

光阴极窗口(基底)玻璃材料 组成成份的选择*

陶兆民

(中国科学院电子学研究所)

光阴极必须有一个窗口,让入射光透过它,然后投射到光阴极表面上;此外,由于光阴极很薄(厚度约几百埃到一千多埃),不能自支持,因此,必须有一个支持它的基底。在反射式光阴极的器件内,光阴极的窗口与基底是分开的;而在透射式光阴极的器件内,光阴极的窗口同时也是光阴极的基底。

光阴极的窗口(基底)材料通常都采用玻璃(包括普通玻璃,透紫外玻璃,纤维光学玻璃)。玻璃都是由氧化物组成的玻璃体。作为光阴极的窗口(基底)玻璃须要考虑组成玻璃体的氧化物,在光阴极激活的温度下,不能与碱金属(Na、K、Rb、Cs)起化学反应。假如在光阴极激活温度下,碱金属还原窗口(基底)玻璃中某些金属氧化物,使玻璃体内产生细小的金属微粒,则窗口(基底)玻璃将变色,甚至变黑,使窗口(基底)玻璃透光性减低,使入射光减弱。怎样选择光阴极窗口(基底)玻璃的组成成份,才能保证用碱金属激活光阴极时,窗口(基底)玻璃不致变色或变黑?关于这个问题,长期以来没有明确的概念。

碱金属与氧化物的作用将按下式进行:

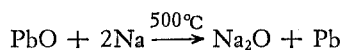


式中M为某种元素, MaOb 为该元素的氧化物, A 为碱金属(Na、K、Rb、Cs), A_2O 为碱金属氧化物(Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O), a 与 b 为 1, 2, 3, ……正整数。

根据化学热力学, (1) 式中的 $b\text{A}_2\text{O}$ 与 MaOb 的自由能之差如为一个负数, 则 (1) 式的反应向右进行。因此, 可以根据 (1) 式中氧化物的自由能来选择光阴极窗口(基底)玻璃材料。具体地说, 如 $\Delta F_{b\text{A}_2\text{O}}$ 与 ΔF_{MaOb} 自由能之差为一个负数时, 则 MaOb 与 $2b\text{A}$ 起化学反应, 因此, MaOb 就不能作为光阴极窗口(基底)玻璃的组成成份。如 $\Delta F_{b\text{A}_2\text{O}}$ 与 ΔF_{MaOb} 自由能之差为一个正数时, 则 MaOb 与 $2b\text{A}$ 不起化学反应, 因此, MaOb 可以用来作为光阴极窗口(基底)玻璃的组成成份。

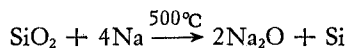
Epstein^[1] 曾给出元素周期表中主要氧化物在 25°C、500°C、1000°C 时的自由能(见表 1)。我们可以根据氧化物的自由能来选择光阴极窗口(基底)玻璃材料的组成成份, 避免光阴极以碱金属激活时, 窗口(基底)玻璃变色或变黑。现举例如下:

例 1:



$$\Delta F = \Delta F_{\text{Na}_2\text{O}} - \Delta F_{\text{PbO}} = -75 \text{ 千卡} - (-34 \text{ 千卡}) = -41 \text{ 千卡}$$

例 2:



* 1978 年 12 月 31 日收到。

表 1 元素氧化物的自由能 (单位为千卡)

氧化物	ΔF° (自由能) 在			氧化物	ΔF° (自由能) 在		
	25°C	500°C	1000°C		25°C	500°C	1000°C
Al ₂ O ₃	-366	-330	-298	MoO	-122	-100	-80
Sb ₂ O ₃	-149	-120	-92	Nd ₂ O ₃	-418	-403	-388
As ₂ O ₃	-135	-104	-72	NiO	-52	-43	-32
BaO	-126	-115	-104	OsO ₄	-71	-21	+18
BeO	-132	-121	-109	PdO	-20	-18	-15
Bi ₂ O ₃	-117	-83	-40	ThO ₂	-280	-260	-238
CdO	-60	-43	-23	SnO	-61	-49	-36
CaO	-144	-133	-121	TiO ₂	-205	-185	-164
CO	-33	-43	-54	WO ₂	-120	-104	-85
CeO ₂	-220	-198	-176	UO ₂	-244	-225	-213
Cs ₂ O	-79	-74	-69	V ₂ O ₃	-294	-272	-247
Cr ₂ O ₃	-249	-215	-180	Y ₂ O ₃	-420	-389	-356
CoO	-51	-43	-34	ZnO	-76	-66	-49
Nb ₂ O ₅	-426	-400	-373	ZrO ₂	-246	-227	-208
Cu ₂ O	-35	-28	-21	Pr ₂ O ₃	-430	-416	-400
Ga ₂ O ₃	-75	-64	-53	K ₂ O	-82	-75	-68
GeO ₂	-142	-210	-197	Re ₂ O ₇	-270	-227	-181
Au ₂ O ₃	+19	+31	+44	Rh ₂ O	-17	-12	-6
HfO ₂	-258	-237	-215	Rb ₂ O	-79	-74	-68
H ₂ O	-55	-49	-42	RuO ₂	-40	-21	-1
In ₂ O ₃	-218	-184	-147	Sm ₂ O ₃	-424	-416	-406
IrO ₂	-28	-9	+51	Sc ₂ O ₃	-391	-360	-327
FeO	-59	-51	-43	SiO ₂	-190	-170	-148
La ₂ O ₃	-436	-403	-368	Ag ₂ O	-2	+5	+12
PbO	-45	-34	-22	Na ₂ O	-90	-75	-54
Li ₂ O	-138	-130	-123	SrO	+133	-122	-109
MgO	-138	-127	-114	Ta ₂ O ₅	-447	-388	-325
MnO	-89	-82	-75	TcO ₂	-64	-44	-25
HgO	-14	+2	+25	TlO ₂	-43	-44	-39

表中给出的自由能数值, 误差在 $\pm 5\%$ 范围内。

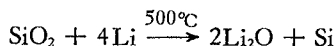
$$\Delta F = \Delta F_{2Na_2O} - \Delta F_{SiO_2} = 2(-75 \text{ 千卡}) - (-170 \text{ 千卡}) = +20 \text{ 千卡}$$

根据上面的讨论及例 1 与例 2 可知: 在 500°C 时, Na 可还原玻璃中的 PbO, 但不能还原玻璃中的 SiO₂. 同样, K、Rb 与 Cs 在 500°C 时, 均可还原玻璃中的 PbO, 但都不能还原玻璃中的 SiO₂. 实际上, #4 玻璃中含有 PbO, 在 170°C 下, 用 Cs 激活光阴极时, 玻璃就开始变色(浅黄); 用 Cs 激活的时间越长或激活的温度越高, 玻璃中的 PbO 则被还原的越多, 最终导致玻璃变黑。

光阴极用 Na、K、Rb 或 Cs 激活的温度一般分别为 220—240°C, 180—200°C, 160—180°C, 150—170°C. 在 Epstein 的氧化物自由能表中, 没有给出在这些温度下的氧化物自由能的数据. 当然我们也可以用插入法求得在某特定温度下氧化物的自由能. 但从 Epstein 表中, 可看出同一种氧化物在 25°C, 500°C, 1000°C 时自由能的数值相差不多. 因此, 可以根据 Epstein 表中 500°C 时氧化物的自由能数据来选择光阴极窗口(基底)玻

璃的组成成份。

光阴极中一般都不用 Li, 故本文不以 Li_2O 的自由能数据为标准来选择光阴极窗口(基底)玻璃材料的组成成份。但以 Li 为例:



$$\Delta F = \Delta F_{2\text{Li}_2\text{O}} - \Delta F_{\text{SiO}_2} = 2(-130 \text{ 千卡}) - (-170 \text{ 千卡}) = -90 \text{ 千卡}$$

由此可知, Li 可还原玻璃中的 SiO_2 , 而 SiO_2 是组成玻璃的主要原料。这就是在一定温度下, Li 可“腐蚀”所有玻璃这一众所周知的现象的解释。

综合以上的讨论, 我们可以将元素周期表中所有的氧化物分成两类。一类是适合作光阴极窗口(基底)玻璃材料的组成成份的, 我们称这类氧化物为“可用氧化物”。它们是: Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 系、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 。另一类是不适合作光阴极窗口(基底)玻璃材料的组成成份的, 我们称这类氧化物为“禁用氧化物”。它们是 CdO 、 CoO 、 Cu_2O 、 Ga_2O_3 、 Au_2O 、 IrO_2 、 FeO 、 PbO 、 HgO 、 NiO 、 OsO_4 、 PdO 、 Rh_2O_3 、 RuO_2 、 Ag_2O 、 TeO_2 、 Tl_2O_3 、 SnO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Cr_2O_3 、 In_2O_3 、 MoO_3 、 Re_2O_7 、 WO_3 、 P_2O_5 。

我们将元素周期表中适合作光阴极窗口(基底)玻璃材料的氧化物用实线划在一个框框内; 而将不适合作光阴极窗口(基底)玻璃材料的氧化物用虚线划在另一个框框内(表 2)。这样在选择光阴极窗口(基底)玻璃材料的组成成份时, 便可一目了然, 何者可用? 何者禁用?

表 2

H																He															
Li Be																B		C		N O		F Ne									
Na Mg																Al		Si		P S		Cl Ar									
K Ca Sc Ti V					Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga											Ge		As Se		Br Kr											
Rb Sr Y Zr Nb					Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In											Sn		Sb Te		I Xe											
Cs Ba La系 Hf Ta					W Re Os Ir Pt Au Hg Tl											Pb		Bi Po		At Rn											

实线框框内为“可用氧化物”; 虚线框框内为“禁用氧化物”。

上述讨论的结果同样适用于下列情况:

(1) 充 Na、K、Rb 或 Cs 的放电灯的管壳玻璃材料也应选用“可用氧化物”。若选择“禁用氧化物”, 则在使用过程中放电灯管壳玻璃将逐渐变色(甚至变黑), 导致放电灯的亮度减弱。

(2) 在某些光电倍增管内, 常用陶瓷片(有的在陶瓷片表面涂釉)作为电极的支持与极间绝缘。这类陶瓷片(或釉)的原材料也应选用“可用氧化物”。若选用“禁用氧化物”, 在制备光阴极的过程中陶瓷片(或釉)会变黑, 表面绝缘电阻降低, 造成极间漏电, 严重的会形成极间打火。

参 考 文 献

- [1] L. F. Epstein, *Ceramic Age*, 4 (1954), 37.