

银氧铯光电阴极的长波光谱 响应和固溶小胶粒*

吴 全 德
(北 京 大 学)

提 要

本文在文献[1, 2]的基础上探讨了银氧铯阴极中固溶小胶粒对光电发射的贡献,推导出光电子能量分布和光电流密度、量子产额等公式,并进行了理论计算。理论曲线与实验曲线符合得比较好,从而肯定了这种阴极中的小银胶粒对长波光电发射的作用,并得出它的等效胶粒直径为 31 \AA 左右。

本文还讨论了银氧铯阴极的铯量处理、蒸银敏化和 Fowler 曲线等问题。

一、引 言

银氧铯(S-I)光电阴极从1929年问世到现在将近50年了。它是人们找到的第一种实用光电阴极。它在无线电电子学和红外技术的发展中起过重要的作用。第一只电视摄像管和第一只红外变像管就是利用这种光电阴极制成的。直到现在,红外变像管和光电倍增管的生产中,这种阴极也没有被淘汰。进入七十年代以后,它的波长 λ 在 5000 \AA 以上的灵敏度还得到提高^[3,4]。由于这种阴极具有独特的近红外灵敏的光谱响应特性,因此对它的研究工作,文献中不时有所报道。虽然人们对这种光电阴极进行了许多研究工作,但它的发射机理仍然是一个谜^[3,5]。

我们于1958年开始研究银氧铯光电阴极,按照“量变到质变”的观点,发现在这种阴极中银原子的含量与氧化铯分子的含量属于同一数量级,因此不能用半导体理论来解释它的光电发射特性。1963年全国电真空器件专业会议上,我们提出“阴极的固溶胶理论”^[6]。它的基本结论是:这种阴极的长波响应主要是由埋藏在氧化铯层中的银胶粒(粒度在 1000 \AA 以下)所贡献的,而短波($3000-4000 \text{ \AA}$)响应主要是由氧化铯覆盖的银颗粒所贡献的。

文献[1]讨论了利用电子显微镜研究这种阴极中银胶粒和银颗粒的结构,肯定了在这种阴极中存在大量银胶粒和一些银颗粒。文献[2]对国内外文献中发表的对这种阴极中银胶粒的性质和作用的各种观点进行分析和评述。进一步肯定了这种阴极的长波光电发射来自固溶小银胶粒。本文是在文献[1, 2]的基础上,从理论上对这种阴极的光电子

* 1978年6月23日收到。

能量分布和光电发射特性等进行讨论。

对银氧铯光电阴极中银胶粒的作用和小银胶粒对长波光谱响应贡献的讨论, 可以使我们对固溶胶体(凝聚态物质的一种)的形成以及它的光学特性、电学特性和光电特性等有较深入的了解。银氧铯阴极实际上是一种固溶胶薄膜。这种阴极的发射机理长期以来被认为是一个谜, 主要原因就在于人们对固溶胶体系尚缺乏足够的知识。银氧铯阴极的生产实践和实验研究为我们提供了丰富的资料。可以认为对银氧铯阴极的研究, 有助于对固溶胶体系作较深入的了解。

本文的简要内容已在文献[7]中作过介绍。

二、固溶小胶粒的光电发射

1. 物理模型

从银氧铯阴极的结构研究知道它是由大量银胶粒和银颗粒分散埋藏于寄主媒质氧化铯半导体层中构成的。它的结构示意图见图1。固溶胶粒的大小分布与制备工艺有关^[6]。这里先假定胶粒大小都是一样的, 即所谓等效胶粒, 然后再讨论胶粒有一定分布的情况。入射光从玻璃和阴极界面进入阴极层, 其中有一部分光子被银胶粒中的“自由电子”所吸收, 而产生胶粒内部的光电子。由于胶粒很小, 又被氧化铯层所包围, 而且界面上还有铯原子, 这样, 胶粒界面上的电场很强, 胶粒与半导体层之间的位垒较低而且很窄, 胶粒内的光电子容易越过界面位垒或由隧道效应进入周围的半导体层。这些光电子由阴极表面逸出就形成银氧铯阴极的长波光电发射。为了讨论方便, 我们假定胶粒周围有一个等效位垒高度 E_r , 只要光电子能量高于 E_r , 这些光电子就可能进入其周围的氧化铯层。光电子通过氧化铯层再从表面逸出。

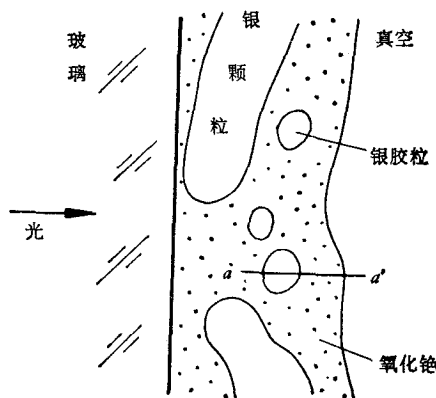


图1 银氧铯阴极结构示意图

图2示沿图1中的 aa' 线所画的固溶胶体位-能图。其中 E_v 为真空能级, E_- 为氧化铯半导体导带底能级, E_r 为银胶粒和氧化铯半导体之间界面等效位垒高度, E_F 为费米能级, E_+ 为氧化铯层价带顶能级。由于 E_r 高于 E_v , 光电逸出功就决定于 $E_r - E_F$; 而热逸出功等于 $E_- - E_F$ 。图中所有能级的数值都以胶粒内导带底能级为参考。

本文并不排斥表面上存在不同逸出功的斑点^[9,10], 但为了得到明确的结论, 假定逸出功到处是一样的。

2. 光电子的激发和穿过界面位垒

设等效胶粒呈球形, 它的半径为 ρ , 胶粒内部的自由电子按费密-狄喇克分布。由于我们只讨论长波光电发射的情况, 按一般金属光电发射理论, 用能量为 $h\nu$ 的单色光照射, 金属内部被激发光电子的统计分布仍可用照光前的自由电子的统计分布来描述, 但总数

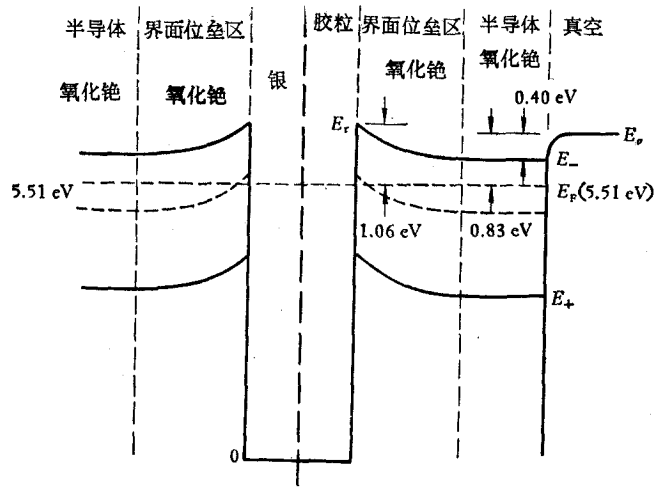


图2 银铯阴极固溶胶体位-能图(沿图1中的aa'线)

较小。设单位体积内被激发的光电子的数目与照光前自由电子的数目的比值为 P_c , P_c 是远小于 1 的并与光激发有关的参量。那么一个胶粒内部原来速率在 v_i 到 $v_i + dv_i$ 之间而被激发的电子数可以写成 $P_c \cdot \frac{4}{3} \pi \rho^3 dn_{v_i}$, 而

$$dn_{v_i} = \frac{8\pi m^3}{h^3} \cdot \frac{v_i^2}{\exp\left(\frac{\frac{1}{2}mv_i^2 - E_F}{kT}\right) + 1} dv_i, \quad (1)$$

其中符号均按习惯用法。由于胶粒很小,只要激发后的能量 $\left(\frac{1}{2}mv_i^2 + h\nu\right)$ 大于 E_r , 这些光电子都可以穿过界面位垒而进入氧化铯半导体区。与金属光电发射公式的推导一样,把位垒看成 $(E_r - h\nu)$, 而速率在 v_i 到 $v_i + dv_i$ 之间的光电子数为 $P_c \cdot \frac{4}{3} \pi \rho^3 dn_{v_i}$ 。这些电子到达位垒顶点处的动能 $\frac{1}{2}mv_r^2$ 可以写成

$$\frac{1}{2}mv_i^2 - (E_r - h\nu) = \frac{1}{2}mv_r^2, \quad (2)$$

以及

$$v_i dv_i = v_r dv_r. \quad (3)$$

这样,穿过界面位垒的光电子数就可写成

$$dN_{v_r} = P_c \cdot \frac{4}{3} \pi \rho^3 \cdot \frac{8\pi m^3}{\left(\frac{1}{2}m\right)^{1/2} h^3} \cdot \frac{\left[\frac{1}{2}mv_r^2 + (E_r - h\nu)\right]^{1/2}}{\exp\left(\frac{\frac{1}{2}mv_r^2 + (E_r - h\nu) - E_F}{kT}\right) + 1} \cdot v_r dv_r, \quad (4)$$

$$\left(\frac{1}{2}mv_r^2 \geq 0\right).$$

3. 光电子进入半导体区并穿过表面位垒

光电子进入氧化铯半导体区后的动能为 $\frac{1}{2}mv_i^2$, 它可以写成

$$E_i = \frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}mv_r^2 + (E_r - E_-) = \frac{1}{2}mv_r^2 - (E_- - h\nu). \quad (5)$$

将此关系代入(4)式,得

$$dN_{E_i} = P_c \cdot \frac{4}{3}\pi\rho^3 \cdot \frac{8\pi m^3}{\left(\frac{1}{2}m\right)^{1/2}h^3} \cdot \frac{\left[\frac{1}{2}mv_r^2 + (E_- - h\nu)\right]^{1/2}}{\exp\left(\frac{\frac{1}{2}mv_r^2 + (E_- - h\nu) - E_F}{kT}\right) + 1} v_r dv_r, \\ \left(\frac{1}{2}mv_r^2 \geq E_r - E_-\right). \quad (6)$$

设阴极单位体积内有 p 个胶粒, 阴极的厚度为 d_c , 则单位面积内共有 pd_c 个胶粒. 由于这种阴极是半透明的, 为简单起见, 假定从这些胶粒经光电激发后进入半导体层内的光电子数可以写成 $pd_c dN_{E_i}$. 如果讨论单位体积内从胶粒进入半导体区的电子数, 可令 $d_c = 1$.

现在讨论光电子从内部到达表面而逸出的问题. 按理说, 内光电子穿过氧化铯层时会产生各种碰撞, 包括弹性和非弹性碰撞. 非弹性碰撞不光改变光电子运动的方向, 而且使内光电子丢失能量; 这样会使稍高能量的光电子数目减少, 而稍低能量的光电子数目增多. 此现象称为“热化”现象. 如果在理论计算中考虑热化现象, 那么理论计算将变得很复杂. 下面的讨论将不考虑这个问题, 以便得出简化的结果. 然后将这些理论结果与实验曲线进行比较, 看它们是否与实际相符.

按照文献[11]及图3, 速率在 v_i 到 $v_i + dv_i$ 并在 β 到 $\beta + d\beta$ 之间, 每秒钟打到 dS 上的电子数为

$$dN_{v_i, \beta} = \frac{1}{2}pd_c \cdot P_c \cdot \frac{4}{3}\pi\rho^3 \cdot \frac{8\pi m^3}{\left(\frac{1}{2}m\right)^{1/2}h^3} \cdot \frac{\left[\frac{1}{2}mv_i^2 + (E_- - h\nu)\right]^{1/2}}{\exp\left(\frac{\frac{1}{2}mv_i^2 + (E_- - h\nu) - E_F}{kT}\right) + 1} v_i^2 dv_i \\ \cdot \cos\beta \sin\beta d\beta \cdot dS \quad \left(\frac{1}{2}mv_i^2 \geq E_r - E_-\right). \quad (7)$$

这里, dS 是表面面积元.

每秒打到 dS 上而能穿过表面位垒的电子数为 $DdN_{v_i, \beta}$, 这里 D 为透射系数. 因 $E_r > E_v$, 可以假定:

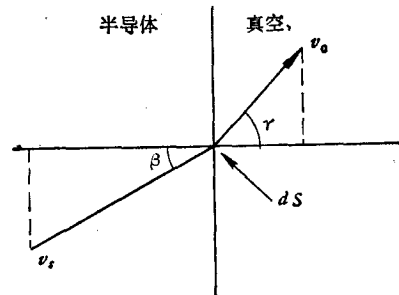


图 3

当 $\frac{1}{2} m v_i^2 \cos^2 \beta \geq (E_v - E_-)$ 时, $D = \bar{D}$;

当 $\frac{1}{2} m v_i^2 \cos^2 \beta < (E_v - E_-)$ 时, $D = 0$.

通过表面位垒时, 电子的切线速度不变, 即

$$v_i \sin \beta = v_0 \sin \gamma.$$

这里, v_0 和 γ 是光电子逸出后的初速和逸出角. 可以推得

$$\sin \beta \cos \beta d\beta = \left(\frac{v_0}{v_i}\right)^2 \sin \gamma \cos \gamma d\gamma.$$

总能量关系为

$$\frac{1}{2} m v_i^2 + (E_- - h\nu) = \frac{1}{2} m v_0^2 + (E_v - h\nu);$$

而法线能量关系为

$$\frac{1}{2} m v_i^2 \cos^2 \beta = \frac{1}{2} m v_0^2 \cos^2 \gamma + (E_v - E_-).$$

将这些关系代入 $D dN_{v_i, \beta}$, 得出穿过表面位垒后的光电子数 $dN_{v_0, \gamma}$ 为

$$\begin{aligned} dN_{v_0, \gamma} &= \bar{D} p d_e P_c \frac{4}{3} \pi \rho^3 \cdot \frac{2\pi m^3}{h^3} \cdot \frac{\left[\frac{1}{2} m v_0^2 + (E_v - h\nu)\right]^{1/2}}{\left[\frac{1}{2} m v_0^2 + (E_v - E_-)\right]^{1/2}} \\ &\quad \cdot \frac{v_0^3}{\exp\left(\frac{\frac{1}{2} m v_0^2 + (E_v - h\nu) - E_F}{kT}\right) + 1} dv_0 \cdot 2 \sin \gamma \cos \gamma d\gamma dS \\ &= \bar{D} p d_e P_c \frac{4}{3} \pi \rho^3 \cdot \frac{4\pi m}{h^3} \cdot \frac{[E + (E_v - h\nu)]^{1/2}}{[E + (E_v - E_-)]^{1/2}} \cdot \frac{E}{\exp\left(\frac{E + (E_v - h\nu) - E_F}{kT}\right) + 1} dE \\ &\quad \cdot 2 \sin \gamma \cos \gamma d\gamma \cdot dS \quad \left(\frac{1}{2} m v_0^2 = E \geq E_F - E_v\right). \end{aligned} \quad (8)$$

令 $dS = 1$, 即得从单位面积上发射的光电子数. 从(8)式可以看出这些光电子的角度分布是按余弦分布. 如对 $d\gamma$ 自 0 到 $\pi/2$ 积分, 即得光电子逸出后的能量分布公式

$$\begin{aligned} p(E) dE &= \bar{D} p d_e P_c \frac{4}{3} \pi \rho^3 \cdot \frac{4\pi m}{h^3} \cdot \frac{[E + (E_v - h\nu)]^{1/2}}{[E + (E_v - E_-)]^{1/2}} \cdot \frac{E}{\exp\left(\frac{E - E_m}{kT}\right) + 1} dE, \\ &\quad (E \geq E_F - E_v), \end{aligned} \quad (9)$$

其中

$$E_m = E_F - (E_v - h\nu) = h\nu - (E_v - E_F) = h\nu - h\nu_0; \quad (10)$$

这里, $(E_v - E_F) = h\nu_0 = eV_\phi$ 是这种光电阴极的热逸出功. 从(10)式可以看出, 在这里爱因斯坦关系仍然成立.

4. 光电流密度

对能量分布进行积分并乘以电子电荷值 e , 就可以求得光电流密度 J 为

$$J = e\bar{D}pd_cP_c \cdot \frac{4}{3} \pi\rho^3 \frac{4\pi m}{h^3} \int_{(E_+ - E_0)}^{\infty} \frac{[E + (E_0 - h\nu)]^{1/2}}{[E + (E_0 - E_-)]^{1/2}} \cdot \frac{E}{\exp\left(\frac{E - E_m}{kT}\right) + 1} dE. \quad (11)$$

三、小胶粒的光吸收

现在讨论小胶粒内自由电子的光电激发问题。胶粒具有选择性的光吸收。被小胶粒吸收的光强度可以近似地写成 $I_0 k_{sc} d_c$; 这里, I_0 为单位面积入射光强度, $I_0 = n_{ph} \cdot h\nu$, n_{ph} 为单位面积每秒入射的光子数; k_{sc} 为小胶粒的光吸收系数。联系到以前讨论过的参量 P_c , 可见 $P_c \left(pd_c \cdot \frac{4}{3} \pi\rho^3 \right)$ 正比于 $n_{ph} k_{sc} d_c$, 这样可以写成

$$P_c \left(pd_c \cdot \frac{4}{3} \pi\rho^3 \right) = A_{sc} n_{ph} k_{sc} d_c = A_{sc} I_0 k_{sc} d_c / h\nu; \quad (12)$$

这里, A_{sc} 是比例常数。将此关系代入(11)式, 得

$$J = e\bar{D}d_c \frac{4\pi m}{h^3} A_{sc} k_{sc} \cdot \frac{I_0}{h\nu} \int_{(E_+ - E_0)}^{\infty} \frac{[E + (E_0 - h\nu)]^{1/2}}{[E + (E_0 - E_-)]^{1/2}} \cdot \frac{E}{\exp\left(\frac{E - E_m}{kT}\right) + 1} dE. \quad (13)$$

现在讨论小胶粒的光吸收系数问题。Doyle 根据 Mie 的理论^[12]讨论了碱金属卤化物中小胶粒光吸收问题^[13]。他得到

$$k_{sc} = \frac{9p \frac{4}{3} \pi\rho^3 \cdot n_0^3 \omega_0^4}{4\pi c \sigma_0} \left[\frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Delta\omega_{\frac{1}{2}})^2 \omega^2} \right]; \quad (14)$$

这里

$$\omega_0^2 = \omega_c^2 / (1 + 2n_0^2), \quad (15)$$

$$\omega_c^2 = 4\pi N_e e^2 / m \quad (16)$$

及

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = N_e e^2 / m\sigma_0; \quad (17)$$

ω_0 是对应于吸收极大时的角频率, ω 是光的角频率, c 是光速, σ_0 是胶粒金属在零频时的电导率, $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ 是半极大时的胶粒吸收带宽度, N_e 是胶粒金属中单位体积内的价电子数, n_0 是 ω_0 时寄主媒质的折射率, 视作恒定值, e 、 m 是电子的电荷和质量。胶粒吸收带是洛伦兹型的, 当

$$\lambda_0 = (1 + 2n_0^2)^{\frac{1}{2}} \lambda_c, \quad (18)$$

出现吸收极大, λ_c 是对应于 ω_c 的波长。后来 Doyle 又讨论了有等离子振荡及椭球和扁球的情况^[14]。

我们认为 Mie 的理论是具有普遍性的, 可以用于银氧铯阴极的情况。令胶粒金属的复折射率为

$$n^* = \left[1 + 4\pi \left(i \frac{\omega}{\sigma_0} - \frac{\omega^2 m}{N_e e^2} \right)^{-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

经过计算可以得出比 Doyle 结果稍详细的近似表达式

$$k_{sc} = \frac{p \cdot \frac{4}{3} \pi \rho^3 \cdot 9n_0^3 \left(1 + \frac{7}{5} \alpha^2 \right) \omega_r^4}{4\pi c \sigma_0} \cdot \frac{\omega^2}{(\omega_r^2 - \omega^2)^2 + (\Delta\omega_{\frac{1}{2}})^2 \omega^2} \quad (20)$$

其中

$$\omega_r^2 = \frac{\omega_c^2}{1 + 2n_0^2 \left(1 + \frac{6}{5} \alpha^2 \right)} \quad (21)$$

或

$$\lambda_r = \sqrt{1 + 2n_0^2 \left(1 + \frac{6}{5} \alpha^2 \right)} \cdot \lambda_c \quad (22)$$

当 $\omega = \omega_r$ 时出现吸收极大。 ω_c 、 $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ 仍用 (16)、(17) 式表示, α 是与胶粒半径有关的参量。

$$\alpha = 2\pi n_0 \rho / \lambda = 2\pi \rho / \lambda'; \quad (23)$$

这里, n_0 是寄主媒质的折射率, λ 为光波在真空中的波长。

四、小胶粒的光电发射公式

将 (20) 式代入 (13) 式, 得

$$J = e \bar{D} d_c \frac{m}{h} A_{sc} I_0 \cdot \frac{p \cdot \frac{4}{3} \pi \rho^3 \cdot 9n_0^3 \left(1 + \frac{7}{5} \alpha^2 \right) \omega_r^4}{(2\pi)^2 c \sigma_0 \left[1 + 2n_0^2 \left(1 + \frac{6}{5} \alpha^2 \right) \right]^2} \cdot \frac{h\nu}{[(h\nu_r)^2 - (h\nu)^2]^2 + (\hbar\Delta\omega_{\frac{1}{2}})^2 (h\nu)^2} \cdot \int_{(E_r - E_v)}^{\infty} \frac{[E + (E_v - h\nu)]^{1/2}}{[E + (E_r - E_-)]^{1/2}} \cdot \frac{E}{\exp\left(\frac{E - E_m}{kT}\right) + 1} dE \quad (24)$$

这就是固溶胶薄膜中小胶粒的光电发射公式。若画 $J(h\nu)/I_0$ 对波长 λ 的曲线, 就是这种阴极的长波灵敏度光谱响应曲线; 它是由两部分组成, 即包括胶粒的光吸收部分和激发电子穿过界面位垒和表面位垒而逸出的部分。

五、从银氧铯阴极中小胶粒发射出来的光电子的能量分布

利用前面获得的公式, 可以具体讨论银氧铯光电阴极波长 λ 大于 4000 Å 的光电发射特性。

按 (9) 式, 对某一波长, 光电子能量分布决定于

$$p(E) = A_1(h\nu) \frac{[E + (E_v - h\nu)]^{1/2}}{[E + (E_r - E_-)]^{1/2}} \cdot \frac{E}{\exp\left(\frac{E - E_m}{kT}\right) + 1} \quad (E \geq E_r - E_v) \quad (25)$$

对银氧铯阴极, 从已知的实验数据, 热逸出功 $h\nu_0 = (E_v - E_F) = 0.83\text{eV}$; 它的光电逸出功为 $E_r - E_F = 1.06\text{eV}$; 电子亲和势 $E_v - E_- = 0.40\text{eV}$; 因此 $E_r - E_v = 0.23\text{eV}$; 而银金属的 $E_F = 5.51\text{eV}$. 利用这些数据就可以计算光电子能量分布的理论曲线, 如图 4 所示. 图中有斜线的部分表示对发射没有贡献. 在室温 (293K) 下比在 $T \approx 0\text{K}$, 只在 E_m 附近能量分布曲线有些变化. 为了与实验结果比较, 这里引用 Соболева 的实验结果^[15], 如图 5 所示. 她用“↓”表示 E_m 的位置, 发现波长 λ 在 4000\AA 以上满足爱因斯坦关系, 并求得 $eV_\phi = 0.85\text{eV}$. 这与本文 (10) 式的结论是一致的. 比较图 4 与图 5, 可以发现能量分布曲线的形状差别相当大, 这是因为在理论讨论时, 没有考虑光电子的“热化”现象. 从图 5 可以看出, 热化现象对光电子能量分布曲线的影响是明显的, 在 0.6eV 以下低能电子的数量增加比较多.

实际上, 对激活良好的银氧铯阴极, $E_v - E_- = 0.40\text{eV}$, 热化后慢电子因表面位垒阻挡而不能逸出的部分所占比例不大, 因此忽略热化现象对光电流密度计算的影响也就不大. 因为不管考虑或不考虑热化现象, 光电流密度的计算都是要对光电子能量分布进行积分的.

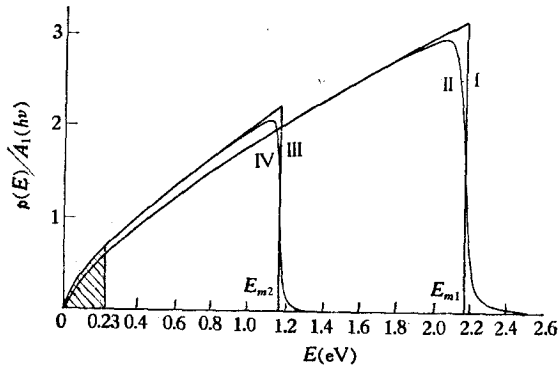


图 4 Ag-O-Cs 阴极光电子能量分布理论曲线

- I— $h\nu = 3.0\text{eV}$, $T = 0\text{K}$;
 II— $h\nu = 3.0\text{eV}$, $T = 293\text{K}$;
 III— $h\nu = 2.0\text{eV}$, $T = 0\text{K}$;
 IV— $h\nu = 2.0\text{eV}$, $T = 293\text{K}$

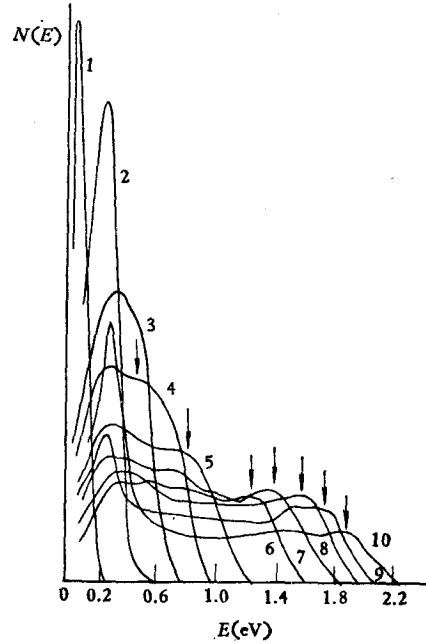


图 5 Ag-O-Cs 光电阴极的光电子能量分布

- 1—热电子流; 2— λ 为 $1.00\mu\text{m}$;
 3— λ 为 $0.80\mu\text{m}$; 4— λ 为 $0.70\mu\text{m}$;
 5— λ 为 $0.60\mu\text{m}$; 6— λ 为 $0.50\mu\text{m}$;
 7— λ 为 $0.46\mu\text{m}$; 8— λ 为 $0.44\mu\text{m}$;
 9— λ 为 $0.42\mu\text{m}$; 10— λ 为 $0.40\mu\text{m}$
 (引自文献 [15])

六、银氧铯光电阴极的长波响应

为了讨论这种阴极的长波光谱响应, 可以将 (24) 式改写成

$$J(h\nu)/I_0 = A_2 \cdot \frac{h\nu}{[(h\nu_r)^2 - (h\nu)^2]^2 + (\hbar\Delta\omega_{\frac{1}{2}})^2(h\nu)^2} \int_{(E_r - E_\phi)}^{\infty} \frac{[E + (E_v - h\nu)]^{1/2}}{[E + (E_v - E_-)]^{1/2}} \cdot \frac{E}{\exp\left(\frac{E - E_m}{kT}\right) + 1} dE. \quad (26)$$

积分号后面部分已在上节作了讨论, 现在讨论积分号前面部分. 对已经制备好了的银氧铯阴极来说, A_2 看成是常数. 只要定出光吸收极大时的光频和 $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$, 就可以计算光谱响应的理论曲线. 按 (16) 式和 (21) 式计算的 ω_r 与实际情况相差较远, 应该从实验来确定 ω_r . 按 (16), (17) 和 (21) 式, $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ 和 ω_r 之间有一定关系. 同样, $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ 亦应由实验来确定. 在以后的讨论中, $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ 当作独立参量来处理, 以期获得与实验相符的结果.

在文献 [2] 中已经讨论过光吸收问题, 这里再作些补充. Миламид 等人得出吸收指数在 $1.0\mu\text{m}$ 处出现峰值^[16]. 我们认为这是由于阴极中的较大胶粒产生的. 从 (22) 式可以看出, 胶粒愈大, 相应的吸收极大的波长愈长. 这已被 Na-NaCl 等的实验所证实, Савостьянова 曾作过理论探讨^[17]. 吸收指数峰的值与这些胶粒中的原子总数有关. 在阴极中胶粒大小有一定的分布, 因此吸收峰比较平滑. 这样, 假定小胶粒的吸收峰在 $0.9\mu\text{m}$ 左右是合理的. Timan 得出这种阴极的光吸收系数在 $0.8\mu\text{m}$ 左右有明显的峰值, 他的另一例吸收峰在 $0.6\mu\text{m}$ 左右^[18]. 本文假定 $h\nu_r = 1.40\text{eV}$ ($\lambda_r = 8850\text{\AA}$), 而 $h\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ 作为参量, 其他参量与前节所采用的相同, 按 (26) 式就可以计算 J/A_2I_0 对波长 λ 的曲线. 可以发现, 当 $h\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = 0.60\text{eV}$ 时, 长波响应的理论曲线与一般手册和书籍上所介绍的银氧铯

阴极光谱响应曲线的长波部分符合得相当好; 具体曲线如图 6 中曲线 I 所示; 这里已取长波峰值为 1.0, 即相对值.

从一般有关固体理论^[19]知道

$$\sigma_0 = N_e e^2 l / m U_F; \quad (27)$$

这里, l 是电子平均自由程; 对银金属来说, $l = 570\text{\AA}$ (0°C); U_F 是处于费密能级时的电子速度值; 对银金属来说, $U_F = 1.40 \times 10^8\text{ cm/sec}$ (0°C). 将 (27) 式代入 (17) 式, 得

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = U_F / l. \quad (28)$$

从 $h\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = 0.60\text{eV}$ 及 U_F 值可

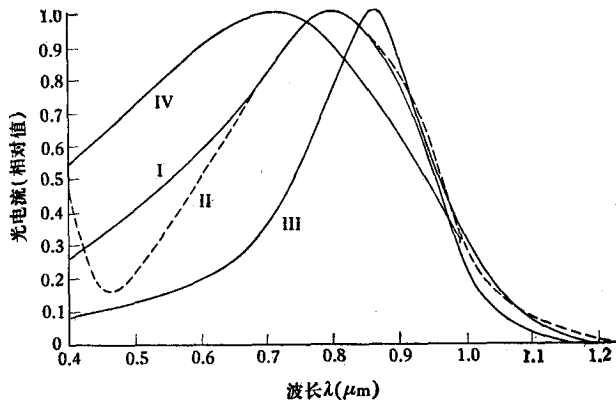


图 6 银氧铯阴极的长波响应

- I——理论曲线, 所用参量见本文; II——实验曲线;
 III——理论曲线, 除 $h\Delta\omega_{1/2} = 0.3\text{eV}$ 外, 其它参量同曲线 I;
 IV——理论曲线, 除 $h\Delta\omega_{1/2} = 1.00\text{eV}$ 外, 其它参量同曲线 I

以算出 $l = 15.4\text{\AA}$. 此值远小于银金属电子平均自由程. 其原因是自由电子受胶粒本身所限制. 从严格的理论讨论可以证明, l 应等于胶粒半径 ρ . 这样可以得出等效胶粒半径 $\rho = 15.4\text{\AA}$, 而其直径约为 31\AA . 这种等效胶粒所含的银原子数约为 900 个. 可见对长波发射有贡献的胶粒直径是很小的.

图 6 中的曲线 III 也是理论曲线, 除 $h\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = 0.30\text{eV}$ 外, 其他参量与曲线 I 中所采用的相同, 也画成相对分布. 这也是等效胶粒的长波光谱响应, 它的胶粒半径为 30.8\AA , 这种等效胶粒中所含的银原子数约为 7200 个. 此理论长波峰的位置在 $\lambda = 0.86\mu\text{m}$ 处. 同样, 曲线 IV 也是理论曲线, 除 $h\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = 1.00\text{eV}$ 外, 其他参量同前. 这种等效胶粒的半径为 9.24\AA , 所含银原子数约为 194 个; 长波峰的位置在 $\lambda = 0.72\mu\text{m}$ 处.

上面的讨论假定了胶粒都是一样大小的, 实际上胶粒有一定大小分布, 此分布与制备工艺有关。如果胶粒大一些, $\hbar\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ 值就要小一些, 相应的光谱响应曲线就会尖一些, 窄一些, 如图 6 中曲线 III 所示。但相应的等效界面位垒高度 E_r 就会大些, 这种胶粒对长波光电发射的贡献也就小些。反之, 如果胶粒小些, 相应的光谱响应曲线就平滑一些, 宽一些, 如图 6 中曲线 IV 所示。由于每个胶粒所含的原子数要少些, 如果胶粒数目不变, 这种胶粒对光电发射的贡献也就小些。从前面的讨论可以看出, 只有小胶粒才对长波光电发射有贡献。如果已知胶粒的大小分布以及界面位垒 E_r 和胶粒大小的关系, 则可以讨论这些小胶粒对光电发射贡献的总和, 这就是这个阴极的长波光谱响应。

前面我们用胶粒大小都是一样的假定来代替有一定分布的情况。这样可以求得等效胶粒直径约为 31 \AA 。直径比 31 \AA 大的胶粒, 光吸收较大, 但对光电发射的贡献反而小了。在制作银氧铯光电阴极时, 就应注意尽量不使它形成大的胶粒, 同时也应注意尽量不使它形成银颗粒。

七、银氧铯阴极的量子产额曲线

从小胶粒发射出来的光电子, 它的量子产额 $Y(h\nu)$, 即 $J/e: I_0/h\nu$, 按照 (26) 式可以写成

$$Y(h\nu) = \frac{h\nu J}{e I_0} = \frac{A_2}{e} \cdot \frac{(h\nu)^2}{[(h\nu_r)^2 - (h\nu)^2]^2 + (\hbar\Delta\omega_{\frac{1}{2}})^2 (h\nu)^2} \cdot \int_{(E_r - E_0)}^{\infty} \frac{[E + (E_0 - h\nu)]^{1/2}}{[E + (E_0 - E_-)]^{1/2}} \cdot \frac{E}{\exp\left(\frac{E - E_m}{kT}\right) + 1} dE. \quad (29)$$

用图 6 中曲线 I 所用的数据, 按 (29) 式可以算出量子产额曲线, 如图 7 所示。只要定出合适的 A_2/e 值, 就可以将理论曲线的峰值画得与实验结果一样高。这根曲线与 Sommer 的书图中图 52 和 56^[5] 所给出的曲线, 当 $h\nu$ 在 2.2 eV 以下时, 形状是一致的; 但当 $h\nu$ 在 2.2 eV 以上时, 实验曲线转向上升。这是由于随着光子能量的增大, 大胶粒甚至银颗粒对光电发射的贡献也增大。在图 7 中, 实验曲线的峰在 $h\nu = 1.7 \text{ eV}$ 处, 而理论曲线的峰在 $h\nu = 1.6 \text{ eV}$ 处; 如果令 $h\nu_r = 1.5 \text{ eV}$, 则理论曲线会更接近于实验曲线。

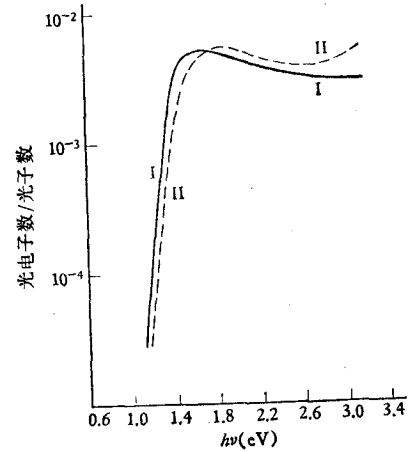


图 7 银氧铯阴极量子产额曲线

I——理论曲线;
II——实验曲线

八、关于银氧铯阴极的几个问题

1. 铯量问题

铯量的多少对银氧铯阴极的性能影响很大。从理论角度来看, 银胶粒与氧化铯层界

面上的铯原子的量影响 $E_r - E_F$ 的值; 铯量太少或太多都不能使 $E_r - E_F$ 达最小值, 只有当最佳铯量时, 才能使 $E_r - E_F$ 达到最小值, 例如 1.06 eV . 氧化铯层表面上吸附的铯量影响 $E_v - E_F$ 的数值. 图 6 中曲线 I 采用 $E_r - E_F = 1.06 \text{ eV}$, $E_v - E_F = 0.83 \text{ eV}$ 是指阴极激活良好的情况. 如果激活较差, 则界面位垒 E_r 和表面真空能级 E_v 都将提高, 它的发射性能下降, 长波峰值位置和长波阈都向短波方向移动. 图 8 曲线 III 是针对

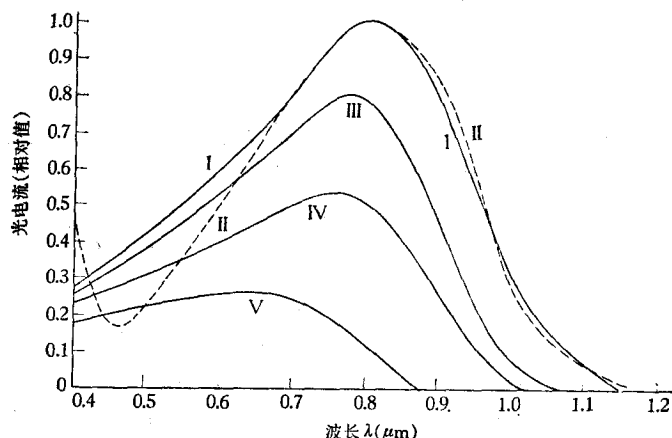


图 8 银氧铯阴极的长波响应

- I——理论曲线, 令 $h\nu_0 = 0.83 \text{ eV}$, $E_r - E_F = 1.06 \text{ eV}$, $E_v - E_F = 0.40 \text{ eV}$,
 $E_r - E_v = 0.23 \text{ eV}$, $E_F = 5.51 \text{ eV}$, $h\nu_r = 1.40 \text{ eV}$, $\hbar\Delta\omega_{1/2} = 0.60 \text{ eV}$;
 II——实验曲线;
 III——理论曲线, 令 $E_r - E_v = 0.40 \text{ eV}$, 其它数据同曲线 I;
 IV——理论曲线, 令 $h\nu_0 = 1.00 \text{ eV}$, $E_r - E_F = 1.23 \text{ eV}$, $E_r - E_v = 0.23 \text{ eV}$,
 其它数据同曲线 I;
 V——理论曲线, 令 $h\nu_0 = 1.20 \text{ eV}$, $E_r - E_F = 1.43 \text{ eV}$, $E_v - E_F = 1.20 \text{ eV}$,
 $E_r - E_v = 0.23 \text{ eV}$, 其它数据同曲线 I

31 \AA 的等效胶粒, 只是将界面位垒 E_r 提高 0.17 eV 后的理论曲线, 其他参量与图 6 中曲线 I 或图 8 中曲线 I 所采用的参量相同. 它的峰值位置移至 $0.77 \mu\text{m}$. 如将 E_r 和 E_v 同时提高 0.17 eV , 而其它参量不改, 它的理论曲线如图 8 中曲线 IV 所示, 它的峰值位置移至 $0.75 \mu\text{m}$. 如将 E_r 和 E_v 同时提高 0.37 eV , 而其它参量不改, 它的理论曲线如图 8 中曲线 V 所示, 它的峰值位置移至 $0.64 \mu\text{m}$. 随着 E_r 和 E_v 的提高, 光电阈向短波方向移动, 其具体数值可从图 8 得出.

利用以上这些讨论可以对下述各种现象进行解释.

(1) 银氧铯阴极的疲乏过程可以看成是界面、表面和杂质铯量的变化过程. 它将使 E_r 和 E_v 的数值提高, 长波阈和长波峰位置都向短波方向移动, 而且灵敏度也降低.

(2) 银氧铯阴极实验样管在封离前引氧敏化有时能提高近红外 ($> 7000 \text{ \AA}$) 灵敏度一倍以上. 这只是针对激活不甚良好的情况. 激活良好的银氧铯阴极是不需要引氧敏化的. 在不甚良好而铯量稍多的情况下, 引氧敏化会降低逸出功, 提高红外灵敏度.

(3) 银氧铯阴极实验样管在封离前如逐渐引入大量氧使它充分氧化, 光电流降为零, 抽去氧气后灵敏度也不能恢复. 这是因为界面上的铯和表面吸附的铯, 以及氧化铯层中的铯杂质都会与氧化合, 这样 E_r 和 E_v 都将大大上升, 而氧化铯层中的 E_F 相对下降, 使

光电发射降为零, 抽去氧气后也不会使光电流恢复。

(4) 激活完善的银氧铯阴极如在 $100^{\circ}\text{--}150^{\circ}\text{C}$ 范围内经稍长时间的烘烤, 并不会引起灵敏度的下降, 多数阴极的灵敏度有所上升。这是因为在此烘烤时间内, 小胶粒的生长变化不大, 而界面和表面上的铯量将趋向最佳状态, 因此灵敏度有所上升。

(5) 对银氧铯阴极如果铯过量太多, 就不能用简单长时间烘烤过程来恢复灵敏度, 反而出现更加恶化。因此, 对银氧铯阴极的铯处理需要小心从事。Sommer 在他的书中曾谈到, “现在对过量铯的不可逆的有害效应还没有表面上讲得通的化学解释”^[5]。我们认为 150°C 左右的烘烤是可以把过量铯抽走的, 但是这样长时间烘烤使小胶粒直径变小, 数目减少, 而大胶粒直径变大, 其生长速率与银原子的扩散有关, 即与温度有关^[6]。这个过程是不可逆的。因此长时间烘烤使有用的小胶粒数目减少, 使光电发射性能愈来愈坏。

2. 蒸银敏化问题

在银氧铯阴极的制备过程中, 有一步骤叫“蒸银敏化”, 即在铯处理氧化银层后, 再蒸一些银可以提高近红外的量子产额和降低热电子发射。但这样处理会使光电阈向较短波长移动, 如再在 140°C 左右烘烤, 光电阈又向长波方向移动, 而灵敏度还会提高。这个现象过去一直认为不能解释^[5]。现在可以解释如下。蒸银敏化的目的在于使靠近阴极表面的氧化铯层中增加小银胶粒。烘烤的目的有二: ①使表面蒸积的小银胶粒移入氧化铯层中^[1]; ②在蒸银的过程中, 可能使表面结构有些破坏, 因此光电阈向较短波长移动; 经过热处理后, 被破坏的表面得到恢复。这些新形成的小胶粒又都处于氧化铯层的包围之中, 因此光电阈又稍向长波方向移动, 而灵敏度也会有所提高。

3. Fowler 曲线问题

在金属的光电发射理论中有所谓 Fowler 曲线。有人提出银氧铯阴极也可以按 Fowler 曲线来画, 并得出 $h\nu_0 = 1.08\text{eV}$ 和 1.07eV ^[20]。为什么金属的光电发射理论可以用于非金属的银氧铯光电阴极呢? 从固溶胶粒的光电发射角度来看, 这是容易理解的, 因为两者都是从金属内部发射出来, 不过逸出过程有些不同而已。

九、结 语

本文在文献 [1, 2] 的基础上讨论了固溶小胶粒的光电发射模型, 推导出光电子能量分布、长波光电发射的光电流密度和量子产额等公式。结合半透明银氧铯光电阴极的具体数据, 计算了长波光谱响应理论曲线和光电子能量分布理论曲线, 并进行了讨论, 得出结论如下:

1. 从等效小胶粒的光电发射来计算银氧铯阴极的长波光谱响应与一般手册和书籍上所给出的响应曲线符合得比较好, 这样从理论上解释了银氧铯阴极长波光电发射来自氧化铯层中的小银胶粒。

2. 从理论讨论得出这些等效银胶粒的直径约为 31 \AA 。可见, 对长波光电发射有贡献的胶粒是相当小的。

3. 这些从小胶粒发射出来的光电子满足爱因斯坦关系。由于没有考虑光电子的“热化”现象,理论光电子能量分布与实验结果比较,稍高能量部分的电子数偏多,而稍低能量部分的电子数偏少。虽然这种阴极光电子能量分布两者的偏离比较明显,但由于这种阴极的电子亲和势只有 0.40eV,因此对光电流密度计算的影响并不大。

4. 从小胶粒光电发射的观点,可以解释以前不能解释的一些实验事实,如对过量铯的不可逆的有害效应问题、蒸银敏化现象、以及这种阴极的 Fowler 曲线问题。

对银氧铯阴极的研究使我们对固溶胶体系或固溶胶薄膜的结构、光学特性、电学特性和光电特性等比以前有较深入的了解。

参 考 文 献

- [1] 吴全德,物理学报, **28**(1979), 553.
- [2] 吴全德,本刊本期, 599.
- [3] H. A. Stahl, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 2002.
- [4] М. Т. Пахомов, и др., *Рад. и элек.*, **20**(1975), 1985.
- [5] A. H. Sommer, *Photoemissive Materials* (1968).
- [6] 吴全德,第一次全国电真空器件专业学术会议文集,(1964),376.
- [7] 吴全德,科学通报, **23**(1978),410.
- [8] 吴全德,物理学报, **22**(1966),1:17.
- [9] A. Lallemand et al., *Z. Angew. Math. Phys.*, **1** (1950), 195.
- [10] Л. Н. Быховская, и др., *Жур. тех. физ.*, **25** (1955), 2477.
- [11] 吴全德,物理学报, **14**(1958),139.
- [12] G. Mie, *Ann. Physik*, **25** (1908), 377.
- [13] W. T. Doyle, *Phys. Rev.*, **111** (1958), 1067.
- [14] W. T. Doyle, *Proc. of Phys. Soc.*, **75** (1960), 649.
- [15] Н. А. Соболева, *Рад. и элек.*, **4** (1959), 1903.
- [16] Н. С. Миламид и др., *Рад. и элек.*, **9** (1964), 1009.
- [17] М. В. Савостьянова, *Успехи физ. Наук*, **22** (1939), 1:163.
- [18] H. Timan, *Revue Technique Thomson-CSF*, **8** (1976), 49.
- [19] 基特尔,固体物理引论,人民教育出版社(1962).
- [20] J. E. Davey, *J. Appl. Phys.*, **28** (1957), 1031.

LONG WAVELENGTH RESPONSE OF Ag-O-Cs PHOTOCATHODE AND SMALL COLLOIDAL PARTICLES

WU QUAN-DE
(*Peking University*)

ABSTRACT

In this paper, the rule of photoemission from the small silver colloidal particles in the film of Cs₂O is discussed, and the formulas of energy distribution of photoelectrons, photoelectric current and quantum yield are derived. The theoretical curves of energy distribution of photoelectrons, long wavelength response and quantum yield of Ag-O-Cs photocathode are compared with experimental results. It is found that for the long wavelength response the equivalent diameters of small colloidal particles are about 31Å.

The problems of the treatment of Cs, the additional silvering process and the question about Fowler curve are also discussed and explained.