НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 2, с. 187–191

УДК 546.47:661.833.321.067:669.054:544.02:539.1.074:551.590.2

ВЫСОКОЧИСТЫЙ ЦИНК ДЛЯ НИЗКОФОНОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

© 2020 г. Г. П. Ковтун[1, 2, *], А. П. Щербань[1], Д. А. Солопихин[1], В. Д. Вирич[1], Ю. В. Горбенко[1]

[1]Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт" Национальной академии наук Украины, ул. Академическая, 1, Харьков, 61108 Украина

[2]Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022 Украина

*e-mail: gkovtun@kipt.kharkov.ua

Поступила в редакцию 18.12.2018 г.
После доработки 17.04.2019 г.
Принята к публикации 31.05.2019 г.

Разработан процесс получения высокочистого гранулированного цинка для выращивания сцинтилляционных кристаллов $Zn^{82}Se$, предназначенных для изучения безнейтринного двойного бета-распада $2\beta(0\nu)$ изотопа селена ^{82}Se в эксперименте CUPID-0. Изучены химический и изотопный составы высокочистого цинка и проведена оценка его радионуклидной чистоты. На уровне менее чем мБк/кг в фоновом спектре высокочистого цинка не наблюдались пики от природных радионуклидов ^{40}K, ^{60}Co, ^{137}Cs и ураноториевой цепи распада, измеренные германиевым детектором. Отмечена повышенная активность таких нуклидов, как ^{54}Mn, ^{56}Co, ^{57}Co, ^{58}Co и ^{65}Zn, образованных в основном за счет космогенных воздействий.

Ключевые слова: высокочистый цинк, химическая и радионуклидная чистота, изотопный состав

DOI: 10.31857/S0002337X2001008X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводится ряд экспериментов, посвященных поиску безнейтринного двойного бета-распада $2\beta(0\nu)$, крайне редкого ядерного распада [1]. Интерес к $2\beta(0\nu)$-распаду существенно возрос после обнаружения нейтринных осцилляций, что косвенно подтверждает наличие массы у нейтрино. Однако осцилляционные эксперименты не чувствительны к природе массы нейтрино (дираковская или майорановская) и не дают информацию об абсолютной шкале масс нейтрино. Основная трудность, с которой сталкиваются при проведении экспериментов по изучению $2\beta(0\nu)$-распада, обусловлена малой вероятностью события, необходимостью проведения длительных экспериментов, максимального снижения фоновых событий и тщательностью анализа результатов эксперимента. Текущие и планируемые эксперименты направлены на достижение чувствительности по величине периода полураспада $T_{1/2}(0\nu)$ на уровне более 10^{25} лет. Для достижения этой цели необходим детектор с чрезвычайно низким уровнем фона и высокой экспериментальной чувствительностью. Криогенная болометрическая техника [2] является одним из наиболее перспективных экспериментальных подходов в этой области из-за превосходной энергетической разрешающей способности, эффективности регистрации и гибкости в использовании абсорбера.

CUPID-0 является первым проектом сравнительно маломасштабного эксперимента, который нацелен продемонстрировать возможности сцинтиллирующей болометрической техники [3] для поиска $2\beta(0\nu)$-распада, используя обогащенный изотоп. В качестве интересующего нуклида был выбран изотоп ^{82}Se, включенный в состав сцинтилляционных кристаллов $Zn^{82}Se$. Для обеспечения детектирования $2\beta(0\nu)$-распад распада ^{82}Se желательно иметь индекс фона ~10^{-3} счет/кэВ/кг/год, и в этом случае тщательный отбор материала обязателен.

Высокая чистота исходных металлов Zn и ^{82}Se, используемых для синтеза $Zn^{82}Se$ и дальнейшего производства кристалла, особенно важна. Точечные дефекты благодаря химическим примесям могут выступать в качестве ловушек как для фононов, участвующих в развитии и распространении болометрического сигнала, так и для свободных носителей, участвующих в процессе сцинтилляции. Так, содержание примесных элементов Fe, Cr, V, Ni, As, Cu, Mo, Si и S, влияющих на сцинтилляционные характеристики кристаллов ZnSe, должно было быть менее 1 ppm. Еще более жесткие требования предъявляются к радионуклидной чистоте детектора. Концентрация радио-

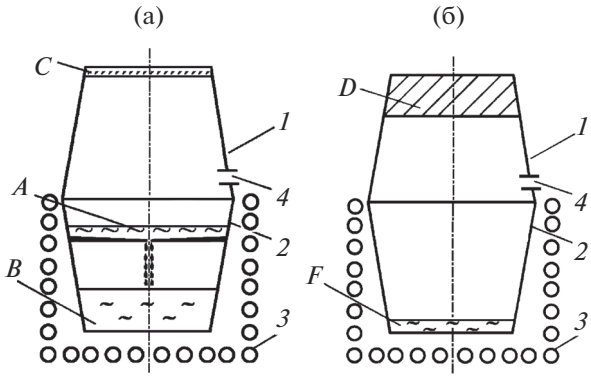

Рис. 1. Схема устройства для дистилляции цинка: а – этап фильтрации и отгонки легколетучих примесей; б – этап очистки от труднолетучих примесей путем перегонки металла на подогретый конденсатор (*A* – исходный металл, *B* – отфильтрованный металл, *C* – тонкий слой конденсата с легколетучими примесями, *D* – дистиллят, *F* – остаток в тигле с труднолетучими примесями; *1* – конденсатор, *2* – тигель, *3* – нагреватель, *4* – отверстие).

нуклидного загрязнения в кристалле ожидается менее 0.1–0.01 ppb для калия и 1.0–0.1 ppt для U/Th-элементов.

Целью данной работы является разработка процесса получения и изучение химического и изотопного составов, радионуклидного загрязнения высокочистого цинка, пригодного для выращивания сцинтилляционных кристаллов селенида цинка для исследования редких ядерных событий в эксперименте CUPID-0.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс получения высокочистого цинка включал два основных этапа: I – очистка исходного цинка технической чистоты комплексным методом рафинирования и II – формирование гранул диаметром 3–5 мм путем прокапывания расплавленного металла в охлаждающую жидкость.

Для глубокой очистки цинка в Национальном научном центре “Харьковский физико-технический институт” разработан новый комплексный способ рафинирования цинка и специальное устройство (см. рис. 1) для его реализации [4–6]. Температурные и временные режимы глубокой очистки цинка изложены в работе [6]. Содержание примесных элементов в исходном цинке представлено в табл. 1.

Рафинирование выполнялось в два этапа. На первом этапе проводилась отгонка легколетучих примесей (Na, K, S, P, Cl и др.) с их конденсацией на поверхности конденсатора *C* (рис. 1а). При этом для удаления оксидных и других шлаков рафинированный металл подвергался фильтрации в том же устройстве с помощью пластины – “фильтра” с небольшой конусностью и отверстием посередине. После удаления конденсата, содержащего легколетучие примеси, осуществлялся второй этап процесса – удаление труднолетучих примесей (Fe, Ni, Si, Al, Cu, Pb и др.) путем перегонки слитого в тигель металла на конденсатор с долей перегонки до 95% (рис. 1б).

Дистиллированный цинк далее подвергали процессу грануляции в специально разработан-

Таблица 1. Концентрация примесей в цинке до и после очистки и гранулирования

Элемент	$C_{исх}$, ppmw	$C_{очищ}$, ppmw	Элемент	$C_{исх}$, ppmw	$C_{очищ}$, ppmw
Na	1.0	0.03	As	3.0	<0.04
Mg	<0.05	0.038	Y	<0.05	<0.05
Al	4.0	0.035	Mo	<0.3	<0.3
Si	7.0	0.04	Cd	20.0	4.3
P	1.0	<0.01	Sn	15.0	<0.3
S	1.0	<0.01	Sb	<0.2	<0.2
K	3.0	0.035	Te	<0.3	<0.3
Ca	2.0	0.07	W	<0.5	<0.5
V	<0.03	<0.03	Hg	<0.4	<0.4
Cr	<0.04	<0.04	Tl	<0.3	0.18
Mn	<0.03	<0.03	Pb	30.0	0.29
Fe	30.0	0.056	Bi	<0.1	<0.1
Co	<0.03	<0.03	Ag	<0.1	<0.1
Ni	<0.05	<0.04	In	<0.09	<0.09
Cu	10.0	0.11	Se	<0.09	<0.09

ном устройстве путем прокапывания расплавленного очищенного металла в охлажденную бидистиллированную воду [6]. Конечным продуктом являлись гранулы цинка диаметром 3–5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты определения содержания примесей в исходном и высокочистом гранулированном цинке. Количественный анализ содержания примесных элементов в исходном и очищенном гранулированном цинке проводили методом лазерной масс-спектрометрии – LMS (ННЦ ХФТИ, Харьков, Украина). Сравнительный анализ примесных элементов в цинке выполнялся также методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой – ICP-MS в Laboratori Nazionali del Gran Sasso (LNGS, Assergy, Italia). Наблюдалось хорошее совпадение значений концентраций примесей, определенных разными методами.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, комплексный способ рафинирования является очень эффективным для всего диапазона примесных элементов. Для большей части примесных элементов концентрация была снижена на один-два порядка и более. Например, концентрация Fe снижена в ~500 раз, Al, Si, K, Cu, Bi в ~100 раз.

Помимо высокого уровня химической чистоты используемых материалов для корректного определения чувствительности 2β(0ν)-распада необходимо знание фактического изотопного состава цинка и внутреннего фона материала. Знание фактического изотопного состава цинка позволяет снизить неопределенность в финальном значении периода полураспада, особенно в случае низкой изотопной распространенности, как, например, для изотопа ^{70}Zn. Чтобы проверить изотопный состав цинка, были проведены дополнительные измерения ICP-MS. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, отклонения изотопного состава высокочистого цинка были обнаружены на уровне нескольких процентов по сравнению с рекомендованными значениями в работе [7]. Различия в природных изотопах цинка позволяют определить происхождение исходных материалов, выбранных для роста кристалла ZnSe, и оценить степень влияния на активность радионуклидов активации космических лучей. С другой стороны, знание фактического изотопного состава цинка, или, другими словами, числа ядер определенного изотопа, требуется в случае поиска двойного бета-распада, который может возникнуть в изотопе ^{64}Zn. Точное знание фактического состава изотопов позволяет не только уменьшить погрешность в конечном результате, но и улучшить пределы периода полураспада, если интересующий изотоп присутствует в большем количестве, чем в рекомендованной “природной” смеси изотопов.

Таблица 2. Изотопный состав образца высокочистого цинка в сравнении с установленными значениями в [7]

Изотоп	*C*, % [7]	*C*, %
^{64}Zn	49.17	47.55
^{66}Zn	27.73	27.95
^{67}Zn	4.04	4.23
^{68}Zn	18.45	19.59
^{70}Zn	0.61	0.68

На чувствительность экспериментов по поиску 2β(0ν)-распада значительно влияет естественный фон материала детектора и космическое излучение. Проблема естественной радиоактивности решается путем создания детектора из очень чистых материалов. Для уменьшения космического влияния измерения необходимо проводить глубоко под землей.

Внутренние фоновые изменения высокочистого цинка от радионуклидных загрязнений, кроме урана и тория, и особенно для их дочерних нуклидов, измеряли с помощью гамма-спектрометрии с ультранизкофоновыми высокочистыми германиевыми (ULB-HPGe) детекторами. Для обеспечения экранирования от космических лучей измерения проводили в установке Stella (Sub-Terranean Low Level Assay) глубоко под землей (3600 м водного эквивалента) в национальной лаборатории Гран-Сассо в ИЯИ (Италия) [8–11].

Обработка энергетических спектров была проведена с использованием кода MaGe метода моделирования Монте-Карло на основе программного пакета GEANT4 [12]. Значения пределов были получены с использованием процедуры, представленной в работе [13].

Хотя в фоновом спектре образца высокочистого цинка не наблюдались пики от природных радионуклидов ^{40}K, ^{60}Co, ^{137}Cs и от урановой и ториевой цепочек, была отмечена значительная активность некоторых конкретных нуклидов, таких как ^{54}Mn, ^{56}Co, ^{57}Co, ^{58}Co и ^{65}Zn, на уровне десятых и нескольких единиц мБк/кг. Все эти изотопы были генерированы в образце цинка вследствие облучения космическими лучами в течение всего периода хранения начального материала цинка на земле.

В то время как изотоп ^{65}Zn образуется путем захвата нейтронов естественным изотопом цинка

^{64}Zn, другие нуклиды – ^{54}Mn ($T_{1/2}$ = 312.12 дня), ^{56}Co ($T_{1/2}$ = 77.27 дня), ^{57}Co ($T_{1/2}$ = 271.79 дня) и ^{58}Co ($T_{1/2}$ = 9.15 ч) – могут быть получены путем нейтронного расщепления. Активность нуклидов ^{56}Co и ^{58}Co может быть уменьшена за счет хранения очищенного цинка под землей, а также за счет минимизации времени, необходимого для синтеза и выращивания кристаллов ZnSe, и быстрой доставки кристаллов ZnSe в подземное хранилище. Для двух других изотопов, ^{54}Mn и ^{57}Co, мы не предусматриваем значительного снижения активности при хранении под землей и оптимизации производственного времени из-за относительно длительного периода полураспада.

Заслуживает внимания ситуация, в отношении радионуклидной чистоты, с изотопом ^{65}Zn ($T_{1/2}$ = 244.26 дня). Из-за способа образования путем захвата нейтрона изотопом ^{64}Zn, наиболее распространенного естественного изотопа ^{64}Zn (49.17%), его активность более чем на порядок выше по сравнению с другими космогенно активированными нуклидами. Это надо принимать во внимание, когда ставится задача достижения низких фоновых уровней – около 10^{-3} имп./кэВ/кг/год. Один из эффективных способов уменьшить его вклад заключается в выборе исходного металлического цинка с наименьшей активностью нуклида ^{65}Zn с последующим хранением в течение длительного времени под землей. Затем, при проведении очистки и выращивания кристаллов ZnSe, исключить любую возможность повторной активации этого ядра, в частности путем проведения этих операций под землей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан процесс получения высокочистого гранулированного цинка для выращивания сцинтилляционных кристаллов $Zn^{82}Se$, предназначенных для изучения безнейтринного двойного бета-распада 2β(0ν) изотопа ^{82}Se в эксперименте CUPID-0. Произведена опытная партия гранулированного цинка чистотой более 99.999%, предназначенная для дальнейших исследований в подземной лаборатории Гран-Сассо.

Помимо детального химического анализа высокочистого цинка, проведены исследования изотопного состава цинка и выполнены фоновые измерения, обусловленные остаточными радиоактивными нуклидами. В то время как образец высокочистого цинка содержал очень мало природных радионуклидов ^{40}K, ^{60}Co, ^{137}Cs и из цепочек урана и тория (были установлены лишь верхние пределы), была отмечена значительная активность некоторых специфических нуклидов, таких как ^{54}Mn, ^{56}Co, ^{57}Co, ^{58}Co и ^{65}Zn, на уровне от десятых до нескольких единиц мБк/кг.

Обращается внимание на необходимость принимать во внимание вклад в фоновый уровень космогенно активируемых нуклидов, в частности изотопа ^{65}Zn. Обсуждаются возможные способы уменьшения активностей космогенно активных нуклидов. Одним из кардинальных способов уменьшения космогенного влияния является проведение процессов очистки цинка, синтеза и выращивания кристаллов ZnSe в подземных лабораториях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы глубоко признательны сотрудникам Laboratori Nazionali del Gran Sasso (LNGS, Assergi, Italy) за проведение измерений и предоставление данных по изотопическому составу и содержанию радионуклидов в цинке высокой чистоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барабаш А.С.* Эксперименты по поиску двойного бета-распада: современное состояние и перспективы // УФН. 2014. Т. 184. № 5. С. 524–530. https://doi.org/10.3367/UFNr.0184.201405f.0524
2. *Gironi L.* Scintillating bolometers for Double Beta Decay Search // Nucl. Instrum. Meth. A. 2010. V. 617. № 1–3. P. 478–481. https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.10.080
3. *Arnaboldi C., Capelli S., Cremonesi O., Gironi L., Pavan M., Pessina G., Pirro S.* Characterization of ZnSe Scintillating Bolometers for Double Beta Decay // Astropart. Phys. 2011. V. 34. № 6. P. 344–353. https://doi.org/10.1016/j.astropartphys.2010.09.004
4. *Ковтун Г.П., Щербань А.П.* Устройство для рафинирования металлов дистилляцией в вакууме: Патент 1246, Украина. // 2002. Б.И. № 5.
5. *Щербань А.П.* Получение высокочистых металлов для производства низкофоновых сцинтилляционных детекторов редких событий // ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2011. № 6(19). С. 3–10. URL: https://vant.kipt.kharkov.ua/TABFRAME.html
6. *Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В., Солопихин Д.А., Вирич В.Д., Пироженко Л.А.* Получение высокочистых гранулированных металлов кадмия, цинка и свинца // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2017. № 1–2. С. 55–60. https://doi.org/10.15222/TKEA2017.1-2.55
7. *Berglund M., Wieser M.E.* Isotopic Compositions of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. № 2. P. 397–410. https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-06-02
8. *Arpesella C.* A Low Background Counting Facility at Laboratori Nazionali del Grans Sasso // Appl. Rad. Isot. 1996. V. 47. № 9–10. P. 991–996. https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00097-8

9. *Neder N., Heusser G., Laubenstein M.* Low-Level Germanium-Spectrometer To Measure Very Low Primordial Radionuclide Concentrations // Appl. Rad. Isot. 2000. V. 53. № 1–2. P. 191–195. https://doi.org/10.1016/S0969-8043(00)00132-9

10. *Heusser G., Laubenstein M., Neder N.* Low-Level Germanium-Ray Spectrometry at the Bq/kg Level and Future Developments towards Higher Sensitivity // Radioactivity Environment. 2006. V. 8. P. 495–510. https://doi.org/10.1016/S1569-4860(05)08039-3

11. *Budjas D., Hampel W., Heisel M., Heusser G., Keillor M., Laubenstein M., Maneschg W., Rugel G., Schönert S., Simgen H., Strecker H.* Highly Sensitive Gamma-Spectrometers of GERDA for Material Screening: Part 2 // Proc. XIV Int. Baksan School "Particles and Cosmology" Baksan Valley, Kabardino-Balkaria, Russia, April 16–21, 2007. INR RAS, Moscow 2008. ISBN 978-5-94274-055-9, P. 233–238. arXiv:0812.0768 [physics.ins-det]

12. *Boswell M. et al.* MaGe – a Geant4-Based Monte Carlo Application Framework for Low-Background Germanium Experiments // IEEE Trans Nucl. Sci. 2011. V. 58. P. 1212–1220. https://doi.org/10.1109/TNS.2011.2144619

13. *Heisel M., Kaether F., Simgen H.* Statistical Analysis of Low-Level Screening Measurements via Gamma-Spectroscopy // Appl. Rad. Isot. 2009. V. 67. № 5. P. 741–745. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.01.028