}^{2+}$  doping all-inorganic nanocrystals ( $\text{CsPbBr}_3$  and  $\text{CsPbBrI}_2$ ) encapsulated in a superhydrophobic aerogel inorganic matrix for white light-emitting diodes / Z. He, X. Liang, W. Xiang // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 427. – P. 130964.
123. In vivo X-Ray excited optical luminescence from phosphor-doped aerogel and Sylgard 184 composites / S. W. Allison, E. S. Baker, K. J. Lynch, F. Sabri // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2017. – Vol. 135. – P. 88-93.
124. Stephen W. Allison, K. J. L., Ethan S. Baker. In Vivo X-Ray Imaging of Phosphor-Doped PDMS and Phosphor-Doped Aerogel Biomaterials / K. J. L. Stephen W. Allison Ethan S. Baker, F. Sabri // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. – 2015. – Vol. 64. – № 16. – P. 823-830.
125. Design and Application of High Optical Quality YAG:Ce Nanocrystal-Loaded Silica Aerogels / M. Odziomek, F. Chaput, C. Dujardin [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – № 38. – P. 32304-32312.
126. Simultaneous removal of radioactive cesium and strontium from seawater using a highly efficient Prussian blue-embedded alginate aerogel / S. Eun, J. Ryu, H. Kim [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2021. – Vol. 297. – P. 113389.
127. Solid state radioluminescent lighting / C. L. Renschler, J. T. Gill, R. J. Walko [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 1994. – Vol. 44. – № 6. – P. 629-644.
128. Porous optical composites / S. T. Reed, C. S. Ashley, C. J. Brinker [et al.] // *Sol-Gel Optics* / eds. J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich Backup Publisher: International Society for Optics and Photonics. – SPIE, 1990. – Vol. 1328. – P. 220-229.

129. Cardani, L. A BGO scintillating bolometer for  $\gamma$  and  $\alpha$  spectroscopy / L. Cardani, S. D. Domizio, L. Gironi // *Journal of Instrumentation*. – 2012. – Vol. 7. – № 10. – P. P10022.
130. Usuda, S. Rise time spectra of  $\alpha$  and  $\beta(\gamma)$  rays from solid and solution sources with several solid scintillators / S. Usuda, A. Mihara, H. Abe // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1992. – Vol. 321. – № 1. – P. 247-253.
131. DeVol, T. A. Evaluation of granulated BGO, GSO:Ce, YAG:Ce, CaF<sub>2</sub>:Eu and ZnS:Ag for alpha/beta pulse shape discrimination in a flow-cell radiation detector / T. A. DeVol, S. B. Chotoo, R. A. Fjeld // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1999. – Vol. 425. – № 1. – P. 228-231.
132. Crookes, William, Sir. On Radiant Matter; a lecture delivered to the British Association for the Advancement of Science, at Sheffield, Friday, August 22, 1879 / Crookes William, Sir. – London, [s.n.], 1879, 1879. – 38 p.
133. Study of alpha spectrometry for detection of radon and progeny using gas micro-strip detector / M. Hassanpour, P. Dehghanipour, M. Rezaie [et al.] // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2022. – Vol. 187. – P. 110344.
134. The development of semiconductor detectors for radiometers of alpha-radiation and the examination of the volumetric activity of radon in various areas / B. Radzhapov, S. Radzhapov, F. Mullagalieva, M. Zufarov // *Radiation Detection Technology and Methods*. – 2023. – Vol. 7. – № 3. – P. 457-463.
135. Sukanya, S. Environmental Radon: A Tracer for Hydrological Studies / S. Sukanya, S. Joseph. – Springer Nature, 2023.
136. Development of scintillator plates with high energy resolution for alpha particles made of GPS scintillator grains / T. Shimaoka, J. H. Kaneko, K. Izaki [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2014. – Vol. 735. – P. 110-114.
137. An alpha particle detector based on a GPS mosaic scintillator plate for continuous air monitoring in plutonium handling facilities / J. H. Kaneko, K. Izaki, K. Toui [et al.] // *Radiation Measurements*. – 2016. – Vol. 93. – P. 13-19.
138. New scintillator 6Li<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> for neutron sensitive screens / I. Komendo, A. Bondarev, A. Fedorov [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2023. – Vol. 1045. – P. 167637.
139. GYAGG/<sup>6</sup>LiF composite scintillation screen for neutron detection / A. Fedorov, I. Komendo, A. Amelina [et al.] // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2022. – Vol. 54. – № 3. – P. 1024-1029.
140. Boltersdorf, J. Flux-mediated crystal growth of metal oxides: synthetic tunability of particle morphologies, sizes, and surface features for photocatalysis research / J. Boltersdorf, N. King, P. A. Maggard // *CrystEngComm*. – 2015. – Vol. 17. – № 11. – P. 2225-2241.

141. Bugaris, D. E. Materials discovery by flux crystal growth: quaternary and higher order oxides / D. E. Bugaris, H.-C. zur Loye // *Angewandte chemie international edition*. – 2012. – Vol. 51. – № 16. – P. 3780-3811.
142. Molten salt synthesis of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ultrafine powders / Z. Huang, F. Li, C. Jiao [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – № 5. – P. 6221-6227.
143. Pugh, W. CXCIX.—Germanium. Part IV. The solubility of germanium dioxide in acids and alkalis / W. Pugh // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1929. – P. 1537-1541.
144. Feldmann, T. Solubility of Germanium Dioxide in Commonly Used Acids—Effect of Acid Strength, Temperature, and Water Activity / T. Feldmann, S. Nosrati, F. Belanger // *Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy*. – Springer, 2018. – P. 2481-2491.
145. Вехов, В. А. Изменение состояния и растворимости двуокиси германия в аммиачных водных растворах / В. А. Вехов, Б. С. Витухновская, Р. Ф. Доронкина // *Журнал неорганической химии*. – 1966. – Vol. 11. – № 2. – P. 273-241.
146. Jing, C. Morphology controls of  $\text{GeO}_2$  particles precipitated by a facile acid-induced decomposition of germanate ions in aqueous medium / C. Jing, J. Hou, Y. Zhang // *Journal of crystal growth*. – 2008. – Vol. 310. – № 2. – P. 391-396.
147. Morphology and crystal phase evolution of  $\text{GeO}_2$  in liquid phase deposition process / C. Jing, W. Sun, W. Wang [et al.] // *Journal of crystal growth*. – 2012. – Vol. 338. – № 1. – P. 195-200.
148. Patel, M. Germanium: A review of its US demand, uses, resources, chemistry, and separation technologies / M. Patel, A. K. Karamalidis // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – Vol. 275. – P. 118981.
149. Nazarenko, V. Complex compounds of germanium and its state in solution / V. Nazarenko, A. Andrianov // *Russian Chemical Reviews*. – 1965. – Vol. 34. – № 8. – P. 547.
150. О взаимодействии основного нитрата висмута с растворами аммиака / Ю. Юхин, Т. Лимасова, О. Подкопаев, Л. Данилова // *Журн. прикл. химии*. – 1992. – Vol. 65. – № 5. – P. 1042-1047.
151. Byrappa, K. Handbook of hydrothermal technology / K. Byrappa, M. Yoshimura. – William Andrew, 2012.
152. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of  $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_7(\text{OH})_2$  and Its Photocatalytic Properties / A. Egorysheva, O. Gaitko, S. Golodukhina [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 64. – P. 13-17.
153. Bismuth speciation in hydrothermal fluids: An X-ray absorption spectroscopy and solubility study / B. Tooth, B. Etschmann, G. S. Pokrovski [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – Vol. 101. – P. 156-172.
154. In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Study of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  Dissolution and Germanium Aqueous Speciation under Hydrothermal Conditions / V. Ranieri, J. Haines, O. Cambon [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51. – № 1. – P. 414-419.
155. Pokrovski, G. S. Thermodynamic properties of aqueous Ge (IV) hydroxide complexes from 25 to 350 C: implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in

- hydrothermal fluids / G. S. Pokrovski, J. Schott // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – Vol. 62. – № 9. – P. 1631-1642.
156. Zito, C. A. Accelerated microwave-assisted hydrothermal/solvothermal processing: fundamentals, morphologies, and applications / C. A. Zito, M. O. Orlandi, D. P. Volanti // *Journal of Electroceramics*. – 2018. – Vol. 40. – P. 271-292.
157. Направленный синтез высокодисперсных А- и G-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной морфологией / А. Егорышева, О. Гайтко, Т. Кувшинова [et al.] // *Журнал неорганической химии*. – 2017. – Vol. 62. – № 11. – P. 1433-1441.
158. Solvothermal growth of vaterite in the presence of ethylene glycol, 1, 2-propanediol and glycerin / Q. Li, Y. Ding, F. Li [et al.] // *Journal of crystal growth*. – 2002. – Vol. 236. – № 1-3. – P. 357-362.
159. Preparation of graphene/TiO<sub>2</sub> composites by nonionic surfactant strategy and their simulated sunlight and visible light photocatalytic activity towards representative aqueous POPs degradation / K. Li, J. Xiong, T. Chen [et al.] // *Journal of hazardous materials*. – 2013. – Vol. 250. – P. 19-28.
160. Nathanael, A. J. Intrinsic effect of anionic surfactant on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles and its structural and biological properties / A. J. Nathanael, Y. M. Im, T. H. Oh // *Advanced Powder Technology*. – 2020. – Vol. 31. – № 1. – P. 234-240.
161. Surfactant-mediated morphology and photocatalytic activity of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> material / N. G. Macedo, A. F. Gouveia, R. A. Roca [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – № 15. – P. 8667-8679.
162. Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: Mechanism, synthesis, recent advances and environmental application / Q. Liang, X. Liu, G. Zeng [et al.] // *Chemical engineering journal*. – 2019. – Vol. 372. – P. 429-451.
163. Langer, H. Solid complexes with tetravalent metal ions and ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) / H. Langer // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1964. – Vol. 26. – № 1. – P. 59-72.
164. Lavigne, A. A. Coordination compounds of germanium / A. A. Lavigne, J. M. Tancrede, R. M. Pike // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1968. – Vol. 3. – № 4. – P. 497-508.
165. Syntheses and structures of bismuth (III) complexes with nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, and diethylenetriaminepentaacetic acid / S. P. Summers, K. A. Abboud, S. R. Farrah, G. J. Palenik // *Inorganic Chemistry*. – 1994. – Vol. 33. – № 1. – P. 88-92.
166. [NaBi(EDTA)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>: synthesis, crystal structure, and thermal behavior / J. Jaud, B. Marrot, C. Brouca-Cabarrecq, A. Mosset // *Journal of chemical crystallography*. – 1997. – Vol. 27. – P. 109-117.
167. Eijk, C. W. van. Inorganic scintillators in medical imaging detectors / C. W. van Eijk // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2003. – Vol. 509. – № 1-3. – P. 17-25.

168. Neikirk, D. P. Laser time-resolved spectroscopy studies of host-sensitized energy transfer in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$  crystals / D. P. Neikirk, R. C. Powell // Journal of Luminescence. – 1979. – Vol. 20. – № 3. – P. 261-270.