13

Метод регистрации фотоэмиссионного тока в процессе формирования фотоэмиссионного покрытия

© П.И. Коновалов, Д.Г. Акопян, Р.И. Нуртдинов

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики,
127030 Москва, Россия
e-mail: david7991@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2024 г.
В окончательной редакции 15 ноября 2024 г.
Принято к публикации 2 декабря 2024 г.

Представлен новый метод регистрации фотоэмиссионного тока в процессе формирования фотокатода, позволяющий за счет фиксирования фотоэмиссионного сигнала без „паразитных“ составляющих в виде токов утечки, ионизации, термоэмиссии, повысить квантовый выход формируемого фотокатода. Дано описание метода и способа его реализации. Представлены полученные результаты экспериментов по формированию массивного фотокатода Cs_3Sb с применением нового метода регистрации.

Ключевые слова: фотоэмиссионный материал, фототок, массивный фотокатод.

DOI: 10.61011/JTF.2025.04.60017.277-24

Введение

Формирование фотокатода является неотъемлемой частью технологии изготовления любого вакуумного фотоэлектронного прибора от простейших фотоэлементов и до сложнейших хронографических электронно-оптических преобразователей.

Практически все эффективные фотокатоды (чисто металлические фотокатоды не рассматриваются) либо полностью формируются, либо как минимум активируются в вакуумной среде с использованием метода контроля фототока, т.е. реакции фотокатода на воздействие излучения заданного спектрального диапазона, соответствующего области чувствительности формируемого материала [1–3]. Так как большая часть приборов оснащена фотокатодами на базе антимонидов щелочных металлов, далее будем использовать термин „формирование“, понимая под этим, в том числе и процесс активирования некоторых типов фотокатодов с использованием щелочных металлов.

Фактически процесс формирования фотокатода представляет из себя процесс последовательного, либо параллельно-последовательного нанесения на подложку элементов, образующих после реакций друг с другом тот или иной фотоэмиссионный материал, — чаще всего такими элементами являются сурьма, теллур, щелочные металлы (Cs, K, Na), кислород — с контролем процесса по фотоотклику, для чего между подложкой под фотокатод и дополнительным электродом прикладывается ускоряющее напряжение, и в образовавшейся цепи измеряется фотоэмиссионный ток.

Большая часть фотоэмиссионных материалов, за исключением соединений класса A^3B^5, формируются при температурах, превышающих нормальные условия, что на определенной стадии процесса или при некоторых неблагоприятных обстоятельствах процесса приводит к существенному росту так называемого „темнового тока“, т.е. росту уровня сигнала, который регистрируется аппаратурой при отсутствии засветки формирующегося материала. В ряде случаев это приводит к невозможности увидеть фотоэмиссионный ток, так как темновой сигнал становится в десятки раз выше (рис. 1), и тогда процесс продолжается с контролем по темновому току, что приводит к невозможности однозначно определить, достаточно ли подано щелочного металла, нужно ли его скачивать или нужно продолжать воздействие, что сейчас происходит с эмиссионной способностью фотокатода. Подобный подход приводит к получению фотокатода не оптимального состава и не лучшей эффективности, что сказывается на уровне выхода годных приборов при их серийном производстве, а также существенно

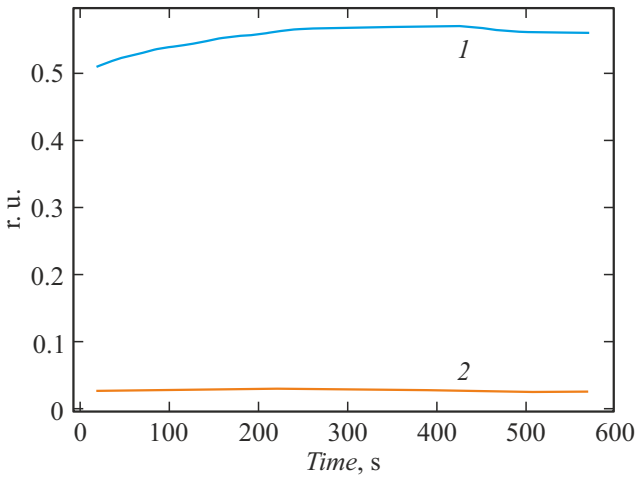


Рис. 1. Графики изменения фотоэмиссионного и темнового токов при применении классического метода регистрации: *1* — суммарный ток, *2* — фотоэмиссионный ток.

увеличивает сроки разработки новых изделий за счет времени на эмпирический подбор режимов формирования по „темновому току“.

Так, например, при формировании фотокатода фотоэлектронных умножителей с напыляемыми динодами, когда в качестве материала для вторично-электронной эмиссии используется какой-нибудь антимонид щелочных металлов, формирование и фотоэмиссионного и вторично-эмиссионного материала происходит одновременно. Но фотокатод работает на просвет и соответственно должен иметь существенно меньшую толщину, чем вторично-эмиссионный материал динодов — в результате нагонка большого количества щелочного металла в ходе процесса, необходимая для проработки большой толщины заранее напыленного на диноды слоя сурьмы и выполняемая по темновому току фотокатода, а значит не позволяющая отслеживать качество фотокатода, приводит к смещению эффективности процесса либо в сторону фотоэмиссии (потеряем усиление прибора), либо в сторону вторично-электронной эмиссии (потеряем квантовый выход фотокатода и, как следствие, отношение „сигнал/шум“).

Формирование массивных фотокатодов, работающих на отражение, также требует нагонки большого количества щелочного металла для полной проработки заранее напыленного слоя сурьмы. В результате довольно длительный период времени фотоэмиссионный ток остается неизвестным, так как его невозможно зарегистрировать на фоне высоких значений темнового тока, что приводит к невозможности точно определить момент получения оптимальной стехиометрии фотокатода. Формирование массивных фотокатодов зачастую происходит при температурах более 200 °C, что выше температуры разрушения фотоэмиссионного материала [4], и поэтому нагонка щелочного металла всегда сопровождается двумя противодействующими процессами: образование химического соединения нужной стехиометрии и термическое разрушение этого соединения. Правильный выбор момента начала охлаждения прибора определяет в итоге в каком состоянии фотокатод будет охлажден до температур, при которых его разрушение уже не случится, а, следовательно, определяет результирующий квантовый выход сформированного фотоэмиссионного материала.

Кроме описанных выше примеров, проблема высокого темнового тока создает серьезные препятствия развитию направления формирования фотокатодов на базе антимонидов щелочных металлов методом молекулярно-лучевой эпитаксии [5], где для реализации молекулярного потока сурьмы необходимо поднимать температуру до 380 °C–400 °C.

Таким образом, на сегодняшний день задача регистрации фотоэмиссионного тока в процессе формирования фотокатода является крайне актуальной.

1. Структура регистрируемого фототока

В процессе формирования фотокатода регистрируемый фототок I_{Reg}, по сути, является интегральным значением, объединяющим фотоэмиссионный ток I_F, ток утечки по изолятору I_L, термоэмиссионный ток с учетом воздействия электрического поля I_T, ионизационный ток I_I, ток, вызванный наводками различного происхождения I_{In}:

$$I_{Reg} = f(I_F, I_T, I_L, I_I, I_{In}).$$

Фотоэмиссионный ток — это ток, создаваемый фотоэлектронами, образованными в результате фотоэмиссии [6]. Фотоэмиссионный ток зависит от напряженности электрического поля вблизи поверхности фотокатода $E = U_a/L$, а также от уровня мощности излучения, вызывающего фотоэмиссию P

$$I_F = f_2(U_a/L, P, S),$$

где L — расстояние между электродом-коллектором и подложкой под фотокатод, U_a — напряжение, которое подается на коллектор, S — чувствительность фотокатода в момент регистрации к длине волны падающего излучения мощностью P.

Ток утечки по изолятору — ток, протекающий в цепи регистрации фототока, безотносительно эмиссионных и ионизационных процессов. Ток утечки пропорционален напряжению U_a, которое подается на электрод регистрации, и обратно пропорционален сопротивлению изолятора R:

$$I_L = f_3(U_a/R).$$

В процессе формирования фотокатода сопротивление изолятора может меняться в широких пределах как в результате осаждения щелочных металлов и образования дополнительных проводящих зон, так и в результате собственной температурной зависимости проводимости материала изолятора. В обоих случаях сопротивление снижается намного сильнее при недостаточно качественной технохимической подготовке изолятора к процессу формирования фотокатода, так как на нем могут оставаться различные загрязнения.

Ионизационный ток возникает в результате процессов фотоионизации и ударной ионизации (фотоэлектронами) паров щелочного металла и зависит от спектрального состава излучения, используемого для подсветки фотокатода, т. е. от энергии квантов $E_{h\nu}$ (длина волны излучения определяет энергию кванта) для случая фотоионизации, от энергии электрона в момент удара E_e в случае ударной ионизации, от энергии ионизации щелочного металла E_I, а, следовательно, от типа щелочного металла, а также от парциального давления этого металла P_{Me} внутри зоны формирования фотокатода, определяющего концентрацию молекул металла. Ионизационный ток I_I в первом приближении можно представить как сумму тока фотоионизации I_{FI} и тока ударной ионизации I_{II}

и определяется по формуле (1). При этом последняя составляющая является суммой токов, полученных в процессе ударной ионизации как фотоэлектронами I_{IIF}, так и термоэмиссионными электронами I_{IIT} и определяется по формуле (2):

$$I_I = I_{FI} + I_{II} = I_{FI} + I_{IIF} + I_{IIT}, \quad (1)$$

$$I_{II} = I_{IIF} + I_{IIF}, \quad (2)$$

$$I_{FI} = f_4(E_{h\nu}, E_I, P_{Me}),$$

$$I_{IIF} = f_5(E_{eh\nu}, E_I, P_{Me}),$$

$$I_{IIT} = f_6(E_{eT}, E_I, P_{Me}),$$

где $E_{eh\nu}$ — энергия фотоэлектрона, E_{eT} — энергия термоэлектрона.

Термоэмиссионный ток определяется количеством электронов, имеющих собственную энергию выше уровня потенциального барьера границы раздела „твердое тело–вакуум“. Термоэмиссионный ток существует безотносительно фотоэмиссионных процессов и зависит, согласно закону Ричардсона–Дэшмана [7], от типа материала и температуры:

$$I_T = AT^2 \exp[-b/kT],$$

где A — константа материала, b — работа выхода.

Следует отметить, что электрическое поле, образованное положительным напряжением смещения на коллекторе фотоэлектронов, влияет на изгиб энергетических зон на границе раздела „твердое тело–вакуум“, увеличивая количество эмитированных электронов.

Таким образом, регистрируемый в процессе формирования фотокатода ток представляется следующим образом:

$$I_1 = I_{Reg} = I_F + I_T + I_L + I_{FI} + I_{IIF} + I_{IIT} + I_{In}. \quad (3)$$

2. Метод регистрации фотоэмиссионного тока

Рассматривая структуру регистрируемого в процессе формирования фотокатода тока, можно заметить, что:

— при отсутствии засветки на формируемом фотокатоде регистрируемый ток не содержит составляющей фотоэмиссионного тока, а в структуре регистрируемого тока остается только часть ионизационного тока, вызванная ударной ионизацией электронами термоэмиссионного процесса [8]:

$$I_2 = I_{Reg.d.} = I_T + I_L + I_{IIT} + I_{In}; \quad (4)$$

— при подаче на коллектор электронов отрицательного потенциала относительно фотокатода при наличии засветки фотокатода в регистрируемом токе помимо токов наводок останутся только ток утечки по изолятору и составляющая ионизационного тока, связанная с фотоионизацией:

$$I_3 = I_{Reg.neg.} = I_L + I_{FI} + I_{In}; \quad (5)$$

Структура регистрируемого тока при различных условиях регистрации

Структура регистрируемого тока		I_1	I_2	I_3	I_4
Особенности режима	Подсветка	+	−	+	−
	Потенциал на аноде	+	+	−	−
Истинный фототок	$f_2(U_a/L, P, S)$	+	−	−	−
Термоэмиссионный ток	$AT^2 \exp[-b/kT]$	+	+	−	−
Ток утечки	$f_3(U_a/R)$	+	+	+	+
Ток фотоионизации	$f_4(E_{h\nu}, E_I, P_{Me})$	+	−	+	−
Ток ударной ионизации от фотоэлектронов	$f_6(E_{eh\nu}, E_I, P_{Me})$	+	−	−	−
Ток ударной ионизации от термоэлектронов	$f_7(E_{eT}, E_I, P_{Me})$	+	+	−	−
Ток наводок	I_{In}	+	+	+	+

— при подаче на коллектор электронов отрицательного потенциала и в условиях отсутствия засветки в регистрируемом токе помимо токов наводок останется только ток утечки по изолятору:

$$I_4 = I_{Reg.d.neg} = I_L + I_{In}. \quad (6)$$

Рассмотренные условия и составляющие регистрируемого в этих условиях тока обобщены в таблице.

Анализируя таблицу, используя формулы (3)–(6), можно получить:

$$I_5 = I_1 - I_2 = I_{Reg} - I_{Reg.d.} = I_F + I_{FI} + I_{IIF}. \quad (7)$$

Ток фотоионизации

$$I_6 = I_3 - I_4 = I_{Reg.neg.} - I_{Reg.d.neg.} = I_{FI}. \quad (8)$$

Сумму фотоэмиссионного тока и тока ударной ионизации от фотоэлектронов можно получить, используя формулы (7) и (8):

$$I_7 = I_5 - I_6 = I_1 - I_2 - I_3 + I_4 = I_F + I_{IIF}. \quad (9)$$

Таким образом, регистрируя ток в четырех различных комбинациях условий регистрации, можно элементарными математическими операциями получить значение суммы фотоэмиссионного тока и тока, образованного процессом ударной ионизации молекул щелочного металла фотоэлектронами.

Учитывая, что эти токи связаны соотношением

$$I_{IIF} = I_F \sigma \int_0^l (P_{AM}/kT)\, dl, \quad (10)$$

где P_{AM} — парциальное давление щелочного металла, σ — коэффициент, учитывающий вероятность ионизации щелочного металла, l — расстояние между электродами, можно получить формулу (11) для определения

истинного фототока:

$$I_F = I_7 \Big/ \left(1 + \sigma \int_0^l (P_{AM}/kT)dl\right). \qquad (11)$$

Если принять за парциальное давление паров щелочных металлов максимально возможное давление паров цезия во время процесса формирования $P_{Cs} = 1\,\text{Pa} = 10^{-2}\,\text{mbar}$, температуру $T = 473\,\text{K}$, максимальное значение сечения ионизации цезия $\sigma_{Cs} = 10 \cdot 10^{-20}\,\text{m}^2$ [9] и расстояние между анодом и катодом в $l = 1\,\text{mm} = 10^{-3}\,\text{m}$, то соотношение тока ударной ионизации и фотоэмиссионного тока по формуле (10) будет равно

$$I_{IIF}/I_F = \int_0^l \sigma_{Cs} P_{AM}/kT\, dl$$

$$= \int_0^{10^{-3}} (10 \cdot 10^{-20} \cdot 1)/(1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 473)dl = 0.016.$$

То есть влияние токов ударной ионизации в приборах с межэлектродным расстоянием менее 1 mm незначительно и им можно пренебречь. Однако для $l \geq 40\,\text{mm}$ соотношение $I_{IIF}/I_F \geq 0.6$ становится значительно больше, и в таком случае влияние токов ударной ионизации необходимо устранять. Способы устранения влияния токов ударной ионизации и их реализация будут рассмотрены в дальнейших работах.

3. Реализация метода регистрации фотоэмиссионного тока

Для реализации описанного выше метода регистрации разработано устройство, схема которого представлена на рис. 2.

Работой устройства регистрации управляет микроконтроллер *1*, который задает частоту смены полярности питания фотокатода *4*, меняя потенциал на выходе блока питания *2* за счет частоты смены управляющего сигнала на входе блока питания *2*, и управляет частотой включения/выключения подсветки фотокатода лазером *3*, тем самым обеспечивая синхронизацию всех комбинаций подсветки и смены полярности питания фотокатода. Формируемое падение напряжения на резисторе *5*, в результате протекания через него фототока, регистрируется микроконтроллером после его усиления усилителем *6* и инвертирования инвертором *7*, после чего микроконтроллером проводятся вычисления фотоэмиссионного и термоэмиссионного токов, которые выводятся на внешнее устройство *8* в виде графика изменения этих значений.

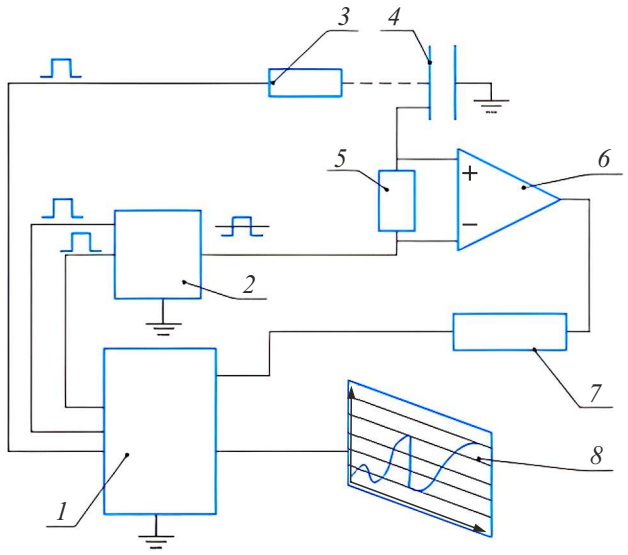


Рис. 2. Измерительный комплекс: *1* — микроконтроллер, *2* — двухполярный блок питания, *3* — лазер, *4* — фотокатод, *5* — измерительный резистор, *6* — операционный усилитель, *7* — инвертор, *8* — самописец (дисплей).

Смена полярности питания фотокатода приводит к изменению направления тока через резистор *5*, из-за чего регистрируемый сигнал является двухполярным, поэтому в измерительном комплексе используется инвертор *7*, преобразующий отрицательный сигнал в положительный и пропускающий положительный сигнал без изменений.

Регистрируемый сигнал изменяется в диапазоне от нескольких сотен микровольт до десятков вольт. Регистрировать такой большой диапазон напрямую невозможно, поэтому в составе комплекса используется усилитель *6* с набором коэффициентов усиления, что позволяет перекрыть весь регистрируемый диапазон напряжений.

Подробное описание устройства регистрации представлено в [10].

4. Экспериментальная проверка эффективности метода

Для проверки эффективности метода проводилась серия процессов формирования массивного фотокатода Cs_3Sb в составе серийно выпускаемого ФГУП „ВНИИА“ сильноточного фотоэлемента для регистрации быстропротекающих процессов VD2000. Устройство фотоэлемента представлена на рис. 3.

До начала формирования фотокатода на металлическую подложку осаждалась пленка сурьмы, толщина которой контролировалась по сопротивлению свидетеля и соответствовала сопротивлению 10 Ω/square. Полученная пленка сурьмы обрабатывалась в парах цезия при температуре 200 °C и параллельно контролировалось из-

менение фототока с помощью разработанного метода регистрации, где в качестве источника света для подсветки фотокатода применялся лазер с длиной волны 405 nm. Формирование фотокатода осуществлялось по известной технологии [4], однако прекращение процесса происходило по пику истинного фотоэмиссионного тока, а не по пику суммарного сигнала.

График изменения давления в объеме прибора и регистрируемых сигналов на всем процессе формирования фотоэмиссионного слоя представлен на рис. 4.

В начале процесса в прибор напускался цезий, после чего осуществлялся его нагрев до тех пор, пока не будет достигнут пик по фотоэмиссионному току. По достижению максимума в промежутке 1500–2000 s, прекращался нагрев и отпаивался источник щелочного металла, поэтому на данном участке данные на графике отсутствуют. Далее прибор снова нагревался до момента достижения пика фотоэмиссионного тока, который был достигнут в промежутке 3000–4000 s, после чего процесс формирования фотокатода прекращался и прибор остывал под печью.

Как можно заметить из графиков, падение фотоэмиссионного тока начинается раньше момента, когда снижаются токи утечки, ионизации и термоэмиссии, т. е. прекращение процесса по пику суммарного сигнала привело бы к значительному снижению фотоэмиссионного сигнала и соответственно к падению итоговой чувствительности сформированного фотоэмиссионного покрытия.

Средняя интегральная чувствительность фотокатодов, сформированных по технологии, где прекращение осуществляется по падению суммарного сигнала, составляет 33.37 μA/Lm, в то время как средняя интегральная чувствительность изготовленных фотокатодов при прекращении процесса формирования по падению истинного фотоэмиссионного тока составляет 41.06 μA/Lm. На длине волны $\lambda = 410$ nm квантовая



Рис. 3. Фотоэлемент VD2000.

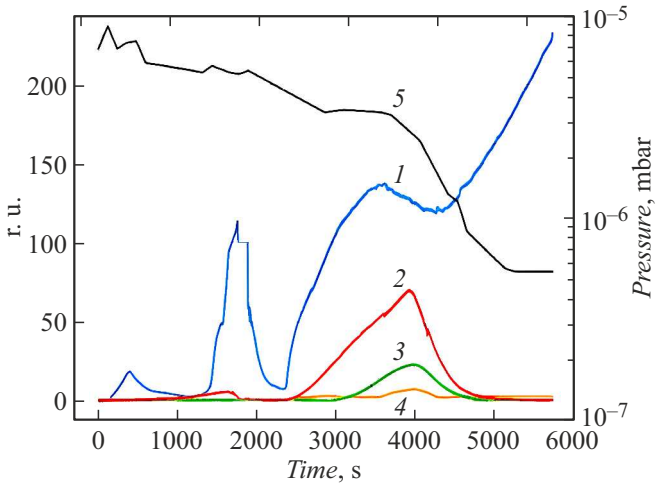


Рис. 4. Графики изменения регистрируемых сигналов разработанным методом регистрации: *1* — фотоэмиссионный ток, *2* — ток утечки, *3* — термоэмиссионный ток и ток утечки, *4* — ток фотоионизации, *5* — давление в объеме прибора.

эффективность изготовленных фотокатодов составляет $Y = 10.85 \cdot 10^{-2}$ electron/photon, а на длине волны $\lambda = 450$ nm $Y = 13.57 \cdot 10^{-2}$ electron/photon.

Проверка нормальности распределения полученных результатов проводилась по критерию Пирсона.

Сравнение результатов, полученных с применением стандартного метода, с результатами, полученными с применением разработанного метода регистрации, проводилась по критерию Стьюдента, где сравнивались математические ожидания двух выборок

$$H_0: \ \mu_1 = \mu_2; \quad H_1: \ \mu_1 \neq \mu_2.$$

Среднее значение чувствительности, среднеквадратичное отклонение и количество наблюдений по стандартному методу регистрации равны

$$\overline{X}_{st} = 33.37\,\mu\text{A/Lm},$$

$$\sigma_{st} = 9.24\,\mu\text{A/Lm},$$

$$n_{st} = 38.$$

Среднее значение чувствительности, среднеквадратичное отклонение и количество наблюдений по предложенному методу регистрации равны

$$\overline{X} = 41.06\,\mu\text{A/Lm},$$

$$\sigma = 5.84\,\mu\text{A/Lm},$$

$$n = 16.$$

Критическое значение статистики Стьюдента

$$t_{\text{cr}} = \frac{\overline{X} - \overline{X}_{st}}{\frac{\sigma^2}{n-1} + \frac{\sigma_{st}^2}{n_{st}-1}} = \frac{41.06 - 33.37}{\sqrt{\frac{5.84^2}{15} + \frac{9.24^2}{37}}} = 3.59.$$

Значение p-value для t_{cr} с числом степеней свободы $N = \min(n-1, n_{st}-1)$

$$p - \text{value}(3.59; 15) = 0.003.$$

При уровне значимости $\alpha = 0.05$ гипотеза равенства математических ожиданий опровергается, так как $\alpha > p$-value, соответственно принимается вторая гипотеза, что математическое ожидание экспериментальных данных, полученных разработанным методом, отличается от данных, полученных стандартным методом, что подтверждает преимущество контроля процесса формирования фотокатода разработанным методом.

Заключение

Таким образом, разработанный метод регистрации фотоэмиссионных характеристик позволил выделить фотоэмиссионную составляющую из общего сигнала, регистрируемого в стандартных процессах формирования фотокатода, и обеспечил возможность устранения проблемы контроля за изменением фотоэмиссионного тока в процессе формирования массивного фотокатода Cs_3Sb.

Прекращение процесса формирования фотокатода по достижению пика истинного фотоэмиссионного тока позволило повысить среднюю интегральную чувствительность изготавливаемых массивных фотокатодов на 23 % и снизить среднее квадратическое отклонение чувствительности в 1.5 раза.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.В. Юпашевский, А.В. Миронов, В.К. Макуха. *Автоматизация управления процессом формирования мультищелочного фотокатода* (Новосибирск, 2018), с. 4.

[2] А.В. Демиденко, Н.А. Пхайко, А.И. Арефьев, А.Г. Казаков, Ю.Л. Лыжина. XII Междунар. научно-техническая конф. „Вакуумная техника, материалы и технология“ *Формирование фотокатода на основе соединения $SbCs_3$ методом послойного нанесения* (Москва, КВЦ „Сокольники“, 2017, 11–13 апреля), с. 4.

[3] М.Н. Ачасов, В.В. Анашин, А.В. Боженок, П.Д. Воблый, В.Б. Голубев, А.А. Жуков, А.А. Король, С.Б. Орешкин, Е.Э. Пята, С.И. Середняков, Ю.А. Тихонов, Ю.В. Усов, Б.А. Шварц. *Разработка вакуумных фототриодов для сцинтилляционных калориметров* (ИЯФ, Новосибирск, 2005), с. 32.

[4] А. Соммер. *Фотоэмиссионные материалы,* пер. с англ. Энергия, М., 1973 (Принстон, Нью Джерси, 1968)

[5] В.В. Баланюк, И.А. Дубовой, В.Ф. Краснов, С.Л. Мушер, Ю.Е. Нестерихин, В.Э. Рябченко, А.М. Прохоров, В.К. Ушаков, М.Я. Щелев. ЖТФ, **59** (1), 161 (1989).

[6] Т. Рейхель, М. Иедличка. *Фотоэлектронные катоды,* пер. с чеш. В.Н. Пшениснова (Энергия, М., 1968), с. 160.

[7] Н.А. Соболев, А.Г. Берковский, Н.О. Чечик, Р.Е. Елисеев. *Фотоэлектронные приборы* (Наука, М., 1965)

[8] П.И. Коновалов, Д.Г. Акопян, Р.И. Нуртдинов, О.А. Герасимчук. *Способ регистрации фотоэмиссионного и термоэмиссионного токов в процессе формирования фотоэмиссионного и/или вторично-эмиссионного покрытия* (Пат. 2807302 RU, МПК H01J 9/12, H01J 40/06, М., 2023), 19 с.

[9] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. под ред. И.С. Григорьева, К.З. Мейлихова. *Физические величины:* справочник (Энергоатомиздат, М., 1991), 1232 с.

[10] П.И. Коновалов, Д.Г. Акопян, Р.И. Нуртдинов, Д.В. Никишин, О.А. Герасимчук. *Устройство регистрации фотоэмиссионного и термоэмиссионного токов в процессе формирования фотоэмиссионного и/или вторично-эмиссионного покрытия* (Пат. 221588 RU, МПК H01J 9/12, H01J 40/06, М., 2023), 11 с.