

Раздел первый

ЧИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 669.054;539.1.074

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОФОНОВЫХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ РЕДКИХ СОБЫТИЙ

А.П. Щербань

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: shcherban@kipt.kharkov.ua

Представлены результаты исследований по разработке эффективных процессов глубокого рафинирования металлов (Cd, Zn, Te, ^{106}Cd , ^{116}Cd и археологического свинца ^{208}Pb) для производства низкофоновых сцинтилляторов, предназначенных для регистрации безнейтринного двойного бета-распада ядер ($0\nu\beta\beta$) и поиска частиц «темной материи» (ВИМП-частиц). Разработаны комплексные методы рафинирования (сочетание прогрева и фильтрации с последующей дистилляцией через геттерный фильтр), обеспечивающие получение высокочистых металлов, удовлетворяющих требованиям к содержанию как элементов с долгоживущими радионуклидами, так и химических примесей для получения высококачественных низкофоновых сцинтилляторов. Рассмотрены специальные дистилляционные устройства для реализации комплексных методов рафинирования.

ВВЕДЕНИЕ

Сцинтилляционные детекторы широко используются в экспериментах, направленных на исследования свойств элементарных частиц. В частности, сцинтилляторы применяются для измерения потоков нейтрино от разных источников (реакторных, солнечных, гео-нейтрино); поисков двойного бета-распада, частиц «темной материи»; для изучения редких ядерных распадов (альфа-, бета-, кластерные распады); проверки законов сохранения и поиска новых частиц. Большинство подобных экспериментов проводится в лабораториях, расположенных глубоко под землей, для уменьшения влияния внешнего фона на детекторы и повышения чувствительности к искомым процессам.

Вопросы о свойствах и природе нейтрино являются ключевыми в физике нейтрино и слабого взаимодействия. Наличие массы у нейтрино было установлено в ряде экспериментов, в которых измерялись потоки нейтрино от разных источников и обнаружены их осцилляции [1]. Однако осцилляционные эксперименты не могут измерить массу нейтрино, поскольку они чувствительны лишь к разности квадратов массовых состояний этих частиц [1, 2].

Значение массы нейтрино можно определить в экспериментах по поиску двойного бета-распада (2β) – ядерного превращения, в котором заряд материнского ядра изменяется на две единицы. Различают два вида 2β -распада: двухнейтринный ($2\nu 2\beta$), при котором в конечное состояние обязательно излучаются два нейтрино, и безнейтринный ($0\nu 2\beta$) – нейтрино не излучаются. Двухнейтринный 2β -распад разрешен всеми известными законами сохранения, в отличие от $0\nu 2\beta$ -распада, который за-

прещён в современной теории частиц (стандартная модель электрослабых взаимодействий).

Двухнейтринный 2β -распад экспериментально зарегистрирован всего лишь для 10 нуклидов [2-4]. Ввиду того, что измеренные периоды полураспада для этого процесса находятся в интервале $10^{18} \dots 10^{24}$ лет, $2\nu 2\beta$ -распад считается самым редким ядерным распадом, зарегистрированным человечеством. Однако интерес к поиску $0\nu 2\beta$ -распада значительно выше, поскольку при обнаружении этого процесса можно получить информацию об абсолютной шкале массы и схеме массовых состояний нейтрино; выяснить природу нейтрино (частица Дирака или Майораны); проверить закон сохранения лептонного заряда; определить возможную примесь гипотетических правых токов в слабом взаимодействии; обнаружить существование безмассовых бозонов Намбу-Голдстоуна, проверить наличие других эффектов за пределами стандартной модели частиц. Более детальную информацию можно найти в обзорах работ, приведенных в ссылке [5]. На сегодняшний день существует лишь одно указание на возможную регистрацию $0\nu 2\beta$ -распада, сделанное на основании результата эксперимента Гайдельберг–Москва с полупроводниковыми детекторами, обогащёнными изотопом германия-76 [6].

Другим важным направлением низкофоновых экспериментов является поиск частиц «темной материи». Начиная с 30-х годов 20-го столетия накопилось несколько довольно убедительных указаний на существование «темной материи»: характер галактических ротационных кривых, орбитальные скорости галактик в галактических кластерах, особенности скопления галактик и закономерности образования крупномасштабных структур во Вселенной. Недавно полученные измерения реликтового космического излучения свидетельствуют о том, что

на видимую материю во Вселенной приходится не более 5 %, в то время как природа 95 % массы Вселенной неизвестна. Предполагается, что около 70 % массы составляет так называемая «темная энергия», которая способствует ускоренному расширению Вселенной, обнаруженному при наблюдении сверхновых типа Ia [7]. Остальные 25 % массы (материя, которая состоит из неизвестных частиц) не проявляют себя электромагнитным излучением, т.е. являются невидимыми (отсюда и название «темная материя»), имеют не барионную природу и слабо взаимодействуют (только гравитационно) с барионным веществом. «Темная материя» является одной из величайших неразрешенных загадок современной физики.

1. МОТИВАЦИЯ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Сцинтилляционные кристаллы являются очень перспективными детекторами 2β -распада, что подкрепляется анализом 75-летней истории экспериментальных поисков 2β -процессов [4, 8-10]. Сцинтилляционный метод является перспективным для исследований двойного бета-распада благодаря наличию сцинтилляторов, содержащих элементы, у которых есть потенциально 2β -активные изотопы. Ниже представлен перечень сцинтилляторов, которые содержат наиболее интересные нуклиды, перспективные для исследований 2β -распада: CdWO_4 (^{106}Cd , ^{116}Cd); $^{116}\text{CdWO}_4$ (^{116}Cd); $^{106}\text{CdWO}_4$ (^{106}Cd); ZnWO_4 (^{64}Zn , ^{70}Zn , ^{180}W , ^{186}W); CaWO_4 (^{48}Ca); CaMoO_4 (^{48}Ca , ^{100}Mo); $^{48}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ (^{48}Ca , ^{100}Mo); ZnMoO_4 (^{64}Zn , ^{100}Mo); CdMoO_4 (^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{100}Mo); PbMoO_4 (^{100}Mo); MgMoO_4 (^{100}Mo); ZnSe (^{64}Zn , ^{82}Se); CaF_2 (^{48}Ca) [4].

Возможными кандидатами на роль «темной материи» могут быть слабо взаимодействующие массивные частицы – суперсимметричные партнеры обычных частиц (ВИМП-частицы, в англоязычной литературе *weakly interacting massive particles*, WIMPs). Ожидается, что ВИМП-частицы могут иногда взаимодействовать с барионной материей, порождая ядра отдачи с энергиями до нескольких десятков килоэлектронвольт. В настоящее время есть несколько экспериментов, использующих для поиска таких событий сцинтилляторы [11, 12] и сцинтилляционные криогенные болометры [13-15].

Крупный европейский проект EURECA [16], объединяющий коллаборации CRESST, EDELWEISS, ROSEBUD, а также группы из CERN (Дубна), Института ядерных исследований НАНУ (Киев), для поиска частиц «темной материи» предполагает создание криогенного детектора массой около тонны. Целью проекта является достижение чувствительности к сечению рассеяния ВИМП-частиц на ядрах до уровня 10^{-10} пбарн, что, по крайней мере, на два порядка лучше чувствительности ныне действующих экспериментов. Важным преимуществом проекта является использование кристаллов германия, а также нескольких сцинтилляторов. Наличие в составе сцинтилляционных кристаллов различных элемен-

тов призвано подтвердить происхождение сигналов от ВИМП-частиц. По проекту предъявляются довольно жесткие требования к сцинтилляторам: отсутствие парамагнитных элементов; высокий световыход (более $1,5 \cdot 10^4$ фотонов/МэВ), низкий уровень радиоактивной загрязненности (не более 10^{-5} Бк/кг), низкое содержание химических примесей, особенно переходных металлов (менее 0,1 ppm). В настоящее время кристаллы ZnWO_4 , CaWO_4 и CaMoO_4 рассматриваются как наиболее подходящие.

Коллаборация ведет активный поиск новых и разработку известных материалов по соответствию люминесцентным, абсорбционным и сцинтилляционным свойствам материалов, в частности, CdWO_4 , MgWO_4 , CdMoO_4 , PbMoO_4 , PbWO_4 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, CaF_2 , MgF_2 , ZnSe и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ [17, 18].

Одним из основных этапов программы разработки радиоактивно чистых и совершенных сцинтилляционных кристаллов является глубокая очистка исходных материалов, в том числе и металлов для получения качественной исходной шихты из оксидов металлов [19]. Для получения высокочистых металлов для выращивания сцинтилляционных кристаллов необходимо усовершенствование известных методов и разработка новых подходов к процессам глубокого их рафинирования.

Начиная с 2006 г. в ННЦ ХФТИ при сотрудничестве и по техническому заданию Института ядерных исследований НАНУ (отдел физики лептонов, Киев, Украина) и Национальной лаборатории Гран Сассо (НЛГС) Национального института ядерной физики (Ассержи, Италия) проводятся работы по исследованию и разработке процессов глубокого рафинирования методом дистилляции в вакууме таких металлов, как Cd, Zn, Te, ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{208}Pb и др., используемых в качестве исходных элементов в приготовлении оксидов для производства качественных низкофоновых сцинтилляционных кристаллов.

Исходные металлы и оксиды должны обладать, кроме высокой степени чистоты по элементам с радиоактивными нуклидами, также высокой степенью чистоты по другим примесным элементам. Основными требованиями к содержанию химических примесей в исходных материалах для высококачественных и низкофоновых сцинтилляторов являются: Fe, Mg, Mn, Cr, V, Co < 1 ppm; Ni, Cu < 0.2 ppm. Содержание радиоактивных элементов таких, как K, Rb, Lu, La, Sm, Bi, Tl, Pb, должно быть < 0.1 ppm, а U, Th < 1 ppb. Другими важными требованиями к разрабатываемым процессам рафинирования являются их высокая производительность, высокая (> 100-кратная) эффективность очистки и минимальные (< 1 %) невозвратные потери материала, особенно дорогостоящих изотопно-обогащенных металлов.

Целью работы является описание выполненных в ИФТТМТ ННЦ ХФТИ исследований по разработке новых подходов к процессам глубокого рафинирования металлов: Cd, Zn, Te, ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{208}Pb дистилляцией в вакууме, используемых для выращивания качественных низкофоновых сцинтилляционных кристаллов для детекторов редких событий.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Cd, Zn, Te. Теоретические аспекты эффективности очистки металлов от легколетучих (л. л.) и труднолетучих (т. л.) примесей рассмотрены в работах [20-23]. Расчеты включали определения идеальных коэффициентов разделения α_i примесных элементов в области температур проведения процесса дистилляции при условии молекулярного испарения металла в вакууме. Затем выполнялись расчеты зависимости эффективности очистки расплава от л. л. примесей от доли остатка и степени очистки конденсата от т. л. примесей от степени перегонки основного металла. Было показано, что от л. л. примесей с $\alpha_i \ll 1$ будет происходить более чем 10-кратная очистка при испарении менее 10 % основы. Для т. л. примесей с $\alpha_i \gg 1$ более чем 10-кратная очистка будет происходить при перегонке основы в конденсат до 95 %. Таким образом, возможна поэтапная очистка от л. л. и т. л. примесей с незначительной (< 15 %) потерей основного металла. На основе анализа литературных данных и учета выполненных расчетов для рафинирования Cd, Zn, Te разработан комплексный процесс рафинирования с поэтапной очисткой от л. л. ($\alpha_i < 1$) и т. л. ($\alpha_i > 1$) примесей с использованием таких технологических приемов, как прогрев с фильтрацией и дистилляция через фильтр [24, 25].

Показано, что предложенный способ рафинирования с применением геттерного фильтра из сплава Zr-Fe (49 %) обеспечивает более эффективную очистку кадмия, цинка и теллура от газовых примесей и углерода по сравнению с дистилляцией без фильтра. Их содержание снижается примерно на порядок по сравнению с дистилляцией без фильтра. При этом происходит дополнительная (2...5 раз) очистка от основных металлических примесей по отношению к содержанию этих примесей в дистиллятах, полученных без фильтра.

В табл. 1 приведены сравнительные данные по чистоте кадмия, цинка и теллура, полученных с применением геттера и без.

Таблица 1
Чистота Cd, Zn и Te, полученных комплексным методом дистилляции

Металл	Способ рафинирования		
	Исходная чистота	После дистилляции без	После дистилляции
Cd, %	99,984	> 99,9998	>
Zn, %	99,998	> 99,9998	>
Te, %	99,96	> 99,9995	>

Элементный анализ на содержание 98 примесей показал, что кадмий, цинк и теллур такой чистоты вполне удовлетворяет требованиям по регламентируемым примесям для использования их в качестве исходных материалов для разработки низкофоновых сцинтилляторов [26, 27].

Содержание примесей в исходных и рафинированных образцах металлов определяли следующими

методами: масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой – ICP-MS (НЛГС), лазерной масс-спектрометрией – LMS (ННЦ ХФТИ, Харьков, Украина), атомно-абсорбционной спектрометрией – AAS (НЛГС), искровой масс-спектрометрией – SMS (Гиредмет, Москва, Россия) и инверсионной вольтамперометрией (НТК «Институт монокристаллов», Харьков, Украина).

^{106}Cd , ^{116}Cd . Для изотопно-обогащенного кадмия, ввиду более жестких требований по выходу годного продукта (> 95 %) и минимизации невозвратных потерь (< 1 %), была частично изменена схема процесса дистилляции. Первый этап отгонки л. л. примесей (прогрев и фильтрация) проводили в атмосфере инертного газа – аргоне.

На втором этапе очистки применяли многократную дистилляцию как без, так и с применением фильтров. Для выбора более доступных и дешевых геттерных материалов на природном кадмии выполнены исследования по эффективности дистилляционной очистки с различными геттерными фильтрами. Было показано, что графитовый фильтр по эффективности очистки от металлических примесей не хуже, чем фильтр из Zr-Fe-сплава. В табл. 2 приведен примесный состав изотопно-обогащенных ^{106}Cd и ^{116}Cd до и после очистки.

Из высокочистых ^{106}Cd (68 %) и ^{116}Cd (83 %) разработаны сцинтилляционные кристаллы вольфрамата кадмия $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$ для экспериментов по поиску двойного бета-распада в ^{106}Cd и ^{116}Cd . Соединения вольфрамата кадмия были синтезированы из дополнительно очищенных растворов нитратов кадмия и пара-вольфрамата аммония в JSC NeoChem (Москва, Россия). Уровень примесного состава соединений, измеренный ICP-MS- и ASS-методами, удовлетворяет требованиям к исходным материалам для выращивания кристаллов вольфрамата кадмия [27].

В Институте неорганической химии им. Николаева (Новосибирск, Россия) низкоградиентным методом Чохральского выращены слитки сцинтилляционных кристаллов из изотопно-обогащенного кадмия. Кристаллы фактически бесцветные и не имеют типичных для CdWO_4 -кристаллов дефектов [27]. Предварительно измеренные хорошие оптические и сцинтилляционные свойства могут быть объяснены улучшенным качеством материала в результате высокого уровня очистки как на стадии дистилляции кадмия, так и на стадии синтеза CdWO_4 -соединения, а также преимуществами используемого для роста кристаллов низкоградиентного метода Чохральского. Эти результаты показывают, что кристаллы $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$ имеют хорошую перспективу использования их в качестве сцинтилляционных детекторов для поиска двойного β -процесса в ^{106}Cd и ^{116}Cd . Эксперименты, нацеленные на поиск двойного β -процесса в ^{106}Cd и ^{116}Cd с помощью разработанных сцинтилляционных кристаллов $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$, проводятся в низкофоновой установке DAMA (Dark Matter) в подземной НЛГС (Италия).

Примесный состав обогащенных ^{106}Cd и ^{116}Cd до и после очистки (ppm)

Примесные элементы	Концентрация в ^{106}Cd [27]		Концентрация в ^{116}Cd		
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	
		4-кратная дистилляция		4-кратная дистилляция	2-кратн. дистил. с графит. геттером
Ni	0,6*	0,6*/ $\leq 0,2^{**}$	$\leq 0,2^{**}$	$\leq 0,2^{**}$	$\leq 0,2^{**}$
Cu	5*	0,7*/0,5**	0,7**	$\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$
Fe	1,3***	0,4***/ $\leq 0,4^{**}$	$\leq 5^{**}$	$\leq 5^{**}$	$\leq 5^{**}$
Mg	12*	$\leq 0,5^{**}/\leq 0,05^{**}$	$\leq 0,05^{**}$	$\leq 0,05^{**}$	$\leq 0,05^{**}$
Mn	0,1*	0,1*/ $\leq 5^{**}$	$\leq 5^{**}$	$\leq 5^{**}$	$\leq 5^{**}$
Cr	9*	$\leq 0,5^{**}/\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$
V	$< 0,005^*$	$\leq 0,01^{**}/\leq 0,08^{**}$	$\leq 0,08^{**}$	$\leq 0,08^{**}$	$\leq 0,08^{**}$
Co	0,02*	$\leq 0,01^{**}/\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$
K	11*	$\leq 10^{**}/0,04^{**}$	5,4**	$\leq 0,04^{**}$	$\leq 0,04^{**}$
Pb	270*	8*/ $\leq 0,3^{**}$	80**	$\leq 0,7^{**}$	$\leq 0,7^{**}$
Th	$< 0,001^*$	$< 0,001^{**}/\leq 0,6^{**}$	$\leq 0,6^{**}$	$\leq 0,6^{**}$	$\leq 0,6^{**}$
U	$< 0,001^*$	$< 0,001^{**}/\leq 0,6^{**}$	$\leq 0,6^{**}$	$\leq 0,6^{**}$	$\leq 0,6^{**}$

*ICP-MS, **LMS, ***AAS – методы анализа.

Суммарная чистота кадмия, обогащенного изотопами ^{106}Cd и ^{116}Cd , после рафинирования составляет $> 99,999\%$. При этом выход годного продукта $> 95\%$, а безвозвратные потери не превышают 1% [23, 26].

Ввиду близости физико-химических свойств природных Cd, Zn и Te, для которых разработанная процедура рафинирования абсолютно идентична, предложенный процесс рафинирования ^{106}Cd и ^{116}Cd может быть также успешно применен и для очистки изотопно-обогащенных цинка и теллура, например, ^{64}Zn , ^{70}Zn , ^{128}Te , ^{130}Te , ядра которых также подвергаются двойному β -распаду.

Археологический свинец (^{208}Pb). Свинец является прекрасным экранирующим материалом для низкофоновых экспериментов. Однако в нем присутствует радиоактивный изотоп ^{210}Pb , активность которого может составлять десятки и даже тысячи беккерель на килограмм. Вольфраматы и молибдаты свинца (PbWO_4 , PbMoO_4) являются перспективными сцинтилляторами при криогенных температурах, сцинтилляционный световой выход которых довольно высокий [28], но в настоящее время чрезмерное загрязнение радиоактивным изотопом ^{210}Pb ограничивает применение этих сцинтилляторов в исследованиях редких событий. Радиоактивный ^{210}Pb образуется в результате распада естественных радионуклидов, содержащихся в земных породах в достаточно большом количестве, - ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th . Период полураспада ^{210}Pb составляет 22,3 года. Поэтому радиоактивность в свинце, образовавшемся сотни лет назад, может быть очень низкой. В археологическом свинце, произведенном по истечении сотен периодов полураспада тому назад, ^{210}Pb почти полностью отсутствует [29-31]. Наличие такого свинца является, однако, очень ограниченным, поскольку "источники поступления", такие как водопроводные трубы более 200-летней давности, затонувшие лодки или балласт морских суден, находятся нечасто.

Необходимо отметить, что сцинтилляционные кристаллы из вольфрамата свинца PbWO_4 являются единственными из сложных оксидных материалов, объемы производства которых достигли промышленного масштаба. Примером такого масштабного производства является разработка российскими учеными передовой технологии изготовления монокристаллов PbWO_4 и выращивания таких кристаллов в количестве более 90 тонн для Большого адронного коллайдера.

С июня по август 2006 г. в рамках Корейско-Украинского сотрудничества была организована подводная экспедиция с целью поиска археологического свинца на дне Черного моря, поблизости Крымского полуострова, где 2...2,5 тыс. лет тому назад располагались греческие полисы. Эта работа была реализована в сотрудничестве с Институтом геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново (ИГХМР) НАН Украины. Возраст свинца I века до Р.Х. был предварительно оценен из анализа фрагментов амфор и других предметов, затонувшего корабля [31].

Сравнение данных измерений с известными соотношениями изотопов для различных месторождений античности [32, 33] позволило установить, что свинец, обнаруженный на шельфе Черного моря, возле южного берега Крыма, среди остатков греческого корабля I века до Р.Х., был добыт на месторождении серебряно-свинцовых руд на горе Лаврион в сорока километрах к юго-востоку от Афин (Аттика, Греция). Следует отметить, что активность ^{210}Pb в греческом свинце оценена на уровне $< (0,2...0,9)$ мБк/кг [32], что на порядки меньше по сравнению со специальным низкорadioактивным свинцом [29, 30].

Для производства качественных сцинтилляционных кристаллов PbMoO_4 и PbWO_4 исходный свинец и полученный из него оксид свинца должны обладать не только высокой степенью радиоактив-

ной чистоты, но и высокой степени чистоты по другим химическим примесям. Для глубокой очистки свинца использовали сочетание фильтрации расплава металла и последующей дистилляции с конденсацией пара в жидкую фазу при температуре конденсации, близкой к температуре дистилляции [34, 35]. Установку для дистилляции изготавливали из высокочистого плотного графита марки МПГ 7 с минимальным содержанием примесей, обладающего химической инертностью по отношению к свинцу.

Содержание примесных элементов в археологическом свинце до и после рафинирования и в оксиде свинца приведено в табл. 3.

Концентрация в очищенном свинце других примесей находится ниже предела чувствительности методов анализа: для Rb, Y, Zr, Nb, Ru, Pt, Au не более $1 \cdot 10^{-8}$ ppm; для Sc, In, Te не более $1 \cdot 10^{-7}$ ppm; для Se, Pd не более $1 \cdot 10^{-6}$ ppm.

Таблица 3

Содержание основных примесных элементов в археологическом свинце до и после рафинирования и в оксиде свинца PbO, полученном из рафинированного археологического свинца [35]

Элемент	Содержание примесных элементов, ppm						
	до рафинирования		после рафинирования			оксид PbO	
	ICP-MS	LMS	ICP-MS		LMS	ICP-MS	ICP-MS
	НЛГС	ХФТИ	НЛГС	ИГХМР	ХФТИ	НЛГС	ИГХМР
Mg	< 1	0,09	< 5	-	< 0,04	< 5	-
Al	< 1	1,5	< 1	-	0,04	< 1	-
Si	< 25	1,0	< 25	0,4	0,08	< 25	0,15
K	< 10	0,5	< 10	-	0,3	< 10	-
Ca	< 5	0,6	< 5	-	0,3	< 5	-
Ti	< 0,5	< 0,09	< 0,5	-	< 0,09	< 0,5	-
V	< 0,01	< 0,07	< 0,01	-	< 0,07	< 0,01	-
Cr	< 0,1	< 0,09	< 0,1	-	< 0,09	< 0,1	-
Mn	< 0,05	< 0,08	< 0,05	-	< 0,08	0,1	-
Fe	< 10	< 0,09	< 10	0,14	< 0,09	< 10	0,2
Co	< 0,01	< 0,09	< 0,01	0,002	< 0,09	< 0,02	0,002
Ni	< 0,1	< 0,2	< 0,1	0,014	< 0,09	< 0,1	0,04
Cu	200	6	0,3	0,4	< 0,1	< 0,2	0,03
Zn	< 0,3	3	< 0,3	2	< 0,2	< 0,3	4
Ag	80	30	0,7	0,08	< 0,6	< 0,2	0,02
Cd	< 0,05	5	< 0,05	-	< 0,8	< 0,05	-
Sn	-	< 0,08	-	0,03	< 0,08	-	0,02
Sb	230	5	-	0,01	< 0,6	-	0,005
Th (ppb)	< 2	-	< 1	-	-	< 1	-
U (ppb)	< 1	-	< 2	0,02	-	< 1	0,01

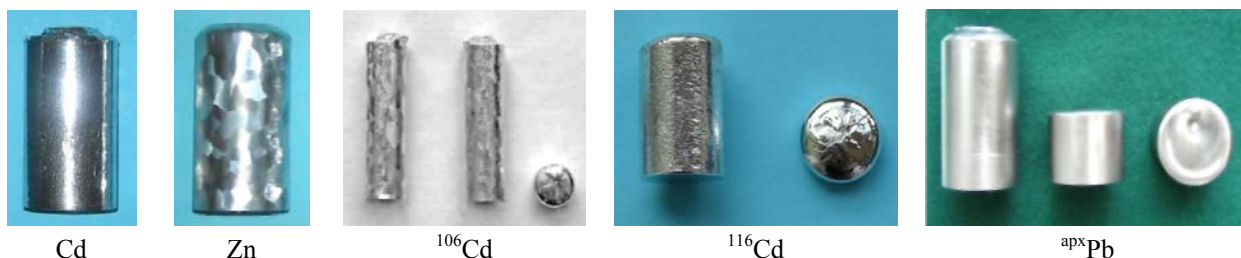
Как следует из табл. 3, чистота исходного археологического свинца находится на уровне не менее 99,94 мас.%, что соответствует по чистоте современной марке свинца технической чистоты С2 (ГОСТ 3778 98). После рафинирования доля свинца составляет не менее 99,9996 мас.%. Такой химический состав соответствует свинцу высокой чистоты марки С000 (ГОСТ 22861 93). Основными примесями в археологическом свинце являются Cu, Sb и Ag. После рафинирования концентрация их значительно снижается более чем в 10...500 раз. Содержание K и Ca – ниже предела обнаружения ICP-MS-анализом. По данным LMS-анализа оно составляет 0,3 ppm. Из табл. 3 следует, что состав оксида свинца не ухудшился по сравнению с исходным Pb, а концентрация Cu, Ag даже снизилась, что может быть объяснено растворимостью аммиачных комплексов меди и серебра, образующихся во время нейтрализации азотнокислого раствора нитрата свинца аммиаком. Полученный оксид свинца соответствует требованиям, предъявляемым к чистоте исходного сырья для выращивания сцинтилляционных кристаллов вольфрамата и молибдата свинца.

Таким образом, в НИЦ ХФТИ на основе расчета эффективности очистки свинца от примесей дистилляцией разработан комплексный метод глубокой очистки археологического свинца. Получена опытная партия высокочистого свинца и его оксида со следующим содержанием опасных элементов: U < 0.02 ppb; Th < 1 ppb; Ni, Cu, Fe, Si, Ti, Mg, Al, Mn, Cr, V, Co < 0.1 ppm; K, Ca, Zn, Cd, Ag, Sb < 1 ppm. Свинец такой степени чистоты может быть предпочтительнее использован в низкофоновых экспериментах в качестве материала защитных экранов, а также для производства низкофоновых сцинтилляционных кристаллов PbWO₄ и PbMoO₄. В настоящее время в Институте сцинтилляционных кристаллов (ИСМА), Харьков, проводятся эксперименты по выращиванию сцинтилляционных кристаллов вольфрамов свинца и молибдена из археологического свинца с перспективой использования их в низкофоновых экспериментах по регистрации редких событий.

На рисунке приведены образцы высокочистых слитков дистиллятов Cd, Zn, изотопов ¹⁰⁶Cd, ¹¹⁶Cd и ^αPb, полученных в НИЦ ХФТИ дистилляцией в

вакууме с применением новых подходов. Слитки этих металлов использовали для разработки низко-

фоновых сцинтилляционных кристаллов для регистрации редких событий.



Образцы высокочистых слитков дистиллятов:
Cd (430 г); Zn (350 г); ^{106}Cd (100 г); ^{116}Cd (60 г); ^{208}Pb (800 г)

ВЫВОДЫ

1. Исследован комплексный процесс дистилляции природных кадмия, цинка и теллура (Cd, Zn, Te) и обогащенного изотопами кадмия (^{106}Cd , ^{116}Cd) с поэтапной очисткой от легколетучих и труднолетучих примесей с применением таких технологических приемов, как прогрев с фильтрацией и дистилляция через геттерный фильтр. Показано, что применение комплексного метода рафинирования обеспечивает получение высокочистых материалов с высокой эффективностью очистки, высоким выходом годного продукта и низкой потерей исходного металла, пригодных для получения кристаллов с высокими сцинтилляционными свойствами.

2. Выращены монокристаллы $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$, необходимые для использования в качестве низкофоновых сцинтилляционных детекторов для поиска редких событий (двойного β -распада и частиц «темной материи»). Сцинтилляционные кристаллы $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$ задействованы в эксперименте DAMA по поиску двойных бета-процессов в ^{106}Cd и ^{116}Cd , проводимом в НЛГС (Италия).

3. На основе расчета эффективности очистки свинца от примесей дистилляцией разработан комплексный метод глубокой очистки археологического свинца (^{208}Pb) с конденсацией пара в жидкую фазу и одновременной очисткой от легколетучих и труднолетучих примесей в одном цикле рафинирования.

4. Получена опытная партия археологического свинца чистотой $> 99,9996$ мас.% с верхним пределом концентраций основных элементов на уровне $< 0,1 \dots 1$ ppm. Из очищенного свинца получен PbO, который находится в процессе разработки по выращиванию низкофоновых сцинтилляционных кристаллов вольфрамата и молибдата свинца с остаточной радиоактивной загрязненностью на уровне $< 10^{-5}$ Бк/кг.

Автор выражает глубокую благодарность доктору физ.-мат. наук, профессору Даневичу Ф.А. и доктору физ.-мат. наук, профессору Ковтуну Г.П. за обсуждение материала статьи, замечания и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.N. Mohapatra, S. Autach, K.S. Babu, et al. Theory of neutrinos: a white paper // *Rep. Prog. Phys.* 2007, v. 70, p. 1757-1763.
2. U. Dore, D. Orestano. Experimental results on neutrino oscillations // *Rep. Prog. Phys.* 2008, v. 71, p. 106201.
3. F.T. Avignone, G.S. King, Yu.G. Zdesenko. Next generation double-beta decay experiments: metrics for their evaluation // *New Journal of Physics.* 2005, v. 7, p. 2-47.
4. V.I. Tretyak, Yu.G. Zdesenko. *Atom. Data Nucl. Data Tables.* 2002, v. 80, 83 p.
5. Ф.А. Даневич. *Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение.* Харьков: ИСМА, 2009, 332 с.
6. H.V. Klapdor-Kleingrothaus and I.V. Krivosheina. The evidence for the observation of $0\nu\beta\beta$ decay: The identification of $0\nu\beta\beta$ events from the full spectra // *Mod. Phys. Lett.* 2006, v. A21, p. 1547-1566.
7. A.G. Riess, M. Livio. The First Type Ia Supernovae: An Empirical Approach to Taming Evolutionary Effects in Dark Energy Surveys from SNe Ia at $z > 2$ // *Astrophys. J.* 2006, 648:884-889, (arXiv:astro-ph/0601319, 14 p.).
8. I. Abt, M. Altmann, A. Bakalyarov, et al. A New ^{76}Ge Double Beta Decay Experiment at LNGS; *hepex/0404039*, 67 p.
9. C.E. Aalseth, D. Anderson, R. Arthur, et al. The proposed Majorana ^{76}Ge double-beta decay experiment // *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)*. 2005, v. 138, p. 217-220.
10. A.S. Barabash. Precise half-life values for two-neutrino double- β decay // *Phys. Rev.* 2010, v. C81, p. 035501.
11. R. Bernabei, P. Belli, F. Cappella, et al. First results from DAMA/LIBRA and the combined results with DAMA/NaI // *Eur. Phys. J. C.* 2008, v. 56, p. 333-355.
12. H.S. Lee, H. Bhanf, J.H. Choi, et al. First limit on WIMP cross section with low background CsI(Tl) crystal detector // *Phys. Lett. B.* 2006, v. 633, p. 201-208.

13. G. Angloher, M. Bauer, I. Bavykina, et al. Commissioning Run of the CHRESST-II Dark Matter Search // *Astropart. Phys.* 2009, v. 31, iss. 4, p. 270-276.
14. V. Sanglard, A. Benoit, I. Berge, et al. Final results of the EDELWEISS-I dark matter search with cryogenic heat- and-ionization Ge detectors // *Phys. Res. D.* 71. 2005, p. 122002, (arXiv:astro-ph/0503265v3).
15. Z. Ahmed, D.S. Akerib, S. Arrenberg, et al. Search for Weakly Interacting Massive Particles with the First Five-Tower Data from the Cryogenic Dark Matter Search at the Soudan Underground Laboratory // *Phys. Rev. Lett.* 2009, v. 011301, p. 102-107.
16. H. Kraus, M. Bauer, I. Bavykina, et al. EURECA - the European Future of Dark Matter Searches with Cryogenic Detectors // *Nucl. Phys. Suppl. B (Pros. Suppl.)*. 2007, v. 173, p. 168-171.
17. H. Kraus, E. Armengaud, M. Bauer, et al. EURECA – setting the scene for scintillators // *Proceedings of the 1st International Workshop “Radiopure Scintillators for EURECA” (RPScint'2008), 9-10 September 2008*. Institute for Nuclear Research. Kyiv, Ukraine, 2009, (arXiv:0903.1539 [nucl-ex]), p. 7-12.
18. V.B. Mikhaïlik, H. Kraus. Performance of scintillators materials at cryogenic temperatures // *Phys. Stat. Sol.* 2010, v. 247, iss. 7, p. 1583-1599.
19. F.A. Danevich. R&D of radiopure crystal scintillators for low counting experiments // *Proceedings of the 1st International Workshop “Radiopure Scintillators for EURECA” (RPScint'2008), 9-10 September 2008*. Institute for Nuclear Research. Kyiv, Ukraine, 2009, (arXiv:0903.1539 [nucl-ex]), p. 72-75.
20. Г.П. Ковтун, А.И. Кравченко, А.П. Щербань. Получение высокочистых галлия, цинка, кадмия и теллура для микроэлектроники // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2001, №3, с. 6-8.
21. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, В.Д. Вирич. Получение цинка высокой чистоты сочетанием дистилляционного и кристаллизационного методов очистки // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Сер. фізична “Ядра, частинки, поля”*. 2004, №619, в. 1/23/, с. 95–104.
22. А.П. Щербань. *Рафинирование кадмия, цинка и теллура дистилляционными и кристаллизационными методами*: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2008, 18 с.
23. В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, Д.А. Солопихин, А.П. Щербань. Высокочистые металлы для микро- и наноэлектроники // *Перспективные материалы*. 2008, спецвыпуск, с. 33-37.
24. Пат. 22541, Украина, С22В9/04, С22В9/187. *Способ рафинирования металлов* / С.Ю. Ларкин, Г.П. Ковтун, А.П. Щербань. ЗАО НПК «Наука», №u200612473. Опубл. 25.04.07. Бюл. №5, 2 с.
25. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, Д.А. Солопихин и др. Исследование процесса получения высокочистого цинка как составляющего элемента детекторов ионизирующих излучений // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2008, № 1, с. 20-23.
26. Р. Бернабей, В.Д. Вирич, Б.В. Гринев и др. Получение Cd и ^{106}Cd высокой чистоты для сцинтилляторов CdWO_4 и $^{106}\text{CdWO}_4$ // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008, т. 30, спецвыпуск, с. 477-486.
27. P. Belli, R. Bernabei, R.S. Boiko, et al. Development of enriched $^{106}\text{CdWO}_4$ crystal scintillators to search for double β decay processes in ^{106}Cd // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2010, v. 615, p. 301-306.
28. L.L. Nagornaya, F.A. Danevich, A.M. Dubovik et al. Tungstate and Molybdate Scintillators to Search for Dark Matter and Double Beta Decay // *IEEE Trans. on Nucl. Sci.* 2009, v. 56, iss. 4, p. 2513-2518.
29. A. Alessandrello, C. Cattadori, G. Fiorentini, et al. Measurements on Radioactivity of Ancient roman Lead to be Used as Shield in Searches for Rare Events // *Nucl. Instrum. Methods., B*. 1991, v. 61. №1, p. 106-117.
30. A. Alessandrello, F. Allegretti, C. Brofferio, et al. Measurements of Low Radioactive Contaminations in Lead Using Bolometric Detectors // *Nucl. Instrum. Methods., Sect. B*. 1993, v. 83, № 4, p. 539-544.
31. F.A. Danevich, S.K. Kim, H.J. Kim, et al. Ancient Greek lead findings in Ukraine // *Nucl. Instrum. Methods. Sect. A*. 2009, v. 603, № 3, p. 328-332.
32. N.H. Gale, Z.A. Stos-Gale. Bronze Age copper sources in the Mediterranean: a new approach // *Science*. 1982, v. 216, p. 11-18.
33. N.H. Gale, Z.A. Stos-Gale. Lead and Silver in the Ancient Aegean // *Scientific American*. 1981, v. 244, p. 176-192.
34. G.P. Kovtun, A.P. Shcherban', D.A. Solopikhin, et al. Purification of Cadmium and Lead for Low Background Scintillators // *Proceedings of the 1st International Workshop “Radiopure Scintillators for EURECA” (RPScint'2008), 9-10 September 2008*. Institute for Nuclear Research. Kyiv, Ukraine, (2009); (arXiv:0903.1539 [nucl-ex]), p. 59-63.
35. R.S. Boiko, V.D. Virich, F.A. Danevich. Ultrapurification of Archaeological Lead // *Inorganic Materials*. 2011, v. 47, №6, p. 645-648.

Статья поступила в редакцию 12.07.2011 г.

ОТРИМАННЯ ВИСОКОЧИСТИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА НИЗЬКОФОНОВИХ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ДЕТЕКТОРІВ РІДКІСНИХ ПОДІЙ

О.П. Щербань

Представлені результати досліджень по розробці ефективних процесів глибокого рафінування металів (Cd, Zn, Te, ^{106}Cd , ^{116}Cd і $^{\text{arch}}\text{Pb}$) для виробництва низькофонових сцинтиляторів, призначених для реєстрації безнейтринного подвійного бета-розпаду ядер ($0\nu\beta\beta$) і пошуку частинок «темної матерії» (WIMP-часток). Розроблено комплексні методи рафінування (поєднання прогріву і фільтрації з послідувальною дистиляцією через гетерний фільтр), які забезпечують одержання високочистих металів, що задовольняють вимогам до вмісту як елементів з довгоживучими радіонуклідами, так і хімічних домішок для отримання високоякісних низькофонових сцинтиляторів. Розглянуто спеціальні дистиляційні пристрої для реалізації комплексних методів рафінування.

OBTAINING HIGH PURITY METALS FOR LOW BACKGROUND SCINTILLATING DETECTORS OF RARE EVENTS

A.P. Shcherban'

The findings of engineering investigation of metals (Cd, Zn, Te, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{arch}}\text{Pb}$) effective deep refining processes for production low background scintillators, which intended for neutrinoless double beta decay ($0\nu\beta\beta$) and particles of dark matter (WIMP's) search, are presented. The comprehensive refining methods (combining of heating and filtration with subsequent distillation through getter filter) are developed. Such procedure provides obtaining of high pure metals satisfying for requirements to contents both with long-lived radioactive nuclides instances and chemical impurities for produce high-quality scintillation crystals. The special distillation devices for realization of integrated refinement methods are designed.