

## ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ЭМИССИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ $SrLn_2O_4$ (Ln – Dy, Y, Yb, Sc) В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ КАТОДОВ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

Зорина Т.М., Корочков Ю.А., Сафроненков С.А.

ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им Н.П. Огарева», Саранск, Россия (430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68), e-mail: [dep-general@adm.mrsu.ru](mailto:dep-general@adm.mrsu.ru)

Используя метод подобия соединений и реакций авторы оценили отсутствующие в литературе термодинамические параметры ( $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ ) твердофазных реакций образования  $SrLn_2O_4$  (где Ln – Dy, Y, Yb, Sc) из соответствующих простых оксидов, что позволило им рассчитать стандартные энергии Гиббса реакций испарения  $SrO_{г.$  из  $SrLn_2O_{4тв.}$ , характеризующие устойчивость сложных оксидов к термическому испарению. Установлено, что стандартные потенциалы Гиббса реакций испарения имеют большие положительные значения, т.е. устойчивость  $SrLn_2O_4$  к термическому испарению велика. При расчете стандартных энергий Гиббса реакций испарения отмечено, что их большие положительные значения обусловлены, главным образом, большой положительной величиной стандартной энергии Гиббса реакции возгонки  $SrO_{тв.} \rightarrow SrO_{г.}$ , что определяет и решающее влияние щелочноземельного, а не редкоземельного оксида ( $Ln_2O_3$ ), на стойкость соединений  $SrLn_2O_4$  к термическому испарению. Установлено, что при эксплуатации  $SrLn_2O_4$  в источниках света (ИС) высокого и низкого давления стабильность эмиссионных покрытий на сроке службы ИС определяется не только рабочей температурой катода, но и давлением парогазовой смеси, наполняющей лампу: чем оно ниже, тем меньше стойкость  $SrLn_2O_4$  к термическому испарению, из чего следует, что указанные эмиттеры предпочтительнее использовать в ИС высокого давления.

Ключевые слова: эмиттеры, стойкость к термическому испарению, источники света высокого и низкого давления.

## ESTIMATION OF EMISSION COVERING STABILITY ON THE BASE OF $SrLn_2O_4$ (Ln - Dy, Y, Yb, Sc) IN CONDITIONS OF LIGHT SOURCE CATHODE OPERATION

Zorina T.M., Korochkov Yu.A., Safronenkov S.A.

N. P. Ogarev's Mordovian State University, Saransk, Russia (430005, Republic of Mordovia, Saransk, Bolshevistskaya str., 68), e-mail: [dep-general@adm.mrsu.ru](mailto:dep-general@adm.mrsu.ru)

Using similarity method of compounds and reactions, the authors estimated the thermodynamic parameters ( $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ ), not presented in literature, of solid state reaction of forming  $SrLn_2O_4$  (where Ln – Dy, Y, Yb, Sc) from corresponding simple oxides. The above-said made it possible for them to calculate standard Gibbs energies of vaporization reactions  $SrO_{gas}$  from  $SrLn_2O_{4solid}$  which characterized the strength of complex oxides to thermal vaporization. It is stated that standard Gibbs potentials of vaporization reactions have big positive values, that is  $SrLn_2O_4$  strength to thermal vaporization is big. During calculation of standard Gibbs energies of vaporization reactions it is noticed that their big positive values are conditioned mainly by big positive value of standard Gibbs energy of sublimation reaction  $SrO_{solid} \rightarrow SrO_{gas}$  and that determines the decisive influence of alkali-earth oxide and not of rare-earth oxide ( $Ln_2O_3$ ) on strength of  $SrLn_2O_4$  compounds to thermal vaporization. It is stated that during exploitation of  $SrLn_2O_4$  in light sources (LS) of high and low pressure, emission covering stability during life time of LS is determined not only by operation cathode temperature but by pressure of vapor-gas mixture, filling a lamp: that is the lower the pressure the less  $SrLn_2O_4$  strength to thermal vaporization. Therefore applying of the above-indicated emitters are preferred in LS of high pressure.

Key words: emitters, strength to thermal vaporization, light sources of high and low pressure.

Известно, что в современных энергоэффективных разрядных источниках света (ИС)

применение сложных оксидов бария (вольфраматов, молибдатов, скандатов) в качестве эмиссионных покрытий катодов ограничено недостаточной стойкостью этих соединений к воздействию высоких температур. Поэтому в ИС высокого давления с рабочей температурой боковой поверхности катода 1400-1900 К (лампы типа ДРЛ) для покрытия катодов используются оксиды РЗЭ иттриевой подгруппы и  $Sc_2O_3$ , чрезвычайно устойчивые к термической эрозии, но с гораздо более низкой эмиссионной активностью, по сравнению со сложными оксидами  $Ba$ . Оксид другого щелочноземельного металла –  $SrO$ , менее летуч, чем  $BaO$ , и обладает высокими эмиссионными свойствами. Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что в двойных оксидах  $SrLn_2O_4$  эмиссионная активность будет сочетаться с устойчивостью к температурному воздействию за счет присутствия в составе соединений соответственно  $SrO$  и  $Ln_2O_3$ . Целью настоящей работы является оценка стабильности эмиттеров  $SrLn_2O_4$  (где  $Ln – Dy, Y, Yb, Sc$ ) при эксплуатации в ИС высокого и низкого давления.

В [1] показано, что рассматриваемые сложные оксиды  $SrLn_2O_4$  обладают высокими температурами конгруэнтного плавления (2100-2400 °С) и существуют в широком температурном интервале, не претерпевая распада в твердой фазе. В то же время, в процессе работы ИС из катодных покрытий  $SrLn_2O_4$  испаряется газообразный оксид стронция по реакциям:



Протекание реакций испарения снижает эмиссионные свойства материала, поэтому стойкость эмиттера к термической эрозии в процессе эксплуатации является одним из основных требований к нему. В реакциях (1) – (4) стойкость соединений  $SrLn_2O_4$  определяется величиной приведенного парциального давления газообразного оксида

стронция ( $P_{SrO_{г.}} = \frac{P_{SrO_{г.}}}{P_0 = 1 \text{ атм}}$ ), выделяющегося из эмиттера при рабочей температуре катода

ИС.

Константы равновесия реакций испарения (1) – (4), выраженные через давления, равны:

$$K_{p_{исп.1-4}} = P_{SrO_{г.}} \quad (5)$$

Т.к. эксплуатация эмиттера в лампе происходит в условиях, отличающихся от стандартных ( $T, P$ ), энергии Гиббса реакций испарения следует рассчитывать по обобщенному уравнению Вант-Гоффа:

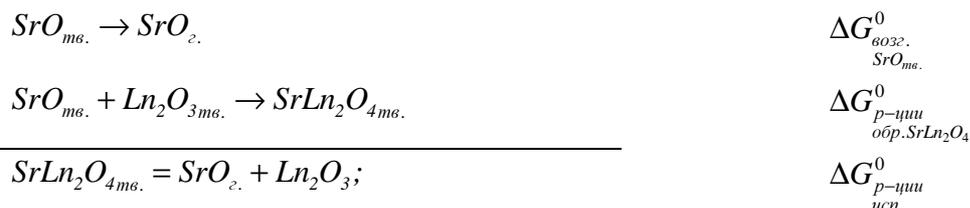
$$\Delta G_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{исп.1-4}}}^0 = \Delta G_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{исп.}}}^0 + RT \ln \Pi_{i-4} = \Delta H_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{исп.1-4}}}^0 - T \cdot \Delta S_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{исп.}}}^0 + RT \ln \Pi_i, \quad (6)$$

где  $\Pi_i = \frac{P_i}{P_0 = 1 \text{ атм}}$  по [2] – приведенное давление наполняющей парогазовой среды в лампе.

$$\text{Отсюда: } -4,57T \lg K_{P_{i-4}} - 4,57T \lg P_{\text{SrO}_{\substack{\cdot \\ i-4}}} = \Delta H_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{исп.1-4}}}^0 - T \cdot \Delta S_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{исп.1-4}}}^0 + RT \ln \Pi_{i-4}.$$

$$\lg P_{\text{SrO}_{\cdot}} = \frac{-\Delta H_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{исп.1-4}}}^0}{4,57T} + \frac{\Delta S_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{исп.1-4}}}^0}{4,57} - \lg \Pi_i \quad (7)$$

Таким образом, для расчета давления газообразного  $\text{SrO}$ , испаряющегося из эмиттера в процессе работы ИС, следует определить стандартные энтальпии и энтропии реакций испарения (1) – (4). Их рассчитывали по методике [3], согласно которой уравнение реакции испарения получали, вычитая из уравнения возгонки  $\text{SrO}_{\text{мс.}} \rightarrow \text{SrO}_{\cdot}$  уравнение твердофазной реакции образования  $\text{SrLn}_2\text{O}_4$  из соответствующих простых оксидов:



В этом случае стандартная энергия Гиббса реакции испарения равна:

$$\Delta G_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{исп.1-4}}}^0 = \Delta G_{\substack{\text{возг.} \\ \text{SrO}_{\text{мс.}}}}^0 - \Delta G_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{обр. SrLn}_2\text{O}_4}}^0 \quad (8)$$

По данным [4] оценили величину  $\Delta G_{\substack{\text{возг.} \\ \text{SrO}_{\text{мс.}}}}^0 = 129000 - 41,7T, \text{ кал/моль}$ . Отсутствующие

в литературе стандартные термодинамические параметры твердофазных реакций образования  $\text{SrLn}_2\text{O}_4$  из простых оксидов, оценивали методом подобия соединений и реакций [5], полагая соединения  $\text{SrLn}_2\text{O}_4$  и твердофазные реакции их образования из простых оксидов, соответственно подобными соединениям  $\text{BaSc}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaYb}_2\text{O}_4$  и реакциям образования этих соединений из  $\text{BaO}_{\text{мс.}}$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_{3\text{мс.}}$ . В [3] величины  $\Delta H_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{обр. BaSc}_2\text{O}_4}}^0$ ,  $\Delta H_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{обр. Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9}}^0$  и

$\Delta H_{\substack{p\text{-цикл} \\ \text{обр. Ba}_3\text{Yb}_4\text{O}_9}}^0$  определены экспериментально при следующем условии: твердофазную реакцию образования сложного оксида из простых, протекающую в условиях, принимаемых за стандартные, рассматривали как аналог реакции образования соединения из простых элементов, считая простые оксиды «элементами», чьи энтальпия и свободная энергия

образования принимаются равными нулю, а сложный оксид – «соединением», термодинамические свойства которого одновременно являются термодинамическими параметрами реакции его образования. Тогда  $\Delta H_{сл.окс.}^0 = \Delta H_{р-цпи}^0$  ;  $\Delta G_{сл.окс.}^0 = \Delta G_{р-цпи}^0$  ;

$$S_{сл.окс.}^0 = \Delta S_{обр.сл.окс.}^0$$

Согласно [5], для рядов подобных соединений между стандартными энтальпиями образования этих соединений существует линейная связь:

$$\Delta H_{обр.у}^0 = \Delta H_{обр.х}^0 \cdot \alpha + \beta \quad (9)$$

По экспериментальным данным [3], построили график прямолинейной зависимости  $\Delta H_{обр. BaLn_2O_4}^0 = f(r_{Ba^{2+}} - r_{Ln^{3+}})$ , по которому, на основании соотношения (9), определяли величины  $\Delta H_{обр. SrLn_2O_4}^0$ , используя соответствующие значения  $(r_{Sr^{2+}} - r_{Ln^{3+}})$ . Точность оценки  $\Delta H_{обр. SrLn_2O_{4мс.}}^0$  определяется точностью справочных данных о величинах  $r_{Sr^{2+}}, r_{Ln^{3+}}, r_{Ba^{2+}}$ .

Поскольку изменение энтропии в твердофазных реакциях образования сложных оксидов из простых является, в основном, функцией брутто-формулы сложного оксида [2], изменение энтропии в реакциях образования  $SrLn_2O_4$  из простых оксидов считаем примерно таким же, что и в реакциях образования  $BaSc_2O_4$  и  $BaYb_2O_4$  [3].

Рассчитанные таким образом стандартные энергии Гиббса твердофазных реакций образования  $SrLn_2O_4$  из соответствующих простых оксидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные стандартные энергии Гиббса твердофазных реакций образования  $SrLn_2O_4$  из соответствующих простых оксидов

Твердофазные реакции образования $SrLn_2O_4$ из простых оксидов (10) – (13)	$\Delta G_{10-13}^0 = \Delta H_{10-13}^0 - T \cdot \Delta S_{10-13}^0$ , кал/моль
$SrO_{мс.} + Dy_2O_{3мс.} = SrDy_2O_{4мс.}$ (10)	$\Delta G_{10}^0 = -8420 - 4,6T$
$SrO_{мс.} + Y_2O_{3мс.} = SrY_2O_{4мс.}$ (11)	$\Delta G_{11}^0 = -8420 - 4,6T$
$SrO_{мс.} + Yb_2O_{3мс.} = SrYb_2O_{4мс.}$ (12)	$\Delta G_{12}^0 = -9800 - 4,6T$
$SrO_{мс.} + Sc_2O_{3мс.} = SrSc_2O_{4мс.}$ (13)	$\Delta G_{13}^0 = -11400 - 4,6T$
Примечание: считаем, что $\Delta H_{обр. SrLn_2O_4}^0$ и $\Delta S_{обр. SrLn_2O_4}^0$ определены при T=900-1100 К, т.к. соответствующие стандартные параметры твердофазных реакций образования $BaLn_2O_4$ в [3] измерены при этих температурах.	

Из табл. 1 следует, что стандартные энергии Гиббса соединений  $SrLn_2O_4$  близки между собой и по абсолютной величине немного меньше соответствующих  $\Delta G_{BaLn_2O_4}^0$  [3]:

$$\Delta G_{BaSc_2O_4}^0 = -14350 - 4,6T \text{ и } \Delta G_{BaYb_2O_4}^0 = -11700 - 4,6T .$$

Используя данные табл. 1 и величину  $\Delta G_{SrO_{мс.}}^0$  по формуле (8), оценили стандартные энергии Гиббса реакций испарения (1) – (4), характеризующие устойчивость  $SrLn_2O_4$  к термической эрозии. Сделанные оценки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные стандартные энергии Гиббса реакций испарения  $SrO_{э.}$  из  $SrLn_2O_{4мс.}$

Реакции испарения (1) – (4)	$\Delta G_{1-4}^0 = \Delta H_{1-4}^0 - T \cdot \Delta S_{1-4}^0$ , кал/моль
$SrDy_2O_{4мс.} \rightarrow SrO_{э.} + Dy_2O_{3мс.}$	$\Delta G_1^0 = 137420 - 37T$
$SrY_2O_{4мс.} \rightarrow SrO_{э.} + Y_2O_{3мс.}$	$\Delta G_2^0 = 137420 - 37T$
$SrYb_2O_{4мс.} \rightarrow SrO_{э.} + Yb_2O_{3мс.}$	$\Delta G_3^0 = 138800 - 37T$
$SrSc_2O_{4мс.} \rightarrow SrO_{э.} + Sc_2O_{3мс.}$	$\Delta G_4^0 = 140400 - 37T$

Стандартные энергии Гиббса реакций испарения, приведенные в табл. 2, имеют большие положительные значения, что свидетельствует о высокой устойчивости соединений  $SrLn_2O_4$  к термическому испарению. Из табл. 1 и 2 следует, что величины  $\Delta G_{p-ый усн.1-4}^0$  обусловлены, прежде всего, большой положительной величиной  $\Delta G_{SrO_{мс.}}^0$ , т.е. стойкость к термической эрозии сложных оксидов  $SrLn_2O_4$  определяется, в основном, летучестью щелочноземельного (ЩЗ) оксида. Т.к. абсолютные величины стандартного химического сродства  $SrO_{мс.}$  к исследуемым редкоземельным оксидам  $Ln_2O_{3мс.}$  малы по сравнению с  $\Delta G_{SrO_{мс.}}^0$  и незначительно различаются между собой, влияние природы  $Ln_2O_3$ , входящего в состав  $SrLn_2O_4$ , на стойкость сложного оксида к термическому испарению выражено значительно слабее по сравнению с влиянием щелочноземельного оксида. Аналогичный вывод был сделан нами в [6] для соединений  $CaLn_2O_4$ .

При эксплуатации  $SrLn_2O_4$  в ИС, где  $P_i$ , как правило,  $\neq 1$ , величины энергий Гиббса реакций испарения отличаются от стандартных значений, приведенных в табл. 2, и рассчитываются по формуле (7). Для оценочных расчетов принимаем, что  $p_i = 500$  мм рт.ст. в ИС высокого давления (ИС<sub>в.д.</sub>) и  $p_i = 5$  мм рт.ст. в ИС низкого давления (ИС<sub>н.д.</sub>). В табл. 3 приведены рассчитанные в настоящей работе константы равновесия реакций испарения  $SrO_{э.}$  из  $SrLn_2O_{4мс.}$  и, для сравнения, даны константы равновесия реакций испарения  $BaO_{э.}$

из  $BaLn_2O_{4мв.}$  [7] при различных температурах катода ИС<sub>в.д.</sub> и ИС<sub>н.д.</sub>.

Таблица 3

Величины констант равновесия реакций испарения  $SrO_{з.}$  из  $SrLn_2O_{4мв.}$  и  $BaO_{з.}$  из  $BaLn_2O_{4мв.}$  при различных температурах катода ИС высокого и низкого давления

Уравнение реакции испарения	ИС <sub>в.д.</sub>					ИС <sub>н.д.</sub>		
	lg $P_{SrO_{з.}}$ при различных температурах катода (P, мм рт. ст.; T, K)					lg $P_{SrO_{з.}}$ при различных температурах катода (P, мм рт. ст.; T, K)		
	1600	1700	1800	1850	1900	1600	1650	1700
$SrDy_2O_{4мв.} \leftrightarrow SrO_{з.} + Dy_2O_{3мв.}$ (1)	-7,5	-6,4	-5,4	-5,0	-4,6	-5,5	-5,0	-4,4
$SrY_2O_{4мв.} \leftrightarrow SrO_{з.} + Y_2O_{3мв.}$ (2)	-7,5	-6,4	-5,4	-5,0	-4,6	-5,5	-5,0	-4,4
$SrYb_2O_{4мв.} \leftrightarrow SrO_{з.} + Yb_2O_{3мв.}$ (3)	-7,8	-6,7	-5,7	-5,2	-4,8	-5,8	-5,2	-4,7
$SrSc_2O_{4мв.} \leftrightarrow SrO_{з.} + Sc_2O_{3мв.}$ (4)	-7,9	-6,8	-5,8	-5,4	-4,3	-5,9	-5,3	-4,8
	lg $P_{BaO_{з.}}$ при различных температурах катода					lg $P_{BaO_{з.}}$ при различных температурах катода		
	1400	1500	1550	1600	1650	1300	1350	
$BaDy_2O_{4мв.} \leftrightarrow BaO_{з.} + Dy_2O_{3мв.}$	-7,2	-6,1	-5,6	-5,2	-4,7	-5,3	-4,7	
$BaY_2O_{4мв.} \leftrightarrow BaO_{з.} + Y_2O_{3мв.}$	-7,2	-6,1	-5,6	-5,2	-4,7	-5,3	-4,7	
$BaYb_2O_{4мв.}$ по [1] не существует	-	-	-	-	-	-	-	
$BaSc_2O_{4мв.} \leftrightarrow BaO_{з.} + Sc_2O_{3мв.}$	-7,7	-6,6	-6,1	-5,7	-5,2	-5,9	-5,3	

Из табл. 3 следует, что:

1) стойкость к термическому испарению соединений  $SrLn_2O_4$  при эксплуатации в ИС гораздо выше стойкости соответствующих соединений  $BaLn_2O_4$ , что позволяет использовать термоэммиттеры  $SrLn_2O_4$  при более высоких температурах катодов (1600-1850 К в ИС<sub>в.д.</sub> и до 1650 К в ИС<sub>н.д.</sub>);

2) природа щелочноземельного оксида ( $MeO$ ), а не  $Ln_2O_3$ , как предполагалось, оказывает решающее влияние на стойкость  $MeLn_2O_4$  к термической эрозии в процессе эксплуатации этих соединений в ИС. Факт, установленный в настоящей работе расчетным путем, экспериментально подтверждается в [8], где показано, что количество  $BaO_{з.}$ , выделившегося из тройного оксида ( $Ba, Sr, Ca$ )O при рабочей температуре катодов ламп ЛБ-

40, примерно в 1000 раз превышает количества испарившихся из него  $SrO_2$  и  $CaO_2$ .

3) при эксплуатации в ИС термическая эрозия катодных покрытий  $MeLn_2O_4$  в большой степени зависит от давления наполняющей парогазовой среды в лампе, и протекает тем интенсивнее, чем это давление ниже, поэтому эмиттеры  $MeLn_2O_4$  предпочтительнее использовать в ИС высокого давления;

4) влияние природы  $Ln_2O_3$ , входящего в состав  $MeLn_2O_4$ , на стойкость сложных оксидов к термическому испарению выражено значительно слабее влияния  $MeO$ .

Вывод: установлено, что стойкость к термическому испарению эмиттеров  $SrLn_2O_4$  ( $Ln - Dy, Y, Yb, Sc$ ) велика и это позволяет использовать их в ИС<sub>в.д.</sub> с рабочей температурой катода до 1850 К.

### Список литературы

1. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I-III групп. – М.: Наука, 1983. – С.110-144.
2. Меерсон Г.А., Соловейчик А.И., Фишер А.Я. Термодинамический анализ поведения окиси бария как термоэлектронного эмиттера на вольфрамовом носителе // Неорган. мат-лы. – 1969. – т.5, №4. – С.762-765.
3. Юдинская И.В., Парошова М.В. и др. Синтез и исследования термической устойчивости и эмиссионной способности скандатов бария // Неорган. мат-лы. – 1975. – т.11, №10. – С.1805-1808.
4. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Изд-во «Химия», 1968.
5. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Изд-во «Химия», 1970. – С.145-149.
6. Зорина Т.М., Корочков Ю.А., Нищев К.Н., Сафроненков С.А. Материал для эмиссионного покрытия катодов // Положительное решение от 22.03.12 на заявку №2011109632/07, 14.03.2011.
7. Зорина Т.М., Корочков Ю.А., Сафроненков С.А. Оценка термической стабильности эмиссионных покрытий НЛВД на основе соединений  $Ba_3Ln_4O_9$  // Материалы V Международной научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы физики» (Саранск, 20-22 апреля 2009 г.). – Саранск, 2009. – С.78-82.
8. Охонская Е.В., Рохлин Г.Н., Решенов С.П. Комплексная методика оценки параметров катодов газоразрядных ламп низкого давления // Светотехника. – 1973. – №12. – С.1-4.

**Рецензенты:**

1. Федоренко Анатолий Степанович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой источников света Мордовского государственного университета имени Н.П. Огарева, г.Саранск.
2. Коваленко Ольга Юрьевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой метрологии, стандартизации и сертификации Мордовского государственного университета имени Н.П. Огарева, г.Саранск.