

光电发射材料

制备、特性与应用

〔美〕 A. H. 萨默 著

科学出版社

72.725-
938
21

光电发射材料

制备、特性与应用

[美] A. H. 萨默 著

侯 洵 译

1147481

科



内 容 简 介

光电发射在现代科学技术中起着重要的作用。各种类型的光电阴极作为光电管、光电倍增管、变象管、象增强器、超正析象管等光电器件不可缺少的组成部分，广泛应用于电视、夜视、自动控制、辐射计量、激光探测等方面。

本书是论述光电阴极的专著。全书共分十四章，介绍了目前已知的各种光电阴极，重点论述了一些实用价值较大的光电阴极的制造、特性和用途。

本书对新兴的 III-V 族化合物半导体光电发射材料叙述较少。1968年以来这方面又有很大发展，并已成为研究的重点。同时，多碱阴极由于积分灵敏度提高了两倍多，因而在目前的应用中具有一定的重要性。鉴于此，为适应国内的需要，由译者作了一些补充，附在书末。

本书可供从事光电阴极的研究、试制、教学、生产的工人、教师、科研人员、工程技术人员以及使用各种光电器件的有关人员参考。

A. H. Sommer

PHOTOEMISSIVE MATERIALS

Preparation, Properties, and Uses

John Wiley & Sons, Inc. 1968

*

光 电 发 射 材 料

制备、特性与应用

〔美〕 A. H. 萨默 著

侯 洵 译

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

湖南省新华印刷二厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1979 年 8 月 第一版 开本：787×1092 1/32
1979 年 8 月 第一次印刷 印张：11 5/8
印数：0001—17,600 字数：264,000

统一书号：15031·221

本社书号：1346·15—4

定 价：1.20 元

译 者 的 话

光电发射在现代科学技术中起着重要的作用。各种类型的光电阴极作为光电管、光电倍增管、变象管、象增强器、超正析象管等光电器件不可或缺的组成部分,广泛应用于电视、微光电视、夜视、辐射计量、自动控制、激光探测、高能粒子探测等方面。

《光电发射材料》是一本有关光电阴极的专著。作者 A. H. 萨默现在 RCA 实验室技术部任职,在光电发射与次级发射领域工作近四十年,是多碱阴极(S-20)、铋-银-氧-铯阴极(S-10)及铯-钾-铯阴极的首创者。本书涉及目前已知的各种光电阴极,重点在一些实用价值较大的光电阴极的制造、性质及用途上,对光电发射领域直到1968年的情况作了比较完整的总结和述评。到目前为止,它仍是普通光电阴极(正电子亲和势器件)方面一本比较系统和完整的书籍,具有一定的参考价值。遵照毛主席关于“洋为中用”的教导,现将其翻译出版,供有关同志参考。

本书对新兴的 III-V 族化合物半导体光电发射材料(负电子亲和势器件)叙述较少。1968 年以来这方面又有很大进展,并已成为光电发射领域研究的重点。同时,多碱阴极的积分灵敏度也提高了两倍多。鉴于 III-V 族材料在本领域所引起的深刻变化、它在当前研究发展中所占的重要地位以及多碱阴极在目前的应用中的重要性,为适应国内的需要,译者对这两方面的进展作了一些补充,附在书末。

本书可供从事光电阴极的研究、试制、教学、生产的工

人、教师、研究技术人员以及使用各种光电器件的有关人员参考。

限于业务水平,译文及补充材料中错误一定不少,欢迎读者批评指正。

原 作 者 序

在撰写本书的过程中，作者力求遵循两条指导原则。第一，是把所有关于光电发射材料的资料都搜集一册。这些资料中的大多数至今还只能以单篇论文的形式提供使用，而它们是在四十多年的时间内发表在很多不同的科学杂志上的。第二，是尽可能把题材局限于我从自己的工作中熟悉的那些材料。因此，本书侧重于制备阴极材料所用的技术和这些材料的物理及化学性质。对于光电发射的理论方面只作了简单而定性的讨论，因为我认为在技术书籍的数量正以惊人速度增长的时代，一本新出版物应当基本上基于作者的直接经验。

按照惯例，作者总要说明他考虑了哪些方面的读者。本书主要准备写给那些制造或使用光电发射器件(例如光电倍增管、变象管和电视摄象管)的人以及想要获得更多有关这些器件的基本部件的知识的人。更广泛一些，它还可以作为物理学家、化学家和工程师们一本有关光电发射材料的参考书。怀着这一目的，我力求为那些书中未明确讨论的课题提供一个适度完整的参考文献目录，并且尽可能对那些已经发表的含糊的或矛盾的结果作严格的评价。

A. H. 萨默

普林斯顿, 新泽西

1968年9月

目 录

译者的话	(i)
原作者序	(iii)
第一章 绪言	(1)
第二章 光电发射的基础	(5)
2.1 体积效应与表面效应	(5)
2.2 金属材料与非金属材料的比较	(6)
2.3 半导体的光电发射	(10)
第三章 金属的光电发射	(15)
3.1 引言	(15)
3.2 金属的逸出功	(15)
3.3 金属的量子效率(通论)	(39)
3.4 碱金属的量子效率	(42)
第四章 光电阴极工艺	(49)
4.1 碱金属	(49)
4.2 真空要求	(53)
4.3 金属蒸发技术	(54)
4.4 光电灵敏度的定义	(58)
4.5 前照明与背照明	(60)
第五章 半导体光电发射体(引言)	(63)
第六章 铯-锑光电阴极	(65)
6.1 历史	(65)
6.2 制造	(65)
6.3 化学组成	(72)
6.4 厚度与密度	(74)
6.5 Cs_3Sb 的晶体结构	(74)

6.6	铯的分蒸气压	(76)
6.7	Cs_3Sb 的光电发射特性	(76)
6.8	其他的电特性	(91)
6.9	Cs_3Sb 的光学性质	(98)
6.10	测量的解释	(102)
第七章	Cs_3Sb 阴极以外的单碱铋化物光电阴极	(107)
7.1	钾-铋光电阴极	(107)
7.2	铷-铋光电阴极	(116)
7.3	钠-铋光电阴极	(119)
7.4	锂-铋光电阴极	(122)
第八章	多碱铋化物光电阴极	(125)
8.1	历史	(125)
8.2	钠-钾-铋与铯-钠-钾-铋(S-20)光电阴极	(126)
8.3	钾-铯-铋光电阴极	(137)
8.4	铷-铯-铋光电阴极	(139)
第九章	单碱及多碱光电阴极性质摘要	(141)
第十章	银-氧-铯(S-1)光电阴极	(145)
10.1	引言	(145)
10.2	历史	(145)
10.3	银-氧-铯光电阴极的制造	(147)
10.4	化学组成	(154)
10.5	Ag-O-Cs 光电阴极的结构	(157)
10.6	光电发射特性	(159)
10.7	其他电学及光学性质	(167)
10.8	Ag-O-Cs 特性的解释	(174)
第十一章	铋-铯与铋-银-氧-铯(S-10)光电阴极	(183)
11.1	历史	(183)
11.2	铋-铋光电阴极	(184)
11.3	铋-银-氧-铯(S-10)光电阴极	(185)
第十二章	对紫外灵敏的高量子产额光电阴极	(192)

12.1	引言	(192)
12.2	对紫外灵敏的光电阴极用的窗	(193)
12.3	对紫外灵敏的光电阴极的测量	(195)
12.4	2000 到 3500Å 范围的光电阴极	(197)
12.5	1050 到 2000Å 范围的光电阴极	(204)
12.6	1050Å 以下范围的光电阴极	(216)
第十三章	其他各种半导体光电发射体	(219)
13.1	引言	(219)
13.2	元素半导体	(219)
13.3	III-V 半导体	(226)
13.4	II-VI 半导体	(232)
13.5	IV-VI 半导体	(236)
13.6	其他各种材料	(238)
13.7	$(E_g + E_A)$, E_g 及 E_A 值摘要	(240)
第十四章	实用光电发射材料	(243)
14.1	辐射探测器	(243)
14.2	变象管	(253)
参考文献		(256)

译者增补说明	(267)
--------------	-------

I. III-V 族化合物光电阴极	(268)
-------------------------	-------

1.1	引言	(268)
1.2	光电发射的物理模型	(268)
1.2.1	物理图象	(269)
1.2.2	三步过程及其对半导体的应用	(271)
1.2.2.1	三步过程	(271)
1.2.2.2	对半导体的应用	(274)
1.2.3	偶极子模型与异质结模型	(279)
1.2.4	暗电流	(284)
1.3	外延层的生长	(284)

1.3.1	汽相外延	(285)
1.3.2	液相外延	(287)
1.3.3	分子束外延	(289)
1.4	激活技术	(291)
1.4.1	引言	(291)
1.4.2	对清洁及真空的要求	(292)
1.4.3	清洁技术	(292)
1.4.4	激活材料	(295)
1.4.4.1	铯源	(296)
1.4.4.2	氧源	(298)
1.4.5	激活程序	(302)
1.5	光电发射特性	(304)
1.5.1	III-V 化合物光电发射特性	(304)
1.5.2	影响逃逸几率的因素	(305)
1.6	反射式光电阴极	(313)
1.7	透射式光电阴极	(317)
1.7.1	理论考虑	(317)
1.7.2	光电阴极的制造	(320)
1.8	在变象管中的应用	(327)
1.8.1	调制传递函数	(328)
1.8.2	时间分辨率	(329)
1.8.3	一种近贴聚焦变象管	(330)
1.9	结束语	(332)
II.	多碱光电阴极的进展	(334)
2.1	引言	(334)
2.2	提高红响应的努力	(335)
2.3	化学组成及晶体结构	(341)
2.4	转移阴极技术	(343)
2.5	光电阴极的稳定性	(345)
2.6	碱金属源	(347)
	参考文献	(354)

第一章 绪 言

自从大约八十年以前发现光电发射以来，这种现象的研究重点经历了几个不同的阶段。这些阶段是由物理学的进展以及技术上对光电发射的兴趣日益增加所决定的。光电发射研究的历史的简单概括可能是本主题一个合适的绪言，因为如同在人类所致力的一切方面一样，历史背景有助于我们了解今天的成就和当前的目标。

光电发射的探索可以区分为四个阶段。前三个阶段中的每一个都以一个肯定的发现开始。第四阶段与第三阶段重迭并且倾向于补充它而不是接替它。四个阶段的主要特点归纳如下。

第一阶段(1887~1905) 1887年，当H. 赫茨(Hertz)^[148]观察到用紫外线照射负极可以在较大的距离上在两电极间引起火花放电时，他发现了光电效应。霍尔澳切斯(Hallwachs)^[142]获得了更明确的结果。他发现荷负电的锌电极被紫外辐射放了电，而荷正电的电极则保持着它的电荷。紧接着的重要一步是埃尔斯特(Elster)与盖特尔(Geitel)在1889年^[106]的发现：可以用可见光在碱金属上引起光电效应。

有关这些早期发现的一个值得注意的事实是：它们都是在知道存在电子之前发现的。在汤姆森(Thomson)的研究成果^[382]发表之后，人们立刻就领悟到所观察到的光电效应可以用辐射引起的电子发射来说明，但当时有一些有关光电流和电子能量随光强与波长变化情况的测量结果，在经典电磁理论的基础上是难于理解的。这个困难在1905年由爱因斯坦

坦提出^[105]应当把光电发射看作是一种量子效应而解决了。

第二阶段(1905~大约1930) 回顾起来, 爱因斯坦的概念——光电发射表示光子转变成了自由电子, 似乎是如此地简单和“显而易见”, 以致很难理解为什么好多年内它仍然受到怀疑和引起争论。在爱因斯坦的论文发表之后十多年, 人们仍在进行实验以便证明或推翻这个理论的两个基本推论, 即, 光电流与光强成正比及电子能量与辐射频率成正比。这种拖延不仅是由于量子概念新奇, 而且也由于在可供采用的材料方面, 在足够宽的范围内测量光电流的方法上, 以及以足够的精度测定电子能量的方法上遇到了一些实际困难。

当逐步接受了爱因斯坦的理论时, 实验工作者就热心于比较各种材料(虽然大多数是金属)的光电发射特性, 以探求决定量子效率、光谱响应曲线形状和阈波长等因数的一般规律, 以及表面膜的作用和光电逸出功与热电子逸出功之间的关系。福勒(Fowler)的研究成果^[110], 无论在解释有关阈波长附近的光电发射的较早期的结果方面以及在推动后来的研究工作方面, 都可以认为是这一时期最杰出的成就。休斯(Hughes)与杜布里奇(DuBridge)^[158]对于有关光电发射的直到大约1930年的研究工作提出了详细的报告。

第三阶段(1930年至今) 在前两个阶段, 光电发射的研究主要以了解一个惊人的新现象以及(在爱因斯坦之后)为量子理论建立最令人信服的实验证据为目的。光电发射对于实际应用的潜在用途, 特别是在光度学领域的潜在用途, 自然是被意识到了, 然而可供利用的材料的量子效率很低(大多低于 10^{-4} 电子/入射光子), 这限制了它们的用途。1929年之后, 由于科勒(Koller)^[191]和坎贝尔(Campbell)^[75]发现了复杂的“银-氧-铯”(Ag-O-Cs)光电发射体而解除了这个限制。这种光电发射体比以前所用的材料在量子效率方面高出两个

数量级,而且对整个可见光谱,包括近红外,都是灵敏的。

随着银-氧-铯阴极的出现,对光电发射的主要兴趣从科学研究移到了实际应用。第一个重要应用是从影片再现声音,接着是各种各样的光电发射装置(例如光电倍增管、摄像管和正析象管),它们以适当的实际光照实现了高分辨率的电视。与此同时,光电管作为一种工具更广泛地用于光度学及许多工业中。在后一种情况下是为了控制继电器。

Ag-O-Cs 阴极的成功使光电研究的重点在 1930 年以后发生了变化。这时,更大的努力是放在探求量子效率更高及光谱响应特性不同的其他复杂材料上了。由于不了解 Ag-O-Cs 阴极的发射机理,随后的大多数工作本质上也是经验性质的。事实上,经过改进的材料是研制出来了,但全都是依靠“聪明的推测”与运气相结合,而不是基于对光电发射理论加深理解。因此,在 Ag-O-Cs 阴极发现以来的 35 年间,只发现了四种在可见光谱区具有高量子效率的新材料:铯-铯阴极[格利希 (Görlich)^[133]]、铯-银-氧-铯阴极[萨默 (Sommer)^[325]]、“多碱阴极”(萨默^[330])与铯-钾-铯阴极(萨默^[335])。

第四阶段(1940 年至今) 在 30 年代的经验与工艺工作占优势之后,从 40 年代初开始,为了用一般的物理概念了解复杂的光电发射新材料的特性而作了更系统的努力。第一个重要进展是认识到这些材料都是半导体。这一点与这一时期固体物理的迅速发展一起,导致了对新光电发射体的许多特性(例如电导、随波长变化的光吸收与光电导、晶体结构、霍尔效应以及热电子发射等)进行系统的研究。这项研究的那些结果增补了把量子效率与光电子能量作为波长的函数进行测量所得到的数据。目前已经达到这样一个阶段:一些比较简单的材料已用能带模型了解得十分清楚,并且经验式的材料研究正在为基于一些基本考虑的光电发射材料合成所代替。

固体物理已经表明在了解现有的光电发射材料方面及帮助探索新材料方面是很有效的，而光电发射现在也已成功地并且与日俱增地用在固体物理中，作为研究半导体与金属的能带结构的工具。换句话说，人们测量光电发射特性并不是因为它们有潜在的实际用途，而是因为它们能提供象固体中的能量损失这一类现象的有关知识，而这些知识是不能用其他方法方便地得到的。

第二章 光电发射的基础

正象在第一章中指出过的，光电发射的研究正与日俱增地受到固体物理研究的帮助并帮助着固体物理的研究。因为本书的重点是在光电发射材料的制造、性质和(在较小的程度上)用途方面，所以不对固体物理学的情况作任何深度的讨论，而代之以努力定性地描述那些与构成以后各章的主题有关的固体物理学原理。

2.1 体积效应与表面效应

在比较早的文献中，常常把光电发射看作是一种表面效应。这种解释的合理性大大取决于“表面”一词的定义。按照上下文不同，可以照字面的意思使用这个词，在这种情况下，它指的是在固体-真空界面上的单分子层。也可以更一般地使用它，这时把它应用于界面附近一个相当厚的区域，该处的特性不同于体积材料的特性。与光电发射材料联系起来，坚持第一个定义是有益的。理由如下：作为光电发射体而最令人感兴趣的强吸收材料，其光吸收发生在距入射面几百埃以内，即在其性质偏离体积材料性质的区域内。因此光电发射材料本来的确是一种第二个定义下的表面效应。但是，因为区别体积特性和表面特性对理解光电阴极帮助很大，所以本书今后将使用表面一词的字面意义。

对于具有高量子效率的材料，很容易证明体积光电发射效应的存在。单分子表面层充其量只能吸收百分之十的入射

光^[118],并且如斯派塞^[343]所指出的,所产生的光电发射产额不会超过0.001电子/光子.因此任何量子效率较高的材料的发射必然是体积效应的结果.而且,即使对于产额很低的材料,体积效应与表面效应也常常可以区别清楚,因为纯粹的表面效应应当实质上与阴极厚度无关.根据上文,显然,实用上最重要的一些材料(即量子效率最高的那些材料)的光电发射肯定是基于体积效应的.

承认存在体积效应之后,把光电发射看作一个三步过程就是方便而有益的.第一步是光子的吸收,导致在固体中产生高能的(“灼热的”)电子;第二步是这种电子向真空界面运动;第三步是这种电子越过表面势垒逸入真空.显然,前两步本质上是体积现象,而第三步是表面现象.为了理解贯穿这三步的通盘考虑,比较一下金属的与非金属的光电发射体是有益的.

2.2 金属材料与非金属材料的比较

如同在第一章指出过的,半导体光电发射体对于金属光电发射体的优越性纯粹是靠经验式的实验发现的.优越的原因(下面讨论)仅在晚近才认识.比较这两类材料,最好按分别考虑发射过程的三步的方式进行.

光子的吸收 金属是以在光谱的可见(包括近红外、近紫外)区的高反射率为特征的.我们主要就涉及这个光谱区域.因为量子产额通常是用电子/入射光子表示的而不是用电子/被吸收的光子表示的,所以金属光电发射体的产额就被减小了90%,原因是入射光的很大一部分因反射而损失掉了.

在讨论半导体与绝缘体之前,应当明确一下这两类材料

的差别。使用能带术语,半导体与绝缘体和金属的不同在于,在理想情况下,即在 0°K 和不存在缺陷的情况下,半导体和绝缘体有一个空着的“导带”。带隙能 (bandgap energy) E_g 将其与填满了的“价带”分开着。在这种情况下,这两类材料都是良好的绝缘体。随着温度的升高,某些电子具备了足以从价带到达导带的能量。在一定的温度下,带隙能 E_g 越小,具备足够能量的电子的数目就越大,因而电导也就越大。那些带隙大得在室温下几乎没有电导的材料通常称为绝缘体。带隙较小,因而室温下有可感知的电导的材料则称为半导体。因此这两类材料之间只有量的差别而没有截然的界限。通常的习惯是根据 E_g 在大约 2eV 以上还是以下而把材料分别称为绝缘体或半导体。在下面的讨论中,凡用到这两个名词的地方,它们可以互换。

关于半导体中的光子吸收,可以总的叙述两点:第一,与金属相反,反射一般是低的。第二,对于带隙能 E_g 以上的光子能量,吸收系数往往很高,即在 $10^5 \sim 10^6 \text{cm}^{-1}$ 的范围内。吸收系数的绝对值取决于材料的详细的能带结构。根据上面的叙述,显然,光子能量向电子能量的转换,就光学上讲,半导体比金属更为有效,只要这种材料的 E_g 值低于入射光子的能量。

电子向真空界面的运动 由光子在固体内产生的光电子是一种灼热的电子,即它的能量高于由热平衡所决定的固体中的其他电子的能量。这种灼热电子到达真空界面的几率取决于电子在它的路径上所遭受的能量损失过程。关于这些能量损失过程,可以作以下的定性叙述。

在金属中,占优势的损失过程是电子散射。由于金属中自由电子多,所以光电子可能会经受很多同其他电子的碰撞并因而在短距离内就达到热平衡。因此只有那些在很靠近表