

用电子显微镜观察银氧铯光电阴极中的 银胶粒和银颗粒*

吴 全 德
(北 京 大 学)

提 要

利用电子显微镜的覆型法和直接透射法可以研究银氧铯光电阴极中的银胶粒和银颗粒的结构;并且可以研究各工艺步骤引起结构的变化。从照片可以看出这种阴极含有大量胶粒和一些颗粒,但它们的结构和分布是变化多端的。在激活温度下,银胶粒可以在氧化铯层中移动,并连接成各种形状,但也可以无规地堆积在一起。

一、引 言

银氧铯(美国 JEDEC 定名为 S-1)光电阴极是 1929 年出现的第一个实用光电阴极,它在可见光和近红外范围都具有尚好的灵敏度。历史上,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还采用这种阴极。由于它具有独特的近红外灵敏的光谱响应,这种阴极仍长期受到重视。虽然人们对这种阴极进行了许多研究工作,但它的发射机理仍然是一个谜^[1,2]。在文献中出现各种不同的说法,一直在争论。因此有人说,出现了 III-V 族光电阴极,银氧铯阴极将被淘汰,它的发射机理搞不清楚也就算了^[3]。进入七十年代以后,由于制备方法的改进,它的灵敏度有较大的提高,已有报道将 S-1 阴极的长波灵敏度提高了约三倍^[4],也有报道超过五倍^[4]。

在生产中,国内外仍采用此种阴极制成商品器件,并没有被淘汰。看来这种阴极还有较大的潜力。

早在 1939 年 Савостьянова 就已提出这种阴极中存在胶粒^[5],但没有深入研究。1940 年 Asao 给出银氧铯阴极的光学显微镜照片^[6]。从照片上可以明显地看出存在大的颗粒,作者认为是银粒子。Соболева^[7,8] 利用光学显微镜观察银氧铯光电阴极,也指出阴极中存在银颗粒。1956 年 Борзяк 等^[9] 发现在氧化铯膜上蒸银再加热处理可得与银氧铯阴极相似的长波灵敏度,因此认为氧化铯覆盖的银粒子决定长波灵敏度。Sommer 重复了这些实验^[2],他用蓝光和红外滤光片监视灵敏度的变化,发现红外响应在超过某一最小银量后相当突然地出现,而蓝光响应随银含量近似线性地增长。Sommer 在他的 1967 年的文章^[10]和 1968 年的书^[12]中,经过仔细分析讨论之后,也认为氧化铯覆盖的小银粒子决定长波灵

* 1978 年 6 月 23 日收到。

敏度,但他没有用“胶粒”这个名词。Burroughs 发表了这种阴极存在有 1000 \AA 以下银粒的电子显微镜照片^[11]。以上这些工作都肯定了银粒子或银胶粒的存在。

由于对银氧铯阴极的本质缺乏了解,因此关于它的结构和发射机理众说纷纭,一直在争论。争论的焦点实际上是银的作用和特性。在五十年代的一般文献和书籍中,仍把这种阴极看成是半导体。直至现在还有人仍采用半导体模型^[12,13]。这种半导体理论存在着许多不可克服的矛盾。例如其中银原子的含量比铯原子和氧原子的含量还要多,银原子究竟起什么作用?通过实验和理论分析,我们于 1963 年提出了阴极的固溶胶理论^[14],对银氧铯阴极作了定性的分析和讨论,认为银氧铯阴极波长在 4000 \AA 以上的光电发射(可以称为长波光电发射)主要来自氧化铯层中的银胶粒;对 3000 到 4000 \AA 的波长范围,主要来自氧化铯层中的银颗粒。

这种光电阴极在无线电电子学的发展史上起过一定的作用,而且它的性能不断得到改善,它的发射机理的谜也一定会被揭开。既然认为银起关键的作用,就应该对银的结构和行为进行深入研究。下面介绍利用电子显微镜观察银氧铯光电阴极中的银胶粒和银颗粒的方法和结果,并对这些照片进行分析和讨论。

二、观察方法的讨论

由于采用通用电子显微镜,我们采用两种方法,一种是覆型法,另一种是直接透射法,但都要破坏真空,取出阴极试样。下面对这两种方法分别作些介绍,并对方法本身进行分析讨论。

1. 覆型法 覆型法就是在光电阴极制成后再在表面上蒸积一层二氧化硅,或在制备工艺任一步骤之后蒸积一层二氧化硅。这种二氧化硅覆型反映阴极的表面结构。它的性能稳定,可以打开样管取出阴极载片,并放入王水中浸泡,以便去净阴极物质。然后把二氧化硅膜洗净,再用电子显微镜用的铜网捞起它,经过上影就可以放入电子显微镜中观察。也可以用一氧化硅代替二氧化硅制成覆型。

这种方法的优点是蒸积二氧化硅覆型后,就不怕暴露大气,而且可以用酸处理。它的缺点是只能观察阴极表面结构,而不能观察阴极中银胶粒的结构。Фример 等人曾经用此法研究过光电阴极其中包括银氧铯阴极^[15]。

如果将带有二氧化硅覆型的阴极放入王水中浸泡,待覆型脱离之后就将它洗净,此时覆型上带有阴极材料,这就叫覆型萃取法。用电子衍射方法可以证明遗留的粒子是银粒子。如果只要二氧化硅覆型,就要让它在王水中浸泡较长的时间,使阴极物质去净。

2. 直接透射法 此法是将银氧铯光电阴极制作在电子显微镜用的铜网上的支持膜上,然后打开样管,取出试样就可以放入电子显微镜中进行观察。支持膜采用二氧化硅膜,因为二氧化硅是玻璃的主要材料之一。用此法可以研究这种阴极中银粒的结构。

用透射法观察这种阴极的结构,还有几个问题需要讨论。(1)由于氧化铯极其活泼,暴露大气后迅速与大气中的水汽、二氧化碳等起化学反应。因此在观察时,氧化铯的成份早已改变。如果氧化铯层化学反应的结果对银胶粒和银颗粒的分布和形状影响微小,那就可以利用透射法来研究此阴极中银的结构。如果假定由于暴露大气银粒(指银胶粒或

银颗粒)的相对位置有移动,这是可能的,但并不影响对银粒的观察。(2)如果假定由于暴露大气银粒将会分裂变小,看来这是不大可能的;因为银粒分裂变小将使表面积增大,这需要给以一定的能量。暴露大气是在室温下缓慢地进行的,除了氧化铯层的化学反应会有化学能外,没有其他能量来源。从四周缓慢传来的化学能一般说来不会使银粒产生分裂。(3)如果假定由于暴露大气会使银粒接合(coalescence)而变大,这种可能性也不大。银粒是被氧化铯或铯的其他化合物隔离开的。一般来说,银粒接合需要一个过程,通常在较高温度下进行,且需要一定的时间,而且接合往往先在大粒子之间进行^[46]。对银氧铯阴极长期在室温下保存而性能不变(也可能略有衰减)来看,氧化铯层中的银胶粒在室温下是会产生接合的。因此也难以设想在室温下在暴露大气的过程中,银胶粒会产生大量的接合。(4)银胶粒会不会与大气中的成份,例如氧,起化学反应而影响观察。从阴极试样出现银的衍射环来看,氧化是不明显的。我们没有证明也不能否定银胶粒上有极轻微的氧化层。即使有极轻微的氧化层也不会影响对银粒的观察。(5)在打开样管时,空气流对样品的机械冲击是不明显的,除非空气流带有固体颗粒,使样品产生硬伤。在一般情况下,缓慢漏入空气,没有发现反常现象。

如果对样品采用真空传递的办法来观察阴极的结构当然是比较理想的。但从上面的分析可以看出,如果只观察银粒的结构和大小分布,采用经过暴露大气的直接透射法却是一种简单而可行的办法。

由于没有采用超高压电子显微镜,因此要求阴极样品比正常阴极稍薄些。

三、观察结果

这里介绍用电子显微镜覆型法和直接透射法拍摄银氧铯阴极的一些照片。图1示出按正常工艺的银氧铯阴极的覆型照片,图中有大于 1000 \AA 的圆饼状的颗粒,也有数目众多的粒度在 1000 \AA 以下的胶粒。图2是银颗粒覆型的特写照片。可以看到在颗粒上还有胶粒;在颗粒的周围有一圆环,其中不存在大的胶粒。但在图1中颗粒周围没有这种圆环。在有些照片中,颗粒不呈圆饼状,而有些不规则,像变形虫。用覆型法可以发现当氧化银用铯还原后就出现颗粒。

这里所用的“颗粒”这个名词是指粒度在 1000 \AA 以上的粒子,颗粒总是扁的,而且受阴极厚度的限制。而“胶粒”则指粒度在 1000 \AA 以下的粒子,小胶粒一般呈球形,大胶粒一般不呈球形。

用直接透射法可以研究这种阴极中银粒的结构,也可以研究各工艺步骤对银粒结构的影响。由于工艺条件很难严格控制,阴极中粒子的结构变化多端;即使在同一个阴极试样中,在不同地点,银胶粒的结构和分布可以有明显的差别。总的来说,对具有正常灵敏度的阴极,一般是 300 \AA 以下的胶粒数目甚多, $300\text{--}1000\text{ \AA}$ 的大胶粒数目少些, 1000 \AA 以上的颗粒寥寥无几。在较薄的情况下,可能不出现 1000 \AA 以上的颗粒。

从认识论的角度来看,普遍性总是存在于特殊性之中;由特殊到一般,又由一般到特殊,才能使认识深化。图3(a),4(a),图5,6是四张各有特点的银氧铯阴极中银粒结构的照片。图3(a)中右上方没有大的颗粒,但有大量的 100 \AA 左右的小胶粒;而右下方除小胶



图1 银氧铯阴极表面覆型放大60000倍;阴极积分灵敏度: $21\mu\text{A}/\text{lm}$

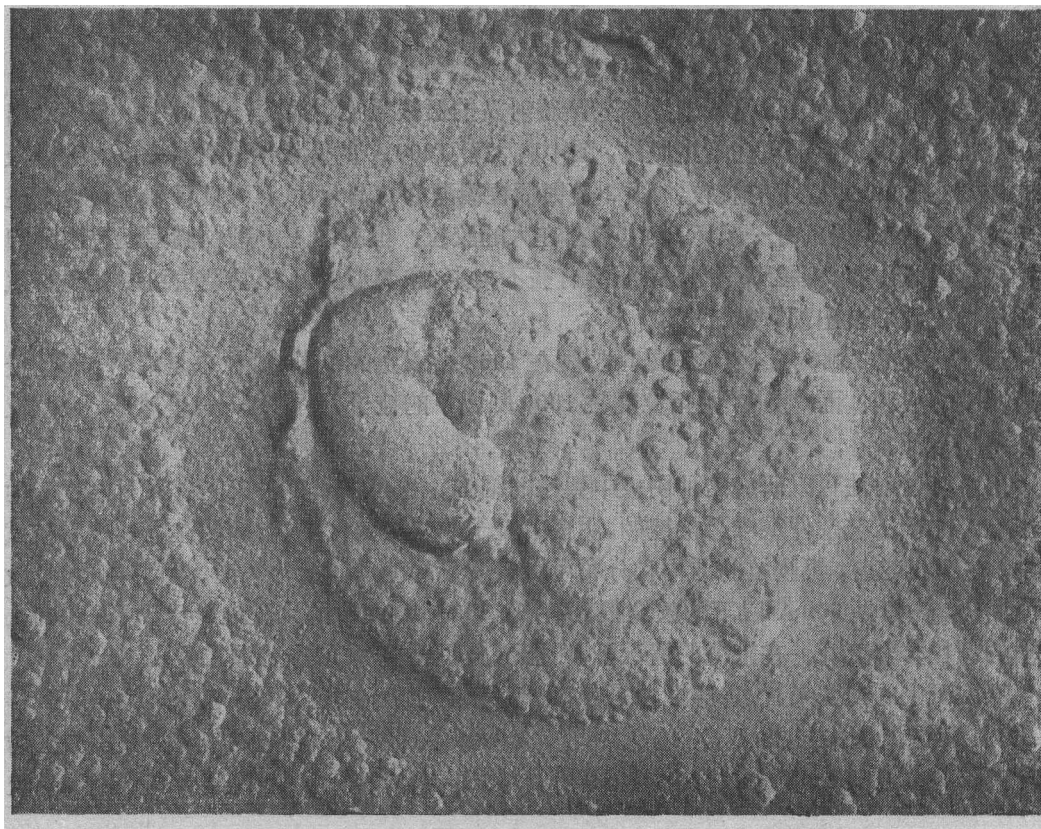
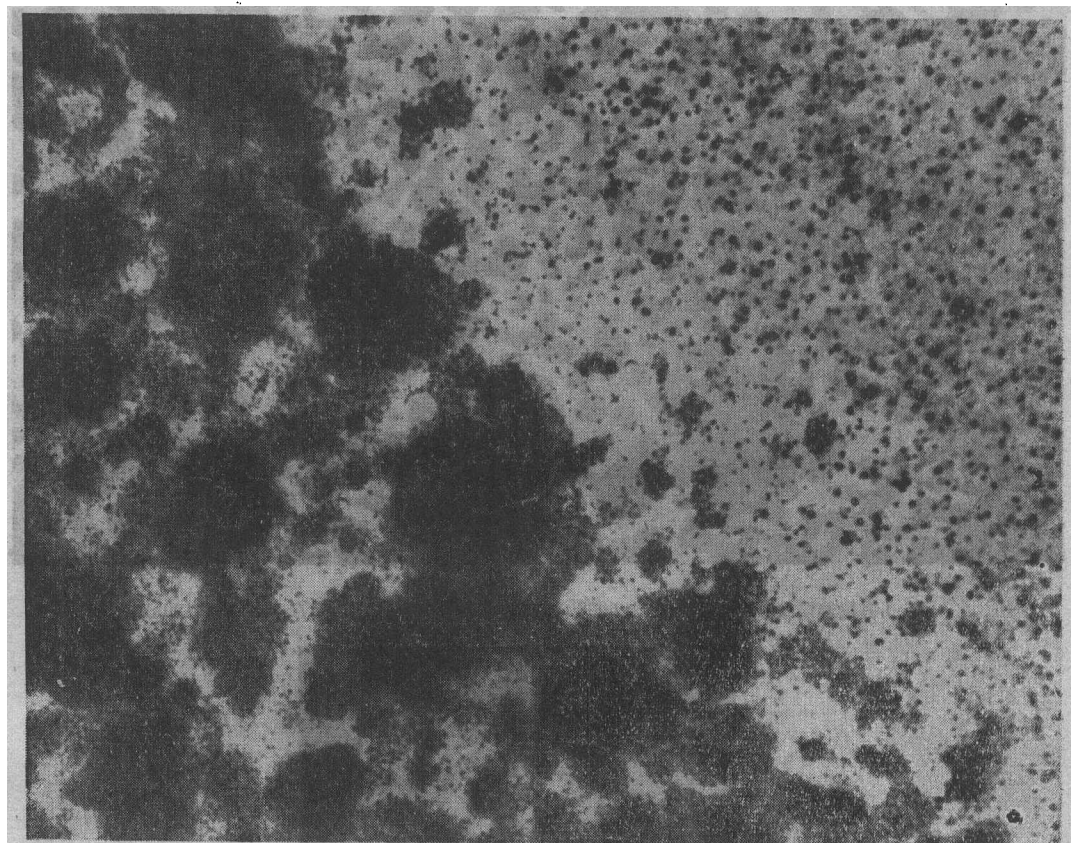
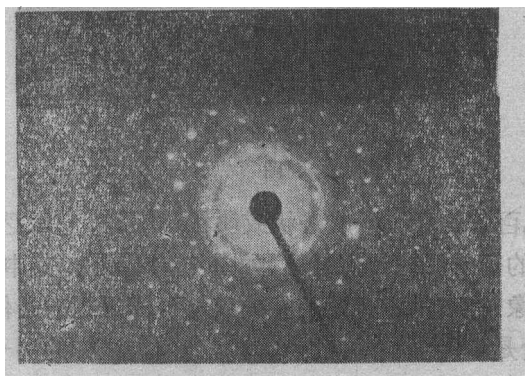


图2 银氧铯阴极的银颗粒覆型特写

粒外还有颗粒。这些颗粒没有明显的边界,好像颗粒是由小胶粒堆积而成。图 3(b) 是它的衍射照片,它是衍射环和六角点阵衍射格点的叠加。后者是由氧化铯层经暴露大气后产生的,因为将铯膜氧化后再暴露大气可以得到同样的六角点阵衍射图像。并不是铯膜氧化后都可以出现这种衍射图像,只有当铯膜稍厚时,氧化后才容易出现这种衍射图像。从衍射环可以肯定是由面心立方结构的银胶粒产生的。从这里可以肯定暴露大气后银胶粒的氧化并不严重。

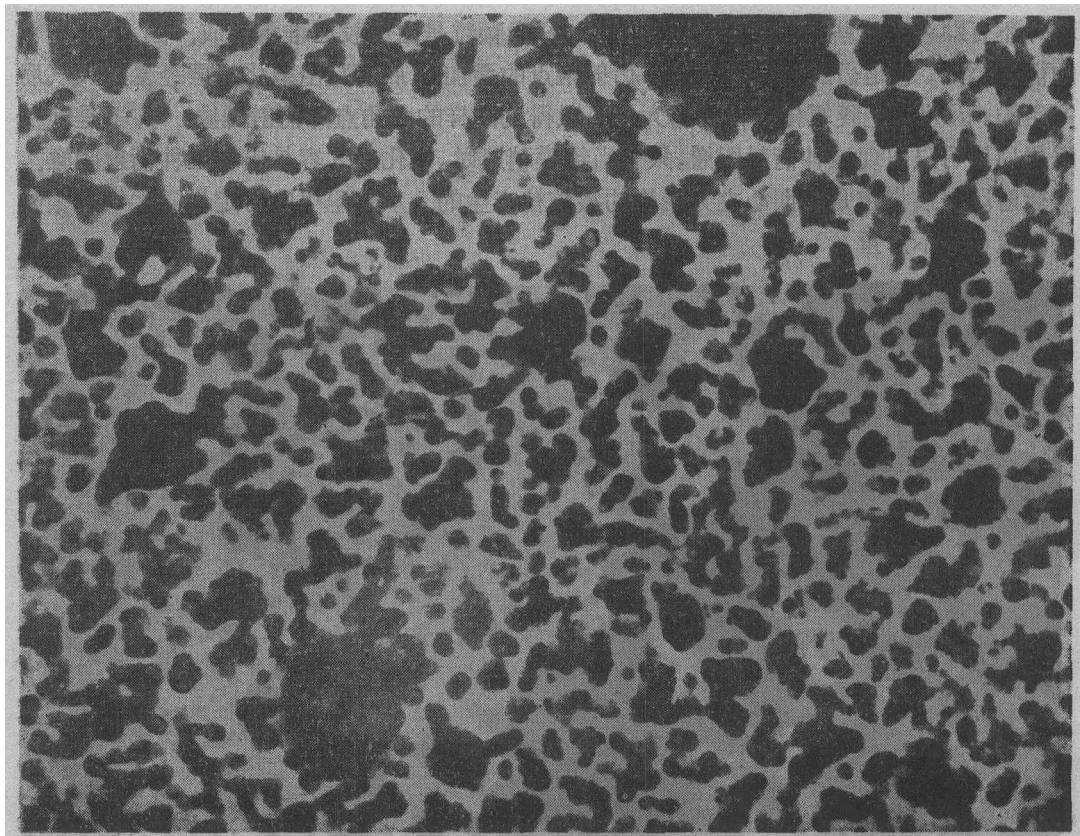


(a) 银氧铯阴极直接透射 放大 62000 倍;阴极积分灵敏度: $25 \mu\text{A}/\text{lm}$; 高压: 100kV

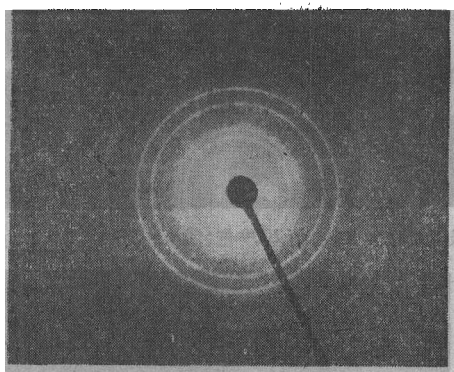


(b) 对应的电子衍射照片

图 3



(a) 银氧铯阴极直接透射 放大 60000 倍;阴极积分灵敏度: $20\mu\text{A}/\text{lm}$; 高压: 100kV



(b) 对应的电子衍射照片

图 4

图 4(a) 是由约几百 \AA 的胶粒联成条状或块状的结构, 它缺乏 100\AA 左右和 100\AA 以下分散的小胶粒. 它的衍射图为银衍射环, 如图 4(b) 所示. 其中没有氧化铯层经暴露大气后生成物的衍射图像. 这表示它是无定型的或没有满足衍射条件, 而并不表示它们不存在, 因为我们的样品台是不能倾斜的. 图 5 是这个阴极试样的另一地区的照片. 它与图 4 比较显示出相当大的差别, 这里出现众多的小胶粒. 从理论讨论知道, 这种阴极的长波光电发射主要来自氧化铯层中的小银胶粒^[15]. 这样, 不同地区银的不同结构必定影响它的发

射性能,可见这种阴极的光电发射各处是不均匀的。由于有些地方存在大量小银胶粒,这个阴极的积分灵敏度仍能达到 $20 \mu\text{A}/\text{lm}$ 。

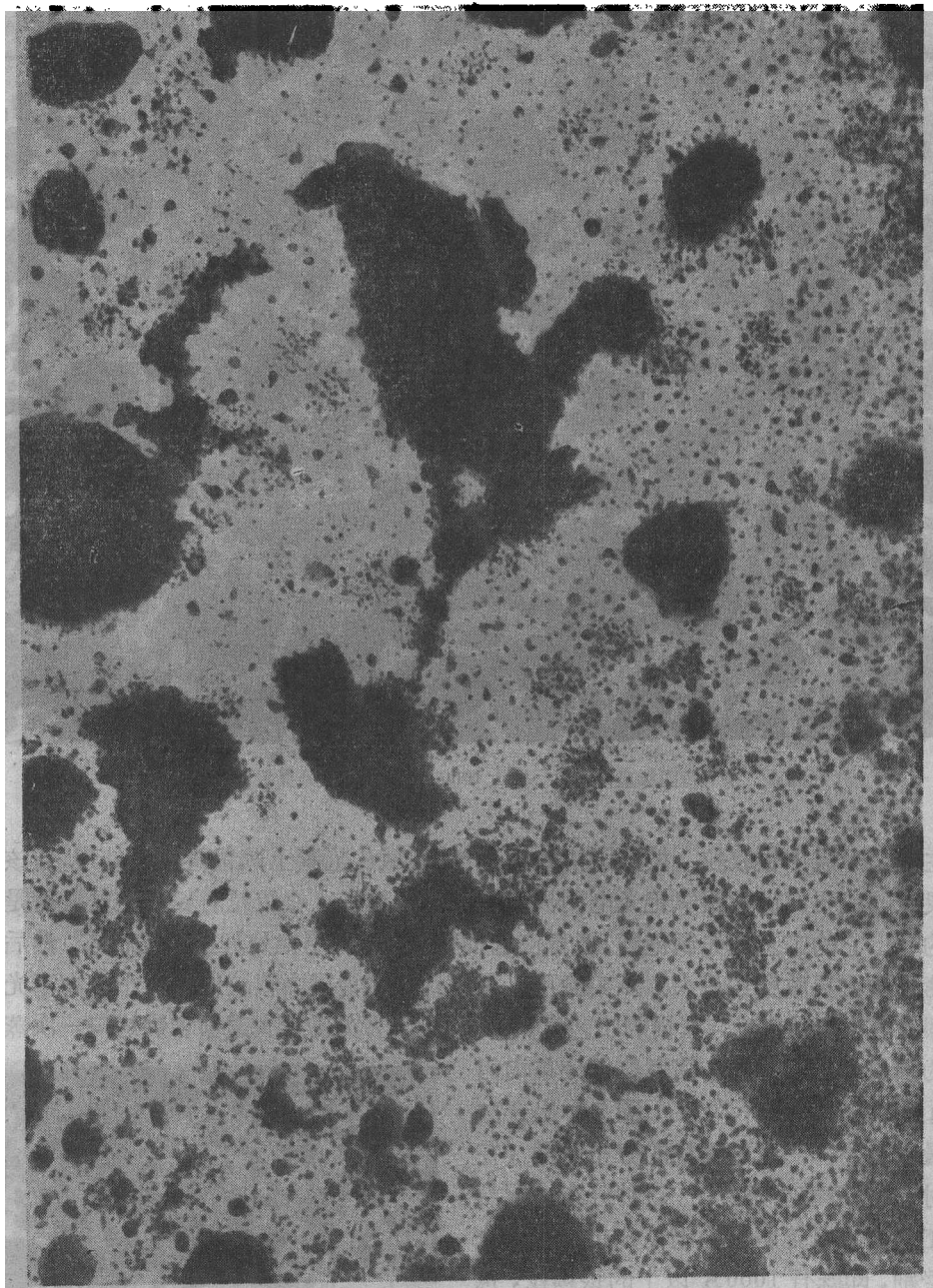


图5 银氧铯光电阴极直接透射(与图4属同一个试样)

图6示出银胶粒可以聚成“野花”状,在花心部份银胶粒较少。此阴极的积分灵敏度为 $26 \mu\text{A}/\text{lm}$ 。

以上这些阴极均按照银氧铯阴极的典型工艺制作,即先蒸银、氧化、再蒸银、铯处理、再蒸银敏化。但我们也曾设想,既然已经发现氧化银层经铯处理就会出现银颗粒,而蒸银

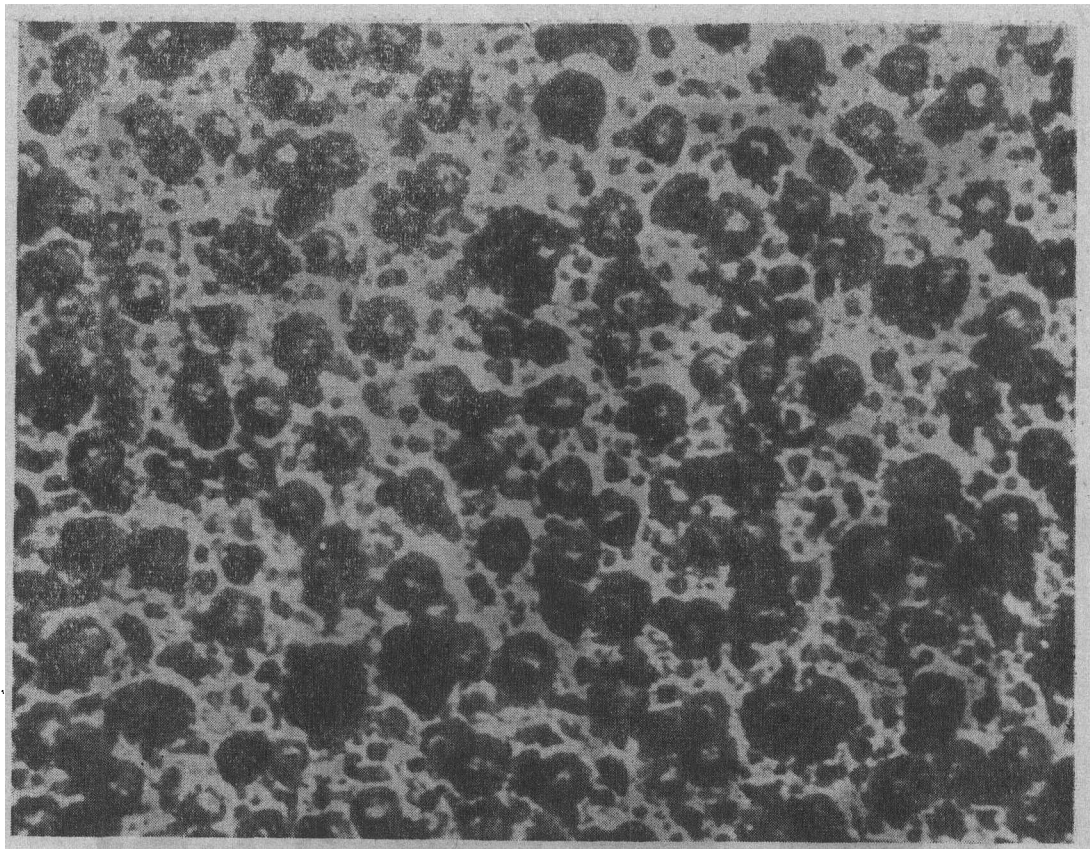


图6 银氧化铯阴极直接透射 放大 100000 倍;阴极积分灵敏度: $26 \mu\text{A}/\text{lm}$

敏化主要是形成小银胶粒。按照固溶胶理论^[14],在氧化铯膜上蒸银再加热处理,应该可以得到灵敏的或更灵敏的银氧化铯光电阴极,因为银颗粒和大银胶粒对长波光电发射是没有贡献的^[17]。它的工艺是先制铯膜,接着使它彻底氧化,再用铯处理至最佳状态,然后蒸银和烘烤处理使灵敏度达最大。从实验可以观察到氧化铯层中银胶粒的大小分布不光与所蒸的银量有关,而且还与蒸银的工艺有关。例如分两次或三次蒸银和烘烤与一次蒸银和烘烤的结果是不相同的;前者粒子分布均匀些,而后者粒子分布不均匀。图7示出一次蒸银量较多所得阴极的银粒的分布情况(在拍摄时,支持膜略有移动)。这种分布情况与正常工艺的银氧化铯阴极的银粒分布没有什么明显差别,即既有 1000 \AA 以上的银颗粒,也有大银胶粒和小银胶粒。此阴极的积分灵敏度为 $40 \mu\text{A}/\text{lm}$ 。

Борзяк 等也做了氧化铯膜再蒸银使长波灵敏度提高 30 至 100 倍的实验^[9],但他们没有对银粒的结构进行观察。

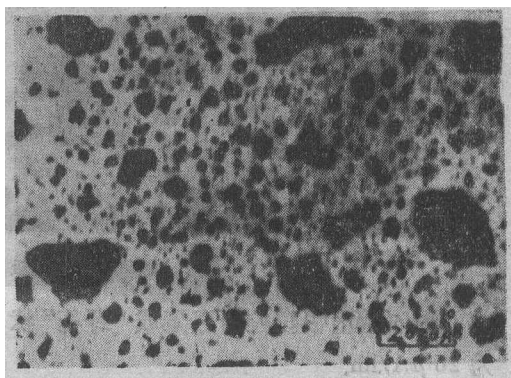


图7 氧化铯蒸银光电阴极,
积分灵敏度: $40 \mu\text{A}/\text{lm}$

四、从观察实验得出的结论

对银氧铯阴极的电子显微镜照片的分析和从这种阴极的电子显微镜观察实验的讨论可以得出一些结论。现将这些结论叙述如下:

(1) 从图 3(a), 4(a), 图 5 和 6 的四张照片来看, 银粒的结构和分布有相当大的差异; 但也存在共同点, 即在这些银氧铯阴极中都含有银胶粒和银颗粒。从衍射实验可以证明这些胶粒是银胶粒。

(2) 在我们所采用的激活烘烤温度 (140°C 左右) 下, 银胶粒可以在氧化铯层中移动。如果认为不能移动, 就难以解释为什么在颗粒周围出现不存在胶粒的圆环 (见图 2)、联成条状 (见图 5) 和聚成“野花”状 (见图 6)。并不是说所有胶粒都要移动, 图 1 中颗粒周围并没有出现这种圆环。可以设想胶粒的移动与胶粒的大小和烘烤温度、烘烤时间等因素有关; 小胶粒和烘烤温度较高些的时候, 则容易移动。这个推论可以说明蒸银敏化形成的小胶粒在烘烤温度下可以移入氧化铯层内。

(3) 两个胶粒经移动后可以接合成一个, 或一个胶粒向颗粒移动后也可以接合成一个。合成后的表面能减小, 它的轮廓鲜明。但也有可能堆在一起而不合成一个。正如两颗小水银珠碰在一起时的情况, 尤其是水银珠表面有杂质时, 它们就难以合成一个。图 2 中的颗粒上有胶粒, 图 3(a) 和图 5 中的胶粒堆积在一起并没有形成具有明确轮廓的颗粒正是属于这种情况。

(4) 从固溶银胶粒的形状来看, 小胶粒呈球形或接近球形 (见图 3(a) 和图 5), 而大胶粒不成球形。胶粒可以联接成各种形状。

(5) 在氧化铯膜上蒸积银后再烘烤, 当银量少时, 能够形成小银胶粒; 但银量多时会出现与银氧铯阴极基本上相同的银粒分布, 而且它们的积分灵敏度也差不多。

五、结 束 语

本文首先讨论通用电子显微镜的覆型法和直接透射法研究银氧铯阴极结构的优缺点。对观察这种阴极中的银胶粒和银颗粒来说, 这两种方法都是可用的。覆型法主要用来研究表面结构, 而直接透射法可用来研究这种阴极中银粒的结构和分布。揭露这种阴极中银胶粒的结构和分布正是揭露这种阴极发射机理的关键。从照片可以看出, 在这种阴极中存在大量的银胶粒和一些银颗粒。这些银胶粒和银颗粒的结构和分布是变化多端的。从照片可以看出, 小胶粒呈球状或接近球状, 而大胶粒则有各种形状。在烘烤温度 (140°C 左右) 下, 银胶粒可以在氧化铯层中移动, 胶粒可以联成条状或聚成“野花”状等, 在照片中它们有明显的轮廓; 但胶粒也可堆积在一起而不合成整体, 在照片中它们没有鲜明的轮廓。

在氧化铯膜上蒸积银后再烘烤可以得到与银氧铯阴极的灵敏度差不多的阴极, 两者的银粒结构也有些相似。

本文所引用的照片均由我校电子显微镜室张存珪同志拍摄, 而阴极的试样是由有关题目的毕业论

文学生制作的,并得到我所在的电子物理专业部分教师和工人师傅的帮助,在这里对他们表示感谢。

参 考 文 献

- [1] H. A. Stahl, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 2002.
- [2] A. H. Sommer, *Photoemissive Materials* (1: 68).
- [3] D. H. Seib *et al.*, AD718096 (1971).
- [4] М. Т. Пахомов и др., *Рад. и элек.*, **20** (1975), 1985.
- [5] М. В. Савостьянова, *Успехи физ. наук*, **22** (1939), 168.
- [6] S. Aiso, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **22** (1940), 448.
- [7] Н. А. Соболева, *Рад. и элек.*, **4** (1959), 1890.
- [8] Н. А. Соболева, и др., *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **26** (1962), 1370.
- [9] П. Г. Борзяк, и др., *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **20** (1956), 1039.
- [10] A. H. Sommer, *RCA Rev.*, **28** (1967), 543.
- [11] E. G. Burroughs, *Appl. Optics*, **8** (1969), 261.
- [12] М. Т. Пахомов, и др., *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **35** (1971), 307, 612.
- [13] Б. М. Гугель и др., *Рад. и элек.*, **22** (1977), 1466.
- [14] 吴全德, 第一次全国电真空器件专业学术会议文集(1964), 376.
- [15] А. И. Фриммер и др., *Жур. тех. физ.*, **26** (1956), 726.
- [16] L. J. Majssel *et al.*, *Handbook of Thin Film Technology* (1970).
- [17] 吴全德, *科学通报*, **23** (1978), 410.

OBSERVATIONS OF SILVER COLLOIDAL PARTICLES AND SILVER GRANULES IN Ag-O-Cs PHOTOCATHODE BY ELECTRON MICROSCOPY

WU QUAN-DE

(Peking University)

ABSTRACT

The structures of silver colloidal particles and silver granules in Ag-O-Cs photocathode were studied by means of the replica methods and direct observation in electron microscope. A lot of colloidal particles and some granules can be seen on every photograph, but the structures and distributions of these colloidal particles and granules are quite different from one specimen to the other. They are so even in the same sample. At the activation temperature, colloidal particles can move in the film of Cs₂O, and combine each other to form different structures, or pile up irregularly.