

ОКСИДНАЯ БРОНЗА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ТЕРМОЭМИТТЕР ИОНОВ ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

А.Ю. Захаров, В.И. Капустин¹, В.С. Петров, Д.В. Быков

Московский государственный институт электроники и математика; ¹Московский институт радиоэлектроники и автоматики

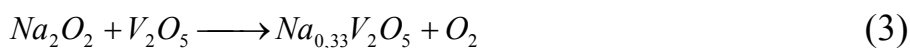
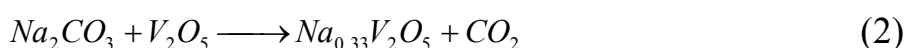
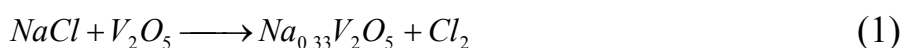
E-mail: fpalf@mail.ru

In this paper has been shown the optimum mode of synthesis of a polycrystalline powder of oxide vanadium bronze of sodium, necessity of its activation for work as a superficial ionizer and also received energy of activation of ionization trinitrotoluene.

В настоящее время ведется разработка приборов для обнаружения наркотических, взрывчатых и отравляющих веществ на базе дрейф-спектрометров с селективной поверхностной ионизацией органических молекул. Для ионизации органических веществ из классов аминов, сера-, фосфор- и мышьяк-содержащих соединений созданы эффективные материалы для поверхностных ионизаторов на основе микролегированных сплавов молибдена [1]. Кроме того, была показана принципиальная возможность использования оксидных бронз щелочных металлов для селективной поверхностной ионизации органических веществ из класса нитросоединений [2]. Однако сведения об оптимальных режимах применения оксидных бронз для поверхностной ионизации данного класса органических веществ в литературе отсутствуют.

Данная работа посвящена исследованию и выбору оптимального режима синтеза монокристалла оксидной ванадиевой бронзы натрия (имеющей формульный вид $Na_{0,33}V_2O_5$), режима ее активирования как селективного поверхностного ионизатора, исследованию эффективности и энергии активации поверхностной ионизации тестового нитросоединения – тринитротолуола – на поверхности оксидной ванадиевой бронзы натрия в условиях воздуха атмосферного давления.

Для выращивания монокристалла оксидной ванадиевой бронзы натрия были исследованы три типа технологических процессов получения исходного поликристаллического порошка оксидной бронзы – соответственно по реакциям (1) ч (3):



Проведенные рентгенофазовые исследования продуктов синтеза показали, что в продуктах реакций (1) и (2) присутствуют следы вторых фаз на основе

хлоридов и карбидов ванадия. Поэтому для выращивания монокристалла оксидной бронзы исходное сырье синтезировали по реакции (3).

Монокристалл оксидной ванадиевой бронзы натрия был выращен методом Бриджмена с использованием специально сконструированной установки, имеющей две зоны с заданными распределениями температуры. Полученный монокристалл имел осевую ориентацию по направлению [020]. Экспериментальный образец для дальнейших исследований (диаметром 7 мм, толщиной 1,5 мм) вырезали алмазным диском, после чего поверхность образца была отшлифована и отполирована. Затем образец припаивали в блок термоэмиттера с использованием припоя ПСр40 (температура пайки 610-620°C). Поверхность образца имела ориентацию [020], как видно из приведенной на Рис. 1 рентгенограммы.

В исходном состоянии образец оксидной бронзы характеризовался сравнительно низкими значениями эффективности поверхностной ионизации нитросоединений. На Рис. 2 в качестве примера приведена температурная зависимость эффективности поверхностной ионизации тринитротолуола (ТНТ), а на Рис. 3 – та же температурная зависимость, построенная в координатах $\lg(J \cdot T^{5/4}) = f(5040/T)$. Тангенс угла наклона данной прямой численно равен энергии активации ионизации, выраженной в электрон-вольтах. Для не активированного образца оксидной бронзы она равна $4,91 \pm 0,1$ эВ.

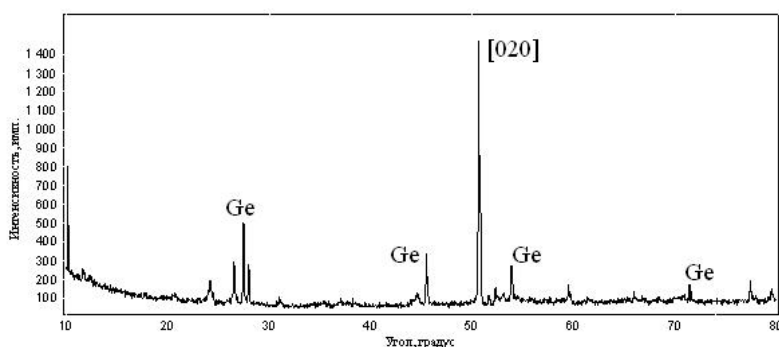


Рис. 1. Рентгенограмма монокристалла, выращенного из порошка по реакции (3). Германий был добавлен в качестве реперного вещества. Его пики: $27,30^\circ$; $45,32^\circ$; $53,70^\circ$; $66,04^\circ$; $72,82^\circ$; $83,69^\circ$

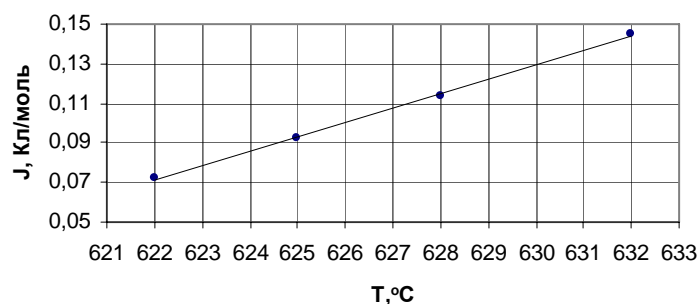


Рис. 2. Температурная зависимость эффективности ионизации ТНТ на не активированном термоэмиттере.

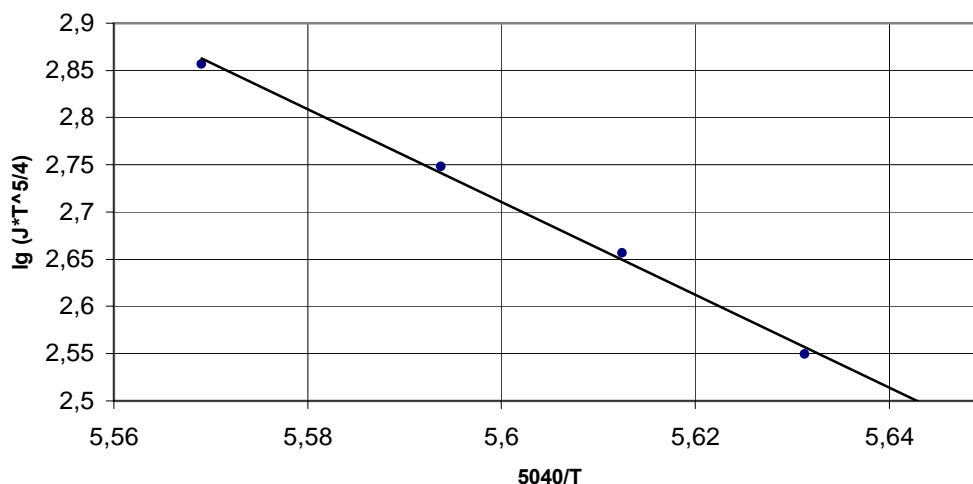


Рис. 3. Результат обработки кривой эффективности ионизации.

Методика активации образца заключалась в нескольких прогревах с линейной скоростью нагрева до температуры 610°С в течение 5 мин. На Рис. 4 приведена временная зависимость фонового тока в процессе третьего прогрева. При данной форме кривой фонового тока эффективность ионизации нитросоединений, в частности ТНТ, существенно возрастает до значений, приведенных на Рис. 5. Обработка данных результатов в координатах $\lg(J \cdot T^{5/4}) = f(5040/T)$, приведенная на Рис.6, показывает, что в области низких значений температур термоэммиттера величина энергии активации ионизации ТНТ составляет $0,92 \pm 0,04$ эВ, а в области высоких значений температур – $1,28 \pm 0,06$ эВ.

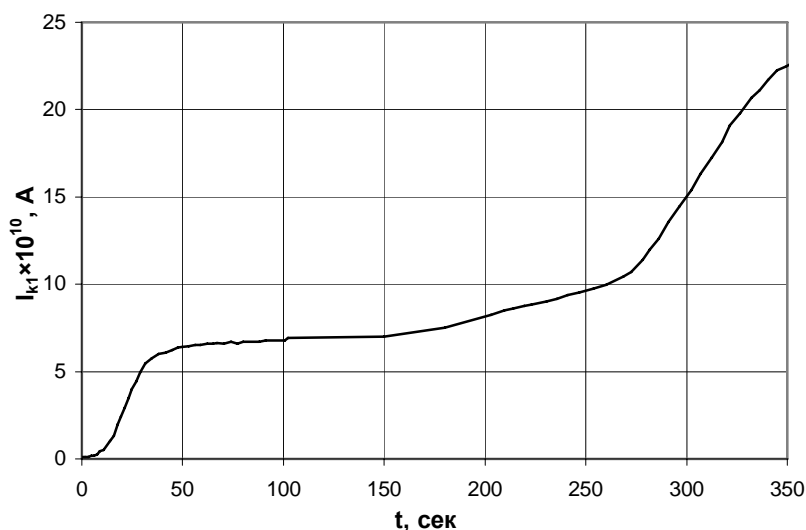


Рис. 4. Временная зависимость фонового тока в процессе третьего прогрева с линейной скоростью нагрева до температуры 610°С.

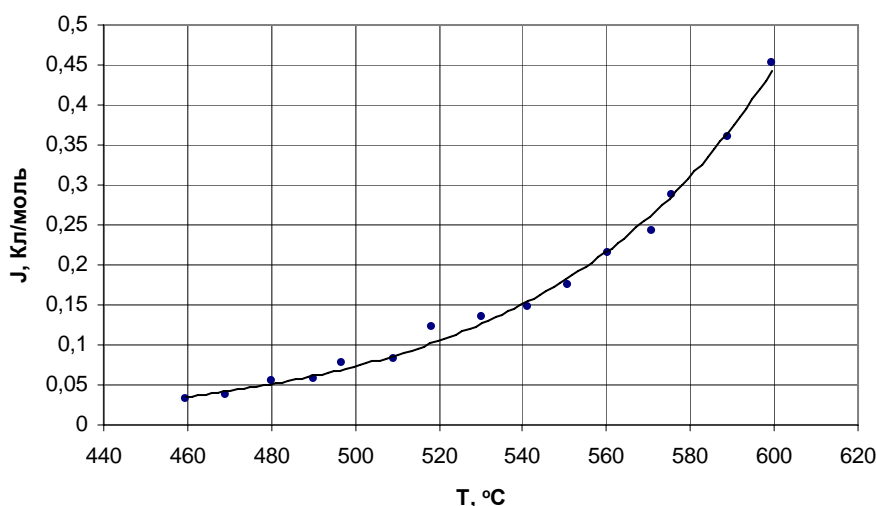


Рис. 5. Температурная зависимость эффективности ионизации ТНТ на активированном термоэммиттере.

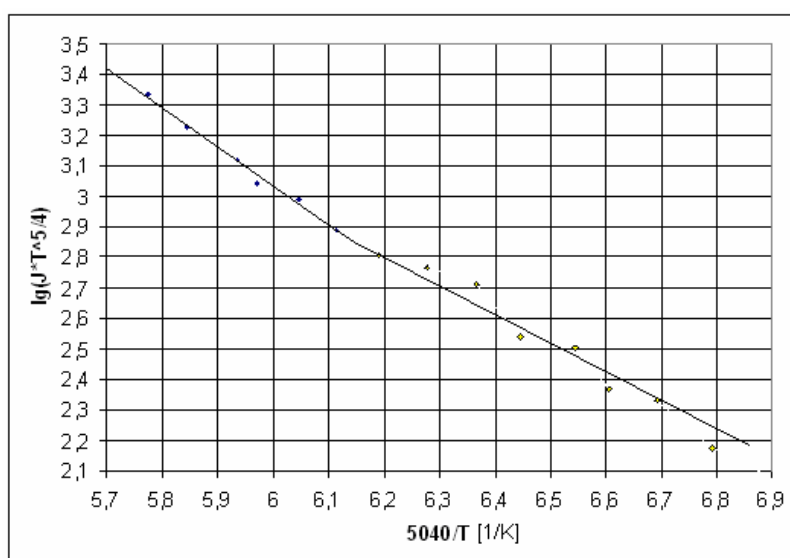


Рис. 6. Результат обработки кривой эффективности ионизации.

Как видно из Рис.6 при температуре приблизительно 550°C в оксидной бронзе натрия наблюдается фазовый переход. При этом меняется значение энергии активации ионизации нитросоединения. В работе [3] было показано, что данный фазовый переход может быть связан с перестройкой ионов натрия в структуре бронзы. Прежнее расположение атомов щелочного металла – либо зигзагообразное, либо не упорядоченное. После фазового перехода расположение атомов щелочного металла – линейное.

Выводы:

1. Найдены оптимальные условия синтеза поликристаллического порошка оксидной ванадиевой бронзы натрия, из которого был получен монокристалл.
2. Было показано, что перед работой термоэммиттер необходимо активировать – осуществить несколько его прогревов.

3. Были найдены численные значения энергии активации ионизации ТНТ, а также показано, что при температуре приблизительно 550°C в оксидной бронзе натрия наблюдается фазовый переход, в результате чего значение энергии активации увеличивается.
1. O.A.Bannykh, K.B.Povarova, V.I.Kapustin, A.A.Bobrov, V.S.Petrov. *Doklady Physical Chemistry*, 2002, vol. 385, pp. 154-157.
 2. В.И.Капустин, В.С.Петров, А.А.Черноусов. *Письма в ЖТФ*, 2004, том 30, вып.17, стр. 19-22.
 3. Р.П.Озеров. *Кристаллография*, 1957, том 2, вып. 2, стр. 226-232.