

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

ДУБОВИК ОЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ

УДК 546.05:548.2:548.4: 539.1.074.3:620

**ОТРИМАННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МОНОКРИСТАЛІВ  $ZnWO_4$ ,  
 $MgWO_4$  ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ  $(Zn,Mg)WO_4$**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата технічних наук

Харків, 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України

Науковий керівник: кандидат технічних наук  
**Тупіцина Ірина Аркадіївна,**  
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,  
завідувач лабораторії тугоплавких сцинтиляційних  
матеріалів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий співробітник  
**Кудін Олександр Михайлович,**  
Національний університет цивільного  
захисту України, професор кафедри  
фізико-математичних дисциплін

доктор технічних наук, професор  
**Брагіна Людмила Лазарівна,**  
Національний технічний університет «Харківський  
Політехнічний інститут», Міністерство освіти і науки  
України, завідувача лабораторією скла, емалей і  
композиційних покриттів по металах

Захист відбудеться « 25 » листопада 2020 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України за адресою: 61072, м. Харків, пр. Науки, 60.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (61072, м. Харків, пр. Науки, 60) та на веб-сайті інституту за посиланням: [http://isc.kharkow.ua/page-specialized\\_concuil.html](http://isc.kharkow.ua/page-specialized_concuil.html).

Автореферат розісланий « 24 » жовтня 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
кандидат фізико-математичних наук

М. В. Добротворська

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Оксидні кристалічні сцинтилятори відіграють важливу роль у фундаментальних та прикладних дослідженнях. Вони широко застосовуються для детектування іонізуючого випромінювання, у медичній діагностиці, космічних дослідженнях, фізиці високих енергій тощо. Таке використання детекторів на основі оксидних кристалів обумовлене їхніми унікальними властивостями, такими як висока щільність, сцинтиляційна ефективність, термічна і радіаційна стабільність, відсутність гігроскопічності.

В останні роки здійснюються пошуки нових кристалів для застосування в сцинтиляційно-болومترичних кріогенних детекторах низькофонової ядерної спектрометрії. У зв'язку з чим інтерес викликають монокристали на основі вольфраматів цинку та магнію, які є перспективними для створення високочутливих низькофонових детекторів на їхній основі через відсутність в складі радіоізопадів. Ці сцинтилятори придатні для експериментів по пошуку  $2\beta$ -розпаду на ізотопах  $^{64,70}\text{Zn}$ ,  $^{180}\text{W}$ ,  $^{186}\text{W}$  при низькому власному радіаційному фоні. Для пошуку темної матерії в якості кріогенного сцинтиляційного болметра інтерес становить монокристал вольфрамату магнію завдяки поєднанню в його складі елементів з легкими (Mg, O) і важкими (W) ядрами, що дозволяє істотно підвищити достовірність експерименту.

Нині існує проблема одержання великогабаритних оптично якісних монокристалів вольфраматів цинку та магнію, що пов'язана з низкою технологічних ускладнень, які обумовлені фізико-хімічними особливостями кристалоутворюючих сполук і значним впливом домішкових і власних дефектів на функціональні характеристики сцинтиляційного матеріалу. Також підвищення світлового виходу може бути досягнуте шляхом переходу від чистих сполук  $\text{ZnWO}_4$  та  $\text{MgWO}_4$  до твердих розчинів заміщення  $(\text{Zn,Mg})\text{WO}_4$ .

Виходячи з цього, вдосконалення процесу вирощування монокристалів з покращеними сцинтиляційними характеристиками та отримання нових оксидних сцинтиляційних матеріалів досі залишається актуальним завданням.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась відповідно до індивідуального плану аспіранта та тематичного плану науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України: «Розробка нових оксидних сцинтиляційних матеріалів на основі піросилікатів, вольфраматів та змішаних ортосилікатів» (шифр "Силікат", 2007-2009, державний реєстраційний номер 0107U003438), «Пошук шляхів одержання низькофонових сцинтиляційних кристалів  $\text{ZnBO}_4$  (B-W, Mo) та  $\text{MgWO}_4$  з покращеними характеристиками для пошуку темної матерії та подвійного бета розпаду» (шифр "Фон", 2009-2010, державний реєстраційний номер 0110U001618), «Керування сцинтиляційними параметрами оксидних і халькогенідних кристалів легуванням» (шифр «Легування», 2013, державний

реєстраційний номер 0113U001835), «Модифікація сцинтиляційних властивостей кристалів у залежності від складу сполук і типу содопування» (шифр «Содопування», 2016-2018, державний реєстраційний номер 0116U002614, 0119U001354), «Встановлення і дослідження механізмів ефективного управління радіолюмінесценцією кристалів і нанокристалів оксидів  $Me^*MeO_4$ ;  $Li_2MeO_4$ : ( $Me^*$ - Zn, Mg; Me - W, Mo) та халькогенідів Zn(Se,Te,S) (шифр «Прометей», 2017 – 2019, державний реєстраційний номер 0117U001287), «Створення високоефективних сцинтиляційних неорганічних матеріалів для новітніх систем низькофонової ядерної спектрометрії та медичної діагностики» (Шифр «Сфалерит», 2019-2021, державний реєстраційний номер 0119U100764).

**Мета і задачі досліджень.** Метою дисертаційної роботи є визначення технологічних умов отримання сцинтиляційних кристалів  $ZnWO_4$  з покращеними параметрами,  $MgWO_4$  та нових сцинтиляційних монокристалів твердих розчинів вольфраматів цинку та магнію  $(Zn, Mg)WO_4$ .

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- дослідити вплив різноманітних модифікуючих домішок на сцинтиляційні параметри та оптимізувати умови отримання монокристала  $ZnWO_4$  для застосувань в різних галузях;
- розробити технологічні умови отримання об'ємних монокристалів  $MgWO_4$ , дослідити їхні функціональні параметри;
- дослідити процеси фазоутворення в двокомпонентній системі  $ZnWO_4 - MgWO_4$ , визначити умови та режими синтезу монофазної шихти;
- визначити та оптимізувати умови вирощування змішаних монокристалів  $(Zn, Mg)WO_4$ ;
- дослідити структурні, оптичні, люмінесцентні та сцинтиляційні параметри змішаних кристалів  $(Zn, Mg)WO_4$ .

**Об'єкт досліджень:** технологічні процеси синтезу шихти, вирощування сцинтиляційних монокристалів  $ZnWO_4$  (номінально чистих та допованих катіонними домішками і сполуками фтору),  $MgWO_4$ ,  $(Zn, Mg)WO_4$ , їхні структурні, оптичні, сцинтиляційні та люмінесцентні характеристики у залежності від хімічного складу, типу та концентрації домішок.

**Предмет досліджень:** монокристали  $ZnWO_4$ ,  $MgWO_4$ ,  $(Zn, Mg)WO_4$  та кристалічні елементи, виготовлені з них.

**Методи досліджень** – диференційно-термічний, рентгенофазовий та рентгеноструктурний методи аналізу (відповідно ДТА, РФА, РСА), оптичні, спектроскопічні, люмінесцентні методи аналізу, термостимульована люмінесценція (ТСЛ), скануюча електронна мікроскопія і вимірювання сцинтиляційних параметрів.

**Наукова новизна** отриманих результатів полягає в наступних вперше встановлених положеннях:

1. Визначено загальні закономірності впливу модифікуючих домішок на пропускання та сцинтиляційні характеристики кристалів  $ZnWO_4$ .

Показано, що одночасне легування кристалів сполуками  $\text{WO}_3 \sim 0,05$  мас. %,  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \sim 0,06$  мас. % та  $\text{ZnF}_2 \sim 0,6$  мас. % дозволяє збільшити пропускання до 70 % на довжині хвилі власного випромінювання ( $\lambda = 490$  нм) та знизити рівень післясвітіння через 20 мс до 0,002 %, що може бути обумовлено модифікацією дефектів структури кристалів, які відповідають за забарвлення та утворення пасток носіїв зарядів.

2. Визначено умови вирощування монокристалів  $\text{MgWO}_4$  методом Чохральського з розчину в розплаві вольфрамату натрію (температурний градієнт  $\Delta T_z = 45$  град/см, швидкість витягування  $v = 0,25$  мм/год), що надало можливість вперше отримати оптично якісні сцинтиляційні монокристали низькотемпературної  $\alpha$ -фази  $\text{MgWO}_4$  розміром понад 1 см<sup>3</sup>.

3. Досліджено сцинтиляційні властивості об'ємних кристалів  $\text{MgWO}_4$ . Показано, що світловий вихід при  $T = 300$  К кристала  $\text{MgWO}_4$  становить  $\sim 35$  % у порівнянні з кристалом  $\text{CdWO}_4$ , енергетична роздільна здатність дорівнює 9,1 % при збудженні гамма-квантами з енергією 662 кеВ, рівень післясвітіння через 20 мс – 0,035 %.

4. Визначено, що введення іонів  $\text{Mg}^{2+}$  у кристалічну ґратку  $\text{ZnWO}_4$  ( $0,05 < \text{Mg}^{2+} < 0,95$  мол. %) призводить до утворення безперервного ряду твердих розчинів заміщення. Весь ряд змішаних кристалів  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{WO}_4$  має моноклінну кристалічну структуру  $P2_1/c$  типу «вольфраміт». Показано, що об'єм кристалічної ґратки лінійно зменшується при переході від  $\text{ZnWO}_4$  до  $\text{MgWO}_4$ .

5. Показано, що оптимізація складу кристалів твердих розчинів  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{WO}_4$  (співвідношення катіонів  $\text{Zn}/\text{Mg} \sim 1$ ) дозволяє досягти світлового виходу, який перевищує у 1,5 рази світловий вихід кристала  $\text{ZnWO}_4$ . Визначено, що монокристали твердих розчинів  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{WO}_4$  при збудженні рентгенівським випромінюванням мають максимум інтенсивності світіння на  $\lambda = 495$  нм, положення якого не залежить від співвідношення катіонів  $\text{Zn}$  та  $\text{Mg}$ .

#### **Практичне значення роботи:**

1) Розроблено технологічні умови вирощування монокристалу вольфрамата магнію (Патент України на винахід), що дозволило одержати монокристали вольфрамата магнію об'ємом в декілька см<sup>3</sup>. Сцинтиляційні характеристики отриманих кристалів: світловий вихід відносно  $\text{CdWO}_4$  складає приблизно 35 %, а рівень післясвітіння через 20 мс – 0,035 %.

2) Розроблено технологічні умови вирощування сцинтиляційного монокристала на основі твердого розчину  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$  (Патент України на винахід), що дозволяє отримати матеріал, світловий вихід якого перевищує у 1,5 рази цей параметр для сцинтиляційного кристалу  $\text{ZnWO}_4$ .

3) Розроблено та впроваджено в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України лабораторний технологічний регламент одержання сцинтиляційних монокристалів вольфрамата цинку діаметром 55 мм та довжиною 150 мм (результат впровадження підтверджений відповідним актом), що дозволив виростити монокристали  $\text{ZnWO}_4$ , світловий вихід яких

склав  $\sim 15\,000$  фот / MeV, енергетична роздільна здатність при збудженні гамма-квантами з енергією 662 кеВ дорівнювала 8,5 – 9,5 %, рівень післясвітіння через 20 мс – 0,002 - 0,045 %.

**Особистий внесок здобувача.** Автором дисертації визначено основні напрямки дослідницьких експериментів та отримано всі досліджені кристали; узагальнено результати досліджень, виконаних безпосередньо ним або за його визначальною роллю: оптимізація умов синтезу вихідних сполук та вирощування монокристалів  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4$  та  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ ; вибір модифікуючих домішок [1]; виготовлення зразків для проведення досліджень та планування експерименту [2,3]; розробка технологічних умов отримання монокристалу  $\text{ZnWO}_4$ , легованого ізотопом  $^{148}\text{Sm}$  [4]; розробка нового способу вирощування монокристалу  $\text{MgWO}_4$  [5]; дослідження структурних та оптико-сцинтиляційних властивостей експериментальних зразків, обробка та узагальнення результатів досліджень [6-8]; розробка технологічних основ твердофазового синтезу шихти нового сцинтиляційного матеріалу та умов вирощування монокристалів твердих розчинів  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{WO}_4$  [9]; підготовка разом зі співавторами наукових праць до публікацій та доповідей на наукових конференціях [10-20].

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення і висновки дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на міжнародних конференціях: 9<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT-2007), Winston-Salem, NC, June 4-8, 2007; школа-семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения»: Харьков, Украина сентябрь 16-19, 2007; 16th International Workshop on Room-Temperature Semiconductor X-Ray and Gamma-Ray Detectors (NSS/MIC 2008 / RTSD 2008) : Dresden, Germany, October 19-25, 2008; Symposium on radiation measurements and applications (SORMA WEST 2008), Berkeley, CA, June 2–5, 2008; International Scientific Workshop "Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" OMEE-2009 Lviv, Ukraine, June 22-26, 2009; 4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'13), Gdansk, Poland, July 14-19, 2013; міжнародний симпозиум «Фізика кристаллов 2013»: МИСиС Москва, Россия, октябрь 28 – ноябрь 02, 2013; школа-семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», Харьков, Украина, 2015; 9<sup>th</sup> International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015) Tartu, Estonia, September 20-25, 2015; 6th International Conference «Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies» (ISMART – 2018): Minsk, Belarus, October 9–12, - 2018.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 20 друкованих праць, у тому числі 7 робіт у міжнародних та вітчизняних фахових журналах, 2 патенти України на винаходи, 7 статей за матеріалами міжнародних конференцій та 4 тези доповідей на міжнародних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури та 6 додатків. Повний обсяг дисертації складає 239 сторінок, основний зміст викладено на 128 сторінках друкарського тексту, ілюстрована 59 малюнками та 22 таблицями. Список цитованої літератури складається із 206 джерел.

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми, вказано зв'язок роботи з науковими програмами та темами, сформульовано мету досліджень, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок автора, наведено відомості щодо апробації результатів роботи та публікацій, у яких висвітлено основні результати роботи.

**Перший розділ** містить огляд літературних даних про доцільність використання вольфраматів цинку та магнію в якості сцинтиляційних детекторів. Зібрано та систематизовано інформацію стосовно методів отримання монокристалів  $ZnWO_4$  та  $MgWO_4$ , їхньої структури та функціональних характеристик. Проаналізовано проблеми, пов'язані з вирощуванням оптично однорідних монокристалів вольфрамату цинку великих розмірів. Відзначена відсутність відомостей про сцинтиляційні та оптично-люмінесцентні характеристики вольфрамату магнію, що пов'язані з неможливістю проведення досліджень на кристалах малих розмірів, отриманих спонтанною кристалізацією. Розглянуто заходи з удосконалення властивостей сцинтилятора шляхом переходу від чистих сполук до змішаних систем неорганічних матеріалів (твердих розчинів заміщення).

Аналіз літературних даних дозволив встановити актуальність розробки наукових основ та технологічних параметрів вирощування монокристалів  $ZnWO_4$ ,  $MgWO_4$  та твердих розчинів на їхній основі з високими функціональними характеристиками. Сформульовано основні напрямки досліджень.

**У другому розділі** наведено опис використаних індукційних установок вирощування монокристалів методом Чохральського типу «Донець-1» та «Кристал-607А». Описано методики дослідження властивостей кристалів: встановлення температур твердофазової взаємодії вихідних оксидів та їхньої структури (ДТА, РФА, РСА), вимірювання спектрів люмінесценції та оптичного пропускання, дослідження однорідності кристалів (скануюча електронна мікроскопія), кінетики загасання люмінесценції, часових параметрів сцинтиляційного імпульсу, відносного світлового виходу.

**У третьому розділі** викладено результати досліджень щодо впливу домішкового складу на оптичні, люмінесцентні і сцинтиляційні параметри детекторів на основі монокристалів  $ZnWO_4$ . Проведено аналіз та вибір оптимальних технологічних умов вирощування методом Чохральського і післяростового відпалу монокристалів.

Для отримання шихти вольфрамату цинку був використаний метод високотемпературного твердофазового синтезу (ВТС). Шихта була

синтезована із суміші вихідних оксидів ZnO та WO<sub>3</sub> з різноманітною чистотою (3 N, 4 N і 5 N), узятих в заданому співвідношенні. За допомогою диференційно-термічного аналізу встановлені температури інтенсивної взаємодії вихідних оксидів, ступінь фазоутворення перевірялася за допомогою методу рентгенофазового аналізу. Вирощування монокристалів проводили методом Чохральського з індукційним нагрівом платинового тиглю в атмосфері повітря.

Для вивчення впливу допування та содопування на сцинтиляційні параметри кристалів ZnWO<sub>4</sub> вони вирощувались з домішками різних металів, а також сполук фтору. Результати вимірювань їхніх сцинтиляційних характеристик наведено у таблиці 1.

Встановлено, що спектр люмінесценції всіх досліджених кристалів ZnWO<sub>4</sub> при збудженні рентгенівським випромінюванням при кімнатній температурі мав інтенсивне світіння з максимумом при 490 нм, яке у вольфраматах двовалентних металів пов'язують з випромінюванням автолокалізованого екситону (АЛЕ) на оксианіонному комплексі (рис. 1). Експерименти показали, що коричневе забарвлення кристалів (рис. 1 крива 2), отриманих з шихти стехіометричного складу, пов'язане з випаровуванням оксиду вольфраму з тиглю в процесі вирощування і створенням центрів забарвлення і розсіювання, що має негативний вплив на значення сцинтиляційних параметрів: зниження світлового виходу до 11 %, енергетична роздільна здатність – 23 %, рівень післясвітіння через 20 мс – 0,79 %.

Таблиця 1 – Вплив дефектів на сцинтиляційні параметри кристалу ZnWO<sub>4</sub>.

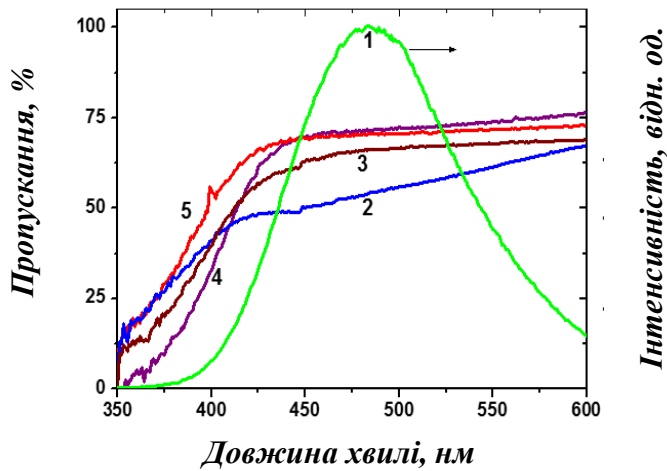
| № | Домішка   | Світловихід vs CdWO <sub>4</sub> , % | Енергетична роздільна здатність, <sup>137</sup> Cs (662 keV) | Післясвітіння, % через 20 мс | Примітки       |
|---|---|--------------------------------------|--|------------------------------|----------------|
| 1 | Недопований   | 11                                   | 23   | 0,79                         | Коричневий     |
| 2 | WO <sub>3</sub> - 0,05%   | 30                                   | 15,3   | 0,031                        | Злегка рожевий |
| 3 | WO <sub>3</sub> - 0,05%<br>Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 0,2 %                            | 46                                   | 9,8  |                              | Безбарвний     |
| 4 | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 0,06%<br>ZnF <sub>2</sub> - 0,6%<br>WO <sub>3</sub> - 0,05% | 50                                   | 8,95   | 0,002                        | Безбарвний     |

Введення до складу шихти надлишку 0,05 мас. % WO<sub>3</sub> сприяє зменшенню світлопоглинання кристалу (рис. 1 крива 3), а введення надлишку WO<sub>3</sub> - 0,05 мас. % та Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 0,2 мас. % призводить до знебарвлення кристалів (рис. 1 крива 4).

Допування кристалів ZnWO<sub>4</sub> сполуками літію у поєднанні з фторидом цинку дозволило поліпшити їхні сцинтиляційні властивості (рис. 1 крива 5): світловий вихід становив 50 % відносно кристалу CdWO<sub>4</sub>, енергетична роздільна здатність - 8,5 %, рівень післясвітіння через 20 мс – 0,002 %. Такий ефект пояснюється зміною дефектної структури кристала, що відповідає за утворення пасток носіїв зарядів: одновалентні іони літію компенсують заряд



тривалентних неконтрольованих домішок, а іони фтору, імовірно, перешкоджають відновленню  $W^{6+}$  до  $W^{5+}$ . Ці заходи дозволяють наблизити сцинтиляційні параметри вищезазначених кристалів до оптимального значення.



*Інтенсивність, відн. од.*

Рис. 1 – Спектри рентгенолюмінесценції (1) та оптичного пропускання зразків кристалів  $ZnWO_4$  при кімнатній температурі:

- 2 - №1 таблиці 1,
- 3 - №2 таблиці 1,
- 4 - №3 таблиці 1,
- 5 - №4 таблиці 1.

Узагальнення результатів досліджень дозволило створити технологічні умови вирощування незабарвлених монокристалів  $ZnWO_4$  діаметром близько 55 мм та довжиною 150 мм і масою до 2,5 кг (рис. 2). Вони такі: градієнт у зоні кристалізації  $\Delta T_z \leq 40$  град/см, швидкість обертання  $\omega = 20$  хв<sup>-1</sup>, швидкість витягування  $v = 1,2 - 2,0$  мм/год, приріст маси  $dm/dt = 40 - 60$  г/год, довжина верхнього конусу  $l = 25 - 35$  мм, відношення діаметра кристалу  $dk$  до діаметра тиглю  $dt$   $dk/dt = 0,50 - 0,60$ . Розміри кристалу були обмежені розміром застосованого платинового тиглю ( $\varnothing 110 \times 100$  мм). Для вирощування монокристалів використовували орієнтований зародковий монокристал вздовж напрямку [010]. Їхній світловий вихід склав близько 15 000 фот/МеВ, енергетична роздільна здатність при збудженні гамма-квантами з енергією 662 кеВ дорівнювала 8,5 % (рис. 3), рівень післясвітіння через 20 мс становив 0,002 – 0,045 %. З метою створення болометричних сцинтиляційних детекторів досліджено властивості монокристалу  $ZnWO_4$  в широкому температурному діапазоні і встановлено, що світловихід кристалу при охолодженні до  $T = 7$  К збільшується майже втричі (рис. 4).



Рис. 2 – Монокристал  $ZnWO_4$  діаметром 55 мм та довжиною 150 мм.

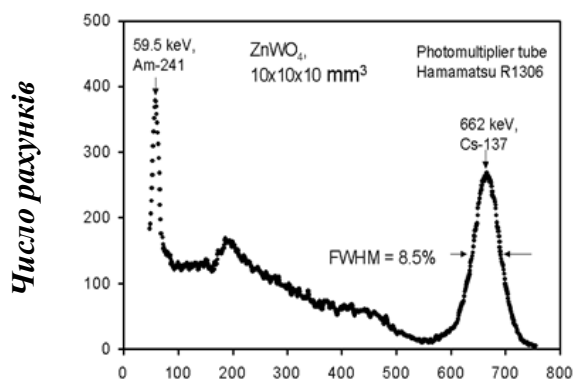


Рис. 3 – Спектр амплітуди імпульсів гамма-випромінювання  $^{137}\text{Cs}$  монокристалу  $\text{ZnWO}_4$ .

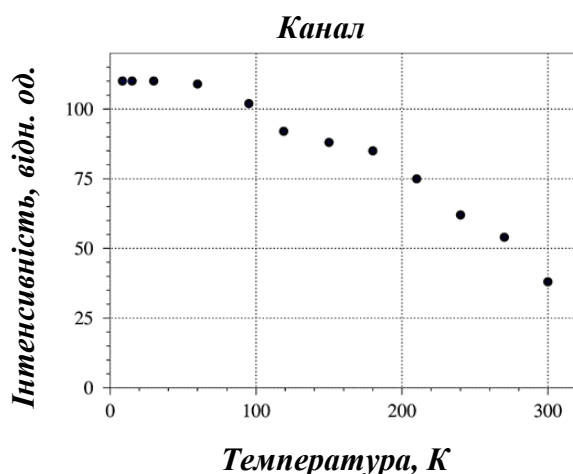


Рис. 4 – Температурна залежність світлового виходу кристалу  $\text{ZnWO}_4$  при збудженні  $\alpha$ -частинками  $^{241}\text{Am}$ .

Дослідження, проведені на низькофонових дослідницьких установках в підземній лабораторії Гран Сассо, показали, що одержані нами кристали вольфрамата цинку на даний час є одними із найбільш чистих сцинтиляційних матеріалів з точки зору внутрішньої радіоактивності. Сумарна внутрішня  $\alpha$ -активність становить 0,18 мБк / кг.

Висока спектрометрична якість кристалів разом зі сцинтиляційними параметрами та низьким власним радіаційним фоном вказують на перспективність застосування цього сцинтилятора для створення криогенного детектора і проведення низькофонових експериментів із пошуку рідкісних ядерних подій.

Розроблена технологія вирощування монокристалів вольфрамата цинку дала можливість отримати кристал  $\text{ZnWO}_4$ , додатково легований  $^{148}\text{Sm}$ , який використовувався в якості сцинтиляційного болометра в низькофонових експериментах з дослідження  $\alpha$ -розпаду  $^{148}\text{Sm}$ , та одержати результати більш достовірні в порівнянні з попередніми експериментами.

**Четвертий розділ** містить результати досліджень та їхній аналіз щодо вирощування монокристалів  $\text{MgWO}_4$ , вимірювання оптичних, люмінесцентних і сцинтиляційних параметрів детектору на основі монокристалів  $\text{MgWO}_4$  та дослідження власного радіаційного фону.

Вирощування об'ємних кристалів  $\text{MgWO}_4$  традиційними методами з розплаву вимагає одержання розплаву за температури  $1358 \pm 5$  °С. Проте відомо, що люмінесцентні властивості має лише низькотемпературна  $\alpha$ -фаза  $\text{MgWO}_4$ . При температурах вище  $1165 \div 1250$  °С відбувається фазовий

перехід у  $\beta$ -фазу  $\text{MgWO}_4$ , яка не люмінесцює. Через цей факт усі відомі методи вирощування з розплаву, які забезпечують одержання об'ємних кристалів, не дозволяють отримати кристали  $\alpha$ - $\text{MgWO}_4$ .

Уперше був розроблений спосіб одержання об'ємних сцинтиляційних кристалів  $\text{MgWO}_4$  розміром у декілька  $\text{см}^3$  і більше (рис. 5). Вирощування проводили за допомогою модернізованого методу Чохральського, який включає в себе витягування з розчин-розплаву еквімолярної суміші  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (чистотою 3N),  $\text{WO}_3$  і  $\text{MgO}$  (чистотою 4N) на зародковий кристал, що обертається зі швидкістю  $\omega = 5 \text{ хв}^{-1}$  і переміщується зі швидкістю  $v = 0,05$ - $1 \text{ мм/год}$  з температурним осьовим градієнтом у зоні кристалізації  $\Delta T_z \leq 70 \text{ град/см}$ .



Рис. 5 – Кристал  $\text{MgWO}_4$ .

Встановлено, що крива пропускання кристалу  $\text{MgWO}_4$  (рис. 6) має широку смугу поглинання в області 320-420 нм, яка призводить до злегка жовтуватого забарвлення зразка через наявність домішок або власних дефектів у кристалі. З'ясовано, що спектр люмінесценції кристала  $\text{MgWO}_4$  при збудженні рентгенівським випромінюванням при кімнатній температурі мав інтенсивне світіння з максимумом при 470 нм, що обумовлено

утворенням АЛЕ (рис. 7). Спектр випромінювання сцинтилятора  $\text{MgWO}_4$  схожий на спектр інших сцинтиляторів вольфраматів зі структурою типу вольфраміт. Рівень післясвітіння  $\text{MgWO}_4$  через 20 мс після припинення збудження складав 0,035. Досліджено залежність світлового виходу  $\text{MgWO}_4$  від температури в інтервалі температур 7-305 К (рис. 8). Відносна сцинтиляційна ефективність таких зразків склала 33% від  $\text{ZnWO}_4$  при  $T = 7 \text{ К}$ . Це також можна пояснити більшою дефектністю одержаного нами кристалу  $\text{MgWO}_4$  в порівнянні з  $\text{ZnWO}_4$ . Отже, існують значні можливості для підвищення ефективності  $\text{MgWO}_4$  як сцинтилятора.

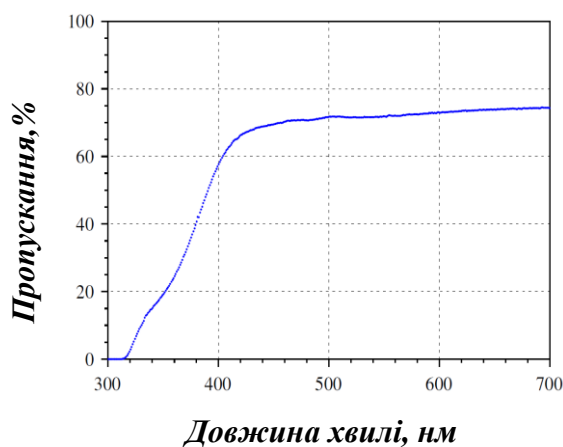


Рис. 6 – Оптичне пропускання зразка кристалу  $\text{MgWO}_4$ .

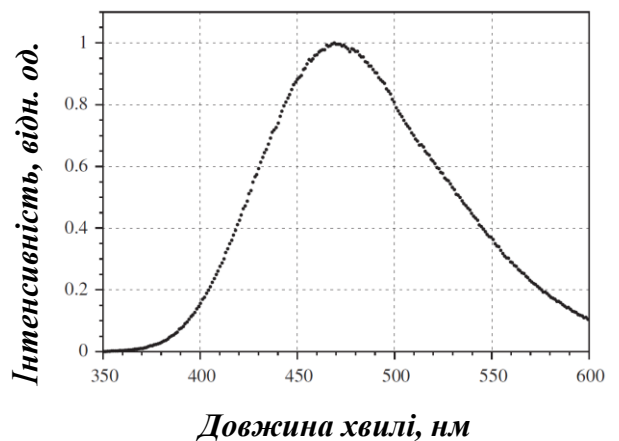


Рис. 7 – Спектр люмінесценції кристала  $\text{MgWO}_4$  при збудженні рентгенівським випромінюванням.

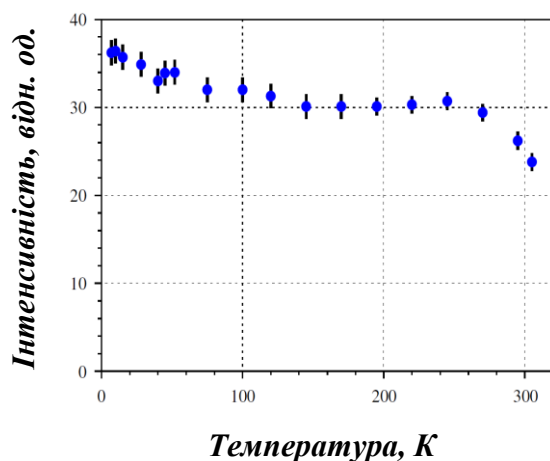


Рис. 8 – Температурна залежність світлового виходу  $\text{MgWO}_4$  при збудженні  $\alpha$ -частинками  $^{241}\text{Am}$ .

Радіоактивне забруднення кристалу  $\text{MgWO}_4$  було досліджено в Інституті ядерних досліджень (Київ). Загальний радіаційний фон  $\alpha$ -випромінювання в кристалі складав 5,7 мБк/кг, домінуючою складовою власного радіоактивного фону  $\text{MgWO}_4$  було випромінювання  $^{210}\text{Po}$ . Значне радіоактивне забруднення, імовірно, пов'язане з забрудненням використаної сировини при вирощуванні кристалу  $\text{MgWO}_4$  з (домішками у складі  $\text{MgO}$  або  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ).

У п'ятому розділі обґрунтовано можливість утворення твердих розчинів. Досліджено характеристики сировинних матеріалів. Визначені технологічні умови отримання шихти та вирощування змішаних кристалів методом Чохральського. Викладено результати досліджень оптичних та сцинтиляційних властивостей кристалів твердих розчинів у залежності від співвідношення  $\text{Zn/Mg}$ .

Відповідно до емпіричних правил ізоморфного заміщення встановлено, що в системі  $\text{ZnWO}_4 - \text{MgWO}_4$  виконуються наступні правила:

- 1) Вегарда - розмір елементарної комірки ізоморфної суміші (твердого розчину) є адитивним,
- 2) Гольдшміта - різниця іонних радіусів  $\Delta r$   $\text{Zn}$  та  $\text{Mg}$  дорівнює 7 % (за правилом  $\Delta r \leq 15\%$ ), різниця електронегативностей  $\Delta \chi = 0,3$  (за правилом  $\Delta \chi \leq 0,4$ ),
- 3) полярності - іони магнію мають заміщувати іони цинку.

Виконання цих правил вказує на імовірне утворення безперервного ряду твердих розчинів  $(\text{Zn,Mg})\text{WO}_4$ .

Для проведення експериментів із вирощування монокристалів твердих розчинів необхідно використовувати шихту чітко заданого складу. Найбільш технологічним методом синтезу шихти з заданою стехіометрією є спосіб ВТС. Ступінь фазоутворення перевіряється за допомогою РФА.

Уперше проаналізовано залежність температури початку реакції твердофазової взаємодії вихідних компонентів від складу, що визначено за результатами ДТА. Оптимальні режими синтезу  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$  відпрацьовувались шляхом вивчення ступеня перетворення вихідних оксидів у заздалегідь визначеному співвідношенні і структури продуктів при ступінчастих температурно-часових відпалах. Достовірність такої

інтерпретації підтвердив РФА зразків, отриманих термообробкою суміші вихідних компонентів за температур, які відповідали екзотермічним ефектам на кривих ДТА.

Для з'ясування температури плавлення твердих розчинів за допомогою кривих охолодження була побудована діаграма плавкості двокомпонентної системи  $ZnWO_4 - MgWO_4$  (рис. 9). Було встановлено, що складові суміші повністю змішуються у всіх пропорціях. Лінія ліквідусу діаграми плавлення має максимум при співвідношенні вольфраматів цинку та магнію майже 50/50 моль%.

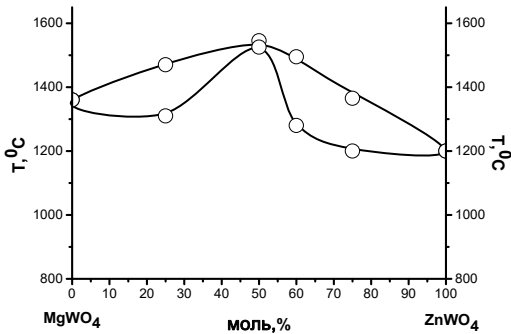


Рис. 9 – Діаграма плавкості бінарної системи  $ZnWO_4 - MgWO_4$ .

На підставі проведених досліджень особливостей твердофазового синтезу шихти із заданим співвідношенням цинку і магнію для вирощування монокристалів твердих розчинів було запропоновано технологічний цикл, який дозволяє отримати якісну монофазову шихту.

Технологічний процес вирощування монокристалів твердих розчинів  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  заданої стехіометрії проводили на установці індукційного нагріву «Донец-1» методом Чохральського. Для вирощування монокристалів використовували зародковий монокристал, орієнтований вздовж напрямку [010]. Зрештою було вирощено низку монокристалів  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  з  $x = 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$ . Фазовий склад контролювали за допомогою РФА. Було виявлено одну фазу типу вольфрамат в усіх вирощених кристалах.

Під час відпрацювання умов вирощування монокристалів твердих розчинів  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  було встановлено, що при значенні  $x=0,3 \div 0,7$  утворюються центри розсіювання, а саме газові включення.

За отриманими результатами РФА та скануючої електронної мікроскопії зроблено висновок, що зразки кристалів твердих розчинів  $(Zn,Mg)WO_4$  мають гомогенний монофазовий склад заданої стехіометрії та однорідну структуру, у тому числі і на кристалічній поверхні газових включень. Процеси, які призводять до утворення газових включень в кристалічній булі, пов'язані з захватом газових домішок із розплаву упродовж росту кристалу, а не внаслідок розпаду твердих розчинів. Було встановлено, що температура плавлення твердих розчинів  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  при  $x = 0,3 \div 0,5$  суттєво збільшується з  $T \approx 1350^\circ C$  до  $T \approx 1550^\circ C$ , внаслідок чого відбувається зростання інтенсивності конвекції теплових потоків від стінок тиглю до зростаючого монокристалу, що призводить до захоплення газових включень із середовища ростової камери поверхнею росту кристалу.

Експериментально встановлено, що зменшення осьового температурного градієнту з  $T_z \approx 70^\circ\text{C}$  до  $T_z \approx 40\div 45^\circ\text{C}$  в зоні охолодження кристалу призводить до зменшення перегріву тигля і як наслідок – до зменшення конвекційних потоків розплаву в тиглі. Застосуванням програмованого регулювання швидкості обертання з 10 до 20 обертів на хвилину в процесі вирощування циліндричної частини кристалічної булі вдалося підтримувати фронт кристалізації на поверхні кристал-розплав постійним та злегка опуклим у бік розплаву. Також за умов зменшення швидкості витягування та приросту маси можливо отримати оптично однорідні монокристали твердих розчинів без захоплення газових включень (рис. 10). Оптимальні умови вирощування кристалу  $\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{WO}_4$  діаметром 15 мм та довжиною циліндричної частини близько 50 мм такі: розмір платинового тигля  $\varnothing 30 \times 30 \times 2$  мм, градієнт в зоні кристалізації  $\Delta T_z \leq 20$  град/см, швидкість витягування  $v = 1,2$  мм/год, швидкість обертання  $\omega = 10 \rightarrow 25$  хв<sup>-1</sup>, приріст маси  $dm/dt = 2,0$  г/год, відношення  $dk/dt = 0,5$ .



Рис. 10 – Монокристал  $\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{WO}_4$   $\varnothing 15$  мм.

Дослідження залежності параметрів кристалічної структури  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$  від відносної концентрації катіонів показали лінійне збільшення об'єму елементарної комірки при переході від  $x = 0$  до  $x = 1$  (від  $\text{MgWO}_4$  до  $\text{ZnWO}_4$ ) (рис. 11) відповідно до правила Вегарда, що також може свідчити про відповідність стехіометричного складу вихідної шихти складу кристалу.

Змішані кристали  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$  при рентгенівському збудженні характеризуються однією смугою люмінесценції з максимумом при 495 нм (рис. 12), яка пов'язана з випромінюванням АЛЕ. Положення смуги АЛЕ і її характеристики є однаковими для всіх досліджених кристалів. Характерні часи загасання становлять кілька десятків мікросекунд. Ці значення при збудженні в області власного світіння АЛЕ ( $E_{\text{ex}} = 4,1 - 4,4$  еВ) лінійно зростають із зменшенням  $x$  від 28 мкс для  $\text{ZnWO}_4$  ( $x = 1$ ) до 35 мкс для  $\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{WO}_4$  ( $x = 0,5$ ) і до 39 мкс для  $\text{MgWO}_4$  ( $x = 0$ ).

Залежність світлового виходу від концентрації іонів заміщення при збудженні рентгенівським випромінюванням представлено на рис. 13.



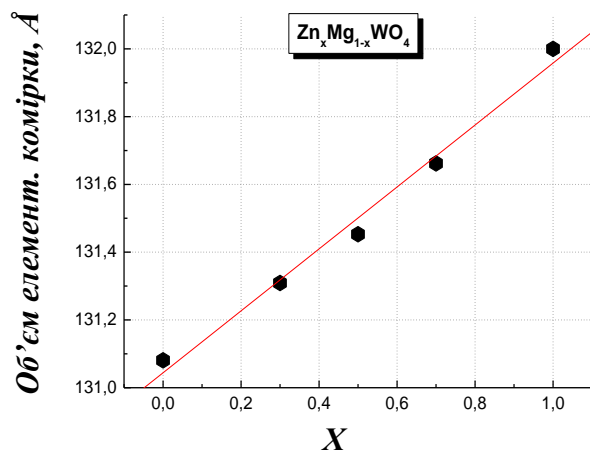


Рис. 11 – Залежність об'єму елементарної комірки  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  від відносної концентрації катіонів.

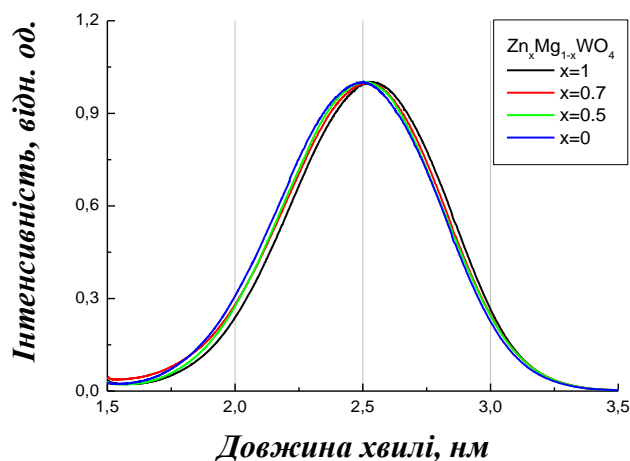


Рис. 12 – Нормовані спектри рентгенолюмінесценції кристалів  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  при  $T=300$  К.

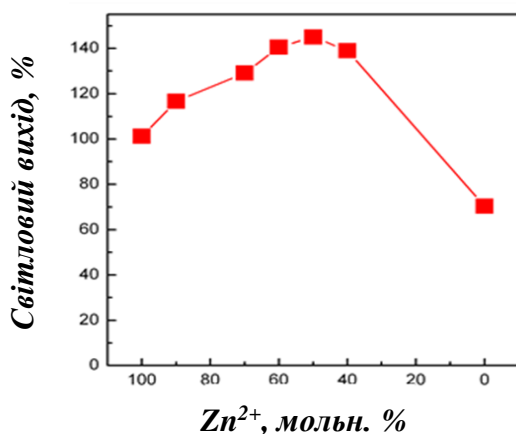


Рис. 13 – Світловий вихід кристалів  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ .

Спостерігається зростання світлового виходу для твердих розчинів з максимумом при співвідношенні Zn/Mg близько одиниці, значення якого майже у 1,5 рази перевищує таке для  $ZnWO_4$  і майже в 2,1 рази для  $MgWO_4$ . Як встановлено раніше, значення світлового виходу  $ZnWO_4$  при кімнатній температурі дорівнює близько 15 000 фот / МеВ. Це дає можливість оцінити світловий вихід для  $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$  на рівні 22 500 фот / МеВ.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було вирішено задачу отримання великогабаритних сцинтиляційних монокристалів  $ZnWO_4$ ,  $MgWO_4$  та нових кристалів твердих розчинів  $(Zn,Mg)WO_4$  методом Чохральського.

Отримано такі наукові і практичні результати:

1. Визначено, що одночасне допування кристалів  $ZnWO_4$  модифікуючими домішками  $Li_2CO_3 \sim 0,06$  мас. %,  $ZnF_2 \sim 0,6$  мас. %,  $WO_3 \sim 0,05$  мас. % дозволяє поліпшити прозорість і сцинтиляційні властивості кристалів: світловий вихід складає  $\sim 15\,000$  фот / МеВ, енергетична роздільна здатність - 8,5 % (при збудженні гамма-квантами з енергією 662 кеВ), рівень післясвітіння через 20 мс – 0,002 %.

2. Уперше одержано низькофононий монокристал  $ZnWO_4$ , легований 0,165 мас. %  $^{148}Sm_2O_3$ , для застосування в криогенному сцинтиляційно-болومترічному детекторі для дослідження рідкісного  $\alpha$ -розпаду  $^{148}Sm$ .

Показана придатність цього сцинтиляційного кристалу для таких експериментів.

3. Визначено технологічні умови вирощування великогабаритних сцинтиляційних монокристалів  $ZnWO_4$ , що дозволило вперше отримати монокристали діаметром до 55 мм високої оптичної якості. Відповідно до визначених умов в ІСМА НАНУ розроблено та впроваджено лабораторний регламент отримання монокристалів вольфрамата цинку.

4. Визначено оптимальні технологічні умови вирощування (температурний градієнт  $\Delta T_z = 45$  град/см, швидкість витягування  $v = 0,25$  мм/год), які дозволили вперше в світі отримати модифікованим методом Чохральського із розчину в розплаві оптично якісні об'ємні монокристали  $MgWO_4$ . Новий спосіб отримання монокристалів  $MgWO_4$  захищено патентом України.

5. Вперше встановлені сцинтиляційні параметри об'ємного кристалу  $MgWO_4$ . Світловий вихід при  $T = 300$  К становить 35% відносно кристала  $CdWO_4$ , енергетична роздільна здатність при збудженні  $\gamma$ -квантами з енергією 662 кеВ - 9,1 %, рівень післясвітіння через 20мс - 0,035%. Продемонстровано, що світловий вихід при  $T = 7$  К збільшується в 1,5 рази. Показано, що кристали  $MgWO_4$  перспективні для застосування в криогенних сцинтиляційно-болومترних детекторах.

6. Розроблено технологічні умови твердофазового синтезу шихти твердих розчинів  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  ( $x = 0,05 \div 1$ ), що дозволило отримати монофазову шихту із заданим співвідношенням іонів цинку і магнію для вирощування змішаних монокристалів  $(Zn,Mg)WO_4$ .

7. Розроблено технологічні основи отримання нових сцинтиляційних монокристалів твердих розчинів  $(Zn,Mg)WO_4$ . Уперше методом Чохральського вирощено оптично якісні монокристали твердих розчинів  $(Zn,Mg)WO_4$  із різним співвідношенням катіонів  $Zn/Mg$ , досліджено їхні структурні, сцинтиляційні та оптичні властивості.

8. Показано, що тверді розчини заміщення  $(Zn,Mg)WO_4$  мають моноклінну структуру типу вольфрамат, об'єм кристалічної ґратки лінійно зменшується при переході від  $ZnWO_4$  до  $MgWO_4$ . Світловий вихід змішаних кристалів  $(Zn,Mg)WO_4$  для проміжних значень ( $Zn/Mg = 1$ ) перевищує приблизно на 50 % світловий вихід кристалу  $ZnWO_4$  та складає  $\sim 22\,500$  фот / МеВ. Монокристали твердих розчинів та спосіб їхнього отримання захищено патентом України.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Research and development for alkali - earth tungstate and molibdate crystal scintillators for search of rare processes / L.L. Nagornaya, **A.M. Dubovik**, B.V. Grinyov, I.A. Tupitsyna, Yu.Ya. Vostretsov // Functional Materials. - 2009. - V.16, N.1. - P.54-58.
2. Radioactive contamination of  $ZnWO_4$  crystal scintillators / P P. Belli, R. Bernabei, F. Cappellac, R. Cerullie, F.A. Danevich, **A.M. Dubovik**, S. d'Angelo,



E.N. Galashov, B.V. Grinyov, A. Incicchitti, V.V. Kobychiev, M. Laubenstein, L.L. Nagornaya, F. Nozzoli, D.V. Poda, R.B. Podviyanuk, O.G. Polischuk, D. Prospero, V.N. Shlegel, V.I. Tretyak, I.A. Tupitsyna, Ya.V. Vasiliev Yu.Ya. Vostretsov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2011, - V. 626-627, - N.1 - P. 31-38.

3. The features of energy transfer to the emission centers in  $ZnWO_4$  and  $ZnWO_4:Mo$  / N.R. Krutyak, V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev, D.A. Spassky, I.A. Tupitsyna, **A.M. Dubovik**, E.N. Galashov, V.N. Shlegel, A.N. Belsky // Journal of Luminescence. – 2013. – V. 144, - P. 105-111.

4. Cryogenic Detectors for Rare Alpha Decay Search: A New Approach / N. Casali, **A. Dubovik**, S. Nagorny, S. Nisi, F. Orio, L. Pattavina, S. Pirro, K. Schäffner, I. Tupitsyna, A. Yakubovskaya // Journal of Low Temperature Physics. – 2016. – V. 184, - N. 3-4. – P. 952-957.

5.  $MgWO_4$ —A new crystal scintillator / F.A. Danevich, D.M. Chernyak, **A.M. Dubovik**, B.V. Grinyov, S. Henry, H. Kraus, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, L.L. Nagornaya, R.B. Podviyanuk, O.G. Polischuk, I.A. Tupitsyna, Yu.Ya. Vostretsov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2009, - V. 608, - N.1-P.107-115.

6. Influence of peculiarities of electronic excitation relaxation on luminescent properties of  $MgWO_4$  / Krutyak N.R., Spassky D.A., Tupitsyna I.A., **Dubovik A.M.** // Optics and Spectroscopy. – 2016. – V. 121, - P. 45-51.

7. Study of charge carrier trapping by EPR and TSL methods in  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  single crystals / Krutyak, N., Spassky, D., Nagirnyi, V., Buryi, M., Tupitsyna, I., **Dubovik, A.** // Optical Materials. – 2019. – V. 96. – N. 109362 (Article).

8. Патент №90642С2 Україна, МПК, С30В15/00, G01Т1/15. Спосіб одержання монокристала вольфрамату магнію, зокрема скінтіляційного, і детектор на його основі / Вострецов Ю.Я., Гриньов Б.В., Даневич Ф.А., **Дубовик О.М.**, Нагорна Л.Л., Тупіцина І.А. (Укр.); заявник і патентовласник Інститут скінтіляційних матеріалів НАН України.— №а200910103, заявл. 05.10.2009; опубл.11.05.2010, Бюл. №9.

9. Патент №105335С2 Україна, МПК, С30В29/32, С30В29/10, С30В15/00. Скінтіляційний монокристал на основі вольфрамату цинку/ Тупіцина І.А., Гриньов Б.В., **Дубовик О.М.**, Якубовська Г.Г. (Укр.); заявник і патентовласник Інститут скінтіляційних матеріалів НАН України.— №а201307390, заявл. 11.06.2013; опубл.25.04.2014, Бюл. №8.

10. Growth of  $ZnWO_4$  crystal scintillators for high sensitivity  $2\beta$  experiments / L.L.Nagornaya, **A.M.Dubovik**, Yu.Ya.Vostretsov, B.V.Grinyov, F.A.Danevich, K.A.Katrunov, V.M.Mokina, G.M.Onishchenko, D.V.Poda, N.G.Starzhinskiy, I.A.Tupitsyna // IEEE Transactions on Nuclear Science. - 2008. - V. 55, N. 3. - P.1469-1472.

11. Oxide scintillators to search for dark matter and double beta decay / L.L.Nagomaya, F.A.Danevich, **A.M.Dubovik**, B.V.Grinyov, S.Henry,

V.Kapustyanyk, H.Kraus, D.Poda, V.M.Mokina, V.B.Mikhailik, M.Panasyuk, O.G.Polischuk, V.Rudyk, V.Tsybul'skyi, I.A.Tupitsyna, Yu.Ya.Vostretsov // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2008. - P. 3266-3271.

**12.** Large Volume  $ZnWO_4$  Crystal Scintillators With Excellent Energy Resolution and Low Background / L. L. Nagornaya, B. V. Grinyov, **A. M. Dubovik**, Y. Y. Vostretsov, I. A. Tupitsyna, F. A. Danevich, V. M. Mokina, S. S. Nagorny, O. G. Shkulkova, H. Kraus, and V. B. Mikhailik // IEEE Transactions on Nuclear Science. - 2009, - V. 56, - N.3 - P.994-997.

**13.** Tungstate and molybdate scintillators to search for darkmatter and double beta decay / L.L.Nagornaya, F.A.Danevich, **A.M.Dubovik**, B.V.Grinyov, S.Henry, V.Kapustyanyk, H.Kraus, D.V.Poda, V.M.Kudovbenko, V.B.Mikhailik, M.Panasyuk, O.G.Polischuk, V.Rudyk, V.Tsybul'skyi, I.A.Tupitsyna, Yu.Ya.Vostretsov // IEEE Transactions on Nuclear Science. - 2009. - V. 56, N. 4. - P. 2513-2518.

**14.** Research and development of  $ZnBO_4$  (B=W,Mo) crystal scintillators for search of rare processes / **A.M.Dubovik**, Yu.Ya.Vostretsov, B.V.Grynyov, F.A.Danevich, H.Kraus, L.L.Nagornaya, V.B.Mikhailik, I.A.Tupitsyna // Acta Physica Polonica A. – 2010. - V. 117. – N. 1, - P. 15-19.

**15.** Energy transfer in solid solutions  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  / Spassky, D., Omelkov, S., Mägi, H., Mikhailin, V., Vasil'Ev, A., Krutyak, N., Tupitsyna, I., **Dubovik, A.**, Yakubovskaya, A., Belsky, A. // Optical Materials. – 2014. – V. 36, N. 10, - P. 1660-1664.

**16.** Luminescent and structural properties of  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  mixed crystals / N. Krutyak, V. Nagirnyi, D. Spassky, I. Tupitsyna, **A. Dubovik**, A. Belsky. // Radiation Measurements. – 2016. – V. 90, - P. 43–46.

**17.** Вольфрамат цинка как материал для рентгеновской томографии и для регистрации редких событий / **A.M.Дубовик**, Л.Л.Нагорная // Тезисы докладов школы-семинара: Сцинт. процессы и мат. для регистр. ион. Излучения „Сцинт. в мед. применениях”, Харьков, 16-19.09, -2007, -С. 14.

**18.** Особенности выращивания монокристаллов  $ZnWO_4:Sm$  методом Чохральского / **Дубовик А.М.**, Баумер В.Н., Матейченко П.Ф, Тупицына И.А., Якубовская А.Г. // Школа-семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения». Тезисы докладов, Харьков, - 2015, -С.11-12.

**19.** Новый сцинтилляционный монокристалл  $Zn_{(x)}Mg_{(1-x)}WO_4$ , получение и свойства / **Дубовик А.М.**, Баумер В.Н., Зеня И.М., Литический В.А., Спасский Д.А., Тупицына И.А., Якубовская А.Г. // в сб. Тезисы докладов международного симпозиума «Физика кристаллов 2013», МИСиС, Москва, -2013, - С. 66.

**20.** Growing and properties of  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  mixed crystals / **Dubovik A.M.**, Tupitsyna I.A., Yakubovskaya A.G., Sosnitskaya O.A. // Book of Abstracts Sixth International Conference «Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies ISMART 2018», Minsk, Belarus, 9–12 Oct. - 2018, - P. 27-28.

## АНОТАЦІЯ

**Дубовик О. М. Отримання сцинтиляційних монокристалів  $ZnWO_4$ ,  $MgWO_4$  та твердих розчинів  $(Zn,Mg)WO_4$  – рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство». – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2020.

У дисертаційній роботі викладено результати комплексних досліджень отримання допованих кристалів  $ZnWO_4$  та впливу домішкових дефектів на їхні оптичні та сцинтиляційні властивості. Одержані результати дозволили розробити технологічні умови отримання крупногабаритних сцинтиляційних монокристалів з поліпшеними характеристиками: світловим виходом 15 000 фот / МеВ, енергетичною роздільною здатністю – 8,5% при збудженні гамма-квантами з енергією 662 кеВ, рівнем післясвітіння через 20 мс - 0,002% та власним радіаційним фоном  $\alpha$  - випромінювання 0,18 мБк/кг.

Уперше в світі отримано об'ємні кристали  $MgWO_4$  оптичної якості та системно досліджено їхні оптичні й сцинтиляційні властивості в широкому температурному діапазоні, а також параметри власного радіаційного фону. Вирощені кристали мали наступні параметри: світловий вихід відносно  $CdWO_4$  склав близько 35%, післясвітіння через 20 мс - 0,035%, загальний радіаційний фон  $\alpha$  - випромінювання склав 5,7 мБк/кг.

Отримано новий сцинтиляційний матеріал твердих розчинів  $(Zn,Mg)WO_4$ . Розроблено та впроваджено технологію вирощування оптично якісних монокристалів методом Чохральського. Встановлено, що монокристали  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  при  $x = 0,2 - 1$  мають моноклінну структуру типу вольфрамат. Дослідження залежності параметрів кристалічної структури змішаних кристалів  $(Zn,Mg)WO_4$  від відносної концентрації катіонів показали лінійне збільшення об'єму елементарної ґратки при переході від  $MgWO_4$  до  $ZnWO_4$ .

Досліджено залежність зростання світлового виходу від складу змішаних кристалів  $(Zn,Mg)WO_4$ , яка має максимум при співвідношенні  $Zn/Mg$  близько одиниці. Величина світлового виходу для кристала  $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$  в  $\sim 1,5$  рази перевищує таку для  $ZnWO_4$  і в  $\sim 2,1$  рази для  $MgWO_4$ . Завдяки збільшеному світловому виходу до 22 500 фот / МеВ показана можливість використання сцинтиляційних детекторів на основі монокристалів твердих розчинів замість токсичного  $CdWO_4$ .

Ключові слова: монокристал, вольфрамат цинку, вольфрамат магнію, твердий розчин, метод Чохральського, оптичні властивості, сцинтилятор, світловий вихід, люмінесценція.

## АННОТАЦИЯ

**Дубовик А. М. Получение сцинтилляционных кристаллов  $ZnWO_4$ ,  $MgWO_4$  и твёрдых растворов  $(Zn,Mg)WO_4$  – рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2020.

Развитие современных систем радиационного мониторинга и методов исследования в области ядерной физики выдвигает новые требования к сцинтилляционным материалам. Сцинтилляционные монокристаллы цинка и магния и их твёрдых растворов – перспективные материалы для дозиметрии, спектрометрии, радиационной цифровой радиографии, а также для криогенных сцинтилляционных болометрических детекторов.

В диссертационной работе изложены результаты комплексных исследований получения легированных кристаллов  $ZnWO_4$  и влияния примесных дефектов на их оптические и сцинтилляционные свойства. Анализ этих результатов позволил разработать технологические условия выращивания крупногабаритных сцинтилляционных монокристаллов диаметром до 55 мм и длиной до 250 мм с улучшенными характеристиками. Было установлено, что световой выход составлял 15 000 фот / МэВ, энергетическое разрешение – 8,5% при возбуждении гамма-квантами с энергией 662 кэВ, уровень послесвечения через 20 мс - 0,002 % и собственный радиационный фон 0,18 мБк / кг.

Впервые в мире получены объемные кристаллы  $MgWO_4$  оптического качества и системно исследованы их оптические и сцинтилляционные свойства в широком температурном диапазоне, а также параметры собственного радиационного фона. Установлено, что световой выход при  $T = 300$  К составляет 35% относительно кристалла  $CdWO_4$ , энергетическое разрешение при возбуждении  $\gamma$ -квантами с энергией 662 кэВ равнялось 9,1%, уровень послесвечения через 20 мс - 0,035%, общий радиационный фон  $\alpha$ -излучения в кристалле 5,7 мБк / кг. Продемонстрировано, что световой выход при  $T = 7$  К увеличивается в 1,5 раза.

Получен новый сцинтилляционный материал твердых растворов  $(Zn,Mg)WO_4$ . Разработана методика высокотемпературного твердофазного синтеза, технологический цикл которой позволяет синтезировать качественную монофазную шихту с заданным соотношением цинка и магния для выращивания монокристаллов твердых растворов.

Впервые в мире на основании кривых охлаждения построена диаграмма плавления двухкомпонентной системы  $MgWO_4 - ZnWO_4$ . Было установлено, что составляющие смеси полностью смешиваются во всех пропорциях. Линия ликвидуса диаграммы плавления имеет максимум при соотношении вольфрамов цинка и магния почти 50/50 моль%.

Разработана и внедрена технология выращивания оптически качественных смешанных кристаллов  $(Zn,Mg)WO_4$  методом Чохральского.

Показано, что монокристаллы  $Zn_xMg_{1-x}WO_4$  при  $x=0-1$  имеют моноклинную структуру типа вольфрамит.

Исследование зависимости параметров кристаллической структуры смешанных кристаллов  $(Zn,Mg)WO_4$  от относительной концентрации катионов показали линейное увеличение объема элементарной решетки при переходе от  $MgWO_4$  к  $ZnWO_4$ .

Исследована зависимость роста светового выхода от состава смешанных кристаллов  $(Zn,Mg)WO_4$ , которая имеет максимум при соотношении  $Zn/Mg$  около единицы. Величина светового выхода для кристалла  $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$  в  $\sim 1,5$  раза превышает таковую для  $ZnWO_4$  и в  $\sim 2,1$  раза для  $MgWO_4$ . Благодаря увеличенному световому выходу до 22 500 фот / МэВ показана возможность использования сцинтилляционных детекторов на основе монокристаллов твердых растворов вместо токсичного  $CdWO_4$ .

Ключевые слова: монокристалл, вольфрамат цинка, вольфрамат магния, твердый раствор, метод Чохральского, оптические свойства, сцинтиллятор, световой выход, люминесценция.

## SUMMARY

**Dubovik A.M. Obtaining of  $ZnWO_4$ ,  $MgWO_4$  crystal scintillators and solid solutions  $(Zn,Mg)WO_4$  – Manuscript.**

Thesis for a doctor degree in technical scientific in specialty 05.02.01 – Materials Science. – Institute for Single Crystals of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The work is devoted to obtaining of high efficient inorganic scintillation crystals  $ZnWO_4$ ,  $MgWO_4$  and solid solutions  $(Zn,Mg)WO_4$ . Structure, luminescent, and scintillation properties of the obtained crystals have been studied.

$ZnWO_4$  crystal scintillators of large volume (up to  $\varnothing 55 \times 150$  mm) with advanced scintillation properties and reasonable mechanical characteristics were developed. It was achieved thanks to optimization of growth conditions and initial composition by doping  $ZnWO_4$  charge with metals of the first and second groups, as well as by elements with high electric negativity. The best one-centimeter samples shown energy solution at the level of 8,5 % for 662 keV  $\gamma$  line of  $^{137}Cs$ . Low level of afterglow (0.002%, 20 ms after excitation) was obtained with one of  $ZnWO_4$  scintillators.

Developed a technique for the growing  $MgWO_4$  crystals by pulling a seed from the melted flux solution, and used this to produce  $\geq 1$  cm<sup>3</sup> crystals of good optical quality. The optical and scintillation properties of this new crystal scintillator were systematically studied for the first time. The crystal shows a broad emission band with a maximum at 470 nm under X-ray excitation. The afterglow of the crystal is found to be 0.035% 20 ms after termination of X-ray excitation. The relative photoelectron output was found to be 35% that of  $CdWO_4$ . The relative intensity and scintillation decay kinetics were investigated over the

temperature range 7–305 K. The relative scintillation efficiency of  $\text{MgWO}_4$  is found to be  $\sim 33\%$  that of  $\text{ZnWO}_4$  at  $T = 7$  K. These results demonstrate that  $\text{MgWO}_4$  has a good prospect as a scintillation detector for particular applications, such as rare event searches that require a range of different cryogenic scintillators.

Mixed crystals  $(\text{Zn,Mg})\text{WO}_4$  were first grown by the Czochralski method. Structure, luminescent, and scintillation properties of the obtained mixed crystals have been studied. It is shown that the light output of  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$  solid solutions has a maximum at  $x = 0,5$  under X-ray excitation.

Presented results allow to consider  $(\text{Zn,Mg})\text{WO}_4$  as a new and promising scintillating material.

Keywords: single crystal, zinc tungstate, magnesium tungstate, solid solution, Czochralski method, optical properties, scintillator, light output, luminescence.