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 $Bi_4Ge_3O_{12}$ для сцинтилляционных применений

1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

Научный руководитель:	доктор химических наук **Егорышева Анна Владимировна**
Официальные оппоненты:	доктор химических наук **Елизавета Петровна Симоненко** главный научный сотрудник ФГБУН «Институт Общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» (ИОНХ РАН) кандидат химических наук **Николай Викторович Лысков** ведущий научный сотрудник ФГБУН «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской Академии Наук» (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)
Ведущая организация:	ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской Академии Наук» (ФТИ РАН)

Защита состоится «13» июня 2024 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 01.4.015.94 при ИОНХ РАН по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский пр., д.31) и на сайте ИОНХ РАН: http://igic.ras.ru/

Автореферат разослан «30» апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 01.4.015.94
кандидат химических наук

Рюмин М.А.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Сцинтилляторы — вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения. Ортогерманат висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ обладает наименьшей радиационной длиной среди известных сцинтилляторов, имеет относительно высокий световыход и малое время высвечивания по сравнению с аналогами. Монокристаллы $Bi_4Ge_3O_{12}$ – один из наиболее широко применяемых сцинтилляторов для регистрации γ-излучения [1]. Однако рост объемных монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ сопряжен со значительными технологическими трудностями и энергетическими затратами. Тенденция современной техники к миниатюризации предъявляет новые требования к размерам и формам сцинтилляционных детекторов, и использование сложных в производстве монокристаллов для создания миниатюрных детекторов становится экономически невыгодным. Альтернативой монокристаллическим сцинтилляторам могли бы стать керамические или композитные материалы на основе дисперсных сцинтиллирующих частиц. Получение дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ с использованием методов мягкой химии позволило бы удешевить производство детекторов и снизить стоимость приборов.

Одной из важнейших характеристик сцинтиллятора, определяющих временное разрешение детектора, является время высвечивания. Известно, что размер частиц люминофора может влиять на время высвечивания и интенсивность люминесценции. Например, было установлено, что энергетическое разрешение нанодисперсных люминофоров Y_2SiO_5:Eu и ZnS:Mn выше, чем объемных монокристаллов [2]. На примере $Y_2O_3:Eu^{3+}$ было показано, что параметры люминесценции дисперсных люминофоров определяются размером кристаллитов, составом поверхности и, в меньшей степени, размером агрегатов [3]. Таким образом, разработка различных методов синтеза дисперсного ортогерманата висмута с различной микроструктурой важна не только для получения новых композитных материалов и снижения стоимости детекторов, но и для потенциального улучшения его спектрально-кинетических характеристик. Такой материал откроет возможности для создания новых эффективных детекторов с высокой скоростью счета событий. На сегодняшний день в литературе отстутствуют сведения о кинетических характеристиках радиолюминесценции дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$. Работы, посвященные синтезу однофазного дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ носят единичный характер.

Еще одним подходом, позволяющим сократить время высвечивания люминесценции $Bi_4Ge_3O_{12}$, является его активирование ионами РЗЭ [4]. Влияние ионов РЗЭ на спектрально-кинетические характеристики радиолюминесценции монокристаллического $Bi_4Ge_3O_{12}$ хорошо изучено, однако сведений о

сцинтилляционных свойствах дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$:REE нет. Исследование дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$:REE с различной микроструктурой позволит выявить фундаментальные закономерности “состав-структура-свойства-дисперсность”.

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 $Bi_4Ge_3O_{12}$ с различной микроструктурой, синтезированных различными методами, со свойствами объемного $Bi_4Ge_3O_{12}$.
- Синтез высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$, активированного ионами РЗЭ ($Bi_4Ge_3O_{12}$:REE) и исследование их люминесцентных и сцинтилляционных свойств.
- Создание новых композитных сцинтилляционных материалов на основе высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ для детектирования потоков ионизирующих излучений.

Научная новизна

- Разработаны методы получения однофазного дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ с использованием синтеза в расплаве солей, соосаждения из водных растворов, синтеза методом возникающих реагентов и гидротермального синтеза с микроволновым воздействием.
- Показана возможность синтеза высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12,}$ отличающегося наличием единственной интенсивной быстрой компоненты сцинтилляции со временем высвечивания 11 нс, что на порядок быстрее характеристик монокристаллического образца.
- Синтезирован ряд дисперсных твердых растворов $(Bi_{1-x}Ln_x)_4Ge_3O_{12}$, Ln= Pr, Nd, Er, и Yb (x= 0.004-0.05). Впервые показано сокращение длительности высвечивания радиолюминесценции с ростом концентрации иона празеодима. Продемонстрировано концентрационное тушение при активации дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ ионами Nd, Er, и Yb.
- Разработаны методы иммобилизации дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ в объеме 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 $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$: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 $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$:REE с улучшенными сцинтилляционными характеристиками.

В работе определены спектрально-кинетические характеристики радио- и фото-люминесценции дисперсных $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$:REE с различной микроструктурой. Установлен диапазон параметров синтеза дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ с длительностью высвечивания радиолюминесценции менее 50 нс, что на порядок лучше кинетических характеристик монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$. Впервые установлено сокращение длительности затухания фото- и радиолюминесценции дисперсного $(Bi_{1-x}Pr_x)_4Ge_3O_{12}$ (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 ($Bi_4Ge_3O_{12}$) к ионам Pr^{3+} по резонансному механизму с участием перехода $^3P_0$-->$^3H_6$.

Предложены методы получения композитных материалов на основе высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$, 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 $Bi_4Ge_3O_{12}$:REE проводили методом селективной лазерной спектроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты синтеза дисперсных $Bi_4Ge_3O_{12}$ 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 $(Bi_{1-x}Ln_x)_4Ge_3O_{12}$, Ln= Pr, Nd, Er, и Yb (x= 0.004-0.05) гидротермально-микроволновым методом.

2. Результаты исследования спектрально-кинетических характеристик радио- и фотолюминесценции дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$, в том числе активированного РЗЭ, с различной микроструктурой.

3. Способ получения высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ с улучшенным временным разрешением радиолюминесценции.

4. Методы иммобилизации дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ в объеме 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 коференция 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.

Содержание работы

Во введении кратко обоснована актуальность проведенного исследования, обозначены его цели, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы приведен анализ литературы по теме исследований. Приведены основные физико-химические характеристики и описана структура $Bi_4Ge_3O_{12}$. Приведены методы роста монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ и дан подробный анализ методов синтеза, используемых для получения $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$:REE в дисперсном состоянии. Рассмотрены сцинтилляционные и люминесцентные свойства монокристаллического $Bi_4Ge_3O_{12}$, а также изменение характеристик люминесценции при активировании ионами РЗЭ. Приведены данные о сцинтилляционных свойствах материалов на основе дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$:REE. Продемонстрировано отсутствие литературных данных о кинетически характеристиках радиолюминесценции таких материалов. Рассмотрены потенциальные области применения дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ для детектирования α- и γ-излучения.

В экспериментальной части приведены основные параметры процедуры получения дисперсных $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$:REE с использованием методов: синтеза в расплаве солей, гидротермально-микроволнового, синтеза методом возникающих реагентов и соосаждения. Содержатся сведения о комплексе физико-химических методов исследования, использованных для анализа полученных образцов, включающих рентгенофазовый анализ, растровую электронную микроскопию и рентгеноспектральный микроанализ, термогравиметрический анализ и масс-спектрометрию. Приведены методики получения композитов на основе SiO_2-аэрогелей с наполнителем из дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ и сцинтилляционных покрытий на подложке из кварцевого стекла. Описано измерение сцинтилляционных характеристик при возбуждении α- и γ-излучением, а также измерение фотолюминесцентных характеристик $Bi_4Ge_3O_{12}$, активированного ионами РЗЭ, методом селективной лазерной спектроскопии.

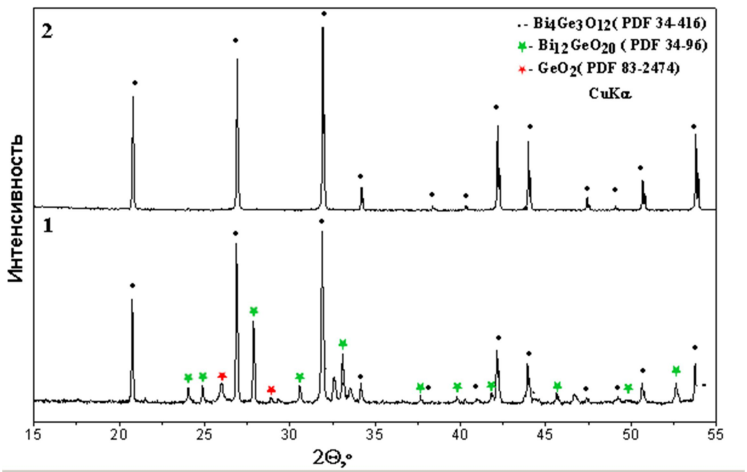
Раздел **«Результаты и их обсуждение»** включает в себя обсуждение синтеза однофазного дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ различными методами; результаты исследования характеристик радиолюминесценции дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ с различной микроструктурой; анализ спектрально-кинетических характеристик фотолюминесценции дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$; синтез и изучение фото- и радиолюминесценции $Bi_4Ge_3O_{12}$:REE; обсуждение методик создания композитных материалов на основе полученного дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$.

Синтез высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ в расплаве солей

Впервые предложено использовать метод синтеза в расплаве солей для получения дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$. Данный метод позволяет проводить синтез при более низких температурах, чем, например, в условиях твердофазной реакции. Была рассмотрена возможность применения в качестве флюса ряда часто используемых эвтектических смесей при различных температурах (Табл.1).

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

Эвтектическая смесь	Соотношение компонентов, мол.%	T, °C эвтектики	T, °C синтеза
KOH/NaOH	50,6 : 49,4	170°C	400°C
$CaCl_2$/NaCl	52 : 48	500°C	660 и 800°C
$BaCl_2$/NaCl	45 : 55	654°C	660 и 800°C
NaCl/KCl	50,6 : 49,4	657°C	660 и 800°C



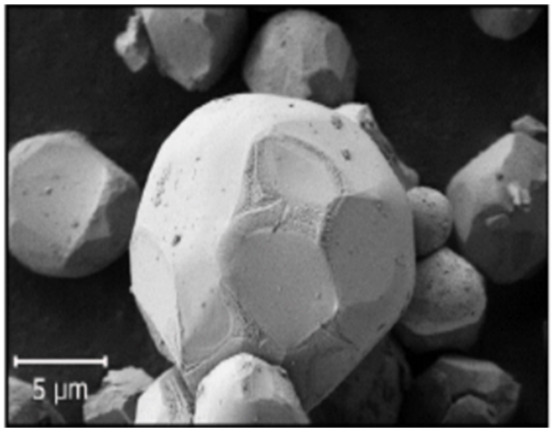


Рис.1. Дифрактограммы образцов, синтезированных во флюсе NaCl/KCl (N =1:1) при 660°C и 72 ч. (1) и 800°C и 3 ч. (2) (а). Микрофотографии образца, синтезированного во флюсе NaCl/KCl (N =1:1) в течение 3 ч. при 800°C.

Температуру синтеза варьировали в интервале 400-800ºC в зависимости от температуры эвтектики выбранного флюса. Продолжительность синтеза составляла 3-72 ч. При использовании всех перечисленных составов, 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 растворителя. Однофазный образец $Bi_4Ge_3O_{12}$ удалось получить только при температуре синтеза 800°C и времени синтеза 3 ч или более (Рис.1а). В таких условиях образовывались частицы размером 4-30 мкм (Рис.1б). Флюс и оксиды

в стехиометрическом соотношении брали в пропорции N=1:1, 1:5, 1:10. Размер и форма частиц практически не зависели от соотношения флюс/шихта. Размер кристаллитов был существенно больше 100 нм, что не позволило оценить влияние размера кристаллита на спектрально-кинетические характеристики люминесценции.

Синтез $Bi_4Ge_3O_{12}$ методом соосаждения

Использование метода соосаждения для синтеза дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ осложняется тем, что соединения висмута и германия растворяются в кислых и щелочных условиях соответственно. GeO_2 не может быть растворен в кислотах в значительных количествах [7], но его растворимость в водном растворе аммиака достигает 16 г GeO_2/100 г H_2O [8]. Известно, что смешение сильнокислого (pH<2) раствора нитрата висмута с раствором GeO_2 в NH_3(aq.) позволяет получить достаточно концентрированный раствор, содержащий как ионы висмута, так и ионы германия, и пригодный для проведения соосаждения путем прибавления избытка аммиака. В ходе работы установлено, что в зависимости от концентрации прекурсоров (GeO_2 и $Bi(NO_3)_3$) при смешении исходных растворов может как выпадать осадок, так и формироваться истинный раствор.

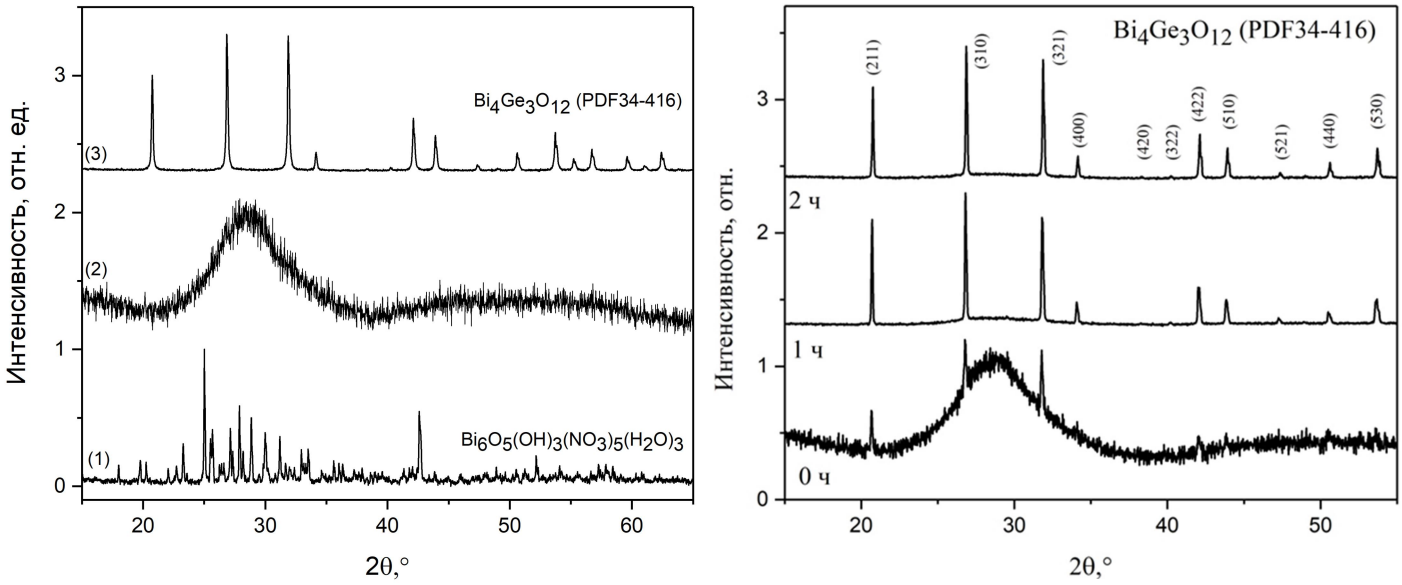


Рис.2. Рентгенограммы осадков, полученных при использовании концентрированных растворов прекурсоров, собранных после смешения исходных растворов (1), сразу после добавления аммиака (2) и через 24 ч перемешивания (3). Рентгенограммы осадков, полученных при использовании разбавленных растворов прекурсоров, собранных после 0, 1 и 2 ч перемешивания.

При сливании концентрированных растворов прекурсоров (0.240-0.717М GeO_2 и 1.605-2,410М $Bi(NO_3)_3$) изначально формируется осадок состава $Bi_6O_5(OH)_3(NO_3)_5(H_2O)_3$, который после прибавления осадителя (NH_{3aq}) аморфизуется и затем реагирует с растворенными в маточном растворе соединениями германия с образованием $Bi_4Ge_3O_{12}$ (Рис.2а). При этом, однофазный продукт может быть получен после 24 ч выдержки .

При использовании разбавленных исходных растворов прекурсоров (концентрации 0.0752 М GeO_2 и 0,642М $Bi(NO_3)_3$ или менее) осаждение идет из истинного раствора. После добавления осадителя (NH_{3aq}) свежие осадки содержали большое количество аморфной фазы, но также присутствовала фаза $Bi_4Ge_3O_{12}$. Однофазный $Bi_4Ge_3O_{12}$ формировался в течение 2 ч (Рис.2б), тогда как при использовании концентрированных растворов за это время образовывались лишь первые единичные кристаллиты $Bi_4Ge_3O_{12}$.

Было изучено влияние порядка осаждения и концентрации осадителя на фазовый состав и морфологию образцов. Были подобраны условия синтеза $Bi_4Ge_3O_{12}$ с размером ОКР 50 нм. Существенным достоинством данного метода является возможность получения однофазного продукта при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Синтез $Bi_4Ge_3O_{12}$ 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 гидролизоваться в водных растворах в ходе термической обработки. В качестве медленно гидролизующегося реагента была использована мочевина. Для интенсификации процесса гидролиза мочевины была использована микроволновая обработка в открытом сосуде (при атмосферном давлении) .

Для проведения синтеза к стехиометрической смеси 1.8 ммоль $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и 1.2 ммоль GeO_2 прибавляли 5–25 ммолей мочевины, 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. Однофазный продукт формировался при pH $\geq$11.

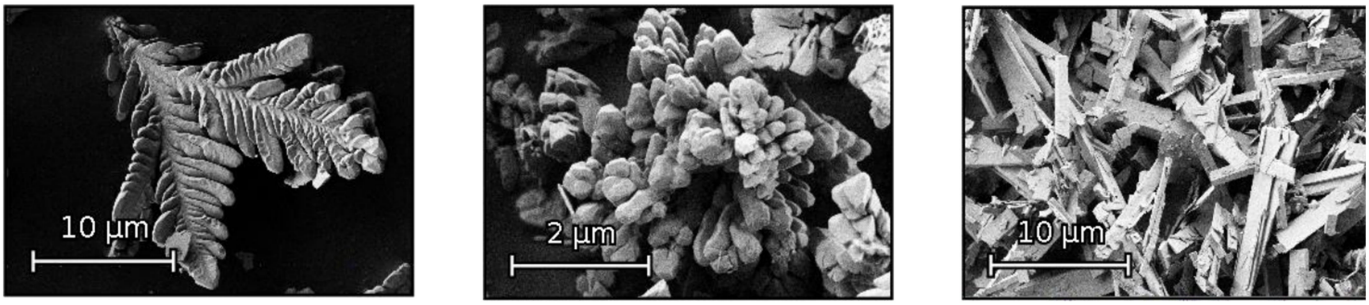


Рис.3. Микрофотографии образцов, полученных методом возникающих реагентов (гомогенного осаждения) с использованием для гомогенизации перемешивания на магнитной мешалке в течение 5 мин (а), 30 мин (б) и 20 ч (в).

Фактором, определяющим морфологию продукта, оказалась длительность гомогенизации прекурсоров перед микроволновой обработкой. При длительности перемешивания 5 мин были получены скелетные кристаллы (Рис.3а), увеличение длительности перемешивания до 30 мин привело к формированию дендритов (Рис.3б), а при 20 ч - прямоугольных призм (Рис.3в). Вероятно, это связано с тем, что при длительном перемешивании начинается процесс гидролиза нитрата висмута. Это подтверждается понижением pH суспензии с 1.8 до 1.5 после 30 мин перемешивания. Частицы минимального размера формировались при перемешивании 30-60 мин.

Синтез дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ в гидротермально-микроволновых условиях

Гидротермально-микроволновой (ГТМВ) метод синтеза отличается высокой скоростью протекания реакции и равномерностью нагрева всего объема реакционной среды, позволяет направленно изменять фазовый состав и морфологию продуктов [5]. Нами впервые было проведено систематическое исследование кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ в системе $Bi(NO_3)_3$-GeO_2-H_2O-NH_4OH при ГТМВ воздействии. Однофазные образцы $Bi_4Ge_3O_{12}$ 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%.

Варьирование параметров синтеза, таких как: концентрация минерализатора, степень заполнения автоклава, температура и продолжительность синтеза, не оказало влияния на размер кристаллитов $Bi_4Ge_3O_{12}$ (50-100 нм). Изменялись только размер (0.5-15 мкм) и форма агрегатов. При малой доле аммиака (3.5об.%) преимущественно формировались скелетные кристаллы (Рис.4а), увеличение концентрации аммиака до 15об.% приводило к образованию веерообразных дендритов (Рис.4б). При изменении степени заполнения автоклава морфология не изменялась.

Введение дополнительных агентов позволяет эффективно управлять микроструктурой частиц. Механизм действия ПАВ при гидротермальном синтезе

дисперсных материалов объясняют способностью этих молекул избирательно связываться с определенными гранями кристалла и тем самым подавлять их рост [6]. Нами впервые было исследовано влияния дополнительных агентов различной природы на фазовый состав и микроструктуру синтезируемых в ГТМВ условиях частиц $Bi_4Ge_3O_{12}$.

Использование различных ПАВ: неионогенного, катионного и анионного не приводило к значительному изменению размера и формы частиц. При использовании глицерина были получены расщепленные кристаллы (заполнение автоклава 30%, 16,7 об.% глицерина, 7 об.% NH_3, 160°С, 120 мин). Интересно отметить, что при использовании этиленгликоля (до 30 об.%), ПЭГ-400 (до 40 об.%) и ПЭГ-6000 (25 мас.% раствор) такого эффекта не наблюдалось, несмотря на схожий механизм действия перечисленных дополнительных агентов.

Наиболее действенным оказалось введение в систему хелатирующего агента. ЭДТА способен образовывать стабильные комплексы $Bi[EDTA]^-$, что значительно снижает концентрацию свободного Bi^{3+} в растворе и тем самым помогает контролировать скорость зарождения и роста кристаллов. Введение 2,5 – 25,8 мл 0,1М ЭДТА не приводило к изменениям фазового состава. В присутствии ЭДТА были получены частицы в форме тетраэдров (Рис.4в), при этом средний размер частиц уменьшился в 2-4 раза по сравнению с $Bi_4Ge_3O_{12}$, полученным в ГТМВ условиях в отсутствие дополнительных агентов.

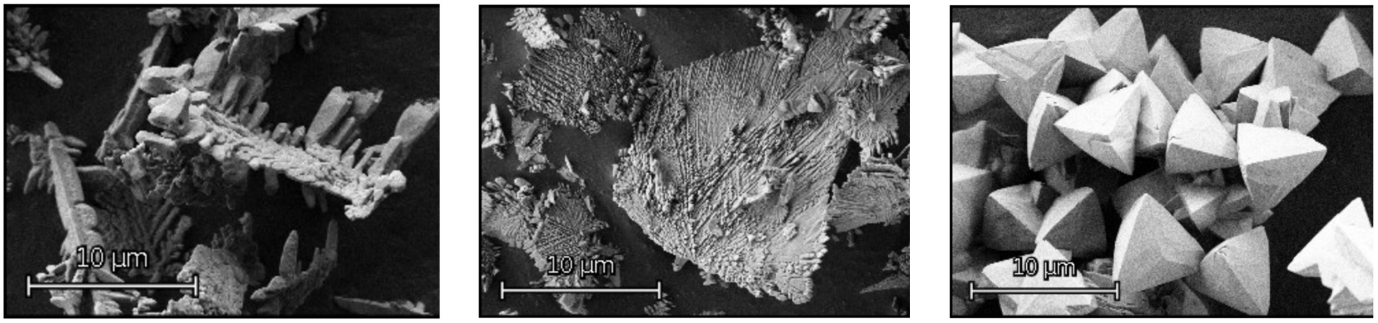
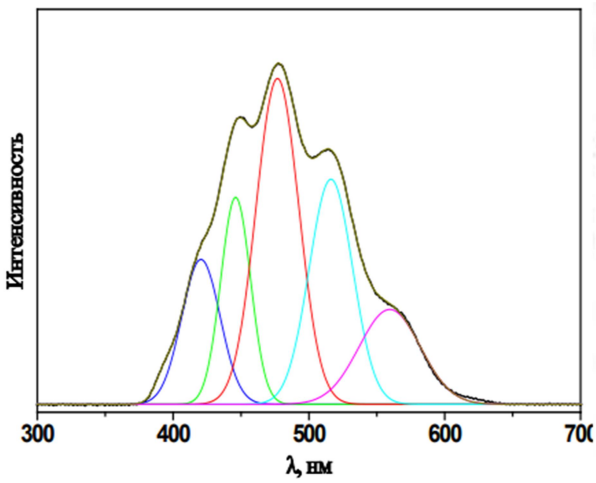


Рис.4. Микрофотографии образцов, полученных при 30% заполнении автоклава и (а) 3,5%об. NH_3, 200˚С, 2 ч; (б) 15%об. NH_3, 140˚С, 2 ч; (в) 3,5%об. NH_3, 160˚С, 15 мин, 25,8 мл ЭДТА.

Введение дополнительного агента любой природы позволило значительно снизить температуру (до 140˚С) и продолжительность синтеза (до 15 мин). Для всех выбранных агентов удалось подобрать режимы ГТМВ обработки, соответствующие получению однофазного продукта.

Исследование сцинтилляционных характеристик дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$

Были изучены спектрально-кинетические характеристики люминесценции дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$, синтезированного различными методами. Полоса радиолюминесценции во всех случаях лежит в области 380-600 нм и имеет сложную четко выраженную структуру (Рис.5а). Максимум полосы излучения приходится на 480 нм и в ней можно выделить 6 компонент при 393, 420, 446, 476, 516 и 559 нм, что полностью совпадает с известными данными для монокристаллического $Bi_4Ge_3O_{12}$. Форма и положение полосы рентгенолюминесценции не зависели от микроструктуры образца и метода его получения. Интенсивность радиолюминесценции синтезированных образцов была несколько ниже, чем у эталона (монокристалла $Bi_4Ge_3O_{12}$, перетертого до размера частиц ~50 мкм) и составляла от 35 до 90%.



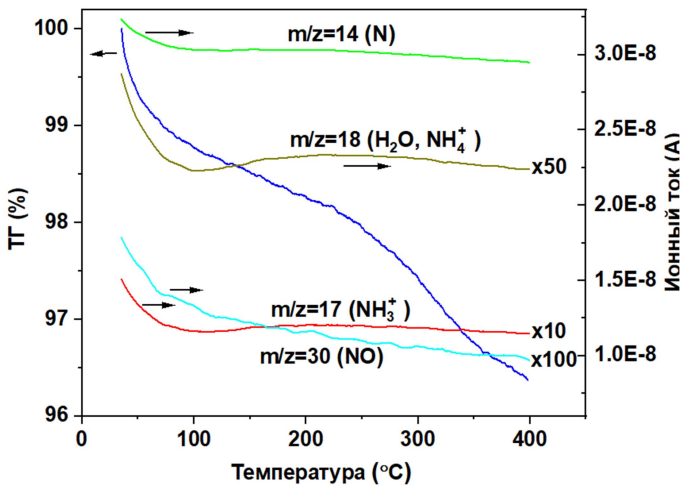


Рис.5. Спектр радиолюминесценции образца $Bi_4Ge_3O_{12}$, синтезированного в ГТМВ условиях (а); ТГ-кривые образца, полученного методом соосаждения с использованием азотной кислоты (б);

Кинетические характеристики радиолюминесценции для образцов с различной микроструктурой, полученных различными методами, приведены в Табл.2.

Для образцов, синтезированных в расплаве солей (ОКР>100нм), время затухания люминесценции совпадало с эталонным образцом $Bi_4Ge_3O_{12}$. Для образцов, полученных методом гомогенного осаждения, с меньшим размером кристаллитов (~100 нм) время затухания определялось двумя компонентами. Время затухания короткой компоненты составило t_1=46 нс, что на порядок лучше, чем для монокристаллического образца. Однако незначительный вклад в кинетику затухания (9% от общей интенсивности высвечивания) вносила медленная компонента с t_2=425 нс. Образцы, полученные методом соосаждения, не проявляли сцинтилляции. После

отжига при 250°C в течение 1 ч (Рис.5б) образцы стали проявлять сцинтилляционные свойства, однако интенсивность люминесценции оставалась низкой (Табл. 2).

Таблица 2. Сцинтилляционные характеристики дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$, синтезированного различными методами.

Метод синтеза	Инт., % эталона	ОКР/размер кристаллита*	Длительность высвечивания	
			τ, нс	Вклад, %
Синтез в расплаве солей	95±15	>100 нм	327	100
Метод возникающих реагентов	80±5	~100 нм	46 425	91 9
Соосаждение	30±5	70 нм	165	100
ГТМВ	**90**	**50 нм**	**11**	**100**
Эталон (перетертый монокристалл)	100	50 мкм	325	100

*по данным РЭМ

В ГТМВ условиях был получен образец, отличающийся наличием единственной интенсивной быстрой компоненты сцинтилляции с минимальным временем высвечивания 11 нс. Особое значение данного результата определяется тем, что малые времена высвечивания обеспечивают высокую скорость счета событий высокочувствительными детекторами. В частности, в томографии использование сцинтилляторов с улучшенным временным разрешением приводит к повышению качества изображения, улучшает чувствительность детектора и уменьшает время экспозиции объекта или дозу облучения пациента.

Таблица 3. Сцинтилляционные характеристики $Bi_4Ge_3O_{12}$, синтезированного в ГТМВ условиях.

V(общ)	NH_3		τ, min	T°C	Инт., % эталона	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

Варьирование условий ГТМВ синтеза в широких пределах показало, что малая длительность высвечивания характерна для всех образцов, полученных данным методом (Табл.3). Однозначной связи длительности люминесценции с морфологией образцов установить не удалось. Вероятно, что уменьшение времени затухания дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$, полученного ГТМВ методом, 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.

Исследование фотолюминесцентных характеристик дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$

Для дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$, полученного ГТМВ методом, были изучены фотолюминесцентные характеристики. Для исследования был выбран образец с характерным временем затухания радиолюминесценции, не отличающимся от эталона (300 нс). Такой выбор позволяет определить вклад различных оптических центров в спектр и кинетику люминесценции нелегированного $Bi_4Ge_3O_{12}$ и затем оценить влияние на них легирующих добавок РЗЭ.

Разница между спектрами люминесценции с разными временными задержками позволила определить спектральное положение оптических центров, ответственных за фиолетовую, зеленую и красную люминесценцию. В спектре люминесценции дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ удалось выделить четыре полосы с максимумами 417, 468, 555 и 641 (Рис.6а). Полоса свечения с максимумом 468 нм оказалась доминирующей, с большим временем жизни, так как при временной задержке 8.0 мкс остальные центры практически полностью высвечиваются. Следует отметить, что спектры флюоресценции с временным разрешением монокристалла $Bi_4Ge_3O_{12}$ (эталона) и дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ при одних и тех же условиях эксперимента совпадают и содержат одинаковое количество полос, составляющих суммарный контур свечения матрицы.

Кинетика затухания люминесценции дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ при данном возбуждении имела сложный вид и представляла собой сумму четырех экспонент с временами жизни $\tau \sim 0.16/0.30/0.70/2.7$ мкс с соотношением интенсивностей $I_1/I_2/I_3/I_4 = 0.55/0.245/0.185/0.02$, что полностью совпадает с кинетикой затухания эталона (Рис.6б). Совпадение кривых затухания флюоресценции выбранного дисперсного образца и эталона говорит о том, что при выбранной частоте регистрации в свечении матрицы участвуют одни и те же оптические центры.

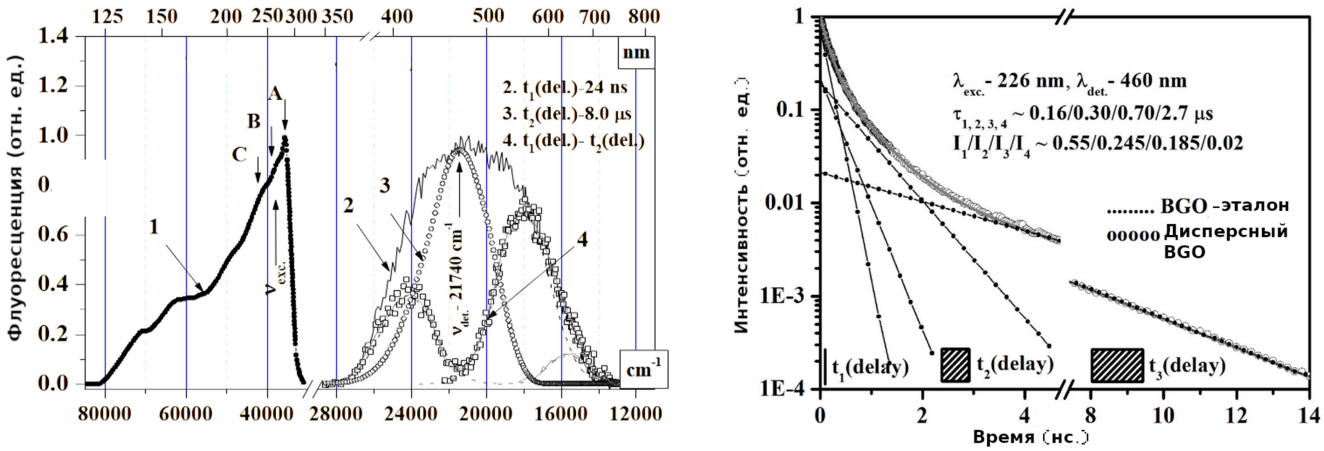


Рис.6. Спектр возбуждения ($\lambda_{exc.}$ = 266 нм) (кривая 1) и спектры флюоресценции дисперсного BGO для временных задержек 24 нс (кривая 2) и 8 мкс (кривая 3), нормированные по амплитуде. Кривая 4 - разность между спектрами флюоресценции дисперсного BGO с временными задержками 24 нс и 8 мкс. Линии с максимумами 417, 555 и 641 нм получены из разностного спектра флуоресценции (кривая 4) и аппроксимированы функцией распределения Гаусса.(а) Кривые затухания флуоресценции высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ и эталона (перетертого монокристалла $Bi_4Ge_3O_{12}$) при 300 К. ($\lambda_{det.}$ = 460 нм; $\lambda_{exc.}$ = 266 нм) (б).

Исследование люминесцентных и сцинтилляционных характеристик дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$, активированного ионами Pr^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}

Активирование $Bi_4Ge_3O_{12}$ атомами РЗЭ существенно расширяет область его применения. Для получения серии активированных образцов был выбран метод ГТМВ синтеза. Были изучены особенности кристаллизации $(Bi_{(1-x)}Ln_x)_4Ge_3O_{12}$ (Ln=Pr, Nd, Er, и Yb (x= 0.004-0.05)). Присутствие добавок РЗЭ вплоть до x=0.05 не оказывало существенного влияния на фазовый состав, размер и микроструктуру порошков $Bi_4Ge_3O_{12}$. Монотонное изменение параметров элементарной ячейки (Рис.7) при увеличении концентрации активатора свидетельствует о вхождении ионов РЗЭ в решетку $Bi_4Ge_3O_{12}$.

Спектрально-кинетические характеристики высокодисперсных порошков ортогерманата висмута, активированных РЗЭ, были исследованы методом селективного лазерного возбуждения при 300 К. При активировании $Bi_4Ge_3O_{12}$ ионами иттербия, неодима и эрбия кинетика затухания люминесценции ионов РЗЭ для всех исследуемых концентраций аппроксимируется двумя экспонентами, что позволяет судить о формирование двух различных типов оптических центров ионов РЗЭ. Рост концентрации ионов Yb^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+} приводил как к сокращению времени жизни обнаруженных оптических центров РЗЭ, так и к изменению соотношения в их интенсивностях, что говорит о концентрационном тушении люминесценции.

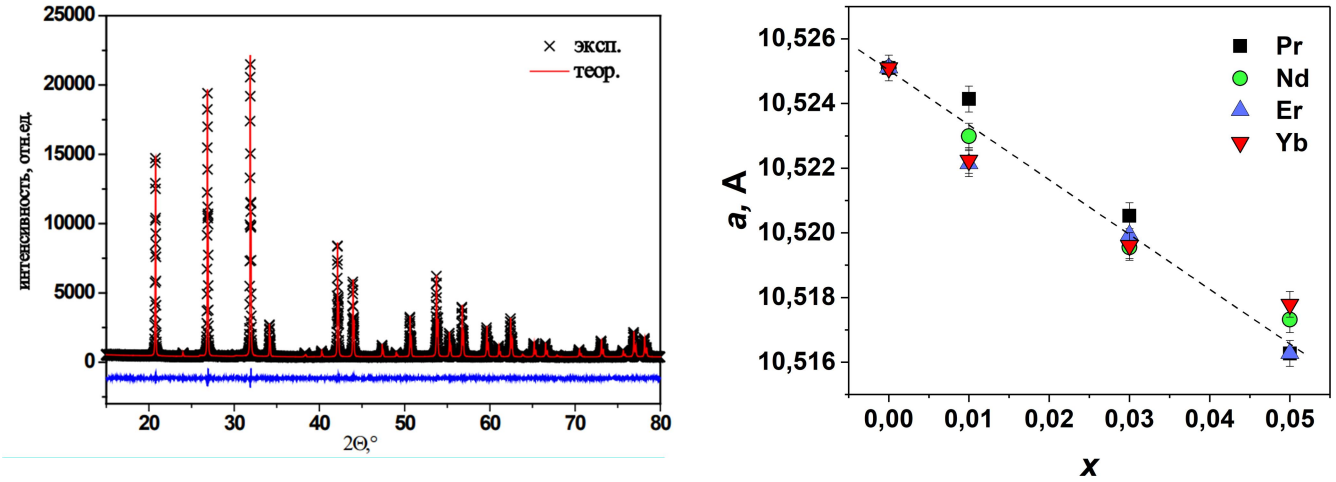


Рис.7. Экспериментальная и расчетная дифрактограммы $Bi_4Ge_3O_{12}$, полученного в ГТМВ условиях. Внизу приведена разностная кривая. Параметр элементарной ячейки a = 10.5251(3) Å (а); Зависимость параметра элементарной ячейки образцов $(Bi_{(1-x)}Ln_x)_4Ge_3O_{12}$ (Ln=Pr, Nd, Er, и Yb (x= 0.004-0.05)), полученных в ГТМВ условиях, от содержания активатора. ($r(Er^{3+})$=1.00Å; $r(Nd^{3+})$=1.12Å; $r(Pr^{3+})$=1.14Å; $r(Yb^{3+})$=0.98Å; $r(Bi^{3+})$=1.11Å)

Изменение концентрации ионов Pr^{3+} в интервале от x=0.01-0.05 не сказывалось на виде кинетики затухания люминесценции и на соотношении интенсивностей I_1/I_2, то есть концентрационное тушение отсутствовало. Кинетика затухания люминесценции этих образцов имела сложный характер распада, определяемый как матрицей, так и активатором. Впервые было установлено сокращение длительности люминесценции матрицы в 2.5 раза для $(Bi_{(1-x)}Pr_x)_4Ge_3O_{12}$.

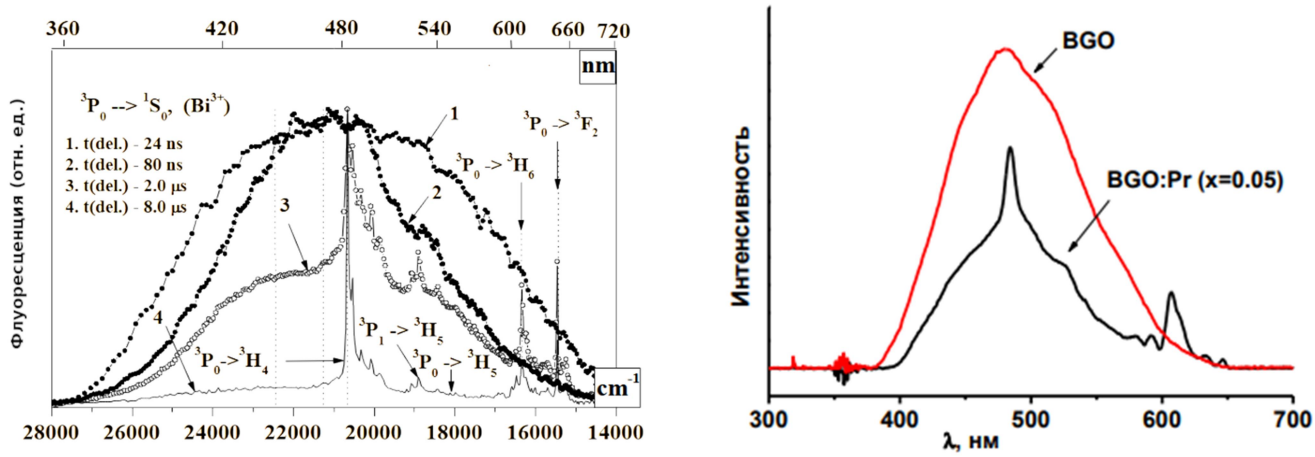


Рис.8. Времяразрешенные спектры фотолюминесценции дисперсного $(Bi_{(1-x)}Pr_x)_4Ge_3O_{12}$ (x=0.05). Возбуждение УФ излучением ($\lambda_{exc.}$=266 нм) (а); Спектры радиолюминесценции $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $(Bi_{(1-x)}Pr_x)_4Ge_3O_{12}$ (x=0.05) (б).

Было показано, что перенос энергии электронного возбуждения от матрицы ($Bi_4Ge_3O_{12}$), к ионам Pr^{3+} происходит по резонансному механизму с участием перехода $^3P_0$-->$^3H_6$ (Рис.8а).

Были изучены спектрально-кинетические характеристики радиолюминесценции ($Bi_{(1-x)}Ln_x)_4Ge_3O_{12}$ (Ln=Pr, Nd, Er, и Yb (x=0.004-0.05)). Показано, что интенсивность радиолюминесценции $Bi_4Ge_3O_{12}$ уменьшается с ростом концентрации РЗЭ, что сопровождается появлением новых полос, обусловленных переходами РЗ ионов, что свидетельствует о безызлучательном переносе энергии с возбужденных уровней Bi^{3+} на ионы РЗЭ. Впервые установлено, что легирование ионами Pr^{3+}, приводит к сокращению длительности высвечивания не только фото-, но и радиолюминесценции дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$. Кинетическая зависимость затухания сцинтилляции этих образцов характеризуется наличием быстрой (менее 50 нс) и медленной компонент затухания.

Таким образом показано, что встраивание в матрицу $Bi_4Ge_3O_{12}$ ионов Pr^{3+} приводит к улучшению кинетических характеристик радиолюминесценции, аналогично наблюдаемому эффекту в дисперсных образцах нелегированного $Bi_4Ge_3O_{12}$ с малым размером кристаллитов (ОКР<100 нм). Однако, активирование $Bi_4Ge_3O_{12}$ ионами РЗЭ менее перспективно для использования. Наблюдаемый в них перенос энергии с ионов висмута на ионы РЗЭ приводит к существенному снижению интенсивности высвечивания по сравнению с нелегированными (Рис.8б). К тому же, как показал наш эксперимент, меняя микроструктуру нелегированных образцов можно достичь меньшей длительности люминесценции, но с единственной компонентой затухания и большей интенсивностью высвечивания.

Создание композитных аэрогелей SiO_2-$Bi_4Ge_3O_{12}$.

Из литературы известно, что дисперсные сцинтиллирующие частицы в прозрачной матрице демонстрируют значительно более высокое пространственное разрешение, чем частицы люминофора микронного размера в керамических детекторах [9]. Нами был предложен метод получения композитов SiO_2-$Bi_4Ge_3O_{12}$, где в качестве матрицы выступает SiO_2 аэрогель. Процесс получения композитного материала включал в себя следующие стадии: синтез золя SiO_2, введение частиц $Bi_4Ge_3O_{12}$, 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 (Табл.4). Для получения композитов был выбран растворитель ацетон и HF (5×10^{-4} моль) в качестве катализатора гелирования. После состаривания золя в образец вводили и диспергировали 1 мас.% дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$.

Табл.4. Характеристики SiO_2 в зависимости от условий получения.

Растворитель	Катализатор гелирования, мл (моль)	ρ, г/см^3	$S_{БЭТ}$, м^2/г
Изопропанол	HF 0.024 (5×10^{-4})	0,23	970
Изопропанол	NH_4OH 0.028 (2.5×10^{-4})	0,18	500
Метанол	HF 0.024 (5×10^{-4})	0,23	670
Метилцеллозольв	HF 0.024 (5×10^{-4})	0,22	630
Ацетон	HF 0.024 (5×10^{-4})	0,31	860
Метиллактат	HF 0.024 (5×10^{-4})	0,20	660

В качестве наполнителя были использованы образцы дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$, полученные методами ГТМВ, методов возникающих реагентов и в расплаве солей. Исследование сцинтилляционных свойств композитов показало, что импульсы сцинтилляции $Bi_4Ge_3O_{12}$ в аэрогеле не отличаются от характеристик $Bi_4Ge_3O_{12}$, использованного в качестве наполнителя. Световыход соответствует массовому содержанию фазы $Bi_4Ge_3O_{12}$ в аэрогеле. Полученные композиты можно рассматривать как перспективный ультралегкий сцинтилляционный материал.

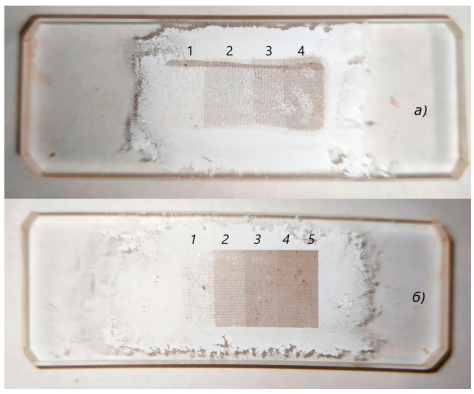
Применение высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ для регистрации альфа-излучения

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 для изготовления сцинтилляционных экранов, преимущество которых состоит в возможности создания окна детектора большой площади. Ранее $Bi_4Ge_3O_{12}$ в данном качестве не использовали.

При закреплении дисперсного сцинтиллятора на подложке применение каких-либо связующих веществ нежелательно, так как это существенно ухудшает долговечность и люминесцентные характеристики. Нами впервые была проведена работа по созданию слоев сцинтиллятора путем импульсного лазерного облучения порошка $Bi_4Ge_3O_{12}$ субмикронного размера на подложке из кварца. На подложки из оптического кварцевого стекла методом полива помещали одинаковые количества суспензии синтезированного $Bi_4Ge_3O_{12}$ (0,5±0,05 мг) в 0,5 мл изопропанола, таким образом, чтобы обеспечить равные площади нанесения. После высушивания толщина слоя порошка составляла ~ 50 мкм.

Лазерная обработка слоя порошка при мощности лазера 5 Вт 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 (Рис.9а).

Показано, что под действием лазерного излучения происходит испарение материала подложки, который затем конденсируется над поверхностью слоя $Bi_4Ge_3O_{12}$. По данным РСМА химический состав $Bi_4Ge_3O_{12}$ не нарушается - состав сферических частиц строго соответствует ортогерманату висмута, а нитей - оксиду кремния (Рис. 9б). «Паутина» SiO_2 оседает на поверхности $Bi_4Ge_3O_{12}$, связывая тем самым подложку и нанесенный на нее $Bi_4Ge_3O_{12}$.



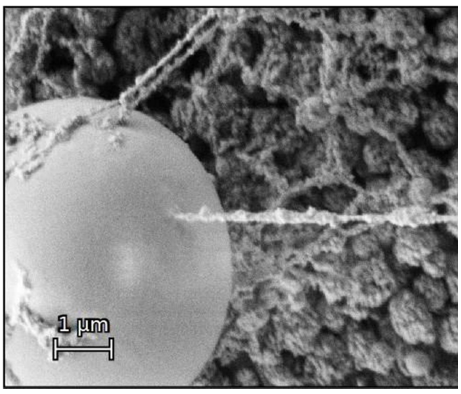


Рис. 9. Вид образцов при различных режимах лазерной обработки (а); Поверхность слоя $Bi_4Ge_3O_{12}$ после лазерного облучения в течение 2 мкс (б).

Время высвечивания сцинтилляции нанесенного на подложку $Bi_4Ge_3O_{12}$ совпадает с характеристиками порошка до лазерной обработки. При возбуждении сцинтилляций α-частицами было показано сокращение длительности высвечивания люминесценции дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ по сравнению с монокристаллом (Табл.5)

Табл.5. Кинетические характеристики сцинтилляционных экранов при возбуждении α-частицами.

$Bi_4Ge_3O_{12}$	Инт., %	Быстрая компонента		Медленная компонента	
		τ(затухания), нс	Доля, %	τ(затухания), нс	Доля, %
Дисперсный	60	105	90	380	10
Эталон (монокристалл)	100	215	65	850	35

В результате проведенного исследования разработана методика иммобилизации порошка $Bi_4Ge_3O_{12}$ на кварцевой подложке методом импульсного лазерного облучения. Показано, что при лазерной обработке происходит испарение материала кварцевой подложки, что приводит к эффективной иммобилизации частиц $Bi_4Ge_3O_{12}$ без нарушения их стехиометрии.

Выводы

1. Разработаны методы синтеза однофазного дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ 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 BGO с размером ОКР ~ 50 нм.

2. Установлены закономерности фазообразования при синтезе дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ методом соосаждения и показана зависимость скорости кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ от концентрации прекусоров. Установлено, что при смешении растворов прекурсоров может выпадать осадок $Bi_6O_5(OH)_3(NO_3)_5(H_2O)_3$ при использовании концентрированных исходных растворов ($C(GeO_2)$ 0.240-0.717M; $C(Bi(NO_3)_3)$ 1.605-2.410M)), или формироваться истинный раствор ($C(GeO_2)\leq0.0752$ M; $C(Bi(NO_3)_3\leq0,642$M). Достоинством разработанного метода является возможность синтеза целевого продукта при комнатной температуре.

3. Проведено систематическое исследование кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ в системе $Bi(NO_3)_3$-GeO_2-H_2O-NH_4OH при гидротерально-микроволновом воздействии. Показано, что ведение 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 $Bi_4Ge_3O_{12}$ с ОКР ~ 50 нм

4. Определены спектрально-кинетические характеристики радиолюминесценции дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ и впервые показано сокращение длительности высвечивания радиолюминесценции по сравнению с монокристаллом. В ГТМВ условиях получен дисперсный $Bi_4Ge_3O_{12}$ (ОКР~ 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 $Bi_4Ge_3O_{12}$ при возбуждении α-частицами по сравнению с монокристаллом.

5. Получены дисперсные твердые растворы $(Bi_{1-x}Ln_x)_4Ge_3O_{12}$ (Ln= Pr, Nd, Er, и Yb; x= 0.004-0.05). Впервые установлено сокращение время затухания фото- и радиолюминесценции дисперсного $(Bi_{1-x}Pr_x)_4Ge_3O_{12}$ (x= 0.004-0.05) с ростом концентрации Pr^{3+}. Показано, что сокращение времени высвечивания люминесценции происходит за счет переноса энергии электронного возбуждения от матрицы ($Bi_4Ge_3O_{12}$) к ионам Pr^{3+} по резонансному механизму с участием перехода $^3P_0$-->$^3H_6$.

6. Разработаны методы иммобилизации дисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ в объеме SiO_2-аэрогелей и на кварцевой подложке. Созданы новые композитные сцинтилляционные материалы для детектирования потоков ионизирующих излучений.

Список цитируемой литературы

1. Weber M. J., Monchamp R. R. Luminescence of $Bi_4Ge_3O_{12}$: Spectral and decay properties //Journal of Applied Physics. – 1973. – Т. 44. – №. 12. – P. 5495-5499.

2. Zhang W. et al. Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline Y_2SiO_5: Eu //Chemical physics letters. – 1998. – Т. 292. – №. 1-2. – P. 133-136.

3. Wang W. N. et al. Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors //Chemistry of Materials. – 2007. – Т. 19. – №. 7. – С. 1723-1730.

4. Shim J. B. et al. Radio-, photo-and thermo-luminescence characterization in Eu^{3+}-doped $Bi_4Ge_3O_{12}$ single crystal for scintillator application //Optical Materials. – 2003. – Т. 24. – №. 1-2. – P. 285-289.

5. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of hydrothermal technology. – William Andrew, 2012.

6. Bárdos E. et al. Hydrothermal crystallization of bismuth oxychlorides (BiOCl) using different shape control reagents //Materials. – 2021. – Т. 14. – №. 9. – С. 2261.

7. Pugh W. CXCIX.—Germanium. Part IV. The solubility of germanium dioxide in acids and alkalis //Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1929. – P. 1537-1541.

8. Вехов В.А. и др. Изменение состояния и растворимости двуокиси германия в аммиачных водных растворах // Журнал неорганической химии. –1966. – Т. 11. – № 2. – С. 273-241.

9. Kang Z. et al. CdTe quantum dots and polymer nanocomposites for x-ray scintillation and imaging //Applied physics letters. – 2011. – Т. 98. – №. 18.

Список публикаций, в которых отражены основные научные результаты диссертационной работы

Статьи

1. Володин В.Д. Сцинтилляционный экран на основе высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ 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 SiO_2 аэрогеля, содержащего высокодисперсный $Bi_4Ge_3O_{12}$ / 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 $Bi_4Ge_3O_{12}$scintillator doped with 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. T. 128. P. 112330.

5. **Veselova V.O.** Effect of different organic additives on the shape, size and scintillation properties of $Bi_4Ge_3O_{12}$ powders synthesized by the microwave-hydrothermal method / Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D., Egorysheva A.V. // Advanced Powder Technology. 2021. T. 32. №. 1. P. 175-185.

6. **Веселова В.О.** Синтез высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ 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 NaCl/KCl / Гайтко О.М., **Веселова В.О.**, Володин В.Д., Егорышева А.В. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. №. 6. С. 648-652.

Патент

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

Тезисы докладов

1. **Веселова В.О.,** Дудкина Т.Д., Володин В.Д., Егорышева А.В. «Тонкослойный детектор альфа-частиц на основе $Bi_4Ge_3O_{12}$» // XIII Международная конференция по фотонике и инфорационной оптике, НИЯУ МИФИ, Москва, Россия (24-26 января 2024)

2. **Веселова В.О.** «Получение высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ с использованием микроэмульсии типа "вода в масле"» // XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», ИМЕТ РАН, Москва, Россия (18 - 21 октября 2022)

3. **Веселова В.О.**, Гайтко О.М., Егорышева А.В. «Гидротермальный ситнтез высокодисперсных порошков $Bi_4Ge_3O_{12}$ в присутствии органических добавок» // XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения), Иваново, Россия (20-24 сентября 2021)

4. **Veselova V.O.** «Synthesis of highly dispersed $Bi_4Ge_3O_{12}$ by coprecipitation» // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV2021», Санкт-Петербург, Россия (6-10 сентября 2021)

5. **Веселова В.О.**, Гайтко О.М., Володин В.Д., Егорышева А.В. «Сцинтилляционные характеристики высокодисперсных порошков $(Bi_{1-x}Ln_x)_4Ge_3O_{12}$, Ln= Pr, Nd, Er, и Yb (x= 0.004-0.05)» // IX Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» к 100-летию со дня рождения академика Б.К. Вайнштейна, Москва, Россия (22–26 ноября 2021)

6. Шафранов М.А., **Веселова В.О.** «Получение высокодисперсного порошка ортогерманата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ методом соосаждения» // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия (6-9 апреля 2021)

7. Alimov O.K., Doroshenko M.E., Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Pierpoint K.A., Shodiev H., **Veselova V.O.** // «Laser Spectroscopy of New Highly Dispersed $Bi_4Ge_3O_{12}$ Powders Doped with Pr^{3+} Ions» Laser Congress 2021 © OSA 2021, online (3-7 октября 2021)

8. **Веселова В.О.**, Гайтко О.М., Егорышева А.В. «Гидротермальный ситез высокодисперсных порошков $Bi_4Ge_3O_{12}$ в присутствии органических добавок» // Кластер конференций, Иваново, Россия (20-24 сентября 2021)

9. **В.О. Веселова**, А.В. Егорышева, Н.А. Сипягина, О.М. Гайтко «Новые композитные сцинтиляционные материалы на основе $Bi_4Ge_3O_{12}$» // XII всероссийская школа-конференция молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем” Иваново, Россия (7-11 октября 2019)

10. **Веселова В.О.,** Гайтко О.М., Егорышева А.В. «Синтез и изучение сцинтилляционных свойств высокодисперсного ортогерманата висмута» // IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия (9-12 апреля 2019)

11. Егорышева А.В., **Веселова В.О**., Гайтко О.М. «Получение вискеров $Bi_4Ge_3O_{12}$ » // XXI Менделеевский съезд, Санкт-Петербург, Россия (9-13 сентября 2019)

12. Egorysheva A.V., Gajtko O.M., **Veselova V.O.**, Ellert O.G. «Synthesis of ultra-fine bismuth germanate for scintillation applications» // 4th International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, Намюр, Бельгия (16-20 июля 2018)

Благодарности

Автор искренне благодарит чл.-корр. РАН В.К. Иванова, д.х.н. С.А. Лермонтова, к.х.н. Е.А. Страумал, Г.П. Копицу, Н.А. Сипягину, А.А. Александрова, С.В. Голодухину, к.х.н. А.Е. Баранчикова за помощь в ряде экспериментов и обсуждение результатов. Особую благодарность автор выражает к.х.н. О.М. Гайтко.