



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



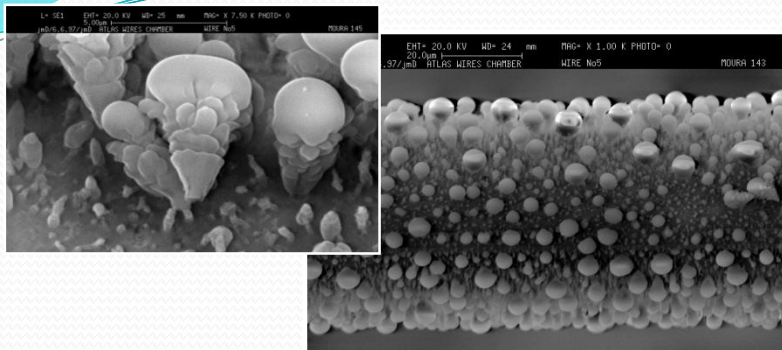
Петербургский институт ядерной физики

# Масс-спектрометрический метод исследования и отбора материалов для создания ультрачистых детекторов частиц

*А.А. Андреев, Е.А. Иванов, Д.С. Ильин, А.Г. Крившич,  
А.А. Фетисов, Н.Ю. Швецова*

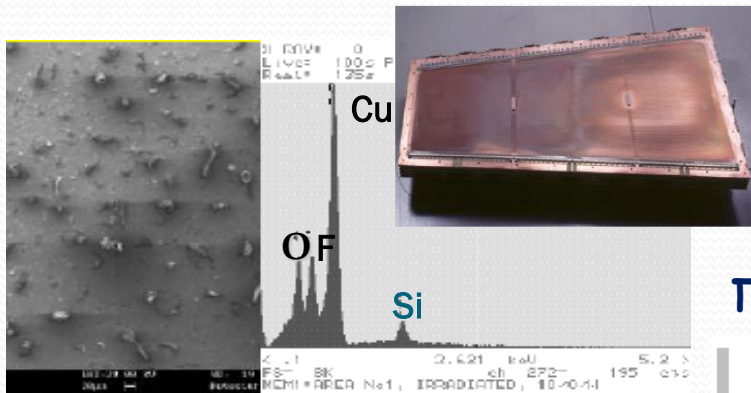
# Проблема - старение детекторов

## Si образования на аноде



T. Ferguson et al. NIMA 488 (2002) 240-257

## Si образования на катоде



D. Acosta et al. NIMA 515 (2003) 226-233

**Детектор выходит из строя!**



Главная причина старения -  
**образование осадков на электродах**  
Источники: герметики, вакуумные уплотнения, смазка и др.

Газящие конструкционные материалы



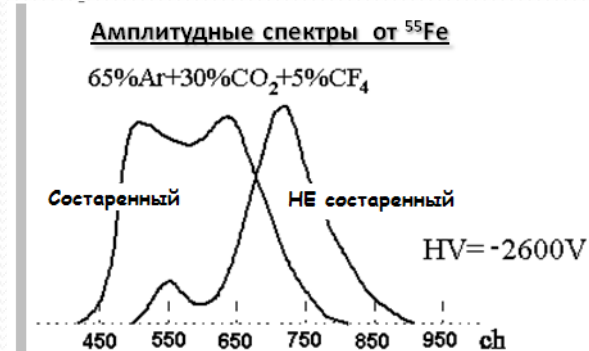
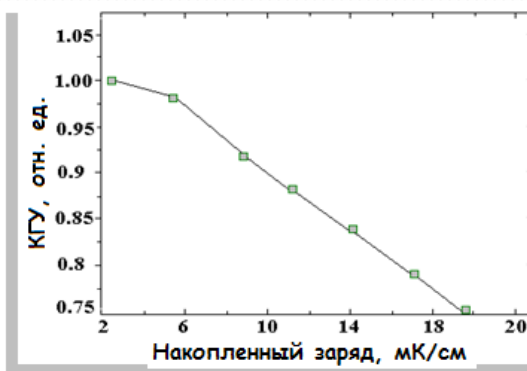
Загрязнение рабочей газовой смеси



**Образование осадков**



Падение коэффициента газового усиления (КГУ)



# Масс-спектрометр для отбора конструкционных материалов детекторов частиц.

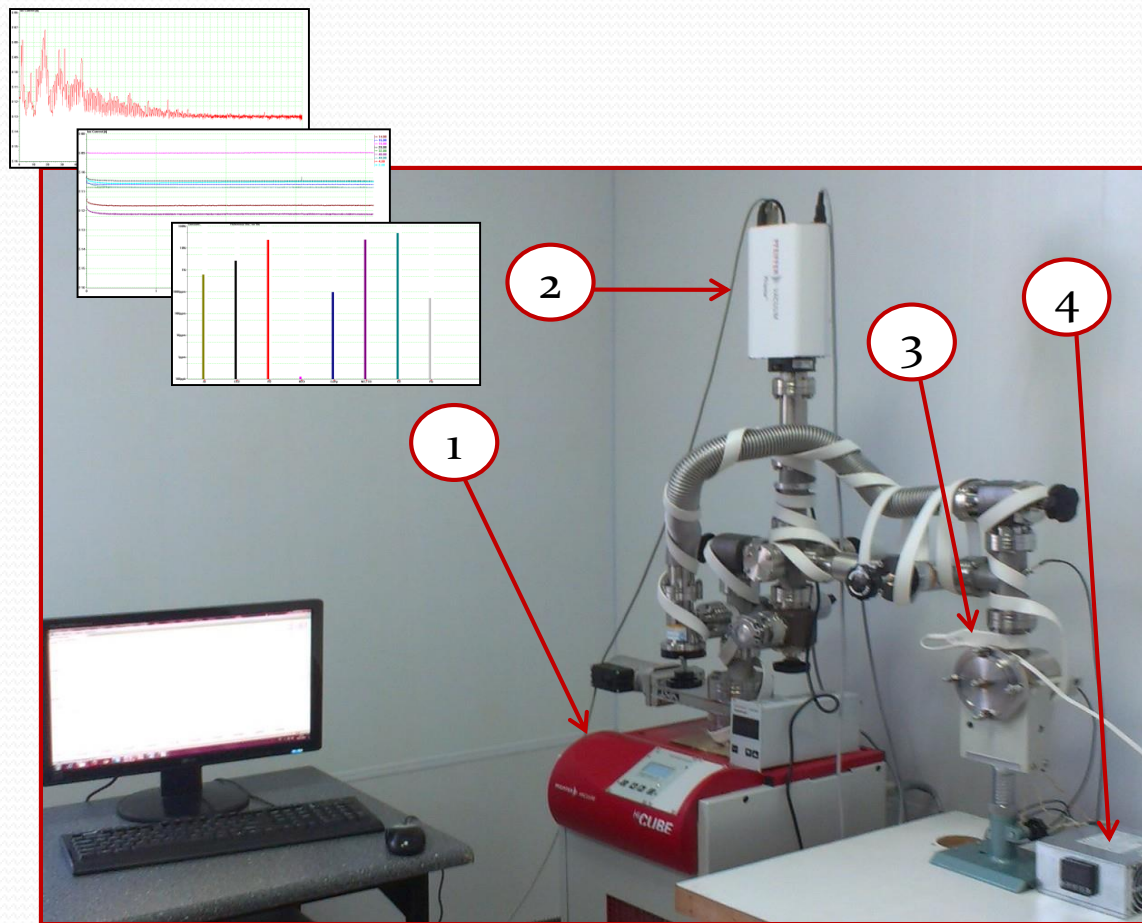
Выбор материалов конструкции является важным этапом в работе по созданию нейтронных детекторов, т. к. они имеют замкнутый объем.



Отбор материалов, гарантирующий **низкий уровень газовыделения.**



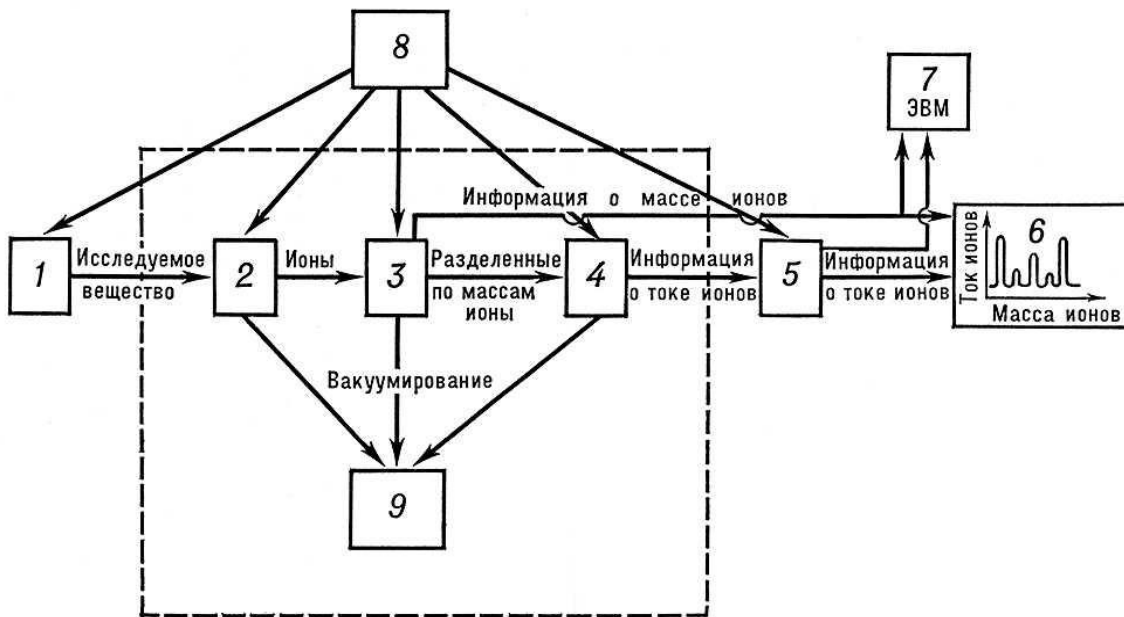
Увеличение радиационной стойкости детектора



# Принцип работы масс-спектрометра

Аналитическая часть масс-спектрометра, содержит:

- ионный источник, где образуется пучок ионов, представляющих пробу;
- анализатор, в котором ионы разделяются во времени или в пространстве;
- детектор ионов - ячейка Фарадея, регистрирующая разделенные по массам ионы.



Блок-схема масс-спектрометра:

- 1 — система подготовки и введения исследуемого вещества;
- 2 — ионный источник;
- 3 — масс-анализатор;
- 4 — приемник ионов;
- 5 — усилитель;
- 6 — регистрирующее устройство;
- 7 — ЭВМ;
- 8 — система электрического питания;
- 9 — откачные устройства.

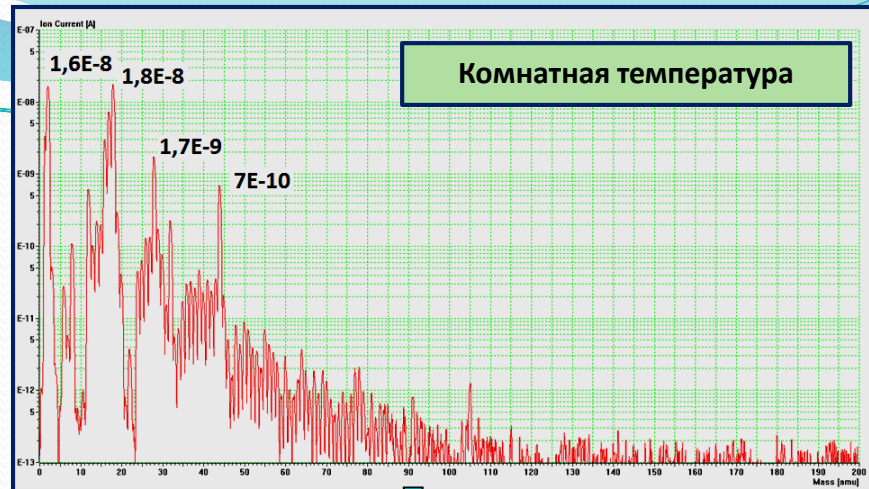
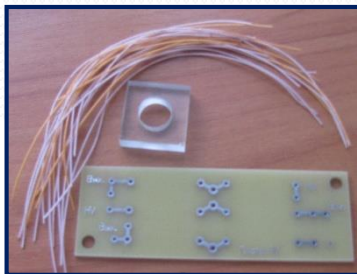
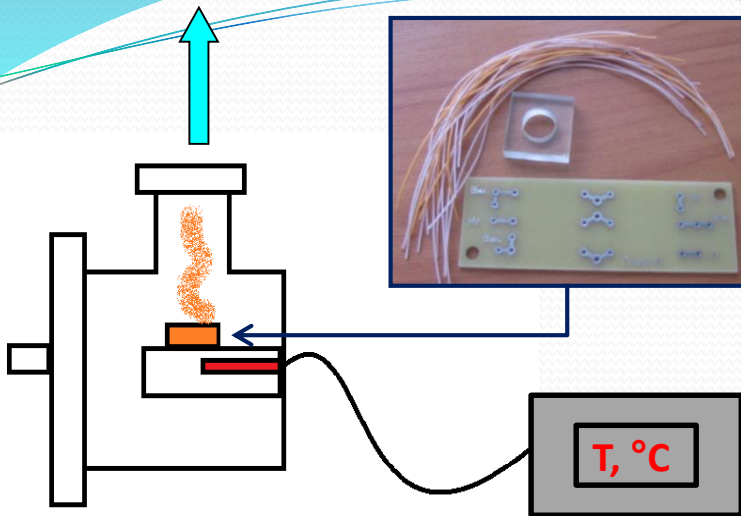
Пунктиром обведена вакуумируемая часть прибора.

**НЕОБХОДИМО БЫЛО РАЗРАБОТАТЬ  
ПРАВИЛЬНУЮ**

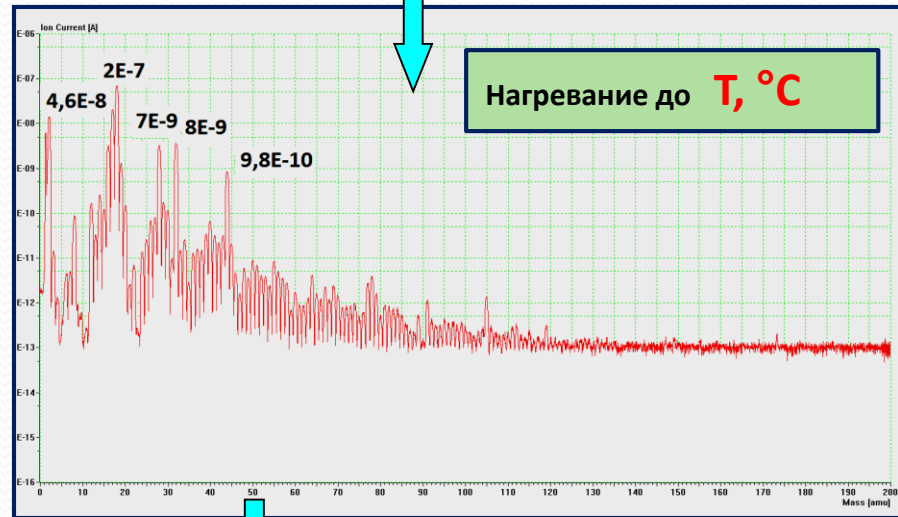
**МЕТОДИКУ ПРОВЕДЕНИЯ  
ИЗМЕРЕНИЙ!**



# Mass-spectrometer



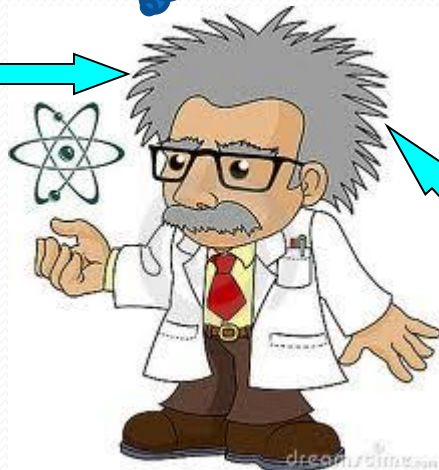
Комнатная температура



Нагревание до T, °C

$H_2O$ ,  $N_2$ , Si....

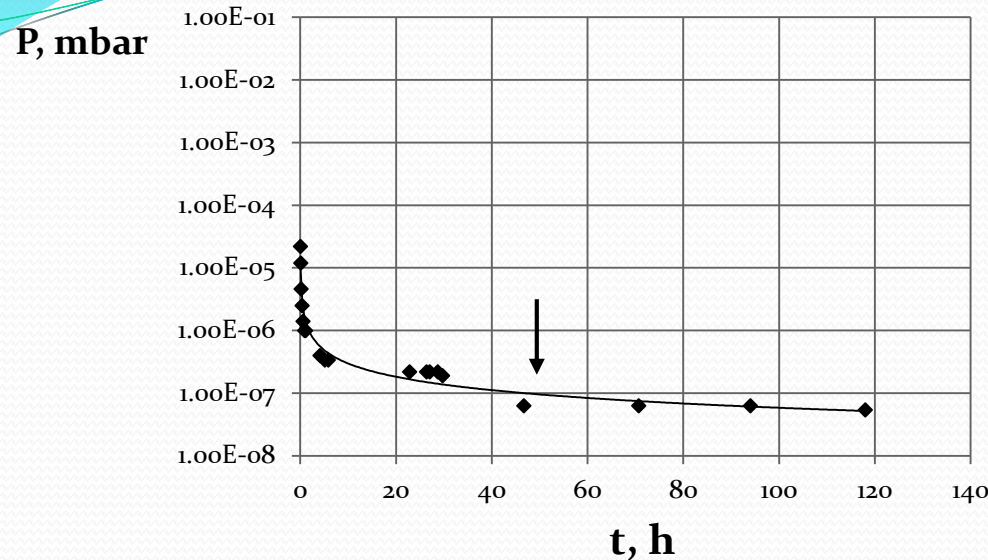
Библиотека масс-спектров (NIST, WILEY, НИОХ СО РАН)



Ионный ток некоторых масс растет при нагревании!

$m/e = 2, 18, 28, 29, 32, 44.....$

# Исследования остаточного давления внутри установки и времени стабилизации заданной температуры образца

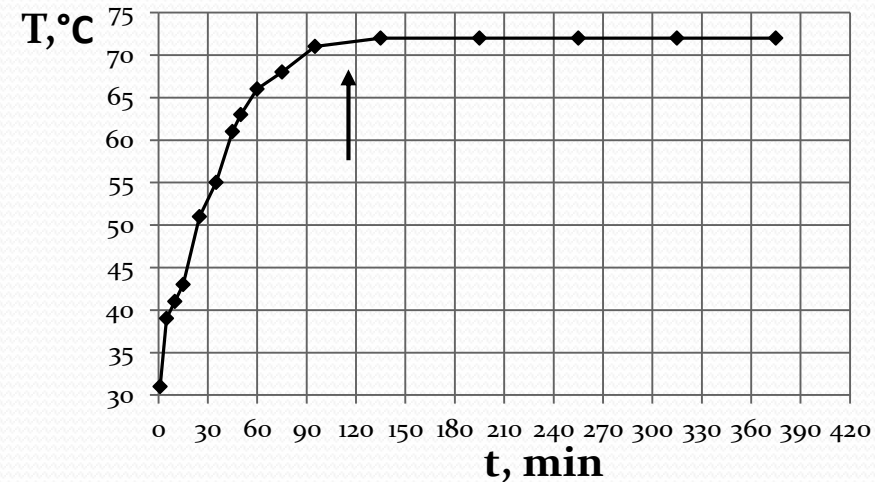


Зависимость давления внутри установки от времени при непрерывной откачке

Масс-спектрометр имеет нижний порог чувствительности по давлению на уровне  $10^{-4}$  mbar

Наблюдения длились пять суток.

Видно, что давление в системе стабилизируется при величине лучше  $1 \times 10^{-7}$  mbar после двух суток непрерывной откачки.



Зависимость температуры от времени при нагревании пенала до  $80^{\circ}\text{C}$ .

Проводилось нагревание подложки образца в вакуумной камере (без образца) до температуры около  $80^{\circ}\text{C}$  в течении 7 часов.

Температура подложки стабилизируется через 2 часа после включения нагрева



Цикл измерения начинать после 2 суток откачки и спустя 2 часа после включения нагрева !

# Исследование остаточных газов внутри установки без образца

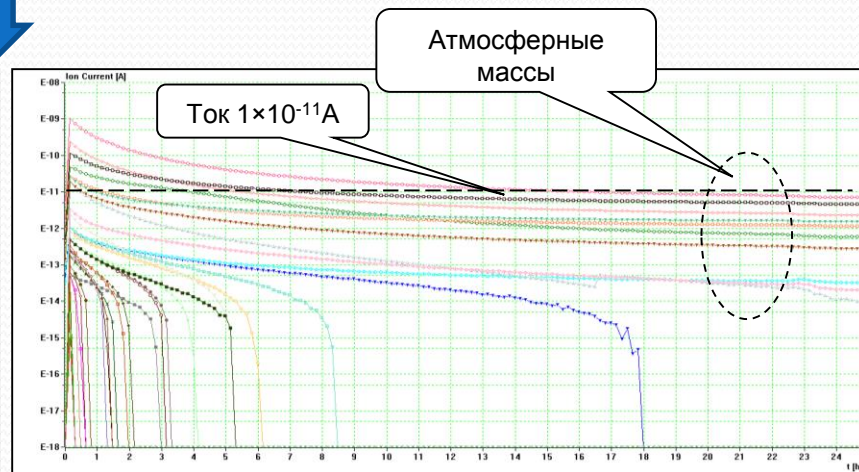
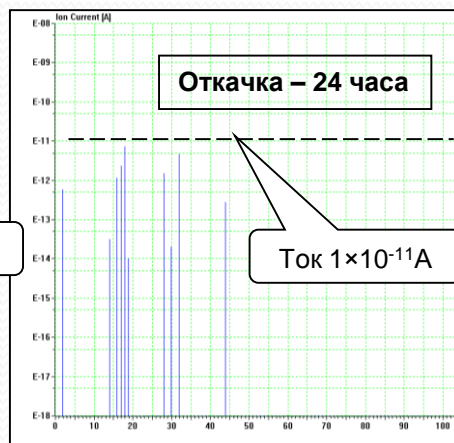
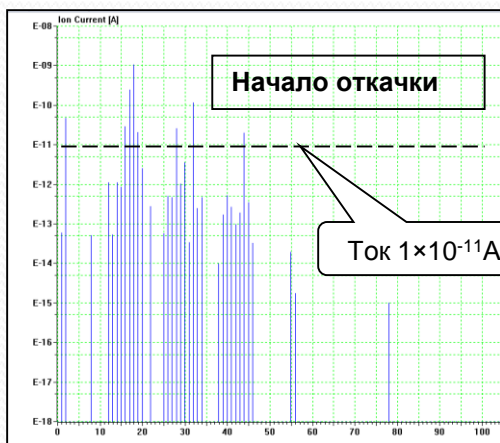
Вместе с образцом внутрь установки попадает атмосферный воздух.

Какие соединения при измерении образцов в спектре масс относятся к остаточным газам атмосферного воздуха?

Сколько времени необходимо проводить откачку вакуумной установки?



Эмитировали закладку образца (была открыта и закрыта крышка вакуумной камеры)  
Проведен цикл измерений при комнатной температуре.



Спектр масс при комнатной температуре ДО и ПОСЛЕ откачки в течении 24 часов.

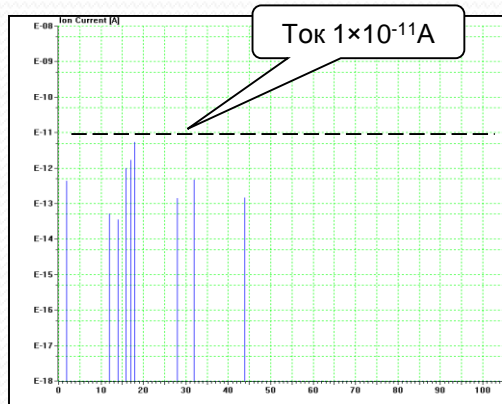
Динамика ионного тока каждой зарегистрированной массы при комнатной температуре.



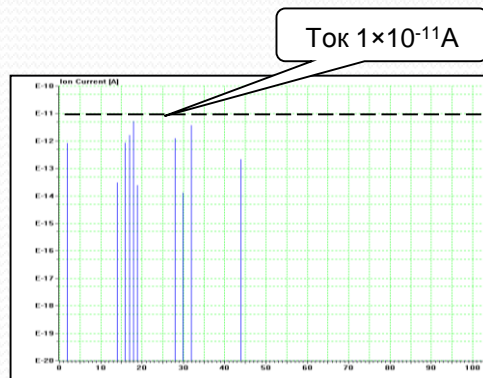
**После закладки образца, установку необходимо откачивать в течении как минимум 24 часов !**



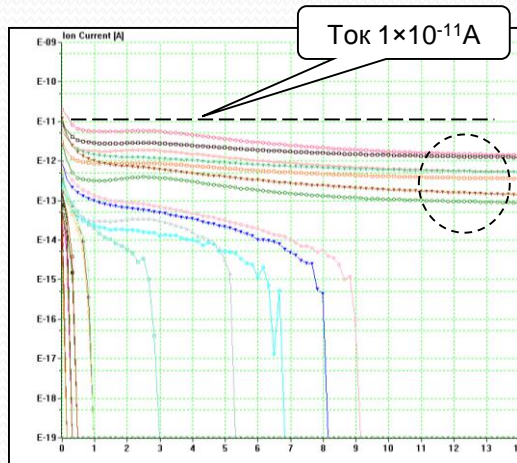
# Определение влияния температуры на остаточные газы внутри установки без образца в диапазоне температур от 20°C до 120°C.



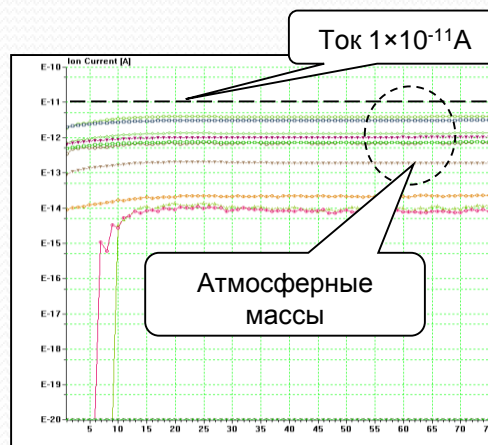
Спектр масс при  $T=20^{\circ}\text{C}$ .



Спектр масс при  $T=120^{\circ}\text{C}$



Динамика ионного тока каждой зарегистрированной массы (m/e) при  $T=20^{\circ}\text{C}$ .



Динамика ионных токов каждой зарегистрированной массы (m/e) при  $T=120^{\circ}\text{C}$

Цикл измерения - 1 сутки

Таблица №1

$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 120^{\circ}\text{C}$
$\text{H}_2 - 2;$	$\text{H}_2 - 2;$	$\text{H}_2 - 2;$
$\text{O}_2 - 32;$	$\text{O}_2 - 32;$	$\text{O}_2 - 32;$
$\text{CO}_2 - 44.$	$\text{CO}_2 -$	$\text{CO}_2 - 44;$
	12,44;	$\text{N}_2 - 14,$
$\text{N}_2 - 14,28;$	$\text{N}_2 - 14, 28;$	28;
$\text{H}_2\text{O} - 16,$	$\text{H}_2\text{O} -$	$\text{H}_2\text{O} - 16,$
17, 18, 19;	16,17,18,19,	17, 18, 19.
$\text{NO} - 30;$	$\text{NO} - 30.$	



**Набор масс и соответствующих им соединений, приведенный в таблице №1, соответствует остаточным газам атмосферного воздуха, которые можно не учитывать при анализе данных !**

# Методика подготовки

масс-спектрометрической установки для исследования и отбора материалов для создания ультрачистых детекторов частиц

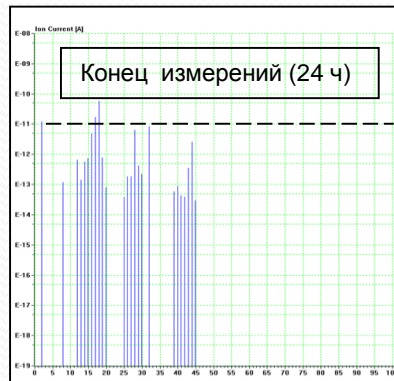
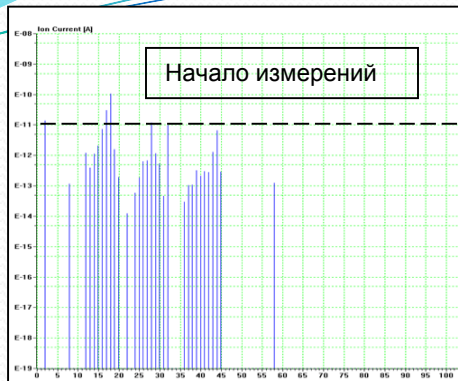
1. Подготовка образца к измерениям
2. Откачка в течении 2 суток до  $P \leq 1 \times 10^{-7}$  mbar.
3. Время температурной стабилизации образца – не менее 2-х часов.
4. Продолжительность цикла измерения при заданной температуре – не менее одних суток
5. Диапазон температуры для измерения от 20°C до 120°C
6. Анализ данных осуществляется с помощью специальной программы для масс-спектрометра

# Опробование

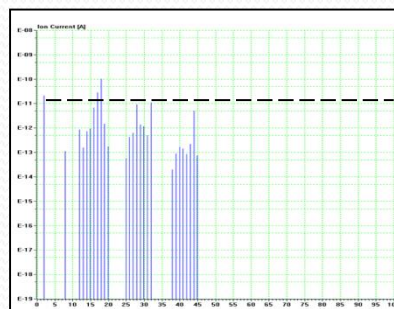
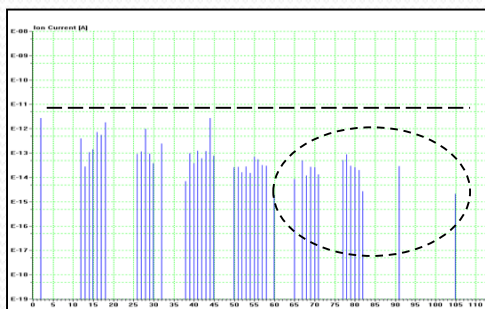
разработанного метода измерений  
на примере ультра-высоко  
вакуумного материала -

клей «Torr Seal»

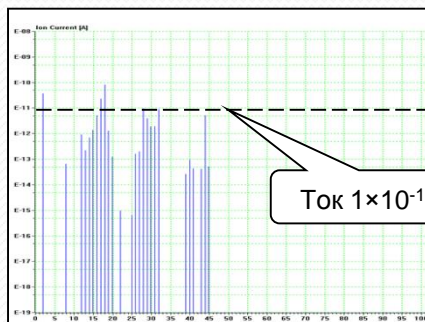
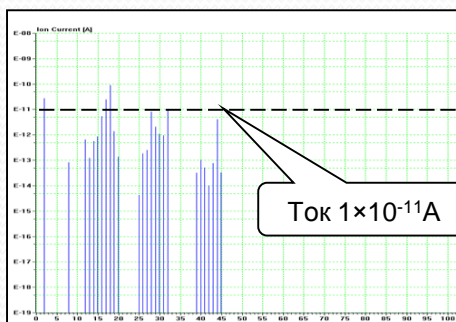
# Спектры масс вакуумного клея Torr Seal



Спектр масс вакуумного клея Torr Seal при  $T=20^{\circ}\text{C}$



Спектр масс вакуумного клея Torr Seal при  $T=80^{\circ}\text{C}$



Спектр масс вакуумного клея Torr Seal при  $T=120^{\circ}\text{C}$

Во всех температурных режимах детектируются массы, характерные для атмосферного воздуха, :

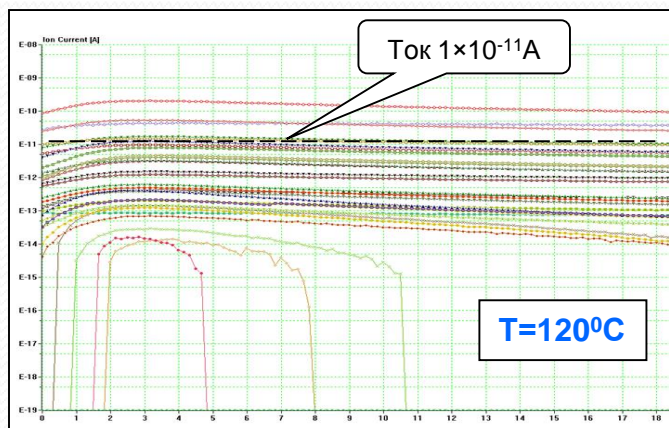
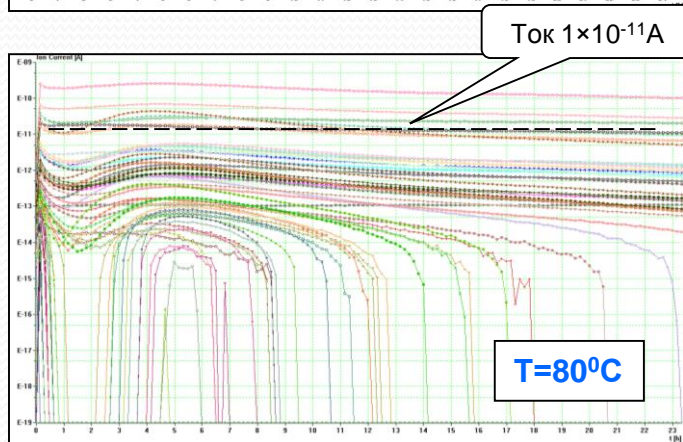
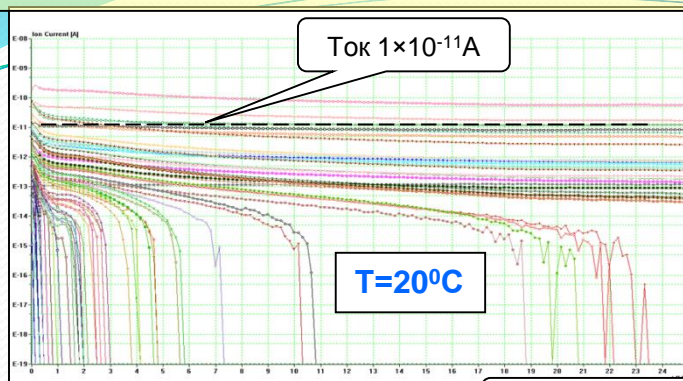
- вода  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/e = 16, 17, 18$ ),
- водород  $\text{H}_2$  ( $m/e = 2$ ),
- кислород  $\text{O}_2$  ( $m/e = 8, 16, 32$ ),
- углекислый газ  $\text{CO}_2$  ( $m/e = 12, 22, 28, 29, 44, 45$ ),
- азот  $\text{N}_2$  ( $m/e = 14, 28, 29$ ),
- аргон  $\text{Ar}$  ( $m/e = 20, 36, 38, 40$ ),
- аммиак  $\text{NH}_3$  ( $m/e = 15$ )

При  $T=80^{\circ}\text{C}$  из образца спонтанно выделялись сложные молекулярные соединения:

- пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,
- фтор  $\text{F}_2$ ,
- ацетон  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,
- этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,
- соединения азота  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$ .



# Зависимость ионного тока каждой зарегистрированной массы от времени измерения.



Исследование динамики поведения ионного тока во времени позволяет сделать вывод:

1. Даже такой высоковакуумный клей как Torr Seal, имеет заметное количество примесей различных масс, которые легко детектируются предложенным методом.
1. Большое количество масс откачалось со временем;
2. Большинство газов выделяется из герметика Torr Seal при температуре  $80^{\circ}\text{C}$ ;
3. При повышении температуры образца до  $120^{\circ}\text{C}$  новые массы больше не обнаруживаются.
4. Ионный ток достаточно мал и находится в диапазоне  $1 \times (10^{-11} \div 10^{-10})$  А.



**Клей Torr Seal поддается тренировке и может применяться в работе !**



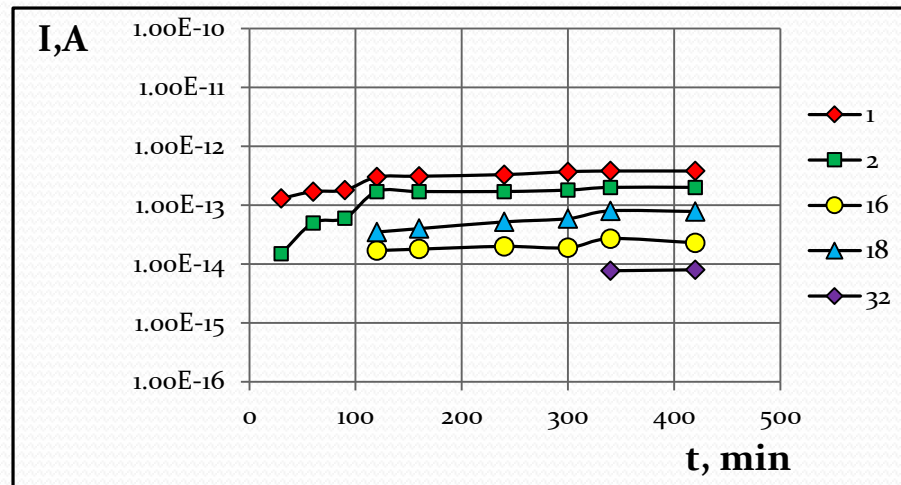
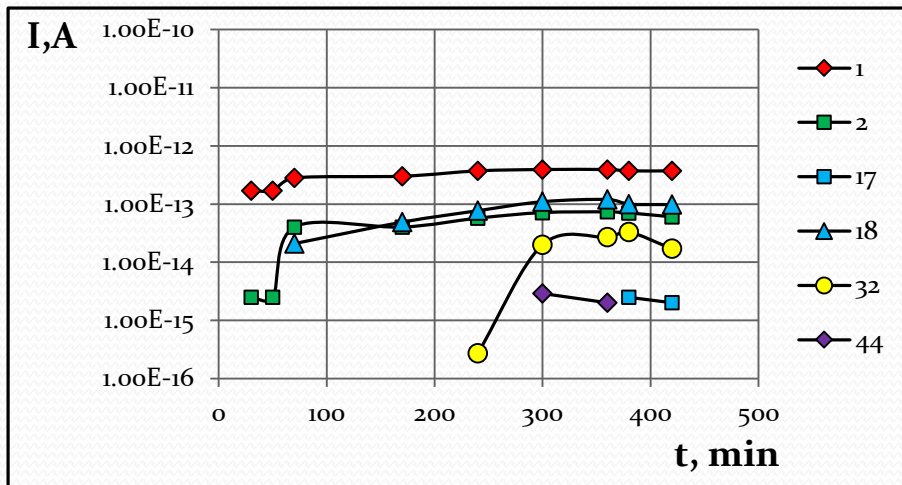
# **Исследование различных других материалов**

# Масс-спектрометрическое исследование элементов электроники

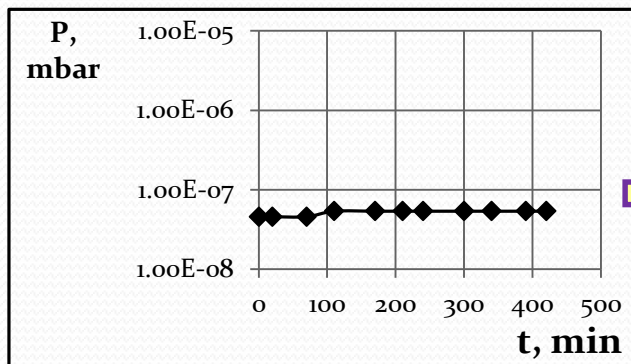
T=100°C

## Конденсаторы

T=120°C



$m/e = 1,2 - H_2$   
 $m/e = 17, 18 - H_2O$   
 $m/e = 32 - O_2$   
 $m/e = 44 - CO_2$



Давление  
 $<(10^{-7} \div 10^{-8}) mBar,$   
 при  $T = 100^\circ \div 120^\circ C,$   
 как в чистой  
 системе  
 (без образца).

$m/e = 1,2 - H_2$   
 $m/e = 16, 18 - H_2O$   
 $m/e = 16, 32 - O_2$

Из детального анализа спектров масс при различных температурах (от комнатной до  $120^\circ C$ ) было выяснено, что конденсаторы «не газят» при нагреве. На спектрах присутствуют массы элементов соответствующих атмосфере ( $H_2, O_2, H_2O, CO_2$ ).

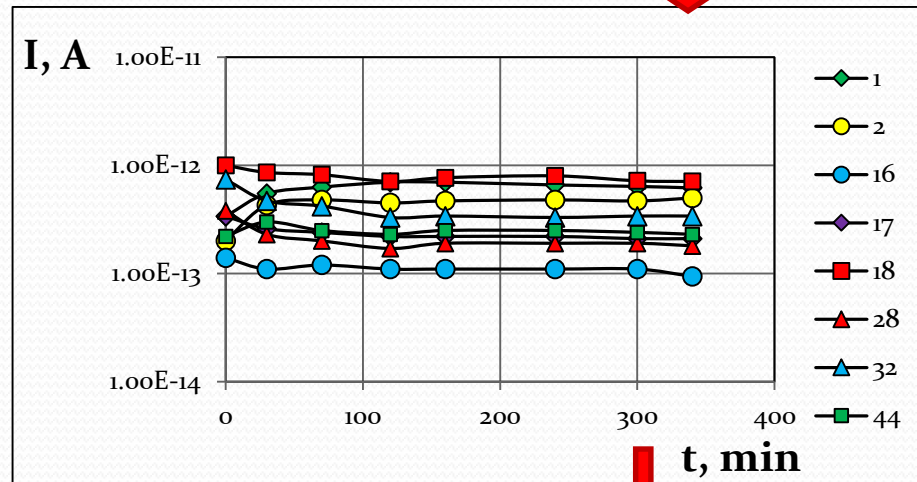
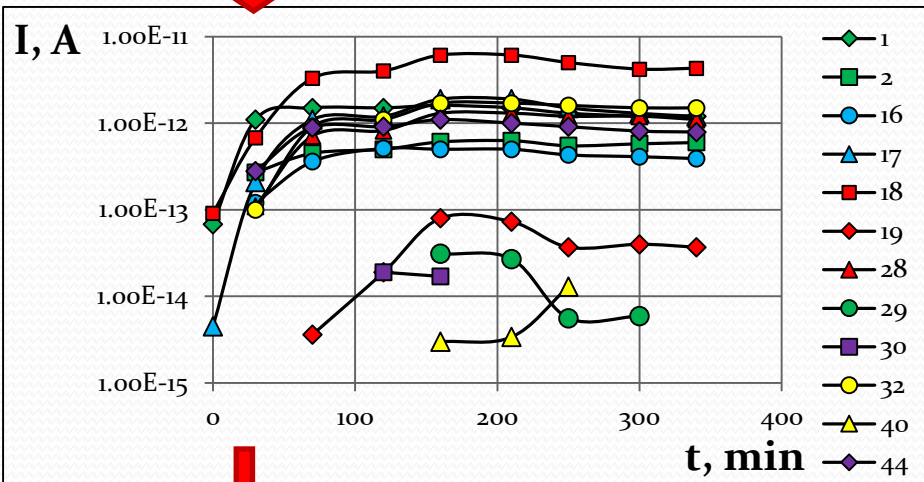
Вывод. В случае тренировки детектора при  $100 \div 120^\circ C$  газовыделения из конденсаторов не произойдет.

# Масс-спектрометрическое исследование элементов электроники

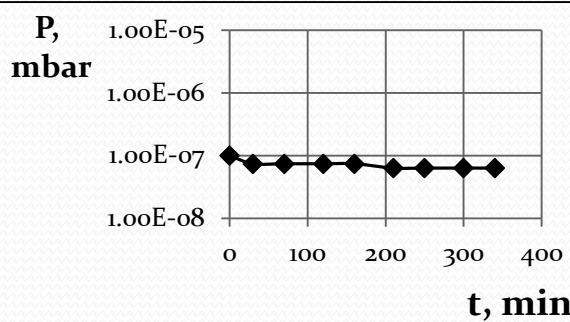
T=100°C

## Катушки индуктивности

T=120°C



m/e = 1,2 - H<sub>2</sub>  
 m/e = 16, 17, 18 - H<sub>2</sub>O  
 m/e = 19 - F<sub>2</sub>  
 m/e = 16, 32 - O<sub>2</sub>  
 m/e = 28, 29, 44 - CO<sub>2</sub>  
 m/e = 40 - Ar



Давление  
 (10<sup>-7</sup> ÷ 10<sup>-8</sup>) mBar,  
 при T= 100°÷120°C,  
 как в чистой  
 системе  
 (без образца).

m/e = 1,2 - H<sub>2</sub>  
 m/e = 16, 17, 18 - H<sub>2</sub>O  
 m/e = 16, 32 - O<sub>2</sub>  
 m/e = 28, 44 - CO<sub>2</sub>

Из детального анализа спектров масс при различных температурах (от комнатной до 120°C) было выяснено, что катушки индуктивности «не газят» при нагреве. На спектрах присутствуют массы элементов соответствующих атмосфере (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>).

Вывод. В случае тренировки детектора при 100÷120 °C газовыделения из конденсаторов не произойдет.



# Результаты исследования материалов для изготовления электродов детекторов при температуре от **комнатной** до **120°C**

Кварцевое стекло	Стеклопластик	Фторопласт фольгированный	Трубки (нержавеющая сталь)
<p><math>P \sim 10^{-8}</math> мБар</p> <p>Обнаружены: Воздух (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) Вода (H<sub>2</sub>O)</p>	<p><math>P \sim 10^{-8}</math> мБар</p> <p>Обнаружены: Воздух (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar); Вода (H<sub>2</sub>O); <b>CxHy</b></p>	<p><math>P \sim 10^{-8}</math> мБар</p> <p>Обнаружены: Воздух (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar); Вода (H<sub>2</sub>O); <b>F<sub>2</sub>; CxHy</b></p>	<p><math>P \sim 10^{-8}</math> мБар</p> <p>Обнаружены: Воздух (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>); Вода (H<sub>2</sub>O); <b>F<sub>2</sub>; CxHy</b></p>
<p>Ионный ток примесей менее <math>10^{-15}</math> А</p> <p>Примесей нет. <b>Абсолютно чистый материал</b></p>	<p>Ионный ток примесей более <math>10^{-11}</math> А</p> <p>Много примесей. с ростом температуры их количество нарастает. <b>Использовать не рекомендуется</b></p>	<p>Ионный ток примесей более <math>10^{-11}</math> А</p> <p>Много примесей. С ростом температуры их количество нарастает. <b>Использовать не рекомендуется</b></p>	<p>Ионный ток примесей менее <math>10^{-13}</math> А</p> <p>Примесей мало. <b>Малогазящий материал</b></p>

# Исследования уплотнительных материалов для изготовления детекторов при температуре от **комнатной** до **100°C**

<b>Витон</b> <b>(уплотнительное кольцо)</b>	<b>Torr Seal</b> <b>(вакуумный клей)</b>
<p style="text-align: center;"><math>P &lt; 10^{-7} \text{ mBar}</math></p> <p>Обнаружены:            Воздух (<math>\text{H}_2</math>, <math>\text{O}_2</math>, <math>\text{CO}_2</math>);            Вода (<math>\text{H}_2\text{O}</math>);  <b><math>\text{F}_2</math></b>;</p>	<p style="text-align: center;"><math>P &lt; 10^{-7} \text{ mBar}</math></p> <p>Обнаружены:            Воздух (<math>\text{H}_2</math>, <math>\text{O}_2</math>, <math>\text{CO}_2</math>);            Вода (<math>\text{H}_2\text{O}</math>);  <b><math>\text{C}_x\text{H}_y</math>; <math>\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}</math></b></p>
<p style="text-align: center;">Ионный ток примесей            менее <math>10^{-13}\text{A}</math></p> <p style="text-align: center;">Примесей очень мало.  <b>Чистый материал</b></p>	<p style="text-align: center;">Ионный ток примесей            менее <math>10^{-13}\text{A}</math></p> <p style="text-align: center;">Примесей мало.  <b>Малогазящий материал</b></p>

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика исследования конструкционных материалов детекторов частиц, позволяющая оценить не только уровень газовыделения материала, но и возможность его тренировки перед использованием в детекторе.

2. Были исследованы и зафиксированы условия правильного проведения исследования свойств материалов с целью минимизации их влияния на работу детекторов частиц. В хорошо откачанном вакуумном объеме измерительного стенда состав, связанных с атмосферой масс, и их количество практически не зависят от температуры при прогреве в диапазоне от 20°C до 120°C. Состав «остаточных масс», связанных с атмосферным воздухом, включает в себя:  $H_2$  ( $m/e=2$ );  $H_2O$  ( $m/e=16,17,18,19$ );  $N_2$  ( $m/e=14, 28$ );  $O_2$  ( $m/e=32$ );  $CO_2$  ( $m/e=44$ ).

3. Экспериментально продемонстрировано, что даже в таком высоко-вакуумном клее как TorrSeal разработанный метод позволяет легко обнаруживать различные слабо-газящие примеси и детектировать их поведение при различных условиях.

4. Масс-спектрометрический метод измерения примесных газообразных соединений, выделяемых различными материалами, показал свою высокую эффективность и чувствительность. С его помощью были исследованы различные материалы, применяемые при создании детекторов частиц. Он особенно эффективен и важен при создании детекторов нейтронов, газовый объем которых замкнут.



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**