

УДК 539.232

МИКРОЛЕГИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ МОЛИБДЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННЫХ ЭМИТТЕРОВ

©2023 г. В.А. Дементьев^{1*}, С.А. Лаченков^{1*}, В.С. Касьянов^{1*,2*},
В.М. Кириллова^{1*}, В.В. Сдобырев^{1*}

^{1*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН,
Москва

E-mail: slachenkov@imet.ac.ru

^{2*}Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

Поступила в редакцию 30 ноября 2022 г.

После доработки 15 декабря 2022 г. принята к публикации 21 декабря 2022 г.

Разработаны сплавы на основе молибдена с разными поверхностно-ионизационными свойствами для термоэммиттеров. Исследована морфология поверхности окисленных сплавов, проведен качественный анализ образовавшихся оксидов. Показана возможность использования этих сплавов для создания мультисенсорных датчиков аминов.

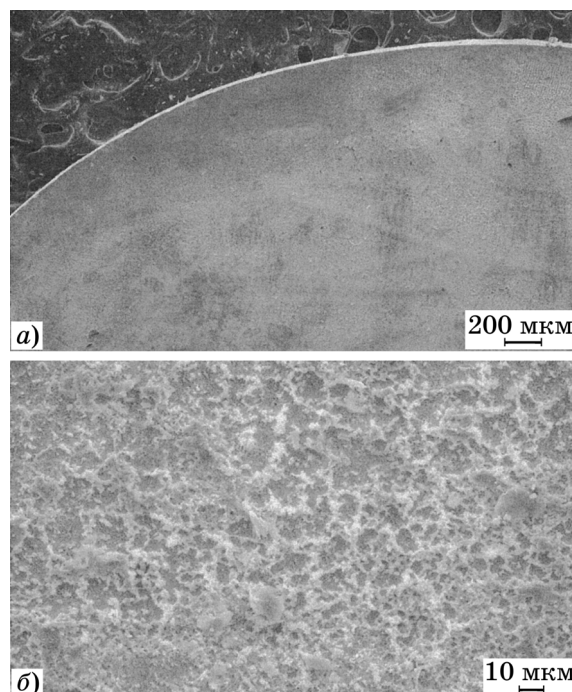
Ключевые слова: поверхностная ионизация; сплавы молибдена; оксиды молибдена; датчики аминов.

Наиболее распространенными материалами поверхностно-ионизационных эмиттеров, работающих на воздухе, являются окисленные сплавы молибдена [1—4]. Основной задачей при разработке таких сплавов является формирование развитой устойчивой оксидной структуры на поверхности сплавов, обеспечивающей отсутствие осыпаемости оксидов и высокую поверхностно-ионизационную активность [5]. Кроме того, для практического использования в приборах важно иметь эмиттеры с высокой селективностью. В настоящее время сплавы с высокой селективностью отсутствуют. Селективность приборов можно повысить, используя мультисенсорные датчики с набором малоселективных сенсоров (эмиттеров) с разными поверхностно-ионизационными свойствами.

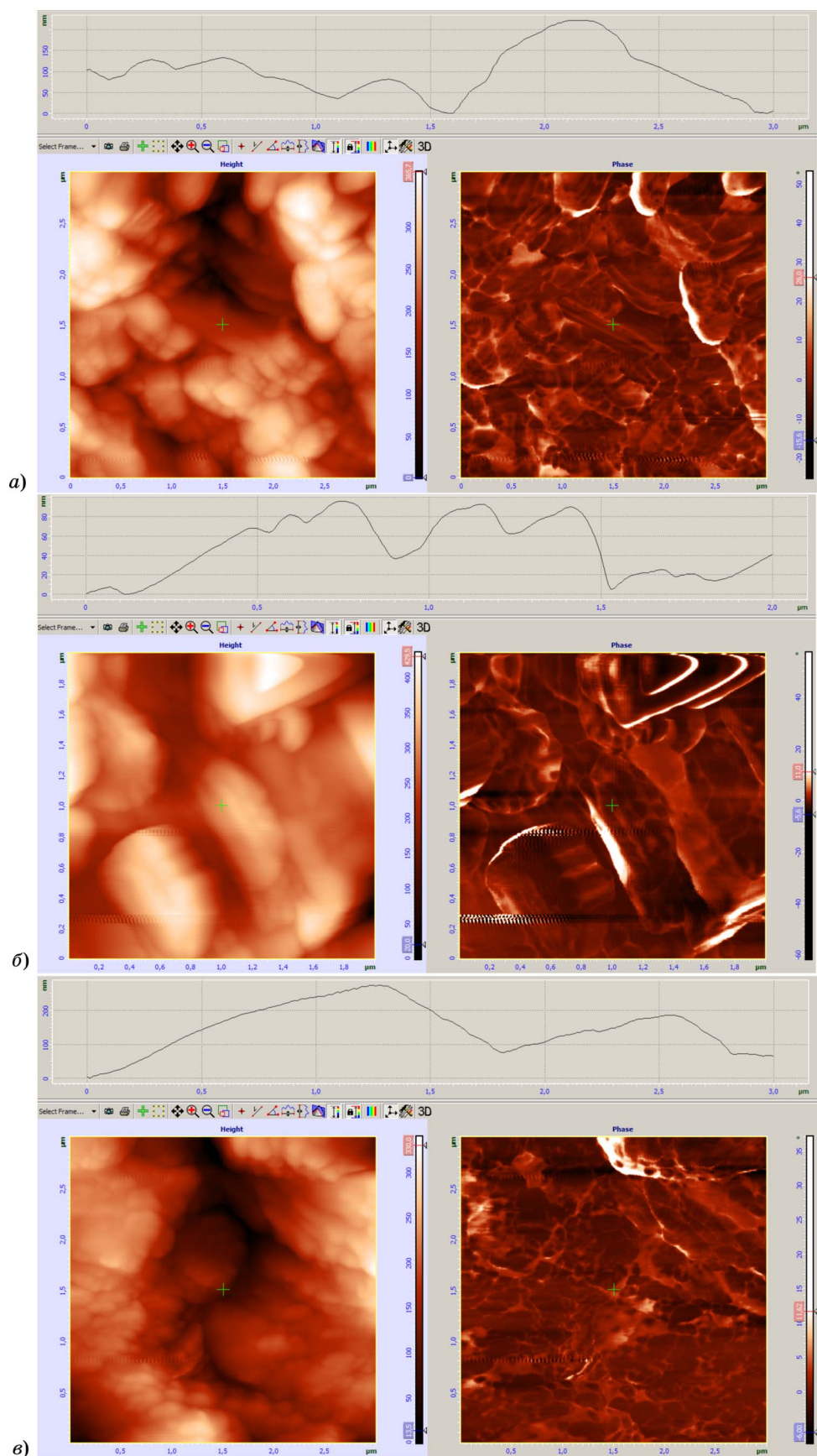
Данная работа проведена с целью создания поверхностно-ионизационных материалов с заданными служебными параметрами на основе микролегированных сплавов молибдена.

Материалы и методики исследований. В механизме поверхностной ионизации ключевое значение имеют концентрации кислородных вакансий и концентрация электронов в электронно-зонной структуре таких оксидов.

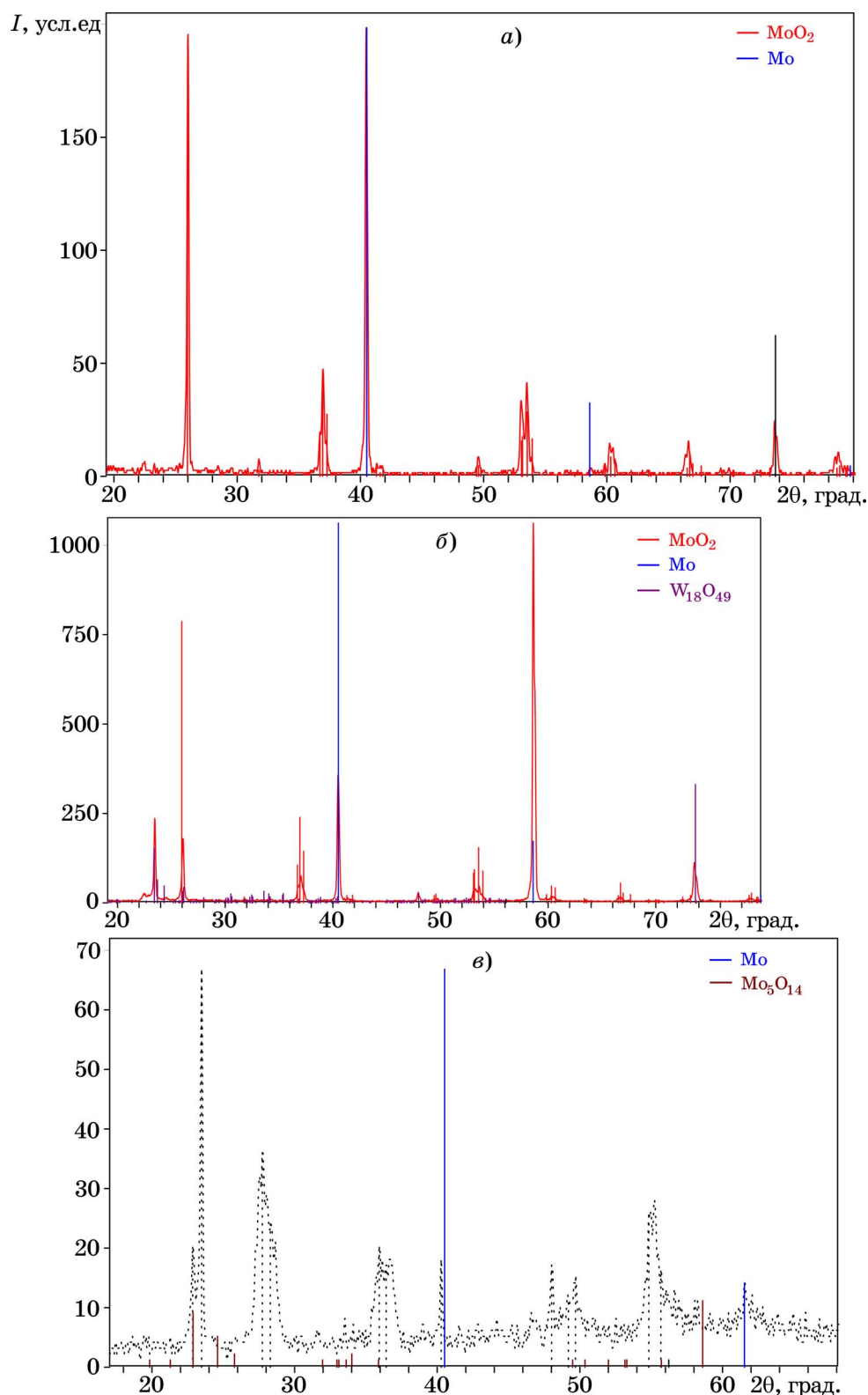
Изменение этих концентраций возможно за счет легирующих элементов, вводимых в окисляемый сплав [6, с.62, 63].



Фиг. 1. Микроснимки (а, б) поверхности окисленного образца сплава Mo-0,15%Ir при разных увеличениях



Фиг. 2. Топограммы оксидов на образцах сплавов Mo-0,15% Ir (а), Mo-0,2% W (б), Mo-1% Re (в)



Фиг. 3. Рентгенограммы окисленных сплавов Mo-0,15% Ir (а), Mo-0,2% W (б), Mo-1% Re (в)

Были получены сплавы: Mo-0,15% Ir, Mo-1% Re, Mo-0,2% W (содержание легирующих добавок указано в мас.%). Образцы сплавов получали методами: электродуговой плавки в вакууме (сплав Mo-0,2% W) и зонной плав-

ки (сплавы Mo-0,15% Ir и Mo-1% Re). Образцы сплавов Mo-0,15% Ir и Mo-1% Re имели монокристаллическую структуру. Наиболее благоприятными кристаллографическими плоскостями рабочей поверхности эмиттера

являются плоскости {110}, что связано с низкой скоростью испарения триоксида молибдена с этих плоскостей [7]. Структура образцов сплава Mo-0,2% W поликристаллическая.

Окисление сплавов проводилось на воздухе в ходе их косвенного нагрева в установке для термогравиметрического анализа ТАГ-24 (производство фирмы SETARAM, Франция) в интервале температур 400—600 °С с изотермическими выдержками по 1,5 ч через каждые 100 °С. Образцы в виде пластин размером 6×6×2,5 мм вырезались на электроэрозионном станке, после чего подвергались электрополировке в 5%-ном растворе NaOH. Морфологию и характер топографии поверхности образцов оценивали на воздухе методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Solver Pro EC (компания NT-MDT) в полуконтактном режиме.

Пленки на всех образцах имели схожую развитую структуру. Большая площадь поверхности таких структур способствует увеличению ионного тока поверхностной ионизации, что важно для практического использования этих материалов при создании эмиттеров. На снимках поверхности окисленного образца сплава Mo-0,15% Ir, полученных при разных увеличениях (фиг. 1, а, б), отмечается наличие неоднородностей размером до 10 (серая фаза) и 3 мкм (светлая фаза).

На фиг. 2, а—в представлены топограммы оксидов, снятые на атомно-силовом микроскопе для образцов полученных сплавов. На верхней части рисунков а—в приведены профильные кривые горизонтальных срезов поверхности образовавшейся оксидной пленки в месте съемки каждого образца. Видно, что формируется развитая структура, благоприятная для ионизации целевого вещества.

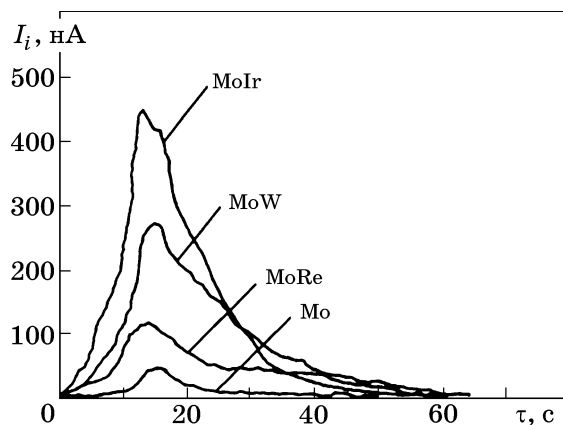
Оксиды, выделившиеся на поверхности, определяли методом рентгенофазового анализа (фиг. 3, а—в).

Образование разных оксидов на поверхности исследуемых образцов и развитая структура поверхности — результат использования микродобавок легирующих элементов. Наибольший вклад в ионизационные свойства эмиттеров на основе предложенных сплавов вносят диоксиды MoO₂ и Mo₅O₁₄ как соединения с вакансиями по кислороду. Образование оксидных пленок в большой мере определяется соотношением объемных содержаний оксидов, что зависит как от содер-

жания легирующих компонентов, так и от температуры окисления, а также от длительности окисления.

Для измерения поверхностно-ионизационных свойств разрабатываемых материалов в ИМЕТ РАН создан лабораторный стенд оригинальной конструкции [8]. При проведении измерений ионизирующий элемент эмиттера нагревается до температур 400—500 °С (температура контролируется термопарой), пары анализируемого вещества с потоком воздуха проходят через узел ввода пробы и, попадая на активную поверхность ионизирующего элемента (разрабатываемый материал), тоже нагреваются до заданной температуры. Образовавшиеся на поверхности в результате термической десорбции ионы под действием электрического поля между эмиттером и коллектором создают ионный ток I_i , который регистрируется электрометрическим усилителем. Отработанный воздух из коллектора откачивается насосом в атмосферу.

В качестве тестового вещества в нашем эксперименте выбран димедрол, относящийся к третичным аминам, эффективность ионизации которых максимальна [9]. Концентрация димедрола в пробе составляла 10⁻¹² г/см³. Такая концентрация достигалась последовательным разбавлением аптечного препарата дистиллированной водой. Зависимость эффективности ионизации димедрола от материала эмиттера демонстрирует фиг. 4. Микролегирование — эффективный способ управления поверхностно-ионизационными свойствами материалов. В нашем случае наибольшая эффективность ионизации достигнута при микролегировании иридием, да-



Фиг. 4. Эффективность ионизации димедрола в зависимости от материала эмиттера

лее по убыванию эффективности ионизации — вольфрам, рений.

Выводы. 1. Разработаны микролегированные сплавы молибдена с высокими поверхностно-ионизационными свойствами за счет развитой оксидной структуры на их поверхности.

2. Установлено, что микролегирование молибдена иридием, вольфрамом, рением приводит к формированию устойчивой оксидной пленки при термообработке сплавов на воздухе.

3. Показано, что различие в поверхностно-ионизационных свойствах позволяет получить материалы, пригодные для создания мультисенсорных датчиков на основе поверхностной ионизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зандберг, Э.Я. Эмиттеры для поверхностно-ионизационных детекторов органических соединений / Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, Ш.Ш. Халиков // ЖТФ. 1976. Т. XLVI. №4. С. 832—837.
2. Зандберг, Э.Я. Поверхностная ионизация органических соединений / Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев // Успехи химии. 1982. Т. 51. №9. С. 1425—1446.
3. Банных, О.А. Новый подход к поверхностной ионизации и дрейф-спектроскопии органических молекул / О.А. Банных, К.Б. Поворова, В.И. Капустин // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 12. С. 88—93.
4. Rasulev, U.K. Atmosphere pressure surface ionization indicator of narcotics / U.K. Rasulev [et al.] // Int. J. Ion Mobility Spectrom. 2001. V. 4. №2. P. 212—225.
5. Бурханов, Г.С. Материал поверхностно-ионизационных эмиттеров для обнаружения аминов / Г.С. Бурханов, В.А. Дементьев, Н.Л. Кореновский, Н.Е. Ключева // Металлы. 2009. №2. С. 100—104.
6. Капустин, В.И. Поверхностно-ионизационная дрейф-спектроскопия / В.И. Капустин, А.П. Коржавый. — М. : ИНФРА-М, 2015. 286 с.
7. Ларионов, Л.Н. Структура и свойства монокристаллов тугоплавких металлов / Л.Н. Ларионов, В.М. Тышкевич. — М. : Наука, 1973. 92 с.
8. Пат. РФ 2205394. МПК G01N 27/00. Способ анализа органических соединений и устройство для его осуществления / Лякишев Н.П. [и др.] ; заявл. 10.05.2001, опубл. 27.05.2003. Б.И. №15.
9. Капустин, В.И. Параметры поверхностной ионизации органических соединений / В.И. Капустин, А.П. Коржавый // Журнал естественно-научных исследований. 2016. Т. 1. №5.