

# 1982年盖德-郎谬尔奖金获奖讲演

## 研究中的机遇—光电阴极50年(1930~1980)

陈隆智 译

译者注：A.H.索默尔是1982年美国真空学会颁发的盖德-朗谬尔奖金的获奖人。美国热电子公司的索默尔在真空光电阴极的研究中作出了很大的贡献。按照惯例，获奖人在获奖时要提供一篇科普论文，本文便是索默尔提交给1982年美国真空学会年会的科普论文。评述了光电阴极在1930年~1980年间的发展情况，可以认为是近半个世纪以来有关真空光电阴极的科学史话。

技术发明和技术革新通常来自三种途径。第一个途径是新旧科学知识的应用，这种知识导致了新材料、新器件的研究成功（例如激光的发明）。第二个途径是依靠反复试验法。在药理学中，这个方法相当有效。新药通常是通过复杂的分子进行不断的局部调整，直至有最佳治疗效果和最小副作用的化合物形成为止。第三个途径是被观测者察觉的有重要影响的机遇的出现。在新型光电发射材料的研制中，机遇产生了重要的作用，在讲述这一内容之前，我先讲两个其它领域的实例。

最重要的，最有说服力的机遇也许莫过于1928年弗莱明（A.Fleming）的青霉素的发现了<sup>[1]</sup>。弗莱明在玻璃器皿中进行细菌的培养工作。有一次，从观测窗落进的微尘污染了培养液。他注意到在此区域内，外来的微尘下沉，培养液发生分离。这一发现导致了现代医学的青霉素和抗生素的革命。在此以前，类似的机遇可能已经出现过多次，但是，研究人员忽略了这个现象，也许没有注意到它的重要性。

第二个是关于电子发射材料的实例，是热电子发射，而不是一种光电发射。1904年，在使用早期的阴极射线管时，韦内特（Wehnelt）采用了一个热电子铂阴极，其功函数很高，是一个很有效的发射装置<sup>[2]</sup>。在一次实验中，韦内特注意到阴极的一个小范围内有更高的发射率。经过仔细检验以后，他认为是由于当时所用的简陋的真空系统的阀门油脂污染以后的斑点产生的。还认为污染区含有金属氧化物，从而开始寻找最有效的氧化物。其结果导致了在数以十亿计的电子管、阴极射线管中采用BaO阴极。78年来，BaO阴极已有重大的改进，但是，除了某些特殊的应用以外，尚未被更好的材料所代替。BaO阴极是由一位研究者解释了偶然的观测后有了实际应用的令人吃惊的实例。遗憾的是在现代真空系统中是无法进行这样的观测的。

机遇在普通的电子发射材料，特别是光电发射材料的研制中产生了重要作用的原因何在呢？大家知道，光能向电能的转换是由疏松材料的特性来决定的，进入真空中的光电子的数量与材料的表面势垒或功函数有关。这一势垒由单原子表面层的组分来决定。即使在现代的超高真空系统中，原子清洁表面只能维持几分钟，最多几个小时。虽然从基础科学知道了这个表面层的最佳组分，也难以获得稳定的原子清洁表面。因此，反复试验中的机遇在光电发射的

研究中这样重要是不足为奇的。

在介绍各种光电阴极之前,先讲一下常用光电阴极的有关特性的术语。各种应用中所必需考虑的特性如表 1 所示。显然,微弱光讯号的高量子效率的检测是必须的(1 或 100% 的量子效率表示每一个入射光子向真空中产生 1 个光电子发射)。最佳光谱响应与某种特殊应用有关,后面再讲。由于光电阴极的功函数低,即使在室温下,也有有限的热电子发射(暗电流)。与材料有关的典型的暗电流为  $10^{-10} \sim 10^{-18}$  安/厘米<sup>2</sup>。光特别微弱时,热电子暗电流限制了讯噪比,因而必须降到极小。当温度高于 60°C 时,大多数光电阴极是不稳定的(后面将要讲一个例外情况)。

**表 1 光电阴极的重要特性**

---

峰值量子效率
光谱响应曲线
室温下的热电子暗电流
升温时的稳定性

---

表 2 表明不同的应用要求不同的光谱响应曲线。这种需要说明近年来研制了如此之多的阴极的原因(本文局限于介绍可见光和近红外区所选用的阴极,对于紫外光敏阴极而言,其他因素及材料更加重要<sup>[3]</sup>)。

对于电视摄像管,接近于人眼的光谱响应显然是需要的。光电阴极的最重要的应用之一是作为闪烁计数器中的光电倍增管,闪烁计数器是核辐射检测中的最常用的仪器之一。通常所用的闪烁发射主要在 0.4 微米区;因此,高量子效率只须接近可见光谱的兰光端。因为通常检测极其微弱的光讯号很重要,故高量子效率应当与低热电子暗电流并存。对于包括频(光)谱学、天文学、生物学在内的光度学来说需要尽可能宽的光谱区内的光谱响应。夜视器件要求高于 0.7 微米的光谱响应。

**表 2 各种应用对光电阴极的要求**

---

电视
光谱响应与人眼相似(0.4~0.7 微米)
闪烁计数
接近于 0.4 微米有高量子效率;低热电子暗电流
光谱学(包括质谱,天文等领域)
从紫外到红外广阔的光谱区内有高量子效率
夜视仪
光谱响应大于 0.7 微米

---

直到 1930 年,人们还只知道金属光电阴极。由于其临界波长短,量子效率低,实际应用极少。多数金属的功函数高于 3 电子伏,相应的临界波长为 0.4 微米。因此,它们只对紫外辐射是灵敏的。碱金属和碱土金属的功函数低于 2 电子伏,相应的临界波长为 0.6 微米,但它们对红光是相当灵敏的。即使光子能量高于功函数,金属具有很低的量子效率,一般低于  $10^{-4}$ 。量子效率低部分是由于金属的反射率高(大多数入射光子不被吸收)。但是,更主要是由于只有几十埃的很浅的光电子逸出深度。逸出深度较深时,产生的光电子与金属的自由电子碰撞,很快地损失能量,结果到达表面的光电子的能量无法克服功函数势垒。

所有实用的光电阴极或许是复合材料,或许是半导体<sup>[3]</sup>。直到 1930 年,才开始由反复试

验方法按照常规的组合意外地发现了新型阴极。在新型阴极的研究中，基础科学只产生了一个重要的作用。它表明无论合成什么阴极材料，光电发射特性都由于铯的渗入而增强。这个定量作用似乎可靠，因为按其在周期表上的位置，铯有较低的电离能，与其它元素相比有更低的功函数。换句话说，较低的光子能量是逸入真空中的光电子所必须的。

第一个复合物阴极是同时由科勒 (L.R.Koller)<sup>[4]</sup>和坎普贝尔 (N.R.Campbell)<sup>[5]</sup>独立研制成功的。他们已注意到少量的氧化铯比铯有更好的光灵敏性。还发现铯-氧-银阴极比金属阴极有更加优良的特性，它的光谱响应曲线如图 1 所示。峰值量子效率仅为 0.5%，但是，阴极与整个可见光谱相对应，临界值远离红外光谱。至今，在长波临界值中，其它阴极难与铯-氧-银阴极相比拟。

从两个方面来看，用银代替其它金属纯属偶然。首先，以后的实验业已表明，没有找到一种比银更好的与氧铯结合的金属能制成同样灵敏的光电阴极。其次，第一个电子电视摄像管（光电摄像管）的工作系采用了光电发射区之间绝缘的微型镶嵌式光电阴极。当微量的银蒸发在前面的绝缘基片（例如云母）上时<sup>[6]</sup>，形成了这样的银岛。从而这些银岛形成了铯-氧-银镶嵌式光电阴极。于是，正巧这种生产唯一（最）有效的光电阴极的金属，也是制造真空摄像管的金属。银的聚集倾向可能使它在铯-氧-银阴极中起了应有的作用<sup>[3]</sup>。

尽管铯-氧-银阴极在光谱学、影片中声音的再现、电视传送、光电倍增器中有了许多新的应用，但还存在三个缺点。这些缺点是：1. 量子效率峰值低；2. 热电子暗电流高；3. 用于电视时，光谱响应不太合适。较高的红光和红外光谱响应会使所接收的黑白图象的颜色失真，因为传送图象的红光部位看上去太白。由滤波器产生的颜色平衡的改进会使信号产生过大的损耗，因为滤波器对吸收长波和传送短波是无效的。

在更为优质的光电阴极材料的研制中，古利希 (P.Gorlich) 测定了铯与其它金属的合金<sup>[7]</sup>。1936年，他发现铯-锑合金阴极有很高的量子效率。在研究这个“合金”时，我们发现它并不具有金属合金的光电特性，更像一种半导体。化学和物理分析证实它是分子式为

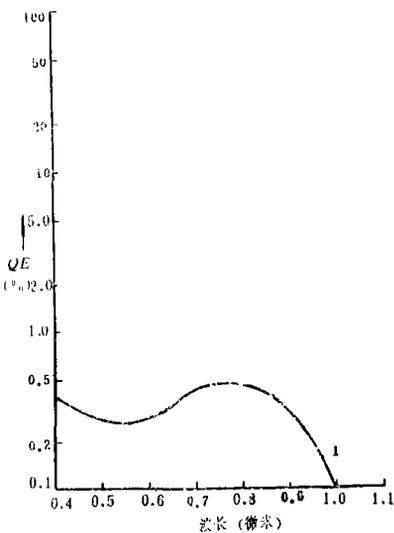


图 1 铯-氧-银阴极的光谱响应曲线；量子效率与波长的关系

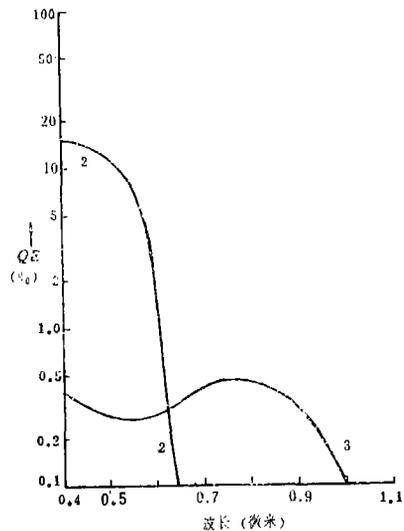


图 2 铯-氧-银阴极和  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  阴极的光谱响应曲线 (图中 1 为铯氧银阴极，2 为  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  阴极)

$Cs_3Sb$ 的半导体化合物。表 2 表明 $Cs_3Sb$ 阴极量子效率的峰值大大超过铯-氧-银 阴极。然而它的长波临界值小得多。显然，光灵敏金属合金研究中的机遇导致了完全未曾预料到的光发射特性的新型半导体材料的发现。

由于 $Cs_3Sb$ 阴极对兰光的响应几乎超过铯-氧-银阴极的100倍，它对用于闪烁计数器中的光电倍增器来说成为卓越的阴极材料。其另外的优点是 $Cs_3Sb$ 的热电子暗电流低。尽管颜色平衡仍然不太满意，在接收图象上红色看上去太黑，由于量子效率高，新阴极还是在电视摄像管中获得了应用。

为了适应全色光电阴极，特别是电视的需要，自然试图把对红光灵敏的铯-氧-银阴极和对兰光灵敏的 $Cs_3Sb$ 组合起来。古利希接受了这个任务<sup>[9]</sup>，但是没有成功。我再作了这些实验，同样也没有成功。从古希利早期的工作知道某些合金，更正确地说是铋和砷的铯化合物，制成了灵敏度较低的阴极。然而，在1938年<sup>[3]</sup>，我试图将 $Cs_3Bi$ 与铯-氧-银组合起来。使人惊奇的是，首次实验获得了所期望的全色响应。现在知道这个阴极并不是由 $Cs_3Bi$ 和铯-氧-银简单组合而成的<sup>[10]</sup>。主要的证据是阴极中所含的银和氧比铯-氧-银阴极少得多。而铋-银-氧-铯阴极的发射机理仍不十分清楚。它的光谱响应如图 3 所示。与 $Cs_3Sb$ 相比较，兰光中的量子效率较低，在 0.7 微米处断开，几乎是用于电视的最理想的阴极。第二次世界大战以后，铋-银-氧-铯阴极普遍用于低速电子束摄像管，应用于民用电视的标准显象管。阴极使黑白电视产生了良好的色调平衡，当50年代出现彩色电视时，它是唯一适用的阴极。

可以满足多种应用需要的三种阴极如图 3 所示，但是另外一个偶然的发现导致1953年以后的进一步发展。在使用 $Cs_3Sb$ 阴极的初期就已知道，用铷、钾或钠代换铯会降低阴极的量子效率和临界波长。然而，在1951年还发表了一篇认为铷铯化合物具有几乎与 $Cs_3Sb$ 有相等的光谱响应的论文。

铷铯阴极似乎是用于闪烁计数器的最佳选择，因为它在室温下有较低的热电子发射。我调研了这类材料，可以再现所期望的性能。想到早些时候提到的作用，“铯改进了每个光电阴

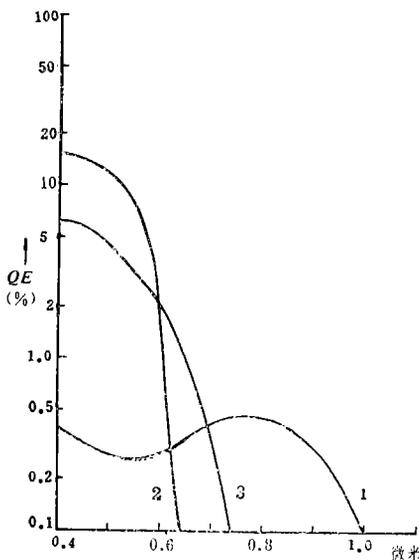


图 3 铯氧银 (1)、 $Cs_3Sb$  (2)、铋-银-氧-铯 (3) 阴极的光谱响应曲线

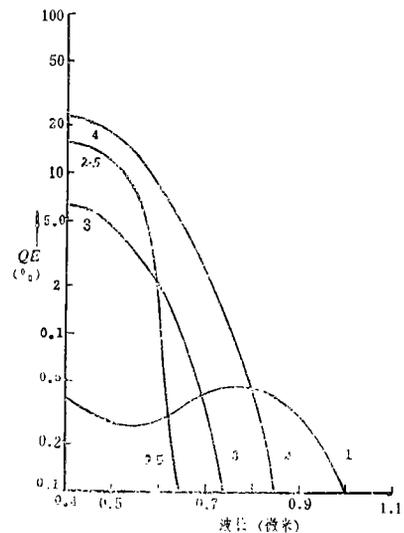


图 4 铯-氧-银 (1)、 $Cs_3Sb$ 、(2) 铋-银-氧-铯、(3)  $Na_2KSb$ 、(4)  $Na_2KSb$  (Cs)、(5) 阴极的光谱响应曲线

极的性能”，我把一定的铯渗入铷锑阴极，立即观测到灵敏度比过去的各个阴极材料都有很大的增加。对于较长的波长，其增加特别明显。

在这个阶段，似乎只是适当地确定了新材料的化学组分。除了少量的铯以外，分析出人意料，发现阴极中并没有铷，而有钾和钠。这个奥秘有一种简单的解释。铷的蒸汽压是如此之低，务必将它从玻璃端管的贮存处蒸镀到光电管中的锑薄膜上，铷与玻璃发生化学反应，作为铷中的少量的杂质钠和钾被蒸馏入锑中。

对不同的钠和钾的含量的一系列实验得出“钾锑”阴极实际上是 $\text{Na}_2\text{KSb}$ 的结论，它正好与 $\text{Cs}_3\text{Sb}$ 有相同的光谱响应。当然，组成了 $\text{Na}_2\text{KSb}$ 化合物之后，不需要解释为什么铷锑阴极却有与 $\text{Cs}_3\text{Sb}$ 相类似的光谱响应，虽然铷在元素周期表上位于钠的上方，更为重要的是，偶然使用被污染后的铷导致了“多碱”效应的发现，即含有多种碱土金属的锑化物能比只含一种碱土金属的化合物具有更有效的光电发射。这一效应不仅完全未曾预料，而且至今仍然未能作出解释。

$\text{Na}_2\text{KSb}$ 阴极在多年内没有什么应用，因为 $\text{Cs}_3\text{Sb}$ 阴极有相同的光谱响应和量子效率，而且容易制造。近年来，由于在深层石油勘探中的特殊的应用，钠-钾-锑阴极变得重要了。勘探须借助于闪烁计数器，在这样的深度，当温度甚高于 $100^\circ\text{C}$ 时，计数器工作必须稳定。只有钠-钾-锑阴极在这样的温度下稳定，因为它不含有容易挥发的铯。

刚才已经讲过，铯添加入钠-钾-锑阴极以后，增加了量子效率和长波临界值。化学分析表明铯的含量比钾和钠少得多，因此，通常标记为 $\text{Na}_2\text{KSb}(\text{Cs})$ 。铯的作用显然是降低表面势垒，用半导体键模型的术语来说，就是降低了电子的亲合势。 $\text{Na}_2\text{KSb}(\text{Cs})$ 的光谱响应曲线如图4所示（上面已说过， $\text{Na}_2\text{KSb}$ 和 $\text{Cs}_3\text{Sb}$ 的曲线是重合的）。这种阴极比早期研制的 $0.8\sim 0.9$ 微米的从可见光到红外的阴极材料有更高的量子效率。此阴极在光谱学和电视中已有广泛的应用。用于闪烁计数没有优点，因为红光的响应无关重要。而在夜视器件中，它已代替铯-氧-银阴极，因为在 $0.7\sim 0.8$ 微米区有更高的量子效率。这个性能比更短的临界波长更为重要。 $\text{Na}_2\text{KSb}(\text{Cs})$ 阴极的热离子暗电流比铯-氧-银少得多。

1963年，意外地发现了另外一种新的阴极材料<sup>[13]</sup>。在用常规的方法把铯加入 $\text{Na}_2\text{KSb}$ 中形成 $\text{Na}_2\text{KSb}(\text{Cs})$ 时，我偶然地在添加钠之前添加铯，在添加任何的钠以前，观测到了异乎寻常高的兰光响应。继续研究发现了一个新的多碱阴极 $\text{K}_2\text{CsSb}$ ，其光谱响应如图5所示。 $\text{K}_2\text{CsSb}$ 的较高的兰光响应是否是，闪烁计数器中的光电倍增器以 $\text{K}_2\text{CsSb}$ 阴极代替较简单的 $\text{Cs}_3\text{Sb}$ 阴极的原因似乎令人怀疑。我们走运的原因有两个： $\text{K}_2\text{CsSb}$ 对兰光的响应高，又有很低的热电子暗电流；另外，至今尚无任何科学解释。因为在 $0.4$ 微米的量子效率高，暗电流低， $\text{K}_2\text{CsSb}$ 阴极现在是闪烁计数中最常用的阴极。

随着 $\text{K}_2\text{CsSb}$ 阴极的采用，光电发射的机遇时期似乎已经结束。科学业已超过了机遇，固体物理方面对复杂的光电发射体的了解已取得长足的进展。艾普克尔(L. Apker)等人可能首先将光电发射归结为固体物理学问题。1958年，斯平西尔(W. E. Spicer)发表了一篇关于碱金属锑化合物阴极的光电特性和用能带模型进行解释的内容丰富的论文<sup>[15]</sup>。为了更好的理解光电发射，提出了负电子亲合势的概念，后来在60年代由实验所证实。于是，首次获得了性能优于经验研制材料的新型阴极。

负电子亲合势的详尽讨论不属于本文的范畴<sup>[16]</sup>。负电子亲合势阴极的新特点是大大增加了光电子的逸出深度，结果形成了接近于临界波长的更高的量子效率。最有效的负电子亲

合势阴极是 GaAs (Cs, O) 阴极, 光谱响应曲线如图 6 所示。短波的高量子效率在整个可见光谱内维持恒定并几乎延续到临界波长。当然, 这是对波长高于 0.6 微米的各种阴极的巨

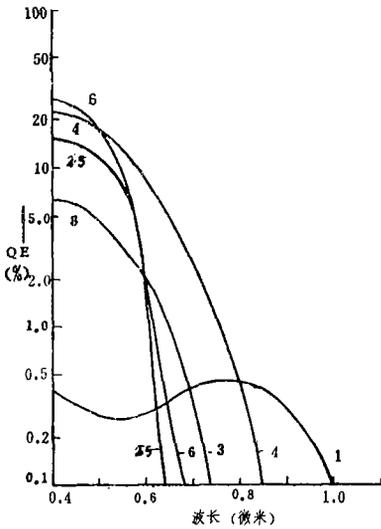


图 5 包括  $K_2CsSb$  (6) 在内的常规阴极的光谱响应曲线 (铯-氧-银(1)、 $Cs_3Sb$ 、(2)、铋-银-氧-铯、(3)  $Na_2Ksb$  (Cs)、(4)  $Na_2Ksb$  (5) )

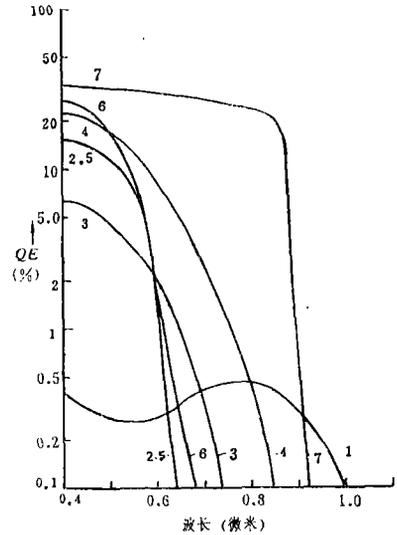


图 6 负电子亲合势 GaAs (Cs, O) 阴极的光谱响应曲线与图 5 的常规阴极的比较 (曲线 7 为 GaAs (Cs, O) 阴极, 其它与图 5 同)

大的改进。然而, 尽管改进了性能, 负电子亲合势阴极至今还不能代替在许多应用中的“常规”的阴极。主要的原因在于负电子亲合势阴极必须在单晶体上形成。

这是与本文讨论的常用的多晶形式以及由普通的蒸发技术获得的半导体阴极所不同的。一般来说, 铋、铯或银薄膜是将挂在支架上的金属片通过电阻加热形成的, 支架通常用玻璃。从控制良好的蒸发源, 在所需的化学反应发生的温度下 (100~200°C) 把碱金属蒸馏到金属薄膜上。发生化学反应时, 连续监控光电发射, 达到峰值灵敏度时, 碱金属的添加停止。以铯铋金属的形成为例, 当化学计量化合物  $Cs_3Sb$  形成时就达到了峰值灵敏度 (光电阴极的制作细节请参阅<sup>(3)</sup>)。很少应用加工困难、价格昂贵的单晶负电子亲和势光电阴极。而应用更容易的用蒸发材料制成的大面积光电阴极现在仍有很大的困难。

通常用“未来的前景”作结束语。在可见光谱中, 某些阴极的量子效率是如此接近于其不能期望有重大改进的理论最大值, 然而在两个方面的进展相当有希望和可能。第一个方面是在大于 0.9 微米的红外区有较大的响应是有希望的。目前在此区域只能采用铯-氧-银阴极。只要这些阴极的量子效率小于 5% (与某些阴极大于 30% 相比较)。那么铯-氧-银阴极的重大改进是可以实现的。第二个方面是研制 GaAs (Cs, O) 和其它的负电子亲和势阴极的简易制作方法才会使它们获得广泛的应用, 特别是要可以用蒸镀技术进行制作。

(下转 73 页)

至于请进来办学习班, 需要靠学校的条件。那就要趁学校放假的时间, 利用教师有空、教室有空、实验室有空的方便条件。为了弥补学校的不足, 可以适当请外单位派人来讲课以及到外单位参观。例如, 去年暑期的表面学习班, 讲授与参观以校内教师与实验室为主, 也到北京物理研究所、元件测试中心等单位去参观或请他们派人来讲课。教材利用给大学生以及研究生讲课的讲义抽出一部分需要的供学习班使用。

### (3) 培训的收获

①提高了培训人员的知识水平, 更新了知识 科学在发展, 建设事业在发展, 在职科技人员通过培训学习, 增长了才干。有的为提高产品质量掌握了新的方法; 有的为下一步科研或提高产品质量有了技术储备。

②沟通了情报 通过在职科技人员的培训与讨论, 通报了彼此的科研工作, 为彼此合作打下了基础。例如, “表面学习班”已起到了沟通天津市表面科研情况交流的作用。

③提出了一些新的研究课题 由于受到上课的启发, 一些搞实际工作的同志提出了新的研究课题, 开拓了表面研究的应用范围。例如, 搞轻工的同志提出的玻璃失透的问题, 这也是表面科学可以发挥作用的领域, 又是国民经济中需要解决的问题。因此, 学习班有利于实际工作者与科研工作者的结合。

总之, 培训在职科技干部是四化建设的需要, 学会与学校合作, 可以发挥高校教师的作用。让他们承担一部分培训任务, 不单有利于完成培训任务, 也有利于促进学校教师与社会的联系和与校外科技、实际工作者的合作。

---

(上接 63 页)

### 参 考 文 献

- [1] L.J.Lucdovici, Fleming, Discover of Penicillin(1952)131
  - [2] G.H.Errmann et al, The Oxide-Coated Cathode 1(1951)1
  - [3] A.H.Sommer, Photoemissive Materials(1968)
  - [4] L.R.Koller, Phys.Rev.36(1930)1639
  - [5] N.R.Campbell, Philos.Mag.12(1931)173
  - [6] S.F.Essig, J.Appl.Phys.10(1939)61
  - [7] P.Gorlich, Z.Physik 101(1936)335
  - [8] A.H.Sommer, Nature 148(1941)468
  - [9] P.Gorlich, Z. Physik 109(1938)374
  - [10] A.H.Sommer et al, J.Appl.Phys.32(1961)1036
  - [11] N.Schaetti et al, Vide 6(1951)1041
  - [12] A.H.Sommer, IRE Trans.Nucl.Sci.3(1956)8
  - [13] A.H.Sommer, Appl.Phys.Lett.3(1963)62
  - [14] L.Apker et al, Phys.Rev.74(1948)1462
  - [15] W.E.Spicer, Phys.Rev.112(1958)114
  - [16] J.S.Escher, in Semiconductors and Semietals 15(1981)195
- (译自 J.Vac.Sci.Technol,A1(2)(1983)119陈锡文校, 原文作者A.H.Sommer)