УДК 538.971

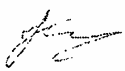
На правах рукописи

Капустин Дмитрий Владимирович

СТРУКТУРА И ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАТРИЙ - ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ БРОНЗ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Москва – 2014

Работа выполнена в Калужском филиале ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Коржавый Алексей Пантелеевич

Официальные оппоненты: **Шешин Евгений Павлович,**
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)»,
заместитель заведующего кафедрой
вакуумной электроники
факультета физической и квантовой электроники

Рухляда Николай Яковлевич,
доктор физико-математических наук, доцент,
ОИАТЭ НИЯУ «Московский инженерно-физический институт»,
профессор кафедры общей и специальной физики

Ведущая организация: **Открытое акционерное общество «Плутон»,**
г. Москва

Защита состоится « 4 » марта 2015 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.141.17, созданного на базе ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» по адресу: 248600, г. Калуга, ул. Баженова, 2, МГТУ имени Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» и на сайтах www.bmstu.ru, www.bmstu-kaluga.ru.

Автореферат разослан « 14 » января 2015 года.

НТБ МГТУ им.Н.Э.Баумана
2075012 1,00 р.
Капустин Д.В. Структура и поверхностно – ион

-01

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.т.н., доцент Лоскутов Сергей Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Развитие инновационных областей техники, в частности создание новых типов приборов для детектирования взрывчатых веществ, требует проведения фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния, направленных на разработку новых типов функциональных материалов. Целью таких исследований является изучение влияния химического и фазового состава, микроструктуры, кристаллической и электронной структуры материалов на свойства твердого тела, а также изучение свойств твердого тела на границе раздела «твердое тело – газовая фаза».

Важными неорганическими соединениями типа «непереходный металл А - переходный металл В – кислород О» являются оксидные бронзы с формулой $A_xB_yO_z$, где B_yO_z - оксид переходного металла в наибольшей степени окисления. Особый научный и практический интерес представляют натрий - ванадиевые бронзы типа $Na_xV_2O_5$, существующие в области x = 0,22 – 0,40. Они характеризуются моноклинной кристаллической структурой, при этом элементарные ячейки выстроены таким образом, что образуют сплошные каналы, вдоль которых может происходить диффузионное перемещение ионов натрия с низкой энергией активации диффузии. В каждой элементарной ячейке бронзы имеется два положения для ионов натрия, причем при x = 0,33 занята половина этих положений. В определенном интервале температур возможен эффект упорядочения ионов натрия в кристаллической решетке бронзы, а при x < 0,33 можно ожидать повышенную диффузионную подвижность ионов натрия. Ионы ванадия в оксидной бронзе находятся в степени окисления пять и, частично, в степени окисления четыре, поэтому ее можно представить в виде $Na_xV_y^{IV}V_{2-y}^{V}O_{5-z}$, где V^{IV} – атом ванадия в степени окисления четыре, V^{V} – атом ванадия в степени окисления пять. Величины y и z – малые параметры, зависящие от параметра x, температуры и парциального давления кислорода у поверхности бронзы.

К началу наших исследований в литературе имелась диаграмма состояния системы $Na_xV_2O_5$ в интервале x = 0 – 2,0. Однако кристаллографическая и электронная структура бронз была детально исследована только для состава $Na_{0,33}V_2O_5$. Для этого же состава в поликристаллическом состоянии было показано наличие эффекта ионизации нитросоединений на поверхности бронзы и приведены данные о некоторых параметрах поверхностной ионизации соединений. Была сформулирована научная гипотеза о физико-химической природе активных центров ионизации и физико-химическом механизме ионизации нитросоединений на поверхности оксидной бронзы. Данные о составе продуктов ионизации нитросоединений на поверхности бронзы и экспериментальное подтверждение указанной гипотезы в литературе отсутствовали.

Целью диссертационной работы являлось исследование влияния состава натрий – ванадиевых оксидных бронз на параметры кристаллической и электронной структуры оксидных бронз, а также на поверхностно - ионизационные свойства оксидных бронз.

МГТУ
им. Н.Э. Баумана
БИБЛИОТЕКА

В соответствии с целью работы основными ее задачами являлись:

1. Разработка лабораторной технологии синтеза высокочистых поликристаллов и выращивания крупных высокочистых монокристаллов оксидных бронз состава $Na_xV_2O_5$ при x = 0,23, x = 0,28 и x = 0,33.

2. Исследование микроструктуры и кристаллографической структуры натрий – ванадиевых оксидных бронз, а также термической стабильности микроструктуры поликристаллов оксидных бронз.

3. Исследование электронной структуры монокристаллов оксидных бронз $Na_xV_2O_5$ методами фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

4. Исследование поверхностно-ионизационных свойств поликристаллов и монокристаллов оксидных бронз, а также влияния легирования оксидных бронз оксидом молибдена на их поверхностно-ионизационные свойства.

5. Экспериментальное исследование физико-химической природы активных центров на поверхности оксидных бронз и физико-химического механизма ионизации нитросоединений на поверхности оксидных бронз.

6. Разработка лабораторного макета газоанализатора нитросоединений с чувствительным элементом на основе натрий – ванадиевой бронзы и проектов Технических условий на материал, термоэмиттер ионов и газоанализатор.

Предмет исследования – структура и физические свойства конденсированных сред на основе натрий – ванадиевых бронз различных составов.

Объектами исследования в работе являлись: поликристаллы и монокристаллы бронз составов $Na_xV_2O_5$ при x = 0,23, x = 0,28 и x = 0,33; поликристаллы оксидных бронз составов $Na_xV_2O_5$ + (1 – 5)% MoO_3 при x = 0,28 и 0,33. В качестве тестовых органических соединений были использованы тротил, гексоген и 15 других типов нитросоединений. Чистота исходных компонентов при синтезе бронз и тестовых нитросоединений была не ниже ЧДА.

Границами исследования являются вопросы, связанные с изучением микроструктуры, кристаллической и электронной структуры, а также поверхностно-ионизационных свойств натрий – ванадиевых оксидных бронз в области существования β-фазы с моноклинной кристаллической структурой.

Основными методами исследований являлись: оптическая и электронная микроскопия; рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ; химический анализ и рентгеноспектральный микроанализ; электронная спектроскопия; фотоэлектронная спектроскопия; инфракрасная спектроскопия; масс-спектрометрия; дрейф-спектрометрия; методы измерения эмиссионных свойств материалов.

Научная новизна результатов заключается в следующем:

1. Впервые разработана технология синтеза высокочистых натрий - ванадиевых оксидных бронз с использованием в качестве исходных компонентов оксида ванадия и перекиси натрия, а также технология выращивания крупных монокристаллов оксидных бронз диаметром 7 мм и длиной до 50 мм.

2. Впервые проведены исследования параметров кристаллической структуры монокристаллов оксидных бронз $Na_xV_2O_5$ при x = 0,23, x = 0,28 и x = 0,33.

3. Впервые проведены исследования электронной структуры монокристаллов оксидных бронз $Na_xV_2O_5$ при x = 0,23, x = 0,28 и x = 0,33.

4. Впервые проведены систематические экспериментальные исследования поверхностно – ионизационных свойств поликристаллов и монокристаллов оксидных бронз $Na_xV_2O_5$ при x = 0,28 и x = 0,33, а также поликристаллов оксидных бронз $Na_xV_2O_5$ + (1 ÷ 5)% MoO_3 при x = 0,28 и 0,33.

5. Впервые проведены экспериментальные исследования состава ионов, образующихся при ионизации нитросоединений на поверхности бронз, и впервые экспериментально подтверждена имевшаяся в литературе научная гипотеза о физико-химической природе активных центров на поверхности бронз и физико-химическом механизме ионизации нитросоединений на поверхности бронз.

На защиту выносятся следующие основные научные положения:

1. В оксидных бронзах $Na_xV_2O_5$ в области x = 0,23 – 0,33 при x = 0,28 параметры ***c***, ***β*** и ***V*** кристаллической решетки принимают минимальные значения. Параметр ***b*** монотонно увеличивается, а параметр ***a*** монотонно уменьшается при росте содержания натрия в бронзе. При наличии градиента температуры происходит рекристаллизация поликристаллов оксидных бронз, а образующиеся новые кристаллиты имеют кристаллографическую ориентацию [010] вдоль градиента температуры. Оксидные бронзы $Na_xV_2O_5$ при температуре 550 – 600 ^{0}C в условиях воздуха атмосферного давления взаимодействуют с молибденовыми сплавами и припоями на основе серебра с образованием сложных оксидных фаз.

2. Концентрация натрия на поверхности монокристалла $Na_xV_2O_5$ при x = 0,28 выше по сравнению с бронзами при x = 0,23 и x = 0,33, что свидетельствует о высокой подвижности атомов натрия в кристаллической решетке бронзы $Na_{0,28}V_2O_5$. Оксидные бронзы $Na_xV_2O_5$ могут быть нестехиометрическим не только по кислороду, но и по ванадию, что сопровождается изменением электронных состояний вблизи уровня Ферми. Легирование оксидной бронзы элементом с валентностью +6 (валентность ванадия равна +5) приводит к снижению степени окисления ванадия и увеличению концентрации натрия в приповерхностной области оксидной бронзы.

3. Значения энергии активации ионизации гексогена на поверхности поликристаллов бронз $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$ совпадают, что свидетельствует об однотипности центров поверхностной ионизации на поверхности указанных бронз. В то же время концентрация центров поверхностной ионизации на бронзе $Na_{0,28}V_2O_5$ существенно выше, чем на бронзе $Na_{0,33}V_2O_5$.

4. Для поликристаллов бронз $Na_{0,33}V_2O_5$ + MoO_3 с ростом содержания MoO_3 до 5 вес.% величина энергии активации поверхностной ионизации гексогена монотонно увеличивается, при этом концентрация активных центров на поверхности бронз увеличивается более значительно, что приводит к общему росту эффективности поверхностной ионизации. Для поликристаллов бронз $Na_{0,28}V_2O_5$ + MoO_3 с ростом содержания MoO_3 до 5 вес.% величина энергии активации поверхностной ионизации гексогена монотонно уменьшается, при этом концентрация активных центров на поверхности бронз уменьшается более значительно, что приводит к общему уменьшению эффективности поверхностной ионизации.

5. Для монокристаллов бронз $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$ концентрация активных центров поверхностной ионизации равны в пределах экспериментальной по-

грешности. Однако величина энергии активации поверхностной ионизации тринитротолуола для бронзы $Na_{0,28}V_2O_5$ существенно меньше, чем для бронзы $Na_{0,33}V_2O_5$. Это связано с большей подвижностью атомов натрия в кристаллической решетке бронзы $Na_{0,28}V_2O_5$ по сравнению с бронзой $Na_{0,33}V_2O_5$.

6. Основными типами активных центров на поверхности оксидных бронз $Na_xV_2O_5$ являются ионы натрия из состава бронз и ионы калия из состава примесей бронз. Ионизация нитросоединений на поверхности оксидных бронз протекает с захватом ионов натрия и частично с захватом ионов калия с образованием кластеров «органическая молекула – ион щелочного металла – молекулы воды из состава воздуха». При поверхностной ионизации молекул тринитротолуола возможна частичная диссоциация молекул с отщеплением групп $–CH_2$ и $–NO_2$.

Практическая значимость диссертации состоит в следующем:

1. Результаты работы имеют фундаментальное значение для физики конденсированного состояния и могут быть использованы при разработке новых материалов для в дрейф-спектрометров, масс-спектрометров, хроматографов.

2. Проекты Технических условий, разработанные по результатам научных исследований, могут быть использованы при разработке и освоении серийного выпуска новых типов датчиков-регистраторов паров и газов.

Достоверность положений и выводов диссертации обеспечивается: применением апробированных методик исследования материалов, хорошей воспроизводимостью результатов исследований, хорошим соответствием предложенных моделей экспериментальным результатам, адекватностью выводов и научных положений диссертации предложенным и известным физическим моделям.

Апробация результатов диссертации: Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XVIII и XIX научно-технических конференциях с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника» (Судак, 2011 и 2012), VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА–2011» (Архангельск, 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), II Международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы» (Украина, Донецк, 2011), Международной научно-технической конференции «INTERMATIC-2011» (Москва, 2011), 1-ой Международной научно-практической конференции «РАДИОИНФОКОМ-2013» (Москва, 2012), Научно-технической конференции «Наукоемкие технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы региональной научно-технической конференции» (Москва, 2013).

Публикации: Основные результаты диссертации изложены в 14 публикациях, 5 из которых опубликованы в научных журналах из Перечня ВАК РФ.

Личный вклад автора: Автором лично разработана технология синтеза поликристаллов оксидных бронз и выращивания монокристаллов оксидных бронз, проведены исследования микроструктуры и кристаллической структуры оксидных бронз и поверхностно-ионизационных свойств бронз, масс-спектрометрические, инфракрасные и дрейф - спектрометрические исследования. Измерения фотоэлектронных спектров выполнены совместно с соавторами, однако обработка и анализ экспериментальных результатов были проведены авто-

ром лично. Автором лично разработана конструкторская документация на макет датчика-газоанализатора, собран прибор и проведены его испытания.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, главы, посвященной цели и задачам исследований, четырех глав, в которых изложены результаты исследований, общих выводов, списка цитированной литературы и приложения. Выводы работы приведены по главам и в общих выводах. Объем диссертации составляет 167 страниц, включая 36 таблиц, 97 рисунков, список литературы содержит 109 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении кратко рассмотрены вопросы, касающиеся структуры и свойств оксидных бронз, вопросы поверхностной ионизации и дрейф-спектрометрии органических молекул. Обоснована актуальность темы диссертационной работы.

В первой главе (литературном обзоре) рассмотрены вопросы структуры и свойств оксидных бронз щелочных металлов, технологий синтеза оксидных свойств, приведены известные сведения о физических свойствах и о поверхностно-ионизационных свойствах оксидных бронз, кратко рассмотрены основы поверхностно-ионизационной дрейф-спектрометрии.

Во второй главе на основе анализа известных литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Третья глава посвящена разработке технологии синтеза и исследованию микроструктуры и кристаллической структуры оксидных бронз.

В первом разделе главы приведены результаты исследований и разработки оптимальной технологии синтеза высокочистых поликристаллов натрий – ванадиевых оксидных бронз и технологии выращивания крупных монокристаллов оксидных бронз. Для твердофазного синтеза поликристаллов оксидных бронз были апробированы реакции

$$xNaCl + V_2O_5 \longrightarrow Na_xV_2O_5 + \frac{x}{2}Cl_2 \quad , \qquad (1)$$

$$\frac{x}{2}Na_2CO_3 + V_2O_5 \longrightarrow Na_xV_2O_5 + \frac{x}{2}CO_2 + \frac{x}{4}O_2 \quad , \qquad (2)$$

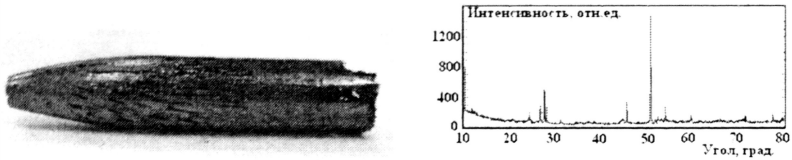
$$\frac{x}{2}Na_2O_2 + V_2O_5 \longrightarrow Na_xV_2O_5 + \frac{x}{2}O_2 \quad , \qquad (3)$$

$$\frac{x}{2}Na_2SO_4 + V_2O_5 \longrightarrow Na_xV_2O_5 + \frac{x}{2}O_2 + \frac{x}{2}SO_2 \quad . \qquad (4)$$

Исследования продуктов синтеза показали, что в продуктах реакций (1), (2) и (4) присутствуют следы вторых фаз (хлориды, карбиды и т.д.). В то же время реакция (3) позволила получить высокочистые поликристаллы оксидных бронз.

Выращивание монокристаллов бронз $Na_xV_2O_5$ при x = 0,23; 0,28; 0,33 проводили с использованием метода Бриджмена в кварцевых ампулах. На Рис. 1 приведен внешний вид монокристалла бронзы $Na_{0,33}V_2O_5$ диаметром 7 мм и длиной 50 мм и рентгенограмма поперечного среза монокристалла.

Интенсивный пик на рентгенограмме соответствует рефлексу (020) монокристалла бронзы, остальные относятся к порошку германия, который был нанесен на поверхность образца в качестве внутреннего эталона.



а б

Рис. 1. Внешний вид (а) и рентгенограмма поперечного среза (б) монокристалла $Na_{0,33}V_2O_5$

Во втором разделе главы приведены результаты исследования кристаллической структуры монокристаллов оксидных бронз $Na_xV_2O_5$ с использованием автоматизированной установки ДРОН-3. В Таблице 1 приведены результаты исследования параметров кристаллической структуры (моноклинной) бронз.

Таблица 1.

Параметры элементарной ячейки бронз состава $Na_xV_2O_5$

x	c, Å	b, Å	a, Å	β, град.	V, Å^3
0,23	15,4033(6)	3,6089(1)	10,0738(4)	109,58(4)	527,61
0,28	15,3913(7)	3,6098(3)	10,0731(6)	109,522(5)	527,48
0,33	15,3992(8)	3,6113(2)	10,0719(5)	109,524(4)	527,92

Установлено, что с ростом величины x значения параметров кристаллической решетки меняются немонотонно, при этом значения **c**, угол **β** и объем элементарной ячейки **V** принимают минимальные значения при x = 0,28. Это свидетельствует об упорядочении ионов натрия в кристаллической структуре оксидной бронзы при x = 0,28 и может проявиться в увеличении диффузионной подвижности ионов натрия в структуре бронзы.

Третий раздел главы посвящен исследованию микроструктуры поликристаллов и монокристаллов оксидных бронз, а также термической стабильности микроструктуры поликристаллов. На Рис. 2 в качестве примеров приведена микроструктура поверхности таблетки, спрессованной и спеченной из поликристалла оксидной бронзы (слева), а также микроструктура таблетки, вырезанной поперек монокристалла оксидной бронзы (справа). Монокристаллы бронзы имели блочную структуру с некоторым количеством пор, что связано с высокой вязкостью расплава при кристаллизации, однако поверхностность всех блоков на поперечном срезе соответствовала кристаллографической плоскости (010).

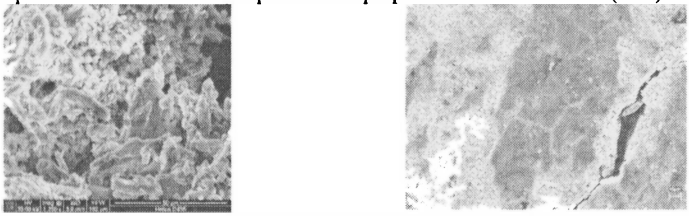


Рис. 2. Микроструктура поликристалла (слева) и монокристалла (справа) оксидной бронзы

При длительной термической выдержке при 600 ^{0}C микроструктура монокристаллов качественно не изменяется, происходит лишь «сглаживание» рельефа

поверхности. Однако в поликристаллах оксидных бронз имеет место перекристаллизация, при этом вновь образующаяся структура имеет кристаллографическую ориентацию [010] вдоль градиента температуры.

Четвертая глава посвящена исследованию электронной структуры оксидных бронз щелочного металла типа $Na_xV_2O_5$ при x = 0,23; 0,28; 0,33 методами фотоэлектронной спектроскопии.

В первом разделе главы описана методика экспериментальных исследований. Электронная структура бронз исследована на Станции фотоэлектронной спектроскопии Курчатовского источника синхротронного излучения совместно с Назиным В.Г. Использованы методы спектроскопия характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ) в геометрии на отражение при энергии первичных электронов 50 ÷ 2000 эВ и энергетическом разрешении электронного спектрометра 0,7 эВ. Использован также метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) при синхротронном возбуждении спектров в интервале энергий фотонов 4 ÷ 600 эВ. Поверхность образцов очищали от загрязнений непосредственно в экспериментальной установке «под вакуумом» щеточкой из волокон бора или вольфрама. Контроль степени очистки осуществляли методом Оже - спектроскопии.

Второй раздел главы посвящен исследованию фотоэлектронных спектров бронз различных составов. Некоторые результаты приведены на Рис. 3.

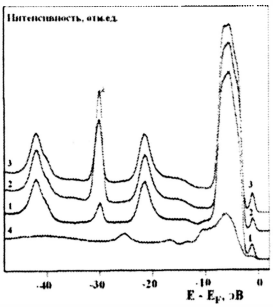


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры монокристаллических образцов $Na_xV_2O_5$

Спектры соответствуют бронзам $Na_{0,23}V_2O_5$ (1), $Na_{0,28}V_2O_5$ (2) и $Na_{0,33}V_2O_5$ (3) сразу после очистки поверхности, а также бронзе $Na_{0,23}V_2O_5$ до чистки поверхности образца (4). На поверхности не очищенного образца находятся продукты взаимодействия бронзы с атмосферой – гидроксилы, карбонаты и др., что отражается на форме спектра. Значения энергий связи электронных уровней для каждого образца представлены в Таблице 2.

Таблица 2.

Энергии связи (в эВ) пиков для образцов натрий - ванадиевой бронзы

Состав бронзы	Предпик валентной зоны	Валентная зона	O2p	Na2p	V3p	$V2p_{3/2}$	$V2p_{1/2}$	O1s
$Na_{0,23}V_2O_5$	1,15	5,70	21,45	30,05	42,0	517,25	524,3	530,1
$Na_{0,28}V_2O_5$	1,09	5,65	21,4	29,97	41,93	517,07	524,3	530,1
$Na_{0,33}V_2O_5$	1,14	5,63	21,4	30,06	42,0	517,07	524,4	530,1

Установлено, что заметное количество атомов ванадия имеет валентность 4^+ или даже менее. Основное отличие спектров $Na_xV_2O_5$ по сравнению друг с другом - в амплитуде пиков эмиссии фотоэлектронов при энергии около 30 эВ, соответствующих Na2p уровню. Для образца $Na_{0,28}V_2O_5$ он гораздо больше других, что свидетельствует об обогащении поверхности натрием.

Третий раздел главы посвящен исследованию электронной структуры бронз методом СХПЭЭ. На Рис. 4 приведены спектры характеристических потерь энергии электронов для образца $Na_{0,23}V_2O_5$ при энергии первичного пучка электронов E_p = 150 эВ после очистки поверхности (1) и последующего окисления поверхности бронзы кислородом с дозой 33 Ленгмюр (2).

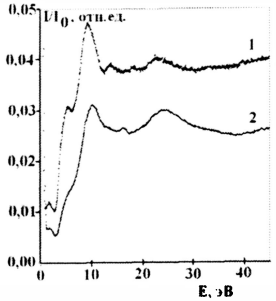


Рис. 4. Спектры характеристических потерь энергии электронов для образца $Na_{0,23}V_2O_5$ после очистки поверхности (1) и последующего окисления (2)

Обработка спектров позволила определить энергии плазменных потерь, электронные концентрации на поверхности и в приповерхностной области бронз различных составов и показать увеличение поверхностной электронной концентрации в бронзе $Na_{0,28}V_2O_5$ по сравнению с бронзой $Na_{0,23}V_2O_5$. Результаты приведены в Таблице 3.

Таблица 3.

Электронные концентрации в бронзах различных составов

Электронная концентрация	$Na_{0,23}V_2O_5$	$Na_{0,28}V_2O_5$	N(0,28)/N(0,23)
Объемная $N_{об.}$, $м^{-3}$	$5,44 \cdot 10^{27}$	$5,51 \cdot 10^{27}$	1,01
Поверхностная $N_{пов.}$, $м^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{27}$	$1,78 \cdot 10^{27}$	1,07

В разделе обсуждения экспериментальных результатов проведен анализ влияния состава бронз, их окисления и легирования элементом с большей, чем у ванадия, максимальной валентностью, на электронную структуру бронз и концентрацию натрия в приповерхностной области бронз. Основное отличие спектров бронз $Na_xV_2O_5$ по сравнению со спектрами оксида V_2O_5 - наличие предпика в фотоэлектронных спектрах при энергии связи около 1 эВ. Появление предпика обусловлено как нестехиометрией по кислороду, так и легированием оксида ванадия натрием. При дозированном окислении оксидной бронзы в среде кислорода только для образца $Na_{0,28}V_2O_5$ наблюдается заметное уменьшение интенсивности предпика - на 15% и изменение формы спектра $V2p_{3/2}$ уровня. Это обусловлено уменьшением количества ванадия в степени окисления +4.

Методом Оже-спектроскопии было установлено, что при очистке поверхности бронзы вольфрамовой щеточкой происходит внедрение атомов вольфрама в приповерхностную область бронзы (валентность вольфрама равна +6). На фо-

тоэлектронных спектрах это проявляется в увеличении количества ванадия, находящегося в степени окисления +4, и увеличении количества натрия, находящегося в приповерхностной области бронзы.

Пятая глава посвящена исследованию поверхностно-ионизационных свойств оксидных бронз.

В первом разделе главы описана методика экспериментальных исследований. В основу методики нами были положены физические подходы, предложенные ранее Нагорновым К.О. и Солнцевым С.А. при исследовании микролегированных сплавов молибдена. Однако нами была разработана методика активирования поверхностно-ионизационных свойств оксидных бронз щелочного металла, а также проведена автоматизация сбора и обработки первичной информации с экспериментального стенда.

При определении энергии активации поверхностной ионизации обработку экспериментальных данных проводили с использованием известного уравнения

$$J_i(T) = B\frac{P}{T^{5/2}}\exp(-\frac{\Delta E-(eE)^{1/2}}{kT}), \qquad (5)$$

где J – величина плотности ионного тока, k – постоянная Больцмана; T – температура; e – заряд электрона; E - напряженность электрического поля у поверхности термоэмиттера; B — константа; P — давление пара органических молекул у поверхности оксида; ΔE — энергия активации поверхностной ионизации органического соединения. Эффективность поверхностной ионизации органического вещества Y определяли по соотношению

$$Y = QM/m \qquad , \qquad (6)$$

где m - масса введенной дозы органического вещества, M – молекулярная масса органического вещества, Q - величина заряда, прошедшего в цепи коллектора ионов. Активирование оксидной бронзы осуществляли путем нескольких прогревов оксидной бронзы до температуры 600 ^{0}C при одновременной регистрации температурной зависимости ионного тока. По форме данной зависимости определяли степень активирования оксидной бронзы.

Второй раздел главы посвящен исследованию поверхностно-ионизационные свойства поликристаллов простых оксидных бронз. Были исследованы поверхностно-ионизационные свойства поликристаллов оксидных бронз $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$. В качестве тестового органического нитросоединения был выбран гексоген, так как данное вещество относится к высокоэффективным взрывчатым веществам и параметры его поверхностной ионизации имеют большое научное и практическое значение. Спиртовой раствор гексогена имел концентрацию 0,64 мг/мл, доза раствора гексогена, вводимого во входной канал прибора, равнялась $6{,}4\cdot10^{-7}$ грамм. Соотношение (5) можно представить в виде

$$Y(T) = \frac{A}{T^{5/2}}\exp(-\frac{\Delta E}{kT}) \qquad , \qquad (7)$$

где константа A отражает концентрацию активных центров ионизации органического соединения на поверхности оксидной бронзы. В Таблице 4 приведены сводные данные по параметрам ионизации гексогена на поверхности поликристаллов оксидных бронз составов $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$.

Таблица 4.

Параметры ионизации гексогена на поверхности бронз $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$

Состава бронзы	ΔE, эВ	lgA, отн. ед.
$Na_{0,33}V_2O_5$	1,22	13,61
$Na_{0,28}V_2O_5$	1,21	15,65

Значения ΔE при ионизации гексогена на поверхности поликристаллов бронз $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$ совпадают, что свидетельствует об однотипности центров поверхностной ионизации. Однако концентрация центров поверхностной ионизации на бронзе $Na_{0,28}V_2O_5$ существенно выше, чем на бронзе $Na_{0,33}V_2O_5$. Это согласуется с данными, полученными нами методом электронной спектроскопии по концентрации атомов натрия на поверхности бронз различных составов.

Третий раздел главы посвящен исследованию поверхностно-ионизационных свойств поликристаллов сложных оксидных бронз. Образцами являлись бронзы на основе $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$, легированные оксидом молибдена в количестве 1%, 3% и 5% вес. На Рис. 5 приведены зависимости эффективности ионизации гексогена от концентрации оксида молибдена при температурах термоэмиттера 400 ^{0}C, 450 ^{0}C и 500 ^{0}C для бронз на основе $Na_{0,28}V_2O_5$, (слева) и бронз на основе $Na_{0,33}V_2O_5$ (справа).

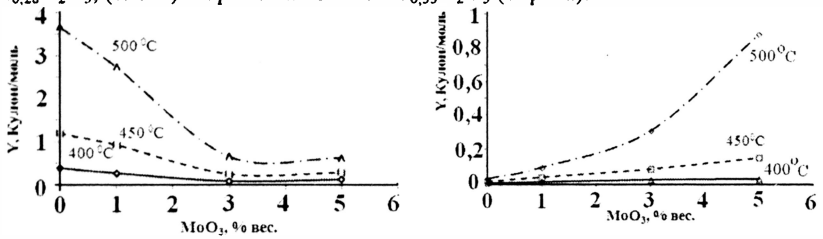


Рис. 5. Зависимости эффективности ионизации гексогена от содержания оксида молибдена в оксидных бронзах

В Таблице 5 приведены значения основных параметров поверхностной ионизации гексогена на поликристаллах сложных оксидных бронз.

Таблица 5.

Значения параметров ΔE и lgA для поликристаллов сложных оксидных бронз

	$Na_{0,33}V_2O_5$		$Na_{0,28}V_2O_5$	
MoO_3, % вес.	ΔE, эВ	lgA, отн.ед.	ΔE, эВ	lgA,отн.ед.
0	1,22	13,61	1,21	15,65
1	1,24	14,29	1,15	15,19
3	1,43	16,08	1,06	13,93
5	1,80	18,85	0,88	12,74

Различный характер влияния легирования оксидом молибдена на поверхностно-ионизационные характеристики бронз $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$ связано с различием в подвижности ионов натрия в кристаллической решетке бронз и различием энергии связи ионов натрия на поверхности бронз.

Четвертый раздел главы посвящен исследованию поверхностно-ионизационных свойств монокристаллов бронз $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$ с ориентацией поверхности (010). В качестве тестового нитросоединения использован тринитротолуол (ТНТ). Спиртовой раствор ТНТ имел концентрацию 2 мг/мл, доза раствора ТНТ, вводимого во входной канал прибора, равнялась $2 \cdot 10^{-6}$ грамм. В Таблице 6 приведены основные параметры ионизации ТНТ на поверхности монокристаллов оксидных бронз.

Таблица 6.

Значения параметров ΔE и lgA для монокристаллов оксидных бронз

Состава бронзы	ΔE, эВ	lgA, отн. ед.
$Na_{0,33}V_2O_5$	0,97	13,75
$Na_{0,28}V_2O_5$	0,90	13,60

Для монокристаллов бронз $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$ концентрации активных центров практически не отличаются. Однако величина энергии активации поверхностной ионизации, равная 0,90 эВ для бронзы $Na_{0,28}V_2O_5$, существенно меньше значения 0,97 эВ для бронзы $Na_{0,28}V_2O_5$. Это связано с различной подвижностью атомов натрия в кристаллических решетках бронз $Na_{0,28}V_2O_5$ и $Na_{0,33}V_2O_5$, что соответствует данным, полученным методами электронной спектроскопии. Различие концентраций активных центров на поверхности поликристаллов и монокристаллов бронз $Na_{0,28}V_2O_5$ и $Na_{0,33}V_2O_5$, видимо, связано с особенностями микроструктуры поверхности поликристаллов.

Шестая глава посвящена вопросам применения оксидных бронз в газоаналитических приборах на основе дрейф-спектрометров.

В первом разделе главы исследована технология изготовления термоэмиттеров ионов нитросоединений на основе оксидных бронз. Методом масс-спектрометрии установлено, что основными типам ионов фонового тока с поверхности бронз являются кластеры на основе ионов натрия (Таблица 7).

Таблица 7.

Состав фонового ионного тока с поверхности оксидных бронз

Масса иона	Интенсивность, отн. ед.	Тип иона		Масса иона	Интенсивность, отн. ед.	Тип иона
57	95	$K^+ \cdot H_2O$		115	50	$Ni^{60}O \cdot K^+$ $Ni^{58}O \cdot K^+$ $Ni^{60}O_2 \cdot Na^+$
77	100	$Na^+ \cdot 3H_2O$		117	35	$Ni^{60}O \cdot Na^+ \cdot H_2O$
101	20	$K^+ \cdot 4H_2O$		151	13	$V_2O_3 \cdot Na^+ \cdot 5H_2O$
113	25	$Na^+ \cdot 5H_2O$ $Ni^{58}O \cdot K^+$ $Ni^{58}O_2 \cdot Na^+$				

Ионы калия содержаться в оксидной бронзе в качестве примеси. Основным типом ионов в составе фонового тока являются ионы натрия, захватившие молекулы воды, и кластеры на основе оксидов никеля из состава держателя таблетки оксидной бронзы, ионов натрия и молекул воды. Применение припоев типа ПСр-

40 для крепления таблеток бронзы приводит к появлению в составе ионного тока кластеров на основе оксидов меди и цинка, ионов натрия и молекул воды.

Во втором разделе главы приведены результаты исследования состава ионного тока при поверхностной ионизации технического тротила, в состав которого, помимо ТНТ, как установлено нами методом ИК - спектроскопии, входят динитротолуол (ДНТ), мононитротолуол (МНТ) и органическая связка. В Таблице 8 приведен состав ионов, образующихся при поверхностной ионизации технического тротила.

Таблица 8.

Состав ионного тока при поверхностной ионизации технического тротила

Масса иона	Интенсивность, %	Тип иона		Масса иона	Интенсивность, %	Тип иона
200	24	$(МНТ\text{-}CH_2)\cdot Na^+\cdot 3H_2O$		277	50	$ДНТ\cdot Na^+\cdot 4H_2O$
214	40	$МНТ\cdot Na^+\cdot 3H_2O$		302	43	$ТНТ\cdot K^+\cdot 2H_2O$
232	40	$МНТ\cdot Na^+\cdot 4H_2O$		344	42	$(ТНТ\text{-}CH_2)\cdot Na^+\cdot 6H_2O$
250	33	$ТНТ\cdot Na^+$		376	57	$ТНТ\cdot Na^+\cdot 7H_2O$
268	40	$ТНТ\cdot Na^+\cdot H_2O$		430	60	$ТНТ\cdot Na^+\cdot 10H_2O$
270	78	$(ТНТ\text{-}CH_2)\cdot K^+\cdot H_2O$		483	100	$ТНТ\cdot Na^+\cdot V_3O_5$

Результаты Таблицы 8 впервые экспериментально подтверждают физико-химическую модель ионизации нитросоединений на поверхности оксидной бронзы щелочного металла. Отметим, что термодесорбция органических молекул ТНТ с поверхности термоэмиттера без разложения при высокой температуре (400 – 500 ^{0}C) согласуется с известными закономерностями физики поверхности: при низкой температуре преобладают процессы десорбции с термодеструкцией молекул, при высокой – десорбция без деструкции молекул.

В третьем разделе главы приведены результаты исследования дрейф-спектров технического тротила. Было установлено, что пики в дрейф-спектрах имеют тонкую структуру, состоящую из узких пиков Гауссовой формы, при этом в первом приближении величину дисперсии σ Гауссовых пиков тонкой структуры дрейф-спектров можно представить в виде

$$\sigma = \sigma_0 + aI_{max.} + bU_{см.} \quad , \qquad (8)$$

где $I_{max.}$ – максимум ионного тока пика тонкой структуры, $U_{см.}$ – положение пика тонкой структуры на шкале развертки дрейф-спектра, причем экспериментальные значения констант равны: σ_0 = 42 мВ, a = 4,0*10^{-1} мВ/фА, b = 31 мВ/В. Величина подвижности ионов, как известно из литературы, имеет вид

$$\mu = \mu_{02} + \alpha_{дип} E^2 + \beta_{квадр.} E^4 + \gamma_{окт.} E^6 \quad , \qquad (9)$$

где μ_{02} - линейная часть дрейфовой подвижности ионов, $\alpha_{дип.}, \beta_{квадр.}, \gamma_{окт.}$ - параметры нелинейной дрейфовой подвижности ионов. Значения данных параметров для технического тротила приведены в Таблице 9.

Таблица 9.

Параметры дрейфовой подвижности ионов технического тротила

Тип иона	$\mu_{02}, \frac{см^2}{В \cdot с}$	$\frac{\alpha}{\mu_{02}}, 10^{-10} см^2 В^{-2}$	$\frac{\beta}{\mu_{02}}, 10^{-18} см^4 В^{-4}$	$\frac{\gamma}{\mu_{02}}, 10^{-27} см^6 В^{-6}$
Пик 1	6,90±0,06	7,95	-0,537	0,842
Пик 2	9,10±0,08	0,939	-0,178	0,322
Пик 3	9,07±0,09	-1,36	-0,092	0,188
Пик 4	9,00±0,09	-2,73	-0,088	0,214
Пик 5	6,81±0,07	- 4,51	- 0,016	0,114
Пик 6	5,41±0,06	- 5,58	- 0,016	0,178

Пики 1 и 2 в дрейф-спектрах относятся к техническому тротилу, пики 3 – 6 – к фоновому току термоэмиттера. Набор параметров, приведенных в Таблице 8, может быть использован для идентификации технического тротила методом дрейф-спектрометрии.

Четвертый раздел главы посвящен разработке макета датчика-газоанализатора нитросоединений, внешний вид которого показан на Рис. 6.

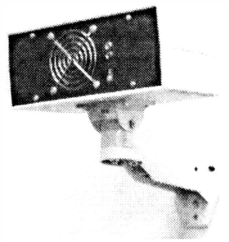


Рис. 6. Внешний вид макета датчика-газоанализатора паров нитросоединений

Датчик-газоанализатор позволяет проводить детектирование паров нитросоединений с чувствительностью до 10^{-12}г/см^3 и идентифицировать их по трем физико-химическим параметрам: величине энергии активации десорбции с поверхности термодесорбера - накопителя; величине энергии активации поверхностной ионизации; дрейфовой подвижности ионов соединений. На примере 15 типов нитросоединений, относящихся к классу взрывчатых веществ, показана эффективность работы датчика при регистрации их паров при комнатной температуре органических веществ.

В приложении приведены проекты Технических условий, разработанные в соответствии с ГОСТ 2.114-95, на монокристалл оксидной бронзы, термоэмиттер ионов нитросоединений и датчик-газоанализатор паров и газов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана технология синтеза высокочистых поликристаллов натрий – ванадиевых оксидных бронз с использованием в качестве реагентов перекиси натрия и пятиоксида ванадия и технология выращивания крупных монокристаллов оксидных бронз с использованием метода Бриджмена.

2. Исследована кристаллическая структура оксидных бронз и установлено, что в бронзах $Na_xV_2O_5$ в области концентраций натрия x = 0,23 – 0,33 при x = 0,28 параметры ***c***, β и ***V*** кристаллической решетки принимают минимальные зна-

чения, в то время как параметр ***b*** монотонно увеличивается, а параметр ***a*** монотонно уменьшается при росте содержания натрия в бронзе.

3. При наличии градиента температуры происходит рекристаллизация поликристаллов оксидных бронз, и образующиеся новые кристаллиты имеют кристаллографическую ориентацию [010] вдоль градиента температуры, при этом рекристаллизация монокристаллов оксидных бронз в данных условиях не происходит. Оксидные бронзы $Na_xV_2O_5$ при температуре 550 – 600 ^{0}C в условиях воздуха атмосферного давления взаимодействуют с молибденовыми сплавами, используемыми для изготовления корпуса термоэмиттера, и припоями на основе серебра с образованием сложных оксидных фаз.

4. Методами фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов установлено, что концентрация натрия на поверхности монокристалла $Na_xV_2O_5$ при x = 0,28 выше по сравнению с бронзами при x = 0,23 и x = 0,33.

5. Установлено, что оксидные бронзы $Na_xV_2O_5$ могут быть нестехиометрическим не только по кислороду, но и по ванадию. Легирование оксидной бронзы элементом с валентностью +6 (валентность ванадия равна +5) приводит к снижению степени окисления ванадия и увеличению концентрации натрия в приповерхностной области оксидной бронзы.

6. Разработана методика активирования поверхности оксидных натрий - ванадиевых бронз и проведены систематические экспериментальные исследования поверхностно-ионизационных свойств поликристаллов и монокристаллов оксидных бронз различных составов.

7. Установлено, что значения энергии активации ионизации гексогена на поверхности поликристаллов $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$ совпадают, что свидетельствует об однотипности центров ионизации на поверхности указанных бронз. В то же время концентрация центров поверхностной ионизации на поликристалле $Na_{0,28}V_2O_5$ существенно выше, чем на поликристалле $Na_{0,33}V_2O_5$.

8. Установлено, что для бронзы $Na_{0,33}V_2O_5$ + MoO_3 с ростом содержания MoO_3 до 5 вес.% величина энергии активации поверхностной ионизации монотонно растет, но концентрация активных центров на поверхности бронз с ростом содержания MoO_3 увеличивается более значительно, что приводит к общему росту эффективности поверхностной ионизации гексогена.

9. Установлено, что для бронзы $Na_{0,28}V_2O_5$ + MoO_3 с ростом содержания MoO_3 до 5 вес.% величина энергии активации поверхностной ионизации монотонно уменьшается, но концентрация активных центров на поверхности бронз с ростом содержания MoO_3 уменьшается более значительно, что приводит к общему уменьшению эффективности ионизации гексогена.

10. Для монокристаллов бронз $Na_{0,33}V_2O_5$ и $Na_{0,28}V_2O_5$ концентрация активных центров поверхностной ионизации равны в пределах экспериментальной погрешности. В то же время величина энергии активации поверхностной ионизации тринитротолуола для бронзы $Na_{0,28}V_2O_5$ существенно меньше, чем для бронзы $Na_{0,28}V_2O_5$.

11. Впервые проведены исследования состава ионов, образующихся при ионизации нитросоединений на поверхности оксидных бронз, и впервые экспе-

риментально подтверждена научная гипотеза о физико-химической природе активных центров на поверхности оксидных бронз и физико-химическом механизме ионизации нитросоединений на поверхности оксидных бронз.

12. Установлено, что основными типами активных центров на поверхности бронз $Na_xV_2O_5$ являются ионы натрия из состава бронз и ионы калия из состава примесей бронз. Ионизация нитросоединений на поверхности бронз протекает в основном с захватом ионов натрия и частично с захватом ионов калия с образованием кластеров «органическая молекула – ион щелочного металла – молекулы воды из состава воздуха». Для молекул тринитротолуола возможна частичная диссоциация с отщеплением групп $–CH_2$ и $–NO_2$.

13. Установлено, что дрейф - спектры нитросоединений при их поверхностной ионизации содержат тонкую структуру с Гауссовой формой пиков тонкой структуры, при этом величина дисперсии σ пиков тонкой структуры может быть представлена в виде $\sigma = \sigma_0 + aI_{max.} + bU_{см}$, где $I_{max.}$ – максимум ионного тока пика, $U_{см.}$ – положение пика на шкале развертки дрейф - спектра, σ_0, a и b – константы.

14. Применение методов корреляционного анализа позволило выделить в дрейф - спектрах тринитротолуола тонкую структуру дрейф-спектров и для каждого компонента ионного тока определить параметры линейной и нелинейной дрейфовой подвижности ионов.

15. Разработан макет датчика-газоанализатора, позволяющего проводить идентификацию нитросоединений по трем физико-химическим характеристикам молекул. Проведено исследования поверхностной ионизации 15 нитросоединений, относящихся к классу взрывчатых веществ, и экспериментально показана возможность эффективного детектирования их паров.

16. В соответствии с ГОСТ 2.114-95 разработаны проекты Технических условий на монокристалл оксидной бронзы, термоэмиттер ионов нитросоединений и датчик-газоанализатор паров и газов.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

1. Поверхностно-ионизационные свойства оксидной бронзы щелочного металла /Капустин Д. В. [и др.]//Письма в ЖТФ. 2012. Том 38, вып. 4. С. 83-88 (0,38 п.л./0,19 п.л.).

2. Методика измерения дрейфовой подвижности ионов органических соединений с использованием дрейфового диода / Капустин Д. В. [и др.] // Письма в ЖТФ. 2012. Том 38, вып. 12. С. 66-73 (0,5 п.л./0,2 п.л.).

3. Поверхностно-ионизационные свойства монокристаллов и поликристаллов оксидных бронз щелочного металла / Капустин Д. В. [и др.] // Перспективные материалы. 2013. № 6. С. 15-21 (0,44 п.л./0,18 п.л.).

4. Исследования электронной структуры монокристаллов натрий - ванадиевых бронз типа $Na_xV_2O_5$ при x = 0,23, 0,28 и 0,33 / Капустин Д. В. [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 2. С. 25–35 (0,69 п.л./0,2 п.л.).

5. Исследование состава ионного тока при ионизации паров технического тротила на поверхности оксидной бронзы щелочного металла / Капустин Д. В. [и др.] // Наукоемкие технологии. 2014. № 2 . С. 32-41 (0,63 п.л./0,25 п.л.).

6. Влияние технологии на поверхностно-ионизационные свойства оксидной бронзы щелочного металла / Капустин Д. В. [и др.] // Материалы XVIII научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». Москва. 2011. С. 305-307 (0,19 п.л./0,09 п.л.).

7. Исследование активных центров на поверхности оксидов переходных металлов / Капустин Д. В. [и др.] // Материалы XVIII научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». Москва. 2011. С. 308-311 (0,25 п.л./0,12 п.л.).

8. Обнаружение и определение органических соединений азота, фосфора, мышьяка и серы методами поверхностно-ионизационной дрейф-спектрометрии / Капустин Д. В. [и др.] // Тезисы доклада на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. том 4. С. 281 (0,06 п.л./0,03 п.л.).

9. Поверхностно-ионизационные свойства натрий - ванадиевой оксидной бронзы / Капустин Д. В. [и др.] // Тезисы доклада II Международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы». Украина. г. Донецк. 2011 г. С. 22 (0,06 п.л./0.03 п.л.).

10. Многопараметрический метод мониторинга воздушной среды / Капустин Д. В. [и др.] // Тезисы доклада на VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА – 2011». Архангельск. 2011. С. 132 (0,06 п.л./0,03 п.л.).

11. Новый метод измерения дрейфовой подвижности ионов органических соединений / Капустин Д. В.[и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. Материалы международной научно-технической конференции "INTERMATIC-2011". Москва. 2011. Том 4. С. 173-176 (0,25 п.л./0,12 п.л.).

12. Поверхностно-ионизационные свойства сложных оксидных бронз щелочного металла / Капустин Д. В. [и др.] // Материалы XIX научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». Москва. 2012. С. 224-226 (0,19 п.л./0,09 п.л.).

13. Многопараметрическая дрейф-спектрометрия для экологического мониторинга воздуха, воды и почвы / Капустин Д. В. [и др.] // Сборник научных трудов 1-ой Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития радиотехнических и инфокоммуникационных систем» «РАДИОИНФОКОМ-2013». Москва. 2013. Часть 2. С. 66 – 70 (0,31 п.л./0,15 п.л.).

14. Физические свойства и структура материалов для особо чувствительных датчиков мониторинга окружающей среды / Капустин Д. В. [и др.] // Наукоемкие технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы региональной научно-технической конференции. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2013. Том 1. С. 77-84 (0,5 п.л./0,25 п.л.).