

УДК 66.084.8

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ МЕТОДОМ СВС В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2019 г. В. О. Веселова¹, О. М. Гайтко¹, В. Д. Володин²,
С. В. Голодухина^{1,3}, А. В. Егорышева^{1,*}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 05.06.2019 г.

Принята к публикации 11.06.2019 г.

Разработана оригинальная методика синтеза $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) методом СВС. Впервые в данной реакции нагрев органического топлива (мочевины) осуществляли с помощью микроволнового излучения, что позволило интенсифицировать процесс его разложения равномерно во всем объеме исходной шихты. Оказалось, что определяющими параметрами синтеза являются pH среды, объем жидкой фазы в системе, а также способ предварительной гомогенизации исходной смеси. Варьирование параметров позволило снизить продолжительность синтеза до 3 мин. Получены образцы BGO с квазисферическими частицами, перспективные для создания сцинтилляционной керамики. Также синтезированы порошки, отличающиеся на порядок лучшими кинетическими характеристиками сцинтилляции по сравнению с монокристаллическим BGO, интересные с точки зрения создания сцинтилляционных материалов для высокочувствительных детекторов.

Ключевые слова: $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, сцинтиллятор, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микроволновая обработка, высокодисперсные порошки

DOI: 10.1134/S0002337X19120145

ВВЕДЕНИЕ

Детектирование γ -излучения является неотъемлемым этапом многих технологических процессов, от радиологического мониторинга окружающей среды до функционирования томографа. Один из наиболее распространенных методов регистрации основан на применении неорганических монокристаллических сцинтилляторов. Основными требованиями, предъявляемыми к сцинтилляционным материалам, являются радиационная и химическая стойкость, негигроскопичность, высокий световыход, положение максимума полосы излучения в видимом диапазоне. Всеми этими достоинствами обладает ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), благодаря чему он стал востребован как материал для монокристаллических сцинтилляторов [1]. Неоспоримым преимуществом BGO является и высокое значение эффективного атомного номера $Z_{\text{эф}}$ ($Z_{\text{эф}} = 73$), определяющее его малую радиационную длину (1.12 см). Однако все известные способы выращивания монокристаллов – метод Чохральского [2], метод Бриджмена [3] и гидро-

термальный рост на затравку [4] – сопряжены со значительными энерго-, время- и трудозатратами, что влечет за собой высокую себестоимость сцинтилляторов.

Последние исследования показали, что в ряде случаев использование керамических или композитных материалов позволяет не только удешевить производство детекторов, но и значительно расширить возможности варьирования их размеров и форм, а также снизить время высвечивания, что в свою очередь положительно влияет на временное и энергетическое разрешение детекторов [5]. Необходимым условием создания таких материалов является разработка методов синтеза высокодисперсных порошков соответствующего вещества. Данная задача пока была решена только для достаточно простых по составу веществ, таких как $\text{ZnO}:\text{Zn}$ [6], $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$ [7], $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [8]. Синтез высокодисперсного BGO является более сложной задачей. Круг работ, направленных на ее решение, весьма ограничен. Простой в исполнении твердофазный синтез поликристаллического

BGO получил широкое распространение [9, 10]. Однако для частиц, полученных данным методом, характерны размеры в сотни микрон и неоднородность распределения по размерам. В работе [11] показано, что использование синтеза в расплаве солей позволяет сократить время и температуру термической обработки, а также уменьшить размер частиц до 10–30 мкм. Слабоагрегированные частицы размером 5–30 мкм также можно получить традиционным гидротермальным методом [4, 12].

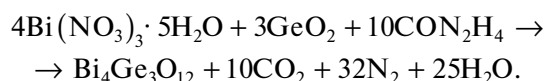
В работах [13, 14] удалось получить порошки BGO с размером кристаллитов порядка 100 ± 30 нм при использовании различных вариантов метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Однако данный результат был достигнут за счет потери однофазности образцов. Были зафиксированы такие примесные фазы, как GeO_2 , Bi_2O_3 или Bi_2GeO_5 . Методики, предложенные в данных работах, требуют многостадийной обработки, в том числе при высоких температурах, использования тока инертного газа и высоких давлений [13]. В качестве органического топлива авторы [13, 14] использовали гидразин и мочевины, а для инициации процесса нагревали смесь на электрической плитке до 500°C . Было установлено [14], что фазовый состав продукта реакции в значительной мере зависит от pH, который варьировался добавлением раствора аммиака. Наибольшее содержание ортогерманата висмута в продукте наблюдалось при pH 9.

Целью настоящей работы было получение высокодисперсного BGO методом СВС, а также проведение систематического изучения влияния состава реакционных смесей и параметров синтеза на фазовый состав и микроморфологию частиц продукта реакции и выявление корреляций между условиями синтеза, морфологией и сцинтилляционными характеристиками синтезированных образцов. Впервые предложено использовать микроволновое излучение для инициации разложения мочевины в процессе СВС высокодисперсного BGO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза были взяты реактивы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ЛабТех, “ч. д. а.”), GeO_2 (Aldrich, 99.98%) и мочевины (ХимМед, “ч. д. а.”). К стехиометрической смеси 1.8 ммоль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 1.2 ммоль GeO_2 прибавляли 5–25 ммоль мочевины в качестве органического топлива. Сухую смесь компонентов либо перетирали в агатовой ступке 5–15 мин, либо заливали 100–500 мл воды и перемешивали на магнитной мешалке в течение 5–60 мин, или же подвергали ультразвуковому воздействию в ультразвуковой ванне “ГРАД 28-35” мощностью 110 Вт в течение 5–30 мин. Для измерения

pH использовали CRISON pH electrode 50 21. Гомогенизированную смесь исходных реактивов помещали в коническую колбу и добавляли к ней 5–500 мл аммиака. Полученную суспензию подвергали микроволновой обработке в печи Panasonic NN-SD556M (мощность 1100 Вт, частота 2.45 ГГц) в течение 3–6 мин. Протекающая реакция описывается следующим уравнением:



Полученный продукт многократно промывали дистиллированной водой, центрифугировали и высушивали в сушильном шкафу при температуре 50°C .

Фазовый состав продукта определяли методом РФА с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр и LYNXEYE-детектор). Данные дифракции были собраны в диапазоне углов 2θ от 15° до 55° с шагом 0.02° , временем накопления 0.3 с/шаг. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием данных JCPDS.

Морфологию полученных образцов изучали методом растровой электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40 в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН (увеличение до 9×10^5 , ускоряющее напряжение 1 кВ).

Спектры сцинтилляции измеряли при комнатной температуре на миниспектрометре FSD-10 (ООО Ortofiber). Сцинтилляцию возбуждали излучением рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом ($U = 35$ кВ, $I = 30$ мА).

Для измерения кинетических характеристик сцинтилляции в качестве источника монохроматического γ -излучения был выбран образцовый источник ОСГИ-3 активностью 100 кБк Cs-137. Для устранения помех β -излучения использовали фильтр из свинцовой пластины (0.5 мм), установленной в непосредственной близости к образцу. Импульсы света регистрировали с помощью ФЭУ типа Hamamatsu R1307 (анодное напряжение 950 В) с равномерным делителем $R_n = 1$ МОм, нагруженным на трансимпедансный усилитель ОУ AD8000 с сопротивлением цепи обратной связи 100 Ом. Постоянная времени схемы, определяемая выходной емкостью ФЭУ, паразитными емкостями монтажа и временными характеристиками ОУ, составила около 20 нс, время нарастания определялось ФЭУ и составило 7 нс. Регистрацию спектров амплитуд импульсов фототока осуществляли с помощью процессора импульсных сигналов “Колибри” (ООО GreenStar), а исследование формы импульсов – с применением осциллографа Rigol DS1102E с полосой 100 МГц и частотой дискретизации 1 ГГц.

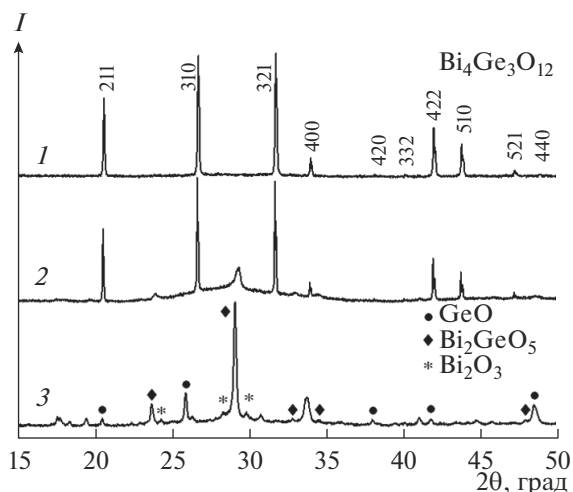


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных после обработки смеси с содержанием 2 (3), 10 (2), 20 мл раствора аммиака (1) (перед добавлением аммиака сухие компоненты перетирали в агатовой ступке в течение 5 мин; время микроволновой обработки 6 мин при максимальной мощности).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент показал, что использование микроволнового излучения позволило не только достичь необходимых температур для инициации разложения мочевины в процессе СВЧ, но и сделать нагрев более равномерным во всем объеме реакционной смеси.

Установлено, что, как и было описано ранее [13, 14], количество примесей уменьшается пропорционально количеству добавленного раствора аммиака. Наиболее чистый образец получен в присутствии 20 мл аммиака (рис. 1). При таком объеме аммиака реакция фактически происходит в жидкой фазе: прекурсоры суспензированы в растворе.

Исходя из полученных данных было предложено модифицировать способ синтеза и использовать разновидность СВЧ – горение растворов [15]. Для этого реакционную смесь разбавляли дистиллированной водой до объемов 100, 250 и 500 мл. Все твердые компоненты реакции, в том числе мочевины в количестве 5 ммоль (0.2874 г), перетирали в агатовой ступке в течение 5 мин и затем заливали водой. Исходный pH смеси составлял от 1.8 до 2.3 в зависимости от степени разбавления. Такая среда определяется гидролизом нитрата висмута и, в некоторой степени, мочевины. Затем к суспензии прибавляли аммиак и подвсвертали полученную смесь микроволновой обработкой в течение 6 мин. Независимо от объема реакционной смеси однофазные образцы удалось получить при добавлении раствора аммиака в количестве 10 об. %, что соответствует pH 11. При

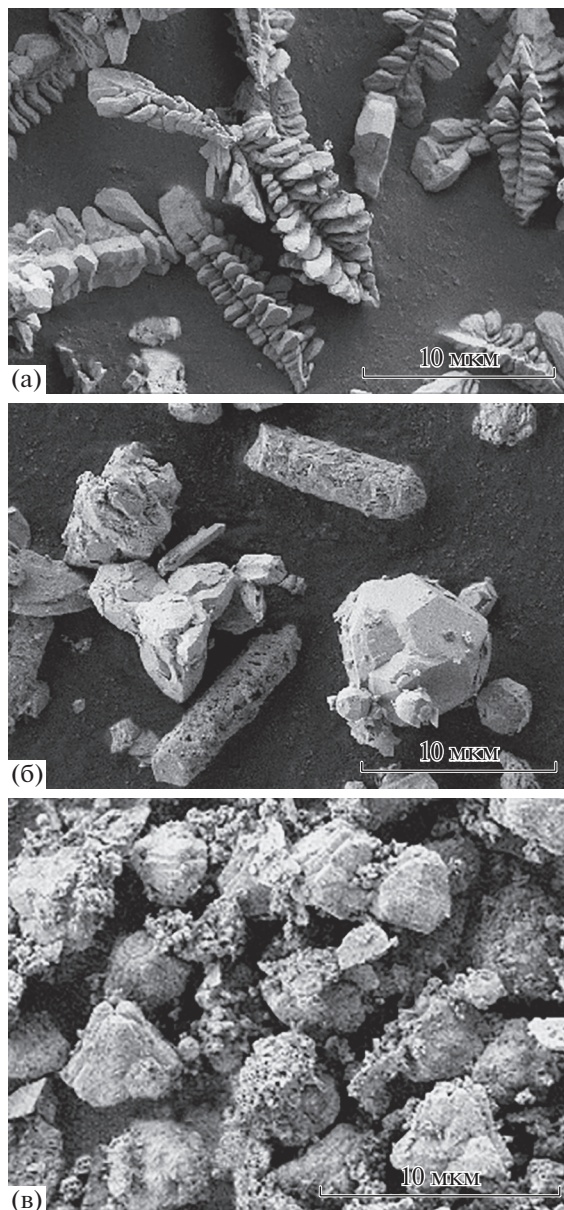


Рис. 2. Частицы, полученные в объеме 100 (а) и 500 мл (б), а также в объеме 500 мл при пятикратном увеличении количества мочевины (в).

отклонении от данного содержания аммиака в образце присутствовала рентгеноаморфная фаза. В дальнейшем все опыты проводились при pH 11.

При синтезе в объеме 100 мл частицы представляли собой дендриты (рис. 2а). Увеличение объема до 500 мл приводило к образованию частиц смешанной морфологии: шестигранных призм, тетраподов и додекаэдров с размером до 10 мкм (рис. 2б). Таким образом, можно сделать вывод, что фазовый состав зависит от pH, тогда как морфология частиц в большей степени определяется объемом реакционной смеси.

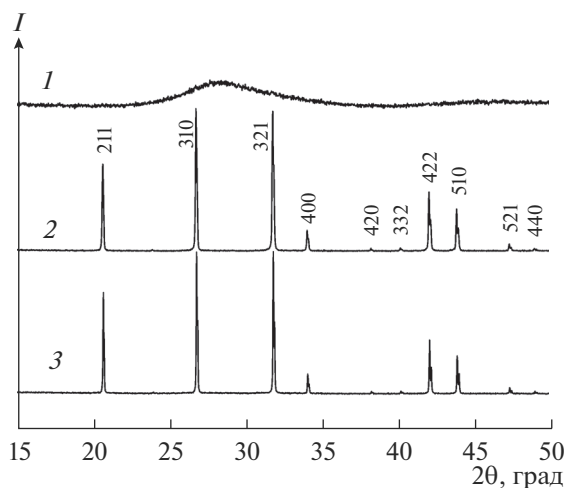


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, синтезированных при перетирании смеси в течение 5 (3), 10 (2) и 15 мин (1) (общий объем смеси 100 мл, 10 об. % NH_3 , 6 мин микроволновой обработки при максимальной мощности).

Варьирование количества органического топлива показало, что увеличение объема реакционной смеси не требует пропорционального увеличения количества мочевины относительно исходного для получения однофазного ВГО. При этом кратное увеличение мочевины в любом объеме ведет к большей дисперсности и кристалличности продукта и более равномерному распределению частиц по размеру (рис. 2в).

Установлено влияние метода гомогенизации смеси на фазовый состав и морфологию продукта. Так, при перетирании твердых компонентов в агатовой ступке морфология частиц ВГО не менялась в зависимости от времени перетирания, наблюдался скелетный рост частиц. Однако при перетирании дольше 15 мин продукт был полностью аморфен (рис. 3).

В качестве еще одного метода гомогенизации была предложена ультразвуковая обработка водной суспензии смеси исходных реактивов. Однако она не позволила добиться хорошей воспроизводимости результатов и установить достоверную закономерность. В большинстве опытов были синтезированы однофазные либо с примесью аморфного вещества порошки ВГО с частицами в форме пластинок или стержней (рис. 4).

Наиболее успешным методом гомогенизации оказалось перемешивание суспензии исходных реактивов на магнитной мешалке. При использовании этого метода фазовый состав продукта не менялся в зависимости от времени гомогенизации, но при увеличении ее длительности значительно менялась морфология. Следует отметить, что при длительном перемешивании изменялся рН смеси. При перемешивании смеси объемом

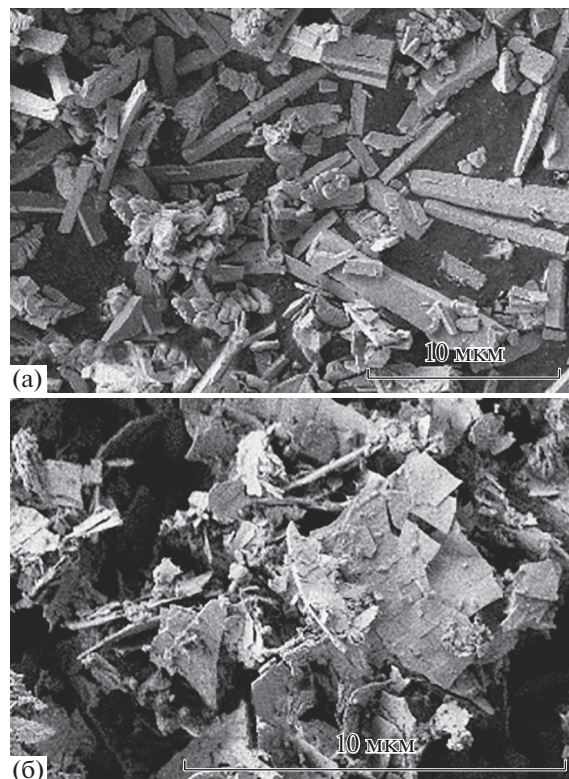


Рис. 4. Микрофотографии образцов, синтезированных при ультразвуковой гомогенизации исходных суспензий в течение 10 (а) и 15 мин (б).

90 мл в течение 5 мин рН составлял 1.77. Увеличение времени перемешивания до 40 мин приводило к снижению рН до 1.50, что свидетельствует о более полном протекании гидролиза нитрата висмута. Для образцов, перемешиваемых в течение 5 мин, наблюдался дендритный рост (рис. 5а), а при увеличении времени гомогенизации до 10 мин разрастание дендритов прекращалось и преобладал скелетный рост. При дальнейшем увеличении времени перемешивания были получены агрегаты из кристаллитов размером менее микрона со значительно более равномерным распределением по размеру. Частицы минимального размера (200–500 нм) удалось синтезировать при перемешивании в течение 30–60 мин (рис. 5б). Частицы в виде призм были получены при перемешивании в течение 20 ч (рис. 5в).

Были проведены контрольные эксперименты в стандартных условиях (5 ммоль мочевины, 100 мл общий объем, 10 об. % NH_3 , 6 мин микроволновой обработки), но без какой-либо гомогенизации. В этих случаях были получены либо аморфные, либо неоднородные продукты.

На завершающей стадии работы было изучено влияние длительности и мощности микроволновой обработки на фазовый состав и морфологию продуктов. Уменьшение мощности об-

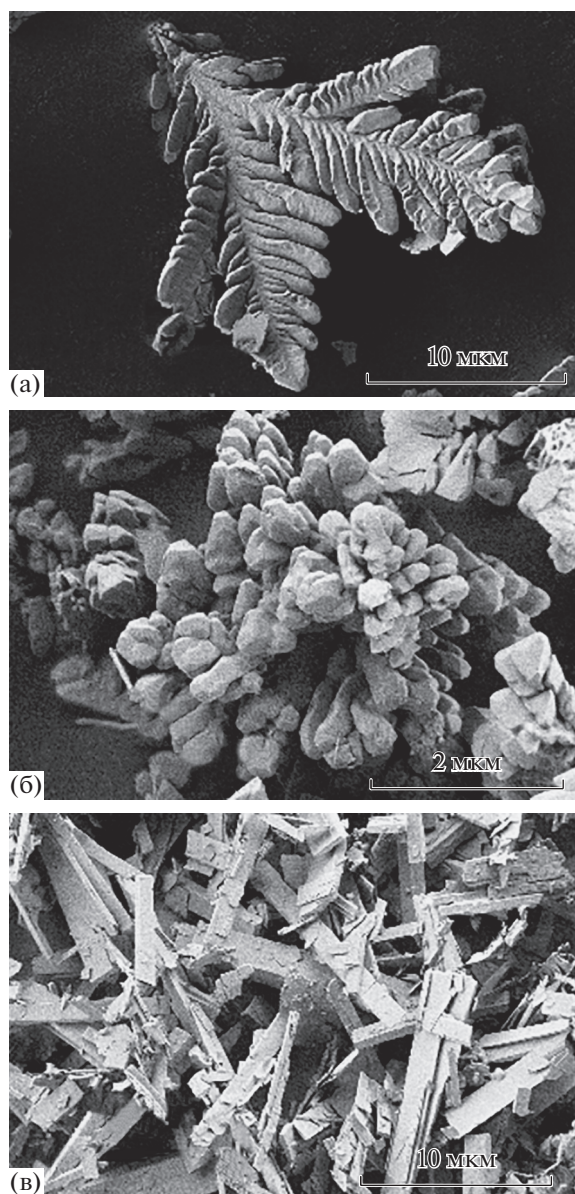


Рис. 5. Микрофотографии частиц, полученных при перемешивании в течение 5 (а), 30 мин (б) и 20 ч (в).

работки привело к возникновению примесей рентгеноаморфной фазы. Уменьшение времени в два раза относительно стандартного (рис. 6а) для всех предыдущих опытов при сохранении мощности микроволновой обработки не привело к возникновению фазовых неоднородностей. При синтезе в течение 3 мин в объеме 100 мл продукт состоял в основном из квазисферических частиц размером не более 2 мкм (рис. 6б). За это же время синтеза в объеме 500 мл были получены сферические частицы со средним размером 800 нм (рис. 6в). Такая форма и размер делают эти порошки перспективными для создания на их основе керамики.

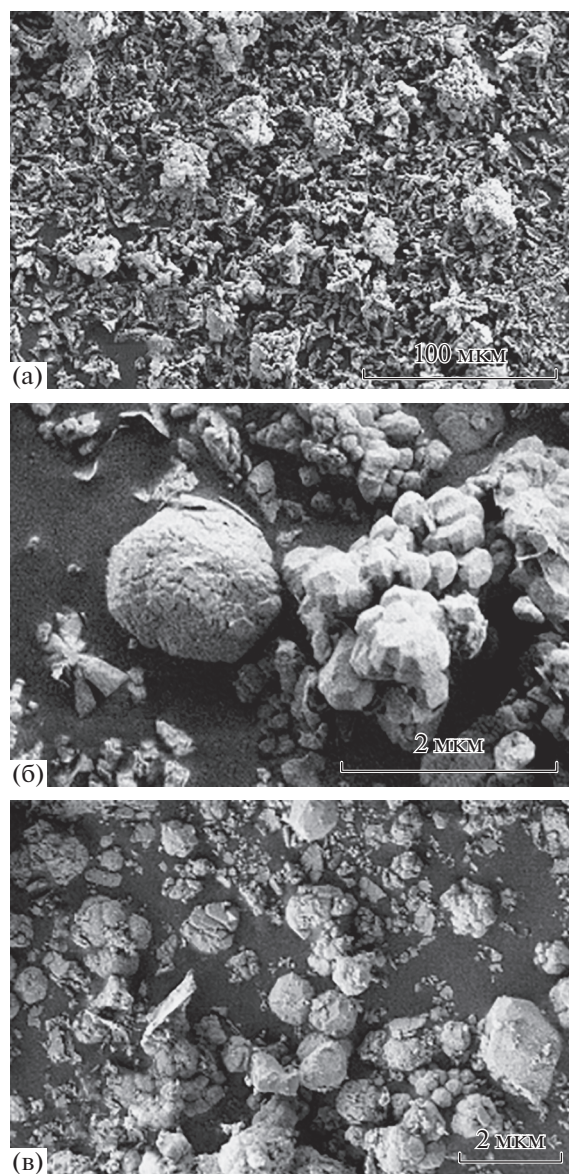


Рис. 6. Образцы общим объемом 100 мл, подвергавшиеся микроволновому воздействию в течение 6 (а) и 3 мин (б); и объемом 500 мл, облучавшийся 3 мин (в).

Для ряда синтезированных образцов были исследованы спектрально-кинетические сцинтилляционные характеристики. Для сравнения был подготовлен эталонный образец из порошка, полученного растиранием монокристалла ВГО до размера частиц 10–50 мкм. Полоса высвечивания синтезированных порошков лежит в области 380–600 нм (рис. 7). Она имеет сложную структуру. Можно выделить пять компонент с максимумами при 420, 446, 476, 516 и 559 нм. Наибольшую интенсивность имеет компонента с максимумом при 476 нм. Таким образом, спектральный состав рентгенолюминесценции синтезированных порошков полностью соответствует спектру моно-

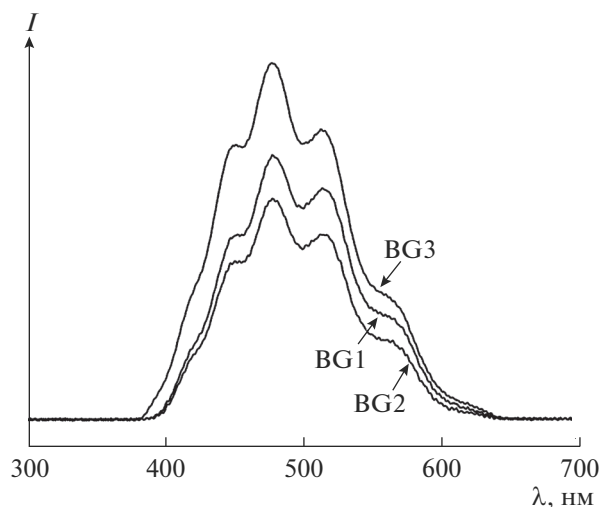


Рис. 7. Спектр рентгенолюминесценции высокодисперсных порошков BGO, синтезированных в различных условиях (табл. 1).

кристалльного образца [16]. Интенсивность рентгенолюминесценции синтезированных образцов была несколько ниже, чем у эталона, и составляла от 70 до 80% относительно монокристаллического образца (табл. 1). Влияния условий синтеза на интенсивность высвечивания нами не выявлено. В то же время показано, что условия синтеза и морфология существенно влияют на кинетику высвечивания (рис. 8). Времена затухания всех синтезированных образцов оказались меньше, чем у порошка из монокристаллического BGO

(табл. 1). Образцы, полученные с использованием ультразвуковой обработки и перетиранием в ступке, показали наибольшие времена затухания. Эти порошки существенно различались по морфологии (рис. 4а, рис. 2б), но состояли из достаточно крупных хорошо закристаллизованных частиц, что делало их наиболее близкими к эталону.

С помощью перемешивания на магнитной мешалке удалось получить образцы, чьи временные параметры на порядок лучше, чем у монокристалла. При этом образец BGO с большим временем перемешивания обладал наилучшими временными характеристиками (табл. 1). Как видно на рис. 5а, 5б, эти образцы представляют собой дендриты с различными размерами составляющих их кристаллитов. Именно на порошках подобной морфологии, синтезированных гидротермально-микроволновым методом, ранее [17] удалось получить материал BGO с рекордно низким временем затухания сцинтилляции – 11 нс. Такие малые времена высвечивания имеют особое значение для создания на основе BGO высокочувствительных детекторов с высокой скоростью счета событий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения высокодисперсных порошков BGO различной морфологии методом синтеза горения растворов (разновидность метода СВС) в условиях микроволнового воздействия. Установлена взаимосвязь между парамет-

Таблица 1. Сцинтилляционные характеристики ортогерманата висмута, синтезированного в различных условиях

Образец	Интенсивность, % BGO	Временные характеристики		Условия синтеза
		время высвечивания, нс	вклад, %	
BG1	82 ± 20	242	100	УЗ-обработка 10 мин, 6 мин МВ-обработки, 10 мл NH ₃ , общий объем 100 мл (рис. 4а)
BG2	70 ± 28	177	100	Перетирание 10 мин, 6 мин МВ-обработки, 50 мл NH ₃ , общий объем 500 мл (рис. 2б)
BG3	72 ± 22	70	100	Перемешивание 10 мин, 6 мин МВ-обработки, 10 мл NH ₃ , общий объем 100 мл (рис. 5а)
BG4	—	46 425	91 9	Перемешивание 60 мин, 6 мин МВ-обработки, 10 мл NH ₃ , общий объем 100 мл (рис. 5б)
BGO м/к	100	325	100	Эталон – перетертый монокристалл

Примечание. УЗ и МВ – ультразвуковая и микроволновая обработки.

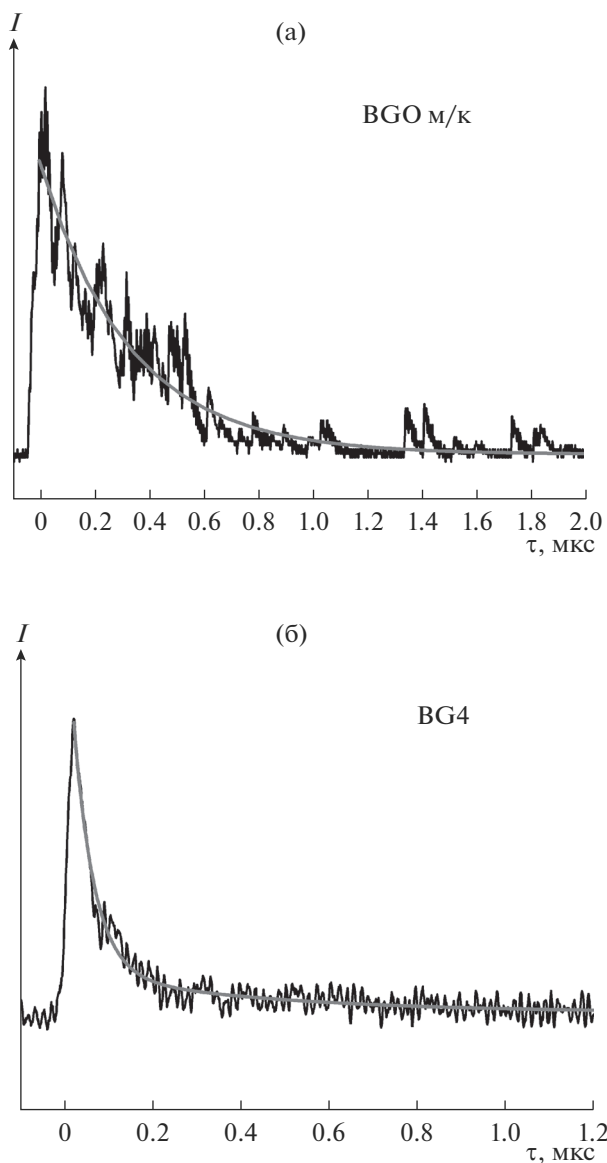


Рис. 8. Кинетика сцинтилляции порошка ВГО, полученного из перетертого монокристалла (а), и образца, синтезированного при перемешивании 60 мин (6 мин микроволновой обработки, 10 мл NH_3 , общий объем 100 мл) (б).

рами синтеза, фазовым составом и микроморфологией частиц продукта реакции.

Получены образцы ВГО, форма частиц которых – квазисферы – наиболее перспективна для дальнейшего создания на его основе сцинтилляционной керамики.

Показано влияние морфологии на сцинтилляционные свойства синтезированного ВГО. Образцы, характеризующиеся дендритным ростом, обладают малыми временами затухания сцинтилляции и поэтому интересны для создания компо-

зитных сцинтилляционных материалов для высокочувствительных детекторов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00231.

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber M.J., Monchamp R.R. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Spectral and Decay Properties // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 12. P. 5495–5499. <https://doi.org/10.1063/1.1662183>
2. Phosphor Handbook, 2nd ed. / Eds. Yen W.M. et al. // CRC Press Laser and Optical Science and Technology Series. 2007. V. 21. 1018 p.
3. Jiang X., Su L., Yu P., Guo X., Tang H., Xu X., Zheng L., Li H., Xu J. Broadband Photoluminescence of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{–GeO}_2$ Binary Systems: Glass, Glass-Ceramics and Crystals // Laser Phys. 2013. V. 23. № 10. P. 105812. <https://doi.org/10.1088/1054-660X/23/10/105812>
4. Marina E.A., Marin A.A., Bublikova T.M., Balitsky V.S. Synthesis of Eulytite ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) Crystals in the Hydrothermal Solutions with Different Compositions // Vestn. Otd. Nauk Zemle. 2011. V. 3. NZ6074. <https://doi.org/10.2205/2011NZ000204>
5. Jung J.Y., Hirata G.A., Gundiah G., Derenzo S., Wrasidlo W., Kesari S., Makale M.T., McKittrick J. Identification and Development of Nanoscintillators for Biotechnology Applications // J. Lumin. 2014. V. 154. P. 569–577. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.05.040>
6. Demidenko V.A., Gorokhova E.I., Khodyuk I.V., Khrislich O.A., Mikhrin S.B., Rodnyi P.A. Scintillation Properties of Ceramics Based on Zinc Oxide // Radiat. Meas. 2007. V. 42. № 4–5. P. 549–552. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.050>
7. Zhang W., Xie P., Duan C., Yan K., Yin M., Lou L., Xia S., Krupa J.-C. Preparation and Size Effect on Concentration Quenching of Nanocrystalline $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 292. № 1–2. P. 133–136. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00656-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00656-3)
8. Wang W.-N., Widiyastuti W., Ogi T., Wuled Lenggoro I., Okuyama K. Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 7. P. 1723–1730. <https://doi.org/10.1021/cm062887p>
9. Santana G.C., de Mello A.C.S., Valerio M.E.G., Macedo Z.S. Scintillating Properties of Pure and Doped ВГО Ceramics // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 7. P. 2231–2235. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1319-6>
10. de Mello A.C.S., Santana G.C., Jackson R.A., Macedo Z.S., Moreira S.G.C., Valerio M.E.G. Optical Properties of Pure and Cr^{3+} Doped ВГО Ceramic Scintillators // Phys. Status Solidi. C. 2007. V. 4. № 3. P. 980–983. <https://doi.org/10.1002/pssc.200673750>

11. *Гайтко О.М., Веселова В.О., Володин В.Д., Егорышева А.В.* Синтез высокодисперсного ортогерманата висмута в расплаве NaCl/KCl // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 6. P. 648–652.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18060167>
12. *Boyle T.J., Sivonxay E., Yang P., Rodriguez M.A.* Hydrothermal Synthesis and Characterization of the Eulytite Phase of Bismuth Germanium Oxide Powders // J. Mater. Res. 2014. V. 29. № 10. P. 1199–1209.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2014.97>
13. *de Jesus F.A.A., Silva R. S., Hernandez A.C., Macedo Z.S.* Effect of pH on the Production of Dispersed Bi₄Ge₃O₁₂ Nanoparticles by Combustion Synthesis // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. № 1. P. 125–130.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.048>
14. *Oviedo M.J., Contreras O., Rodriguez C.E., Macedo Z.S., Hirata G.A., McKittrick J.* Photo- and Radioluminescence Characteristics of Bismuth Germanate Nanoparticles by Sol-Gel and Pressure-Assisted Combustion Synthesis // Opt. Mater. 2012. V. 34. № 7. P. 1116–1119.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.01.008>
15. *Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan Kh.V.* Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 14493–14586.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
16. *Dieguez E., Arizmendi L., Cabrera J.M.* X-ray Induced Luminescence, Photoluminescence and Thermoluminescence of Bi₄Ge₃O₁₂ // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 4777–4783.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/24/021>
17. *Егорышева А.В., Гайтко О.М., Веселова В.О., Володин В.Д.* Способ получения поликристаллического ортогерманата висмута: Патент РФ, № 2659268. 29.06.2018.