**А.Я. Зоркин, С.В. Семенов, Г.В. Сахаджи, А.С. Мясников**

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОСВЯЗИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ЭМИССИИ АЛЮМИНАТНЫХ КАТОДОВ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ

*Показано, что эмиссионными центрами катода являются межфазовые границы алюмината и вольфрама в порах. Эмиссионные свойства ухудшаются в результате снижения активности бария по мере протекания фазовых реакций и повышения активности кислорода в приборе.*

Электровакуумный прибор, алюминатный катод, эмиссия, межфазовая граница, пора.

**A.Ya. Zorkin, S.V. Semenov, G.V. Sakhadzhi, A.S. Myasnikov**

# SPECIFIC FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS AND EMISSIONS OF ALUMINATECATHODES OF ELECTRONIC VACUUM DEVICES

*It is shown that the cathode emission centers are interphase boundaries aluminate and tungsten in the pores. Emission properties deteriorate as a result of lower activity of barium as the percolation phase reactions and improve the activity of oxygen in the device. Analysis of the percolation model of the cathode shows that in the field of operating temperatures, such a system is self-organizing, ie phase composition and temperature regime the self.*

Electronic vacuum device, aluminatecathode, emission, interphase boundaries, pore.

## Введение

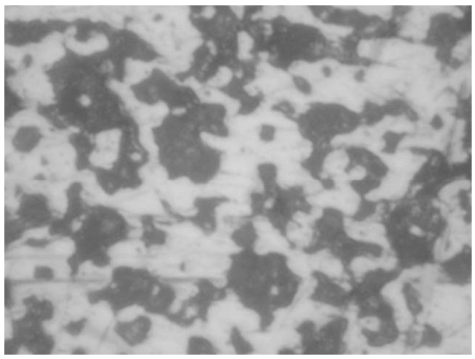


Рис. 1. Поверхность алюминатного катода (увеличение 2000×). Светлые участки – вольфрамовая губка, темные – поры, заполненные алюминатом

Алюминатный катод представляет собой вольфрамовую губку, пропитанную алюминатом (рис. 1).

Эмиссионные свойства катода зависят от активности оксида бария, фазового состава, температуры, параметров пористой структуры катода. В данной работе показано, что эмиссионными центрами катода являются межфазовые границы алюмината и вольфрама в порах. Эмиссионные свойства ухудшаются в результате снижения активности бария по мере протекания фазовых реакций и повышения активности кислорода в приборе.

Равновесное состояние

Рассмотрим четырехфазную четырехкомпонентную систему $3BaOAl_2O_3 + BaOWO_3 + W$ + газовая фаза. Эта система имеет две степени свободы, то есть при заданной температуре состояние системы однозначно определяется активностью одного компонента, например, кислорода.

Активность BaO в этой системе определяется реакцией

$$W + 1{,}5\ O_2 + BaO = BaOWO_3\,. \qquad (1)$$

Считая активности чистых фаз $BaOWO_3$ и W равными единице, согласно закону действующих масс активность BaO по уравнению (1) равна:

$$a_{BaO} = a_o^{-3} \cdot K_1^{-1}, \qquad (1')$$

где $K_1$ – константа равновесия реакции (1); $a_o$ – активность кислорода в системе, равная по определению квадратному корню из парциального давления молекулярного кислорода, выраженного в атмосферах.

Активность $Al_2O_3$ определяется по реакции

$$Al_2O_3 + 3 \cdot BaO = 3BaOAl_2O_3 . \qquad (2)$$

С учетом (1′) получим: $a_{Al2O3} = a_o^{9} \cdot K_3$, где $K_3 = K_1 / K_2$; $K_2$ – константа равновесия реакции (2).

Активность $WO_3$ можно определить по реакции $WO_3 + BaO = BaOWO_3$. С учетом (1′) получим: $a_{WO3} = a_o^{3} \cdot K_4$, где $K_4$ – константа равновесия реакции $W+1{,}5O_2 = WO_3$.

Если в составе алюмината присутствует оксид кальция, то его активность определяется по реакции, аналогичной (1): $Ca + 1{,}5O_2 + CaO = CaOWO_3$. Наличие оксида кальция в алюминате снижает активность кислорода и увеличивает активность бария.

Если активность составляющей системы больше единицы, то термодинамически возможно образование чистой фазы из этой составляющей. Зависимости активностей составляющих от температуры и активности кислорода имеют подобный характер (рис. 2, 3).

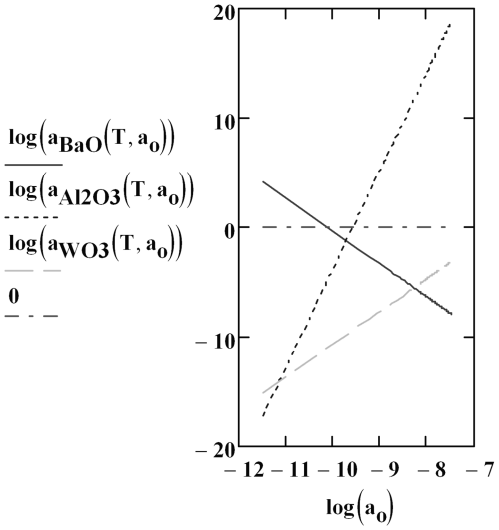



Рис. 2. Зависимость активностей составляющих алюминатного катода от активности кислорода при температуре 1400 К: 1 – BaO; 2 – $Al_2O_3$; 3 – $WO_3$

При активности кислорода $a_o = 10^{-10}$ и температуре ниже 1350 К возможно выделение чистой фазы $Al_2O_3$ с разложением алюмината и образованием вольфрамата, а при температуре выше 1430 К – фазы BaO с разложением алюмината и вольфрамата и образованием сложного оксида ($Al_2O_3$ $WO_3$). Эмиссионные свойства катода определяются активностью оксида бария. Эта активность повышается с увеличением температуры и снижением активности кислорода, однако при этом увеличиваются давление паров и скорость испарения оксида бария, что резко снижает долговечность катода.

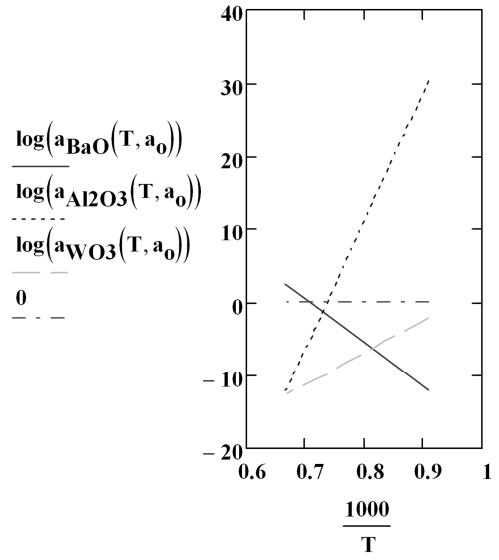



Рис. 3. Зависимость активностей составляющих алюминатного катода от температуры при $a_o = 10^{-10}$: 1 – BaO; 2 – $Al_2O_3$; 3 – $WO_3$

Состав газовой фазы и скорость испарения определяются давлениями составляющих, которые определяются из выражений вида $p_{BaO} = a_{Ba} \cdot a_O \cdot K_{g1}$, $p_{Al2O3} = a_{Al}^{2} \cdot a_O^{3} \cdot K_{g2}$, где $p_{BaO}$, $p_{Al2O3}$, $K_{g1}$, $K_{g2}$ – давления (атм) и константы равновесия образования газовых составляющих BaO(g) и $Al_2O_3$(g) из простых веществ. Активности

компонентов равны $a_{Ba} = a_{BaO} \cdot \left(a_O \cdot K_{s1}\right)^{-1}$, $a_{Al}{}^2 = a_{Al2O3} \cdot \left(a_O{}^3 \cdot K_{s2}\right)^{-1}$, где $K_{s1}$, $K_{s2}$ – константы равновесия образования твердых фаз BaO(s) и $Al_2O_3$(s) из простых веществ.

Неравновесное состояние

Снижение активности оксида бария в алюминате происходит за счет фазовых реакций и испарения. Скорость этих реакций определяется кинетическими факторами и лимитирующей стадией. В начальном неравновесном состоянии активность BaO в алюминате выше равновесной, что является движущей силой образования новых фаз. Зависимость доли образующейся фазы от времени определяется скоростью образования зародышей и линейной скоростью роста фазы. В начальный период степень превращения на границах зерен при постоянных скоростях оценивается по выражению [1]:

$$\xi = 1 - \exp\left(-\pi \cdot 3^{-1} \cdot I_z \cdot Y_l^3 \cdot t^4\right), \quad (3)$$

где $I_z = I_{z1} \cdot S_v$ – скорость образования зародышей на поверхности пор в единице объема эмиттера, $м^{-3}с^{-1}$; $I_{z1}$ – скорость образования зародышей критического размера на единице площади пор, $м^{-2}с^{-1}$; $S_v$ – площадь пор в единице объема эмиттера, $м^{-1}$; $Y_l$ – линейная скорость роста фазы, м/с; $t$ – время, с.

Скорость образования зародышей критического размера определяется из выражения [2]:

$$I_{z1} = C_1 \cdot \exp\left(C_2 \cdot T^{-1} \cdot A_r^{-1}\right), \quad (4)$$

где $C_1$, $C_2$ – константы, зависящие от структуры фаз и свойств межфазовых границ; $T$ – температура; $A_r$ – сродство фазовой реакции.

Скорость линейного роста, контролируемая процессами на межфазной границе, равна:

$$Y_l = Y_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-A_r / RT\right)\right], \quad (5)$$

где $Y_0 = \nu \cdot \delta \cdot \exp\left(-E_a / RT\right)$ – скорость прямой реакции; $\nu$ – частотный множитель; $\delta$ – толщина межфазной границы; $E_a$ – энергия активации.

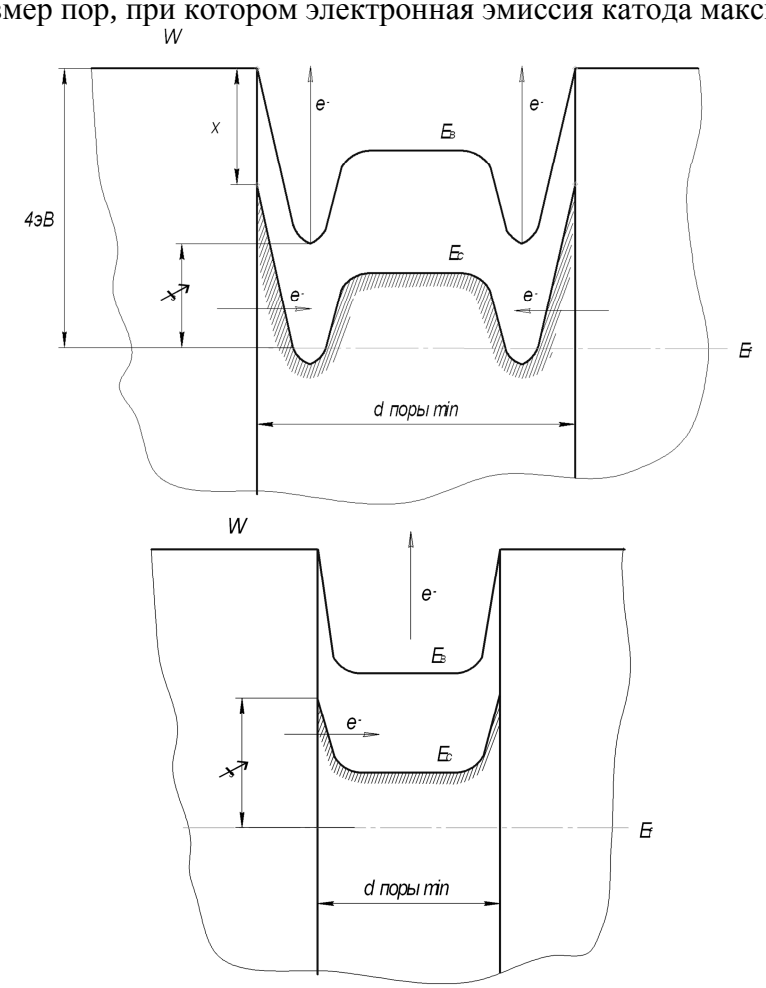
Сродство реакции равно разности химических потенциалов исходных фаз и продуктов в данный момент времени в расчете на один пробег реакции. Образование фаз вольфрамата бария, оксида бария и оксида алюминия протекает по реакциям: BaO(а) = BaO(в), BaO(а) = BaO(s), $Al_2O_3$(а) = $Al_2O_3$(s). Сродство этих реакций соответственно равно: $A_r = R \cdot T \cdot \ln\left(a_{BaO(a)} / a_{BaO(в)}\right)$, $A_r = R \cdot T \cdot \ln\left(a_{BaO(a)}\right)$, $A_r = R \cdot T \cdot \ln\left(a_{Al2O3(a)}\right)$, где $a_{BaO(a)}$, $a_{Al2O3(a)}$ – активности BaO и $Al_2O_3$ в алюминате; $a_{BaO(в)}$ – активность BaO в вольфрамате. Активности чистых фаз BaO(s) и $Al_2O_3$(s) равны единице. Зависимость $a_{BaO(a)}$ от времени определяется из уравнения баланса состава алюмината $xBaOAl_2O_3$: скорость изменения концентрации BaO в фазе $xBaOAl_2O_3$ равна сумме скоростей образования новых фаз и скорости испарения BaO.

Приведенные соотношения позволяют определить зависимость активности бария или оксида бария от времени, а также от температуры и активности кислорода в системе.

Эмиссионные свойства катода

Вследствие повышенной активности бария и концентрации кислородных вакансий (доноров) в контакте оксида с металлом образуются положительный поверхностный заряд и потенциальные ямы. Распределение потенциала определяется из решения уравнения Пуассона. Распределение концентрации кислородных вакансий и заряда в поре в зависимости от активности кислорода и температуры определяется квазихимическим методом [3]. Поверхностный заряд и глубина потенциальных ям увеличиваются с уменьшением активности кислорода и повышением температуры. При достаточно низкой

активности кислорода дно зоны проводимости оксида опускается ниже уровня Ферми и в области межзеренных контактов образуется двумерный электронный газ с металлической проводимостью (рис. 4 *а*). При этом работа выхода, равная энергетическому расстоянию от уровня вакуума до уровня Ферми, становится меньше сродства оксида к электрону и составляет менее 1,3 эВ. Если размер поры становится меньше дебаевского радиуса экранирования, то потенциал в поре выравнивается, потенциальные ямы исчезают и работа выхода увеличивается (рис. 4 *б*). С увеличением размера пор уменьшается протяженность межзеренных границ и общая эмиссия падает. Таким образом, существует оптимальный размер пор, при котором электронная эмиссия катода максимальна.




а б

Рис. 4. Потенциальный рельеф в поре вольфрама, заполненной алюминатом:
$\varphi_s$ – работа выхода оксида в области межзеренных границ; $\chi$ – сродство оксида к электрону;
$E_f$, $E_c$, $E_в$ – уровни Ферми, дна зоны проводимости оксида и вакуума

Плотность тока электронной эмиссии из потенциальных ям в контакте зерен (с единицы номинальной площади катода) равна [3]:

$$J_{2e} = 2 \cdot \mathrm{d}_z^{-1} \cdot A_{2e} \cdot T^{3/2} \cdot N_p \cdot \exp\left(-\varphi_s / \mathrm{kT}\right), \qquad (6)$$

где $d_z$ – средний размер сечения поры; $A_{2e}$ – эмиссионная постоянная для двумерного электронного газа; $T$ – абсолютная температура; $N_p$ – число подзон в квантовой яме; $\varphi_s$ – работа выхода оксида в области межзеренных границ. Зависимости эмиссионного тока от температуры, активности кислорода и параметров структуры пропитанного катода, рассчитанные по приведенной формуле, соответствуют экспериментальным значениям тока эмиссии насыщения алюминатных катодов.

## Заключение

Эмиссионными центрами алюминатного катода являются контактные зоны между алюминатом и вольфрамом, в которых образуются потенциальные ямы с низкой работой выхода. Работа выхода этих зон снижается с повышением активности бария или, соответственно, с понижением активности кислорода. Снижение активности бария за счет фазовых реакций и испарения ведет к ухудшению эмиссионных свойств. Образование новых фаз изменяет электрические характеристики и температурный режим системы за счет изменения свойств контактных зон. Описание такой системы возможно с помощью перколяционной модели: катод представляется трехмерной сеткой пор в вольфрамовой матрице и моделируется соответствующей сеткой сопротивлений. Анализ такой модели показывает, что в области рабочих температур такая система является самоорганизующейся, то есть фазовый состав и температурный режим самосогласуются. При пониженных температурах обратимо образуются фазы оксида алюминия и вольфрамата и активность оксида бария снижается, так как его активность в вольфрамате низкая. При повышенных температурах образуется фаза оксида бария и резко увеличивается скорость испарения последнего, что приводит к необратимому ухудшению эмиссии. Существует оптимальный размер пор в вольфрамовой матрице для получения максимальной эмиссии. При увеличении размера пор эмиссия снижается вследствие уменьшения протяженности межзеренных границ. При уменьшении размера пор увеличивается работа выхода в контактных зонах вследствие исчезновения потенциальных ям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах / Дж. Кристиан. М.: Мир, 1978. 780 с.

2. Сангвал К. Травление кристаллов / К. Сангвал. М.: Мир, 1990. 492 с.

3. Зоркин А.Я. Откачка электронных приборов / А.Я. Зоркин, Г. В. Конюшков. Саратов: СГТУ, 2006. 287 с.

**Зоркин Александр Яковлевич –**
доктор технических наук, профессор кафедры «Электронное машиностроение и сварка» Саратовского государственного технического университета

**Zorkin Aleksandr Yakovlevich –**
Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of «Electronic Mechanical Engineering and Welding» of Saratov State Technical University

**Семенов Станислав Валерьевич** –
заведующий лабораторией кафедры «Электронное машиностроение и сварка» Саратовского государственного технического университета

**Semenov Stanislav Valeriyevich** –
Head of the Laboratory of the Department of «Electronic Mechanical Engineering and Welding» of Saratov State Technical University

**Сахаджи Георгий Владиславович –**
аспирант кафедры «Электронное машиностроение и сварка» Саратовского государственного технического университета

**Sakhadzhi Georgiy Viktorovich** –
Post-graduate Student of the Department of «Electronic Mechanical Engineering and Welding» of Saratov State Technical University

**Мясников Александр Сергеевич** –
аспирант кафедры «Электронное машиностроение и сварка» Саратовского государственного технического университета

**Myasnikov Aleksandr Sergeyevich** –
Post-graduate Student of the Department of «Electronic Mechanical Engineering and Welding» of Saratov State Technical University

Статья поступила в редакцию 12.05.10, принята к опубликованию 23.09.10