

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-04>

UDC 661:54.55; 661.539.1.074; 661.143

PACS numbers: 29.40.Mc, 81.70.Tx

КОМПОЗИЦІЙНІ СЦИНТИЛЯТОРИ НА ОСНОВІ МІКРОПОРОШКІВ $ZnWO_4:Me^+$, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗУ

В.С. Тінькова

tinkovavs@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-1574-2587>

І.А. Тупіцина

<https://orcid.org/0000-0002-6763-1806>

Г.Г. Якубовська

<https://orcid.org/0000-0003-4541-0575>

Л.Ю. Сідельнікова

<https://orcid.org/0000-0002-2650-2987>

С.О. Третьак

О.Д. Ополонін

<https://orcid.org/0009-0009-3774-9852>

Інститут сцинтиляційних матеріалів, пр. Науки, 61072 Харків, 60 Україна

Надійшла до редакції 17 лютого 2022 р. Переглянута 25 березня 2022 р.

Прийнята до друку 27 березня 2022 р.

У роботі розглянуто можливість поліпшення функціональних характеристик (світлового виходу та рівня післясвічення) композиційних сцинтиляторів на основі синтезованого за твердофазною реакцією мікропорошку $ZnWO_4$ методом гетеровалентного легування. До суміші вихідних оксидів ZnO та WO_3 додавали $LiNO_3$, Li_2SO_4 , Cs_2SO_4 , Rb_2SO_4 у кількості 0,003 мас. %. Синтез проводили на повітрі за $950\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 годин. Дослідження морфології одержаних порошків проводили методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Показано, що на розмір зерен синтезованих порошків більшою мірою впливає розмір катіона, який заміщує Zn^{2+} , ніж наявність мінералізатору з низькою температурою плавлення. Досліджені аніони не впливають на процес синтезу: так при додаванні $ZnSO_4$ розмір одержаних зерен подібний до номінально чистого синтезованого $ZnWO_4$. При легуванні Li^+ , який є меншим від Zn^{2+} на 20%, не залежно від аніонної складової, середній розмір зерна збільшується у 4 рази. При легуванні Rb^+ та Cs^+ , які майже вдвічі більше від Zn^{2+} , спостерігається зростання зерен у 20 разів, що говорить про значне розпушення кристалічної ґратки утвореними нульмерними дефектами, що сприяє кращій дифузії реагентів та прискоренню процесу синтезу. Дослідження рентгенолюмінесценції показало подібність спектрів синтезованих порошків $ZnWO_4:Me^+$ до спектру монокристала $ZnWO_4$, що відповідає свіченню автолокалізованого екситона на оксіаніонном комплексі WO_6^{6-} . Інтенсивність полос зростає відповідно до збільшення катіонного радіусу легуючої домішки: $Li^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$. Максимальна інтенсивність рентгенолюмінесценції спостерігається для мікропорошку $ZnWO_4:Cs^+$, яка вдвічі перевищує інтенсивність нелегованого мікропорошка $ZnWO_4$. Це обумовлюється достатньо високим ступенем деформації структури центру свічення WO_6^{6-} , впливаючи тим самим на люмінесцентні властивості матеріалу. Композиційні зразки на основі синтезованих порошків виготовляли з використанням в якості зв'язуючого оптичного синтетичного каучуку СКТН в кількості 50 мас.%. Результати вимірювання відносного світлового виходу композиційних сцинтиляторів на основі $ZnWO_4:Me^+$ корелюють з результатами вимірювань інтенсивності рентгенолюмінесценції синтезованих порошків і зростають зі збільшенням радіуса легуючого катіона. Вимірювання рівня післясвічення показало, що застосування методу гетеровалентного легування, а саме Me^+ , є дієвим шляхом покращення сцинтиляційних параметрів кристалічних матеріалів. Композиційні сцинтилятори на основі $ZnWO_4:Cs^+$ та $ZnWO_4:Rb^+$ демонструють значення світлового виходу та післясвічення

на рівні композиту з розмеленого монокристалу $ZnWO_4$, та не гірше монокристалічного зразка $ZnWO_4$. Отримані матеріали є перспективними для застосування в сцинтиляційних детекторах комп'ютерної томографії та пристроїв цифрової радіографії.

Ключові слова: $ZnWO_4$, $ZnWO_4:Me^+$, світловий вихід, післясвічення, композиційний сцинтилятор, синтез $ZnWO_4$, рентгенолюмінесценція $ZnWO_4$.

Як цитувати: Тинькова В.С., Тупіцина І.А., Якубовська Г.Г., Сідельнікова Л.Ю., Третяк С.О., Ополонін О.Д. Композиційні сцинтилятори на основі мікропорошків $ZnWO_4:Me^+$, отриманих методом твердофазного синтезу. Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Серія «Фізика», вип. 36, 2022; 31-40. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-04>

In cites: Tinkova V., Tupitsyna I., Yakubovskaya A., Sidelnikova L., Tretiak S., Opolonin A. Composite scintillators based on $ZnWO_4:Me^+$ micropowders obtained by solid-state synthesis. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics", Iss. 36, 2022; 31-40. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-04> (in Ukrainian)

ВСТУП

Вольфрамат цинку ($ZnWO_4$) – відомий ефективний люмінофор та сцинтилятор, сцинтиляційні властивості якого неодноразово досліджувалися [1-5]. $ZnWO_4$ є перспективним матеріалом для заміни токсичного вольфрамату кадмію ($CdWO_4$) завдяки унікальній сукупності своїх властивостей: великі значення щільності ($7,84 \text{ г/см}^3$) та ефективного атомного номера (61), мала радіаційна довжина, а також близькі до параметрів вольфрамату кадмію сцинтиляційні властивості [6]. Сцинтилятори на основі $ZnWO_4$ можуть застосовуватись у детекторах рентгенівського, гамма- та нейтронного випромінювання для систем безпеки та неруйнівного контролю. На сьогодні розроблено технологічні методи вирощування об'ємних монокристалів $ZnWO_4$, досліджено люмінесценцію та сцинтиляційні властивості матеріалу з урахуванням його високої поглинаючої здатності іонізуючого випромінювання та сцинтиляційної ефективності [7-10]. Останнім часом $ZnWO_4$ став предметом широких досліджень, спрямованих на оптимізацію його сцинтиляційних характеристик [11-16].

Нещодавно почався розвиток нового напрямку сцинтиляційного матеріалознавства – розробка композиційних матеріалів, які можуть з успіхом конкурувати з монокристалами у низці технічних галузей, наприклад, цифрової радіографії та інших, де застосовуються сцинтиляційні елементи невеликої товщини [17, 18]. Композиційний сцинтилятор являє собою гетерогенну структуру, що складається з дисперсного наповнювача та оптично-прозорого середовища, наприклад оптичних полімерів. Шляхом оптимізації технологічних параметрів виготовлення таких матеріалів можна керувати функціональними характеристиками готового продукту. До того ж технологія отримання композиційних сцинтиляторів є більш простою та менш витратною у порівнянні з вирощуванням монокристалів та виготовленням з них сцинтиляційних елементів. Окрім цього композиційні сцинтилятори 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.

На сьогоднішній день існує велика кількість композиційних та гібридних сцинтиляторів, в якості дисперсного люмінесцентного наповнювача яких використовуються як синтезовані нанопорошки [19, 20] так і мікропорошки, отримані методом розмелу сцинтиляційних кристалів [21]. Такі сцинтилятори можуть бути застосовані у пристроях цифрової радіографії [22], медичної візуалізації [23], для систем реєстрації нейтронів [24-26], для розділення та реєстрації α -частинок та γ -квантів [27], та навіть розділення γ -променів та швидких нейтронів [28].

Перспективність плівкового сцинтилятора на основі мікропорошку $ZnWO_4$, отриманого методом розмелу монокристалу була продемонстрована у роботах [29, 30]. Однак такі композиційні сцинтилятори мають вагомий недолік – висока вартість наповнювача (розмеленого монокристалу), що є стримуючим фактором їх широкого застосування. Тому постає питання розробки метода отримання сцинтиляційних мікро- чи нанопорошків $ZnWO_4$ без вирощування та подальшого розмелу монокристалів.

У роботах [31, 32] показана перспективність використання альтернативного розмелу способу отримання мікророзмірного порошку $ZnWO_4$. Світловий вихід композиту, на основі $ZnWO_4$, одержаного методом твердофазного синтезу з додаванням мінералізатора ($0,1 \text{ мас. \% LiNO}_3$), є на рівні композиту з розмеленого монокристалу (табл. 1). Однак за рівнем післясвічення цей матеріал поступається еталону майже у 3 рази, тому методика отримання порошку потребує доробки.

Одним серед найпоширеніших методів керування фізичними та оптичними властивостями матеріалу є ізо- чи гетеровалентне легування. Для монокристалів $ZnWO_4$ раніше було показано позитивний ефект від додавання Me_2O та ZnF_2 до сировинної суміші – спостерігалось підвищення світлового виходу, покращення значення енергетичного розділення та рівня післясвічення [33]. У роботі [34] показана залежність оптичних властивостей від домішкового складу монокристалу: такі п'ятивалентні іони як Sb^{5+} , Nb^{5+} та Ta^{5+} або Fe^{3+} утворюють пари точкових дефектів

з компенсованим зарядом, сприяючи зменшенню центрів забарвлення.

У напрямку синтезу мікропорошків $ZnWO_4$ та покращення їх функціональних властивостей є багато робіт, у яких досліджувався вплив легуючої домішки на фотолюмінесценцію. Так, наприклад, автори [35] повідомили, що додавання іонів Li^+ , F^- , і Cl^- із солей амонію до матриці призводить до істотного збільшення інтенсивності власного блакитного випромінювання в $ZnWO_4$. Також відомо, що легування $ZnWO_4$ іонами Ca^{2+} може збільшити вихід сцинтиляційного світла зразків [36]. У випадку додавання лужних металів спостерігалось, що спільне легування Li_2CO_3 , Sm^+ і B^+ дозволило покращити інтенсивність фотолюмінесценції. А при легуванні солями натрію ($NaCl$, Na_2SO_4) відбувається деформація структури комплексу WO_6 , що зменшує світловий вихід [37]. У роботі [38] показано, що лужні метали з великим іонним радіусом (K^+ , Rb^+ , Cs^+) посилюють випромінювання власної люмінесценції в синій області спектру, особливо сульфати цих елементів здатні змінювати люмінесцентну активність зразків. Проте дослідження люмінесценції проводилися лише за фотозбудженням, оскільки застосування синтезованих порошків передбачає їх використання в якості фотокаталізаторів для систем очищення стокових вод, лазерного матеріалу та оптоелектронної техніки [39-43]. Питання щодо синтезу порошків $ZnWO_4$ з покращеними сцинтиляційними характеристиками, які можуть застосовуватись у приладах цифрової радіографії чи в якості детекторів іонізуючого випромінювання залишається актуальною технологічною задачею.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Мікропорошки $ZnWO_4$ отримували методом твердофазного синтезу з еквімолярної суміші оксидів ZnO (99,995%) та WO_3 (99,99 %). Легуючі домішки (Li^+ , Cs^+ , Rb^+) вводили у складі сульфатів: Li_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 у кількості 0,003 мас. %. Додатково досліджували залежність морфології та функціональних характеристик синтезованого $ZnWO_4$ від аніонів та катіонів SO_4^{2-} , що вводилися, для чого були виготовлені зразки з додаванням $LiNO_3$ та $ZnSO_4$ у тих самих концентраціях. Синтез проводили за температури 950 °C протягом 30 годин на повітрі. Необхідні умови синтезу забезпечували за допомогою камерної печі типу СНОЛ-40/1300, яка має номінальну потужність 4,6 кВт та температуру в робочому просторі 1300 °C.

Вимірювання спектрів рентгенолюмінесценції проводили на спектрометричному комплексі КСВУ-23. В якості випромінювача використовували рентгенівський апарат типу РЕІС-І ($U_a \leq 40$ кеВ, $I_a \leq 50$ μ А). Зразок встановлювали безпосередньо на аноді трубки. В якості

реперного зразка використовували монокристалічну пластину $ZnWO_4$ розміром 10×10×2 мм.

Морфологію мікрочастінок досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою растрового електронного мікроскопу з камерою низького вакууму та системою енергодисперсійного мікроаналіза РЕМ-106.

Композиційні зразки (рис.1) виготовляли з використанням оптично прозорого зв'язуючого (СКТН) та синтезованих мікропорошків в якості наповнювача (50 мас.%). В'язку суміш клею та наповнювача виливали у фторопластові форми з внутрішнім розміром $\varnothing 30 \times 2$ мм, після чого проводили обробку у вакуумній шафі для видалення надлишкового повітря у робочій масі. Далі залишали форми на повітрі 24-48 годин для полімеризації.

Вимірювання світлового виходу зразків проводили у скануючому режимі з кроком 3 мм за оптичною схемою на просвіт. Рентгенівське джерело ІРІ ($U=100$ кВ). Похибка вимірювань 12%. Монокристалічний зразок $ZnWO_4$ розмірами 10×10×2 мм використовували в якості еталону порівняння та реперу у кожній серії вимірювань.

Рівень післясвічення визначали за допомогою вимірювального комплексу, що включає імпульсне рентгенівське джерело RAPAN 200/100 ($U_a = 130-180$ кВ, час опромінення 2 с), контролер, Si-фотодіод S8594, вольт-амперний перетворювач, мультиплексор, аналого-цифровий перетворювач, комп'ютер із відповідним програмним забезпеченням. Похибка вимірювань становила 10 %.

РЕЗУЛЬТАТИ

Радіус іона відіграє значну роль при створенні твердого розчину заміщення, як у випадку ізовалентного так і у випадку гетеровалентного ізоморфізму. В наших дослідженнях катіони легуючої домішки Me^+ в кристалічній ґратці $ZnWO_4$ заміщують Zn^{2+} , причому катіонний радіус зростає у ряду $Li^+ \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Rb^+ \rightarrow$

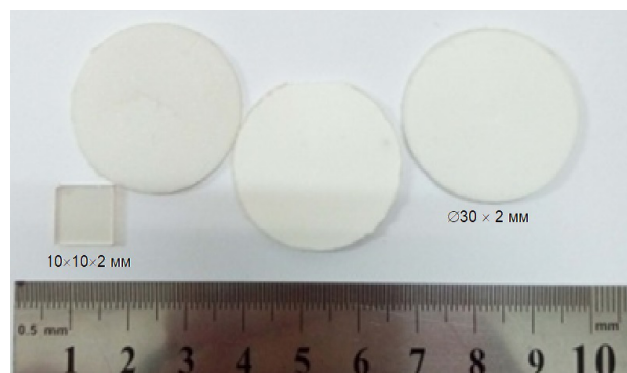


Рис. 1. Зразки композиційних сцинтиляторів.

Fig. 1. Samples of composite scintillators.

Cs^+ (0,68 нм, 0,83 нм, 1,49нм та 1,65нм відповідно). В цій роботі було досліджено вплив легування вольфраму цинку солями одновалентних металів на його сцинтиляційні характеристики.

1. Морфологія синтезованих порошків $ZnWO_4:Me^+$. Деякі досліджувані в роботі солі, які додавались до $ZnO+$

WO_3 при синтезі твердофазним методом мікропорошків $ZnWO_4$, характеризуються температурою плавлення майже на рівні ($T_{пл}(Li_2SO_4) = 859\text{ }^\circ C$) або вищою ($T_{пл}(Rb_2SO_4) = 1066\text{ }^\circ C$ та $T_{пл}(Cs_2SO_4) = 1019\text{ }^\circ C$) від температури синтезу вольфраму цинку ($950\text{ }^\circ C$) та не розкладаються під час термообробки. Це відрізняє їх

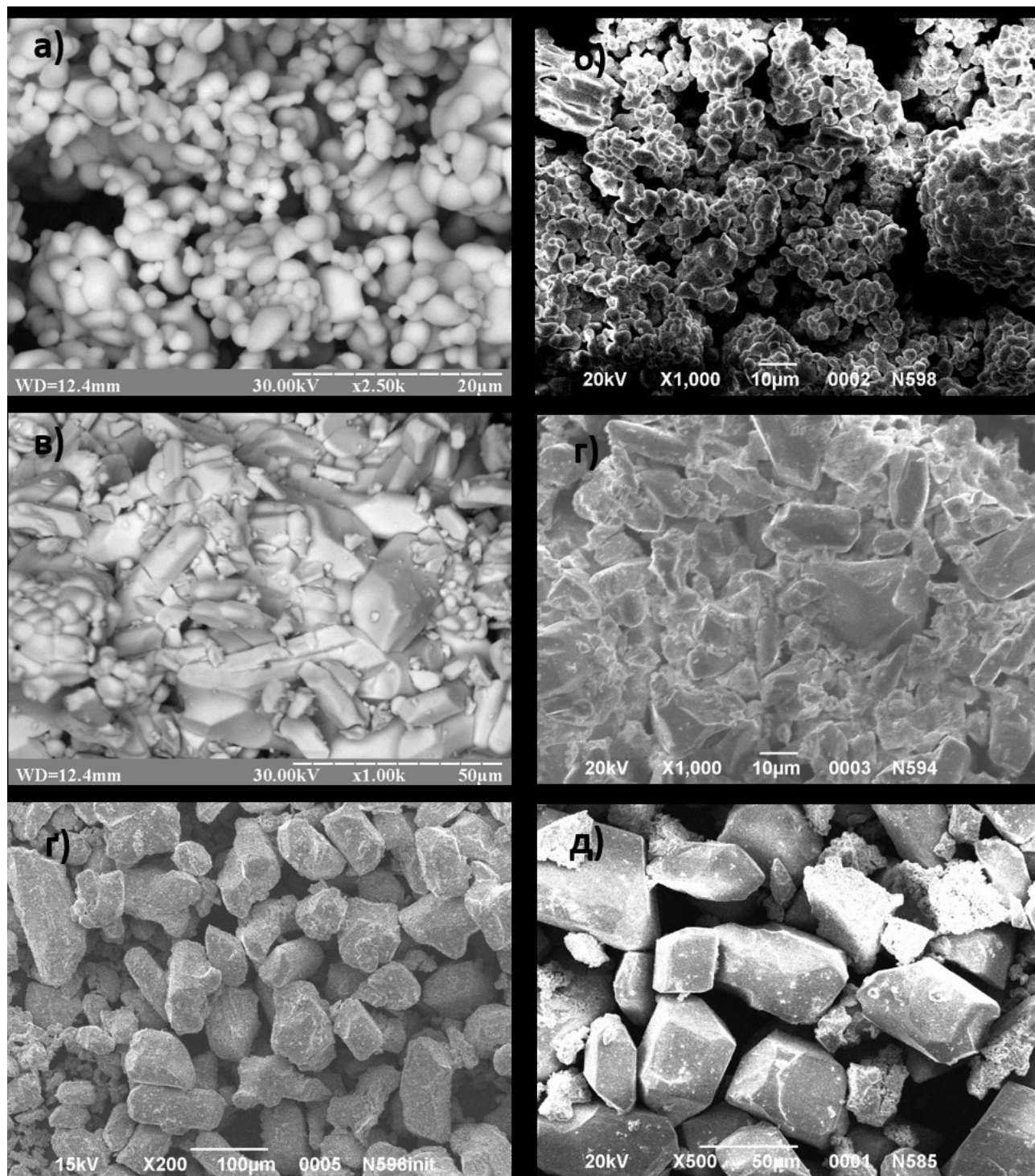
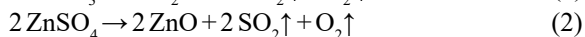
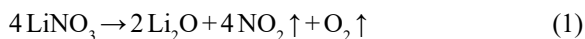


Рис. 2. СЕМ-зображення мікропорошків, синтезованих з: а) еквімолярної суміші $ZnO+WO_3$, б) $ZnO+WO_3+ZnSO_4$, в) $ZnO+WO_3+LiNO_3$, г) $ZnO+WO_3+Li_2SO_4$, р) $ZnO+WO_3+Rb_2SO_4$, д) $ZnO+WO_3+Cs_2SO_4$.

Fig. 2. SEM-image of micropowders synthesized from: a) an equimolar mixture of $ZnO+WO_3$, b) $ZnO+WO_3+ZnSO_4$, c) $ZnO+WO_3+LiNO_3$, d) $ZnO+WO_3+Li_2SO_4$, e) $ZnO+WO_3+Rb_2SO_4$, e) $ZnO+WO_3+Cs_2SO_4$.

від LiNO_3 та ZnSO_4 , які плавляться за температурами $253\text{ }^\circ\text{C}$ та $680\text{ }^\circ\text{C}$ відповідно завдяки чому можуть відігравати роль мінералізатору процесу, утворюючи розплав, який сприяє кращій дифузії реагентів, росту зерен та прискоренню протікання реакції. LiNO_3 та ZnSO_4 розкладаються за реакціями 1 та 2 відповідно [44, 45]:



При розкладанні солей в обох випадках утворюється окислювальна атмосфера, яка перешкоджає відновленню вольфрама до п'ятивалентного стану, який характеризується низькою реакційною здатністю [46].

Результати досліджень морфології отриманих порошків наведено на рис. 2. Показано, що порошки ZnWO_4 , синтезовані з еквімолярної суміші оксидів, сягають 2-5 мкм (рис. 2 а). Зерна подібного розміру отримані за додаванням ZnSO_4 (рис. 2 б). В результаті легування вольфрамату цинку Li^+ відбувається збільшення середнього розміру зерна до 20 мкм, незалежно від форми його введення: LiNO_3 чи Li_2SO_4 (рис. 2 в та 2 г відповідно). У випадку додавання Rb_2SO_4 та Cs_2SO_4 спостерігається зростання зерен приблизно у 20 разів відносно чистого ZnWO_4 : середній розмір зерна $\text{ZnWO}_4:\text{Rb}^+$ складає 80-100 мкм, а $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$ - 100-120 мкм (рис. 2 г, д). Це говорить про те, що нульмерні дефекти, що утворюються, а саме заміщення Zn^+ катіоном більшого розміру (Rb^+ , Cs^+), розпушують ґратку, створюючи кращі умови дифузії ніж розплав, що утворюється під час синтезу з додаванням легкоплавких солей (LiNO_3 та ZnSO_4) і змочує продукти реакції. Таким чином додавання солей одновалентних катіонів великого радіусу до вихідної сировинної суміші прискорює перетворення вихідних компонентів на продукт реакції, зростання зерен та процес твердофазного синтезу в цілому. Спираючись на ці дані можна сказати, що розмір зерна синтезованого мікропорошку майже не залежить від аніонного складу легуючої домішки. І в залежності від того, катіоном якого розміру буде заміщений Zn^{2+} у катіонній підґратці ZnWO_4 , буде змінюватись і дисперсія синтезованого порошку.

2. Рентгенолюмінесценція мікропорошків $\text{ZnWO}_4:\text{Me}^+$. Спектри рентгенолюмінесценції отриманих мікропорошків $\text{ZnWO}_4:\text{Me}^+$ демонструють їх подібність до свічення монокристалічного зразка ZnWO_4 з положенням максимумів близько 490 нм (рис. 3), що пов'язується з релаксацією збудження на автолокалізованому екситоні, а саме з перенесенням заряду між 2p-орбітальми O і порожніми 5d-орбітальми W [13,47, 48].

Подальший аналіз спектрів отриманих зразків говорить про те, що інтенсивність свічення легованих зразків $\text{ZnWO}_4:\text{Me}^+$ вище ніж у синтезованого ZnWO_4 і зростає із збільшенням радіусу катіону, що вводиться. Так максимальна інтенсивність свічення спостерігається для зразків, легованих Rb^+ та Cs^+ , яка майже вдвічі перевищує інтенсивність свічення нелегованого зразка. Інтенсивність $\text{ZnWO}_4:\text{Li}^+$ нижче на 20 % від $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$, але також вища відносно нелегованого зразка. Ці результати можуть свідчити про те, що деформація ґратки при заміщенні цинку Rb^+ та Cs^+ , іонами з достатньо великими радіусами, призведе до більш ефективного перетворення збудження в свічення. Деякі дослідження [49, 50] пояснюють, що фотоломінесценція вольфрамового комплексу виникла в результаті впливу дефектів, таких як кисневі вакансії та міжвузлові атоми. На основі отриманих у нашій роботі результатів можна заключити, що іони лужних металів Me^+ , які заміщують Zn^{2+} , створюючи кисневу вакансію для компенсації заряду двох таких центрів, деформують структуру WO_6 і знижують ступінь структурної досконалості в ZnWO_4 , а це, в свою чергу, впливає на люмінесцентні властивості матеріалу. Згідно з відповідними дослідженнями [51], кисневі вакансії можуть з'являтися в різних зарядових станах у неупорядкованій ґратці, таких як $[\text{WO}_5 \cdot \text{V}_\text{o}^x]$ і $[\text{ZnO}_5 \cdot \text{V}_\text{o}^x]$ або $[\text{WO}_4 \cdot 2\text{V}_\text{o}^x]$ і $[\text{ZnO}_4 \cdot 2\text{V}_\text{o}^x]$. У випадку ізовалентного заміщення, вакансії можуть захоплювати електрони і створювати F-центри забарвлення, які стають зарядово-нейтральними за відношенням до ґратки. У випадку

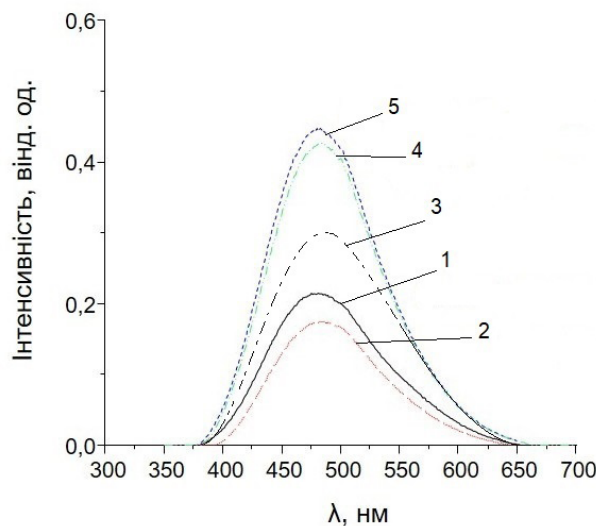


Рис. 3. Спектри рентгенолюмінесценції монокристалу ZnWO_4 (1) та синтезованих мікропорошків: ZnWO_4 (2), $\text{ZnWO}_4:\text{Li}^+$ (3), $\text{ZnWO}_4:\text{Rb}^+$ (4), $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$ (5).

Fig. 3. X-ray luminescence spectra of ZnWO_4 single crystal (1) and synthesized micropowders: ZnWO_4 (2), $\text{ZnWO}_4:\text{Li}^+$ (3), $\text{ZnWO}_4:\text{Rb}^+$ (4), $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$ (5).

гетеровалентного заміщення, наприклад Me^+ , вакансія кисню компенсує недостачу позитивного заряду $Me^+_{Zn^{2+}}$ та створює стабільний комплекс $[Me^+_{Zn^{2+}} - V_O - Me^+_{Zn^{2+}}]$, що сприяє створенню F центрів забарвлення.

Крім того ці кисневі вакансії індукують генерацію нових енергетичних станів у забороненій зоні, що приписують структурі $[WO_6]$ і $[ZnO_6]$. У роботі [40] показано, що іони лужних металів, такі як Rb^+ , Cs^+ , які мають більші іонні радіуси, ніж Zn^{2+} , можуть змінити симетрію структури WO_6 , що впливає на оптичний перехід між d- орбітальною W і p-орбітальною атомів O. Введення катіону меншого від Zn^{2+} , катіону Li^+ , призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції. Результати наших досліджень добре корелюють з цими даними: спостерігається підвищення люмінесценції

порошків, отриманих з використанням сульфатів Rb^+ , Cs^+ та Li^+ , останній серед яких, демонструє найменше значення інтенсивності рентгенолюмінесценції.

3. Сцинтиляційні параметри композиційних зразків на основі синтезованих мікропорошків $ZnWO_4:Me^+$. Результати вимірювань світлового виходу та рівня післясвічення композиційних сцинтиляторів на основі синтезованих $ZnWO_4$ та $ZnWO_4:Me^+$ відносно еталону – композиту з розмеленого монокристалу $ZnWO_4$ наведені у табл. 2. Показано, що композиційний зразок на основі нелегованого $ZnWO_4$, одержаного методом твердофазного синтезу, демонструє значення світлового виходу вдвічі менше від еталону. В результаті легування порошків $ZnWO_4$ спостерігається зростання значення світлового виходу композиційних зразків зі

Таблиця 1

Сцинтиляційні характеристики монокристала та композиційних матеріалів з наповнювачем, отриманим різними методами

Table 1

Scintillation characteristics of a single crystal and composite materials with a filler obtained by different methods

№	Зразок	Відносний світловий вихід, %	Післясвічення, %		
			3 мс	5 мс	20 мс
1	$ZnWO_4$ монокристал (м-д Чохральського)	71	0,210	0,130	0,088
2	$ZnWO_4$ (розмел монокристалу)	100	0,140	0,068	0,045
3	$ZnWO_4$ (твердо-фазний синтез: $ZnO+WO_3$)	46	0,169	0,0151	0,098
4	$ZnWO_4$ (твердофазний синтез: $ZnO+WO_3+LiNO_3$ (0,1 мас.% $LiNO_3$))	97	0,361	0,258	0,211

Таблиця 2

Сцинтиляційні параметри монокристала та композитів на основі синтезованих $ZnWO_4:Me^+$

Table 2

Scintillation parameters of single crystal and composites based on synthesized $ZnWO_4:Me^+$

Наповнювач композиту, вихідна сировина	Післясвічення, %			Відносний світловий вихід, %
	3 мс	5 мс	20 мс	
$ZnWO_4$ монокристал	0,210	0,130	0,088	70
$ZnWO_4$ розмелений монокристал	0,175	0,159	0,101	100
$ZnWO_4$ ($ZnO+WO_3$)	0,169	0,0151	0,098	46
$ZnWO_4$ ($ZnO+WO_3+Li_2SO_4$)	0,307	0,233	0,104	66
$ZnWO_4$ ($ZnO+WO_3+Rb_2SO_4$)	0,099	0,089	0,063	86
$ZnWO_4$ ($ZnO+WO_3+Cs_2SO_4$)	0,099	0,091	0,063	103

збільшенням катіонного радіусу легуючої домішки у такій послідовності: $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Rb}_2\text{SO}_4 > \text{Cs}_2\text{SO}_4$. Останній, $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$, за світловим видихом може бути порівняний з композитом на основі розмеленого монокристалу ZnWO_4 .

Значення світлового виходу композиційних сцинтиляторів на основі мікропорошків $\text{ZnWO}_4:\text{Me}^+$ корелюють з інтенсивністю рентгенолюмінесценції і збільшуються із зростанням іонного радіусу легуючого катіона. Краще значення світлового виходу спостерігається для зразка $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$, яке склало 103% відносно виготовленого з розмеленого монокристалу зразка та майже вдвічі перевищує світловий вихід композиту на основі номінально чистого синтезованого ZnWO_4 . До того ж значення світлового виходу композиційних зразків на основі легуваних порошків є на рівні, або перевищують значення монокристалічного зразка, що обумовлюється різними факторами, у тому числі, умовами світлозбору [32].

Вимірювання рівня післясвічення у мілісекундному діапазоні показує, що зразки, легувані Rb^+ та Cs^+ , характеризуються рівнем післясвічення порівняним із монокристалічним ZnWO_4 , що, до того ж, є на порядок краще від синтезованого раніше мікропорошку з додаванням LiNO_3 в якості мінералізатора (зразок 4, табл. 1). Це пов'язано зі зміною структури точкових дефектів кристалічної ґратки ZnWO_4 при гетеровалентному заміщенні, що перешкоджає створенню центрів захоплення носіїв заряду, які відповідають за післясвічення в мілісекундному діапазоні. Таким чином, обраний підхід покращення сцинтиляційних характеристик синтезованих мікропорошків ZnWO_4 показав позитивні результати та потребує подальших досліджень у цьому напрямку.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено можливість оптимізації

сцинтиляційних параметрів мікропорошків ZnWO_4 , отриманих методом твердофазного синтезу, шляхом гетеровалентного легування.

2. Показано, що аніонна частина досліджених сполук (NO_3^- та SO_4^{2-}), яка вводиться, майже не впливає на розмір гранул синтезованого порошку (середній розмір зерна з додаванням LiNO_3 та Li_2SO_4 майже однаковий – 20 мкм). При цьому спостерігається інтенсивне зростання зерен при введенні катіонів більшого розміру (до 100-120 мкм при додаванні Rb_2SO_4 та Cs_2SO_4).

3. Показана кореляція між радіусом катіона, що вводиться, та інтенсивністю рентгенолюмінесценції синтезованих порошків: інтенсивність свічення зростає зі збільшенням іону, який заміщує Zn^{2+} , що пов'язується із різним ступенем деформації центрів свічення в результаті легування. $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$ характеризується найвищою інтенсивністю рентгенолюмінесценції серед отриманих зразків, що є вдвічі сильнішою від нелегованого ZnWO_4 та від монокристалічного зразка.

4. Розроблені композиційні сцинтилятори на основі мікропорошків $\text{ZnWO}_4:\text{Rb}^+$ та $\text{ZnWO}_4:\text{Cs}^+$ демонструють світловий вихід та післясвічення на рівні композиту з розмеленого монокристалу ZnWO_4 , та не гірше від монокристалічного зразка вольфрамату цинку.

5. Розроблено технологічний підхід отримання люмінесцентних мікропорошків $\text{ZnWO}_4:\text{Me}^+$ з покращеними сцинтиляційними характеристиками, які є перспективними для застосування в сцинтиляційних детекторах комп'ютерної томографії та пристроїв цифрової радіографії.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. B.C. Grabmaier. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-31, 372 (1984)
2. H. Grassman. J. Lumin., 33, 109 (1895)
3. S.E. Derenzo, W.W. Moses Experimental efforts and results in finding new heavy scintillators. Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications, Editions Frontières, Gif-sur-Yvette (1993), p. 125
4. S.E. Derenzo. IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Record, 1, 143 (1991)
5. M. Ishi, M. Kobayashi. Prog. Cryst. Growth Charact., 23, 245 (1991)
6. M. Moszynski, M. Kapusta, D. Wolski. IEEE Trans. Nucl. Sci. 45(3), 472, 7 (1998)
7. K. Takagi. J. Cryst. Growth (1981)

REFERENCES

1. B.C. Grabmaier. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-31, 372 (1984)
2. H. Grassman. J. Lumin., 33, 109 (1895)
3. S.E. Derenzo, W.W. Moses Experimental efforts and results in finding new heavy scintillators. Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications, Editions Frontières, Gif-sur-Yvette (1993), p. 125
4. S.E. Derenzo. IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Record, 1, 143 (1991)
5. M. Ishi, M. Kobayashi. Prog. Cryst. Growth Charact., 23, 245 (1991)
6. M. Moszynski, M. Kapusta, D. Wolski. IEEE Trans. Nucl. Sci. 45(3), 472, 7 (1998)
7. K. Takagi. J. Cryst. Growth (1981)

8. P. Belli. Nucl. Instrum. Methods A, 935, 89 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.05.014>
9. P. Belli. Nucl. Instrum. Methods A, 626, 31 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.10.027>
10. Y.C. Zhu. Nucl. Instr. and Meth. A, 244, 3, 579 (1986)
11. D. Spassky. Opt. Mater. 36, 10, 1660 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.039>
12. N.R. Krutyak. J. Lumin. 144, 105 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.08.042>
13. V. Nagirnyi. Radiat. Eff. Defects Solids, 52, 16 (2002), [https://doi.org/10.1016/s0168-9002\(02\)00740-4](https://doi.org/10.1016/s0168-9002(02)00740-4)
14. H. Kraus. Phys. Stat. Sol., A 204, 730 (2007), <https://doi.org/10.1002/pssa.200622331>
15. F.A. Danevich. Phys. Stat. Sol., A 205, 335 (2008)
16. L.L. Nagornaya. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-55, 1469 (2008), <https://doi.org/10.1109/tns.2007.910974>
17. M. Gandini. Nat. Nanotech., 18,17 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0683-8>
18. K.J. Wilson. Scientific Reports., 29, 10, 115 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58208-y>
19. R. Abolhasan. Scientific Reports. 17, 80, 167 (2018), <https://doi.org/10.1353/isl.2018.0010>
20. E.A. McKigney. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B: 579(1), 15 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.004>
21. P. Büchele. Nat. Photonics. 12, 838 (2015), <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.216>
22. Ya. Gerasymov. Opt. Mater. 109,110305 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110305>
23. Q. Li. Opt. Mater. 102, 109805(2020), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109805>
24. T.C. Wu. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 101(6), 42 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164265>
25. A.Yu. Boyarintsev. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 1, 982, 164583 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164583>
26. Yu. Boyarintsev. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 21, 930, 180 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.03.100>
27. V. Govindan. J. Cryst. Growth. 1, 531, 125344 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125344>
28. B.W. Wiggins. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 915, 17, 23 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.10.165>
29. V.D. Ryzhikov, № a 2014 12679, ap. d.: 25.11.2014, publ. d. 25.08.2015 (UA)
30. V. Litychevskiy. Func. Mater. 2, 126, 203 (2011), <https://doi.org/10.15407/scin12.06.039>
31. V.D. Ryzhikov. Func. Mater. 25, 1, 172 (2018), <https://doi.org/10.15407/fm25.01.172>
32. V.S. Tinkova. Tech. Konstr. ektr. Appar.: Materials of electronics. 1,2, 40 (2019)
33. L.L. Nagornaya. IEEE Trans Nucl Sci. 55, 3, 1469 (2008), <https://doi.org/10.1109/tns.2007.910974>
8. P. Belli. Nucl. Instrum. Methods A, 935, 89 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.05.014>
9. P. Belli. Nucl. Instrum. Methods A, 626, 31 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.10.027>
10. Y.C. Zhu. Nucl. Instr. and Meth. A, 244, 3, 579 (1986)
11. D. Spassky. Opt. Mater. 36, 10, 1660 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.039>
12. N.R. Krutyak. J. Lumin. 144, 105 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.08.042>
13. V. Nagirnyi. Radiat. Eff. Defects Solids, 52, 16 (2002), [https://doi.org/10.1016/s0168-9002\(02\)00740-4](https://doi.org/10.1016/s0168-9002(02)00740-4)
14. H. Kraus. Phys. Stat. Sol., A 204, 730 (2007), <https://doi.org/10.1002/pssa.200622331>
15. F.A. Danevich. Phys. Stat. Sol., A 205, 335 (2008)
16. L.L. Nagornaya. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-55, 1469 (2008), <https://doi.org/10.1109/tns.2007.910974>
17. M. Gandini. Nat. Nanotech., 18,17 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0683-8>
18. K.J. Wilson. Scientific Reports., 29, 10, 115 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58208-y>
19. R. Abolhasan. Scientific Reports. 17, 80, 167 (2018), <https://doi.org/10.1353/isl.2018.0010>
20. E.A. McKigney. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B: 579(1), 15 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.004>
21. P. Büchele. Nat. Photonics. 12, 838 (2015), <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.216>
22. Ya. Gerasymov. Opt. Mater. 109,110305 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110305>
23. Q. Li. Opt. Mater. 102, 109805(2020), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109805>
24. T.C. Wu. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 101(6), 42 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164265>
25. A.Yu. Boyarintsev. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 1, 982, 164583 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164583>
26. Yu. Boyarintsev. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 21, 930, 180 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.03.100>
27. V. Govindan. J. Cryst. Growth. 1, 531, 125344 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125344>
28. B.W. Wiggins. Methods. Phys. Res. B NUCL INSTRUM METH A: 915, 17, 23 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.10.165>
29. V.D. Ryzhikov, № a 2014 12679, ap. d.: 25.11.2014, publ. d. 25.08.2015 (UA)
30. V. Litychevskiy. Func. Mater. 2, 126, 203 (2011), <https://doi.org/10.15407/scin12.06.039>
31. V.D. Ryzhikov. Func. Mater. 25, 1, 172 (2018), <https://doi.org/10.15407/fm25.01.172>
32. V.S. Tinkova. Tech. Konstr. ektr. Appar.: Materials of electronics. 1,2, 40 (2019)
33. L.L. Nagornaya. IEEE Trans Nucl Sci. 55, 3, 1469 (2008), <https://doi.org/10.1109/tns.2007.910974>

34. Watterich. Solid State Commun. 88, 8, 619 (1993), [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90063-s](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90063-s)
35. R. Dafinova. J. Lumin. 75, 51 (1997), [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00105-1)
36. H. Kraus. Phys. Stat. Sol. 204, 3, 730 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.10.099>
37. H.D. Jenkins. J. Chem. Educ. 56, 576 (1979)
38. P. Lorichirachoonkul. J.Lumin. 207, 333 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.025>
39. P. Lorichirachoonkul. J.Lumin. 197, 131 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.018>
40. L. Li. J.Lumin. 117, 16, 377 (2020), <https://doi.org/10.23947/interagro.2020.1.318-322>
41. M. Pawlikowska M. Ceram. Int. 1, 3, 14135 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.154>
42. G. Huang. Mater. Sci. Eng.: B. 139, 2, 20 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.009>
43. G.B. Kumar. Ceram. Int.1, 36, 199 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.005>
44. В. П. Глушко. Термические константы веществ: Справочник, ВИНТИ АН СССР, М. (1982), 368 с.
45. Р. А. Лидин. Справочник по неорганической химии, Химия, М. (1987), 320 с.
46. Г. А. Бабич. Полярографические исследования восстановительной способности нестехиометрического оксида вольфрама (VI), РМФ, М. (1994), 317 с.
47. A.E. Ovechkin. Phys. Status Solidi A, 16, 103, 285 (1987), <https://doi.org/10.1002/pssa.2211030133>
48. I.A. Tupitsyna. Func.Mater. 23, 4, 535 (2016), <https://doi.org/10.15407/fm23.04.357>
49. B. Ding. Sci. Rep. 5, 1, 43 (2015), <https://doi.org/10.1038/srep09443>
50. Magrasó. J. Mater. Chem. A. 2, 32, 12630 (2014), <https://doi.org/10.1039/c4ta00546e>
51. P. F. S. Pereira. Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 3, 1923 (2018), <https://doi.org/10.1039/c7cp07354b>
34. Watterich. Solid State Commun. 88, 8, 619 (1993), [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90063-s](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90063-s)
35. R. Dafinova. J. Lumin. 75, 51 (1997), [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00105-1)
36. H. Kraus. Phys. Stat. Sol. 204, 3, 730 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.10.099>
37. H.D. Jenkins. J. Chem. Educ. 56, 576 (1979)
38. P. Lorichirachoonkul. J.Lumin. 207, 333 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.025>
39. P. Lorichirachoonkul. J.Lumin. 197, 131 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.018>
40. L. Li. J.Lumin. 117, 16, 377 (2020), <https://doi.org/10.23947/interagro.2020.1.318-322>
41. M. Pawlikowska M. Ceram. Int. 1, 3, 14135 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.154>
42. G. Huang. Mater. Sci. Eng.: B. 139, 2, 20 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.009>
43. G.B. Kumar. Ceram. Int.1, 36, 199 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.005>
44. V.P. Glushko. Thermal constants of substances: Handbook, VINITI AN USSR, M. (1982), 368 p. (In Russian)
45. R. A. Lidin. Handbook of inorganic chemistry, Chemistry, M. (1987), 320 p. (RU)
46. G.A. Babich. Polarographic studies of the reduction ability of non-stoichiometric tungsten oxide (VI), RMF, M. (1994), 317 p. (In Russian)
47. A.E. Ovechkin. Phys. Status Solidi A, 16, 103, 285 (1987), <https://doi.org/10.1002/pssa.2211030133>
48. I.A. Tupitsyna. Func.Mater. 23, 4, 535 (2016), <https://doi.org/10.15407/fm23.04.357>
49. B. Ding. Sci. Rep. 5, 1, 43 (2015), <https://doi.org/10.1038/srep09443>
50. Magrasó. J. Mater. Chem. A. 2, 32, 12630 (2014), <https://doi.org/10.1039/c4ta00546e>
51. P. F. S. Pereira. Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 3, 1923 (2018), <https://doi.org/10.1039/c7cp07354b>

COMPOSITE SCINTILLATORS BASED ON $ZnWO_4:ME^+$ MICROPOWDERS OBTAINED BY SOLID-STATE SYNTHESIS

**V. S. Tinkova, I. A. Tupitsyna, A. G. Yakubovskaya,
L. Yu. Sidelnikova, S. O. Tretiyak, O. D. Opolonin**

Інститут сцинтиляційних матеріалів, Україна, 61072, м. Харків, пр. Науки, 60

Submitted February 17, 2022; Revised March 25, 2022; Accepted March 27, 2022

The paper considers the possibility of using the method of heterovalent doping to improve the functional characteristics (light output and afterglow level) of composite scintillators based on $ZnWO_4$ micropowder obtained by solid-state synthesis. $LiNO_3$, Li_2SO_4 , Cs_2SO_4 , Rb_2SO_4 were added to the mixture of initial ZnO and WO_3 oxides in the amount of 0.003 wt. %. The synthesis was carried out in air at a temperature of 950 °C for 30 hours. The study of the morphology of the obtained powders was carried out by scanning electron microscopy (SEM). It has been shown that the grain size of the synthesized powders dependence on a greater extent by the radius of the cation replacing Zn^{2+} than by the presence of a mineralizer with a low melting point. The studied anions do not affect the synthesis process, and when $ZnSO_4$ is added, the size of the obtained grains is similar to the nominally pure synthesized $ZnWO_4$ (2-5 μm). When $ZnWO_4$ is doped with 20% less Li^+ relative to Zn^{2+} , regardless of the form of introduction (anionic component), the average grain size increases by 4 times. When $ZnWO_4$ doped with Rb^+ and Cs^+ , which are twice as large as Zn^{2+} , grains increase by a factor

of 20. It happened because of a significant loosening of the crystal lattice formed by zero-dimensional defects, which contributes to better diffusion of reagents and acceleration of the synthesis process. The study of X-ray luminescence showed that the spectra of the synthesized powders coincide in terms of the peak position with the spectrum of the $ZnWO_4$ single crystal, which corresponds to the emission on the WO_6 oxyanion complex. The intensity of the bands increases with increasing dopant's cationic radius: $Li^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$. The maximum X-ray luminescence intensity is observed for the $ZnWO_4:Cs^+$ micropowder, which is two times higher than the intensity of the undoped $ZnWO_4$ micropowder. This is due to a rather high degree of deformation of the structure of the WO_6 emission center, which, in turn, affects the luminescent properties of the material. Composite samples based on the synthesized micropowders were prepared using SKTN optically transparent rubber as a binder in an amount of 50 wt.%. The results of measurements of the relative light output of composite scintillators based on $ZnWO_4:Me^+$ correlate with the results of measurements of the X-ray luminescence intensity of the synthesized powders. An increase in the value of the light output with an increase in the radius of the dopant cation is observed. Measurement of the afterglow level showed that the use of the heterovalent doping method, namely Me^+ in our work, is an effective way to improve the scintillation parameters of crystalline materials. Composite scintillators based on $ZnWO_4:Cs^+$ and $ZnWO_4:Rb^+$ demonstrate the values of light output and afterglow at the level of a composite from a crushed $ZnWO_4$ single crystal, and no worse than a single crystal $ZnWO_4$ sample. The obtained materials are promising for use as scintillation detectors in computed tomography and digital radiography devices.

Keywords: $ZnWO_4$, $ZnWO_4:Me^+$, relative light output, afterglow, composite scintillator, $ZnWO_4$ synthesis, X-ray luminescence of $ZnWO_4$