

改进型[Cs,Rb]Na₂KSb 光阴极的制备研究

王宝林, 李朝木, 曾正清, 李 峰

(中国电子科技集团公司 第五十五研究所, 江苏 南京 210016)

摘 要 利用改进工艺制备的[Cs,Rb] Na₂KSb 光阴极, 具有灵敏度高、热发射低和重复性好等优点, 特别是改善了光谱的绿光到红外部分的光响应。提出的[Cs,Rb] Na₂KSb 光阴极的表面能带结构模型, 对实验结果给予了比较满意的解释。

关键词 {Cs,Rb} Na₂KSb 薄膜; 高灵敏度; 热发射; 重复性; 新能带结构模型

中图分类号: O462.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-7086(2009)02-0112-05

PREPARATION AND STUDY OF IMPROVEMENT [Cs ,Rb]Na₂KSb PHOTO CATHODE

WANG Bao-lin , LI Chao-mu , ZENG Zheng-qing , LI Feng

(The 55th Research Institute of China Electronic Technology Group Corporation, Nanjing 210016, China)

Abstract: [Cs,Rb]Na₂KSb photocathode of make used of improvement technique preparation, higher-sensitiveness, lesser-thermal emission and better reproducibility etc, response litht of green- to- infrared portion of the spectrum in particularly was improved. Strcture model of energy bands of surface [Cs,Rb]Na₂KSb phtocathode was be down for discussion, to the result of experiment was satisfied with explain.

Key words : [Cs,Rb]Na₂KSb films; higher photosensitivity; less-thermal emission; better reproducibility; new strcture model of energy bands

1 引 言

由于实用的需要, 多碱光阴极被发现以来, 很快就被应用到了各类光电器件中。到目前为止, 在图象增强器、条纹摄象管、光电倍增管、光电管和天文照相等器件中都采用此种光阴极。随着科学技术的发展, 对光阴极性能的要求也越来越高。20 世纪 70 年代初, M·Rome 等^[1]曾做过[Cs,Rb]Na₂KSb 光阴极的尝试, 但因其主要性能方面不及三碱光阴极, 制备工艺也较复杂, 而未得到推广和发展。笔者在实践中认识到, 无论在条件较简单的实验管中, 还是在条件复杂的实用管中, 都应从深入考虑光阴极的发射机理出发, 结合实用管型的结构和制备条件来改进光阴极的制备工艺。

笔者对加铷多碱光阴极进行大量的实验研究和理论探讨。该阴极与常规多碱光阴极相比, 在 650~700 nm 处有显著改善, 而且热发射在 10^{-17} A/cm² 显示出了自己的特点。

近几年来, 国外多碱光阴极已取得较大的进展, 而国内三碱光阴极的研究也取得了一定的成绩。但是, 在实际制作中零散性大, 要想获得满意的一致性结果, 目前比较困难。改进型四碱光阴极制备工艺简便, 在实际制作中减少了零散性, 可使产品一致性和成品率得到提高。笔者在原四碱光阴极制备工艺的基础上, 对不利于光电发射的工序做了一些改革, 通过大量实验, 取得了较好的进展。笔者重点介绍改进工艺的几点考虑、新工艺及实验结果。

收稿日期: 2009-01-14.

基金项目: 自主资助项目(55000218)。

作者简介: 王宝林(1952-) 男, 江苏省南京市人, 工程师, 从事微波、光电材料及新产品的研发工作。

2 改进的 $[\text{Cs,Rb}]\text{Na}_2\text{KSb}$ 光阴极工艺

M·Rome 提出的 $[\text{Cs,Rb}]\text{Na}_2\text{KSb}$ 的光阴极制备工艺,其基本观点是将 Rb 与 Na、K 的作用等同对待。为此,他所制作的阴极结构,其基质层是 Na、K 和 Rb 的三碱锑化物,然后再加上 Sb-Cs 表面层。而笔者认为,基质层应采用 Na_2KSb 为好。根据这一设想,提出了一种新的制备方法。

2.1 光阴极的制备

光阴极的制备采用 300 L/s 抽速的溅射离子泵和高抽速的分子泵设备,整管光窗材料采用光纤面板和玻璃两面抛光,并封接于整管或半成品待用。K、Na、Rb、Cs 作为原材料配还原剂而成为所需的源。

首先,将已在 320~380 °C 以下去气 36 h 以上的像管降至室温,然后,通电加热四种碱金属源进一步去气。去气后将管子连同碱金属源在 X 温度以下烘烤 4 h,除掉在去气过程中放出的微量碱金属,可净化阴极基底。最后,连接有关电路。

2.2 制备阴极

2.2.1 K_3Sb 单碱阴极的形成

将像管烘烤温度升至 200~250 °C,通电加热碱金属 K 源,使之放出 K 蒸气,在阴极基底上形成一薄层纯 K 光阴极。当被光照射后而出现微弱的光电流后,在 K 蒸气中通电加热 Sb 源,并以合适的速度同时蒸发。监视光电流的变化,直到光电流达到峰值。当光电流达到新的峰值时,切断 K 蒸发源。这样,就形成了单碱 K_3Sb 阴极。

2.2.2 Na_2KSb 阴极的形成

将烘烤温度升至 200~270 °C,通电加热碱金属 Na 源。此时, K_3Sb 阴极暴露在 Na 蒸气中进行激活处理。 K_3Sb 中的部分 K 逐渐被 Na 置换,形成双碱 Na_2KSb 阴极。继续蒸 Na,直到光电流达到峰值,然后下降到峰值的 25%~35%,切断 Na 蒸发源。由于 Na 的过量引入,导致所形成的阴极组分为 $\text{Na}_{2-2}\text{K}_{1-1}\text{Sb}$ 的状态。

2.2.3 加厚 Na_2KSb 阴极层

将像管烘烤温度降到 200~250 °C,调整 Na、K 比量,增加阴极层的厚度。在 Na 过量的情况下,通电加热 K 蒸发源。当光电源开始上升时,再通电加热 Sb 源,使 K、Sb 同时以合适的速度蒸发。当光电流下降到峰值的 5%~10%,切断 Sb 源。再通电加热 K 蒸发源,使光电流上升到新的峰值。重复 Sb、K 2 种蒸发,当光电流达到最大值时,再转入 Sb、Na 与 Sb、K 2 种交替蒸发,直到光阴极的表面反射光颜色呈鲜艳的以紫蓝色为止。这样,就完成了阴极层的加厚工序。

2.2.4 $[\text{Cs,Rb}]\text{Na}_2\text{KSb}$ 阴极的形成

将像管烘烤温度降到 160~200 °C,通电加热碱金属 CsRb 源,对已形成的 Na_2KSb 阴极进行 CsRb 按 2:1 的原子比混合蒸气引入管内活化处理,其 CsRb 量使光电流下降到峰值的 60%~80%,恒温处理使光电流达到最大值,反复数次后,待光电流达到最大值停止蒸 CsRb。再通电加热 Sb 源,进行微量蒸 Sb。当光电流上升到峰值,然后又下降到峰值的 40%,切断 Sb 蒸发源。通电加热 CsRb 源,当光电流又一次上升到峰值时,立刻停止蒸 CsRb。重复 Sb、CsRb 交替蒸发 1~3 次,逐渐减少 Sb 量,逐渐使光电流下降到峰值的 40%、30%、20%。当积分灵敏度和红外响应均达到极大值时,停止 Sb、CsRb 交替蒸发。最后待光电流稳定后,取下烘箱,待像管冷至室温,最后封离排气台或转移阴极进行钎封。

2.3 工艺特点

本工艺没有初始 Sb 膜层,用 K 蒸气处理基底,并以 Sb、K 同时蒸发的形式形成 K_3Sb 单碱阴极。在阴极的制备过程中,Na 一次大过量,随后进行 Sb、K 交替蒸发,使光电流达到最大值。

阴极制备过程中,CsRb 是按 2:1 的原子比混合蒸气同时引入管内,使光电流达到新的峰值。

3 实验结果与讨论

采用上述工艺制备的 $[\text{Cs,Rb}]\text{Na}_2\text{KSb}$ 光阴极,在组分上较好的保证了 Na_2KSb 立方结构,减少了异质层,对阴极性能有了较大的提高,积分灵敏度在 335 $\mu\text{A/lm}$ 以上的成品率有所增加,在实验样管中突破了

410 $\mu\text{A/lm}$ 以上,达到 500 $\mu\text{A/lm}$,波长在 0.9 μm 处的光谱灵敏度可达到 9.5 mA/W 。其典型光谱特性曲线如图 1 所示。

实验结果表明,改进后的 $[\text{Cs},\text{Rb}]$ 光阴极具有以下特点:

(1)在形成阴极表面层和游离的碱金属中,由于以 Rb 代替了部分的 Cs,而碱金属 Rb 的电离能大于 Cs 的电离能,所以,改进后的 $[\text{Cs},\text{Rb}]\text{Na}_2\text{KSb}$ 光阴极的热电子发射比常规三碱阴极低。

(2)光谱灵敏度峰值波长红移,提高了红外响应。笔者认为其原因之一是在 Rb、Cs 处理过程中,将 Na_2KSb 膜置于一定压力的 Rb、Cs 混合蒸气中,由于 Rb 比 Cs 的原子小,更容易扩散到较深的 Na_2KSb 多晶体的晶界间隙中,同时还因为 Rb 较 Cs 要稳定,所以在工艺结束之后,反扩散出来的几率就比 Cs 小些。这种晶隙中 Rb 作为杂质原子的存在,可使逸出表面的光电子总量中高能电子减少而低能电子增加,从而提高了红外光的响应。

(3)工艺过程与 Rome 的方法相比,较简便和更易掌握;与三碱阴极的工艺相比,只是以 Rb、Cs、Sb 代替了 Cs、Sb 的处理,工艺稳定,更容易控制,这正是由于 Rb 比 Cs 较为稳定的原故。

4 $[\text{Cs},\text{Rb}]\text{Na}_2\text{KSb}$ 的结构和表面模型

鉴于某些图象转换和微测量器件的特殊需求,希望获得更低的热电子发射的光阴极,加进碱金属铷,可能会形成一个更为合理的表面层。在形成稳定的 Na_2KSb 层后,同时引进 Rb 和 Cs,这样进行 Rb、Cs 和 Sb 的表面处理时,可能会产生下列几种情况。

(1)减少阴极中异质层的作用

在原光电阴极的制备工艺中,首先是在室温条件下,形成初始 Sb 膜,其厚度使白光透过率下降 40%~65%。然后升温,并用碱金属 K 激活 Sb 膜,形成 K_3Sb 单碱阴极。此工艺易于造成 Sb 膜激活不彻底(特别是在初始 Sb 膜较厚的情况下),致使在阴极基底与 Na_2KSb 层之间形成一个富 Sb 异质层^[1]。该层同时也引起阴极层中化学计量上的变化,使阴极光学性质有所改变。这样,光电子逸出深度将受到严重影响。所以,首先形成一个初始 Sb 膜是不适宜的,应改为以 K 蒸气处理基底,随后以 K、Sb 同时蒸发的方法形成 K_3Sb 单碱阴极为宜。

(2)形成一个能够提供较多价电子的基底层

多碱光电阴极在激活处理的不同阶段,它的结构是不同的。一般光电阴极的基础是 Na_2KSb 、 NaK_2Sb 和 K_2CsSb 的固溶组合,而在好的阴极层中, Na_2KSb 占有极大部分,它使阴极灵敏度提高^[2]。原因是其晶系为 Na_2KSb 立方结构、晶格常数小、价电子浓度大,在一定量的光子作用下,能够提供较多的光电子。在光电阴极的制备中,首先形成单碱铷化物,再形成双碱铷化物,而双碱铷化物又是改进型四碱铷化物的基层。所以,基层结构的好坏,直接影响阴极的光电发射性能。

由电子衍射实验证实,对于一个光电发射性能好的多碱光电阴极, Na_2KSb 的衍射环极强,反之,阴极的光电发射性能较差。造成阴极性能较差的原因有以下 4 点:

1)在铷与碱金属交替蒸发过程中 Na 量太多,使阴极的组分为 Na_2KSb 和 Na_3Sb 的混合晶体。

2)在铷与碱金属交替蒸发过程中 K 量太多,使阴极的组分为 Na_2KSb 和 NaK_2Sb 的混合晶体。

3)在铷与碱金属交替蒸发过程中 Rb 量太多,使阴极的组分为 RbNa_2KSb 和 Rb_2NaKSb 混合晶体。

4)在铷与碱金属交替蒸发过程中 Sb 量太多,使阴极原有的灵敏度下降,阴极的组分为 RbNa_2KSb 和 RbNaKSb 的混合晶体。

以上 4 种情况的分别出现,将会导致阴极的组分偏离 RbNa_2KSb 立方结构,增大了晶格常数,从而减少了价带中的电子浓度。而光吸收、光电激发同电子浓度成正比,上述 4 种情况,减少价电子数,所以影响阴极的量子效率。原工艺中, RbNaKSb 阴极的形成是通过 Sb、K 与 SbNa 及 Sb、Rb 3 种交替蒸发实现的。随着交替

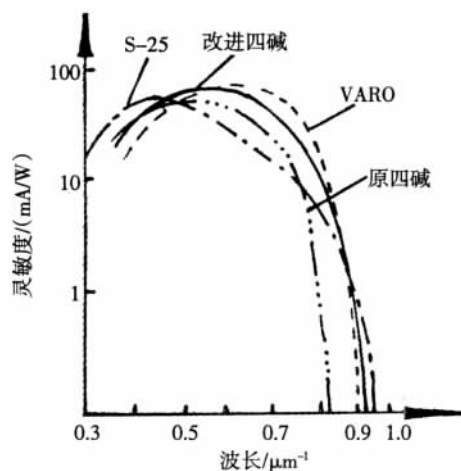


图 1 改进后的四碱光阴极光谱响应

蒸发次数的增加,光电流的峰值逐渐下降^[3]。工艺结束时,光电流的峰值只有最大值的45%左右。这种下降的主要原因,就是交替蒸发次数太多,引起Sb、K、Na、Rb的比例失调,造成阴极的组分为上面提到的1)、2)或3)、4)的情况。为此,将原工艺改为一次Na过量后的Sb、K同时蒸发,将光电流拉到极值。然后,制备工艺转入Sb、K与Sb、Na 2种交替蒸发,把Rb放到最后和Cs同时一起引入。在制备中精心控制,这样,就较好地避免了K和Na或Rb的过量引入。在交替蒸发过程中,有效的保持了光电流的峰值(或稍低于峰值)。

(3)降低表面电子亲和势

由于改进型四碱光阴极是用CsRb和Sb处理双碱锑化物Na₂KSb阴极制成的,因此探讨这类阴极的实质,就是分析CsRb和Sb的作用,提高多碱光阴极的红外响应和积分灵敏度的重要一环。

Na₂KSb阴极虽可提供数量较多的价电子,但由于其表面电子亲和势比较大($E_A=1.0\text{ eV}$),有相当数量的价电子被激发后不能逸出阴极表面,影响了光阴极的积分灵敏度。

对于多碱光阴极的表面结构,既要求有低的电子亲和势,又要求它越薄越好,以减少光电子通过时的能量丢失。因此,在改进型的制备工艺中,当以Na₂KSb为主要成分的基底层形成以后,即采取调整Na、K的比例步骤,并对Na₂KSb进行CsRb处理。但经过CsRb和Sb处理后,光学吸收没有变化。目前,这种光阴极可能是CsRb的表面层。根据最佳光电发射的需要,Na₂KSb应该是P型的,因此Na₂KSb必须是Sb丰富的。但是CsRb不应存在于一个Sb丰富的化合物表面,而是被化合成一个CsRb的表面态。最初的CsRb是掺入Na₂KSb体内,形成体积效应。

从目前制备的光电阴极借助于三碱的情况分析,有三种情况:一种是CsRb表面偶极子层,在大体均匀的体积上形成低的功函数表面;另一种是在体化合物和分开的表面化合物之间有异质结,表面化合物厚到能产生光电发射为止;第三种是CsRb掺入Na₂KSb阴极的体内形成体积效应。要使阴极具有高的积分灵敏度和红外响应,一定要使阴极具有足够的CsRb浓度。从含CsRb量来分析,改进型四碱光阴极高的灵敏度比低的灵敏度需要的CsRb量少些。因此,可能有少量CsRb都集中到薄的表面膜里。这样CsRb就有作为掺杂物存在的可能。

根据以上的分析,在Na₂KSb表面形成RbK₂CsSb的本征层,会在表面出现有利于降低有效电子亲和势的能带弯曲(见图2所示)^[4]。用这种工艺制备的四碱光阴极,其积分灵敏度最大可达280 $\mu\text{A/lm}$ 。而在改进工艺中,RbK₂CsSb是作为一个过渡层,继而做成更薄的本征层,这样改进型四碱光阴极的能带结构如图3所示。它使 E_A 降低至0.28 eV左右,阈值波长可延伸到9 600 nm以上,从而使积分灵敏度有较大幅度提高。

改进工艺中减少了交替蒸发Sb、CsRb的次数,在制备完RbK₂CsSb以后接着就同时引入CsRb,这样就大大地缩短了阴极的激活时间,从而在RbK₂CsSb的过渡层上,形成了更薄的[CsRb]₃Sb的本征层,这对形成一个比较薄的稳定的表面层,提高光电发射性能是十分有利的,因此,获得了更高的灵敏度及低的热发射、高的红外响应,为满足像管的性能指标提供了有利的条件。

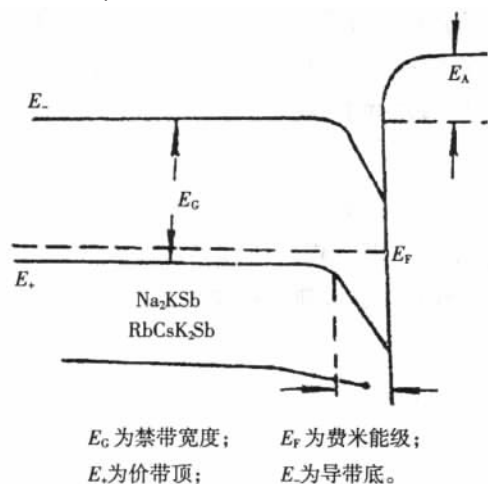


图2 原四碱光阴极基能带图

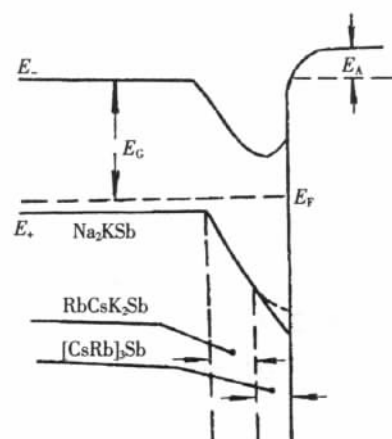


图3 改进型四碱光阴极基能带图

5 结束语

笔者对加铷的 $[\text{Cs,Rb}]\text{Na}_2\text{KSb}$ 光阴极进行了大量的实验研究,获得了较为满意的结果。并将此种光阴极直接应用于各种成象增强管中。实践证明:该光阴极的稳定性好,提高了从绿光到红外的响应,热发射小,工作中图象对比度变好。但作为光电阴极的一种较新类型,仍是值得进一步研究的课题。

参考文献:

- [1] A·H·萨默,侯询译. 光电发射材料[M]. 北京: 科学出版社,1979.
- [2] GHOSH C, VARMA B P. Preparation and study of Properties of a few alkali antimonide Photocathodes [J]. J Applphys,1978, 49(8): 4549~4553.
- [3] 李朝木,李谷川,贾文. 多碱光电阴极[J]. 真空与低温,1992,11(1): 11~13.
- [4] 李朝木,曾正清,陈群霞. GaN 负电子亲和势光阴极材料的生长研究[J]. 真空与低温,2008,14(4): 236~239.

欢迎订阅 2009 年《真空与低温》杂志

《真空与低温》杂志是中国航天科技集团公司主管、由第五研究院五一〇研究所主办的兼顾学术与技术类的刊物,是《中国核心期刊(遴选)数据库》收录期刊、《中国学术期刊(光盘版)》入网期刊、《中国导弹与航天文摘》、《万方数据——数字化期刊群》入选期刊。1999 年 12 月本刊获得中国学术期刊综合评价数据库来源期刊证书及《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录证书。2000 年 12 月本刊荣获首届《中国学术期刊(光盘版)规范》全国评比执行优秀奖。1982 年创刊,从 1995 年起,向国内外公开发行。国内统一刊号:CN 62-1125/04,国际标准刊号:ISSN 1006-7086。本刊旨在尽快向广大读者介绍国内外真空与低温的发展动态,介绍与之有关的新设备、新工艺、新材料、新途径,着重反映真空与低温这两门学科在现代学科技术中的应用与发展,介绍它们在国民经济各部门中的最新应用。

《真空与低温》下设“综述”、“研究报告”、“知识与进展”、“市场信息”等专栏。本刊文章内容丰富,其中有著名真空与低温专家撰写的“综述”论文,涉及到真空与低温前沿学科发展,起导向性作用;“知识与进展”专栏的学科性介绍和所列的最新应用颇受读者好评。除外,本刊从 1997 年开展广告业务,彩色广告质量好,深受广大广告客户的好评。欢迎广大读者订阅。

《真空与低温》杂志为季刊,大 16 开本,每期 64 页,定价 10.00 元,全年 40.00 元(包括邮寄费)。每季度的第三月中旬开始发行。需订阅者,请填写订阅单和地址卡,连同汇款一并从银行或邮局寄汇。

银行信汇:兰州工行开发办渭源路分理处中国航天科技集团公司第五研究院五一〇研究所,帐号:2703003909022100516。

邮局汇款:兰州 94 号信箱《真空与低温》编辑部,邮政编码:730000。