



## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

Монокристаллы ортогерманата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) широко используются в качестве материала для сцинтилляционных детекторов. Высокий световыход, короткие времена затухания, отсутствие послесвечения, высокое значение  $Z\epsilon\text{f}$ . делают BGO одним из наиболее перспективных материалов для создания на его основе миниатюрных детекторов рентгеновских и позитронно-эмиссионных томографов, а также устройств дозиметрии слабых потоков ионизирующих излучений. Однако рост объемных монокристаллов BGO сопряжен со значительными технологическими трудностями и энергетическими затратами.

В последнее десятилетие с возрастающей интенсивностью ведутся работы по созданию нанокompозитных и керамических материалов, используемых в качестве люминофоров и лазерных сред с улучшенными характеристиками. Учитывая тот факт, что BGO по многим характеристикам превосходит известные монокристаллические сцинтилляторы, большой интерес вызывает возможность создания композиционных материалов на его основе, что позволит не только снизить стоимость детекторов, но и создать новые сцинтилляционные материалы с различной геометрией и размерами.

Известно, что свойства материалов во многом определяются условиями их синтеза, поэтому задача регулирования свойств итогового материала при изменении параметров его получения весьма актуальна. Подобные исследования для BGO ранее не проводились.

При создании композиционного 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.

## Цели и задачи

Цель работы состояла в разработке физико-химических основ направленного синтеза высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO), как нелегированного, так и содержащего ионы РЗЭ ( $\text{BGO}:\text{РЗЭ}^{3+}$ ), и создании на его основе новых композитных сцинтилляционных материалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработка методик направленного синтеза высокодисперсного BGO путем систематического исследования процессов формирования порошков ортогерманата висмута в условиях синтеза в расплаве солей, модифицированного синтеза «горением раствора» (СВС), гидротермального (т.ч. гидротермально-микроволнового) синтеза и при соосаждении из водных растворов. Исследование влияния условий синтеза на микроструктуру и фазовый состав порошков BGO.

2. Сравнительный анализ люминесцентных и сцинтилляционных свойств порошков BGO, полученных различными методами. Определение зависимости люминесцентных и сцинтилляционных свойств высокодисперсного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  от размерного и форм- факторов.

3. Изучение влияния добавок РЗЭ на микроструктуру высокодисперсных порошков BGO и их люминесцентные характеристики.

4. Разработка методов получения сцинтилляционных композитных материалов на основе высокодисперсного BGO для регистрации ионизирующих излучений.

## Научная новизна

1. Разработаны методики получения BGO в виде дисперсных порошков методами синтеза в расплаве солей, гидротермального и гидротермально-микроволнового синтеза, СВС и соосаждения.

2. 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 ГТМВ воздействии и установлено

влияние на фазовый состав и морфологию продуктов реакции различных условий синтеза, в том числе типа и концентрации дополнительных агентов (глицерина, лаурилсульфата натрия, додецилтриметиламмония бромида, этилендиаминтетрауксусной кислоты, Triton X-35).

3. Определены параметры синтеза высокодисперсных порошков ВГО, отличающихся наличием единственной интенсивной быстрой компоненты сцинтилляции со временем высвечивания 11 нс, что на порядок лучше, чем в случае монокристаллических образцов.

4. На примере  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , Ln= Pr, Nd, Er, и Yb ( $x= 0.004-0.05$ ), изучены особенности кристаллизации ВГО в присутствии добавок РЗЭ в условиях ГТМВ обработки, СВС и синтеза в расплаве солей. Проведено спектрально-кинетическое исследование люминесцентных и сцинтилляционных свойств ВГО, легированного Pr, Nd, Er, и Yb в различных концентрациях.

5. Получены прозрачные композитные материалы на основе  $\text{SiO}_2$  аэрогелей с наполнителем из ВГО. Исследованы структура и свойства полученных материалов.

6. Получены сцинтилляционные экраны для регистрации альфа-излучения. Имобилизация сцинтиллятора на подложке из плавленного кварца осуществлялась при помощи импульсного лазерного облучения слоя порошка ВГО. Исследованы структура и свойства полученных материалов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Исследованные в работе методы получения дисперсных порошков состава  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , Ln= Pr, Nd, Er, и Yb ( $x= 0-0.05$ ), а также методы создания композитных материалов на их основе могут применяться для создания различных устройств, в первую очередь, сцинтилляционных детекторов. Перспективными с практической точки зрения являются

устройства для радиоэкологического мониторинга, например, для измерения объемной альфа-активности радона.

Сформулированные в работе закономерности влияния метода и параметров синтеза на микроструктуру, фазовый состав и дефектность синтезированных образцов могут быть использованы при направленном синтезе порошков BGO и BGO:REE<sup>3+</sup> с различной микроструктурой и содержанием дефектов для других областей применения, в частности, для создания прозрачной керамики, композитных материалов на основе полимерной матрицы, тонких полимерных пленок и т.д. Проведенное систематическое исследование кристаллизации BGO в системе Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH при ГТМВ воздействии в присутствии дополнительных агентов значительно обогащает представление о возможности модификации формы частиц сложных оксидов при помощи ПАВ и других органических добавок.

Кроме того, в работе приведены сведения о спектрально-кинетических характеристиках как полученных порошков, так и материалов на их основе, демонстрирующие уменьшение доли и сокращение длительности медленной компоненты сцинтилляции по сравнению с монокристаллическим BGO. Использование сцинтилляторов с улучшенным временным разрешением позволяет повысить качество изображения, улучшить чувствительность детектора и уменьшить время экспозиции объекта. По результатам исследования получен патент на изобретение, что подтверждает не только фундаментальное, но и прикладное значение работы.

В ходе работы проведено спектрально-кинетическое исследование люминесцентных и сцинтилляционных свойств дисперсного BGO, легированного ионами РЗЭ в различных концентрациях, что определяет ее теоретическую значимость. Установлен механизм люминесценции BGO:REE<sup>3+</sup> и впервые установлено сокращение времени высвечивания BGO, легированного Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>.

## **Методология и методы исследования**

Высокодисперсные порошки BGO и BGO:REE<sup>3+</sup> были получены с использованием следующих методов: синтез в расплаве солей, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез, синтез методом соосаждения. При синтезе в гидротермальных условиях морфологию продукта модифицировали при помощи органических добавок различной природы (катионный, анионный и неионогенный ПАВ, полиолы, хелатирующие агенты и др.). Фазовый и химический состав порошков определялся методами рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа (ТГ/ДСК-МС), ИК-спектроскопии, микроструктура изучалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для определения механизма люминесценции BGO:REE<sup>3+</sup> использовали метод селективной лазерной спектроскопии. Композитные сцинтилляционные аэрогели получали диспергированием порошков BGO в вязком SiO<sub>2</sub>-геле перед проведением сверхкритической сушки в CO<sub>2</sub>. Удельную поверхность аэрогелей исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Сцинтилляционные экраны для детектирования альфа-излучения были получены при помощи импульсного лазерного облучения слоя порошка BGO с частицами субмикронного размера на подложке из кварца. Спектрально-кинетические характеристики полученных образцов фиксировались с помощью специализированной установки.

## **Положения, выносимые на публичное представление**

1. Результаты синтеза дисперсных порошков BGO и BGO:REE<sup>3+</sup> в расплаве солей, методом «горения раствора», гидротермальным методом (т.ч. гидротермально-микроволновым методом, с использованием

минерализаторов различной природы, а также в присутствии различных органических агентов) и методом химического соосаждения. Анализ влияния параметров синтеза на фазовый состав и микроструктуру порошков.

2. Результаты исследования спектрально-кинетических характеристик радиолюминесценции и люминесценции при возбуждении в УФ-области дисперсных порошков BGO и BGO:REE<sup>3+</sup> различной морфологии.

3. Результаты исследования механизма люминесценции дисперсных порошков BGO:REE<sup>3+</sup> методом селективной лазерной спектроскопии.

4. Результаты синтеза аэрогелей на основе SiO<sub>2</sub> с наполнителем из BGO. Исследование свойств и структуры полученных аэрогелей.

5. Результаты исследования тонких сцинтилляционных слоев BGO, сформированных методом импульсного лазерного облучения слоя порошка BGO субмикронного размера на подложке из кварца.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением комплекса современных, взаимодополняющих физико-химических методов анализа. Воспроизводимые эксперименты проводились в контролируемых условиях.

Основные результаты работы представлены в рамках выступлений на следующих российских и международных конференциях:

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 гранта РФФИ 17-03-00231.

### **Публикации по теме исследования**

По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых российских и международных журналах, индексируемых в базах данных WoS Scopus, 17 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях, получен 1 патент на изобретение.

### **Объем и структура научного доклада**

Научный доклад изложен на 30 страницах и содержит 12 рисунков. Доклад состоит из краткой характеристики и основного содержания научно-квалификационной работы (диссертации).

### **Основное содержание работы**

1. Во введении кратко обоснована актуальность проведенного исследования, обозначены его цели, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы положения, выносящиеся на публичное представление по итогам проведенной работы.

2. В главе 1 приведен анализ литературы по теме исследований. Описаны известные в литературе соединения в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  и строение  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Рассмотрены характеристики сцинтилляции ортогерманата висмута, как монокристаллического, так и высокодисперсного, а также активированного ионами РЗЭ. Особое внимание было уделено рассмотрению



различных описанных в литературе методов синтеза BGO и BGO:REE<sup>3+</sup> в дисперсном состоянии, а также технологий получения композитных сцинтилляционных материалов на их основе. Также кратко рассмотрены известные подходы к получению композитных сцинтилляционных материалов на примере других высокодисперсных люминофоров.

3. В главе 2 приведен список реагентов, использовавшихся в работе, описаны методики синтеза BGO и BGO:REE<sup>3+</sup> и получения композитных материалов на их основе. Также перечислены методы физико-химического анализа, использовавшиеся на различных этапах исследования.

4. В главе 3 в рамках соответствующих разделов обсуждаются результаты проведенных исследований.

## **1. Синтез высокодисперсного BGO в расплаве солей**

Метод синтеза в расплаве солей является модификацией высокотемпературного твердофазного синтеза. Рост кристаллов в расплаве солей проходит в четыре этапа: растворение реагентов; диффузия реагентов в расплаве солей; образование кристаллических зародышей и рост кристаллитов. Поскольку скорость диффузии в жидкой фазе гораздо выше, чем в условиях твердофазного синтеза, этот метод позволяет получать необходимые соединения в высокодисперсном состоянии при более низких температурах.

Была рассмотрена возможность применения в качестве флюса следующих часто используемых эвтектических смесей: KOH/NaOH (температура синтеза 400°C), KNO<sub>3</sub>/KOH (400°C), CaCl<sub>2</sub>/NaCl (660 и 800°C), BaCl<sub>2</sub>/NaCl (660 и 800°C) и NaCl/KCl (660 и 800°C).

При использовании всех перечисленных эвтектических смесей (кроме NaCl/KCl) продукт реакции содержал оксихлориды висмута или висмутаты натрия и калия. Ввиду отсутствия взаимодействия солей NaCl/KCl с исходными реагентами, эта смесь была выбрана в качестве оптимального

растворителя. Однофазный образец BGO удалось получить только при температуре синтеза выше 800°C и времени синтеза 3 ч (Рис.1).

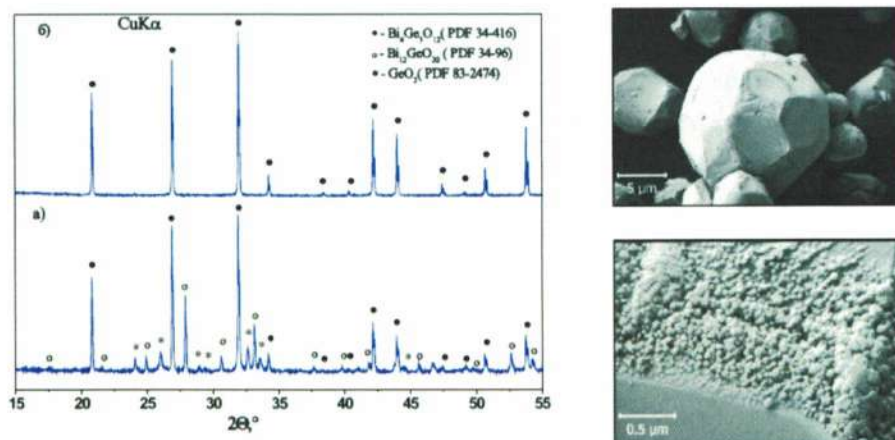


Рис.1. Дифрактограммы образцов, синтезированных во флюсе NaCl/KCl ( $N = 1:1$ ) при 660°C и 72 ч. (а) и 800°C и 3 ч. (б). Микрофотографии образца, синтезированного во флюсе NaCl/KCl ( $N = 1:1$ ) в течение 3 ч. при 800°C.

В таких условиях образовывались частицы, представляющие собой кристаллоподобные агрегаты размером 4-30 мкм. На растущих гранях этих частиц хорошо различимы отдельные кристаллиты размером 10-20 нм (Рис.1).

Полнопрофильный анализ дифрактограммы (порошковый дифрактометр Bruker D8 Advance, CuK $\alpha$ -излучение, программное обеспечение TOPAS 4.2) однофазного образца BGO показал полное совпадение с данными ICDD PDF2: пространственная группа  $I-43d$ , параметр элементарной ячейки  $a = 10,5187(1) \text{ \AA}$  (Рис.2).

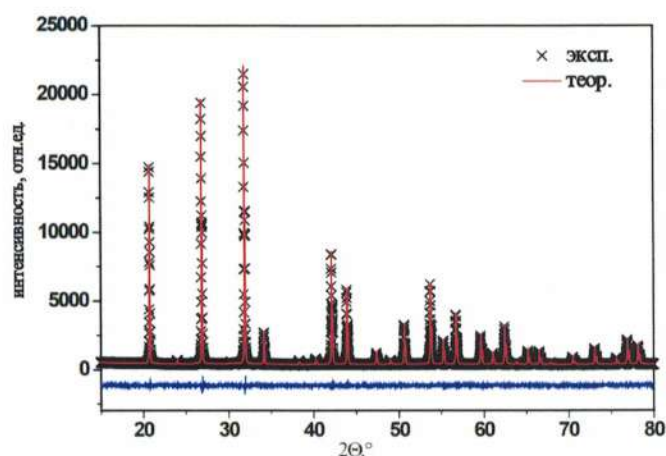


Рис.2. Экспериментальная и расчетная дифрактограммы синтезированного BGO. Условия синтеза: флюс NaCl/KCl ( $N = 1:1$ ), 800°C, 3 часа. Внизу приведена разностная кривая. Параметр элементарной ячейки  $a = 10.5187(1) \text{ \AA}$ .

Изменение соотношения шихта/флюс, как правило, позволяет в некоторой степени контролировать скорость массопереноса и, как следствие, размер частиц. Однако пятикратное уменьшение соотношения шихта/флюс привело лишь к незначительному уменьшению размера частиц, но повлекло за

собой их хаотичное сращивание и формирование крупных агрегатов. При десятикратном увеличении получить однофазный образец не удалось, в продукте сохранялась примесь  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

Таким образом, была создана методика получения однофазного дисперсного ортогерманата висмута при достаточно низких температурах ( $800^\circ\text{C}$ ) по сравнению с твердофазным методом ( $1000^\circ\text{C}$ ). Независимо от температуры и времени синтеза частицы представляли собой кристаллоподобные агрегаты в форме додекаэдра размером 15-20 мкм, состоящие из кристаллитов размером 20-50 нм.

## **2. Разработка методики одностадийного синтеза высокодисперсных порошков ВГО методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)**

Другим методом синтеза порошков ВГО стал модифицированный метод СВС – метод «горения раствора». Проведение реакции в объеме раствора приводит к образованию более реакционноспособных промежуточных оксо- и гидроксо-соединений висмута и германия. В качестве органического топлива использовали мочевины, экзотермическое разложение которой инициировало реакцию между нитратом висмута и оксидом германия:

$\text{NH}_4\text{OH}$ , общий объем 100 мл, время микроволновой обработки 6 мин., мощность 150 Вт, частота 2.45 ГГц). Ключевым фактором, определяющим полноту прохождения реакции и морфологию продукта, оказался способ и длительность предварительной гомогенизации смеси. Так, при перетирании морфология частиц ВГО не менялась, наблюдался скелетный рост частиц. Однако при перетирании дольше 15 мин. продукт был полностью аморфен. При использовании перемешивания на магнитной мешалке фазовый состав продукта не менялся в зависимости от времени гомогенизации, но при увеличении ее длительности разительно менялась морфология: были получены скелетные кристаллы, дендриты и прямоугольные призмы (Рис.3). Частицы минимального размера (200-500 нм) удалось синтезировать при перемешивании в течение 30-60 мин.

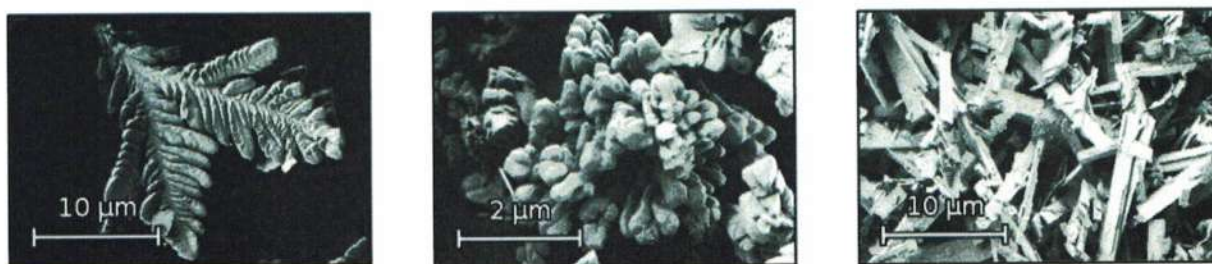


Рис.3. Микрофотографии образцов, полученных методом «горения раствора» с использованием для гомогенизации перемешивания на магнитной мешалке в течение 5 мин (а), 30 мин (б) и 20 часов (в).

### 3. Синтез высокодисперсного ВГО в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях

Впервые проведено систематическое исследование кристаллизации в системе  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$  при гидротермальном (ГТ) и гидротермально-микроволновом (ГТМВ) воздействии и установлено влияние на фазовый состав и морфологию продуктов реакции следующих параметров: химического состава прекурсоров, состава и концентрации минерализатора, температуры и продолжительности синтеза, степени заполнения автоклава, общей концентрации реагентов в системе. Определены условия получения

однофазных порошков ВГО в ГТ (4 сут., 200°C и 18,2% минерализатора) и ГТМВ (1 ч., 160°C и 3,25% минерализатора) условиях при использовании аммиака в качестве минерализатора. Морфология образцов, полученных различными методами, заметно отличается (Рис.4а,б).

Размер кристаллитов (порядка 150 нм) не зависел от температуры и времени синтеза и концентрации минерализатора, изменялись только размер (0.5-15 мкм) и форма агрегатов. Увеличение степени заполнения автоклава также не вызывало изменения формы частиц, но приводило к незначительному росту их среднего размера с 8 до 11 мкм.

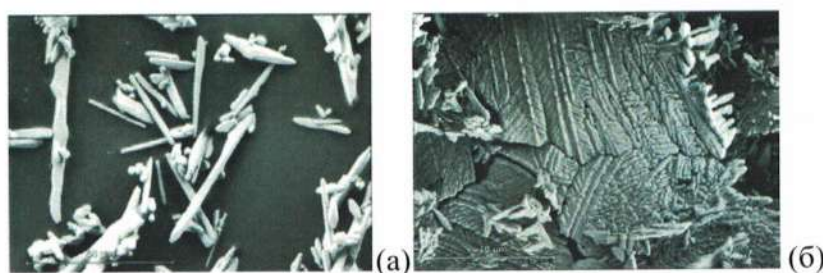


Рис.4. (а) ГТ, 7 сут., 200°C, 65% NH<sub>3</sub>, 50% заполнение автоклава; (б) ГТМВ, 1 ч., 200°C, 3,25% NH<sub>3</sub>, 30% заполнение автоклава.

С целью эффективного контроля морфологии впервые изучена возможность использования иных минерализаторов (NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) для этой системы. Использование гидроксида натрия позволило изменить процесс подготовки прекурсоров и получать исходную суспензию прикапыванием раствора оксида германия в NaOH к раствору нитрата висмута в азотной кислоте. Ожидалось, что в ходе такой пробоподготовки зародышеобразование будет проходить в жидкой фазе, а не на гетерофазной границе, что зачастую приводит к уменьшению размеров кристаллитов в конечном продукте. Варьирование концентрации щелочи позволило получить однофазный продукт в очень узком диапазоне условий. Однако, вопреки ожиданиям, существенного влияния на морфологию изменение пробоподготовки не оказало, сохранялся дендритный рост частиц.

С перекисью водорода как минерализатором были связаны большие надежды, поскольку оксид германия способен образовывать растворимые пероксокомплексы, что, как и в случае со щелочью, могло повлиять на механизм формирования кристаллитов. Однако полностью однофазных образцов в присутствии пероксида водорода получить не удалось, в продукте всегда присутствовали фазы, обогащенные висмутом.

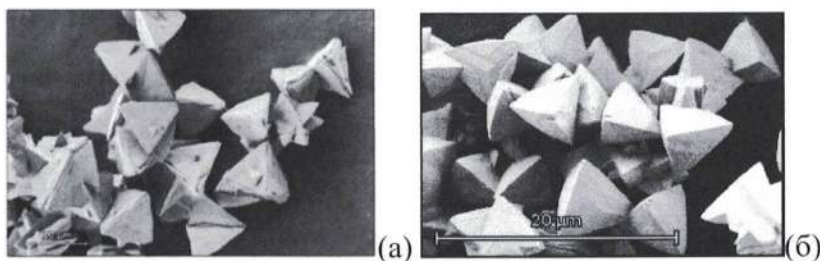
#### **4. ГТМВ синтез в присутствии дополнительных агентов.**

Введение дополнительных агентов также позволяет эффективно управлять морфологией частиц. Нами впервые было исследовано влияния комплексонов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы и концентрации на фазовый состав, размер, и форму синтезируемых в гидротермальных условиях частиц ВГО. Несмотря на то, что введение некоторых веществ приводило к образованию примесных фаз, для всех выбранных агентов удалось подобрать условия, соответствующие получению однофазного продукта. Введение дополнительного агента любой природы позволило значительно снизить температуру и продолжительность синтеза, степень заполнения автоклава и необходимое количество минерализатора как для ГТМВ, так и для ГТ синтеза.

Использование различных ПАВ: неионогенного (Triton X-35), катионного (додецилтриметиламмония бромид, ДТМАБ) и анионного (лаурилсульфат натрия) приводило к частичному подавлению роста определенных граней, но в целом размер частиц и форма роста не изменились.

Полиолы, такие как глицерин и этиленгликоль, заметно повышают вязкость раствора, что в свою очередь должно приводить к уменьшению массопереноса и снижению скорости роста кристаллитов. Кроме того, соли висмута могут образовывать комплексы  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -глицерин и  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -этиленгликоль [1, 2], а при добавлении многоатомного спирта к растворам двуокиси германия происходит образование комплексных полиологерманиевых кислот [3].

При введении этиленгликоля в ГТ синтезе формировались тетраэдрические частицы (Рис.5а). В ГТМВ условиях ЭГ не позволил получить такой результат. Это обусловлено высокой скоростью разложения комплексов в ГТМВ условиях, что приводит к существованию высоких градиентов концентраций у поверхности формирующихся частиц и дендритному росту. Кроме того, введение больших количеств как глицерина, так и этиленгликоля в ГТМВ условиях может приводить к восстановлению висмута до металла. Морфологии сходной с Рис.5а в ГТМВ условиях возможно добиться при использовании более сильных комплексообразователей, например, Na-ЭДТА (Рис.5б). Показано, что введение Na-ЭДТА в количестве 2,5 - 25 мл не приводит к изменениям фазового состава, но позволяет добиться существенного уменьшения размера кристаллита, а также снижения размера ОКР со 150 до 50 нм.



*Рис.5. ГТ, 24 ч, 160°C, 3,25% NH<sub>3</sub>, 30% заполнение автоклава, 4 мл ЭГ (а); ГТМВ, 15 мин, 160°C, 3,25% NH<sub>3</sub>, 30% заполнение автоклава, 25.8 мл Na-EDTA (б).*

## **5. Синтез высокодисперсного ВГО методом соосаждения**

Метод соосаждения является одним из наиболее эффективных подходов к получению субмикронных анизотропных частиц. 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 [4], однако растворимость оксида германия в водном растворе аммиака достигает 16 г GeO<sub>2</sub>/100 г H<sub>2</sub>O [5]. В таких растворах осадки образуются при добавлении кислоты до слабокислого рН (рН 2-7) [6], но если добавить кислоту до рН<2,

то можно получить концентрированный кислый раствор соединений германия, что очень удобно для практических применений.

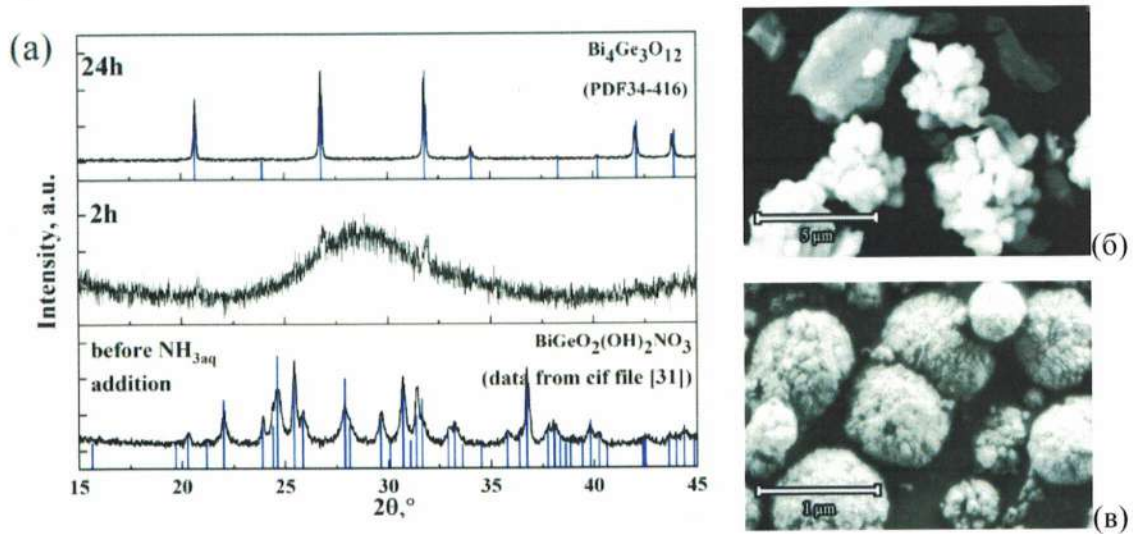


Рис.6. Рентгенограммы осадков до добавления аммиака (внизу) и после добавления аммиака, выдержанных в течение 1 и 24 ч (а). Микрофотография образца, полученного прямым соосаждением после перемешивания в течение 1 ч в режиме элементного контраста (б). Микрофотография образца, полученного с использованием прямого соосаждения после 12 ч перемешивания (в).

В ходе работы показано, что в зависимости от концентрации прекурсоров ( $\text{GeO}_2$  и  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) в исходных кислых растворах при их смешении может как выпадать осадок  $\text{BiGeO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$  (при использовании концентрированных исходных растворов), так и формироваться истинный раствор. Варьирование параметров синтеза и детальное изучение фазового состава и морфологии свежееосажденных и состаренных осадков позволило установить, что образование  $\text{BiGeO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$  не препятствует формированию однофазного ВГО: при добавлении аммиака происходит аморфизация осадка  $\text{BiGeO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$  или же выпадение аморфной фазы с зародышами ВГО из раствора, которая превращается в ВГО при состаривании (Рис.6). 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.



## 6. Исследование сцинтилляционных и люминесцентных характеристик синтезированных образцов

Были изучены спектрально-кинетические характеристики люминесценции порошков BGO, синтезированных различными методами. Полоса рентгенолюминесценции во всех случаях лежит в области 380-600 нм и имеет сложную четко выраженную структуру (Рис.7а). В ней можно выделить 6 компонент при 393, 420, 446, 476, 516 и 559 нм, связанных с электронными переходами между состояниями  $6s^2$  и  $6s6p$  иона  $Bi^{3+}$ . Максимум полосы излучения приходится на 480 нм, что полностью совпадает с известными данными для монокристаллического BGO. Зависимости положения этих компонент от способа получения BGO и его морфологии обнаружено не было.

Интенсивность рентгенолюминесценции синтезированных образцов была несколько ниже, чем у эталона и составляла от 35 до 90% относительно эталона (монокристалла BGO, перетертого в ступке до размера частиц ~50 мкм). Необходимо отметить, что образцы, полученные методом соосаждения, не сцинтиллировали из-за высокой концентрации адсорбированных на поверхности молекул, в частности молекул  $H_2O$ . Для их удаления потребовалось провести отжиг при  $250^\circ C$  в течение одного часа (Рис.7б), после чего все образцы стали проявлять сцинтилляционные свойства. При этом интенсивность сцинтилляций всех трех образцов достигла 40-60% от эталона. В случае образцов, полученных другими методами, проведение отжига не потребовалось, интенсивность сцинтилляции составляла 70-90% от эталона (Табл. 1).

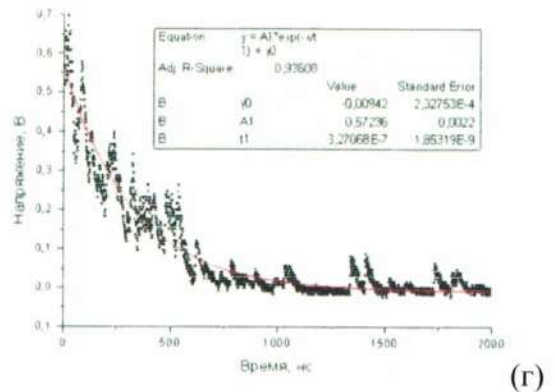
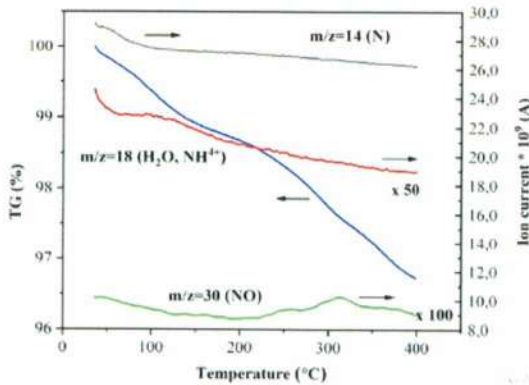
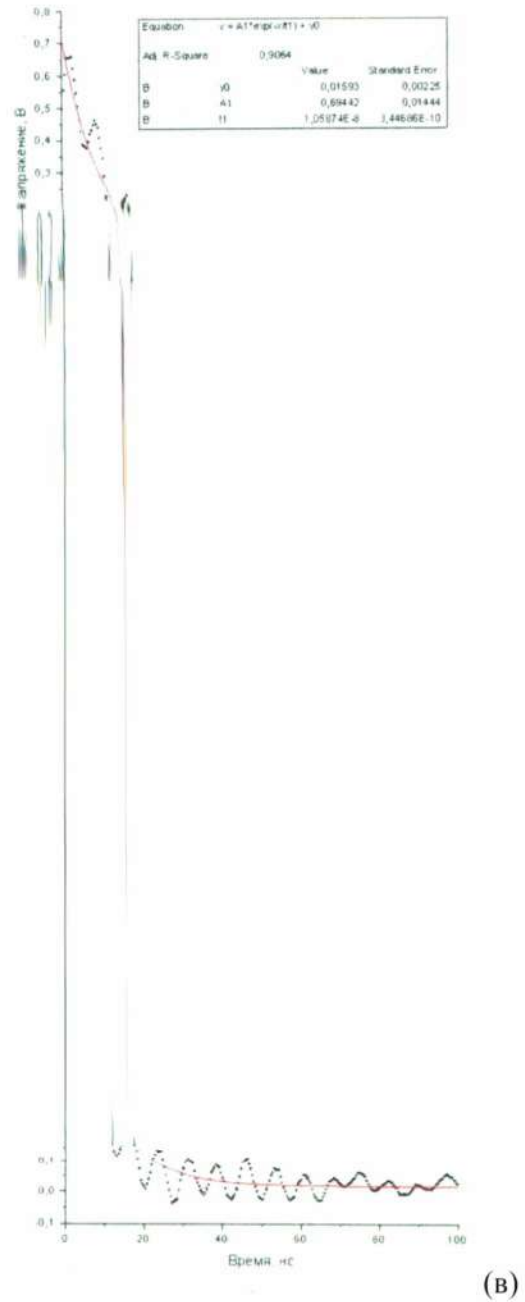
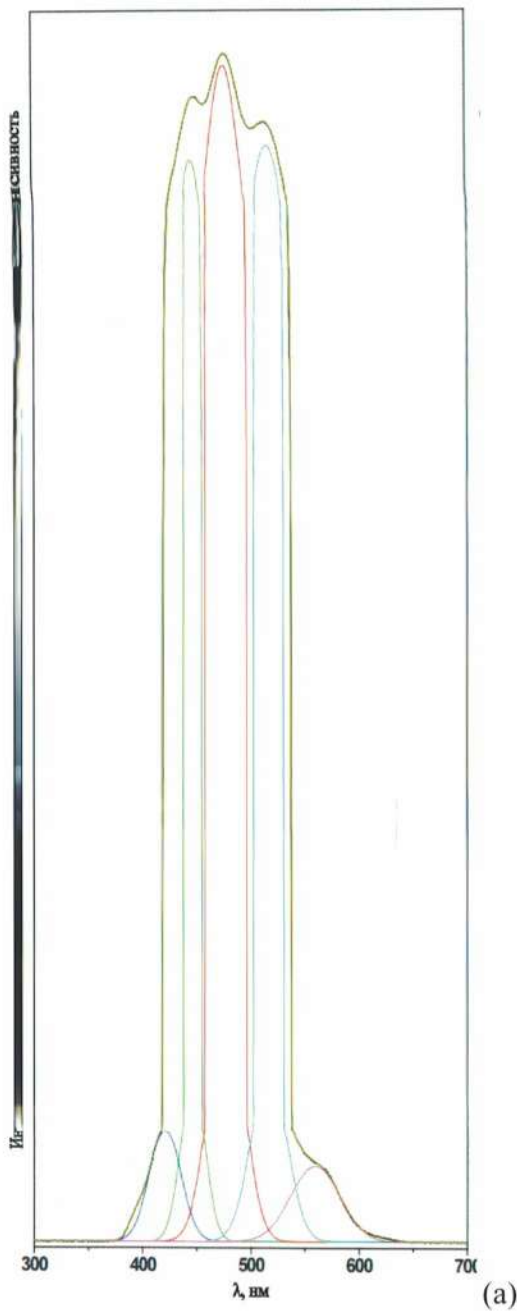


Рис.7. Спектр рентгенолюминесценции образца BGO, синтезированного в ГТМВ условиях (а); ТГ-кривые образца, полученного методом соосаждения с использованием азотной кислоты (б); кинетика затухания сцинтилляции BGO, синтезированного в ГТМВ условиях обработки (в) и эталона (г).

Установлено влияние условий синтеза BGO на кинетику затухания

Табл. 1. Кинетические характеристики сцинтилляции образцов BGO, синтезированных различными методами.

| Метод синтеза                        | Морфология | Инт., % | Время затухания, нс | Доля, % | Условия синтеза   |
|--------------------------------------|------------|---------|---------------------|---------|---|
| Синтез в расплаве солей              | зерна      | 90      | 300                 | 100     | Флюс NaCl/KCl, N = 1/1, 800°C, 72 ч   |
| СВС                                  | дендрит    | 75      | 70                  | 100     | Перемешивание 10 мин, 10 мл NH <sub>3</sub> , общий объем 100 мл, микроволновая обработка 6 мин |
| ГТ                                   | тетраэдры  | 90      | 30                  | 100     | ГТ, 1 сут., 160°C, 3,25%NH <sub>3</sub> , 30% заполнение автоклава, 4 мл этиленгликоля          |
| ГТМВ                                 | дендрит    | 90      | 11                  | 100     | 2 ч., 140°C, 15% NH <sub>3</sub> , 30% заполнение автоклава                                     |
| Соосаждение (после отжига 250°C, 1ч) | сфероид    | 35      | 165                 | 100     | Прямое соосаждение, разбавленные растворы прекурсоров, HNO <sub>3</sub>                         |
| Эталон                               | -          | 100     | 325                 | 100     | Перетертый до размера частиц 50 мкм монокристалл  |

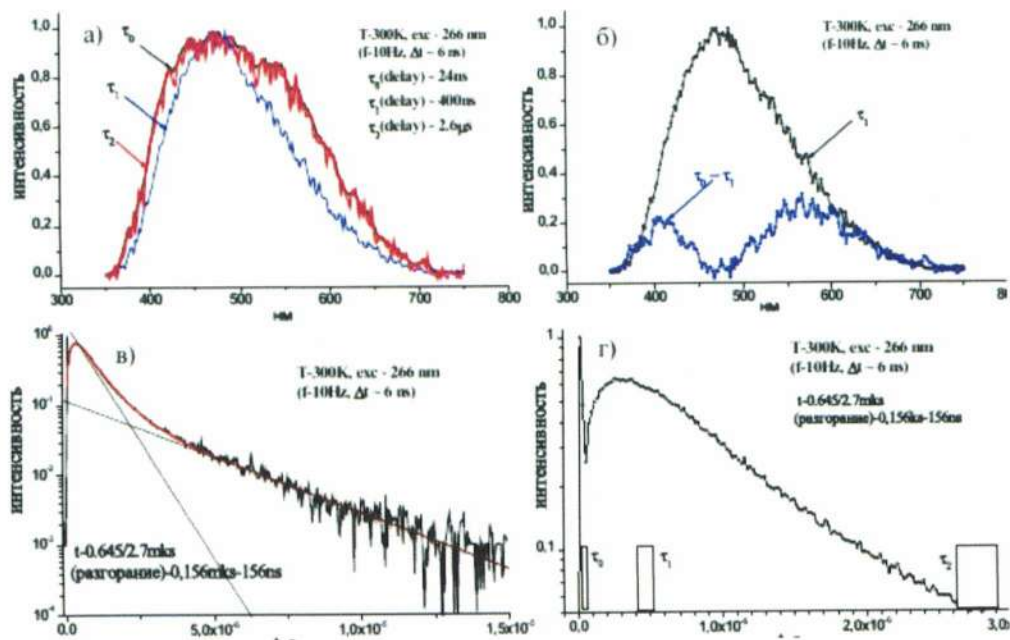


Рис. 8. (а) Спектры люминесценции для трех временных задержек, нормированные по амплитуде; (б) спектральное положение оптических центров, ответственных за фиолетовую, зеленую и красную люминесценцию; (в) кинетика затухания люминесценции и (г) ее фрагмент с выбранными временными stroбами для записи спектров люминесценции.

По положению полоса люминесценции высокодисперсных образцов ВГО совпадает с полосой рентгенолюминесценции, но не имеет такой ярко выраженной структуры (Рис. 8а). Проведена оценка времен жизни центров люминесценции образцов, синтезированных различными методами, а также образца сравнения, полученного измельчением монокристаллического ВГО. Кинетика затухания люминесценции состоит из узкой компоненты на начальном участке распада ( $t_0$ ), участка разгорания и двух компонент экспоненциального распада с временами жизни  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ . По-видимому, разгорание соответствует центру с  $\tau_1$ , которое обусловлено переносом энергии электронного возбуждения от короткоживущего центра со временем жизни  $t_0$ . Измеренные времена жизни, принадлежат трем различным типам оптических центров, полосы люминесценции которых перекрываются и составляют широкий контур с максимумом на 460 нм. В некоторых образцах разгорание люминесценции отсутствует, однако обнаружить ее связь с морфологией образца не удалось. Показано, что основной вклад в суммарную интенсивность полосы с максимумом 460 нм дает компонента  $\tau_1$ . Разница между спектрами люминесценции с разными временными задержками позволила определить спектральное положение оптических центров, ответственных за фиолетовую, зеленую и красную люминесценцию (Рис. 8б).

## **7. Кристаллизация высокодисперсного ортогерманата висмута в присутствии добавок РЗЭ. Исследование люминесцентных и сцинтилляционных характеристик порошков ВГО, активированных ионами $\text{Pr}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ .**

Активирование ВГО атомами РЗЭ существенно расширяет область его применения. Поэтому нами изучены особенности кристаллизации  $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в присутствии добавок РЗЭ (Pr, Nd, Er, и Yb ( $x= 0.004-0.05$ )). Было показано, что все закономерности кристаллизации ВГО методами ГТМВ, СВС и синтеза в расплаве солей, установленные в отсутствие добавок

РЗЭ, сохраняются и в их присутствии. Присутствие добавок РЗЭ вплоть до  $x=0.05$  не оказало существенного влияния на размер и микроморфологию порошков ВГО. Синтез методом соосаждения не позволил количественно ввести РЗЭ в образец. Так как неактивированный образец с наилучшими кинетическими характеристиками люминесценции был получен ГТМВ методом, для получения серии активированных образцов также был выбран этот метод синтеза.

Спектрально-кинетические характеристики активированных высокодисперсных порошков ортогерманата висмута были исследованы методом селективного лазерного возбуждения при 300 К. Показано, что ультрафиолетовое излучение ( $\lambda_{\text{exc.}} - 266 \text{ нм}$ ) создает в ВГО автолокализованные экситоны, релаксация которых приводит к широкой, структурированной, ассиметричной полосе люминесценции с максимумом 480 нм (область 350 – 800 нм,  $\Delta\lambda - 200 \text{ нм}$ ).

Наиболее интересные результаты были получены в случае ВГО, легированного ионами  $\text{Pr}^{3+}$ . Прямое возбуждение ионов празеодима на переходе  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$  в ортогерманате висмута позволило обнаружить в нем два типа оптических центров ионов  $\text{Pr}_{3+}$  (переход  $^3\text{P}_0 - > ^3\text{H}_6$ ) с временами жизни  $\tau_1 \sim 4.6 \text{ мкс}$ ,  $\tau_2 \sim 70 \text{ мкс}$  ( $I(\tau_1)/I(\tau_2) \sim 99\%$ ). Спектры люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  слабо зависят от роста концентрации примеси при малой временной задержке (Рис.9. кривая 1) и только при ее увеличении проявляются линии в коротковолновой области спектра (Рис.9. кривая 2), принадлежащие, по-видимому, другим типам центров ионов  $\text{Pr}^{3+}$ . Изменение концентрации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в порошках  $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Pr}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в интервале  $x=0.01-0.05$  практически не сказывается на кинетике затухания люминесценции и на соотношении интенсивностей  $I_1/I_2$  (Рис.9). Концентрационное тушение не наблюдается.

Основной вклад в кинетику затухания люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  определяется короткоживущей компонентой, интенсивность которой на два порядка выше, чем у долгоживущего центра. Кинетика затухания

люминесценции матрицы имеет сложный характер распада, определяемый суммарной люминесценцией матрицы и активатора, и состоит из суммы трех экспонент с временами жизни  $\tau \sim 0.162/0.583/2.77$  мкс, соответственно.

Обнаружен перенос энергии электронного возбуждения от матрицы (BGO), к

ионам  $\text{Pr}^{3+}$  по резонансному механизму с участием перехода  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ . Впервые установлено сокращение длительности люминесценции матрицы в 2.5 раза для порошка ортогерманата висмута, легированного ионами  $\text{Pr}^{3+}$ .

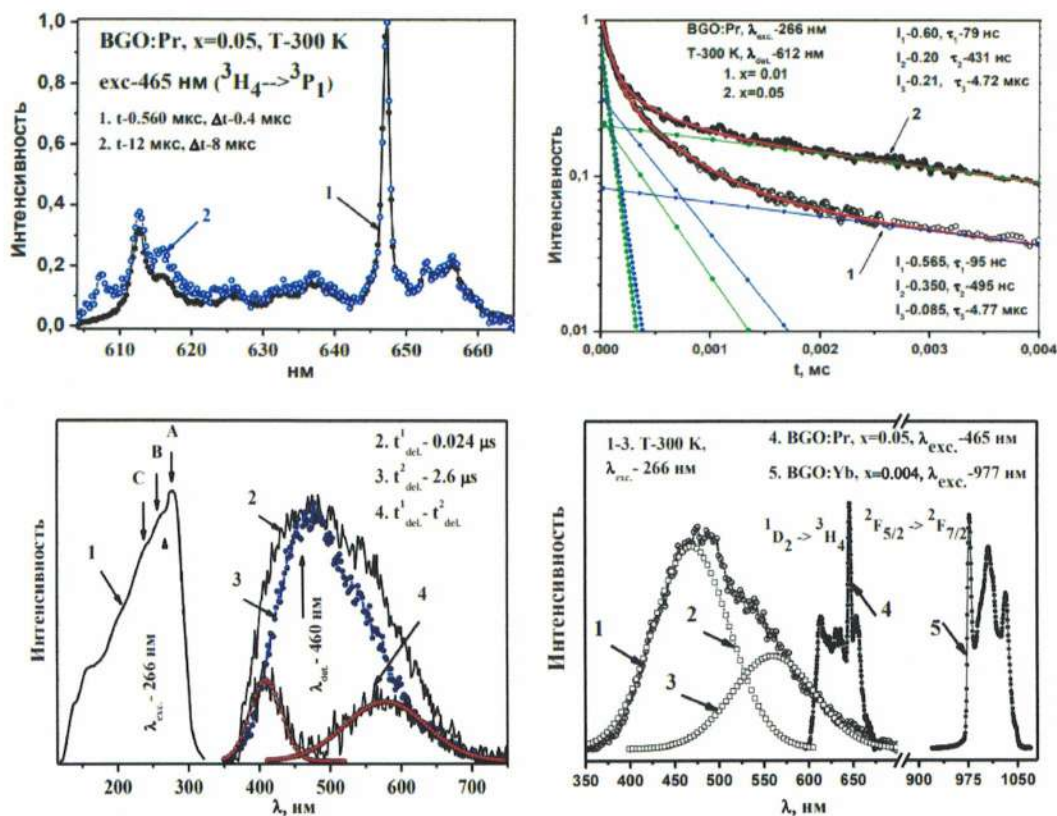


Рис.9. Спектры (а) и кинетика люминесценции (б) высокодисперсных образцов BGO, активированных празеодимом. Спектры люминесценции нелегированного BGO (а) и легированного Pr и Yb (б).

Интенсивность рентгенолюминесценции BGO в области 480 нм уменьшается с ростом концентрации РЗЭ, что сопровождается появлением новых полос, обусловленных излучательными переходами РЗ ионов. Это свидетельствует о безызлучательном переносе энергии с возбужденных

уровней  $\text{Bi}^{3+}$  на ионы РЗЭ. Впервые установлено сокращение длительности люминесценции ВГО при легировании ионами  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  (Рис. 10).

Кинетическая зависимость затухания сцинтилляции легированных РЗЭ образцов ВГО, синтезированных методом ГТМВ, характеризуются наличием быстрой (менее 50 нс) и медленной компонент затухания. С ростом содержания иттербия наблюдается тенденция к увеличению доли быстрой компоненты и сокращению ее длительности.

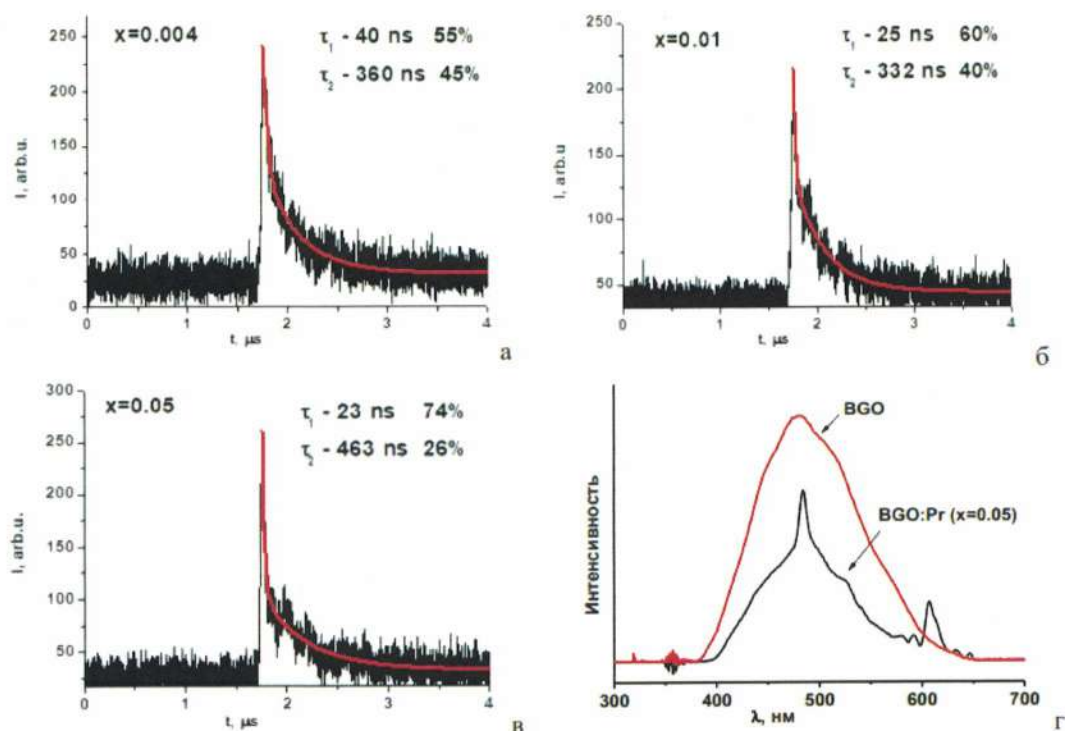


Рис.10. Осциллограммы сцинтилляции образцов  $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Yb}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с различным содержанием иттербия, синтезированных с помощью ГТМВ обработки (а-в); спектры рентгенолюминесценции неактивированного и активированного  $\text{Pr}^{3+}$  ВГО (г).

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 аналогичных значений времени затухания.

## 8. Разработка методики создания композитных материалов с использованием в качестве неорганической матрицы аэрогелей на основе $\text{SiO}_2$ с наполнителем из BGO

Методика создания сцинтиллирующих аэрогелей включала в себя следующие стадии: синтез золя  $\text{SiO}_2$ , введение частиц BGO, гелирование, и получение аэрогелей методом сверхкритической (СК) сушки. Было исследовано влияние состава золя и метода сушки на прозрачность и текстурные свойства аэрогеля. Варьируемыми параметрами были выбраны: состав катализатора гелирования ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , щавелевая кислота,  $\text{NH}_3$ ), состав растворителя (изопропанол, ацетон, метанол, метилцеллозольв и метиллактат), СК-флюид ( $\text{CO}_2$  или изопропанол) и температура СК-сушки.

Оптимальным методом получения золя было признано растворение 0.7 г ( $4.7 \times 10^{-3}$  моль) тетраметоксисилана в 1.08 мл ацетона с последующим добавлением 0.34 мл воды и  $\text{HF}$  0.024 мл ( $5 \times 10^{-4}$  моль) в качестве катализатора гелирования. После состаривания золя, полученного при гидролизе тетраметоксисилана, в течение 13 минут для достижения оптимальной вязкости, в образец вводили и диспергировали 1 мас.% порошка BGO. Наилучшие текстурные характеристики ( $970 \text{ м}^2/\text{г}$ ) были достигнуты при сушке геля в  $\text{CO}_2$  при  $50^\circ\text{C}$ .

Наиболее прозрачными оказались композиты, содержащие квазисферические частицы, полученные методами синтеза в расплаве солей и ГТМВ методом (Рис.11). Исследование сцинтилляционных свойств композитов показало, что импульсы сцинтилляции BGO в аэрогеле не отличаются от характеристик порошка BGO, использованного в качестве наполнителя (Рис. 11). Световыход можно оценить, как  $\sim 1\%$  от световыхода монокристалла, что совпадает с содержанием фазы BGO в аэрогеле.

Полученные композиты можно рассматривать как перспективный сцинтилляционный материал для экстремальных условий эксплуатации, так



как известно, что вплоть до  $600^{\circ}\text{C}$  перекристаллизации и уменьшения удельной поверхности не происходит. Кроме того, такая структура материала обеспечивает лучшее пространственное разрешение по сравнению с керамическими детекторами. Аналогичные материалы были созданы на основе YAG:Ce [7],  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$ , ZnS:Mn и др.

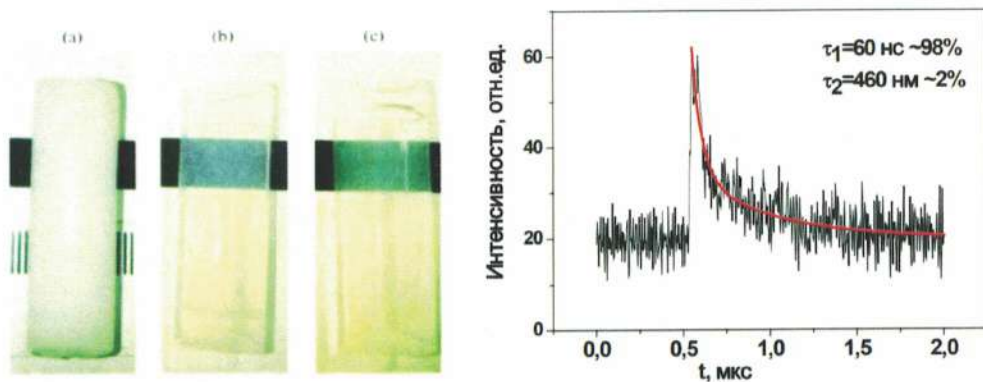


Рис. 11. Аэрогели, содержащие порошки BGO, полученные методами (а) ГТМВ, (б) синтеза в расплаве солей и (в) СВС. Кинетика высвечивания сцинтилляции  $\text{SiO}_2$  аэрогеля, содержащего 1 вес.% BGO

## 9. Применение высокодисперсного BGO для регистрации альфа-излучения

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

При закреплении порошка на прозрачной подложке применение каких-либо связующих веществ нежелательно, так как существенно ухудшает долговечность и люминесцентные характеристики. Спекание, как правило, также приводит к ухудшению характеристик люминесценции из-за химического взаимодействия с подложкой.

В настоящей работе нами впервые проведена работа по созданию слоев сцинтиллятора путем импульсного лазерного облучения слоя порошка BGO

субмикронного размера на подложке из кварца. Изучено влияние режима обработки на морфологию и кинетические характеристики сцинтиллятора.

Показано, что под действием лазерного излучения происходит испарение материала подложки, который затем конденсируется над поверхностью слоя BGO. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии химический состав порошка BGO не нарушается - состав сферических частиц строго соответствует ортогерманату висмута, а нитей - оксиду кремния (Рис. 12). «Паутина»  $\text{SiO}_2$  оседает на поверхности BGO, связывая тем самым подложку и нанесенный на нее BGO.

При лазерной обработке порошка происходит удаление с поверхности частиц ортогерманата висмута воды и других адсорбированных на поверхности малых молекул, вызывающей сильное тушение радиoluminesценции, что приводит к значительному увеличению интенсивности сцинтилляции (Рис. 12)

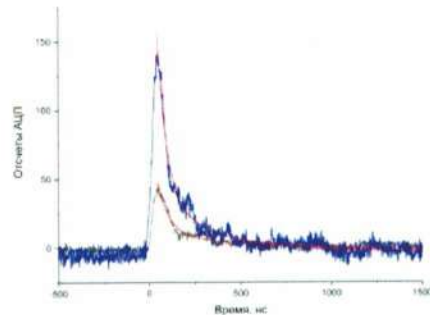
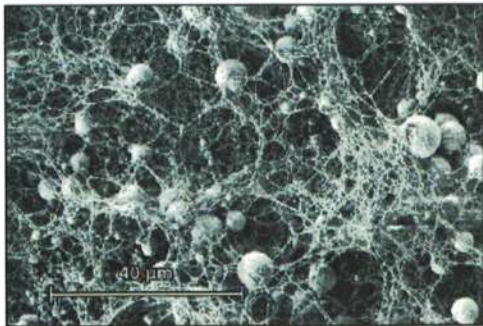


Рис. 12. Поверхность слоя BGO после лазерного облучения в течение 2 мкс (а). Осциллограммы сцинтилляций исходного порошка BGO (черная) и после лазерной обработки в течении 2 мс (синяя) (б).

Полученный материал способен обеспечивать большую чувствительность детектирования по сравнению с коммерческими аналогами и может быть использован в задачах экологического мониторинга и для измерения объемной альфа-активности радона. Предложенный подход к нанесению и иммобилизации сцинтилляционных пленок позволяет создавать рабочие окна детекторов любых размеров.

## Выводы

1. Разработаны методики синтеза однофазного высокодисперсного BGO и BGO:REE<sup>3+</sup> заданной морфологии в расплаве солей, методом «горения раствора», гидротермальным методом и методом химического соосаждения для создания на их основе новых композитных сцинтилляционных материалов для миниатюрных детекторов рентгеновских и позитронно-эмиссионных томографов, а также устройств детектирования слабых потоков ионизирующих излучений.

2. Проведено систематическое исследование кристаллизации BGO в системах Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH/NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в ГТМВ условиях и установлено влияние на фазовый состав и морфологию продуктов реакции различных условий синтеза, в т. ч. типа минерализатора, типа и концентрации дополнительных органических агентов (катионный, анионный и неионогенный ПАВ, полиолы, хелатирующие агенты).

3. Определены спектрально-кинетические характеристики радиолюминесценции и люминесценции при возбуждении в УФ-области порошков BGO и BGO:REE<sup>3+</sup> различной морфологии. Определено влияние микроструктуры и дефектности порошков на длительность высвечивания. Определены параметры синтеза BGO, отличающегося наличием единственной интенсивной быстрой компоненты сцинтилляции со временем высвечивания 11 нс, что на порядок лучше характеристик монокристаллического образца (характерное время высвечивания 300 нс).

4. Методом гидротермально-микроволнового синтеза получены порошки (Bi<sub>(1-x)</sub>Ln<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Ln= Pr, Nd, Er, и Yb; x= 0.004-0.05). Исследован механизм люминесценции полученных порошков.

5. Получены прозрачные SiO<sub>2</sub>-аэрогели с наполнителем из порошка BGO. Исследована морфология сформированных аэрогелей и их сцинтилляционные характеристики.

6. Разработана методика нанесения слоев ВГО на кварцевую подложку методом импульсного лазерного облучения. Исследована микроструктура полученных слоев, а также их сцинтилляционные характеристики.

### **Список цитируемой литературы**

1. Liu Z. et al. Large-scale synthesis of ultralong Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoribbons via a solvothermal process //Advanced Materials. 2003. Т. 15. №. 11. С. 936-940.
2. Gao Y. et al. Preparation and characterization of single-crystalline bismuth nanowires by a low-temperature solvothermal process //Chemical physics letters. – 2003. Т. 367. №. 1-2. С. 141-144.
3. Nazarenko V. A., Andrianov A. M. Complex compounds of germanium and its state in solution //Russian Chemical Reviews. 1965. Т. 34. №. 8. С. 547.
4. Feldmann T., Nosrati S., Belanger F. Solubility of Germanium Dioxide in Commonly Used Acids—Effect of Acid Strength, Temperature, and Water Activity //Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy. Springer International Publishing, 2018. С. 2481-2491.
5. Vekhov V. A., Vitukhnovskaya B. S., Doronkina R. F. Change in the State and Solubility of Germanium Dioxide in Ammonical Aqueous Solutions //Russ. J. Inorg. Chem. 1966. Т. 11. С. 132-135.
6. Jing C. et al. Morphology and crystal phase evolution of GeO<sub>2</sub> in liquid phase deposition process //Journal of crystal growth. 2012. Т. 338. №. 1. С. 195-200.
7. Odziomek M. et al. Design and application of high optical quality YAG: Ce nanocrystal-loaded silica aerogels //ACS applied materials & interfaces. 2018. Т. 10. №. 38. С. 32304-32312.

### **Список публикаций аспиранта по теме диссертации**

1. А.В. Егорышева, О.М. Гайтко, В.О. Веселова, В.Д. Володин. Патент на изобретение №2659268 по заявке №2018105954 «Способ получения поликристаллического ортогерманата висмута» Приоритет от 15 февраля 2018 г. Дата регистрации: 29.06.2018. Оpubл. 29.06.2018, Бюл.№19
2. Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D., Shafranov M.A., Egorysheva A.V. A One-Step Synthesis of Dispersed Bismuth Orthogermanate Powder and its Performance for Alpha-and

Gamma-Radiation Detection // ChemistrySelect. 2023. Vol. 8(3), P. e202204590. doi:10.1002/slct.202204590

3. Veselova V.O., Gajtko O.M., Sipyagina N.A., Volodin V.D., Lermontov S.A., Egorysheva A.V. Scintillation Material Based on SiO<sub>2</sub> Aerogel Containing Highly Dispersed Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. T. 67 №. 11. P. 1861-1867. doi:10.1134/S003602362260068X

4. Alimov O.K., Doroshenko M.E., Egorysheva A. V., Gajtko O.M., Pierpoint K.A., Shodiev H., Veselova V.O. Selective laser spectroscopy of a highly dispersed Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>scintillator doped with Pr<sup>3+</sup> ions // Optical Materials. 2022. T. 128. P. 112330. doi:10.1016/j.optmat.2022.112330

5. Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D., Egorysheva A.V. Effect of different organic additives on the shape, size and scintillation properties of Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> powders synthesized by the microwave-hydrothermal method // Advanced Powder Technology. 2021. T. 32. №. 1. P. 175-185. doi:10.1016/j.appt.2020.11.028

6. Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D., Golodukhina S.V., Egorysheva A.V. Microwave-Assisted Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Fine-Particle Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> // Inorganic Materials. 2019. T. 55. №. 12. P. 1250-1256. doi:10.1134/S0020168519120148

7. Gajtko O.M., Veselova V.O., Volodin V.D., Egorysheva A.V. Synthesis of fine-particle bismuth orthogermanate in a NaCl/KCl melt // Inorganic Materials. 2018. T. 54. P. 616-620. doi:10.1134/S002016851806002X

А также тезисы конференций, указанных в разделе «Степень достоверности и апробации результатов».