

Г. П. Ковтун¹, Р. С. Бойко², Ф. А. Даневич², Б. Н. Кропивянский², В. М. Мокина²,
Т. С. Потина¹, Д. А. Солопихин¹, И. А. Тупицына³, А. П. Щербань¹, В. Н. Шлегель⁴

¹ ННЦ «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, Харьков

² Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев

³ Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков

⁴ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева РАН, Новосибирск, Россия

ПРОИЗВОДСТВО И СВОЙСТВА НИЗКОФОНОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ ВОЛЬФРАМАТОВ КАДМИЯ И СВИНЦА ДЛЯ ПОИСКА ДВОЙНОГО БЕТА-РАСПАДА

Представлены результаты очистки образцов природного и изотопно-обогащенного кадмия (Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd), а также археологического свинца (^{210}Pb) для производства сцинтилляционных кристаллов вольфрамата кадмия и свинца. Описаны основные этапы производства и характеристики полученных сцинтилляторов. Разработанные методы очистки исходных материалов и роста кристаллов могут быть использованы для производства сцинтилляторов для крупномасштабных высокочувствительных экспериментов по поиску редких событий (двойного бета-распада, частиц темной материи, исследования редких ядерных распадов).

Ключевые слова: сцинтиллятор, сцинтилляционный детектор, рафинирование, кадмий, изотопы кадмия, археологический свинец, двойной бета-распад.

Введение

Низкофоновые сцинтилляционные детекторы широко используются в экспериментах, направленных на исследования свойств нейтрино, поиска частиц темной материи, редких альфа- и бета-распадов [1, 2]. Открытие явления осцилляций нейтрино в ряде экспериментов [3] свидетельствует о наличии массы нейтрино и является первым экспериментально обнаруженным эффектом за пределами стандартной модели элементарных частиц [4]. В то же время измерения потоков нейтрино (в которых проявляются осцилляции нейтрино) не способны определить значения масс и схему массовых состояний нейтрино. Поиски безнейтринного двойного бета-распада ($0\nu 2\beta$) атомных ядер дают возможность оценить массу нейтрино, определить схему массовых состояний и природу нейтрино (частица Дирака или Майораны), проверить закон сохранения лептонного заряда [5 - 8].

В настоящее время для исследования двойного бета-распада наибольший интерес представляют сцинтилляторы, содержащие кадмий (CdWO_4 , для поиска двойного бета-распада ^{106}Cd и ^{116}Cd), молибден (ZnMoO_4 , CaMoO_4 , Li_2MoO_4 , ^{100}Mo) и селен (ZnSe , ^{82}Se). Ядра ^{106}Cd и ^{116}Cd являются одними из наиболее перспективных для поиска двойного бета-распада благодаря высокой энергии распада, сравнительно высоким концентрациям этих изотопов в природной смеси изотопов, возможности обогащения методом центрифуги-

рования. Более того, сцинтилляторы CdWO_4 могут быть использованы в качестве низкотемпературных сцинтилляционных болометров с высоким энергетическим разрешением (несколько кэВ), способных эффективно разделять бета- и альфа-частицы и таким образом эффективно подавлять фон от внутренней и поверхностной радиоактивной загрязненности детекторов [9, 10]. Сцинтилляторы вольфрамата свинца, в частности из археологического свинца с низким содержанием радиоактивного изотопа ^{210}Pb , являются перспективным материалом для разработки световодов для низкофоновых сцинтилляционных детекторов с кристаллами CdWO_4 [11].

Поскольку двойной бета-распад является крайне маловероятным процессом (периоды полураспада по разрешенному двухнейтринному каналу превышают 10^{18} лет, в то время как чувствительность к безнейтринному процессу необходимо повысить до 10^{26} - 10^{27} лет), к уровню радиоактивной загрязненности детекторов 2β -распада предъявляются жесткие требования. Радиоактивная загрязненность конструкционных материалов, а тем более самого детектора (в первую очередь ^{40}K и дочерними продуктами распада тория и урана: ^{228}Th , ^{226}Ra) не должна превышать 10^{-4} - 10^{-6} Бк/кг. Столь низкие активности соответствуют концентрациям калия менее 1 - 0,01 ppb, а урана и тория не более 10 - 0,1 ppt. Измерение столь малых концентраций является крайне сложной задачей и практически возможно лишь с помощью низкофоновой ядерной спектроскопии. Жесткие

требования по уровню чистоты предъявляются и по другим примесным элементам, в частности по примесям переходных элементов, приводящим к снижению оптических и сцинтилляционных свойств кристаллов. Их содержание не должно превышать ~ (1 - 0,1) ppm.

В данной работе изложены последние достижения в области глубокой очистки природного и изотопно-обогащенного кадмия, археологического свинца для производства сцинтилляционных кристаллов вольфрамата кадмия и свинца, описаны основные этапы получения сцинтилляционных кристаллов и приведены их характеристики.

Методы рафинирования кадмия и свинца

Высокочистые природный кадмий, изотопно-обогащенный ^{106}Cd и ^{116}Cd и археологический ^{210}Pb , предназначенные для выращивания сцинтилляционных кристаллов, кроме высокой степени радиоактивной чистоты (кроме K, Th, U и Ra, желательны минимизировать также примеси Rb, La, Lu, Sm), должны обладать высокой степенью чистоты и по отношению к ряду примесных элементов (Ni, Cu < 0,2 ppm; Fe, Mg, Mn, Cr, V, Co < 2 ppm), ухудшающих свойства сцинтилляционных материалов. В случае рафинирования дорогостоящих ^{106}Cd и ^{116}Cd предъявляется дополнительное требование к минимизации безвозвратных потерь.

Ниже кратко описаны новые подходы для реализации процессов глубокого рафинирования указанных выше металлов комплексными методами.

Кадмий. Теоретические аспекты глубокой очистки легкоплавких металлов от легколетучих и труднолетучих примесей рассмотрены в работах [12, 13]. На основе анализа литературных данных и с учетом выполненных расчетов поведения примесных элементов в процессах прогрева и дистилляции кадмия в вакууме был разработан комплексный процесс рафинирования с поэтапной очисткой от вторичных включений, легколетучих и труднолетучих примесей с исполь-

зованием таких технологических приемов, как прогрев с фильтрацией и последующей дистилляцией в вакууме, а также проведение дистилляции через геттерный фильтр [13, 14].

Дистилляция с применением геттерного фильтра из сплава Zr-Fe обеспечивает более эффективную очистку кадмия от газовых примесей и углерода. Их содержание снижается примерно на порядок по сравнению с дистилляцией без фильтра. При этом происходит дополнительная в 2...5 раз очистка от основных металлических примесей по отношению к содержанию этих примесей в дистиллятах, полученных без применения геттера.

Элементный анализ на содержание 98 примесей показал, что рафинирование кадмия по предложенной процедуре обеспечивает для отдельных примесей более чем 100-кратное снижение их содержания до уровня < 1 - 0,2 ppm, требуемого для разработки низкофоновых сцинтилляторов из вольфрамата кадмия [15, 16].

Для определения содержания примесей в исходных и рафинированных образцах металлов использовались различные методы анализа: лазерная масс-спектрометрия – LMS (ННЦ ХФТИ, Харьков, Украина); масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой - ICP-MS и атомно-абсорбционная спектрометрия – AAS (Национальная лаборатория Гран Сассо (Италия); искровая масс-спектрометрия – SMS (Гиредмет, Москва, Россия) и инверсионная вольтамперометрия (НТК «Институт монокристаллов», Харьков, Украина).

^{106}Cd , ^{116}Cd . Учитывая жесткие требования по минимизации безвозвратных потерь для рафинирования ^{106}Cd и ^{116}Cd , была использована схема многократной дистилляции, в том числе и дистилляция через геттерные фильтры. На первом этапе прогрев и фильтрацию проводили в атмосфере аргона. Разработанный способ рафинирования ^{106}Cd и ^{116}Cd обеспечил высокий выход годного продукта (> 95 %) и позволил довести безвозвратные потери до < 1 % (табл. 1).

Таблица 1. Примесный состав изотопно-обогащенных ^{106}Cd и ^{116}Cd до и после очистки (ppm)

Примесные элементы	Концентрация в ^{106}Cd		Концентрация в ^{116}Cd		
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	
		4-кратная дистилляция		4-кратная дистилляция	2-кратная дистилляция с геттером
Ni	0,6*	0,6*	≤ 0,2**	≤ 0,2**	≤ 0,2**
Cu	5*	0,7*	0,7**	≤ 0,1**	≤ 0,1**
Fe	1,3***	0,4***	≤ 5**	≤ 5**	≤ 5**
Mg	12*	≤ 0,5*	≤ 0,05**	≤ 0,05**	≤ 0,05**
Mn	0,1*	0,1*	≤ 5**	≤ 5**	≤ 5**

Примесные элементы	Концентрация в ^{106}Cd		Концентрация в ^{116}Cd		
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	
		4-кратная дистилляция		4-кратная дистилляция	2-кратная дистилляция с геттером
Cr	9*	$\leq 0,5^*$	$\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$
V	$< 0,005^*$	$\leq 0,001^*$	$\leq 0,08^{**}$	$\leq 0,08^{**}$	$\leq 0,08^{**}$
Co	0,02*	$\leq 0,01^*$	$\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$	$\leq 0,1^{**}$
K	11*	$\leq 10^*$	5,4**	$\leq 0,04^{**}$	$\leq 0,04^{**}$
Pb	270*	8*	80**	$\leq 0,7^{**}$	$\leq 0,7^{**}$
Th	$< 0,001^*$	$< 0,001^*$	$\leq 0,6^{**}$	$\leq 0,6^{**}$	$\leq 0,6^{**}$
U	$< 0,001^*$	$< 0,001^*$	$\leq 0,6^{**}$	$\leq 0,6^{**}$	$\leq 0,6^{**}$

* ICP-MS, ** LMS, *** AAS – методы анализа (см. текст).

Суммарная чистота изотопно-обогащенных образцов кадмия ^{106}Cd и ^{116}Cd после рафинирования составляла $> 99,999\%$ [13, 15].

Археологический свинец (^{210}Pb). Свинец является прекрасным материалом как для пассивной защиты в низкофоновых экспериментах, так и для производства кристаллов вольфрамата свинца для применения в качестве световодов [11]. Вольфраматы и молибдаты свинца (PbWO_4 , PbMoO_4) являются перспективными сцинтилляторами при низких температурах [17]. Однако обычный свинец содержит радиоактивный изотоп ^{210}Pb , активность которого может составлять десятки и даже тысячи Бк/кг, что является неприемлемым для создания низкофоновых сцинтилляционных устройств. Период полураспада ^{210}Pb составляет 22,3 года. Поэтому радиоактивность свинца, выплавленного сотни лет назад, может быть очень низкой. В археологическом свинце, произведенном по истечении десятков

периодов полураспада, ^{210}Pb почти полностью отсутствует [18 - 20].

В настоящей работе для рафинирования был использован археологический свинец, добытый с утонувших в Черном море кораблей в I в. до н. э. [20]. Разумеется, для производства качественных сцинтилляционных кристаллов $^{210}\text{PbWO}_4$ исходный свинец и полученный из него оксид свинца должны обладать не только высокой степенью радиоактивной чистоты, но и высокой степенью чистоты по другим химическим примесям.

Для глубокой очистки ^{210}Pb была разработана комплексная схема рафинирования, которая включала в себя фильтрацию расплава (удаление оксидных и других включений), дистилляцию с конденсацией пара в жидкую фазу (удаление труднолетучих примесей) и высокотемпературный прогрев для удаления легколетучих примесей [21] (табл. 2).

Таблица 2. Содержание основных примесных элементов в археологическом свинце (^{210}Pb) до и после рафинирования [21]

Элемент	Содержание, ppm			
	до рафинирования		после рафинирования	
	ICP-MS	LMS	ICP-MS	LMS
Mg	< 1	0,09	< 5	$< 0,04$
Al	< 1	1,5	< 1	0,04
Si	< 25	1,0	< 25	0,08
K	< 10	0,5	< 10	0,3
Ca	< 5	0,6	< 5	0,3
Ti	$< 0,5$	$< 0,09$	$< 0,5$	$< 0,09$
V	$< 0,01$	$< 0,07$	$< 0,01$	$< 0,07$
Cr	$< 0,1$	$< 0,09$	$< 0,1$	$< 0,09$
Mn	$< 0,05$	$< 0,08$	$< 0,05$	$< 0,08$
Fe	< 10	$< 0,09$	< 10	$< 0,09$
Co	$< 0,01$	$< 0,09$	$< 0,01$	$< 0,09$
Ni	$< 0,1$	$< 0,2$	$< 0,1$	$< 0,09$
Cu	200	6	0,3	$< 0,1$
Zn	$< 0,3$	3	$< 0,3$	$< 0,2$
Ag	80	30	0,7	$< 0,6$
Cd	$< 0,05$	5	$< 0,05$	$< 0,8$

Элемент	Содержание, ppm			
	до рафинирования		после рафинирования	
	ICP-MS	LMS	ICP-MS	LMS
Sn	-	< 0,08	-	< 0,08
Sb	230	5	-	< 0,6
Th (ppb)	< 2	-	< 1	-
U (ppb)	< 1	-	< 2	-

Из табл. 2 видно, что чистота археологического свинца после рафинирования улучшилась на два порядка и составила не менее 99,9996 мас. %. Основными примесями в археологическом свинце являются Cu, Sb и Ag, которые находятся на уровне $\leq n \cdot 10^{-5}$ %. Содержание других примесей в очищенном свинце находится ниже предела

чувствительности методов анализа: для Rb, Y, Zr, Nb, Ru, Pt, Au $< 1 \cdot 10^{-8}$ ppm; для Sc, In, Te $< 1 \cdot 10^{-7}$ ppm; для Se, Pd $< 1 \cdot 10^{-6}$ ppm.

На рис. 1 показаны слитки высокочистых дистиллятов Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd и $^{\text{арх}}\text{Pb}$, полученные в НИЦ ХФТИ дистилляцией в вакууме с новыми подходами.



Рис. 1. Фотографии слитков высокочистых дистиллятов кадмия и свинца. (См. рисунок цветной на сайте журнала.)

Выращивание кристаллов низкофоновых сцинтилляторов

$^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$. Сцинтилляционные кристаллы вольфрамата кадмия из обогащенных изотопов кадмия ^{106}Cd и ^{116}Cd были выращены в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева (Новосибирск, Россия) методом Чохральского с низким градиентом температуры из шихты, полученной из образцов глубоко очищенных изотопно-обогащенных материалов [16, 22].

Выращивание кристаллов осуществлялось из платиновых тиглей $\varnothing 40 \times 100$ мм. Выход кристаллических буль $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$ (массой 231 и 1868 г соответственно) составлял примерно 87 % от массы исходной шихты. Безвозвратные потери изотопно-обогащенных ^{106}Cd и ^{116}Cd на этапах синтеза и роста кристаллов не превышали 0,5 %.

На рис. 2 показаны сцинтилляционные кристаллы $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$. Кристаллы фактически бесцветные и не имеют типичных для кристаллов CdWO_4 дефектов.

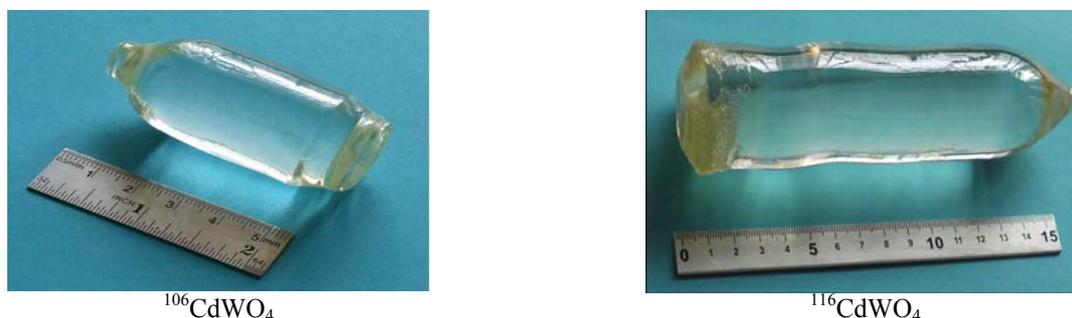


Рис. 2. Фотографии сцинтилляционных кристаллов $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$. (См. рисунок цветной на сайте журнала.)

$^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$. Шихта для выращивания кристаллов $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ была получена методом высокотемпературного твердофазного синтеза из $^{\text{арх}}\text{PbO}$ и WO_3 . Оксид очищенного археологического

свинца ($^{\text{арх}}\text{PbO}$) был получен путем ряда химических превращений, с использованием тефлоновой химической посуды. Вначале образцы свинца растворяли в растворе азотной кислоты с мас-

совой концентрацией 20 % для получения нитрата свинца. Затем раствор, содержащий нитрат свинца, нейтрализовался газообразным аммиаком, в результате чего в осадок выпадал гидрат окиси свинца $PbO \cdot nH_2O$. Стехиометрический оксид свинца PbO был получен отжигом $PbO \cdot nH_2O$ при температуре 600 °С в течение 4 ч.

Высокоочищенный оксид вольфрама WO_3 был изготовлен компанией НЕОХИМ (Москва). Примесный состав WO_3 был сравним с примесным составом ^{208}PbO . Содержание основных примесных элементов в оксидах находилось на уровне < 1 - 0,2 ppm, что удовлетворяет требованиям по чистоте исходных компонент для производства сцинтилляторов.

Синтез шихты $^{208}PbWO_4$ осуществлялся путем постадийного нагрева и выдержки смеси исходных оксидов на воздухе при температурах от 250

до 800 °С с периодическим помолом смеси в шаровой мельнице. Фазовый состав шихты $^{208}PbWO_4$ контролировался с помощью рентгенофазового анализа.

Выращивание кристалла вольфрамата свинца из археологического сырья осуществлялось в ИСМА (Харьков) методом Чохральского на автоматизированной установке с весовым датчиком «Кристалл-607» из платинового тигля $\varnothing 80 \times 80$ мм со скоростью вытягивания 2 - 5 мм/ч и вращения 10 - 25 об/мин.

Из кристаллической булы был изготовлен световод размерами $\varnothing 40 \times 83$ мм с формой, близкой к логарифмической спирали. В процессе изготовления кристалл приобрел заметную окраску, вызванную облучением ультрафиолетом, присутствующим в дневном свете, которую удалось удалить отжигом кристалла на воздухе (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Фотографии световода, изготовленного из кристалла $^{208}PbWO_4$: а – кристалл $^{208}PbWO_4$ до отжига; б – кристалл $^{208}PbWO_4$ после отжига. (См. рисунок цветной на сайте журнала.)

Свойства полученных низкофоновых сцинтилляторов

$^{106}CdWO_4$ и $^{116}CdWO_4$. Прозрачность кристаллов $^{106}CdWO_4$ [16] и $^{116}CdWO_4$ [22] была измерена в диапазоне длин волн 350 - 700 нм. Из рис. 4 видно, что кристаллы обладают высокими оптическими характеристиками. Более низкие оптические свойства кристалла $^{116}CdWO_4$ можно объяснить тем, что в этом случае для синтеза шихты частично использовался ^{116}Cd , не подвергавшийся предварительному рафинированию.

Энергетическое разрешение (полная ширина пика на половине высоты) сцинтилляционных детекторов с кристаллами $^{106}CdWO_4$ и $^{116}CdWO_4$ при облучении гамма-квантами источника ^{137}Cs с энергией 662 кэВ составило 10 %, что является хорошим показателем для сцинтилляторов вольфрамата кадмия.

Радиоактивная загрязненность сцинтилляторов вольфрамата кадмия была измерена в ходе экспериментов по поиску двойного бета-распада

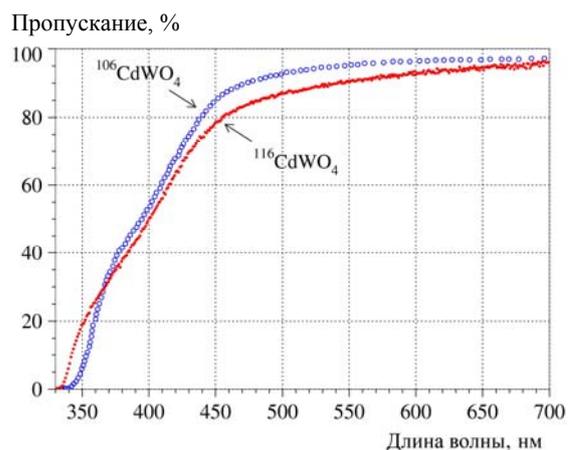


Рис. 4. Пропускание света кристаллами $^{106}CdWO_4$ и $^{116}CdWO_4$ [16, 22].

^{106}Cd и ^{116}Cd . Результаты этих оценок приведены в табл. 3. Видно, что кристаллы обладают высокой степенью радиоактивной чистоты, близкой к требованиям чувствительных экспериментов по поиску двойного бета-распада. Тем не менее снижение активности примерно на порядок ве-

личины, особенно ^{228}Th (дочерний радионуклид ^{232}Th), по-прежнему является важной задачей для

постановки экспериментов с использованием сотен килограммов обогащенных детекторов.

Таблица 3. Удельные активности наиболее опасных для проведения исследований двойного бета-распада радиоактивных примесей в кристаллах вольфрамата кадмия из обогащенных изотопов ^{106}Cd и ^{116}Cd

Сцинтиллятор, ссылка на публикацию	^{226}Ra , мБк/кг	^{228}Th , мБк/кг	Полная альфа-активность, мБк/кг
$^{106}\text{CdWO}_4$ [24]	0,012	0,042	2,1
$^{116}\text{CdWO}_4$ [22]	$\leq 0,005$	0,06	2,3
$^{116}\text{CdWO}_4$ [23]	$\leq 0,004$	0,039	1,4
CdWO_4 [25, 26]	$\leq (0,007 - 0,04)$	$< 0,003 - 0,015$	0,26

Примечание. Данные для сцинтилляторов из кадмия с природным содержанием изотопов, а также ранее разработанного сцинтиллятора из обогащенного ^{116}Cd [23] даны для сравнения.

$^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$. Было измерено энергетическое разрешение детектора с кристаллом CdWO_4 размерами $\varnothing 20 \times 20$ мм и кристаллом $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ $\varnothing 40 \times 83$ мм в качестве световода. Оптический контакт между сцинтиллятором CdWO_4 , световодом $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ и фотоэлектронным умножителем был обеспечен с помощью силиконовой смазки. Спектры гамма-квантов источников ^{137}Cs и ^{207}Bi

показаны на рис. 5 до и после отжига кристалла $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$. Спектры прозрачности кристалла $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ до и после отжига представлены на рис. 6. Из рис. 5 и 6 видно, что более низкая пропускная способность световода и, как следствие, низкое энергетическое разрешение детектора обусловлены существенным потемнением кристалла $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ вследствие фотохромного эффекта.

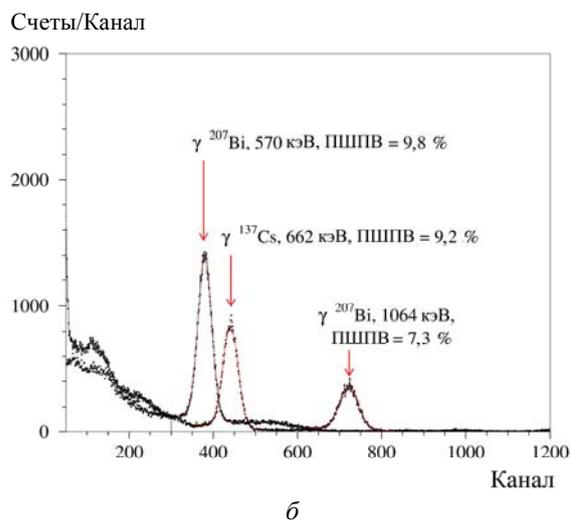
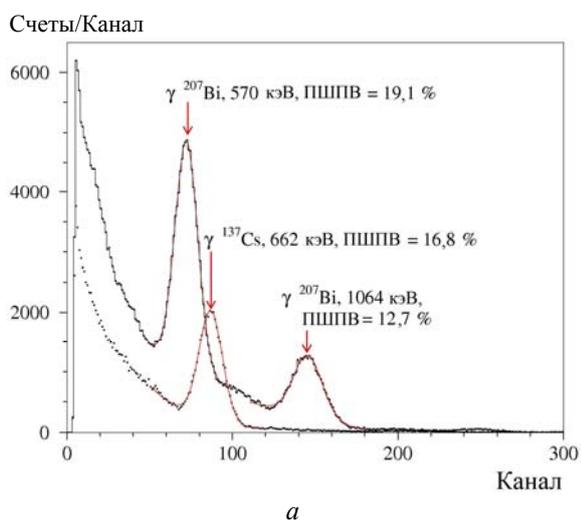


Рис. 5. Спектры гамма-квантов ^{137}Cs и ^{207}Bi , измеренные со сцинтилляционным кристаллом CdWO_4 , установленным на кристалл $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ в качестве световода: а – кристалл $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ до отжига; б – кристалл $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ после отжига.

После отжига кристалла $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ в течение 24 ч на воздухе при температуре 750°C окраска кристалла $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ существенно уменьшилась (см. рис. 3, б), что улучшило светопропускание и энергетическое разрешение детектора (см. рис. 5, б и рис. 6).

В настоящее время кристалл $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ успешно используется в качестве световода в низкофоновом эксперименте для поиска двойного бета-распада ^{106}Cd с помощью сцинтиллятора $^{106}\text{CdWO}_4$ в подземной лаборатории Гран Сассо [27].

Заключение

В заключение следует отметить, что возможность получения кристаллов вольфрамата кадмия и свинца с высокими оптическими и сцинтилля-

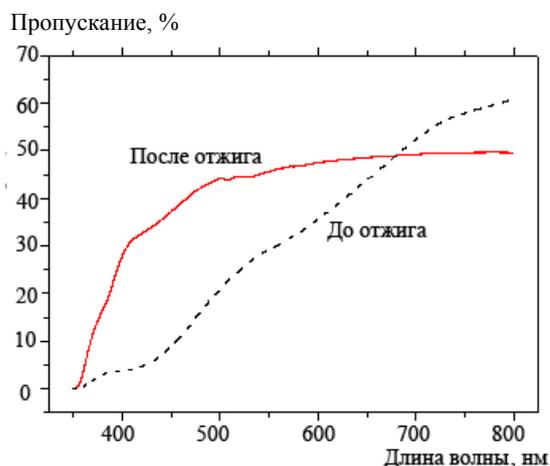


Рис. 6. Спектры пропускания кристалла $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ до и после отжига.

ционными характеристиками явилась результатом комплексного использования различных технологических приемов. Прежде всего, это глубокая очистка исходных материалов, сохранение высокого уровня чистоты веществ на стадиях синтеза и выращивания кристаллов, применение для выращивания кристаллов метода Чохральского с использованием низкого градиента температур (при производстве вольфрамата кадмия). Полученные сцинтилляционные кристаллы вольфрамата кадмия и свинца применяются в экспериментах для поиска двойного бета-распада

ядер ^{106}Cd и ^{116}Cd в подземной Национальной лаборатории Гран Сассо Национального института ядерной физики (Италия). Разработанные методы очистки исходных материалов и роста кристаллов могут быть использованы для производства сцинтилляторов для крупномасштабных высокочувствительных экспериментов по поиску двойного бета-распада, темной материи, для исследования редких ядерных распадов, разработки методов измерений низких уровней радиоактивной загрязненности образцов материалов и объектов окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даневич Ф.А. Сцинтилляторы в астрофизике частиц // Тр. Междунар. конф. «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ-2008). - Харьков: ИСМА, 2009. - С. 54 - 92.
2. Пода Д.В. Сцинтилляторы в неускорительной физике элементарных частиц // Тр. Междунар. конф. по инженерии сцинтилляционных материалов и радиационным технологиям (ИСМАРТ-2010), 14 - 19 ноября 2010 г., Харьков, Украина. - Харьков, 2011. - С. 54 - 118.
3. Dore U., Orestano D. Experimental results on neutrino oscillations // Rep. Prog. Phys. - 2008. - Vol. 71. - P. 106201 (36 p.)
4. Mohapatra R.N. et al. Theory of neutrinos: a white paper // Rep. Prog. Phys. - 2007. - Vol. 70. - P. 1757 - 1867.
5. Rodejohann W. Neutrino-less double beta decay and particle physics // Int. J. Mod. Phys. - 2011. - Vol. E29. - P. 1833 - 1930.
6. Gomez-Cadenas J.J., Martin-Albo J., Mezzetto M., et al. The search for neutrinoless double beta decay // Riv. Nuovo Cim. - 2012. - Vol. 35. - P. 29 - 98.
7. Vergados J.D., Ejiri H., Simkovic F. Theory of neutrinoless double-beta decay // Rep. Prog. Phys. - 2012. - Vol. 75. - P. 106301, 52 p.
8. Cremonesi O., Pavan M. Double Beta Decay Experiments // Adv. High En. Phys. - 2014. - Vol. 2104. - P. 951432, 70 p.
9. Arnaboldi C. et al. CdWO_4 scintillating bolometer for Double Beta Decay: Light and heat anticorrelation, light yield and quenching factors // Astroparticle Physics. - 2010. - Vol. 34. - P. 143 - 150.
10. Gironi L. et al. CdWO_4 bolometers for double beta decay search // Optical Materials. - 2009. - Vol. 31. - P. 1388 - 1392.
11. Danevich F.A. et al. Application of PbWO_4 crystal scintillators in experiment to search for 2β decay of ^{116}Cd // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. - 2006. - Vol. 556. - P. 259 - 265.
12. Ковтун Г.П., Кравченко А.И., Щербань А.П. Получение высокочистых галлия, цинка, кадмия и теллура для микроэлектроники // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. - 2001. - № 3. - С. 6 - 8.
13. Ажажа В.М., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Высокочистые металлы для микро- и нанoeлектроники // Перспективные материалы. - 2008. - Спецвыпуск. - С. 33 - 37.
14. Способ рафинирования металлов / С. Ю. Ларкин, Г. П. Ковтун, А. П. Щербань // Пат. 22541, Украина, С22В9/04, С22В9/187. ЗАО НПК «Наука». - № u200612473. - Опубл. 25.04.07. - Бюл. № 5.
15. Бернабей Р., Вирич В.Д., Гринев Б.В. 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.
16. Belli P., Bernabei R., Boiko R.S. 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. - 2010. - Vol. A 615. - P. 301 - 306.
17. Danevich F.A. et al. Feasibility study of PbWO_4 and PbMoO_4 crystal scintillators for cryogenic rare events experiments // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. - 1991. - Vol. 622. - P. 608 - 613.
18. Alessandrello A., Cattadori C., Fiorentini G. et al. Measurements on Radioactivity of Ancient roman Lead to be Used as Shield in Searches for Rare Events // Nucl. Instrum. Methods. - 1991. - Sect. B. - Vol. 61, No. 1. - P. 106 - 117.
19. Alessandrello A., Allegretti F., Brofferio C. et al. Measurements of Low Radioactive Contaminations in Lead Using Bolometric Detectors // Nucl. Instrum. Methods. - 1993. - Sect. B. - Vol. 83. - No. 4. - P. 539 - 544.
20. Danevich F.A., Kim S.K., Kim H.J. et al. Ancient Greek lead findings in Ukraine // Nucl. Instrum. Methods. - 2009. - Sect. A. - Vol. 603, No. 3. - P. 328 - 332.
21. Boiko R.S., Danevich F.A., Kovtun G.P. et al. Ultrapurification of Archaeological Lead // Inorganic Materials. - 2011. - Vol. 47, No. 6. - P. 645 - 648.
22. Barabash A.S., Belli P., Bernabei R. et al. Low background detector with enriched $^{116}\text{CdWO}_4$ crystal scintillators to search for double β decay of ^{116}Cd // J. Instr. - 2011. - Vol. 6. - P. 08011, 24 p.
23. Danevich F.A. et al. Search for 2β decay of cadmium and tungsten isotopes: Final results of the Solotvina experiment // Phys. Rev. - 2003. - Vol. C 68. - P. 035501, 12 p.
24. Belli P. et al. Search for double- β decay processes in ^{106}Cd with the help of a $^{106}\text{CdWO}_4$ crystal scintillator //

- Phys. Rev. - 2012. - Vol. C85. - P. 044610, 12 p.
25. *Belli P. et al.* Search for double- β decay processes in ^{108}Cd and ^{114}Cd with the help of the low background CdWO_4 crystal scintillator // *Eur. Phys. J.* - 2008. - Vol. A 36. - P. 167 - 170.
26. *Georgadze A.Sh. et al.* Evaluation of activities of impurity radionuclides in cadmium tungstate crystals // *Instr. Exp. Technique.* - 1996. - Vol. 39. - P. 191 - 198.
27. *Tretyak V.I. et al.* First results of the experiment to search for 2β decay of ^{106}Cd with $^{106}\text{CdWO}_4$ crystal scintillator in coincidence with four crystals HPGe detector // *EPJ Web of Conference.* 2014. - Vol. 65. - P. 01004.

**Г. П. Ковтун¹, Р. С. Бойко², Ф. А. Даневич², Б. М. Кропив'янський², В. М. Мокіна²,
Т. С. Потіна¹, Д. О. Солопихін¹, І. А. Тупіцина³, О. П. Щербань¹, В. Н. Шлегель⁴**

¹ ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харків

² Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

³ Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків

⁴ Інститут неорганічної хімії ім. А.В. Ніколаєва РАН, Новосибірськ, Росія

ВИРОБНИЦТВО ТА ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОФОНОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ ВОЛЬФРАМАТИВ КАДМІЮ І СВИНЦЮ ДЛЯ ПОШУКУ ПОДВІЙНОГО БЕТА-РОЗПАДУ

Представлено результати очищення зразків природного та ізотопно-збагаченого кадмію (Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd), а також археологічного свинцю ($^{\text{arch}}\text{Pb}$) для виробництва сцинтиляційних кристалів вольфрамату кадмію і свинцю. Описано основні етапи виробництва та характеристики отриманих сцинтиляторів. Розроблені методи очищення первинних матеріалів і росту кристалів можуть бути використані для виробництва сцинтиляторів для великомасштабних високочутливих експериментів з пошуку рідкісних розпадів та процесів (подвійного бета-розпаду, часток темної матерії, дослідження рідкісних альфа- та бета-розпадів).

Ключові слова: сцинтилятор, сцинтиляційний детектор, рафінування, кадмій, ізотопи кадмію, археологічний свинець, подвійний бета-розпад.

**G. P. Kovtun¹, R. S. Boiko², F. A. Danevich², B. N. Kropivnyansky², V. M. Mokina²,
T. S. Potina¹, D. A. Solopikhin¹, I. A. Tupitsyna³, A. P. Shcherban¹, V. N. Shlegel⁴**

¹ National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology", Kharkiv

² Institute for Nuclear Research, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

³ Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv

⁴ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

DEVELOPMENT AND PROPERTIES OF CADMIUM AND LEAD TUNGSTATE LOW-BACKGROUND SCINTILLATORS FOR DOUBLE BETA DECAY EXPERIMENTS

Methods of deep purification of natural and isotopically enriched cadmium (Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd), as well as of archaeological lead ($^{\text{arch}}\text{Pb}$), to produce cadmium and lead tungstate crystal scintillators have been developed. The basic stages of development and characteristics of the scintillators are described. The developed methods of initial materials purification and crystal growth can be used for the production of scintillators for large-scale high sensitivity experiments to search for rare events (double beta decay, dark matter, rare alpha and beta decay).

Keywords: scintillator, scintillation detector, refining, cadmium, isotopes of cadmium, archaeological lead, double beta decay.

REFERENCES

- Danevich F.A.* // Tr. Mezhdunar. konf. "Inzheneriya stsintillyatsionnykh materialov i radiatsionnye tekhnologii" (ISMART-2008). - Kharkov: ISMA, 2009. - P. 54 - 92. (Rus)
- Poda D.V.* // Tr. Mezhdunar. konf. po inzhenerii stsintillyatsionnykh materialov i radiatsionnym tekhnologiyam (ISMART-2010), 14 - 19 Nov. 2010, Kharkov, Ukraina. - Kharkov, 2011. - P. 54 - 118. (Rus)
- Dore U., Orestano D.* // Rep. Prog. Phys. - 2008. - Vol. 71. - P. 106201 (36 p.)
- Mohapatra R.N. et al.* // Rep. Prog. Phys. - 2007. - Vol. 70. - P. 1757 - 1867.
- Rodejohann W.* // Int. J. Mod. Phys. - 2011. - Vol. E29. - P. 1833 - 1930.
- Gomez-Cadenas J.J., Martin-Albo J., Mezzetto M., et al.* // Riv. Nuovo Cim. - 2012. - Vol. 35. - P. 29 - 98.
- Vergados J.D., Ejiri H., Simkovic F.* // Rep. Prog. Phys. - 2012. - Vol. 75. - P. 106301, 52 p.
- Cremonesi O., Pavan M.* // Adv. High En. Phys. - 2014. - Vol. 2104. - P. 951432, 70 p.
- Arnaboldi C. et al.* // Astroparticle Physics. - 2010. - Vol. 34. - P. 143 - 150.
- Gironi L. et al.* // Optical Materials. - 2009. - Vol. 31. - P. 1388 - 1392.
- Danevich F.A. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. - 2006. - Vol. 556. - P. 259 - 265.
- Kovtun G.P., Kravchenko A.I., Shcherban' A.P.* // Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy appa-

- ture. - 2001. - No. 3. - P. 6 - 8. (Rus)
13. *Azhazha V.M., Kovtun G.P., Solopikhin D.A., Shcherban' A.P.* // *Perspektivnye materialy.* - 2008. - Special issue. - P. 33 - 37. (Rus)
 14. *Method of refining metals* / S. Yu. Larkin, G. P. Kovtun, A. P. Shcherban' // Pat. 22541, Ukraine, S22V9/04, S22V9/187. ZAO NPK "Nauka". - No. u200612473. - Publ. 25.04.07. - Bul. No. 5. (Rus)
 15. *Bernabei R., Virich V.D., Grinev B.V. et al.* // *Metallifizika i novejschie tekhnologii.* - 2008.- Vol. 30. - Special Iss. - P. 477 - 486. (Rus)
 16. *Belli P., Bernabei R., Boiko R.S. et al.* // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* - 2010. - Vol. A 615. - P. 301 - 306.
 17. *Danevich F.A. et al.* // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* - 1991. - Vol. 622. - P. 608 - 613.
 18. *Alessandrello A., Cattadori C., Fiorentini G. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods.* - 1991. - Sect. B. - Vol. 61, No. 1. - P. 106 - 117.
 19. *Alessandrello A., Allegretti F., Brofferio C. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods.* -1993. -Sect. B. -Vol. 83. - No. 4. - P. 539 - 544.
 20. *Danevich F.A., Kim S.K., Kim H.J. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods.* -2009. -Sect. A. - Vol. 603, No. 3. - P. 328 - 332.
 21. *Boiko R.S., Danevich F.A., Kovtun G.P. et al.* // *Inorganic Materials.* - 2011. -Vol. 47, No. 6. - P. 645 - 648.
 22. *Barabash A.S., Belli P., Bernabei R. et al.* // *J. Instr.* - 2011. - Vol. 6. - P. 08011, 24 p.
 23. *Danevich F.A. et al.* // *Phys. Rev.* - 2003. - Vol. C 68. - P. 035501, 12 p.
 24. *Belli P. et al.* // *Phys. Rev.* - 2012. - Vol. C85. - P. 044610, 12 p.
 25. *Belli P. et al.* // *Eur. Phys. J.* - 2008. - Vol. A 36. - P. 167 - 170.
 26. *Georgadze A.Sh. et al.* // *Instr. Exp. Technique.* - 1996. - Vol. 39. - P. 191 - 198.
 27. *Tretyak V.I. et al.* // *EPJ Web of Conference.* - 2014. - Vol. 65. - P. 01004.

Надійшла 11.03.2014
Received 11.03.2014