

НОВЫЙ ИСТОЧНИК СПОНТАННЫХ САМОПОДДЕРЖИВАЮЩИХСЯ ТОКОВ В МНОГОПРОВОЛОЧНЫХ ПРОПОРЦИОНАЛЬНЫХ КАМЕРАХ

*Г. Е. Гаврилов*¹, *М. Э. Бузоверя*², *А. Радулович*³,
*А. А. Дзюба*¹, *О. Е. Маев*¹, *И. А. Карпов*², *М. В. Таценко*²,
*Д. Баюк-Богданович*³, *Н. Бегович*³

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Гатчина, Россия

² Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский
научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия

³ Институт общей и физической химии, Белград

Приведены результаты исследования механизма возникновения спонтанных самоподдерживающихся токов в пропорциональных камерах, работающих в составе экспериментов на БАК. Катод одной из пропорциональных камер, демонтированной из эксперимента ЛНСб, в котором регулярно наблюдались самоподдерживающиеся спонтанные токи, был изучен методами АСМ, резерфордовского обратного рассеяния и рамановской спектроскопии. В зоне спонтанных токов на катоде обнаружены наноуглеродные структуры и их фторированные соединения. Подобные образования хорошо известны как низкопороговые источники полевой эмиссии электронов.

The results of a study of the mechanism of occurrence of spontaneous self-sustaining currents in proportional chambers, operating as part of experiments at the LHC, are presented. The cathode of the proportional chamber dismantled from the LHCb experiment was studied by AFM, Rutherford backscattering and Raman spectroscopy due to the occurrence of regular self-sustaining spontaneous currents. Nanocarbon structures and their fluorinated compounds were discovered in the zone of spontaneous currents of the cathode. Such formations are well known as low-threshold sources of electron field emission.

PACS: 00.07.77.Ka; 68.37.Ps; 42.65.Dr; 85.45.Db; 29.40.—n

ВВЕДЕНИЕ

Главным направлением эксперимента ЛНСб является детальное исследование нарушения СР-четности в разных модах распада B -мезона и поиск редких B -распадов, подавленных согласно Стандартной модели. Эти исследования позволят проверить предсказания Стандартной модели с высокой точностью и, возможно, обнаружат наличие «новой физи-

ки», находящейся за рамками этой модели. Детекторы ЛНСб работают в очень сложной радиационной среде из-за необходимости прямого перекрытия в диапазоне псевдобыстрот от 2 до 5. Многие из важных физических каналов идентифицируются в эксперименте по их чистым мюонным сигнатурам. Мюонная детекторная система выполняет две функции: идентификацию мюонов и выработку мюонного триггера первого уровня. Поэтому высокая эффективность работы мюонной системы является ее ключевой характеристикой [1].

Крупнейшая в мире мюонная система ЛНСб [2] является самой облучаемой среди подобных ей детекторов и состоит из 4944 плоскостей многопроволочных пропорциональных камер (MWPC — multiwire proportional chamber), объединенных в 1368 модулей по 2–4 MWPC. Общая перекрываемая площадь мюонной системы 365 м². Плоскости, работавшие с наибольшей нагрузкой последние девять лет, уже аккумулялировали на единицу длины анодных проволочек заряд $Q = 0,6 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-1}$. При этом не произошло ни падения эффективности, ни ухудшения временного разрешения детекторов. В пределах плато эффективности рабочее напряжение пропорциональных камер варьируется от 2,53 до 2,63 кВ, что соответствует коэффициенту газового усиления (КГУ) в пределах от $4,4 \cdot 10^4$ до $8,6 \cdot 10^4$. Напряженность электрического поля на катоде при этом составляет $E_{\text{cath}} \sim 5000 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Это исключает полевую эмиссию электронов с поверхности медной фольги на катоде (работа выхода 4,5 эВ), для которой требуется напряженность на уровне $E_{\text{em}} \sim 10^7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

Однако во время работы на коллайдере ежегодно около 100 плоскостей MWPC аварийно отключаются от высоковольтного питания. Причиной являются спонтанные скачки тока в камерах, которые в десятки раз превышают ток облучения в эксперименте. При этом повышенный ток в MWPC сохраняется и после снятия пучков БАК, что однозначно позволяет отнести это явление к эффекту Мальтера (МЭ) [3]. Известно, что эффект имеет точечный локализованный характер. На рис.1, слева показано распределение токов ионизации ($I_{\text{ioniz}} \sim 0,5 \text{ мкА}$) по площади входного окна MWPC при его сканировании β -источником ⁹⁰Sr. Пики токовых значений 15 и 24 мкА соответствуют обнаруженным точкам эмиссии МЭ [5]. Первичные эмиссионные токи с поверхности катода имеют величину в несколько наноампер, но, благодаря высокому КГУ в детекторе, достигают величин, в десятки раз превышающих ток от внешнего источника ионизации $I_{\text{МЭ}} \sim 50 \text{ мкА}$ [5]. Неожиданно возникая в MWPC, спонтанный самоподдерживающийся ток МЭ при длительной работе вызывает ускоренное старение анодных проволочек, находящихся рядом с точкой эмиссии.

Только регулярное применение длительных высоковольтных тренировок в рабочей газовой смеси 40% Ar + 55% CO₂ + 5% CF₄ позволило восстанавливать токовые характеристики деградировавших MWPC и сохранить за 9 лет эффективность всех пропорциональных камер на уров-

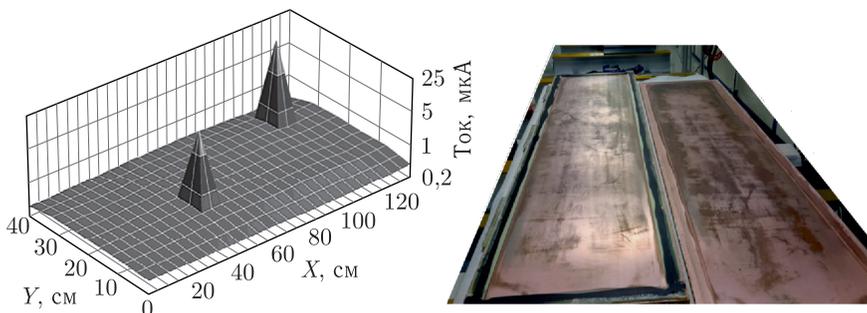


Рис. 1. Слева: распределение токов ионизации по площади входного окна MWPC при сканировании β -источником ^{90}Sr . Пики токовых значений 15 и 24 мкА соответствуют точкам эмиссии МЭ [5]. Справа: фотография катодных электродов разобранной плоскости MWPC

не 100%. Несмотря на успешность метода, большая продолжительность процедуры восстановления (до двух месяцев) существенно затрудняла процесс эксплуатации мюонной системы. Кроме того, в некоторых плоскостях MWPC токи Мальтера сохранялись, несмотря на неоднократные тренировки. На основе опыта восстановления MWPC и моделирования с использованием программного пакета Garfield было решено добавлять при тренировке в рабочую газовую смесь до 2% кислорода — O_2 [5]. В результате при восстановлении семи деградировавших плоскостей камер потребовалось всего по 5–6 ч тренировки на детектор. Сочетание кислорода и тетрафторметана — CF_4 — значительно увеличило реактивные свойства газовой смеси и ее способность к травлению на электродах образований как кремния — Si, так и углерода — C. Обычно молекулярный кислород O_2 недостаточно химически активен, его молекула довольно устойчива (энергия диссоциации 5,17 эВ), но в MWPC в газовом разряде у анодной проволоочки образуется высокореактивный атомарный кислород, взаимодействующий с абсорбированными фторуглеродными и кремнийсодержащими молекулами на поверхности катода. Это приводит к удалению как углерода, так и кремниевых образований в виде летучих соединений CO , CO_2 , COF_2 и SiF_4 . Кроме того, кислородная плазма эффективна и сама по себе при удалении органических загрязнений с поверхностей, поэтому часто используется для этих целей [6–8].

Восстановленные модули MWPC были возвращены в состав мюонного детектора ЛНСб, где они успешно работают по настоящее время. Традиционно источниками эмиссионных токов на катоде принято считать органические загрязнения, кремний и тонкие слои окислов меди Cu_2O ($\ll 1$ мкм). Сделать заключение о том, какой именно материал стал причиной МЭ в пропорциональных камерах только на основании токовых измерений при тренировках, невозможно. Необходим анализ образцов с поверхности катода в зоне эмиссии.

Возможность подробного исследования MWPC появилась только в 2018 г. Для исследования был взят модуль из четырех пропорциональных камер, проработавший 8 лет в ЛHCb. Модуль был демонтирован из мюонного детектора из-за устойчивых, не поддающихся тренировке спонтанных токов, возникавших в одной из плоскостей MWPC. Уникальность этого детектора заключается и в том, что за почти 20 лет исследований старения лабораторных прототипов мюонных детекторов ЛHCb и CMS ни разу не было обнаружено появления МЭ. Даже при аккумуляровании заряда на анодных проволочках, по величине эквивалентного заряду, который, согласно оценкам, соответствует нескольким десятилетиям работы MWPC на БАК [9–12].

Таким образом, целью комплексного исследования MWPC из мюонного детектора ЛHCb стало установление природы возникновения эмиссионных центров МЭ при работе детектора в условиях БАК. Актуальность вопроса заключается в том, что ни смоделировать многофакторные процессы, приводящие к появлению МЭ, ни исследовать это явление в лабораторных условиях для оценки времени жизни MWPC в эксперименте нельзя.

Исследование образцов поверхности катода, взятых из зоны возникновения МЭ, параллельно проводилось в России в Петербургском институте ядерной физики (ПИЯФ, Гатчина), во Всероссийском научно-исследовательском институте экспериментальной физики (ВНИИЭФ, Саров) и в Сербии в Институте общей и физической химии (ИОФХ, Белград).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы поверхности. Для исследования природы спонтанных самоподдерживающихся токов, возникающих в MWPC мюонного детектора ЛHCb, использовались образцы поверхности катода, взятые из плоскости MWPC в модуле M5R4_FIR037, проработавшем в эксперименте 8 лет [2, 4, 5]. Катодная плоскость представляет собой панель из сотового поликарбоната, склеенную с двух сторон с фольгированными стеклопластиковыми панелями FR4, сегментированными методом травления на одинаковые чувствительные пады, предназначенные для сбора наведенного сигнала. При работе БАК загрузка на единицу длины анодной проволочки составляла $70 \text{ Гц} \cdot \text{см}^{-1}$, а ионизационный ток плоскости MWPC составлял $I \leq 1 \text{ мкА}$. В результате анодные проволочки детектора аккумуляровали очень небольшой для «классического» старения заряд $Q \sim 1 \text{ МКл/см}$ (или $\sim 2,5 \text{ МКл/см}^2$). После демонтажа из экспериментальной установки модуль M5R4_FIR037 дополнительно исследовался на облучательном стенде GIF++ [13] с использованием газовой смеси 40 % Ag + 58 % CO₂ + 2 % CF₄. В результате дополнительно на проволочках было аккумуляровано $Q_1 \sim 0,5 \text{ МКл/см}$. Данный заряд был набран за очень короткое время (ток в плоскостях MWPC был выше на два порядка, чем во время работы на БАК). При этом содержание CF₄

в рабочей смеси составило 2 %, а проток газа через объем был понижен на 30 % по сравнению с условиями в мюонном детекторе. Несмотря на измененные ужесточившиеся условия испытаний, не было обнаружено появления новых зон спонтанной эмиссии электронов. Уже имевшиеся зоны возникновения МЭ сохранились на прежнем месте.

Только в одной из четырех регистрирующих плоскостей модуля M5R4_FIR037 и в эксперименте на БАК, и на стенде GIF++ устойчиво наблюдалось появление спонтанных самоподдерживающихся токов — МЭ. Поэтому для приготовления образцов поверхности были использованы катоды именно этой плоскости (рис. 1, справа). Интегральный флюенс облучения в каждой из плоскостей MWPC составил $F \approx 5 \cdot 10^{13}$ mip (minimum ionizing particles — минимально ионизирующих частиц). В итоге, доза, набранная медной фольгой катода (толщина 35 мкм), оцененная с помощью программного пакета GEANT4, оказалась на уровне $D \approx 1,3$ Гр.

Для выделения зоны появления спонтанных токов на катоде были измерены счета загрузки анодных проволочек, объединенных в группы по восемь, при равномерном облучении MWPC на стенде GIF++. В результате зона генерации МЭ была локализована по группе анодных проволочек с аномально высоким счетом. Далее по тексту образцы поверхности катода, взятые вдоль этих проволочек (диски $\varnothing 23$ мм фольгированного стеклопластика FR4), обозначены как МЭ-образцы. Остальные образцы, удаленные от зоны высокого счета на ≥ 20 см, — БМЭ-образцы. Разборка модуля M5R4_FIR037 показала, что катоды всех плоскостей значительно окислились, как видно на снимке MWPC на рис. 1, справа. Поскольку МЭ наблюдался только на одной плоскости модуля, можно предположить, что процесс окисления и восстановления меди все же не является достаточной причиной для возникновения эмиссионных токов на катоде [12]. Хотя известно, что островковый характер окисления медной поверхности с образованием Cu_2O с большой вероятностью приводит к возникновению токов полевой эмиссии, если внешнее электрическое поле составляет $E \geq 50\,000$ В·см⁻¹ [14].

Методики и оборудование. Исследования морфологии, фазы, электрофизических и адгезивных свойств поверхности образцов были выполнены во ВНИИЭФ методами атомно-силовой микроскопии на СЗМ «Solver Next» производства ОАО «НТ-МДТ» (Зеленоград). В работе использовались токопроводящие кантилеверы (зонды) серии NSG10/TiN. Режим сопротивления растекания позволял получать локальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) в точке контакта зонда. Рабочее напряжение в режиме сопротивления растекания составляло $U = 6$ В. Важнейшей особенностью установки СЗМ «Solver Next» является возможность проводить весь комплекс измерений в полуконтактной и контактной модах, не меняя кантилевер и установку образца, т. е. находясь в одной и той же системе координат. Анализ поверхности выполняется в приповерхностном слое медной фольги глубиной несколько нанометров.

Элементный анализ поверхности образцов проводился также во ВНИИЭФ на установке «Микрозонд» комплекса Микрозонд – ЭПП-10 методом обратного резерфордовского рассеяния — RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). Этот метод позволяет получать информацию не только о поверхностном распределении элементов, но и об их концентрации на глубине, которая зависит от начальной энергии зондирующих ионов. В нашей работе установка «Микрозонд» работала в следующем режиме: энергия пучка — 4 МэВ; ток протонов на образцах — 0,01 нА; размер пучка на образце — 30×30 мкм; площадь сканирования — 300×300 мкм. Энергия зондирующих протонов позволяет исследовать медные фольги толщиной до 20 мкм.

Для изучения морфологии и элементного анализа образцов в ИОФХ применялись методы сканирующей электронной микроскопии — SEM (Scanning Electron Microscopy), JEOL JSM 6460 LV (Япония). Электронное изображение поверхности изучалось при различных увеличениях в интервале от $\times 160$ до $\times 2000$. Микроэлементный EDS-анализ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) проводился с использованием EDS-Noran System Six200 в выбранных точках и областях. Для анализа распределения отдельных элементов был проведен картографический анализ EDS. Чувствительность SEM/EDS по глубине составила ≤ 2 мкм.

Спектры рамановского рассеяния на образцах изучались в ИОФХ с помощью рамановского микроскопа DXR (Thermo Fisher Scientific, Массачусетс, США). Поверхность образца возбуждалась диодным лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 10 мВт, фокусирующимся в пятне размером 1,1 мкм. Полученные спектры рамановского рассеяния света обрабатывались для коррекции фона флуоресценции с использованием метода коррекции базовой линии полиномом 5-го порядка, встроенного в программное обеспечение Omnic (OMNIC for Dispersive Raman 9.2.41). Глубина анализирующей способности метода составила ~ 1 мкм.

Приведенное выше сочетание методов анализа и оборудования оказалось необходимым, поскольку уже первое оптическое изучение поверхности образцов показало, что осажденные структуры на поверхности катода имеют многослойный характер. Поэтому для изучения состава и структуры осажденных из газовой фазы образований необходима комбинация аналитических методов с различной глубиной проникновения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные исследования. *Оптическое изучение* образцов с помощью оптического микроскопа с увеличением $\times 50$ не обнаружило точек эмиссии и показало, что характерной особенностью для всех зон стало сильное окисление поверхности. Очевидным следствием появления оксидных образований является возрастание механического напряжения поверхности медной фольги. Это связано с разницей плотностей чистой меди ($\rho_{Cu} = 8,92 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и образующихся в приповерхностном слое

гранул окислов Cu_2O ($\rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = 6,0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и CuO ($\rho_{\text{CuO}} = 6,31 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Возникающие напряжения в кристаллической структуре металла приводят к появлению дефектов поверхности и росту шероховатости.

Результаты осаждения продуктов диссоциации в газовом разряде молекул газовой смеси: радикалов (F^\bullet , CF_3^\bullet , CO^\bullet) и ионов (CO^+ , CO_2^+ , CF_3^+ , O^+) — на катод хорошо видны. На медной фольге под анодными проволочками хорошо заметны черные полосы шириной ~ 2 мм. В целом, под микроскопом поверхность меди выглядела рыхлой. В условиях внешнего электрического поля ($E_{\text{cath}} \sim 5000 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$) и относительно медленного потока газа, когда за сутки сменяется только 2–3 газовых объема МВРС, это свойство поверхности благоприятно для хемосорбции на катоде продуктов диссоциации газовой смеси.

Комплексный АСМ-анализ структуры поверхности образцов МЭ и БМЭ представлен в работах [15, 16]. Исследование десятков образцов показало неравномерность протекания процессов радиационного старения МВРС. В целом, на МЭ- и БМЭ-образцах наблюдается волнистая структурная картина, обусловленная первичными дефектами, связанными с технологией электролитического нанесения меди на стеклопластик FR4. При одновременном плазмохимическом и радиационном воздействии на большей части поверхности катода (БМЭ-образцы и МЭ-образцы) сформировался иной, по сравнению с контрольными необлученными образцами FR4, морфологический тип поверхности — террасные структуры с выделенными ячейками.

АСМ-анализ радиационного воздействия на медную фольгу катода также обнаружил различие морфологии в областях с током МЭ и БМЭ. Но локализовать точки эмиссии на катоде не удалось, так как микропики, обнаруженные АСМ в области эмиссионного тока, оказались в 2 раза ниже, чем на удалении от нее. Высота микропиков здесь составила менее 500 нм, что сопоставимо с исходной шероховатостью фольги на катоде [16]. В МЭ-образцах наблюдались изменения морфологии, типичные для радиационных дефектов: блистеры, кратеры, а также мелкодисперсные структуры. Были обнаружены зоны структурно-фазовых переходов — окисления и оплавления. Эффект сглаживания из-за оплавления оказался распределен по всей площади АСМ-изображения — 30×30 мкм. Возможно, это стало результатом термического воздействия на медную фольгу токов эмиссии высокой плотности. Оплавление может быть также вызвано каскадами движущихся вакансий и межузельных атомов в меди вдоль траекторий частиц: быстрых нейтронов и протонов. Но при малой интенсивности облучения подобные эффекты должны были бы носить точечно-локализованный характер [17].

Элементно-фазовый состав поверхностного слоя. Результаты *RBS-анализа* поверхности образцов катода приведены на рис. 2. Типичные RBS-спектры поверхности фольги на катоде выбраны из десятков точечных измерений. Слева приведен спектр химических элементов на поверхности БМЭ-образца, справа — спектр МЭ-образца. Метод RBS

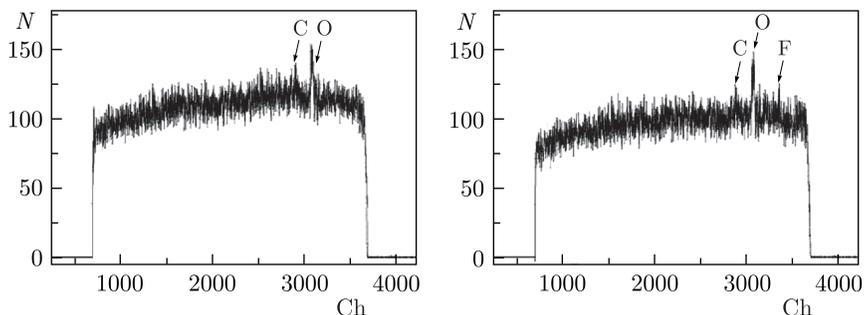


Рис. 2. Интегральные спектры обратно рассеянных протонов с поверхности образцов катода: RBS-спектр БМЭ-образца (слева); RBS-спектр МЭ-образца (справа)

Распределение химических элементов по глубине в образцах БМЭ и МЭ. В скобках приведена толщина слоя

Элемент	Образец БМЭ			Образец МЭ		
	1-й слой (0,2 мкм), ат. %	2-й слой (1,8 мкм), ат. %	3-й слой (23 мкм), ат. %	1-й слой (0,4 мкм), ат. %	2-й слой (1,6 мкм), ат. %	3-й слой (23 мкм), ат. %
Cu	15	25	100	10	30	100
O	80	65	—	70	60	—
C	5	10	—	15	10	—
F	—	—	—	5	—	—

на установке «Микрозонд» (ВНИИЭФ, Саров) обеспечил как высокую чувствительность измерений (до 10 ppm (part per million)), так и анализ распределения элементов по глубине медной фольги катода.

Результаты распределения химических элементов по глубине в образцах на рис. 2 приведены в таблице. На рис. 2 видно, что окисление меди для всех образцов достигает глубины около 2 мкм. При этом на поверхности присутствует углерод, что делает очевидным наличие, помимо окислов меди, еще и графитоподобных соединений. Тем более, известно, что поверхность меди нередко используется для катализа графеновых пленок [18]. В RBS-спектрах МЭ-образцов, благодаря высокой чувствительности метода, помимо углерода и кислорода, также удалось выявить не менее 10 ppm фтора на глубине до 400 нм.

Сравнение содержания углерода показало, что на поверхности МЭ-образца его в три раза больше, чем у БМЭ-образца (см. таблицу). Это может означать попадание пучка протонов в локализованную графитоподобную структуру на поверхности.

Помимо точечных измерений протонным пучком с шагом 5 мкм было выполнено RBS-картирование образцов. В результате в ряде точек на анализируемой поверхности (размер поля 30 × 30 мкм) медной фольги

были обнаружены островковые участки с повышенным содержанием компонентов относительно усредненных значений подложки. Образования встречались в сочетаниях фтор–кислород–углерод, фтор–углерод, фтор и кислород. В отдельных точках содержание фтора на поверхности достигало $\geq 10\%$. Такое содержание фтора является признаком фторуглеродных соединений — CF_n . В условиях внешнего электрического поля сочетание графитоподобных образований и CF_n приводит к формированию центров низкопороговой эмиссии электронов [19].

Для появления центров эмиссии на катоде важны диэлектрические свойства CF_n -соединений. Если фторирование графитоподобных структур достигает отношения фтор/углерод $F/C \sim 5-10\%$, то сопротивление материала, соответственно, варьируется от 10^5 до 10^7 Ом·см⁻¹. Характерным признаком присутствия в проводящем покрытии нанougлерода sp² высокорезистивных барьерных образований фторуглерода sp³ является эффект биполярного резистивного смещения, наблюдаемый при измерении вольт-амперной характеристики в центре эмиссии. Если степень фторирования достигает 10–25%, то на кривой ВАХ появляются участки отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) [19, 20].

Таким образом, нанougлеродная природа источников спонтанных токов может быть доказана, если идентифицировать на поверхности катода пленочные соединения графена или нанографита, которые, как правило, во внешнем электрическом поле являются источниками низкопороговой эмиссии.

Метод *рамановской спектроскопии*, или *комбинационного рассеяния света* (КР), считается наиболее эффективным для исследования и идентификации структур молекул нанougлеродных соединений. Анализ поверхности катода, выполненный в ИОФХ (Белград) с помощью рамановского микроскопа DXR, позволил выбрать для дальнейшего анализа только несколько образцов, наиболее интересных с точки зрения наличия графена или графитоподобных образований. На рис.3, слева показано оптическое изображение поверхности меди при увеличении $\times 500$. Красная точка обозначает положение пятна лазерного пучка размером 1,1 мкм. Необходимо подчеркнуть, что приведенный на рис. 3, справа рамановский спектр удалось получить только в одной точке поверхности структуры, показанной на микрофотографии слева. Несколько точек с подобными полосами рамановского спектра удалось также найти на поверхности образцов, исследованных в ПИЯФ (Гатчина). Во всех исследованиях образцы катода не проходили предварительно подготовку ни химической, ни термической обработкой, чтобы избежать разрушения или модификации образований на поверхности. На поверхности каждого из анализируемых образцов было измерено по несколько десятков рамановских спектров.

Справа на рис. 3 приведен рамановский спектр, полученный в пятне лазера с длиной волны $\lambda = 532$ нм и обработанный полиномом 5-го порядка с помощью программного пакета Origin. В области $100-700$ см⁻¹

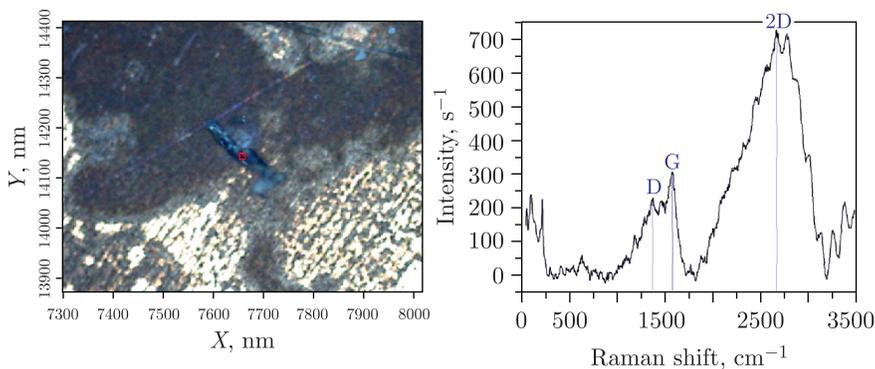


Рис. 3 (цветной в электронной версии). Слева: микрофотография поверхности при увеличении $\times 500$. Красная точка — пятно лазерного пучка размером 1,1 мкм. Справа: рамановский спектр, полученный в пятне и обработанный с помощью программного пакета Omnic

на спектре видны моды колебаний, соответствующие оксидам меди CuO , Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Наноглеродные материалы идентифицируются на спектре по трем основным полосам рамановских сдвигов (Raman shift): D (Diamond) — алмазоподобный углерод, G (Graphite) — графит и 2D — обертона полосы G. Полосы D (1355 cm^{-1}) и G (1581 cm^{-1}) на рис. 3, справа соответствуют углеродным структурам с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией валентных связей.

D-полоса связана с малоразмерными областями упорядочения, которые характерны для алмазоподобного углерода, и отображает степень неупорядоченности вблизи края микрокристаллической структуры. G-полоса соответствует графиту с sp^2 -гибридизацией. Данный пик наблюдается в соединениях аморфного углерода, графита, а также в углеродных пленках, полученных методами распыления и напыления [20]. Видно, что G-полоса на рис. 3, справа превосходит по интенсивности алмазоподобную структуру углерода D. Обычно это является признаком эмиссионных свойств наноструктуры. Полоса 2D (2690 cm^{-1}) отображает число слоев графена в исследуемом материале и связана с наличием гексагональных углеродных циклов. У графена 2D-полоса имеет симметричную острую форму, а у графита — раздвоенную форму с меньшей амплитудой [18]. Из-за вклада фона точная идентификация этих наноглеродных материалов по амплитуде и форме пиков рамановского спектра затруднена. Однако широкий пик в области рамановских сдвигов $2500\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ уверенно свидетельствует о наличии многослойной графеноподобной структуры на медной фольге образца в точке измерения — потенциальной точке возникновения спонтанного тока на катоде детектора.

В ПИЯФ и в ИОФХ подобные сигнатуры графеноподобных структур были найдены только в трех точках поверхности образцов, что соответствует частоте возникновения центров эмиссии в MWPC.

Изучение природы и исследование электрофизических характеристик центров эмиссии методами АСМ проводилось во ВНИИЭФ (Саров). Полученные результаты окончательно подтвердили наноглеродную модель возникновения спонтанных самоподдерживающихся токов в пропорциональных камерах.

Локализация на поверхности образцов точечных (островковых) углеродных наноструктур, обладающих способностью к эмиссии электронов в электрическом поле у катода детектора ($E_{\text{cath}} \sim 5000 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$), была выполнена путем последовательного применения методов АСМ. Корреляция морфологических и электрофизических характеристик на выбранных участках поверхности была изучена при фиксированном положении образца с использованием одного кантилевера. Были проведены полуконтактные топографические, фазовые измерения, а также контактные измерения ВАХ и микромеханических свойств [15, 21].

Анализ полученных данных обнаружил устойчивую связь между островковыми образованиями на поверхности склонов микропиков с появлением эффекта резистивного смещения при измерении ВАХ. Кроме того, в этих точках на кривых ВАХ хорошо видны пики отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС), которые являются признаком наличия мультибарьерной наноглеродной структуры. Измеренные здесь же адгезионные свойства материала поверхности показали, что модуль Юнга в точке, где наблюдалось резистивное смещение, в 1000 раз выше, чем в соседних областях, что также подтверждает присутствие графеноподобной структуры на поверхности [21, 22].

На рис. 4, слева показана ВАХ в точке, где был получен наибольший эмиссионный ток с поверхности. Сканирование напряжения в контактном режиме АСМ велось в диапазоне от -10 до $+10$ В с шагом $0,02$ В. Длительность измерения в точке составляла 5 мс. Поперечный размер структуры, где измерялась ВАХ, составил ~ 90 нм, а высота ~ 20 нм. Видно, что ток в системе «зонд–образец» при напряжении $U \geq 6$ В начинает резко расти и достигает $I \approx 15$ нА при $U = 10$ В. При $U \sim 6-7$ В на кривой виден пик ОДС, типичный для наноструктуры фтор–графит [19, 20]. С понижением напряжения кривая ВАХ демонстрирует биполярное резистивное смещение. Изменения в наноструктуре приповерхностного полупроводникового слоя ~ 2 мкм, вызванные приложенным потенциалом, инициируют устойчивую эмиссию электронов. Ток эмиссии на уровне $1-2$ нА наблюдается при понижении напряжения до $U \sim 2-3$ В. Такая величина тока при напряженности поля $E \sim 1 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ (или $100 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$) соответствует типичным характеристикам низкопороговых наноглеродных эмиттеров [20].

Наличие на катоде фторуглеродных соединений и отсутствие больших микропиков позволило использовать механизма Френкеля–Пула (ФП)

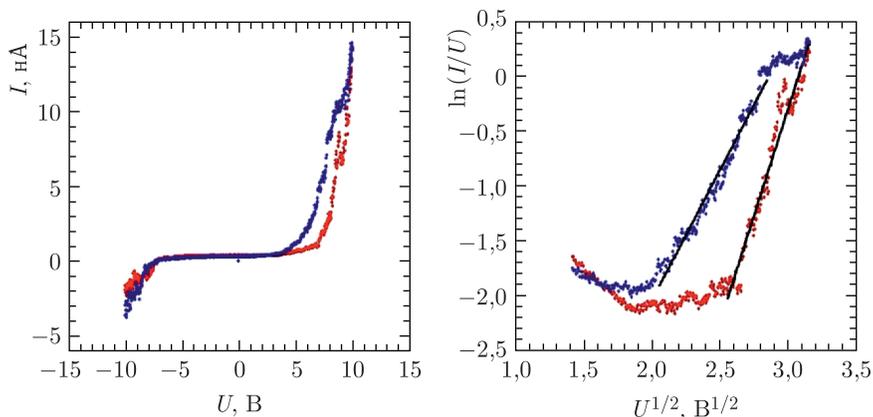


Рис. 4 (цветной в электронной версии). Слева: вольт-амперная характеристика, измеренная в области графитоподобного образования. Красные точки — ВАХ при нарастании напряжения (U) от -10 до $+10$ В. Синие точки — ВАХ при понижении напряжения от $+10$ до -10 В. Справа: ВАХ в координатах Френкеля–Пула $\ln(I/U) = f(U^{1/2})$

для описания природы токов эмиссии в детекторах. Согласно этой модели на гладкой проводящей поверхности медной фольги катода находятся высокорезистивные примеси фторированного графита или графена [19]. На рис. 4, справа показана ВАХ в координатах Френкеля–Пула $\ln(I/U) = f(U^{1/2})$. Аппроксимация линейных участков полученных кривых с помощью программного пакета Root позволила по углу наклона оценить энергию активации E_0 , являющуюся высотой потенциального барьера примеси в проводящем слое графита. В итоге энергия активации электронов при переходе потенциальных барьеров у фторуглеродных структур, оцененная по ФП, составила очень малую величину: при увеличении напряжения $E_0 = 0,025$ эВ, а при уменьшении $E_0 = 0,027$ эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование центров токовой эмиссии происходит на медной фольге катода MWPC в результате абсорбции молекул и ионов, образующихся из компонент рабочей газовой смеси 40% Ag + 55% CO₂ + 5% CF₄ в нормальных условиях, под постоянным облучением заряженными частицами и быстрыми нейтронами. В электрическом поле детектора при каталитическом воздействии меди происходит разложение абсорбированных молекул, в результате которого на поверхности образуются островковые образования графитоподобных структур.

RBS-анализ, АСМ и рамановская спектроскопия образцов катода MWPC детектора LHCb показали, что наноуглеродные структуры sp²-гибридизации с примесями sp³-гибридизации являются источником

эмиссионных токов. Обнаруженные центры обладают уникальными характеристиками:

- не воспроизводятся в лабораторных условиях на прототипах детекторов, так как процесс связан с длительной работой полномасштабных МWPC (общей площадью в сотни квадратных метров) в условиях полной засветки апертуры;

- наблюдается высокая устойчивость (до $\sim 10^8$ с!) эмиссии электронов к высоковольтным тренировкам даже в режиме максимальных токов в МWPC [4];

- отличаются высокой воспроизводимостью результатов исследования: за несколько лет измерений морфологические и электрофизические свойства поверхности образцов оставались без изменений.

Формирование центров эмиссии мало связано с аккумулярованным зарядом на анодных проволочках. Так, заряд $Q \sim 1,5$ мКл·см⁻¹ в исследованной МWPC явно недостаточен для появления токов 30–50 мкА в детекторе из-за процессов старения [10].

Нанюглеродная природа центров эмиссии облегчает решение проблемы возникновения спонтанных самоподдерживающихся токов. Подавление токов удалось осуществить за технологически удобное время путем высоковольтной тренировки МWPC в рабочей газовой смеси с добавлением 2% кислорода [5].

Благодарности. Авторы благодарны сотрудникам ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ» (Саров, Россия) и ИОФХ (Белград, Сербия) за неоценимую помощь в проведении исследований. Благодаря их активному участию удалось выполнить широкий комплекс сложных исследований образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *LHCb Collab.* The LHCb Detector at the LHC // *J. Instrum.* 2008. V.3. P. S08005.
2. *Alves A. A. et al.* Performance of the LHCb Muon System // *J. Instrum.* 2013. V. 8. P. P02022; arXiv:1211.1346.
3. *Malter L.* Thin Film Field Emission // *Phys. Rev.* 1936. V. 50. P. 48.
4. *Albicocco F. P. et al.* Long-Term Operation of the Multi-Wire-Proportional Chambers of the LHCb Muon System // *J. Instrum.* 2019. V.14. Art. No. P11031; doi: 10.1088/1748-0221/14/11/P11031.
5. *Gavrilov G. E., Maev O. E., Maisuzenko D. A. et al.* Recovery of LHCb Detector Muon Chambers for Malter Effect Elimination // *Phys. At. Nucl.* 2019. V. 82, No. 9. P. 1273–1280; doi: <https://doi.org/10.1134/S1063778819090059>.
6. *Григорьев Ф. И.* Плазмохимическое и ионно-химическое травление в технологии микроэлектроники. М.: МИЭМ, 2003. С. 14–24.
7. *Fridman A.* Plasma Chemistry. New York: Cambridge Univ. Press, 2008. P. 263–267.
8. Boeing Aerospace Research & Engineering Division. Active Cleaning Technique for Removing Contamination from Optical Surface in Space. Final Report D180-17610-1. 1973. Contract NAS8-26385. Siettle, WA, USA.

9. *Barberis E., Begovic N., Haubrich N. et al.* Longevity Studies of CSC Prototypes Operating with Ar + CO₂ Gas Mixture and Different Fractions of CF₄ // *Eur. Phys. J. Plus.* 2024. V. 139, No. 2. P. 166; arXiv:2402.04181 [physics.ins-det]; doi: 10.1140/epj/s13360-023-04679-7.
10. *Ferguson T., Gavrilov G., Korytov A. et al.* Aging Studies of CMS Muon Chamber Prototypes // *Nucl. Instr. Meth. A.* 2002. V. 488. P. 240.
11. *Lanfranchi G. on behalf the LHCb Muon Group.* Time Resolution and Aging Properties of the MWPCs for the LHCb Muon System // *Nucl. Instr. Meth. A.* 2004. V. 535. P. 221–225.
12. *Buzoveria M. E., Zavyalov N. V., Gavrilov G. E. et al.* Investigation of the Cathode Plane Radiation Damage in the Prototypes of Multiwire Proportional Chamber from the CMS Experiment // *Phys. At. Nucl.* 2019. V. 82, No. 9. P. 1–11.
13. *Pfeiffer D. et al.* The Radiation Field in the Gamma Irradiation Facility GIF++ at CERN // *Nucl. Instr. Meth. A.* 2017. V. 866. P. 91–103.
14. *Hurley R. E.* Electrical Phenomena at the Surface of Electrically Stressed Metal Cathodes. I. Electroluminescence and Breakdown Phenomena with Medium Gap Spacings (2–8 mm) // *J. Phys. D.* 1979. V. 10. P. L195.
15. *Gavrilov G. E., Buzoveria M. E., Karpov I. A. et al.* Comprehensive Study of a Proportional Chamber Cathode's Surface after Its Operation in an Experiment at the Large Hadron Collider // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. P. 956–961; <https://doi.org/10.3103/S106287382208007X>.
16. *Buzoveria M. E., Gavrilov G. E., Maev O. E.* Investigation of Radiation Erosion in a Gas Discharge Detector by Atomic-Force Microscopy // *Techn. Phys.* 2021. V. 66, No. 2. P. 356–366; doi: 10.1134/S1063784221020067.
17. *Акатьев В. А., Метелкин Е. В.* Пространственно-временное распределение энергии, поглощенной электронной подсистемой при торможении в веществе быстрой тяжелой заряженной частицы // *АЭ.* 2015. Т. 118, № 2. С. 105–110.
18. *Kostogrud I. A., Trusov K. V., Smovzh D. V.* Influence of Gas Mixture and Temperature on AP-CVD Synthesis of Graphene on Copper Foil // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. V. 3, Iss. 8. P. 1500823-1–1500823-6; doi.org/10.1002/admi.201500823.
19. *Kurkina I. I., Antonova I. V., Nebogatikova N. A. et al.* Resistive Switching Effect and Traps in Partially Fluorinated Graphene Films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. P. 095303; doi: 10.1088/0022-3727/49/9/095303.
20. *Antonova I. V., Kotin I. A., Kurkina I. I. et al.* Graphene/Fluorinated Graphene Systems for a Wide Spectrum of Electronics Application // *J. Material Sci. Engin.* 2017. V. 6, No. 5. P. 1000379; doi: 10.4172/2169-0022.1000379.
21. *Arkhipov A. A., Buzoveria M. E., Karpov I. A. et al.* Nanostructured Emission Current Sources in Multiwire Proportional Chambers // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87, Iss. 11. P. 1737–1745; doi: 10.3103/S1062873823703999.
22. *Jin-Wu Jiang, Jian-Sheng Wang, Baowen Li.* Young's Modulus of Graphene: A Molecular Dynamics Study // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 113405; <https://doi.org/10.48550/arXiv.0906.5237>.