

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ**

Тінькова Віра Сергіївна

**ОТРИМАННЯ МІКРО- ТА НАНОПОРОШКІВ $ZnWO_4$ ДЛЯ
КОМПОЗИЦІЙНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ**

[544.778.4 - 022.532:546.47'78'21]+539.1.074.5



05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового 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
Федоренко Олена Юріївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
професор кафедри технологій кераміки, вогнетривів,
скла та емалей.

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

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (61072, м. Харків, пр. Науки, 60) та на веб-сайті інституту за посиланням: http://isc.kharkov.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 пов'язана з розробкою більш технологічних та менш витратних методів отримання матеріалів із контрольованими на стадії виготовлення функціональними параметрами, що є сучасною задачею сцинтиляційного матеріалознавства. Значні перспективи у даному напрямку відкриваються при створенні композиційних матеріалів на основі мікро- та нанокристалічних сцинтиляційних порошоків (як однокомпонентних кристалів, так і однофазних змішаних кристалів, отриманих різноманітними методами). Такі матеріали мають низку переваг перед об'ємними монокристалами, зокрема відсутність обмежень лінійних розмірів, високу однорідність сцинтиляційних параметрів, що виключає необхідність пікселювання композиційного сцинтилятора для багатоканальних фотодетектуючих пристроїв, а також характеризуються більшою технологічністю при виготовленні. Перспективним матеріалом, на основі якого можна виготовити композиційні сцинтилятори, є вольфрамат цинку ($ZnWO_4$), монокристали яких широко застосовують у комп'ютерних томографах, системах цифрової радіографії, промислових інтроскопах та інших пристроях радіаційного контролю. Окрім цього відомо, що отримання мікрокристалічних люмінофорів вольфраматів (наприклад, $CaWO_4$) можливо без стадії вирощування кристалів. Крім цього, $ZnWO_4$ може успішно замінити токсичний вольфрамат кадмію. Це зумовлено унікальною сукупністю властивостей цього матеріалу: великим значенням щільності ($7,84 \text{ г/см}^3$) та ефективного атомного номера (61), малою радіаційною довжиною, а також сцинтиляційними властивостями, параметри яких близькі до параметрів вольфрамату кадмію. Завдяки цьому $ZnWO_4$ може застосовуватись у детекторах рентгенівського, гамма- та нейтронного випромінювання для систем безпеки та неруйнівного контролю.

В останні роки була показана перспективність застосування розмеленого монокристалу $ZnWO_4$ в якості сцинтиляційного наповнювача композиційного сцинтилятора для реєстрації рентгенівського випромінювання. Але для спрощення технологічного процесу та зниження вартості сцинтиляційних матеріалів з функціональними параметрами, що керуються, необхідна розробка нових методів одержання дисперсних сцинтиляторів.

Одним з таких методів є метод твердофазного синтезу, який широко застосовується у керамічних та порошкових технологіях та може добре себе проявити при отриманні люмінесцентних мікророзмірних порошоків.

Розробка наносцинтиляторів є перспективною задачею матеріалознавства з точки зору покращення функціональних характеристик, а саме, збільшення світлового виходу та зниження рівня післясвічення, що обумовлюється підвищеною ефективністю релаксації електронно-діркових пар через обмеження радіусу їх рекомбінації розмірами нанокристалу.

Таким чином, розробка технологічних умов отримання нано- та мікрокристалічного $ZnWO_4$ без стадії вирощування та подальшого розмелу монокристалів для композиційних сцинтиляторів, а також дослідження люмінесцентних, сцинтиляційних та інших експлуатаційних характеристик отриманих композиційних матеріалів для визначення можливості їх подальшого

застосування у якості сцинтиляційних матеріалів є актуальним науково-технічним завданням.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Наукові дослідження, які складають основу дисертації, виконувалися відповідно до затвердженої теми дисертаційної роботи й особистого плану аспірантки Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (протокол Вченої ради ІСМА НАНУ № 2 від 17.02.2015 р.), а також згідно тематичних планів науково-дослідницьких робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України: «Створення оксидних та халькогенідних композитних сцинтиляторів для високочутливих двоенергетичних детекторів багатозрізової комп'ютерної томографії» (шифр «Томограф-2» 2013-2015 рр., номер держреєстрації 0113U001832), «Дослідження механізмів фото- і радіолюмінесценції в нанодисперсних і наноструктурованих сцинтиляторах» (шифр «Карфаген» 2014-2016 рр., номер держреєстрації 0114U001510), «Розроблення гнучких сцинтиляційних панелей на основі халькогенідних та оксидних люмінофорів для сучасних рентгенівських сканерів та томографів (шифр «Хаунсфілд», 2015 р., номер держреєстрації 0115U001464), «Отримання та комплексне дослідження текстурованих композиційних матеріалів на основі мікрокристалічних фоточутливих та сцинтиляційних халькогенідів цинку» (2015-2016 рр., номер держреєстрації 0116U005043, «Розробка методів отримання композитних сцинтиляторів» (шифр «Композит» 2018-2021 рр., номер держреєстрації 0117U000988), «Розроблення композиційних сцинтиляторів на основі $ZnWO_4$ та твердих розчинів $ZnS - ZnSe$ для детекторів іонізуючого випромінювання» (шифр «Сканер» 2017-2018 рр., 0117U006219, керівник проекту) за грантом НАН України для молодих вчених. У виконанні вказаних вище НДР здобувачка брала участь як аспірантка в якості виконавця, працюючи за сумісництвом.

Мета та задачі дисертаційної роботи.

Мета – розробка технологічних підходів отримання мікро- та нанопорошків $ZnWO_4$ та гнучких композиційних сцинтиляторів на їх основі.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні основні **задачі**:

- розробка технологічних режимів отримання сцинтиляційних мікро- та нанопорошків $ZnWO_4$ із застосуванням різних методів;
- дослідження фазового складу, структури та морфології отриманих порошків; вивчення їх люмінесцентних характеристик;
- встановлення оптимальних умов синтезу сцинтиляційних мікро- та нанопорошків $ZnWO_4$ на підставі їхніх люмінесцентних характеристик;
- оптимізація методики виготовлення гнучких композиційних сцинтиляторів на основі отриманих порошків для досягнення кращих функціональних характеристик;
- дослідження сцинтиляційних та експлуатаційних параметрів виготовлених гнучких композиційних сцинтиляторів та детекторів на їх основі для різних застосувань.

Об'єкти досліджень – процес отримання мікро- та нанокристалічних сцинтиляційних порошків $ZnWO_4$ та композиційних сцинтиляторів на їх основі;

оптичні та сцинтиляційні характеристики гнучких композиційних сцинтиляторів на основі мікро- та нанопорошків $ZnWO_4$.

Предмет досліджень – умови отримання, фазові перетворення, фазовий склад, структурний аналіз, морфологія та люмінесцентні характеристики мікро- та нанопорошків $ZnWO_4$; залежність морфології порошків $ZnWO_4$ від умов отримання та її вплив на сцинтиляційні властивості гнучких композиційних сцинтиляторів. Умови отримання гнучких сцинтиляторів та їх вплив на сцинтиляційні та інші експлуатаційні параметри.

Методи дослідження. Мікро- та нанорозмірні порошки $ZnWO_4$ отримували різними методами: гідротермальним методом з мікрохвильовим нагрівом, розчин-розплавним методом, методом твердофазного синтезу та методом розмелу об'ємного монокристалу $ZnWO_4$. Температуру фазових перетворень у процесі синтезу досліджували методом диференційно-термічного аналізу. Наявність фаз, їх співвідношення та параметри кристалічної ґратки досліджували методом рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізів. Морфологію та розмір зерен отриманих мікро- та нанопорошків $ZnWO_4$ досліджували методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії. Сцинтиляційну якість отриманих порошків оцінювали методом рентгенолюмінесценції. Світловий вихід гнучких композиційних сцинтиляторів (на основі отриманих $ZnWO_4$ порошків) вимірювали відносно монокристалу $ZnWO_4$ за оптичною схемою на просвіт у струмовому скануючому режимі при опромінюванні рентгеном. Рівень післясвітіння гнучких сцинтиляторів визначали при збудженні імпульсним рентгенівським випромінюванням. Абсолютний світловий вихід та ефективність реєстрації нейтронного та γ -випромінювання обчислювали на основі отриманих результатів вимірювання радіолюмінісценції.

Наукова новизна дисертації визначається такими результатами, що були отримані вперше:

1. Встановлено умови отримання (температуру синтезу та значення рН середовища) «нанозерен» (\varnothing 10×25 - 50 нм) та «нанострижнів» (\varnothing 20×200 - 250 нм) $ZnWO_4$ методом гідротермального синтезу з мікрохвильовим нагрівом. Показана залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції отриманих нанопорошків від розміру: для «нанострижнів» інтенсивність рентгенолюмінесценції майже на порядок вища за таку для «нанозерен». Це обумовлено більшою концентрацією кисневих вакансій в «нанозернах», які утворюють дефектні центри фотолюмінесценції при збудженні $\lambda_{збудж.} = 355$ нм. При рентгенівському збудженні ці дефектні центри проявляють себе як конкуруючий безвипромінювальний канал релаксації, що призводить до зменшення інтенсивності основної полоси.
2. Встановлено оптимальні умови отримання (тип мінералізатора, співвідношення «мінералізатор-прекурсор», температура та час синтезу) сцинтиляційних нанокристалів $ZnWO_4$ (100 нм) розчин-розплавним методом з мінімально деформованою елементарною ґраткою, що забезпечує інтенсивність рентгенолюмінесценції 50 % відносно розмолотого монокристалу.

3. Виявлено аномальне зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції у нанокристалічних порошках твердих розчинів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ (у 4,5 рази для зразка з $x = 0,5$ відносно нанопорошку $ZnWO_4$), що обумовлено особливостями формування кисневих вакансій. Інтенсивність фотолюмінесценції в червоній області спектру при $\lambda_{збудж.} = 355$ нм, яка пов'язана з кисневими вакансіями, є найменшою для зразка $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$.

4. Показано, що застосування мінералізатора $LiNO_3$ у процесі твердофазного синтезу сцинтиляційного мікропорошку $ZnWO_4$ прискорює зростання зерен із 3 мкм до 20 мкм та швидкість твердофазного процесу загалом, що обумовлено кращою дифузією реагентів за рахунок утворення розплаву. Отриманий мікропорошок $ZnWO_4$ демонструє інтенсивність рентгенолюмінесценції на рівні розмеленого монокристалу $ZnWO_4$, що є вдвічі вищою за інтенсивність порошку, синтезованого без мінералізатору.

5. Встановлено оптимальні технологічні прийоми виготовлення композиційних сцинтиляторів на основі сцинтиляційного мікропорошку $ZnWO_4$, отриманого методом твердофазного синтезу (50 мас. % наповнювача, розміри кристалітів 2-20 мкм), що забезпечує світловий вихід композиту на рівні світлового виходу композиційного сцинтилятора на основі розмеленого монокристалу $ZnWO_4$.

Практичне значення одержаних результатів:

Запропоновано і реалізовано спосіб одержання сцинтиляційного мікрористалічного порошку $ZnWO_4$ шляхом твердофазного синтезу з додаванням мінералізатора (захищено Патентом України), який дозволяє скоротити час синтезу на 20 годин і отримати порошок порівняний за сцинтиляційними характеристиками з порошком із розмеленого монокристалу вольфрамату цинку.

У дисертаційній роботі були отримані нові композиційні сцинтиляційні матеріали на основі порошків вольфрамату цинку (Патент України на винахід), які завдяки своїм властивостям (високе значення відносного світлового виходу, високий ступінь однорідності сцинтиляційних параметрів за площиною) є перспективними для застосувань у системах безпеки та неруйнівного контролю під рентгенівським та іншими видами випромінювання.

Розроблена та впроваджена в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України лабораторна методика отримання композиційного сцинтилятора на основі сцинтиляційного порошку $ZnWO_4$, отриманого методом твердофазного синтезу, що підтверджено відповідним актом.

Особистий внесок здобувача полягає у визначенні мети та задач досліджень спільно з науковим керівником, плануванні та виконанні експериментів; виготовленні експериментальних зразків нанопорошків $ZnWO_4$ (гідротермальним та розчин-розплавним методами); проведенні досліджень їх морфології та сцинтиляційних характеристик [1, 2, 5]; отриманні порошків $ZnWO_4$ шляхом розмелу монокристалів [3, 4, 5]; підготовці композитних зразків для досліджень [3, 4, 5]; оптимізації методики компактування композитних сцинтиляційних елементів [5]; виготовленні багаточарових детекторів для реєстрації нейтронного випромінювання; дослідженні сцинтиляційних, оптичних, спектроскопічних властивостей зразків [4, 6]; встановленні кореляційних залежностей та визначенні

оптимальних технологічних умов і прийомів для отримання однорідних композитних сцинтиляційних елементів з високим рівнем відносного світлового виходу [5]; обробці і узагальненні результатів досліджень [1-6].

Синтез мікро- та нанопрошків $ZnWO_4$ проведено здобувачкою за допомогою к.х.н. Г.Г. Якубовської [1, 2, 5, 6]; диференційно-термічний аналіз – за допомогою к.т.н. А.Г. Дорошенка, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи – за допомогою А.М. Пузан [5], спектроскопічні дослідження [1, 2, 3, 5] – за допомогою д.ф.-м.н. В.О. Тарасова, к.ф.-м.н. О.Д. Ополоніна та к.ф.-м.н. Максимчука П.О.; дослідження сцинтиляційних характеристик [3, 4, 5] – за допомогою С.О. Третьяка; електронно-мікроскопічні дослідження – П.В. Матейченко, к.х.н. О.М. Вовка, к.ф.-м.н. С.Л. Абашина. [1, 2, 5]. Здобувачем спільно з науковим керівником та співавторами проводилися аналіз та інтерпретація одержаних результатів, а також підготовка до публікації наукових праць та доповідей на наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на наступних наукових конференціях (тези доповідей опубліковано): VIII Університетська науково-практична студентська конференція магістрантів НТУ «ХП» (Харків, 2014), школа-семинар «Сцинтиляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения» (Харьков, 2016), 5th International Conference of Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications «OMEE-2017», Lviv (Ukraine), 2017, VIII International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics – 2017», Kharkiv (Ukraine), 2017, IX International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics – 2018», Kharkiv (Ukraine), 2018; Workshop for Young Scientists «Functional Materials for Technical and Biomedical Applications», Kharkiv (Ukraine), 2018; Workshop for Young Scientists «Functional Materials for Technical and Biomedical Applications», Kharkiv (Ukraine), 2020.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 15 наукових робіт, серед них: 5 праць опубліковано у фахових наукових журналах та 1 за матеріалами конференції, 2 патенти України, 7 – у збірниках тез доповідей регіональних і міжнародних конференцій та семінарів.

Структура і об'єм роботи. Дисертація викладена на 158 сторінках, складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (163 найменувань), містить 33 рисунка і 19 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** дано загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, задачі дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, наведені відомості щодо апробації роботи та публікацій, в яких відображені основні результати дисертаційної роботи.

У **першому розділі** (літературний огляд) сформульовано основні вимоги до сцинтиляторів, що застосовуються у системах цифрової радіографії, неруйнівного контролю та реєстрації рентгенівського, α -, β -, γ - та нейтронного випромінювання. Розглянуто сучасні можливості дизайну сцинтиляційних композиційних

сцинтиляторів для різних застосувань. Розглянуто сучасні методи отримання сцинтиляційного порошку $ZnWO_4$. На основі узагальнення літературних даних зроблено обґрунтування необхідності розробки методу отримання сцинтиляційного порошку $ZnWO_4$ та композиційного матеріалу на його основі з контрольованими функціональними характеристиками для застосування при рентгенівському випромінюванні.

Другий розділ містить опис експериментальних методик і використаної науково-дослідної апаратури. Описано устаткування для отримання мікро- та нанопорошків $ZnWO_4$ гідротермальним методом з мікрохвильовим нагрівом, розчин-розплавним методом, шляхом розмелу об'ємних монокристалів та методом твердофазного синтезу. Описано методи і устаткування для вивчення морфології та розміру мікро- та нанопорошків $ZnWO_4$ за допомогою методів електронної скануючої (СЕМ) та просвічуючої мікроскопії (ПЕМ). Наведено методи та обладнання для дослідження температури фазових переходів у реагуючій суміші вихідних оксидів під час синтезу за допомогою диференційно-термічного аналізу (ДТА). Наведено методики та устаткування для дослідження структури та фазового складу синтезованих порошків методом рентгенодифракційного та рентгенофазового аналізу (РФА). Приведено методики вивчення люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик мікро- та нанопорошків $ZnWO_4$ і композитів на їх основі за допомогою методів рентгенівської спектроскопії та оптичної спектроскопії. Вимірювання чутливості багаточарових детекторів та їхньої ефективності реєстрації проводили у лічильному режимі з використанням гамма-нейтронних джерел $^{239}\text{Pu-Be}$ та ^{252}Cf .

У **третьому розділі** наведено результати отримання нанопорошків $ZnWO_4$ та нанопорошків твердих розчинів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ гідротермальним методом з мікрохвильовим нагрівом та розчин-розплавним методом.

Гідротермальний синтез з мікрохвильовим нагрівом нанокристалів вольфрамату цинку проводили з водних розчинів $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ та $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (рН = 6,5 – 9,5) за температур 120 – 200°C протягом 30 хв. Прекурсор для синтезу отримували при кімнатній температурі методом співсадження. Результати РФА (Рис. 1) показують, що всі отримані нанокристали мають структуру вольфрамиту.

Зародкоутворення нанокристалів $ZnWO_4$ моноклінної структури вольфрамиту починається за 120°C (Рис.1). Дослідження нанопорошків методом ПЕМ показало, що зразки, синтезовані за рН = 9,5 та температури 120°C, містять «нанозерна» з розмірами 25-50 нм.

Підвищення температури синтезу до 200 °C та значення рН до 9,5 прискорює зростання кристалітів. Так зразки, синтезовані за температури 200°C, містять «нанострижні» розміром $\varnothing 20 \times 200\text{-}250$ нм (Рис. 2). Таке анізотропне зростання частинок вздовж кристалографічного напрямку [021] відбувається внаслідок процесу коалесценції за механізмом Гіббса-Томпсона.

Дослідження рентгенолюмінесценції отриманих порошків за кімнатної температури (Рис. 2) показало наявність широкої асиметричної полоси з $\lambda_{\text{макс.}} = 500$ нм, що характерно для світіння монокристалу $ZnWO_4$ та відповідає висвічуванню автолокалізованого екситона на оксианіонному комплексі $(WO_6)^{6-}$.

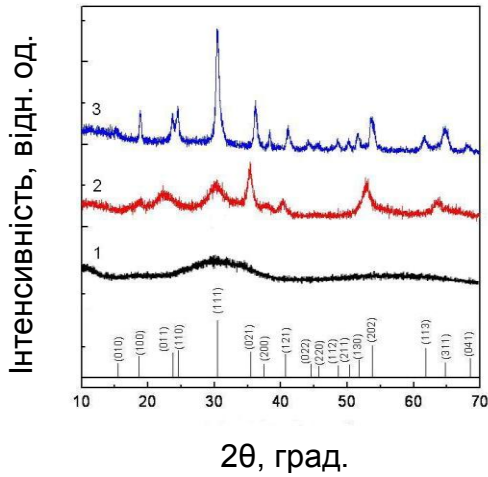


Рис. 1. Дифрактограма нанокристалів $ZnWO_4$, отриманих гідротермальним синтезом з мікрохвильовим нагрівом при $pH = 6,5$ та різних значеннях температури (1 – прекурсор (кімнатна температура), 2 - $120^\circ C$, 3 - $200^\circ C$).

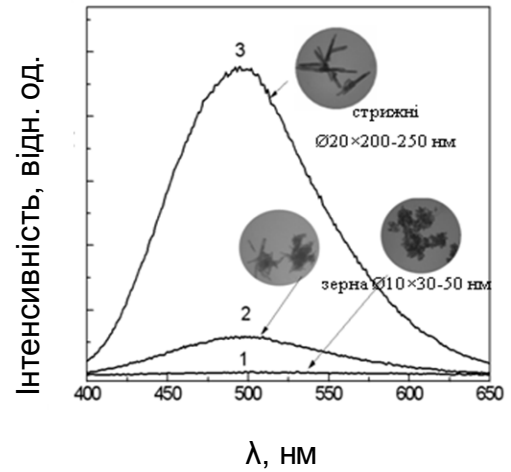


Рис. 2. Спектри рентгенолюмінесценції нанопорошків $ZnWO_4$, отриманих методом гідротермального синтезу з мікрохвильовим нагрівом за $pH = 9,5$ та температури: 1 - $120^\circ C$, 2 – $160^\circ C$, 3 – $200^\circ C$.

Показано, що інтенсивність рентгенолюмінесценції залежить від морфології нанокристалів, яка обумовлена умовами синтезу, та зростає зі збільшенням їхнього розміру. Інтенсивність світіння «нанозерен» майже на порядок нижча за світіння «нанострижнів». Встановлено, що низька інтенсивність рентгенолюмінесценції пов'язана з високою концентрацією кисневих вакансій, які утворюють дефектні центри з характерною фотолумінесценцією у червоній області спектру при збудженні $\lambda_{збуд.} = 355 \text{ nm}$ ($T = 295 \text{ K}$). Показано, що інтенсивність цієї смуги знижується вдвічі після відпалу в кисневмісній атмосфері (Рис. 3).

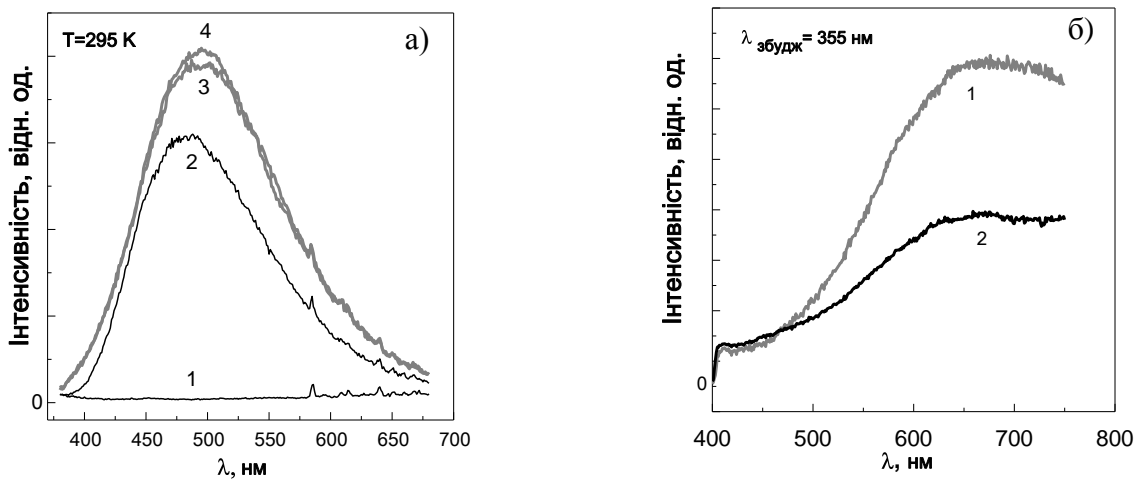


Рис. 3. Спектри рентгенолюмінесценції (а): 1 – «зерна», 2 – «зерна» після термообробки, 3 – «стрижні», 4 – «стрижні» після термообробки; спектри фотолумінесценції «зерен»: 1 - до термообробки (б), 2 - після термообробки.

При рентгенівському збудженні червона люмінесценція не спостерігається навіть у зразках з високою концентрацією кисневих вакансій. У цьому випадку дефектні центри проявляють себе як конкуруючий безвипромінювальний канал релаксації збудження, що знижує інтенсивність основної полоси.

Максимальна інтенсивність рентгенолюмінесценції, яка спостерігається у нанопорошку $ZnWO_4$, отриманого за умов $T = 200^\circ C$, $pH = 9,5$ гідротермальним методом («нанострижні»), складає 20% від розмеленого монокристалу $ZnWO_4$.

Розчин-розплавний метод. Синтез нанокристалів $ZnWO_4$ розчин-розплавним методом проводили з оксидів ZnO (99,995%) та WO_3 (99,995%). У якості низькотемпературного розчинника використовували $LiNO_3 \cdot 6H_2O$. Із вихідних оксидів методом співосадження отримували аморфний $ZnWO_4$, далі проводили серію синтезів з додаванням $LiNO_3 \cdot 6H_2O$ у масовому співвідношенні $ZnWO_4 : LiNO_3$ 1 : 6 та 1 : 10. Синтез проводили за температури $270^\circ C$ протягом 6 та 16 годин.

Дослідження морфології синтезованих порошків методом ПЕМ показало, що нанокристали найбільшого розміру (100 нм) були отримані при співвідношенні $ZnWO_4 : LiNO_3 = 1 : 10$ після 16 годин синтезу (Рис. 4б). Нанопорошки, отримані за інших умов, мали розмір гранул менше 100 нм (Рис. 4а).

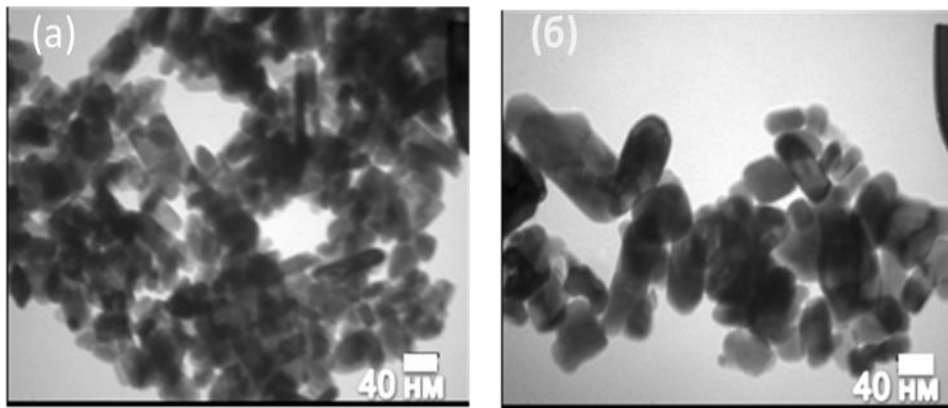


Рис. 4. ПЕМ-зображення нанопорошків $ZnWO_4$, отриманих розчин-розплавним методом за наступних умов: (а) температура $270^\circ C$, 6 год., $ZnWO_4 : LiNO_3 = 1 : 10$; (б) температура $270^\circ C$, 16 год., $ZnWO_4 : LiNO_3 = 1 : 10$.

Методом рентгеноструктурного аналізу виявлено, що у всіх отриманих розчин-розплавним методом зразках нанопорошків присутня деформація елементарної ґратки, яка стає менш вираженою з підвищенням часу синтезу та кількості $LiNO_3$ (Табл. 1).

Дослідження спектрів рентгенолюмінесценції синтезованих порошків показало, що світіння отриманих порошків має $\lambda_{\text{макс.}} = 500$ нм (Рис. 5). Встановлено, що оптимальними умовами синтезу є співвідношення $ZnWO_4 : LiNO_3 = 1 : 10$, $T = 270^\circ C$, час 16 год. За цих умов спостерігається найменша деформація елементарної ґратки та максимальна інтенсивність рентгенолюмінесценції, яка складає близько 30% від розмеленого монокристалу $ZnWO_4$.

Таблиця 1

Параметри елементарної ґратки нанокристалів $ZnWO_4$ в залежності від умов синтезу ($T = 270^\circ C$)

п/п	Співвідношення $ZnWO_4:LiNO_3$	Час синтезу, год.	a/нм	b/нм	c/нм	β°	V/нм ³
1	1:6	6	4.68266(9)	5.75328(12)	4.94864(8)	90.6305(11)	133.311(4)
2	1:10	6	4.68258(9)	5.75424(12)	4.94881(8)	90.6352(12)	133.336(4)
3	1:6	16	4.68341(8)	5.74941(11)	4.94598(88)	90.6362(10)	133.171(4)
4	1:10	16	4.68340(9)	5.74908(11)	4.94544(8)	90.6386(10)	133.149(4)
5	ZWO	-	4,69264	5,71546	4,92691	90,627	132,135

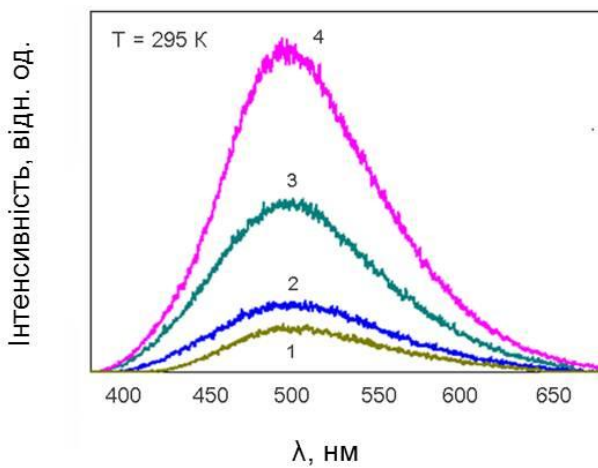


Рис. 5. Спектри рентгенолюмінесценції нанокристалів $ZnWO_4$, синтезованих розчин-розплавним методом за наступних умов «час / $ZnWO_4:LiNO_3$ »: 1) 6 год / 1:10; 2) 6 год / 1:6; 3) 16 год / 1:6; 4) 16 год / 1:10.

Усі одержані нанопорошки твердих розчинів були монофазні та мали структуру вольфраміту. Показано, що при переході від об'ємних монокристалів до нанорозмірних порошоків твердих розчинів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ спостерігається аномальне підвищення світлового виходу, яке сягає максимуму для зразка $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$ та в 4,5 рази перевищує значення світлового виходу нанопорошку $ZnWO_4$, отриманого за таких самих умов (Рис. 6б). Це пов'язано з меншою концентрацією дефектних центрів у даному зразку, що відповідають за смугу фотолюмінесценції у червоній області спектру при фотозбудженні ($\lambda_{збуд.} = 355$ нм). Показано, що залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від складу є асимбатною до інтенсивності фотолюмінесценції, що обумовлено особливостями формування кисневих вакансій у нанокристалах $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ (Рис. 6в). Для об'ємних монокристалів цієї кореляції не спостерігається.

Отримання нанопорошків твердих розчинів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ розчин-розплавним методом. Одним з перспективних напрямків у розвитку сцинтиляційного матеріалознавства є розробка сцинтиляторів на основі твердих розчинів, які демонструють покращені сцинтиляційні характеристики. На об'ємних монокристалах було продемонстровано (Рис. 6а) [1*] збільшення світлового виходу у 1,5 рази для монокристалів твердих розчинів складу $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$ відносно монокристалу $ZnWO_4$.

Нанопорошки твердих розчинів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ були отримані розчин-розплавним методом за тих же умов одержання, що і нанопорошок $ZnWO_4$.

Максимальна інтенсивність рентгенолюмінесценції, яка спостерігається для нанокристалічного зразка $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$, складає 115 % від розмеленого монокристалу $ZnWO_4$. Однак під час зберігання нанопорошків у нормальних умовах спостерігалось розкладання твердих розчинів.

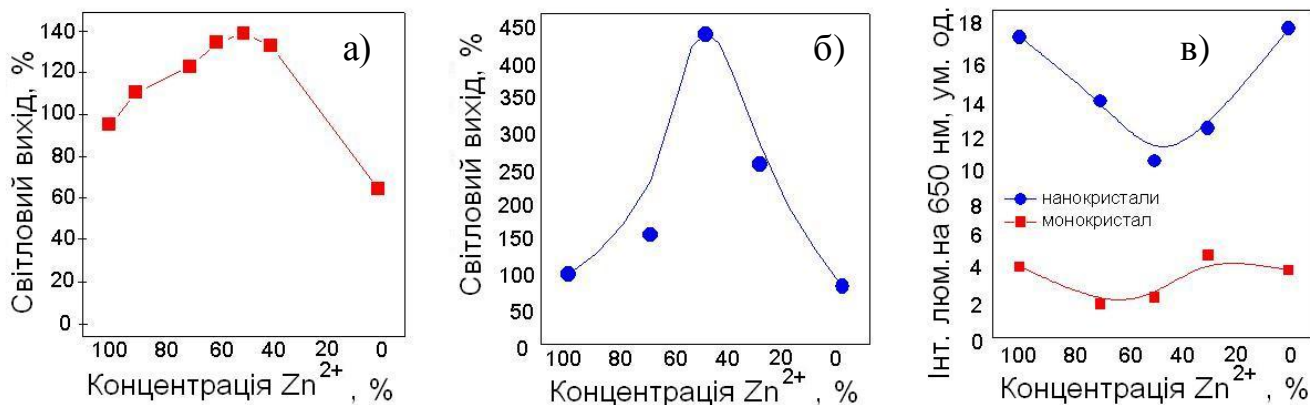


Рис. 6. Значення: а) світлового виходу монокристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, отриманих методом Чохральського [1*]; б) світлового виходу нанокристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, отриманих розчин-розплавним методом; в) інтенсивності люмінесценції $\lambda_{\text{макс.}} = 650$ нм кристалів та нанокристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$.

Четвертий розділ присвячено розробці технологічного режиму отримання мікроропошкку $ZnWO_4$ методом твердофазного синтезу; наведено порівняльну характеристику отриманих нано- та мікроропошків $ZnWO_4$.

Розробку технологічних режимів отримання мікроропошків $ZnWO_4$ та вивчення впливу мінералізатора на процес синтезу здійснювали за допомогою ДТА та РФА суміші вихідних оксидів цинку та вольфраму. У даній роботі в якості мінералізатору було використано літійвмісні сполуки ($LiNO_3$, Li_2CO_3).

На диференційній кривій нагрівання еквімолярної суміші ZnO і WO_3 (Рис. 7, крива 1) спостерігається екзофект при $565^\circ C$, що свідчить про початок протікання твердофазної реакції ($ZnO + WO_3 \rightarrow ZnWO_4$) і утворення нової фази, що підтверджується результатами РФА зразків, підданих різним температурно-часовим впливам (Табл.2). Повне перетворення відбувається за температури $950^\circ C$ через 50 годин.

Дослідження впливу $LiNO_3$ в якості мінералізатора на синтез $ZnWO_4$ було проведено із застосуванням ДТА еквімолярної суміші ZnO і WO_3 із додаванням $LiNO_3$ 1,0 мас. % (Рис. 7, крива 2). На кривій ДТА спостерігається декілька екзо- та ендоефектів за температур нижче $400^\circ C$, які описані вище. Крім того, ендоефект при $255^\circ C$ відповідає температурі плавлення $LiNO_3$. Інтенсивні ендоефекти при $400-650^\circ C$ відповідають кипінню та термічному розкладанню нітрату літію згідно реакції: $4LiNO_3 \xrightarrow{t^\circ C} 2Li_2O + 4NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$

На фоні цих ендопіків спостерігається екзофект при $565^\circ C$, який співпадає з піком для суміші без нітрату літію і свідчить про початок протікання твердофазної

реакції і утворення нової фази $ZnWO_4$. Ендоефект при $740^\circ C$ свідчить про присутність в суміші Li_2WO_4 , який утворився за реакцією: $Li_2O + WO_3 \rightarrow Li_2WO_4$. Ця температура відповідає плавленню Li_2WO_4 .

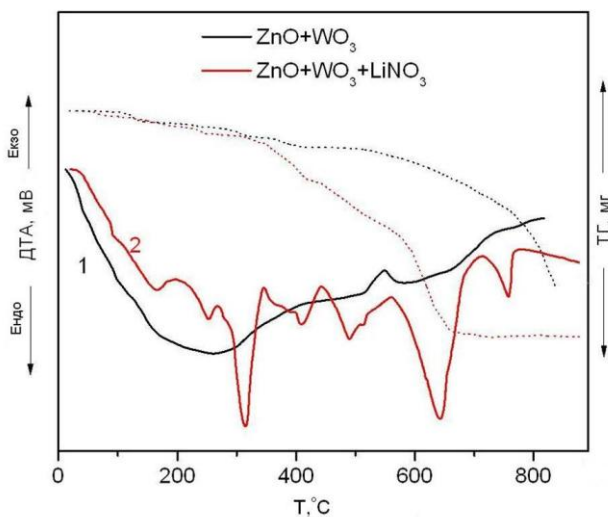


Рис. 7. Диференційна крива нагрівання 1 - еквімолярної суміші ZnO і WO_3 , 2 - еквімолярної суміші ZnO і WO_3 з додаванням $LiNO_3$ 1,0 мас. % та криві втрати маси 3 - еквімолярної суміші ZnO і WO_3 , 4 - еквімолярної суміші ZnO і WO_3 з додаванням $LiNO_3$ 1,0 мас. %.

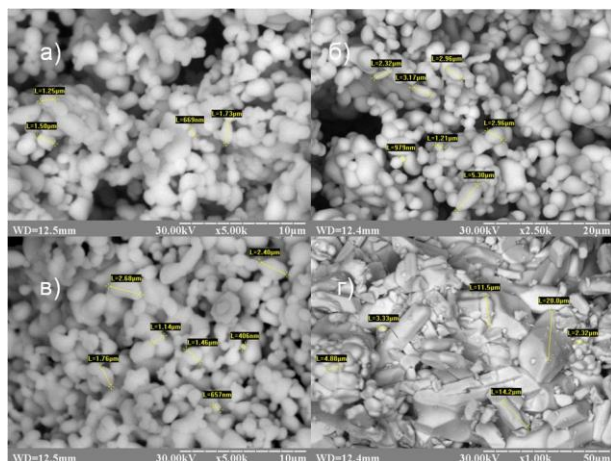


Рис.8. СЕМ-зображення мікропорошків $ZnWO_4$, отриманих методом твердофазного синтезу: а) б) – $950^\circ C$, без мінералізатора, 12 та 50 годин, відповідно, в) г) – $950^\circ C$ з додаванням 1мас. % $LiNO_3$, 12 та 50 годин, відповідно.

Дослідження морфології порошків методом СЕМ показало, що застосування мінералізатора $LiNO_3$ прискорює зростання зерен: за однаковий час синтезу кристаліти $ZnWO_4$ зросли до 3 мкм без мінералізатора та до 20 мкм у його присутності (Рис. 8).

Спектри рентгенолюмінесценції показали наявність полос з $\lambda_{\text{макс.}} = 500$ нм для всіх синтезованих зразків мікропорошків, що характерно для люмінесценції $ZnWO_4$.

Із використанням РФА було досліджено вплив температурно-часових режимів термообробки та різного складу мінералізатора на повноту перетворення вихідних оксидів (Табл. 2).

Показано, що введення мінералізуючої добавки нітрата літію сприяє інтенсивному фазоутворенню, а підвищення концентрації мінералізатора до 13 мас. % забезпечує цілковите перетворення вихідних компонентів в $ZnWO_4$ за $650^\circ C$ вже через 10 годин, проте в даному випадку інтенсивність рентгенолюмінесценції отриманого мікропорошку відносно розмолотого монокристалу $ZnWO_4$ є незадовільною.

Оптимальними умовами твердофазного синтезу є температура $950^\circ C$ та додавання 1 мас. % $LiNO_3$, що дозволяє отримати монофазний мікропорошок $ZnWO_4$ з інтенсивністю рентгенолюмінесценції на рівні розмеленого монокристалу та скоротити час синтезу з 50 до 30 годин.

Таблиця 2

Інтенсивність рентгенолюмінесценції та фазовий склад зразків, одержаних за різних умов твердофазного синтезу.

Умови термообробки	Складові зразка	Фазовий склад зразка	Інтенсивність рентгенолюмінесценції відносно розмеленого монокристалу $ZnWO_4$, %
350°C, 5 год	ZnO+WO ₃	ZnO, WO ₃ , W ₂₄ O ₆₈	-
550°C, 5 год		ZnWO ₄ , ZnO, WO ₃ W ₂₅ O ₇₃	-
600°C, 5 год		ZnWO ₄ , ZnO, WO ₃ W ₂₅ O ₇₃	-
600°C, 10 год та 20 год		ZnWO ₄ , ZnO, WO ₃ WO _{2,90}	-
950°C, 20 год		ZnWO ₄ , ZnO, WO ₃	-
950°C, 50 год		ZnWO ₄	26
650°C, 50 год		ZnO+WO ₃ + 1% LiNO ₃	ZnO, WO ₃ , ZnWO ₄
650°C, 50 год	ZnO+WO ₃ + 2% LiNO ₃	ZnO, WO ₃ , ZnWO ₄	-
650°C, 50 год	ZnO+WO ₃ + 4% LiNO ₃	ZnWO ₄	10
650°C, 10 год	ZnO+WO ₃ + 13% LiNO ₃	ZnWO ₄	8
950°C, 30 год	ZnO+WO ₃ + 1% LiNO ₃	ZnWO ₄	107
950°C, 50 год	ZnO+WO ₃ + 1% LiNO ₃	ZnWO ₄	85

Показано, що підвищення часу синтезу (> 30 год) та концентрації мінералізатора (> 1 %) призводить до зниження інтенсивності рентгенолюмінесценції синтезованих порошків $ZnWO_4$.

Застосування Li_2CO_3 в якості мінералізатора дає змогу отримати мікропорошки, але їхня інтенсивність рентгенолюмінесценції не перевищує 20 % відносно інтенсивності розмеленого монокристалу $ZnWO_4$.

При порівнянні отриманих різними методами нано- та мікропорошків $ZnWO_4$ показано, що максимальну інтенсивність рентгенолюмінесценції демонструє нанопорошок твердого розчину складу $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$, отриманий розчин-розплавним методом та порівняний з ним мікропорошок, отриманий твердофазним методом із додаванням 1 мас. % $LiNO_3$ (Табл. 3).

Результати проведених досліджень показали, що найбільш технологічним способом отримання дисперсного $ZnWO_4$ з відтворюваними сцинтиляційними характеристиками на рівні розмеленого монокристалу є метод твердофазного синтезу з використанням мінералізатора. На основі чого була розроблена лабораторна методика та отримано патент України.

Таблиця 3

Інтенсивність рентгенолюмінесценції нано- та мікропорошків $ZnWO_4$, отриманих різними методами

Метод	Розмір кристалітів	Інтенсивність рентгенолюмінесценції, %
Чохральського (полірований монокристал $ZnWO_4$)	10×10×2 мм	125
Розмел монокристалу $ZnWO_4$	20нм-280мкм	100
Гідротермальний $ZnWO_4$	Ø20×200-250 нм	20
Розчин-розплавний $ZnWO_4$	100нм	29
Розчин-розплавний $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$	200нм	115
Твердофазний синтез $ZnWO_4$	3 мкм	52
Твердофазний синтез $ZnWO_4+LiNO_3$ (1%)	20 мкм	107

П'ятий розділ присвячено встановленню оптимальних технологічних прийомів виготовлення гнучких композиційних зразків на основі отриманих порошків $ZnWO_4$ та дослідженню можливостей застосування одержаних композиційних сцинтиляторів для реєстрації іонізуючого випромінювання.

Залежність світлового виходу від складу композиційних сцинтиляторів. Композиційний сцинтилятор складається зі сцинтиляційного порошку (наповнювача) та двокомпонентної полімерної матриці (зв'язуючого). У якості останнього найбільш технологічним виявився силіконовий каучук (СКТН МЕД).

Для встановлення оптимальних технологічних прийомів виготовлення композиційних матеріалів для досягнення максимального значення світловиходу, що вимірювався у токовому режимі, було досліджено вплив розміру зерен наповнювача (фракцій агломератів зерен (Табл. 4)) та масового співвідношення наповнювач - зв'язуюче на сцинтиляційні характеристики композиційних зразків.

Вимірювання світлового виходу проводили відносно композиту із розмеленого монокристалу $ZnWO_4$, але з використанням еталону – полірованого монокристалічного зразка $ZnWO_4$ (10×10×2 мм) без відбивача.

Показано, що максимальне значення світлового виходу – 97% відносно композиту з розмеленого монокристалу $ZnWO_4$ досягнуто при вмісті 50 мас. % нерозділеного на фракції синтезованого порошку. Слід зазначити, що при подальшому підвищенні кількості наповнювача в композиційному зразку значення світлового виходу починає знижуватися.

Таблиця 4
Відносний світловий вихід композитів на основі різних фракцій $ZnWO_4$, синтезованого твердофазним методом, та розмеленого монокристалу

№	Зразок / фракція, мкм	Світловий вихід, %
1	Полірований монокристал $ZnWO_4$ 10×10×2 мм (без відбивача)	35
2	Синтезований ТФС / всі фракції	97
3	Синтезований ТФС / 140-280	62
4	Синтезований ТФС / 80-140	67
5	Розмелений $ZnWO_4$ / всі фракції	100
6	Розмелений $ZnWO_4$ / 140 - 280	96
7	Розмелений $ZnWO_4$ / 100 – 140	51
8	Розмелений $ZnWO_4$ / 80 – 100	26
9	Розмелений $ZnWO_4$ / <80	23

Дослідження сцинтиляційних параметрів композитів. На основі встановлених технологічних параметрів були виготовлені композиційні зразки з використанням кращих нано- і мікропорошків та виміряні їхні сцинтиляційні параметри (Табл. 5).

Показано, що композит ZWO-PPM має значення світловиходу 32 % від ZWO-250 мкм, але рівень його післясвітіння в діапазоні 3-5 мс на порядок нижчий, ніж у об'ємного монокристалу, що робить цей матеріал перспективним для використання у комп'ютерній томографії.

Таблиця 5
Сцинтиляційні характеристики гнучких композиційних сцинтиляторів на основі порошків $ZnWO_4$, отриманих різними методами

Метод	Зразок	Світловий вихід, %	Рівень післясвітіння, % у різний час після опромінення		
			3 мс	5 мс	20 мс
Чохральського	Полірований монокристал $ZnWO_4$ (з відбивачем)	71	0,210	0,130	0,088
Розмел монокристалу	ZWO-250 мкм	100	0,14	0,068	0,045
Розчин-розплавний	ZWO-PPM	32	0,072	0,055	0,047
Твердофазний синтез	ZWO-ТФС	46	0,169	0,151	0,098
	ZWO-ТФС- $LiNO_3$	97	0,361	0,258	0,211

Значення світловиходу ZWO-ТФС- $LiNO_3$ можна порівняти зі значенням ZWO-250 мкм: воно на 14 % перевищує значення світлового виходу монокристалічного зразка з білим дифузним відбивачем.

Дослідження умов світлозбирання проводили шляхом вимірювання світлового виходу композиційних зразків у токовому режимі із застосуванням різних типів поверхневих відбивачів та способу їх застосування. В якості еталону порівняння використовували монокристалічні зразки $ZnWO_4$ та $CdWO_4$.

Показано, що в залежності від способу використання відбивача значення світлового виходу композитів може вдвоє перевищувати таке для монокристалічного зразка $ZnWO_4$. Отримані сцинтиляційні композиційні матеріали за рахунок кращих умов світлозбору мають високі показники світлового виходу та можуть застосовуватись самостійно (без відбивача).

Крім того, композиційні зразки демонструють на 20 % вищу однорідність світлового виходу по площі, ніж монокристали (Рис. 10). При вимірюванні в якості

світловідбивного покриття використовували білий дифузний відбивач. Показано, що світловихід ZWO-ТФС-LiNO₃ на 20 % менший, ніж для монокристалу CdWO₄, та може бути порівняний зі значенням світловиходу ZWO-250 мкм.

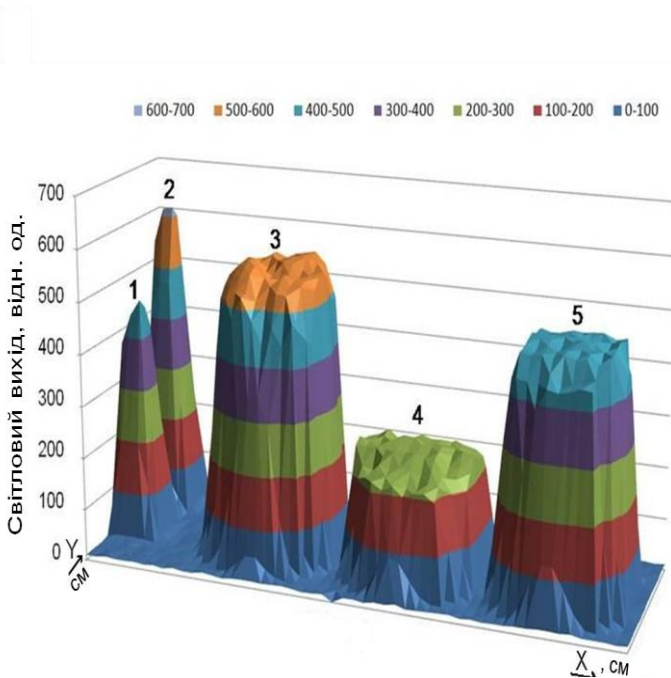


Рис. 10. Однорідність світлового виходу монокристалічних ZnWO₄ (1) та CdWO₄ (2) і композиційних сцинтиляторів: ZWO-250 мкм (3), ZWO-ТФС (4), ZWO-ТФС-LiNO₃ (5)

Для вивчення можливості застосування отриманих композиційних сцинтиляторів в промисловій інтроскопії було вивчено залежність просторової роздільної здатності від товщини композиційних зразків при рентгенівському збудженні. Показано, що при товщині композиту 0,3 мм просторова роздільна здатність сягає 6 пар ліній. Цей параметр у сукупності з високою щільністю ZnWO₄ робить отриманий гнучкий сцинтиляційний композиційний матеріал перспективним для застосування у системах неруйнівного контролю.

Посилання

- 1*. Luminescent and structural properties of Zn_xMg_{1-x}WO₄ mixed crystals / D. Spassky, S. Omelkov, H. Mägi, V. Mikhailin, A. Vasil'ev, N. Krutyak, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky // Rad. Measur. – 2016. – V. 90. – P. 43–46.
- 2*. Патент України на винахід 117862 Україна, МПК G01T3/06 G01T1/20 «Спосіб реєстрації швидких нейтронів та комбінований детектор для його реалізації» / В.Д. Рижиков, Б.В. Гриньов; Власник інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – заяв. А 201611057 від 03.11.2016; опубл. від 10.10.2018, Бюл. №10

Тестування композиційних сцинтиляторів ZnWO₄ та детекторів на їх основі для різних застосувань. Отриманий композит ZWO-ТФС-LiNO₃ було запропоновано в якості сцинтиляційної складової у багатошарових детекторах для реєстрації швидких нейтронів [2]. Було виготовлено серію детекторів різного розміру: 40×41×100 мм, 100×100×40 мм, 100×100×100 мм.*

Результати тестувань при опромінуванні ²⁵²Cf показали, що детектори на основі ZWO-ТФС-LiNO₃ демонструють ефективність реєстрації швидких нейтронів 61 %, що може бути порівняно з результатом для детектора на основі монокристалічного ZnWO₄. Це робить їх перспективними для застосування у системах ядерної безпеки.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було розроблено технологічні підходи отримання сцинтиляційних нано- та мікропорошків $ZnWO_4$ без стадії росту та подальшого розмелу монокристалів, та композиційних сцинтиляторів на їх основі. Досліджено люмінесцентні, сцинтиляційні та інші експлуатаційні параметри синтезованих порошків та композиційних сцинтиляторів. Отримані наступні наукові та практичні результати:

1) Розроблено умови отримання нанокристалів $ZnWO_4$ контрольованої морфології методом гідротермального синтезу з мікрохвильовим нагрівом. Шляхом варіювання температури і значення рН розчинів були отримані нанокристали: «зерна» діаметром 10-20 нм і довжиною 30-50 нм ($T = 120-200\text{ }^\circ\text{C}$, $pH \sim 6$) і «стрижні» діаметром 20 нм і довжиною до 250 нм ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $pH \sim 9$). Показано, що інтенсивність рентгенолюмінесценції нанострижнів перевищує таку у зернах майже на порядок. Інтенсивність рентгенолюмінесценції отриманих нанострижнів складає 20 % від розмеленого монокристалу $ZnWO_4$.

2) Визначено, що низька інтенсивність світіння «нанозерен» пов'язана з високою концентрацією кисневих вакансій, внаслідок чого утворюються центри світіння, для яких характерна люмінесценція у червоній області спектру при фотозбудженні $\lambda_{збуд.} = 355\text{ нм}$ і які проявляють себе як конкуруючий канал безвипромінювальної релаксації при рентгенівському збудженні та знижують інтенсивність світіння основної полоси.

3) Розроблено умови отримання нанокристалів $ZnWO_4$ з використанням розчинника з низькою температурою плавлення ($LiNO_3$). Показано, що найвищу інтенсивність світіння мають порошки з менш деформованою кристалічною ґраткою, отримані за наступних умов: $ZnWO_4 : LiNO_3 = 1:10$, $t = 16$ годин, $T = 270\text{ }^\circ\text{C}$. Значення світлового виходу композиційного сцинтилятора на основі отриманих нанокристалів сягає 32 % від композиційного зразка з розмеленого монокристалу $ZnWO_4$ та має вдвічі нижчий рівень післясвітіння у діапазоні 3-5 мс від монокристалу $ZnWO_4$, що робить цей матеріал перспективним для застосування у комп'ютерній томографії.

4) Виявлено аномальне зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції у нанокристалічних порошках твердих розчинів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ (у 4,5 рази для зразка з $x = 0,5$ відносно нанопорошку $ZnWO_4$), що обумовлюється меншою інтенсивністю «червоної» полоси фотолюмінесценції ($\lambda_{збуд.} = 355\text{ нм}$), яка пов'язується з кисневими вакансіями, що призводить до гасіння основної полоси люмінесценції при рентгенівському збудженні.

5) Встановлено оптимальні умови твердофазного синтезу мікрокристалічних порошків $ZnWO_4$: $950\text{ }^\circ\text{C}$, 30 год., 1 мас. % $LiNO_3$. Показано, що використання мінералізатора прискорює протікання твердофазної реакції $ZnO + WO_3 \rightarrow ZnWO_4$ та зростання зерен, що дає змогу скоротити час синтезу майже вдвічі. Інтенсивність рентгенолюмінесценції отриманого мікропорошку є на рівні такої для розмеленого монокристалу $ZnWO_4$.

6) Розроблено методику отримання композиційного сцинтилятора на основі сцинтиляційного порошку $ZnWO_4$, отриманого методом твердофазного синтезу.

Показано, що максимальне значення світлового виходу – 97 % відносно композиту з розмеленого монокристалу $ZnWO_4$ досягається для композиційного сцинтилятора з вмістом наповнювача 50 мас. % та розміром кристалітів 2 – 20 мкм.

7) Показана перспективність застосування отриманих композиційних сцинтиляторів у багатошарових детекторах для реєстрації швидких нейтронів, які за результатами тестувань демонструють ефективність реєстрації нейтронного випромінювання на рівні об'ємного монокристала $ZnWO_4$ ($\varnothing 40 \times 100$ мм).

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. X-ray and photo-excited luminescence of $ZnWO_4$ nanoparticle with different size and morphology / I.A. Tupitsyna, P.O. Maksimchuk, A.G. Yakubovskaya, Yu.V. Malyukin, **Zvereva V.S.**, Vovk O.M. // *Functional materials*. – V. 23. – № 4, – 2016. – P. 535 – 539.
2. Abnormal enhancement of light output by cation mixing $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ nanocrystals / I.A.Tupitsyna, P.O. Maksimchuk, A.G. Yakubovskaya, V.V. Seminko, **V.S. Zvereva**, O.G. Trubaeva, K.O. Gubenko, O.M. Vovk, Yu.V. Malyukin // *Functional materials*. – V. 23. – № 1. – 2017. – P. 16 -20.
3. Розроблення гнучких сцинтиляційних панелей на основі халькогенідних та оксидних люмінофорів для сучасних рентеновських сканерів та томографів / С.Н. Галкін, И.А. Рибалка, И.А. Тупіцина, **В.С. Зверєва**, В.О. Лігічевський // *Наука та інновації*. – т. 12. – № 6. –2016. – С. 39 – 48.
4. Multi-layered composite detectors for neutron detection / V.D. Ryzhikov, B.V. Grinyov, A.Yu. Boyarintsev, **V.S. Tinkova**, A.G. Yakubovskaya, I.A. Tupitsina // *Functional materials*. – V. 25. – № 1. – 2018. – P. 172-179.
5. Flexible composite scintillator based on $ZnWO_4$ micro and nanopowders / **V.S. Tinkova**, A.G. Yakubovskaya, I.A. Tupitsyna, S.I. Abashin, A.N. Puzan, S.O. Tretyak // *Technologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature: Materials of electronics*. – № 1-2. – 2019. – P. 40-49.
6. Патент України на корисну модель 125666 Україна, МПК G01T 1/20 (2006.01) «Спосіб одержання сцинтиляційного порошку вольфрамату цинку» / І.А. Тупіцина, **В.С. Зверєва**, Г.Г. Якубовська, А.Ю. Бояринцев; Власник інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – заяв. № u 201708729 від 29.08.2017; опубл. від 25.05.2018, Бюл. №10
7. Патент України на винахід 118918 Україна, МПК G01T 1/20 (2006.01) «Спосіб одержання сцинтиляційного порошку вольфрамату цинку і композиційний сцинтилятор на його основі» / І.А. Тупіцина, **В.С. Зверєва**, Г.Г. Якубовська, А.Ю. Бояринцев; Власник інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – заяв. № a 201708723 від 29.08.2017; опубл. від 25.03.2019, Бюл. №6
8. Термодинамическая оценка образования твердого раствора $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ в системе $ZnO - MgO - WO_3$ / **В.С. Зверева**, В.В. Тараненкова, А.М. Дубовик, А.Г. Якубовская // *Матеріали VIII Університетської наук.-практич. студ. конф. магістрантів НТУ «ХП»: У 3-х частинах*. – Х.: НТУ «ХП», 2014. — Ч. 3 - С. 35-36.
9. Композиционные сцинтилляторы на основе $ZnWO_4$ / А.Г. Якубовская, **В.С. Зверева**, И.А. Тупицына, С.Е. Третьяк, С.Л. Абашин, А.Н. Пузан // *Школа-*

- семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», Харьков, 11-14 сентября 2016. 16 с.
10. Composite scintillators based on $ZnWO_4$ / V. Zvereva, I. Tupitsyna, A. Yakubovskaya, S. Tretiak, S. Abashin // OMEE, Lviv, 29 – 02 June, 2017. 133 p.
 11. New scintillation material based on $ZnWO_4$ / V.S. Zvereva, I.A. Tupitsyna, A.G. Yakubovskaya, S.E. Tretiak, S.L. Abashin // ICPYS – 2017, Kharkiv, May 29 – June 2, 2017. 175 p.
 12. Multi-layered composite detectors for neutron detection / V.S. Zvereva, I.A. Tupitsyna, A.G. Yakubovskaya, V.D. Ryzhikov, L.A. Piven, G.M. Onischenko // ICPYS – 2018, Kharkiv, May 29 – June 2, 2018. 175 p.
 13. Композиционный сцинтиллятор на основе $ZnWO_4$ для приборов цифровой радиографии / В.С. Тинькова, Т.А. Горбачева, А.Г. Якубовская, И.А. Тупицына // Школа-семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для технического и биомедицинского применения». – Харьков, 5-8 сентября 2018. 22 с.
 14. Отримання нанопорошків $ZnWO_4$ та $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ композиційних сцинтиляторів / В.С. Тинькова, І.А. Тупіцина, Г.Г. Якубовська, П.О. Максимчук // Міжнародна конференція для молодих вчених «Сцинтиляційні процеси та матеріали для технічного та біомедицинського застосування». – Харків, 7-10 вересня 2020. 26 с.
 15. A new multi-layer scintillation detector for detection of neutron-gamma radiation / V.D. Ryzhikov, S.V. Naydenov, G.M. Onyshchenko, L.A. Piven, V.S. Zvereva, T. Pochet; C. F. Smith // IEEE Conference Publications: 2015 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), – 2015. – p. 1 – 7.

АНОТАЦІЯ

Тинькова В.С. Отримання мікро- і нанопорошків $ZnWO_4$ для композиційних сцинтиляторів. – Рукопис.

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

Дисертація присвячена розробці технологічних підходів отримання сцинтиляційних мікро- та нанопорошків $ZnWO_4$, композиційних матеріалів на їх основі та дослідженню їх функціональних характеристик.

Нанопорошки $ZnWO_4$ отримували гідротермальним методом з мікрохвильовим нагрівом та розчин-розплавним методом. Мікропорошки отримували методом твердофазного синтезу.

Визначено умови отримання нанокристалів контрольованої морфології («зерна» довжиною 30-50 нм і «стрижні» довжиною до 250 нм) методом гідротермального синтезу з мікрохвильовим нагрівом. Показано, що інтенсивність рентгенолюмінесценції «нанострижнів» перевищує таку у «зернах» майже на порядок. Інтенсивність рентгенолюмінесценції отриманих нанострижнів складає 20 % від розмеленого монокристалу $ZnWO_4$.

Методом твердофазного синтезу з використанням $LiNO_3$ в якості мінералізатора отримано монофазний мікропорошок $ZnWO_4$, порівняний за інтенсивністю рентгенолюмінесценції з розмеленим монокристалом $ZnWO_4$. Показано, що

композиційний сцинтилятор на основі отриманого мікропорошку за світловим виходом є на рівні композиту з розмеленого монокристалу $ZnWO_4$ та може бути порівняний з монокристалічним $CdWO_4$.

Отримані композиційні сцинтилятори є перспективними у комп'ютерній томографії, системах ядерної безпеки та неруйнівного контролю.

Ключові слова: люмінесцентні нанопорошки, люмінесцентні мікропорошки, вольфрамат цинку, змішані нанокристали, композиційні сцинтилятори.

АНОТАЦІЯ

Тинькова В.С. Получение микро- и нанопорошков $ZnWO_4$ для композиционных сцинтилляторов. – Рукопись.

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

Диссертация посвящена разработке технологических подходов получения сцинтилляционных микро- и нанопорошков $ZnWO_4$, композиционных материалов на их основе, а также исследованию их функциональных характеристик.

В работе определены условия получения нанокристаллов с контролируемой морфологией (получены «зерна» длиной 30-50 нм и «стержни» длиной до 250 нм) методом гидротермального синтеза с микроволновым нагревом. Показано, что интенсивность рентгенолюминесценции «наностержней» превышает таковую для «нанозерен» почти на порядок, что связано с высокой концентрацией кислородных вакансий в зернах. Вследствие этого образуются центры, проявляющие себя при рентгеновском возбуждении как конкурирующий канал безызлучательной релаксации возбуждения, что приводит к снижению интенсивности основной полосы. Интенсивность рентгенолюминесценции полученных «наностержней» составляет 20% относительно размолотого монокристалла $ZnWO_4$.

Разработаны условия получения нанокристаллов $ZnWO_4$ раствор-расплавным методом с использованием $LiNO_3$ в качестве растворителя с низкой температурой плавления. Показано, что максимальной интенсивностью рентгенолюминесценции обладают порошки с менее деформированной кристаллической решеткой, полученные в следующих условиях: $ZnWO_4 : LiNO_3 = 1:10$, $t = 16$ ч, $T = 270^\circ C$. Композиционный сцинтилятор, полученный на основе синтезированных нанокристаллов, демонстрирует световой выход 32 % относительно композита из размолотого монокристалла $ZnWO_4$ и уровень послесвечения вдвое ниже, чем у монокристаллического образца, что делает этот материал перспективным для использования в компьютерной томографии.

Раствор-расплавным методом получены наноразмерные вольфраматы цинка и магния в полном концентрационном ряду замещения Zn^{2+}/Mg^{2+} . Обнаружено аномальное увеличение интенсивности рентгенолюминесценции для образца $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$ (в 4,5 раза, относительно нанопорошка $ZnWO_4$), что обуславливается особенностями формирования кислородных вакансий, создающих дефектные центры, тушащие рентгенолюминесценцию.

Методом твердофазного синтеза с использованием 1 мас. % LiNO_3 в качестве минерализатора получен монофазный микропорошок ZnWO_4 , сравнимый по интенсивности рентгенолюминесценции с размолотым монокристаллом ZnWO_4 . Показано, что использование минерализатора ускоряет протекание твердофазной реакции $\text{ZnO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{ZnWO}_4$ и рост зерен, что позволяет сократить время синтеза почти вдвое. Показано, что максимальное значение световыхода – 97 % относительно композита из размолотого монокристалла ZnWO_4 достигается для композиционного сцинтиллятора с содержанием наполнителя 50 масс. % и размерами кристаллитов 2-20 мкм. Световой выход полученного композиционного сцинтиллятора может быть сравним с таковым для монокристаллического CdWO_4 . Показана перспективность применения полученных композиционных сцинтилляторов в системах ядерной безопасности и неразрушающего контроля.

Ключевые слова: люминесцентные нанопорошки, люминесцентные микропорошки, вольфрамат цинка, смешанные нанокристаллы, композиционные сцинтилляторы.

SUMMARY

Tinkova V.S. Obtaining micro- and nanopowders ZnWO_4 for composite scintillators. - Manuscript.

Thesis for degree of Candidate of Technical Science in specialty 05.02.01 - Materials Science. - Institute of Single Crystals of NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020.

Thesis is devoted to the development of technological approaches for obtaining scintillation micro- and nanopowders of ZnWO_4 , composite materials based on them, also to the study of its functional characteristics.

The conditions for obtaining nanocrystals with controlled morphology (obtained “grains” 30-50 nm in length and “rods” up to 250 nm in length) by the method of hydrothermal synthesis with microwave heating were determined. It was shown that the X-ray luminescence intensity of “nanorods” exceeds that for “grains” by almost an order of magnitude. The X-ray luminescence intensity of the obtained “nanorods” is 20% relatively to the crushed ZnWO_4 single crystal.

By the method of solid-phase synthesis using LiNO_3 as a mineralizer, a single-phase ZnWO_4 micropowder was obtained, which in terms of X-ray luminescence intensity can be compared with a crushed ZnWO_4 single crystal. It is shown that the composite scintillator based on the obtained micropowder in light output was at the level of the composite of crushed ZnWO_4 single crystal, and could be compared with single crystal CdWO_4 .

The resulting composite scintillators are promising in computed tomography, nuclear safety systems and non-destructive testing.

Key words: luminescent nanopowders, luminescent micropowders, zinc tungstate, mixed nanocrystals, composite scintillators.