

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Солопихін Дмитро Олексійович



УДК 669.054.2

ВИСОКОЧИСТІ МЕТАЛИ ДЛЯ НИЗЬКОФОНОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ

01.04.07 – фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» Національної академії наук України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Ковтун Геннадій Прокопович,
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, начальник науково-дослідної лабораторії напівпровідникових матеріалів відділу чистих металів, металофізики і технологій нових матеріалів.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
Притула Ігор Михайлович,
Інститут монокристалів НАН України, директор.

доктор фізико-математичних наук, професор
Малихін Сергій Володимирович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут» МОН України,
завідувач кафедри фізики металів і напівпровідників.

Захист відбудеться «11» травня 2021 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01 у Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

Автореферат розіслано «16» березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01



Мануйленко О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Високочисті метали, в тому числі й легкоплавкі, знаходять широке застосування у фундаментальних дослідженнях і різних галузях науки та техніки.

Останнім часом високочисті речовини широко застосовуються в астрофізиці. Це пов'язано з експериментами в області дослідження елементарних частинок космологічного походження з метою розширення наших уявлень про навколишній нас світ, які в даний час становлять $\sim 4\%$ від дійсного матеріального світу Всесвіту. До решти Всесвіту відносять так звані темну матерію (22%) та темну енергію (74%), про природу яких є вельми невиразні уявлення. Тому основні зусилля спрямовані на пояснення складу Всесвіту, зокрема, природи темної матерії, темної енергії; вивчення властивостей нейтрино і його ролі в розвитку Всесвіту; дослідження космічних випромінювань; пошуки гравітаційних хвиль і різних ефектів за межами стандартної моделі елементарних частинок. Важливість цієї проблеми підтверджується присудженою Нобелівською премією з фізики в 2015 році керівникам двох експериментальних груп, що вивчають властивості нейтрино і Постановою Президії НАН України №171 від 01.07.2015, де зазначено, що дослідження, які дозволяють вирішити сучасні проблеми фізики ядра і елементарних частинок є актуальними.

Експерименти спрямовані на реєстрацію часток темної матерії, 2β -розпаду (який дозволяє вивчати властивості нейтрино) та інших рідкісних ядерних подій вимагають виконання як мінімум двох умов: перша - проведення експериментів глибоко під землею (існують більш 20 таких лабораторій) для зниження фону від космічних променів і друга - отримання високочистих речовин для створення низькофонових високочутливих детекторів(сцинтиляторів) і захисних екрануючих матеріалів від залишкового радіаційного впливу навколишнього середовища.

Щоб досягти високих властивостей сцинтиляційного детектора на кожному етапі його виробництва встановлюються дуже жорсткі вимоги. Особливо жорсткі вимоги ставляться на початковому етапі виробництва, тобто при отриманні надчистих компонентів.

У даній роботі розглядаються способи отримання високочистих природного Cd, кадмію ізотопно-збагаченого 106 та 116 ізотопом (^{106}Cd , ^{116}Cd) і археологічного свинцю ($^{\text{арх}}\text{Pb}$), які застосовуються в якості компонентів у світловодах, детекторах іонізуючих випромінювань та низькофонових сцинтиляторах. Крім високого ступеня радіоактивної чистоти (концентрація домішок K, Th, U і Ra $<0,1$ ppt), дані метали, повинні мати високий ступінь чистоти і по відношенню до ряду домішкових елементів (Ni, Cu $<0,2$ ppm; Fe, Mg, Mn, Cr, V, Co <2 ppm), що погіршують оптичні та сцинтиляційні властивості сцинтиляторів. Зокрема, у разі рафінування дорогих ізотопно-збагачених ^{106}Cd і ^{116}Cd , до вище перерахованих вимог додається додаткова - мінімізація безповоротних втрат.

Тому, дослідження процесів глибокого рафінування та розробка нових комплексних методів отримання легкоплавких (Cd і Pb, в тому числі ізотопно-збагачених ^{106}Cd і ^{116}Cd) металів високої чистоти, придатних для створення низькофонових сцинтиляторів, а також вивчення властивостей отриманих металів, є важливим і актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась автором протягом 2008-2019 рр. в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» і безпосередньо пов'язана з виконанням ряду державних і галузевих програм, проектів і договірних робіт:

1) НДР «Розвиток фізичних основ глибокого рафінування металів і створення на їх основі сплавів для атомної і термоядерної енергетики» на 2005-2010 рр. Робота виконувалась в рамках Відомчої тематики ННЦ ХФТІ. Шифр III-11-06 (ІФТТМТ). № держреєстрації 080906UP0010;

2) НДР «Розробка наукових основ отримання високочистих кристалічних і аморфних матеріалів на основі Be, Zr, Hf та інших металів з поліпшеними фізико-механічними і радіаційними властивостями, які використовуються в ядерній фізиці та енергетиці» на 2011-2015 рр. Робота виконувалась в рамках Відомчої тематики ННЦ ХФТІ. Шифр III-11-11 (ІФТТМТ). № держреєстрації 0111U008993;

3) НДР «Фундаментальні наукові дослідження зі створення конструкційних та функціональних матеріалів з керованою структурою на основі чистих та надчистих металів (Zr, Hf, Be, Mg, Nb, Cd, Zn, Ag, Te, РЗМ та ін.) з властивостями, що забезпечують сталий розвиток та конкурентоспроможність ядерної енергетики та інших галузей економіки України» на 2016-2020 рр. Робота виконувалась в рамках Відомчої тематики ННЦ ХФТІ. Шифр III-1-16 (ІФТТМТ). № держреєстрації 0116U006366;

4) НТР «Розробка технологічного процесу очистки ізотопно-збагаченого кадмію до високого ступеня чистоти». Виконана за договором № 06/11 від 20 лютого 2008 р. з Інститутом ядерних досліджень НАН України, м. Київ;

5) НТР «Очистка зразків ізотопно-збагаченого кадмію до високого ступеня чистоти». Виконана за договором № 08/11 від 20 лютого 2008 р. з Інститутом ядерних досліджень НАН України, м. Київ;

6) НТР «Розробка способу отримання високочистого свинцю». Виконана за договором № 14/11 від 09 квітня 2008 р. з Інститутом ядерних досліджень НАН України, м. Київ;

7) НТР «Розробка процесу отримання і виготовлення дослідної партії високочистого археологічного свинцю». Виконана за договором № 11/11-2010 від 29 жовтня 2010 р. з Інститутом ядерних досліджень НАН України, м. Київ;

8) НТР «Очистка археологічного Pb для отримання кристалів PbWO₄». Виконана на замовлення Національного інституту ядерної фізики (Рим, Італія) №7346 від 25 вересня 2017 року;

9) НДР «Розробка технології отримання монокристалів CdZnTe спектрометричної якості та детекторів на їх основі для діагностики та контролю процесів і обладнання АЕС». Робота виконувалась спільно з Інститутом монокристалів НАН України в період 2016-2018 рр., згідно з програмою НАНУ «Наукове забезпечення розвитку ядерно-енергетичного комплексу та перспективних ядерних технологій». Шифр – «ГЕТТЕР». № держреєстрації 0116U001772.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є дослідження фізичних процесів глибокого рафінування та створення нових комплексних методів отримання природного Cd, ізотопно-збагачених ¹⁰⁶Cd і ¹¹⁶Cd та археологічного Pb високої чистоти, придатних для одержання низькофонових сцинтиляторів, а також

дослідження фізико-механічних властивостей високочистих компонентів і сцинтиляційних кристалів на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1) Проаналізувати сучасні методи глибокого рафінування свинцю та кадмію, в тому числі ізотопно-збагаченого ^{106}Cd , ^{116}Cd , і провести порівняння характеристик цих методів;

2) Виконати розрахункові дослідження фізичних закономірностей поведінки домішок в процесі рафінування ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{арх}Pb різними методами дистиляції у вакуумі, в тому числі із застосуванням в процесі дистиляції хімічно активних гетерних фільтрів та дистиляції в рідку фазу;

3) За результатами розрахункових та аналітичних досліджень визначити оптимальні процеси рафінування ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{арх}Pb , з метою досягнення необхідного рівня їх чистоти;

4) Виконати експериментальні дослідження з рафінування ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{арх}Pb , комплексним методом, що включає ряд процесів: прогрів, фільтрацію, дистиляцію, в тому числі із застосуванням в процесі дистиляції хімічно активних гетерних фільтрів та дистиляцію в рідку фазу, а також отримати високочисті компоненти у вигляді гранул;

5) Провести дослідження фізико – механічних властивостей отриманих металів (Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{арх}Pb) і низькофонових сцинтиляційних кристалів на їх основі.

Об'єкт дослідження: процеси рафінування Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{арх}Pb та їх фізико-механічні властивості.

Предмет дослідження: вплив домішкових елементів на дистиляційні процеси рафінування Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{арх}Pb і на властивості цих металів й сцинтиляційних кристалів на їх основі.

Методи дослідження. Для досягнення поставленої мети і вирішення завдань були використані наступні методи дослідження:

1) Розрахункові методи для визначення оптимальних схем рафінування дистиляцією у вакуумі, а також встановлення впливу гетера на процес дистиляції;

2) Експериментальні методи дистиляції Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{арх}Pb для отримання дослідних партій високочистих зразків;

3) Методи лазерної мас-спектрометрії (LMS), мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), а також атомно-абсорбційної спектроскопії для визначення домішкового складу металів;

4) Метод мас-спектрометрії для визначення газовиділення в кадмії;

5) Метод оптичної мікроскопії для вивчення структури отриманих зразків;

6) Метод акустичної емісії для вивчення механічних властивостей високочистого кадмію при його пластичній деформації;

7) Метод імпульсної ультразвукової спектроскопії для досліджень ізотопічних ефектів в кадмії;

8) Метод оптичної спектроскопії для досліджень властивостей кристалів.

Наукова новизна одержаних результатів. При виконанні дисертаційної роботи були одержані вперше наступні нові результати:

1) Методом теоретично-розрахункових досліджень визначені процеси глибокого рафінування Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$, придатних для високоякісних низькофонових сцинтиляційних кристалів;

2) З використанням комплексного процесу рафінування, що включає прогрів, фільтрацію і дистиляцію, в тому числі дистиляцію через гетерний фільтр та у рідку фазу, отримані надчисті ($> 99,999$ мас.%) зразки ізотопно-збагаченого кадмію (^{106}Cd , ^{116}Cd) та археологічного Pb у гранульованому вигляді. Показано, що рафінування ^{106}Cd , ^{116}Cd дистиляцією з гетерним фільтром дозволяє знизити практично на порядок вміст домішок проникнення (азот, кисень, вуглець) і ряду металевих домішок, в порівнянні з дистиляцією без фільтру;

3) Встановлено, що при пластичній деформації високочистого Cd при кімнатній температурі спостерігається аномальний ефект зростання зерен, який різко збільшується із підвищенням чистоти кадмію й зменшенням швидкості деформації, що пов'язано з перерозподілом енергії пластичної деформації в енергію зростання зерен;

4) Проведені низькотемпературні (77 - 300 K) акустичні дослідження високочистих ізотопно-збагачених ^{106}Cd , ^{116}Cd та виявлені ізотопічні ефекти першого та другого порядку в швидкості поширення та загасанні повздовжніх хвиль в різних зразках кадмію;

5) Показано, що отримані з високочистих компонентів ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$ сцинтиляційні кристали мають високе світлопропускання й енергетичну роздільну здатність детектора, які відповідають вимогам чутливих експериментів по дослідженню рідкісних ядерних подій в астрофізиці.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено процеси глибокого рафінування ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$ (Пат. № 94547, № 131214) і одержані гранульовані високочисті ($> 99,999$ мас.%) зразки цих металів, які були використані в якості компонентів для створення низькофонових сцинтиляторів і світловодів на основі вольфраматів (Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$)WO₄. Подібні сцинтилятори застосовувалися для пошуку 2β-розпаду ядра ^{116}Cd на низькофоновій спектрометричній установці в Солотвінській підземній лабораторії ІЯД НАН України, а останнім часом використовуються в підземній Національній лабораторії Гран Сассо (Італія), для пошуку 2β-розпаду ядра ^{106}Cd , з використанням кристала $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ в якості світловода. Також планується проведення вимірювань кристала $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$, як низькотемпературного баллометра у Франції для пошуку темної матерії. Розроблений процес виготовлення та пристрій для гранулювання легкоплавких металів також використовувались для отримання напівпровідникових монокристалів CdZnTe при виконанні спільних робіт з Інститутом монокристалів НАН України в період 2016-2018 рр. і монокристалів Zn⁸²Se при виконанні спільних робіт з Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України та Національним інститутом ядерної фізики (Рим, Італія). Розвинені фізичні представлення фізико-механічних властивостей високочистих кадмію та його ізотопів.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертації, відображені в роботах [1-31], отримані автором самотійно. Дисертант приймав безпосередню участь у постановці мети і завдань дисертаційної роботи, самотійно провів пошук та аналіз літературних джерел за темою дисертаційного дослідження. Брав

безпосередню участь у плануванні, підготовці та виконанні, наведених у дисертаційній роботі, розрахункових і експериментальних досліджень з рафінування Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$, у розробці відповідних пристроїв для рафінування (Пат. № 94547) и подальшого гранулювання (Пат. № 131214) металів. Брав безпосередню участь в отриманні зразків для досліджень і вивченні їх структури, акустичних, механічних властивостей, аналізі і трактовці експериментальних результатів та підготовці наукових публікацій. У наукових роботах, опублікованих в співавторстві, дисертанту належить:

1) Розрахунок ефективності процесу дистиляційного очищення [2, 5, 9], температурних і часових режимів процесу дистиляції, обґрунтування застосування гетерних фільтрів в процесі рафінування [1-3, 8, 22, 24];

2) Участь у розробці дистиляційного пристрою для очищення археологічного свинцю [14] і проведенні експериментальних досліджень з рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію (^{106}Cd , ^{116}Cd) [2-4, 6-8, 10, 16-24, 29, 31] та археологічного свинцю ($^{\text{арх}}\text{Pb}$) [5, 9, 10, 14, 18, 20-23, 28, 31];

3) Участь в розробці пристрою для гранулювання високочистих компонентів і отриманні високочистих гранул [10, 15, 29];

4) Участь в дослідженнях властивостей отриманих металів та кристалів на їх основі [3, 4, 6, 11-13, 25-27, 30], обговоренні та аналізі отриманих результатів [1-31].

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертації доповідалися і обговорювалися на наступних міжнародних конференціях:

- I та II Всеукраїнські конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Матеріали та технології», СММТ-2008 та 2011 рр., м. Київ [16, 20];

- 1st and 2nd International Workshop «Radiopure Scintillators for EURECA», RPScint'2008 and 2009, INR, Kyiv [17, 18];

- XIV Конференция и VI школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 30.05-02.06.2011, г. Н.Новгород, Россия [19];

- III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы: «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 29.05- 01.06.2012, г. Москва, Россия [22];

- XX Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, 10-15.09.2012, м Алушта, Крим [23];

- VV Міжнародна конференція «Актуальні проблеми міцності» 9-13.06.2014, м. Харків [25];

- 1, 2, 3, 4 Міжнародні конференції «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості», 2011, 2013, 2015, 2017 рр., м. Харків [21, 24, 26-30];

- III International Conference «Innovative technologies in science and education. European experience», 12 - 14 November 2019, Amsterdam, Netherlands [31].

Публікації. За темою дисертації опубліковано 31 наукова робота [1-31]: 11 статей у фахових наукових журналах, серед яких 8 включені до міжнародних наукометричних баз Scopus і Web of Science [1, 3, 5-8, 12, 13], 2 статті [2, 4] у науково-технічних журналах, що додатково характеризують дисертацію, а також 2

патенти України [14, 15], 16 матеріалів та тез доповідей на міжнародних та національних наукових конференціях [16-31].

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і одного додатку. Повний обсяг дисертації становить 145 сторінок і включає 30 рисунків, 18 таблиць. Список використаних джерел викладений на 15 сторінках налічує 139 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** наведено загальну характеристику дисертаційної роботи, а саме: обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертації, визначено та сформульовано основну мету та задачі дослідження, викладено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, описано особистий внесок здобувача в проведених дослідженнях, наведено відомості про апробацію здобутих результатів дисертаційної роботи та публікації за темою дисертації, описано структуру дисертації.

У **першому розділі** дисертації «Аналіз сучасних процесів і методів глибокого рафінування свинцю і кадмію для отримання низькофонових сцинтиляторів» розглянуто та проаналізовано існуючі відомі методи глибокого рафінування свинцю та кадмію, зроблено порівняння ефективності цих методів та досягнутих результатів рафінування при їх використанні.

Описано вимоги до високочистих Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$, які є головними компонентами при створенні низькофонових сцинтиляторів і світловодів на основі вольфраматів даного ряду легкоплавких металів (Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb})\text{WO}_4$, що застосовуються для досліджень 2β -розпаду та інших рідкісних ядерних подій [4].

За підсумками літературного огляду була сформульована мета, визначені основні задачі дисертаційної роботи, які були успішно розв'язані в рамках дисертаційних досліджень.

У **другому розділі** «Методи дослідження і обладнання» описуються різноманітні методи і обладнання для проведення досліджень Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$ та сцинтиляційних монокристалів на їх основі.

В процесі виконання дисертаційної роботи для отримання високочистих Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$ досліджувались дистиляційні методи їх рафінування, реалізовані за допомогою модифікованого устаткування, детальний опис якого представлено у цьому розділі. Зазначені й методики підготовки вихідних та отриманих зразків Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$ для подальших досліджень.

Для визначення вмісту домішок зразки Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$ до рафінування та після досліджувались методами ICP-MS і LMS (ICP-MS - метод мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, Національна лабораторія Гран Сассо (Італія) і LMS - метод лазерної мас-спектрометрії, реалізований на мас-спектрометрі Емал-2, ННЦ ХФТІ).

Для дослідження зразків кадмію різної чистоти (вихідний Cd марки ЧДА, Cd після дистиляції та Cd після дистиляції через Zr-Fe фільтр) методом мас-спектрометрії на предмет десорбції (газовиділення), при їх нагріванні у вакуумі в діапазоні температур 0 ... 325 °C, використовувався мас-спектрометр MX7203. За допомогою універсальної випробувальної машини 1958-У10 в процесі стискання

циліндричних зразків кадмію різної чистоти при кімнатній температурі на різних швидкостях деформації досліджували механічні властивості, та під час цих випробувань, за допомогою акустичного комплексу М400, синхронно досліджували акустичну емісію, що виникає при деформації матеріалу. Мікроструктура цих зразків досліджувалася методом оптичної мікроскопії за допомогою оптичного мікроскопу Axio Observer MAT Inverse Microscope, а вимірювання мікротвердості за Вікерсом проводили за допомогою приладу ПМТ-3 (при навантаженні на індентор 10 ... 20 г).

Для вивчення властивостей високочистих ізотопно-збагачених ^{106}Cd та ^{116}Cd використовувався метод імпульсної ультразвукової спектроскопії.

Для вивчення оптичних властивостей та визначення якості готових монокристалів на основі отриманих в даній роботі високочистих компонентів Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{208}Pb використовувався метод оптичної спектроскопії.

Матеріали цього розділу опубліковані в роботах [3, 4, 6, 7, 9-14].

У третьому розділі «Розрахункові дослідження процесу рафінування кадмію і свинцю» проводились розрахункові дослідження дистиляційних методів рафінування Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{208}Pb для визначення ефективності обраного методу, та аналіз впливу гетерних матеріалів при дистиляційному методі очищення.

При проведенні даних розрахунків використовувалися основні рівняння для розрахунку ефективності процесу перегонки, а також рівняння для визначення температурних і часових параметрів процесу дистиляції. В результаті були визначені значення швидкості випаровування кадмію і свинцю W , за допомогою рівняння Кнудсена – Ленгмюра:

$$W = kp = 5,8333 \cdot 10^{-2} p \sqrt{M/T}, \quad (1)$$

(де $k = 5,8333 \cdot 10^{-2} \sqrt{M/T}$, $\text{г}(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм рт. ст.})^{-1}$ – коефіцієнт в рівнянні Кнудсена – Ленгмюра, M - молекулярна маса речовини, p – її тиск пари, T - температура) та часова залежність ступеня очищення розплаву основного рафінуємого металу у вакуумі від деяких домішок при різних температурах розплаву за формулою:

$$t = \frac{G_0}{kbp_B^0 \gamma_B F} \ln \frac{N_0}{N_1}, \quad (2)$$

(де $k = W_B / p_B^0$ - коефіцієнт пропорційності між швидкістю випаровування W_B чистого компонента B і тиском пари p_B^0 , $b = M_B/M_A$ - відношення молекулярних мас домішки B і основи A , N_0 і N_1 - початкова і кінцева молярна концентрація домішкового компонента B в розплаві, γ_B - коефіцієнт активності компонента B , F – площа випаровування), а також отримані значення ідеальних коефіцієнтів розділення домішок α_i :

$$\alpha_i = \frac{p_A^0 \sqrt{M_B}}{p_B^0 \sqrt{M_A}}, \quad (3)$$

(де p_A^0 - тиск пару основного компонента A), та визначені легколеткі, важколеткі й важко видаляємі домішки.

Проведено дослідження закономірностей поведінки домішкових елементів в процесі рафінування Cd та Pb і побудовані залежності ефективності очищення

розплаву x_p/x_0 від змінення початкової маси металу G_p/G_0 і ступеня очищення конденсату x_k/x_0 від долі перегонки кадмію та свинцю G_k/G_0 :

$$\frac{x_p}{x_0} = \left(\frac{G_p}{G_0} \right)^{\alpha_i - 1} \quad \text{і} \quad \frac{x_k}{x_0} = \frac{1 - \left(1 - \frac{G_k}{G_0} \right)^{\alpha_i}}{\frac{G_k}{G_0}}, \quad (4)$$

(де x_0 і x_p - початковий і кінцевий вміст домішки В у розплаві компонента А, ваг. %, x_k - вміст домішки в конденсаті, ваг. %, G_0 та G_p - початкова і кінцева маса розплаву, G_k - маса конденсату). Результати досліджень представлені на рис. 1-2 (де $\beta = 1/\alpha_i$).

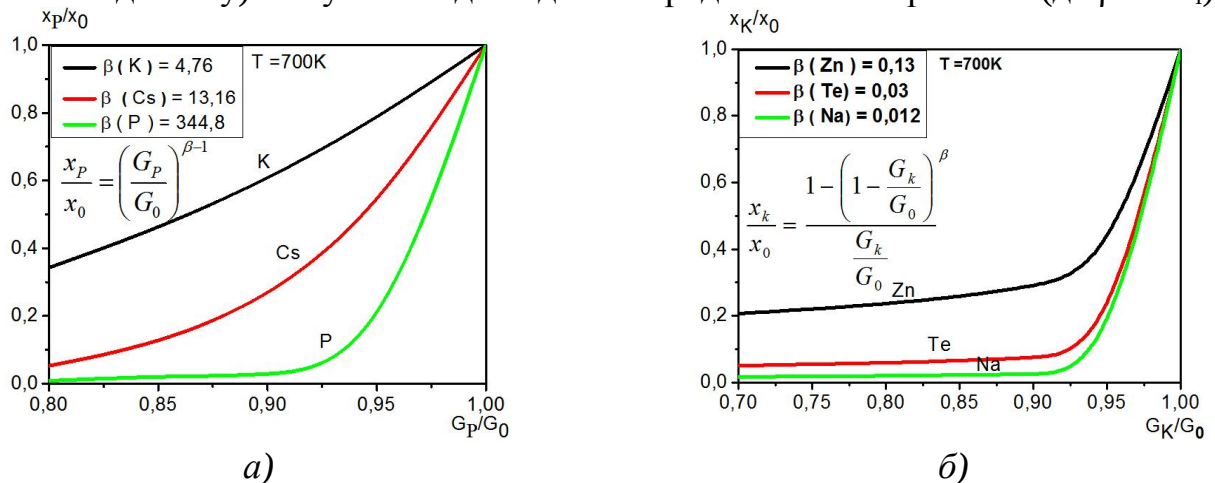


Рис. 1. Результати розрахунку ефективності дистиляційного очищення кадмію:
а) залежність ступеня очищення розплаву Cd від K, Cs і P від долі залишку;
б) залежність ступеня очищення конденсату Cd від Zn, Te і Na від долі перегонки.

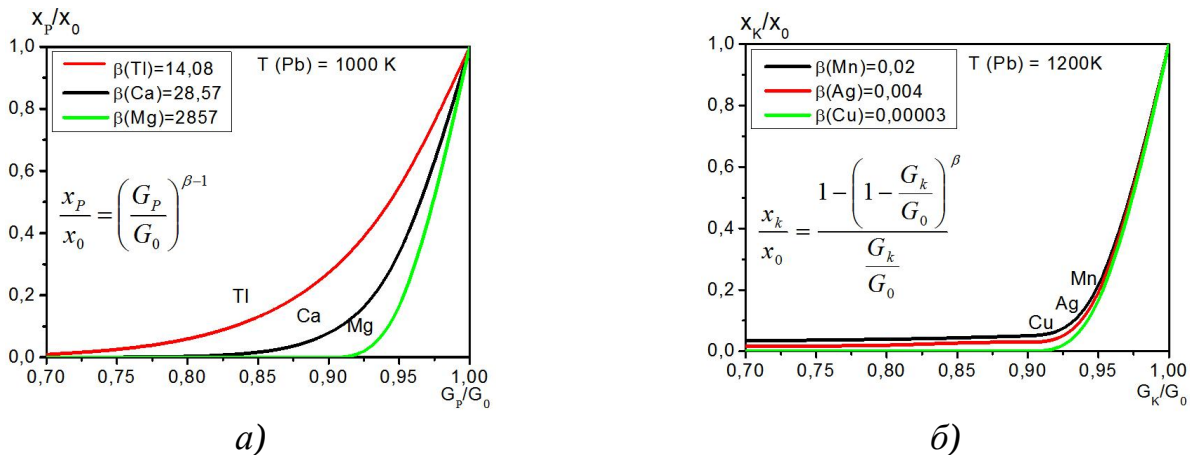


Рис. 2. Результати розрахунку ефективності дистиляційного очищення свинцю:
а) залежність ступеня очищення розплаву Pb від Tl, Ca і Mg від долі залишку;
б) залежність ступеня очищення конденсату Pb від Mn, Ag і Cu від долі перегонки.

З рис. 1-2 видно, що основна очистка від легколетких домішок відбувається вже при випаровуванні більше 20 % розплаву, а при рафінуванні від важколетких домішок можна випаровувати більше 90 % основної заправки. Тобто, можлива поетапна очистка Cd та Pb від легколетких та важколетких домішок з незначною втратою основного металу < 10 %. Тому зроблено висновок, що процес очищення

слід розділити на кілька етапів.

Також, використовуючи основні термодинамічні рівняння, проводився аналіз впливу гетерних матеріалів при дистиляційному методі очищення. Виконаний термодинамічний аналіз окисно-відновлювальних реакцій оксидів кадмію і вуглецю з матеріалом гетеру зі сплаву Zr-Fe дозволив отримати вихідні дані для вибору оптимальних температурних і вакуумних умов проведення процесів глибокого рафінування кадмію від домішок проникнення.

Отримані результати розрахунків ефективності рафінування кадмію й свинцю враховувалися при виборі температурних і часових режимів в процесах дистиляційного очищення, а також при розробці вдосконалених дистиляційних пристроїв, що дозволили проводити поетапне очищення від легколетких та важколетких домішок прогрівом з фільтрацією й наступним очищенням дистиляцією в рідку фазу для свинцю, або з додатковим очищенням від газових домішок дистиляцією через гетерний фільтр для природного та ізотопно-збагаченого кадмію.

Матеріали цього розділу опубліковано в роботах [2, 5, 8, 9] і доповідалися на конференціях [19-21, 24, 28].

У четвертому розділі «Експериментальні дослідження рафінування свинцю, природного і ізотопно-збагаченого кадмію дистиляцією у вакуумі» описано використані матеріали та експериментальні дослідження методик рафінування свинцю, природного і ізотопно-збагаченого кадмію й отримання цих високочистих компонентів в гранульованому виді.

Вихідними матеріалами для експериментальних досліджень рафінування були:

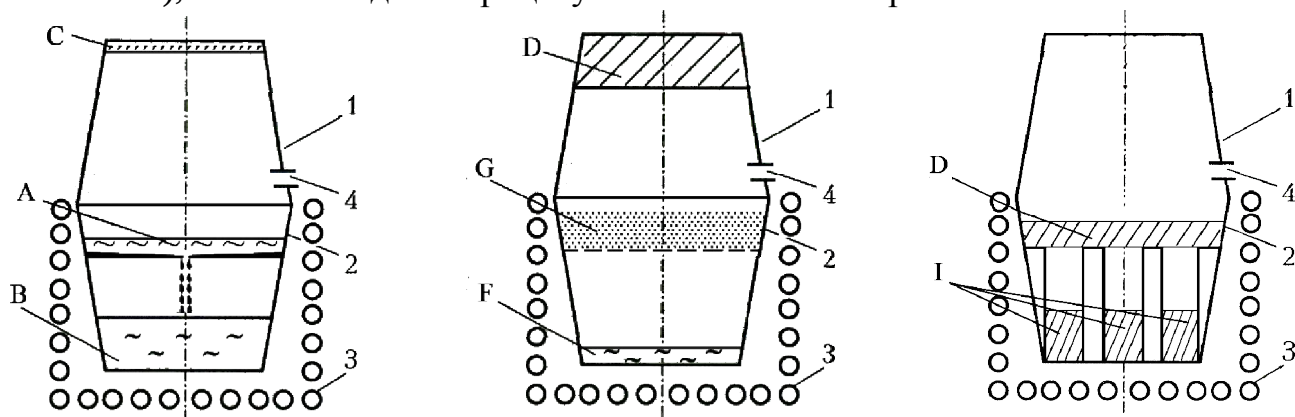
- кадмій технічної чистоти марки ЧДА (ТУ 6-09-3095-78), з вмістом Fe <0,002 мас. %, Cu <0,01 мас. %, Pb <0,02 мас. %, Zn <0,004 мас. % і масовою долею кадмію не менше 99,96 мас. %;

- кадмій збагачений 106 і 116 ізотопами (^{106}Cd і ^{116}Cd) з масовою долею відповідних ізотопів кадмію на рівні технічної чистоти і ізотопним збагаченням ^{106}Cd (66,4%), ^{116}Cd (82,2%), за даними мас-спектрометрії;

- археологічний свинець грецького походження, виявлений археологами на дні Чорного моря серед залишків грецького корабля I століття до н.е. Слід зазначити, що активність ^{210}Pb в грецькому свинці оцінена на рівні <(0,2-0,9) мБк / кг, що на порядки менше порівняно із спеціальним низько радіоактивним свинцем, а оцінена за допомогою мас-спектрометрії чистота ^{210}Pb була не менше 99,94 мас. %.

Згідно з розрахунковими даними експериментальні дослідження глибокого рафінування Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd і ^{210}Pb проводились розробленим комплексним методом, що включав: прогрів (для видалення легколетких домішок), фільтрацію (для видалення оксидів та шлаків), дистиляцію (для видалення важколетких домішок), в тому числі з використанням хімічно активного гетерного фільтру зі сплаву Zr(51)-Fe(49) мас. % (для додаткового видалення домішок проникнення та деяких металевих домішок) для природного та ізотопно-збагаченого кадмію, або дистиляцію в рідку фазу для археологічного свинцю. Фінальним етапом була розливка, для формування отриманих дистилятів в мірні зливки високого ступеня чистоти.

На рис. 3 схематично зображені перелічені етапи запропонованого комплексного методу рафінування Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd та відповідні пристрої. Згідно наведеної поетапної схеми, дистиляцію кадмію проводили при температурі випаровування (дистиляції) $T_{\text{дист}} = T_{\text{пл}} + (50 \dots 60) \text{ K} \sim 700 \text{ K}$ (де $T_{\text{пл}}$ - температура плавлення), з тиском під час процесу не більше 10^{-5} мм рт. ст.



а) - прогрів та фільтрація б) - дистиляція з гетером в) - розливка в зливки

Рис. 3. Схематичне зображення етапів (а, б, в) комплексного методу рафінування Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd та відповідні пристрої.

A - вихідний метал; B - відфільтрований метал; C - шар конденсату з легколеткими домішками; D - дистилят; F - залишок в тиглі з важколеткими домішками; G - гетерний фільтр; 1 - конденсатор; 2 - тигель; 3 - нагрівач; 4 - отвір, призначений для вакуумування і видалення легколетких домішок.

Для ізотопно-збагаченого кадмію, зважаючи на жорсткіші вимоги щодо збільшення виходу придатного продукту і мінімізації неповоротних втрат, через його високу вартість, схема процесу рафінування була частково змінена. Перший етап відгону легколетких домішок (прогрів і фільтрацію) проводили в атмосфері інертного газу - аргоні. На другому етапі очищення від важколетких домішок застосовували багаторазову дистиляцію, як із застосуванням фільтрів, так і без.

Розроблений комплексний метод, дозволяє знизити безповоротні втрати до $<1\%$, збільшити вихід придатного продукту до $> 95\%$ і отримати високочистий кадмій і його ізомери чистотою більше 5N. Обґрунтоване застосування гетерного фільтру дозволяє отримати більш чистий матеріал ($> 99,9996$ мас. %), як по домішкам проникнення, так і по окремим металевим домішкам, при цьому прискорити процес рафінування, зменшивши кратність дистиляцій. Перевагу застосування гетерного фільтру демонструють і зроблені вимірювання десорбції (газовиділення) в кадмії. За результатами яких видно, що кадмій, дистильований через гетер, найменше насичений газовими домішками.

Археологічний свинець, як і кадмій є легкоплавким матеріалом, але на відміну від кадмію має деяку особливість - його потрібно сильно перегрівати ($\sim 1200 \text{ K}$), щоб домогтися інтенсивного випаровування, бо його пружність пару при невеликому перегріві вище температури плавлення ($\sim 700 \text{ K}$) занадто мала. А це означає, що проста дистиляція, як у випадку кадмію, для археологічного свинцю не підходить. Тому, з урахуванням цих особливостей властивостей свинцю, на другому етапі рафінування використовувався розроблений спосіб і спеціальний пристрій (патент України №94547) для його дистиляції з конденсацією в рідку фазу (рис. 4).

Цей пристрій дозволяє отримувати високочистий свинець чистотою більше $> 99,9996$ мас. %.

Але отримані високочисті дистилати та їх зливки за своїми розмірами та масою були незручними при використанні в процесі підготовки вихідного завантаження для синтезу компонентів і подальшого отримання напівпровідникових і сцинтиляційних монокристалів без додаткового механічного подрібнення, яке не завжди дозволяє зберегти вихідну чистоту рафінованих матеріалів. Тому виникла необхідність отримання "сипучих" гранульованих високочистих Cd і Pb, з якими легко оперувати без небезпеки внесення забруднення, що було вирішено за допомогою розробленого пристрою (патент України № 131214), який дозволяє отримувати високочисті кадмій і свинець в гранульованому вигляді, практично зберігаючи при цьому вихідну чистоту рафінованого металу.

Однак, після зберігання на повітрі, гранули кадмію і свинцю окислюються. Кадмій окислюється протягом декількох діб, свинець - протягом декількох годин. Для запобігання цьому процесу був розроблений спосіб пасивації поверхні високочистих гранульованих Cd і Pb, яка забезпечує стійкість даних матеріалів до атмосферної корозії протягом тривалого часу.

Наведені на рис. 5 високочисті археологічний свинець, природний та ізотопно-збагачений кадмій, отримані в даній роботі, задовольняють всім вимогам (вміст домішок, високий вихід придатного матеріалу, мінімальні безповоротні втрати) до високочистих компонентів сцинтиляційних монокристалів та були використані для створення низькофонових сцинтиляторів і світловодів на основі вольфраматів даного ряду металів (Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$) WO_4 .

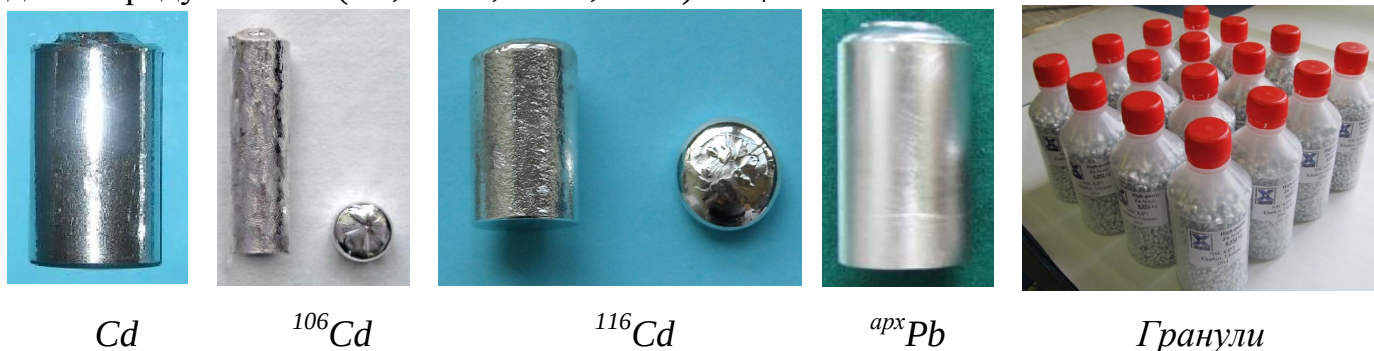


Рис. 5. Зовнішній вигляд зливок та гранул рафінованих Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$.

Матеріали цього розділу опубліковано в роботах [2-6, 9, 10, 14, 15] і доповідалися на конференціях [18-23, 28, 29, 31].

Розділ 5 «Дослідження фізико-механічних властивостей високочистих природного та ізотопно-збагаченого кадмію і кристалів (Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$) WO_4 для низькофонових сцинтиляційних детекторів» присвячений

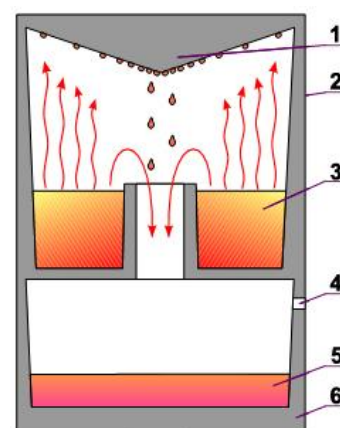


Рис. 4. Схема пристрою і його роботи для дистиляції $^{\text{арх}}\text{Pb}$:

1 - кришка; 2 - тигель з патрубком; 3 - розплав вихідного металу; 4 - отвір; 5 - розплав рафінованого металу; 6 - збірна ємність.

вивченню властивостей отриманих в даній роботі високочистих компонентів та вироблених монокристалів на їх основі.

Проведено дослідження пластичної деформації кадмію з різною швидкістю деформації, які виконувалися при його одночасних дослідженнях методом акустичної емісії. Було виявлено, що деформація високочистого кадмію при кімнатній температурі супроводжується зменшенням і зростанням зерна. На особливість динамічних зменшуючих процесів в процесі стиснення зразків кадмію сильно впливає чистота матеріалу. Деформування, наприклад, технічного кадмію відбувається при більш високих напруженнях. Це викликано великою кількістю домішок в технічному кадмії, які ускладнюють пластичну плинність матеріалу.

Тому було проведено ряд досліджень на високочистих зразках кадмію, при його деформації стисненням на 35% при кімнатній температурі з різними швидкостями $4,2 \cdot 10^{-3}$; $5,6 \cdot 10^{-4}$; $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Виявлено, що деформація високочистого кадмію супроводжується аномальним зростанням зерен, яке збільшується зі зменшенням швидкості деформації (див. рис. 6), що пов'язано з перерозподілом енергії пластичної деформації в енергію зростання зерен.

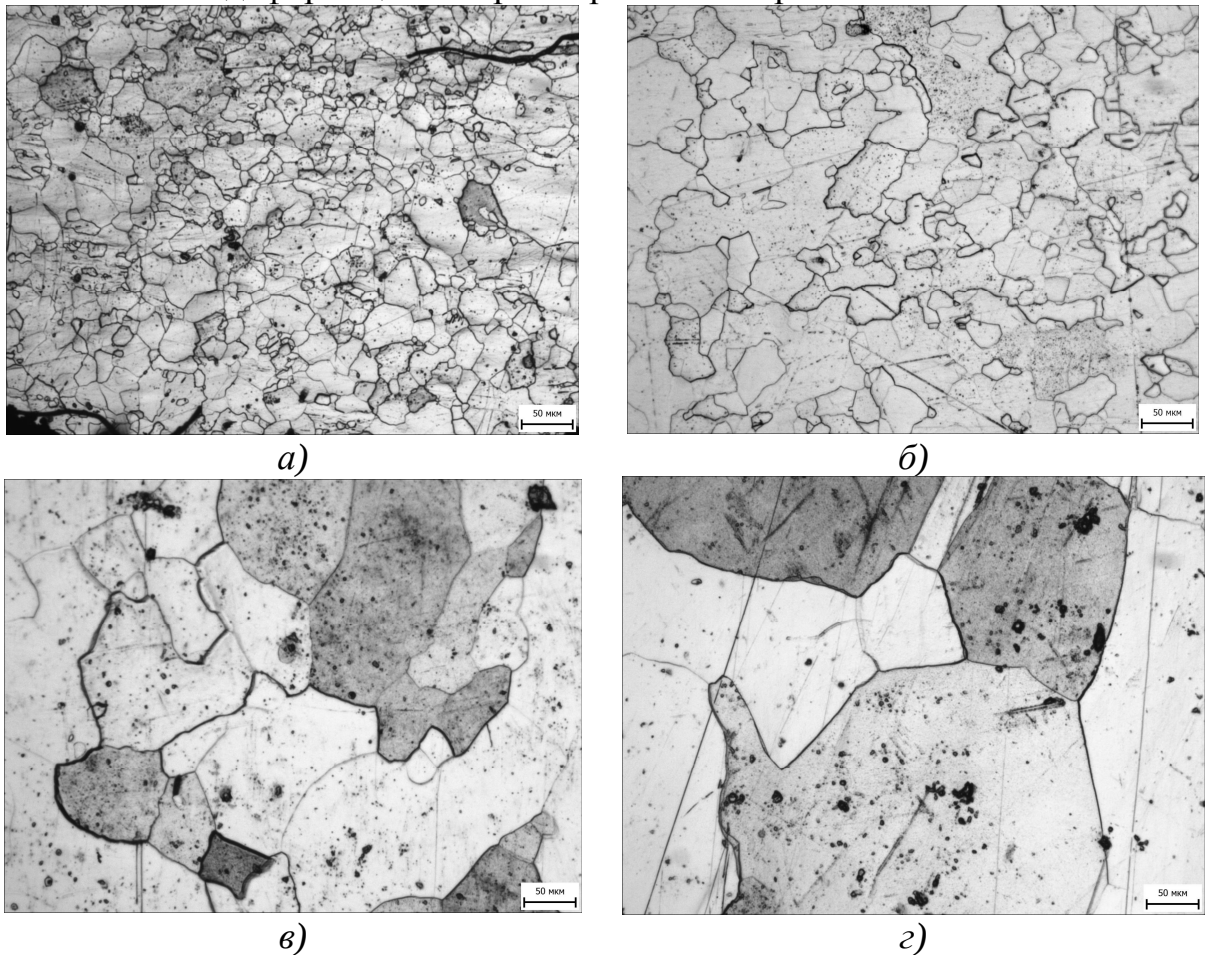


Рис. 6. Структура деформованого високочистого кадмію в початковому стані (а) і після деформації на 35% зі швидкістю: $4,2 \cdot 10^{-3}$ (б); $5,6 \cdot 10^{-4}$ (в); $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ (г).

Проведено дослідження ультразвукових властивостей високочистого ізотопно-збагаченого ^{106}Cd і ^{116}Cd , в інтервалі температур від рідкого азоту до кімнатної (77 - 300 K). При вимірюваннях температурної залежності швидкості поширення

ультразвуку виявили ізотопний ефект першого порядку, викликаний впливом мас ізотопів на фононний спектр (рис. 7). Лінійність ізотоп-ефекту першого порядку у квазігармонійній моделі розгляду фонон-фононної взаємодії, обумовлена безпосередньо зсувом фононних частот $\Delta\omega_i$ конкретних фононних мод обернено пропорційних $\sqrt{M_c}$. Вимірювання загасання поздовжнього ультразвуку дозволили виявити ізотопний ефект другого порядку, пов'язаний з ізотопічним фонон-фононним розсіюванням (рис. 8), яке може відбуватись через динамічну разупорядкованість, бо амплітуда і фаза коливань окремого домішкового ізотопу розташованого по вузлах ґратки і ізотопів що утворюють матрицю відрізняються, через різницю їх мас.

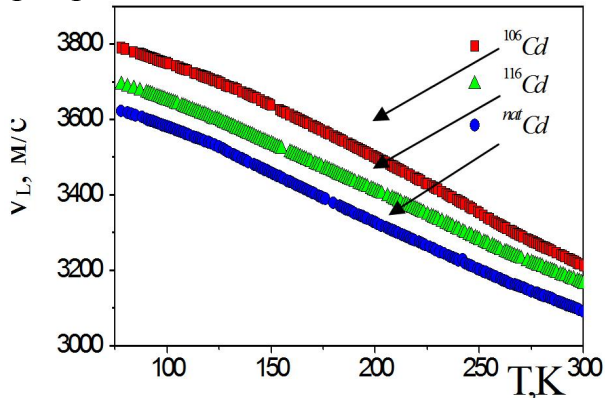


Рис. 7. Температурна залежність швидкості поширення пружних поздовжніх хвиль частотою 50 МГц в різних зразках кадмію.

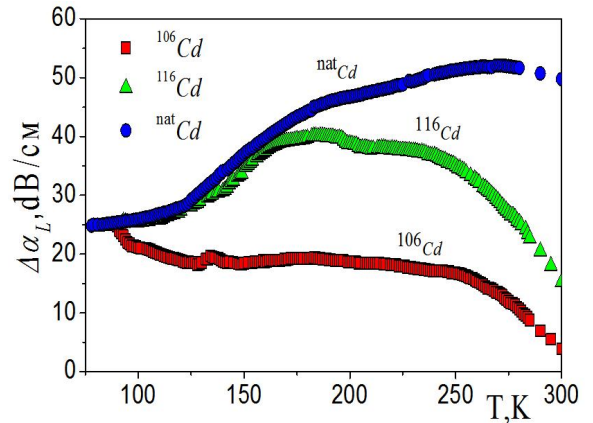
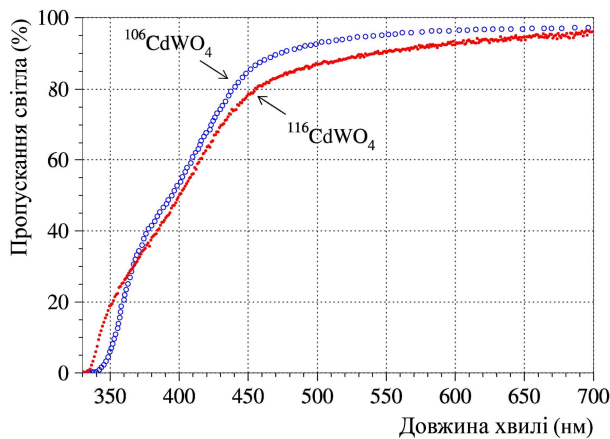
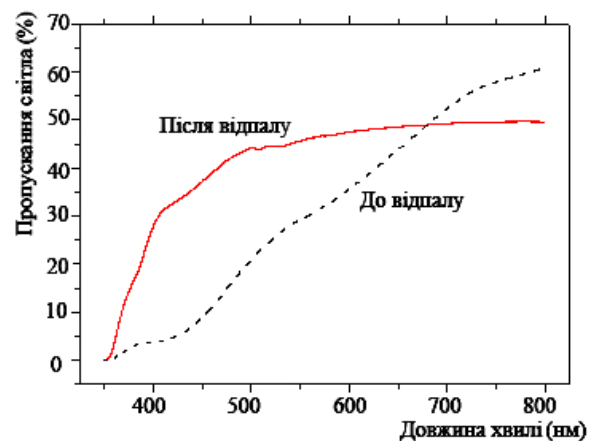


Рис. 8. Температурна залежність нормованого загасання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в різних зразках кадмію.



а)



б)

Рис. 9. Спектри пропускання кристалів $^{106}\text{CdWO}_4$ і $^{116}\text{CdWO}_4$ (а) та $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ до і після відпалу (б).

Проведено дослідження вирощених методом Чохральського, в Інституті неорганічної хімії ім. Миколаєва (Новосибірськ, Росія) і в Інституті сцинтиляційних матеріалів (м.Харків, Україна), монокристалів на основі високочистих Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$, отриманих в результаті виконання даної дисертаційної роботи. Монокристали фактично безбарвні, та не мають типових для подібних кристалів дефектів і мають гарні оптичні та сцинтиляційні характеристики, рис. 9.

З отриманих монокристалів (^{106}Cd , ^{116}Cd) WO_4 були виготовлені високоякісні сцинтилятори, а з $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ - світловод, які в даний час використовуються для досліджень рідкісних ядерних подій в Національній підземній лабораторії Гран Сассо (Італія)

Матеріали цього розділу опубліковано в роботах [4, 6, 11-13] і доповідалися на конференціях [25-27, 30].

ВИСНОВКИ

В результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень вирішено важливе наукове завдання з розробки комплексних процесів глибокого рафінування природного кадмію, кадмію ізотопно-збагаченого ^{106}Cd , ^{116}Cd й археологічного Pb, вивчені фізико-механічні властивості високочистих металів і низькофонових сцинтиляційних кристалів на їх основі, призначених для пошуку рідкісних ядерних подій в астрофізиці.

Найбільш важливі результати роботи полягають у наступному:

1) На основі аналізу існуючих даних і результатів теоретично-розрахункових досліджень визначені процеси глибокого рафінування Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$, придатних для створення низькофонових сцинтиляційних кристалів на їх основі.

2) Вперше, з використанням комплексного процесу рафінування, що включає прогрів, фільтрацію і дистиляцію, в тому числі дистиляцію через гетерний фільтр та дистиляцію у рідку фазу, отримані надчисті ($> 99,999$ мас.%) зразки ізотопно-збагаченого кадмію (^{106}Cd , ^{116}Cd) та археологічного Pb як у злитках, так і у гранульованому вигляді з високим виходом $> 95\%$ та мінімальними безповоротними втратами до 1%.

3) Вперше сформульовано вимоги до гетера і зроблено вибір робочого матеріалу гетера для очищення природного та ізотопно-збагаченого (^{106}Cd і ^{116}Cd) кадмію, що дозволило успішно вирішити задачу зниження практично на порядок вмісту домішок проникнення (азот, кисень, вуглець) і в декілька раз ряду металевих домішок, в порівнянні з дистиляцією без фільтру.

4) Вперше виявлено аномальний ефект зростання зерен при пластичній деформації високочистого Cd при кімнатній температурі, який різко збільшується із підвищенням чистоти кадмію й зменшенням швидкості деформації, що пов'язано з перерозподілом енергії пластичної деформації в енергію зростання зерен.

5) Вперше проведені низькотемпературні (77 - 300 K) акустичні дослідження високочистих ізотопно-збагачених ^{106}Cd , ^{116}Cd і виявлені ізотопічні ефекти першого та другого порядку в швидкості поширення та загасанні повздовжніх хвиль в різних зразках кадмію.

6) Вперше показано, що низькофонові сцинтилятори і світловоди на основі вольфраматів (^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$) WO_4 , які отримані з використанням високочистих компонентів ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$, мають високі світло пропускання і енергетичну роздільну здатність, високий ступень радіоактивної чистоти та відповідають вимогам до низькофонових сцинтиляційних кристалів, які наразі використовуються в чутливих експериментах по дослідженню рідкісних ядерних подій в астрофізиці.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Свинаренко А.П., Вирич В.Д., Кисиль Е.П., Филиппович Л.И. Исследование процесса получения высокочистого цинка как составляющего элемента детекторов ионизирующих излучений. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). 2008. № 1. С. 20-23.
2. Ажажа В.М., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Высокочистые металлы для микро- и нанoeлектроники. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. Декабрь 2008. № 6. Ч. 1. С. 33-37.
3. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Zelenskaja V.I., Boiko R.S., Danevich F.A., Kudovbenko V.M., Nagorny S.S. Production of radiopure natural and isotopically enriched cadmium and zinc for low background scintillators. // Functional materials. 2011. V. 18, № 1. P. 121-127.
4. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Зеленская В.И., Даневич Ф.А., Бойко Р.С., Нагорный С.С. Высокочистые материалы для разработки низкофоновых сцинтилляторов. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. Апрель 2011. №11. С. 45-50.
5. Boiko R.S., Virich V.D., Danevich F.A., Dovbush T.I., Kovtun G.P., Nagorny S.S., Nisi S., Samchuk A.I., Solopikhin D.A., Shcherban' A.P. Ultrapurification of Archaeological Lead. // Inorganic Materials. 2011. V. 47, №. 6. P. 645–648.
6. Barabash A.S., Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Cappella F., Caracciolo V., Chernyak D.M., Cerulli R., Danevich F.A., Di Vacri M.L., Dossovitskiy A.E., Galashov E.N., Incicchitti A., Kobychhev V.V., Konovalov S.I., Kovtun G.P., Kudovbenko V.M., Laubenstein M., Mikhlin A.L., Nisi S., Poda D.V., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Shcherban A.P., Shlegel V.N., D.A. Solopikhin, Stenin Yu.G., Tretyak V.I., Umatov V.I., Vasiliev Ya.V., Virich V.D. Low background detector with enriched $^{116}\text{CdWO}_4$ crystal scintillators to search for double β decay of ^{116}Cd . // Journal of Instrumentation. 2011. V. 6, № 8. P08011.
7. Poda D.V., Barabash A.S., Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Brudanin V.B., Cappella F., Caracciolo V., Castellano S., Cerulli R., Chernyak D.M., Danevich F.A., d'Angelo S., Degoda V.Ya., Di Vacri M.L., Dossovitskiy A.E., Galashov E.N., Incicchitti A., Kobychhev V.V., Konovalov S.I., Kovtun G.P., Laubenstein M., Mikhlin A.L., Mokina V.M., Nikolaiko A.S., Nisi S., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Shcherban A.P., Shlegel V.N., Solopikhin D.A., Tretyak V.I., Umatov V.I., Vasiliev Ya.V., Virich V.D. CdWO_4 crystal scintillators from enriched isotopes for double beta decay experiments. // Radiation Measurements. 2013. V. 56. P. 66-69.
8. Kondrik A.I., Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A. Influence of Zr-Fe getter filter on Cd and Zn deep refining of interstitial impurities. // Problems of Atomic Science and Technology. Ser.: Vacuum, pure materials, superconductors (20). 2014. № 1(89). P. 32-36.
9. Virich V.D., Gorbenko Yu.V., Kovtun G.P., Nagorny S.S., Potina T.S., Solopikhin D.A., Shcherban A.P. Refining ancient lead by vacuum distillation. // East. Eur. J. Phys. 2016. V. 3, № 4. P. 60-65.

10. 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.
11. Papirov I.I., Stoev P.I., Kovtun G.P., Shcherban A.P., Solopikhin D.A., Rudychева T.Yr. Study of plastic deformation of cadmium. // *East. Eur. J. Phys.* 2017.V. 4, № 2. P. 66-77.
12. Bulatov A.S., Kovtun G.P., Klochko V.S., Korniets A.V., Solopikhin D.A., Shcherban A.P. Longitudinal ultrasound velocity and attenuation in isotopically enriched cadmium. // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2018. V. 40, № 11. P. 1465–1473. DOI:10.15407/mfint.40.11.1465.
13. Папиоров И.И., Стоев П.И., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П., Липовская Ю.С. Изучение влияния скорости нагружения на пластическую деформацию кадмия. // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2019. V. 41, № 6. P. 805–816. DOI: 10.15407/mfint.41.06.0805.
14. Пат. 94547 України, МПК C22B 9/04, C22B 9/02, C21C 1/00, C21C 7/10, F27D 7/00. Пристрій для рафінування металів дистиляцією у вакуумі // Щербань О.П., Ковтун Г.П., Солопихін Д.О. / Заяв. та патентовласник ННЦ ХФТІ НАНУ. № а201007761, заявл. 21.06.2010, опубл. 10.05.2011, Бюл. №9.
15. Пат. 131214 України, МПК B22F 9/10. Пристрій для гранулювання легкоплавких металів // Щербань О.П., Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Солопихін Д.О. / Заяв. та патентовласник ННЦ ХФТІ НАНУ. № u201807055, заявл. 23.06.2018, опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1.
16. Бернабей Р., Вирич В.Д., Гринёв Б.В., Даневич Ф.А., Ковтун Г.П., Мокина В.М., Нагорная Л.Л., Нагорный С.С., Ниси С., Солопихин Д.А., Третьак В.И., Щербань А.П. Получение Cd и ^{106}Cd высокой чистоты для сцинтилляторов CdWO_4 и $^{106}\text{CdWO}_4$. // Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Матеріали та технології», 12 – 14 листопада 2008 р.: Тези конференції / Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київ, 2008. С. 30, (доповідач).
17. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Glebovsky V.G. Production of high-purity metals. // 1st International Workshop «Radiopure Scintillators for EURECA», 9 - 10 September 2008.: Proceedings / INR NASU, Kyiv, 2008. P. 54-58, (участь в обговоренні).
18. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Glebovsky V.G. Purification of cadmium and lead for low-background scintillators. // 1st International Workshop «Radiopure Scintillators for EURECA», 9 - 10 September 2008.: Proceedings / INR NASU, Kyiv, 2008. P. 59-63, (доповідач).
19. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А. Получение высокочистых металлов для низкофоновых сцинтилляторов (Zn , Cd , ^{106}Cd , ^{116}Cd) WO_4 . // XIV конференция и VI школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 30 мая – 02 июня 2011 г.: Тезисы докладов / ИХВВ РАН, Н.Новгород, РФ, 2011. С. 10, (участь в обговоренні).
20. Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Разработка новых процессов глубокой очистки легкоплавких металлов. // II Всеукраїнська

конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Матеріали та технології», 16 – 18 листопада 2011 р.: Тези конференції / Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київ, 2011. С. 37, (доповідач).

21. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А. Глубокая очистка металлов для производства низкофоновых сцинтилляционных детекторов. // Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15-18 сентября 2011 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2011. С. 16, (доповідач).

22. Солопихин Д.А., Ковтун Г.П., Щербань А.П. Получение высокочистых легкоплавких металлов для различного вида детекторов. // III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы: «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 29 мая – 1 июня 2012 г.: Сборник материалов / ИМЕТ РАН, Москва, Россия, 2012. С. 542-543, (заочно).

23. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Даневич Ф.А., Пода Д.В., Полищук О.Г., Третьак В.И. Разработка и создание низкофоновых сцинтилляционных детекторов на основе высокочистых материалов. // XX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 10 – 15 сентября 2012 г.: Труды / ННЦ ХФТИ, Алушта, Крым, 2012. С. 385-386, (участь в обговоренні).

24. Ковтун Г.П., Кондрик А.И., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Влияние геттерного фильтра Zr-Fe на глубокую очистку Cd и Zn от примесей внедрения. // 2-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 17 - 20 сентября 2013 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2013. С. 18, (доповідач).

25. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Ключко В.С., Ковтун Г.П., Корниец А.В., Солопихин Д.А., Спицына В.И., Щербань А.П. Акустические исследования изотопического эффекта в кадмии. // VV международная конференция "Актуальные проблемы прочности", 9-13 июня 2014 г.: Тезисы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2014. С. 145, (участь в обговоренні).

26. Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Папилов И.И., Рудычева Т.Ю., Солопихин Д.А., Стоев П.И., Щербань А.П. Динамический рост зерен в процессе деформации кадмия. // 3-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15 - 18 сентября 2015 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2015. С. 22, (доповідач).

27. Папилов И.И., Стоев П.И., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Исследование динамического роста зерен кадмия методом акустической эмиссии. // 3-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15 - 18 сентября 2015 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2015. С. 23, (доповідач).

28. Вирич В.Д., Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Рафинирование античного свинца дистилляцией в вакууме. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 23, (доповідач).

29. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В., Солопихин Д.А., Вирич В.Д., Пирожено Л.А. Получение высокочистых гранулированных металлов кадмия, цинка и свинца. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 11, (участь в обговоренні).

30. Булатов А.С., Ключко В.С., Ковтун Г.П., Корниец А.В., Солопихин Д.А., Спицына В.И., Щербань А.П. Обнаружение явления изотопического рассеяния продольного ультразвука в высокочистом кадмии. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 18, (участь в обговоренні).

31. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Gorbenko Yu.V. Production of high-purity metals for low-background scintillators. // III International Conference «Innovative technologies In science and education. European experience», 12 - 14 November 2019.: Proceedings / Amsterdam, Netherlands, 2019. P. 237-241, (заочно).

АНОТАЦІЯ

Солопихін Д.О. Високочисті метали для низькофонових сцинтиляторів. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харків, 2021.

Дисертація присвячена розробці комплексних процесів глибокого рафінування природного кадмію, кадмію ізотопно-збагаченого ^{106}Cd , ^{116}Cd й археологічного Pb, які у високочистому вигляді є компонентами низькофонових сцинтиляторів. У дисертації наведені результати розрахункових методів досліджень дистиляційного процесу рафінування Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$. За результатами проведених розрахунків встановлені технологічні прийоми для зменшення вмісту легколетких і важколетких металевих домішок, а також домішок проникнення (газових і вуглецю). Показано високу ефективність розробленого комплексного методу рафінування, що включає прогрів, фільтрацію і дистиляцію, в тому числі дистиляцію через гетерний фільтр, для глибокого очищення природного і ізотопно-збагаченого кадмію і дистиляцію в рідку фазу для свинцю.

Отримано дослідні партії високочистих зразків Cd чистотою $> 99,9995$ мас. % і ^{106}Cd , ^{116}Cd чистотою $> 99,999$ мас. % та археологічного свинцю чистотою $> 99,9996$ мас. %.

Вирішено проблему не механічного подрібнення отриманих крупно розмірних дистиляторів.

Досліджено властивості отриманих надчистих компонентів та монокристалів на їх основі.

Ключові слова: рафінування, дистиляція, гранулювання, високочистий кадмій, ізотопно-збагачені ^{106}Cd , ^{116}Cd , археологічний свинець, низькофоновий сцинтилятор.

АННОТАЦИЯ

Солопихин Д.А. Высокочистые металлы для низкофоновых сцинтилляторов. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, Харьков, 2021.

Диссертация посвящена разработке комплексных процессов глубокого рафинирования природного кадмия, кадмия изотопно-обогащенного ^{106}Cd , ^{116}Cd и археологического Pb, которые в высокочистом виде являются компонентами низкофоновых сцинтилляторов. В диссертации приведены результаты расчетных методов исследований дистилляционного процесса рафинирования Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{арх}}\text{Pb}$. По результатам расчетов, установлены технологические приемы для уменьшения содержания легколетучих и труднолетучих металлических примесей, а также примесей внедрения (газовых и углерода). Показана высокая эффективность разработанного комплексного метода рафинирования, включающего прогрев, фильтрацию и дистилляцию, в том числе дистилляцию через геттерный фильтр, для глубокой очистки природного и изотопно-обогащенного кадмия и дистилляцию в жидкую фазу для свинца.

Разработанный комплексный способ рафинирования Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , включающий дистилляцию через геттерный фильтр, позволил более чем на порядок снизить содержание примесей внедрения (азот, кислород, углерод) и в разы уменьшить содержание ряда металлических примесей, по сравнению с дистилляцией без фильтра, а также увеличить выход годного продукта до $> 95\%$ и снизить уровень безвозвратных потерь до $< 1\%$, в случае рафинирования дорогостоящих изотопно-обогащенных ^{106}Cd и ^{116}Cd . Дистилляцией в жидкую фазу, с помощью специально разработанного устройства удалось повысить на два порядка чистоту археологического свинца. В результате работы получены опытные партии высокочистых образцов Cd чистотой $> 99,9995$ мас. % и ^{106}Cd , ^{116}Cd чистотой $> 99,999$ мас. %, а также археологического свинца чистотой $> 99,9996$ мас. %.

Решена проблема не механического измельчения получаемых крупноразмерных дистиллятов, которые по своим размерам и массе являются не удобными при использовании их в процессе подготовки исходной загрузки заданного стехиометрического состава для синтеза компонент и дальнейшего получения полупроводниковых и сцинтилляционных монокристаллов. Удобными в использовании являются «сыпучие» гранулированные исходные металлы, с которыми легко оперировать без опасности внесения загрязнения. Для решения этой проблемы разработано и запатентовано специальное устройство для гранулирования, которое позволяет получать гранулы каплеобразной формы, практически сохраняя при этом чистоту полученных дистиллятов.

Из полученных при выполнении диссертационной работы высокочистых изотопно-обогащенных ^{106}Cd (66,4 %), ^{116}Cd (82,2%) и археологического свинца, методом Чохральского выращены высококачественные сцинтилляционные кристаллы вольфраматов кадмия $^{106}\text{CdWO}_4$, $^{116}\text{CdWO}_4$ (в Институте неорганической химии им. Николаева, г. Новосибирск, Россия), а также свинца $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ (в Институте сцинтилляционных материалов, г. Харьков), которые обладают

хорошими оптическими и сцинтилляционными характеристиками. В настоящее время из данных монокристаллов изготовлены сцинтилляторы ($^{106}\text{CdWO}_4$, $^{116}\text{CdWO}_4$) и световод ($^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$), которые используются в низкофоновых экспериментах для поиска 2β -распада ^{106}Cd и ^{116}Cd и других редких ядерных событий в Национальной подземной лаборатории Гран Сассо (Италия).

У полученных высокочистых Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd впервые обнаружен ряд новых эффектов: рост зерен в кадмии в процессе его пластической деформации при комнатной температуре с уменьшением скорости деформации и изотопические эффекты в изотопно-обогащенном кадмии при ультразвуковых исследованиях.

Ключевые слова: рафинирование, дистилляция, гранулирование, высокочистый кадмий, изотопно-обогащенные ^{106}Cd , ^{116}Cd , археологический свинец, низкофоновый сцинтиллятор.

ABSTRACT

Solopikhin D.O. High-purity metals for low-background scintillators.- Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences by specialty 01.04.07 - solid state physics. - National Science Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology" NAS of Ukraine, Kharkiv, 2021.

Thesis is dedicated to the development of complex processes of deep refining of natural cadmium, cadmium isotopically enriched ^{106}Cd , ^{116}Cd and archaeological Pb which in pure state are components of low- background scintillators. The thesis presents results of computational methods to study distillation process of Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd , $^{\text{arch}}\text{Pb}$ refinement. Technological methods were established to reduce the composition of volatile and involatile impurities as well as interstitial impurities (gas and carbon) according to the results of computation. The work demonstrates high efficiency of the developed complex method of refinement which includes heating, filtration and distillation, including distillation through getter filter for deep purification of natural and isotope-enriched cadmium and distillation into liquid phase for lead.

Pilot sets of high-purity samples of Cd with purity >99.9995 mass% and ^{106}Cd , ^{116}Cd with purity >99.999 mass% and archeological lead with purity >99.9996 mass% were obtained.

Problem of non-mechanical grinding of the obtained large-sized distillates is solved.

The properties of obtained high-purity samples and single crystals based on them were studied.

Key words: refinement, distillation, graining, high-purity cadmium, isotope-enriched ^{106}Cd , ^{116}Cd , archeological lead, low-background scintillator.