03,07

Модифицированный термоампульный синтез и рентгенолюминесцентные свойства нано- и субмикропорошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ ($R' = Eu, Tb$; $R'' = Ce$)

© А.В. Кошелев[1], Н.Н. Козлова[1], Т.М. Ильина[2,3], Б.С. Рощин[1], Н.А. Архарова[1], Д.Н. Каримов[1]

[1] Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия
[2] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия
[3] Московский физико-технический институт,
Долгопрудный, Россия

E-mail: avkoshelev03@gmail.com

Поступила в Редакцию 19 июля 2026 г.
В окончательной редакции 26 сентября 2026 г.
Принята к публикации 28 сентября 2026 г.

Разработан двухстадийный метод синтеза рентгенолюминесцентных порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ ($R' = Eu, Tb$; $R'' = Ce$; $x = 0.03, 0.05$; $y = 0, 0.003$), основанный на сольвотермальном получении гидроксидных прекурсоров и их последующей высокотемпературной сульфидизации в герметичных кварцевых ампулах. Исследовано влияние продолжительности формирования прекурсоров на фазовый состав, морфологию и люминесцентные свойства целевого продукта. Установлено, что изменение условий синтеза прекурсоров позволяет управлять размерами частиц оксисульфида гадолиния. Предложенный подход перспективен для получения сцинтилляционных материалов с регулируемыми характеристиками.

Ключевые слова: оксисульфид гадолиния, термоампульный синтез, рентгенолюминесценция, сцинтиллятор.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64104.10399

1. Введение

Сцинтилляторы, преобразующие рентгеновские кванты ($\lambda = 0.01 \div 10$ nm) в излучение видимого и ультрафиолетового (УФ) диапазонов спектра, являются неотъемлемой составляющей детекторов регистрации рентгеновского излучения, применяющихся в различных исследовательских и прикладных областях: медицине, сфере обеспечения безопасности и неразрушающего контроля качества, физике высоких энергий, мониторинге окружающей среды и аэрокосмических исследованиях [1–3]. Среди широкого ряда изученных и применяемых на практике сцинтилляционных материалов особый интерес вызывают кристаллы на основе соединений Gd_2O_2S, легированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). По сравнению с другими представителями неорганических сцинтилляционных материалов, например, $Bi_4Ge_3O_{12}$, Lu_2SiO_5:Ce, (Na/Cs)I:Tl, перовскитов типа ABX_3 ($A = Na, Cs$; $B = Pb, Sn$; $X = F, Cl, Br, I$) кристаллы Gd_2O_2S, легированные ионами Tb^{3+}, Eu^{3+}, Pr^{3+} или Ce^{3+}, сочетают наиболее высокие показатели поглощения рентгеновского излучения и световыхода (~ 60000 photons/MeV), приемлемую скорость высвечивания (до 500 μs), высокую химическую и радиационную стойкость и считаются золотым стандартом для применения в сфере рентгеновской визуализации [4–6].

Технологические особенности выращивания монокристаллов на основе соединений $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ ($R' = Eu, Tb$; $R'' = Ce$) классическими расплавными методами, обусловленные высокой температурой плавления, энергоемкостью и продолжительностью ростовых процессов, сложностью механической обработки готовых кристаллов для создания изделий сложной формы, затрудняют их более глубокое внедрение в практику [7]. Преимущественно соединения Gd_2O_2S используют в форме нано- и субмикропорошков, композиционных или поликристаллических керамических материалов. Это объясняется более простым и дешевым масштабируемым производством, возможностью создания объектов с заданной геометрией путем литографии и прессования, управлением оптическими характеристиками порошков (светорассеянием, временем затухания люминесценции, световыходом, пространственным разрешением детектора) за счет варьирования размера частиц и концентрации легирующих примесей [4,8–11]. Нанесение порошков на подложки или их интегрирование в полимерные матрицы (полистирол, полидиметилсилоксан, полиметиметакрилат) позволяет создавать сцинтилляционные композиты и гибкие экраны большой площади, перспективные для применения в крупногабаритных детекторах для медицинской визуализации и физики высоких энергий [8,10,12–14]. Например, композиционные материалы,

состоящие из наночастиц $(Gd_{0.96}Tb_{0.04})_2O_2S$ со средним размером 55 nm, нанесенных на поливинилиденфторидную мембрану, демонстрируют высокие показатели световыхода (до 50 000 photons/MeV) и рекордное пространственное разрешение рентгеновского излучения до 20 lines/mm, превосходя показатели коммерческой сцинтилляционной керамики $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ толщиной $10\,\mu$m и со средним размером зерна $3\,\mu$m [10]. Керамики, полученные компактированием исходных нано- и субмикропорошков методами горячего прессования или искрового плазменного спекания, демонстрируют более технологичные в изготовлении прозрачные и полупрозрачные высокоплотные материалы с оптическими показателями, приближающимися к характеристикам монокристаллов [1,8,15–17]. Например, полученная методом одноосного горячего прессования сцинтилляционная керамика $(Gd_{1-x}Eu_x)_2O_2S$ обеспечивает в 2 раза более интенсивную рентгенолюминесценцию (РЛ) по сравнению с традиционным сцинтиллятором на основе монокристалла CsI:Tl [16].

Основными лабораторными и промышленными методами получения порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ являются раствор-расплавный синтез путем взаимодействия солей РЗЭ с серой в расплаве или спекание прекурсоров в присутствии карбонатов щелочных металлов и серы при температурах 1373–1473 K [5,18–21]. Однако, данный метод имеет существенные недостатки: получение частиц микронного диапазона с высокой полидисперсностью, что ухудшает пространственное разрешение детектора на основе данных порошков; энергоемкость и продолжительность синтеза; многостадийный процесс отмывки конечного продукта; возможность образования примесных фаз из-за взаимодействия реагентов с компонентами флюса и материалом тигля. Применение методик синтеза порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ в среде высококипящих органических растворителей позволяет получать нанопорошки заданного размера и фазового состава путем варьирования продолжительности процесса, природы органических растворителей и состава реакционной смеси при более низких температурах [10,13,22,23], но необходимость дополнительной очистки от органических примесей и низкий квантовый выход люминесценции конечного продукта ограничивают потенциал его практического применения. Более перспективным является двухстадийный подход к синтезу нано- и субмикропорошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$, основанный на реакции гетерогенного сульфидирования полученных соосаждением из водных растворов оксидных/гидроксидных/оксалатных/карбонатных прекурсоров РЗЭ [24,25] или восстановления сульфатных/оксисульфатных прекурсоров РЗЭ [8,26,27] при температурах до 1273 K. Данный метод сочетает в себе относительно низкую стоимость производства, однофазность и монодисперсность частиц с возможностью управления их морфологией, но имеет невысокую производительность и требует проведения многочасового процесса (7–10 h) в проточных реакторах с применением высокотоксичных сульфидирующих (H_2S, S) и взрывоопасных (H_2) агентов. Поэтому современные тенденции развития материаловедения в области создания сцинтилляционных композитных материалов актуализируют как дальнейшую модернизацию существующих подходов, так и разработку новых масштабируемых способов получения порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$.

Целью настоящей работы является разработка и оптимизация простого и экологичного способа получения нано- и субмикронных порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ ($R' = Eu, Tb$; $R'' = Ce$; $x = 0.03, 0.05$; $y = 0, 0.003$), обеспечивающего синтез однофазного продукта с заранее требуемыми размерными и РЛ характеристиками.

2. Экспериментальные методы

Порошки $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ ($R' = Eu, Tb$; $R'' = Ce$; $x = 0.03, 0.05$; $y = 0, 0.003$) синтезировали термоампульным методом путем высокотемпературного отжига смеси сульфидирующего агента и гидроксидного прекурсора, полученного сольвотермальным синтезом, в вакууме. Для этого в 80 ml смеси дистиллированной воды и этиленгликоля (1:1) добавляли 4 mmol смеси нитратов гадолиния и РЗЭ (99.99 %, ЛАНХИТ, Россия), 4 g поливинилпирролидона марки ПВП K-30 (≥ 99 %, Solarbio, Китай) и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 30 min. Для порошков с различной лигатурой $(Gd_{0.97}Tb_{0.03})_2O_2S$, $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ и $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ были выбраны мольные соотношения нитратов гадолиния и РЗЭ, соответствующие наиболее высоким показателям световыхода РЛ: $n(Gd^{3+}) : n(Tb^{3+}) = 97 : 3$, $n(Gd^{3+}) : n(Eu^{3+}) = 95 : 5$ и $n(Gd^{3+}) : n(Tb^{3+}) : n(Ce^{3+}) = 96.7 : 3.0 : 0.3$ [1,5,22,28]. Далее покапельно добавляли 25 ml водного раствора NaOH (≥ 99 %, Компонент-Реактив, Россия) с $C = 2$ M в соотношении $n(Gd + R' + R'') : n(NaOH) = 10 : 1$ и выдерживали в течение 30 min для полного протекания реакции соосаждения. Полученную смесь переносили в автоклав, оснащенный тефлоновым стаканом-вкладышем, и выдерживали в сольвотермальных условиях при температуре 473 K в течение 6–20 h. После остывания до комнатной температуры смесь центрифугировали, осадок трехкратно промывали дистиллированной водой, высушивали при 353 K в течение 5 h и смешивали с гранулированной серой, используемой в качестве сульфидирующего агента, в мольном соотношении $n(\text{пр}) : n(S) = 1.3 : 1$. Смесь прекурсора и серы помещали в кварцевую ампулу, запаивали ее при остаточном давлении $P = 10^{-6}$ Pa и отжигали при температуре 1173 K в течение 2 h.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 с излучением Cu$K\alpha$ (Rigaku, Япония) в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ с шагом сканирования 2°. Идентификацию фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2 (2014). Для расчета пара-

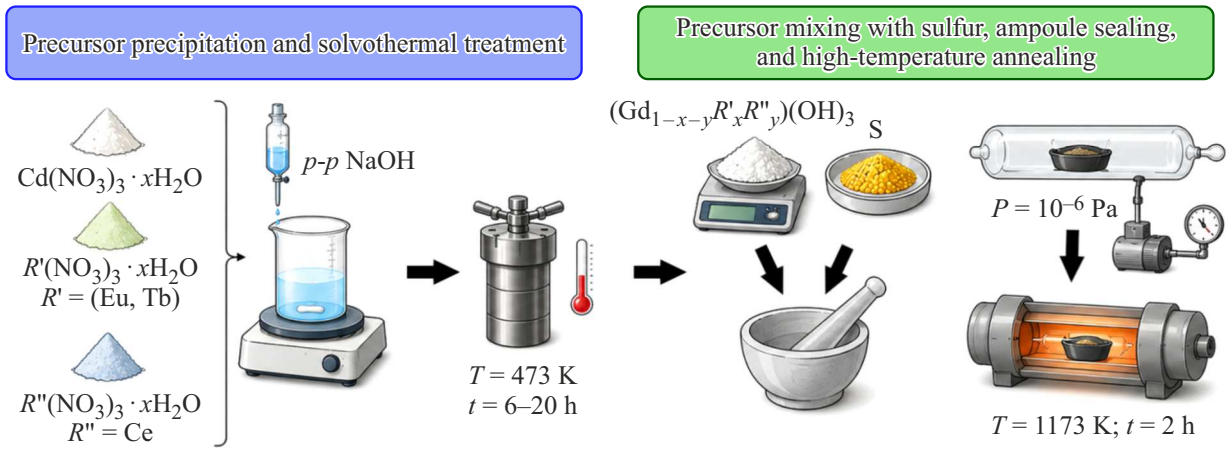


Рис. 1. Схема синтеза порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ ($R' = Eu, Tb$; $R'' = Ce$; $x = 0.03, 0.05$; $y = 0, 0.003$).

метров элементарной ячейки фаз и полнопрофильного анализа рентгенограмм методом Le Bail использовали пакет программ Jana2006.

Исследование размеров и морфологии поверхности порошков осуществляли на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) Tecnai Scios (FEI, США), оснащенном детектором вторичных электронов Эверхарта–Торнли, при ускоряющем напряжении 2 kV в режиме Optiplan и JSM-7401F (Jeol, Япония) с холодной полевой эмиссией в режиме торможения первичного пучка Gentle Beam при ускоряющем напряжении 1 kV. Обработка и анализ полученных изображений проводились в программном комплексе „ImageJ“.

РЛ свойства порошков исследовали на установке собственной разработки, принципиальная схема и устройство которой описано в [29]. Она представляет собой рентгенозащитную камеру, снабженную источником излучения, предметным юстировочным столиком для образца и оптическим миниспектрометром FSD-10 (ООО „Оптофайбер“, Россия), регистрирующим люминесцентное излучение в диапазоне длин волн $\lambda = 180-1080$ nm. В качестве источника излучения использована рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом. Исследуемые образцы готовили следующим образом: 0.2 mmol порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ диспергировали в 1 ml дистиллированной воды, наносили 200 μl полученной дисперсии на стеклянную кювету-держатель и помещали на столик. Энергия возбуждающего рентгеновского излучения составляла 20–45 keV, время экспозиции — 2 s.

3. Синтез и рентгенофазовый анализ порошков

Получение конечного продукта реализуется в результате нескольких последовательных этапов превращений (рис. 1). Согласно данным РФА (рис. 2, табл. 1) на первом этапе в процессе взаимодействия нитратов гадолиния и РЗЭ с водным раствором гидроксида натрия с последующей выдержкой в сольвотермальных условиях образуется смешанный гидроксид с гексагональной кристаллической структурой типа UCl_3 и $La(OH)_3$ (пр. гр. $P6_3/m$):

$$Gd(NO_3)_3 + R'_x(NO_3)_3 + R''_y(NO_3)_3 + 3NaOH \rightarrow (Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)(OH)_3 + 3NaNO_3. \quad (1)$$

На втором этапе после смешивания высушенного порошка гидроксидного прекурсора с гранулированной серой, запаивания в кварцевую ампулу и проведения высокотемпературного отжига сначала происходит термическое разложение смешанного гидроксида до соответствующего оксида:

$$2(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)(OH)_3 \xrightarrow{973-1173\,K} 2(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_3 + 3H_2O. \quad (2)$$

Далее протекает гетерогенное взаимодействие смешанного оксида с сульфидирующим компонентом H_2S, который генерируется *in situ* за счет взаимодействия паров серы с парами воды, с образованием соединения $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$:

$$2H_2O + 3S \xrightarrow{973-1173\,K} 2H_2S + SO_2, \quad (3)$$

$$(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_3 + H_2S \xrightarrow{973-1173\,K} (Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S + H_2O. \quad (4)$$

Существенное влияние на фазовый состав полученного порошка оказывает наличие стеклоуглеродного тигля в кварцевой ампуле. При сульфидировании гидроксидного прекурсора $(Gd_{0.97}Tb_{0.03})_2O_3$, загруженного непосредственно в кварцевую ампулу, наблюдается образование двухфазной смеси, состоящей из

Таблица 1. Рентгенографические параметры порошков гидроксидных прекурсоров и $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$

Состав	Пространственная группа	Параметры решетки, Å
$(Gd_{0.97}Tb_{0.03})(OH)_3$ прекурсор, 6 h	$P6_3/m$	$a = 6.3298(8)$, $c = 3.6264(7)$
$(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})(OH)_3$ прекурсор, 6 h		$a = 6.3472(9)$, $c = 3.6330(7)$
$(Gd_{0.95}Eu_{0.05})(OH)_3$ прекурсор, 6 h		$a = 6.3370(6)$, $c = 3.6315(7)$
$(Gd_{0.97}Tb_{0.03})_2O_2S$ 6 h, без тигля	$P6_3/m$	$a = 9.4273(2)$, $c = 6.8501(2)$
	$P\bar{3}m1$	$a = 3.8514(3)$, $c = 6.6671(2)$
$(Gd_{0.97}Tb_{0.03})_2O_2S$ 6 h, с тиглем	$P\bar{3}m1$	$a = 3.8487(1)$, $c = 6.6409(2)$
$(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ 12 h, с тиглем		$a = 3.8518(1)$, $c = 6.6653(6)$
$(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ 20 h, с тиглем		$a = 3.8544(8)$, $c = 6.6678(1)$

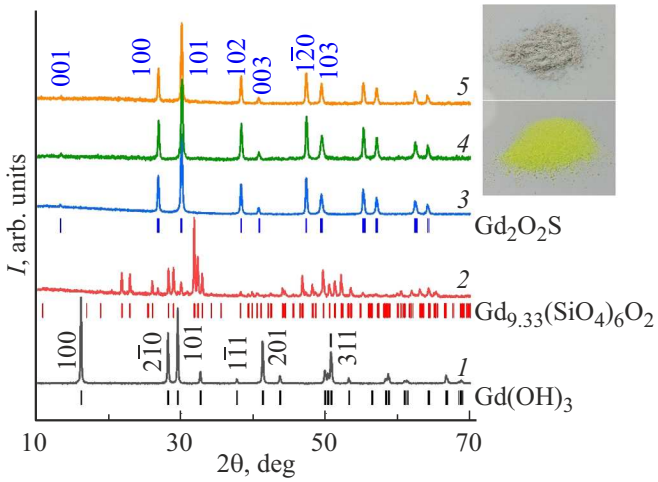


Рис. 2. (*a*) Рентгенограммы прекурсора $(Gd_{0.97}Tb_{0.03})(OH)_3$, полученного в результате 20 h сольвотермального воздействия (*1*); порошка $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$, синтезированного без стеклоуглеродного тигля (*2*), и порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$, синтезированных из прекурсоров с различной выдержкой в сольвотермальных условиях в присутствии стеклоуглеродных тиглей: $(Gd_{0.97}Tb_{0.03})_2O_2S$ 6 h (*3*); $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ 12 h (*4*); $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ 20 h (*5*). Вертикальными линиями отмечены положения брэгговских пиков для указанных соединений; внешний вид порошков $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ и $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ представлен во вставках.

целевого соединения $(Gd_{0.97}Tb_{0.03})_2O_2S$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$, $a = 3.8514(3)$ Å, $c = 6.6671(2)$ Å) и примесного силиката гадолиния $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ (пр. гр. $P6_3/m$, $a = 9.4273(2)$ Å, $c = 6.8501(2)$ Å) в соотношении 1:5 (рис. 2, рентгенограмма *2*).

В системе $Gd_2O_3-SiO_2$ возможна кристаллизация устойчивых соединений различной стехиометрии и структуры: Gd_2SiO_5 (1:1, пр. гр $P2_1/c$), $Gd_2Si_2O_7$ (1:1, пр. гр $Pnma$) и его различные полиморфные модификации, $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ (7:9) или $Gd_{10}(SiO_4)_6O_2$ (5:6) со структурой типа апатита (пр. гр $P6_3/m$) [30], причем их получение может осуществляться как направленной кристаллизацией из расплава [31], так и методами твердофазного синтеза [32–34]. В случае твердофазного синтеза соединений $R_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ и $R_{10}(SiO_4)_6O_2$ реакция протекала при температурах порядка 1673–1773 K в присутствии высокоактивного пористого кремния либо предварительной активации смеси путем ее механического помола [32–34]. Вероятно, в случае ампульного синтеза образование примесной фазы $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ обусловлено разупорядочением поверхностного слоя кварца и образованием кислородных вакансий при его высокотемпературном отжиге в вакууме [35], что приводит к повышению реакционной способности поверхности кварцевой ампулы и, как следствие, ее взаимодействию с оксидом $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_3$.

Использование стеклоуглеродного тигля, интегрированного в ампулу (или графитизация стенок ампулы), способствует пространственному разделению оксидов РЗЭ и внутренней поверхности ампулы и обеспечивает получение однофазных мелкодисперсных порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ белого или желтоватого цвета, в случае порошка $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ (рис. 2, рентгенограммы *3–5*).

При введении в состав Gd_2O_2S ионов Tb^{3+} (3 мол.%) наблюдается уменьшение параметров решетки относительно нелегированного Gd_2O_2S ($a = 3.8514(5)$ Å, $c = 6.667(2)$ Å [36] (табл. 1), что связанно с меньшим ионным радиусом Tb^{3+} ($r_{Tb} = 0.98$ Å, КЧ = 7) по сравнению с ионами Gd^{3+} ($r_{Gd} = 1.00$ Å, КЧ = 7) [37]. Замещение ионов Gd^{3+} более крупными ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} ($r_{Ce} = 1.07$ Å, $r_{Eu} = 1.01$ Å) приводит к соответствующему увеличению параметров элементарной ячейки.

Сравнительные характеристики методики термоампульного синтеза с другими известными способами представлены в табл. 2. Более быстрая конверсия прекурсора по сравнению с методиками, использующими проток сульфидирующего агента, связана с ускоренной кинетикой гетерофазной реакции из-за повышенного внутреннего давления в герметичной кварцевой ампуле, развивающегося до ~ 30 bar вследствие разложения гидроксидного прекурсора и возгонки серы. К тому же, проведение процесса в запаянной ампуле позволяет избежать перерасхода газа-носителя и токсичных серосодержащих газов и проводить процесс высокотемпературного отжига в обычных муфельных или трубчатых печах.

Таблица 2. Сравнительная таблица методов синтеза порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$

Методика	Прекурсор	Реагент	T, K	t, h	Размер частиц
Спекание прекурсора с серой и минерализатором [5,19,38]	Оксиды РЗЭ	H_2S, CS_2 или пары серы	1273–1573	10–24	1–20 μm
Раствор-расплавный метод [18,20–21]	Оксиды или нитраты РЗЭ	Сульфидирующий агент в солевом расплаве	1123–1473	5–20	5–100 μm
Сульфидирование сольвотермально выращенных прекурсоров [24,25]	Оксиды, гидроксиды, гидроксикарбонаты РЗЭ	Проток паров серы или H_2S	1073–1223	3–6	80–500 nm
Восстановление сульфатных или оксисульфатных прекурсоров [8,26,27]	$R_2(SO_4)_3$, $R_2O_2SO_4$	Проток H_2 или CO	073–1373	3–10	0.5–5 μm
Синтез в органических растворителях [10,13,22,23]	Органические соли РЗЭ	Сера	453–593	12–24	10–100 nm
Настоящая работа	Гидроксиды РЗЭ	Сера	1173	3	100–260 nm

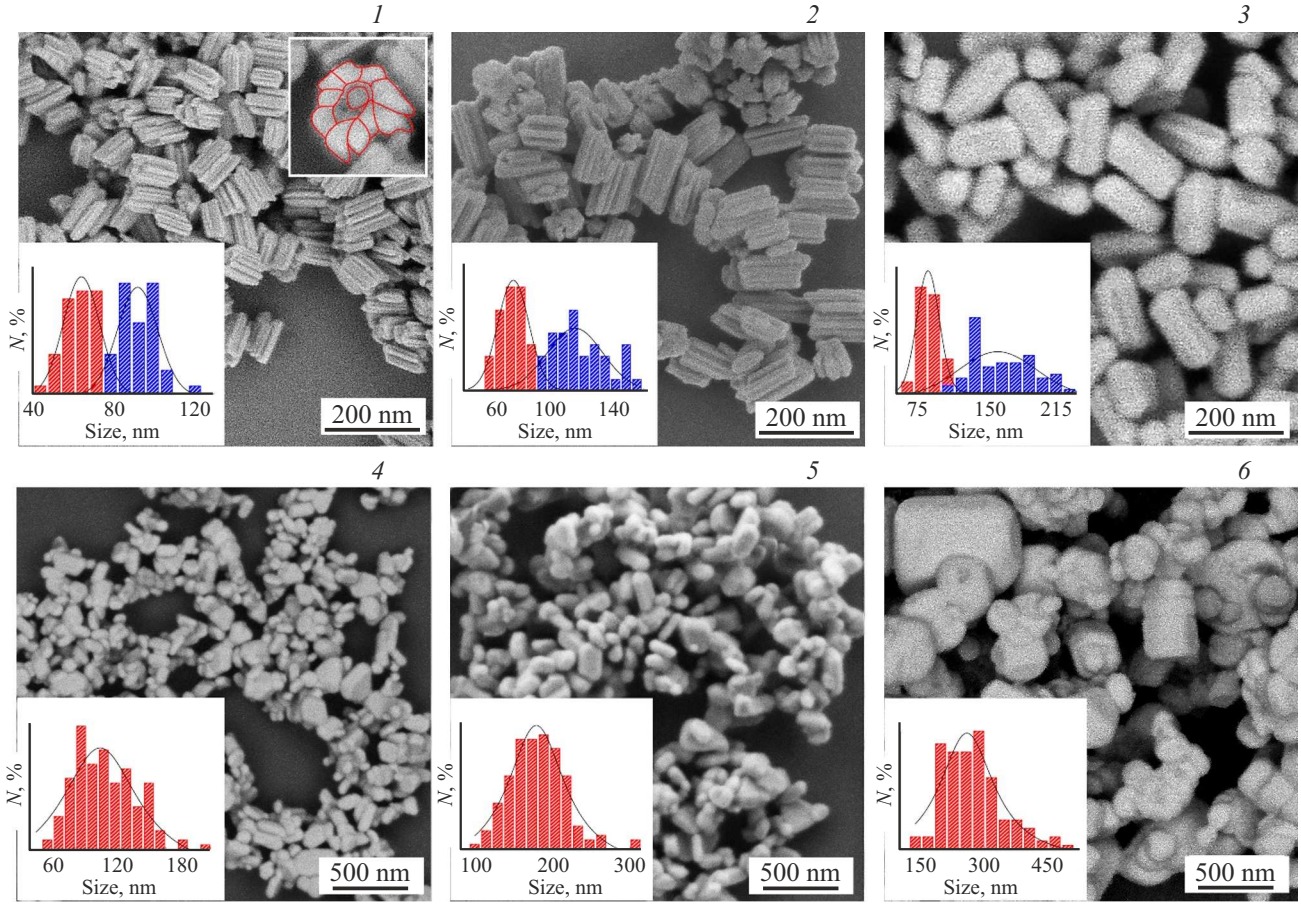


Рис. 3. СЭМ-изображения прекурсоров $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)(OH)_3$, полученных в результате различной продолжительности сольвотермального воздействия: 6 (*1*), 12 (*2*) и 20 h (*3*), и синтезированных из них порошков $(Gd_{0.97}Tb_{0.03})_2O_2S$ (*4*); $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ (*5*); $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ (*6*) с соответствующими гистограммами распределения частиц по размерам.

4. Морфологические свойства порошков

Результаты исследования размеров и морфологических свойств полученных порошков представлены на рис. 3. Гидроксидный прекурсор, полученный в результате 6 h сольвотермального воздействия, представляет собой агломерированные структуры со средним размером 90×65 nm, полученные путем агрегации и сращивания по призматическим граням отдельных на-

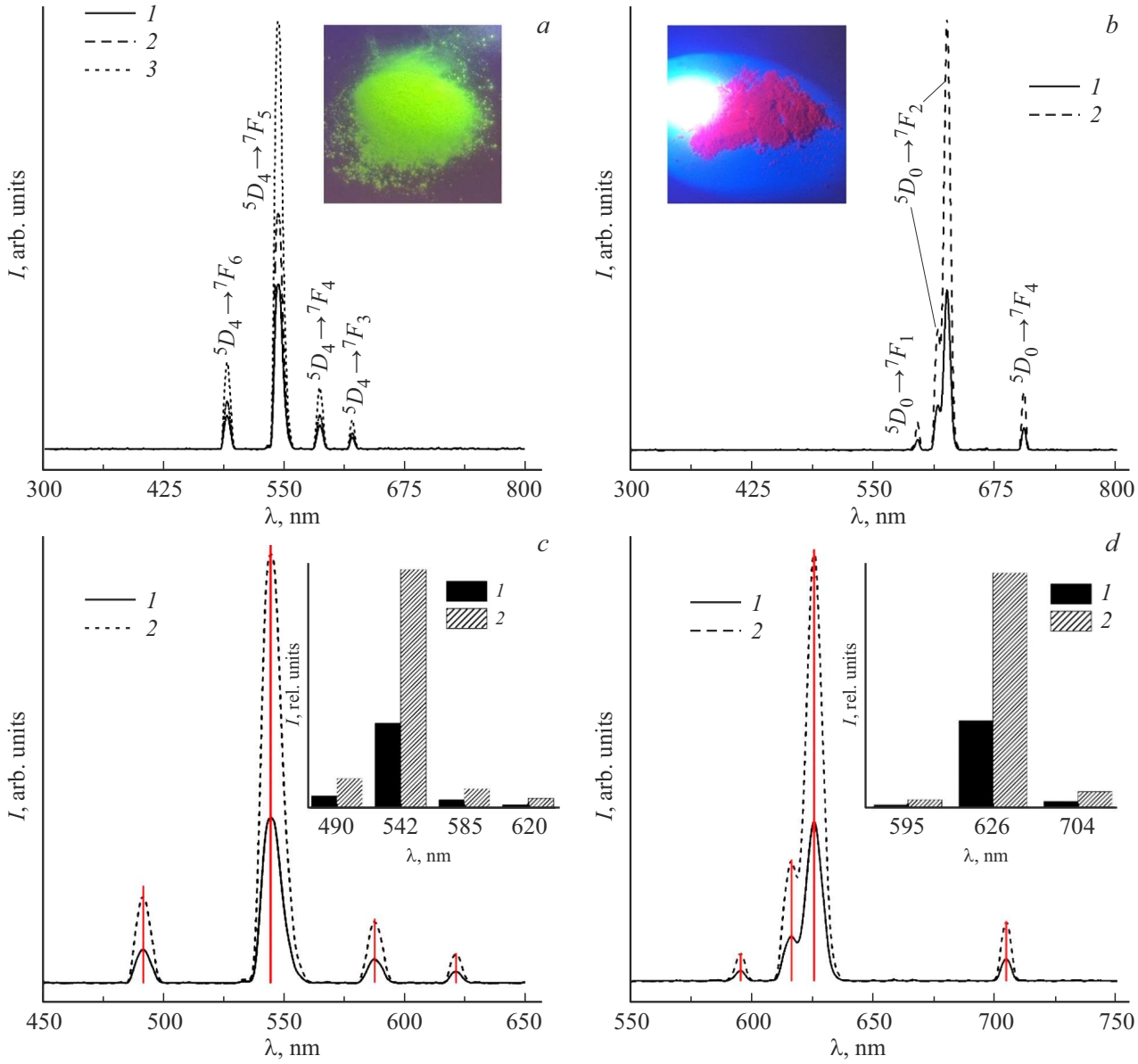


Рис. 4. Спектры люминесценции порошков (*a*) $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ (100 ± 50 nm) — *1*, $(Gd_{0.967}Tb_{0.03})_2O_2S$ (260 ± 120 nm) — *2*, $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ (260 ± 120 nm) — *3* и (*b*) $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ (100 ± 50 nm) — *1*, $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ (260 ± 120 nm) — *2*, полученные при возбуждении рентгеновским излучением с энергией 20–45 keV; внешний вид и люминесценция порошков $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ и $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ при возбуждении УФ-излучением ($\lambda = 368$ nm) показаны по вставках. Спектры люминесценции порошков (*c*) $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ и (*d*) $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ со средними размерами 100 nm — *1* и 260 nm — *2* с указанными максимумами интенсивности полос РЛ; гистограммы интегральных интенсивностей полос люминесценции частиц разного размера представлены во вставках.

ностержней с размерами 90×15 nm, что характерно для неклассического роста нанокристаллов гидроксидов РЗЭ [39,40]. При 13 h сольвотермальной обработки наблюдается укрупнение данных структур до размеров 115×75 nm. Дальнейшее увеличение продолжительности синтеза до 20 h приводит к окончательной перекристаллизации агломератов и их морфологической эволюции в монокристаллические гексагональные частицы $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)(OH)_3$ с размерами 160×75 nm, что обусловлено кристаллической симметрией соединений. После проведения реакции сульфидирования прекурсоров, полученных при 6, 13 и 20 h сольвотермального воздействия (рис. 3, изображения *4–6*), латеральный размер частиц $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ составил 100 ± 50, 180 ± 100 и 260 ± 120 nm, соответственно, что подтверждает возможность управляемого синтеза порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ путем варьирования размеров исходного прекурсора. Наблюдаемая преимущественно сфероподобная морфология и значительный рост полидисперсности частиц вызваны их агломерацией, ча-

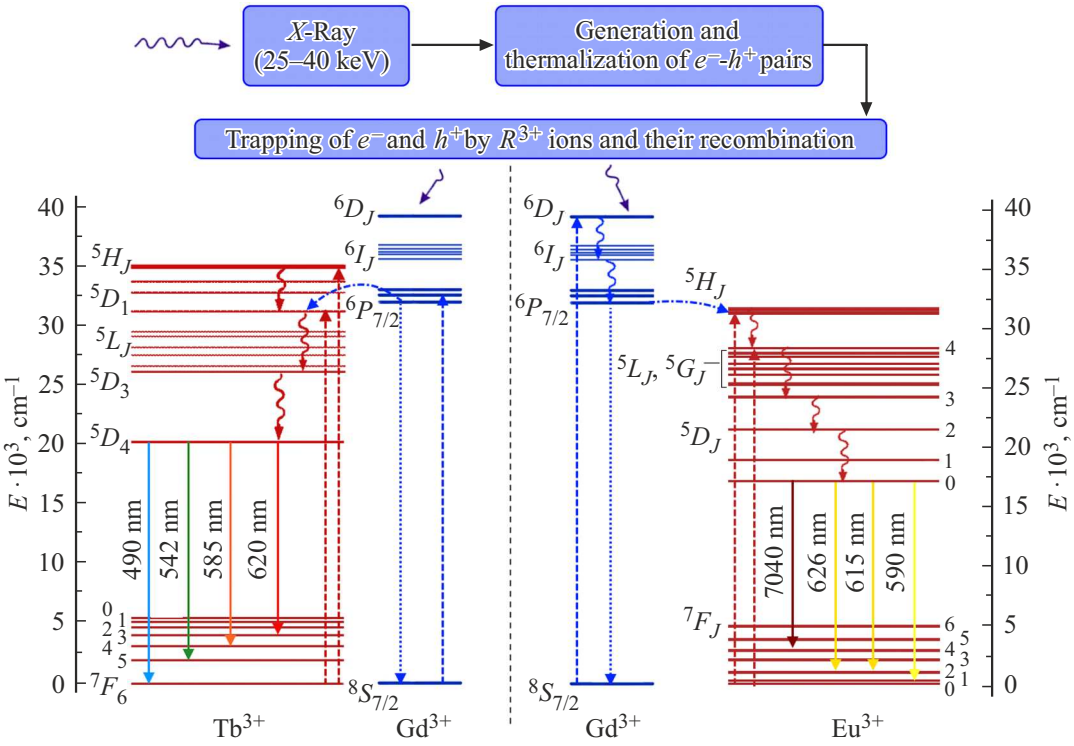


Рис. 5. Механизм переноса энергии в ионах $Gd^{3+}-Tb^{3+}$ и $Gd^{3+}-Eu^{3+}$ в порошках $(Gd_{0.967}Tb_{0.03})_2O_2S$ и $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ при возбуждении рентгеновским излучением с энергией 20–45 keV [10,17,24,41,44].

стичным спеканием и перекристаллизацией в процессе высокотемпературного отжига.

5. Люминесцентные свойства порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$

Порошки $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ ($R' = Eu, Tb$; $R'' = Ce$; $x = 0.03, 0.05$; $y = 0, 0.003$) демонстрируют интенсивную красную и зеленую люминесценцию при облучении ультрафиолетовым излучением ($\lambda = 368$ nm) (рис. 4, *a*, *b*). Наблюдаемые полосы на спектрах РЛ порошков соответствуют энергетическим $4f$-переходам в ионах Tb^{3+} и Eu^{3+}. Отсутствие полос РЛ ионов Gd^{3+} связано с протеканием более быстрых с точки зрения кинетики процессов с участием ионов Gd^{3+} по сравнению с излучательной релаксацией его возбужденных состояний $^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$: локализации электронов зоны проводимости на Gd-центрах, $5d$-состояния которых формируют зоны проводимости; рекомбинации электронно-дырочных пар; миграции энергии по Gd-подсистеме, передаче энергии дефектам или активным ионам Tb^{3+} или Eu^{3+} [41]. Излучательные переходы $5d-4f$ ионов Ce^{3+} в соединении Gd_2O_2S не реализуются вследствие расположения $5d$ уровней в зоне проводимости и участием в процессах захвата носителей заряда с последующей их рекомбинацией [10,24,41–44].

Увеличение размеров частиц со 100 до 260 nm сопровождается ростом интегральной интенсивности полос РЛ практически в три раза для $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ и $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$, что обусловлено снижением вероятности безызлучательной релаксации $4f$-состояний активных ионов на поверхностных дефектах вследствие уменьшения соотношения „поверхность/объем“ и большего количественного содержания активных ионов в отдельной частице. Смещения спектральных линий или изменения соотношения интенсивности полос РЛ для частиц $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ и $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ данного размерного диапазона не обнаружено (рис. 4, *c*, *d*).

Механизм переноса энергии в активных ионах показан на рис. 5. При облучении порошков $(Gd_{1-x-y}R_xR_y)_2O_2S$ квантами рентгеновского излучения ($E = 20-45$ keV) образуются „горячие“ электронно-дырочные пары, вследствие термализации h^+ и e^- приближаются к верхней границе валентной зоны и нижней границе зоны проводимости, соответственно. Активные центры могут возбуждаться путем непосредственного захвата носителей заряда с их последующей рекомбинацией, либо за счет передачи энергии от ионов Gd^{3+}:

$$5dGd^{3+} \rightarrow {}^6P_J(4fGd^{3+}); \quad (5)$$

$$^6P_J(4fGd^{3+}) + {}^7F_0(4fEu^{3+}) \rightarrow {}^8S_{7/2}(4fGd^{3+}) + {}^5H_J(4fEu^{3+}), \quad (6)$$

$$^6P_J(4fGd^{3+}) + {}^7F_6(4fTb^{3+}) \rightarrow {}^8S_{7/2}(4fGd^{3+}) + {}^5D_J(4fTb^{3+}). \quad (7)$$

В ионах Eu^{3+} состояния ^5H_J каскадно релаксируют до состояния $^5D_0$ с последующим испусканием излучения за счет переходов $^5D_0 \to {}^7F_1$ (595 nm), $^5D_0 \to {}^7F_2$ (615 и 626 nm) и $^5D_0 \to {}^7F_4$ (704 nm) [24,44,45]. Также в соединениях Gd_2O_2S возможно возбуждение ^5H_J уровней ионов Eu^{3+} путем переноса заряда с $2p$-орбиталей анионов O^{2-} или $3p$-орбиталей анионов S^{2-} валентного уровня и поглощения h^+, что в дальнейшем также сопровождается релаксацией ионов Eu^{3+} до состояния $^5D_0$ и испусканием люминесценции [24,44].

Распад $^5D_4$ состояния ионов Tb^{3+} вследствие переходов $^5D_4 \to {}^7F_6$, $^5D_4 \to {}^7F_5$, $^5D_4 \to {}^7F_4$ и $^5D_4 \to {}^7F_3$ сопровождается испусканием квантов люминесцентного излучения с длинами волн 490, 542, 585 и 620 nm, соответственно [10,42].

Для порошков $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ наблюдается двухкратный рост интенсивности РЛ по сравнению с образцами $(Gd_{0.967}Tb_{0.03})_2O_2S$. Однако данный феномен нельзя объяснить эффектом сенсибилизации люминесценции ионов Tb^{3+} ионами Ce^{3+} вследствие нахождения уровней $5d$ конфигурации ионов Ce^{3+} в зоне проводимости соединения и низкой вероятностью процесса передачи энергии $Ce^{3+} \to Tb^{3+}$ [41,46]. Вероятно, это связано с большим средним размером частиц $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ (350 ± 200 nm) по сравнению с порошками $(Gd_{0.967}Tb_{0.03})_2O_2S$ (260 ± 120 nm) из-за более длительного высокотемпературного отжига для данного образца (3 h).

6. Заключение

В работе представлен усовершенствованный двухстадийный лабораторный способ получения порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ ($R' = Eu, Tb$; $R'' = Ce$; $x = 0.03, 0.05$; $y = 0, 0.003$), основанный на предварительном получении сольвотермальным методом гидроксидного прекурсора с его последующей высокотемпературной сульфидизацией в запаянных кварцевых ампулах при пониженном давлении. Показано, что сульфидизация прекурсоров, полученных при различной продолжительности сольвотермального воздействия (6–20 h), позволяет обеспечить контролируемый синтез РЛ порошков $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ с размером частиц от 100 ± 50 до 260 ± 120 nm без дополнительных стадий очистки. Использование в качестве исходного прекурсора частиц $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)(OH)_3$ и проведение реакции сульфидизации в герметичной запаянной ампуле с интегрированным стеклоуглеродным тиглем гарантирует экспрессный синтез до 700 mg целевого продукта $(Gd_{1-x-y}R'_xR''_y)_2O_2S$ без использования длительной и ресурсоемкой технологии протока высокотоксичных сульфидирующих соединений. Увеличение массогабаритных параметров процесса и использование герметичных реакторов большого объема с покрытием, стойким к воздействию серосодержащих паров (например, нитрид бора), открывает возможности повышения производительности синтеза и его промышленного применения.

Порошки $(Gd_{0.967}Tb_{0.03}Ce_{0.003})_2O_2S$ и $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ демонстрируют интенсивную люминесценцию при облучении рентгеновским излучением и имеют перспективы применения в качестве конверторов рентгеновского излучения под задачи создания экранов для детекторов рентгеновского излучения. Исследование квантового выхода и кинетических характеристик РЛ данных материалов, а также оптимизация количественного состава легирующих примесей и масштабирование термоампульного синтеза будут являться целью дальнейших исследований.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.В. Клечковской и В.В. Артемову за ценные замечания и плодотворное обсуждение результатов исследования.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“ в части получения нанопорошков и Соглашения № 075-15-2025-458 с Министерством науки и высшего образования РФ в части исследования их РЛ характеристик. В части рентгеновской дифрактометрии и электронно-микроскопического анализа работа проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Структурная диагностика материалов“ Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M. Nikl. Meas. Sci. Technol. **17**, *4*, R37 (2006).
[2] D.S. McGregor. Annu. Rev. Mater. Res. **48**, *1*, 245 (2018).
[3] T. Yanagida, T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi. Jpn. J. Appl. Phys. **62**, *1*, 010508 (2023).
[4] L. Jiang, D. Jiyang, H. Xinyou. J. Inorg. Mater. **36**, *8*, 789 (2021).
[5] R. Nakamura. J. Am. Ceram. Soc. **82**, *9*, 2407 (1999).
[6] C.M. Michail, G.P. Fountos, P.F. Liaparinos, N.E. Kalyvas, I. Valais, I.S. Kandarakis, G.S. Panayiotakis. Med. Phys. **37**, 3694 (2010).
[7] E.V. Zharikov. J. Cryst. Growth **360**, 146 (2012).
[8] Z. Sun, B. Lu, G. Ren, H. Chen. Nanomaterials **10**, *9*, 1639 (2020).
[9] G. Fern, T. Ireland, J. Silver, R. Withnall, A. Michette, C. McFaul, S. Pfauntsch. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **600**, *2*, 434 (2009).

[10] K.E. Yorov, S. Nematulloev, B.M. Saidzhonov, M.S. Skorotetcky, A.A. Karluk, B.E. Hasanov, W.J. Mir, T. Sheikh, L. Gutiérrez-Arzaluz, M.E.M. Phielepeit, N. Ashraf, R.H. Blick, O.F. Mohammed, M. Bayindir, O.M. Bakr. ACS nano **18**, *31*, 20111 (2024).
[11] J.K. Park, S.R. Choi, S.C. Noh, B.J. Jung, I.H. Choi, S.S. Kang. J. Korean Phys. Soc. **65**, *3*, 351 (2014).
[12] I.D. Jung, M.K. Cho, S.M. Lee, K.M. Bae, P.G. Jung, C.H. Lee, J.M. Lee, S. Yun, H.K. Kim, S.S. Kim. J. Micromech. Microeng. **19**, *1*, 015014 (2009).
[13] L. Chen, Y. Wu, H. Huo, B. Tang, X. Ma, J. Wang, C. Sun, J. Sun, S. Zhou. ACS Appl. Nano Mater. **5**, *6*, 8440 (2022).
[14] Y. Du, J. Sun, Y. Zhuang, Z. Luo, H. Guo, Y. Liu, P. Sun, R. Lu, J. Jiang. ACS Appl. Opt. Mater. **2**, *6*, 1072 (2024).
[15] O.O. Shichalin, Y. Shi, A.A. Vornovskikh, Z.E. Kornakova, A.V. Amosov, A.A. Belov, A.I. Seroshtan, N.P. Ivanov, P.A. Marmaza, I.Yu. Buravlev, D.S. Starev, D.Yu. Kosyanov, E.K. Papynov. Opt. Mater. **157**, 116312 (2024).
[16] E.I. Gorokhova, P.A. Rodnyi, G.V. Anan'eva, V.A. Demidenko, S.B. Eron'ko, E.A. Oreshchenko, O.A. Khristich. J. Opt. Technol. **79**, *1*, 41 (2012).
[17] E.I. Gorokhova, V.A. Demidenko, S.B. Mikhrin, P.A. Rodnyi, C.W.E. Van Eijk. IEEE Trans. Nucl. Sci. **52**, *6*, 3129 (2005).
[18] Z. Xu, Z. Zhang, S. Zhang, Q. Feng, W. Li, Y. Jiang. Патент на изобретение CN119528202A, 28.02.2025. Заявка № 202411651234.2 от 19.11.2024.
[19] X. Sang, J. Lian, N. Wu, X. Zhang, J. He. Asian Ceram. Soc. **8**, *3*, 733 (2020).
[20] Y. Ding, W. Yang, Q. Zhang, L. Wang. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **26**, *3*, 1982 (2015).
[21] L. Chen, Z. Bai, L. Cao, X. Hong, Q. Liu. J. Alloys Compd. **983**, 173851 (2024).
[22] S.L. Lin, T.Y. Liu, C.L. Lo, B.S. Wang, Y.J. Lee, K.Y. Lin, C.A. Chang. J. Lumin. **175**, 165 (2016).
[23] C. Larquet, A.-M. Nguyen, E. Glais, L. Paulatto, C. Sassoye, M. Selmane, P. Lecante, C. Maheu, C. Geantet, L. Cardenas, C. Chanéac, A. Gauzzi, C. Sanchez, S. Carenco. Chem. Mater. **31**, *14*, 5014 (2019).
[24] B. Qian, D. Wang, H. Wang, H. Zou, Y. Song, X. Zhou, Y. Sheng. J. Am. Ceram. Soc. **103**, *1*, 356 (2020).
[25] E.I. Sal'nikova, O.V. Andreev, M.S. Molokeev, A.S. Aleksandrovsky, D.Yu. Biryukov, D.A. Zatsepin, A.S. Oreshonkov, P.O. Glukhova, N.O. Azarapin, N.A. Shulaev, D.A. Garipov, S.S. Volkova, Y.G. Denisenko. ChemistrySelect **10**, *23*, e00964 (2025).
[26] П.О. Андреев, Е.И. Сальникова. Патент на изобретение RU 2554202 C2, 27.06.2015. Заявка № 2013142740/05 от 19.09.2013.
[27] A.A. da Silva, M.A. Cebim, M.R. Davolos. J. Lumin. **128**, *7*, 1165 (2008).
[28] X. Sang, G. Xu, J. Lian, N. Wu, X. Zhang, J. He. Solid State Sci. **80**, 15 (2018).
[29] В.Е. Асадчиков, В.А. Федоров, А.Ю. Григорьев, А.В. Бузмаков, Б.С. Рощин, И.Г. Дьячкова, А.А. Русаков, И.Д. Веневцев, Е.С. Салтанова, С.В. Кузин, А.И. Родионов. ПТЭ **6**, 90 (2024).
[30] N.A. Toropov. Trans. VIIth Intern. Ceram. Congress, (London, England, 1960), 435 p.
[31] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, K. Kodaira. Solid State Ionics **174**, *1–4*, 73 (2004).
[32] Q. Wei, H. Shi, Z. Zhou, G. Liu, Z. Chen, L. Qin, K. Shu, Q. Liu. J. Mater. Chem. C **5**, *6*, 1443 (2017).
[33] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, Y. Sadaoka. J. Mater. Chem. **5**, *11*, 1801 (1995).
[34] S. Nakayama, M. Sakamoto. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, *10*, 1413 (1998).
[35] F. Bart, M. Gautier, J.P. Duraud, M. Henriot. Surf. Sci. **274**, *3*, 317 (1992).
[36] H.A. Eick. J. Am. Chem. Soc. **80**, *1*, 43 (1958).
[37] R.D. Shannon. A, Found. Crystallogr. **32**, *5*, 751 (1976).
[38] О.Я. Манаширов, В.А. Воробьев, Б.М. Синельников. Патент на изобретение RU 2516129 C2, 20.05.2014. Заявка 2012110542/05 от 19.03.2012.
[39] V. Singh, T. Naka, S. Takami, A. Sahraneshin, T. Togashi, N. Aoki, D. Hojo, T. Arita, T. Adschiri. Dalton Trans. **42**, *45*, 16176 (2013).
[40] Q. Zhu, X. Wang, J.G. Li. J. Adv. Ceram. **6**, *3*, 177 (2017).
[41] P.A. Rodnyĭ. Opt. Spectrosc. **107**, *2*, 270 (2009).
[42] R.I. AlZubi, Z.U. Khan, A. Aldrabee, L.U. Khan. The 2nd ICOSIMS, Springer Proc. Phys. **422**, 28 (2025).
[43] E.I. Gorokhova, V.A. Demidenko, S.B. Eron'ko, O.A. Khristich, S.B. Mikhrin, P.A. Rodnyi. J. Opt. Technol. **72**, *1*, 53 (2005).
[44] J. Thirumalai, R. Chandramohan, R. Divakar, E. Mohandas, M. Sekar, P. Parameswaran. Nanotechnol. **19**, *39*, 395703 (2008).
[45] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink. J. Lumin., **82**, *2*, 93 (1999).
[46] H. Luo, A.J. Bos, P. Dorenbos. J. Phys. Chem. C: Nanomater. Interfaces **121**, *16*, 8760 (2017).

Редактор Ю.Э. Китаев