

## НОВЫЕ ФОТОКАТОДЫ

*Н. С. Хлебников и Н. С. Зайцев, Москва*

1. В 1931 г., увлеченный изобретенными им фотоэлементами с запирающими слоями, Б. Ланге<sup>1</sup> несколько поспешил объявить, что фотоэлементы с внешним фотоэффектом достигли своего предела чувствительности и что перед ними нет уже никакого будущего. К счастью для техники, он оказался неправ.

Еще в 1930 г. Коллером были впервые описаны кислородно-серебряно-цезиевые фотокатоды, фотоэлементы с которыми ныне вошли во всеобщее широчайшее употребление. Эти фотокатоды обладают интегральной чувствительностью, примерно раз в 10 превышающей чувствительность тех, свойства которых послужили Ланге основой для его предсказаний, а квантовый выход для них (в области селективного максимума) вместо 1—2% может достигать 20—25%. Дальнейший шаг огромного значения был окончательно оформлен в 1934 г. работами Кубецкого и П. Фарнсворта<sup>2</sup> по вторичной эмиссии. Электронные умножители, ими изобретенные, позволяют получать для фотоэлементов с внешним фотоэффектом чувствительности, в  $10^6$ — $10^7$  раз большие, чем те, которые наблюдал Ланге,— чувствительности такой величины, которых никогда не получить ни с каким другим видом фотоэффекта.

Можно, конечно, считать — и это будет вполне справедливо, — что высокая чувствительность электронных умножителей имеет своим основанием совершенно новое явление — вторичную эмиссию<sup>3</sup>, а не сам фотоэффект. Но в то же время нельзя забывать о том, что вторичная эмиссия может быть использована лишь в сочетании с внешним фотоэффектом и не может быть применена для фотоэлементов, основанных на других видах фотоэффекта.

Новый крупный шаг вперед — на сей раз уже в направлении самих фотокатодов — был сделан в 1936 г. Эти новейшие фотокатоды, обладающие целым рядом замечательных свойств, и являются предметом нашей статьи.

2. Если проследить историю этого открытия, то оказывается, что его истоки лежат в одной из сравнительно старых работ (1910 г.) классиков фотоэффекта — Поля и Прингсгейма<sup>4</sup>. Эта работа была посвящена исследованию фотоэффекта сплавов щелочных металлов (К) с некоторыми тяжелыми металлами (Рb, Вi, Тl). В этой работе было изучено влияние относительных концентраций обеих компонент сплавов и был сделан ряд выводов, не представляющих принципиального интереса с точки зрения современных взглядов на фотоэффект.

Но так как в те времена фотоэффект не имел столь большого практического значения, как сейчас, и, кроме того, с точки зрения практики эти сплавы не давали преимуществ по сравнению с существовавшими (гидридно-калиевыми) фотокатодами, а для теоретических исследований изучение сплавов было явно преждевременным, то эта работа не вызвала откликов. В дальнейшем, когда техника поставила вопрос о высокочувствительных фотоэлементах (для звукового кино, телевидения и т. д.), усовершенство-

вание фотокатодов под влиянием аналогий между фотоэлектрической и термионной эмиссией, изученной ранее фотоэффекта (например торированные катоды), пошло в направлении создания „тонкопленочных“ фотокатодов<sup>5</sup>. Плодотворной оказалась и другая аналогия более внешнего характера (с областью фотографии), которая была установлена Оллином<sup>6</sup>, расширившим класс „сенсibilизаторов“ щелочных металлов, из которых давно был известен применявшийся еще Эльстером и Гейтелем<sup>7</sup> водород (обработка поверхности калия разрядом в водороде — гидридно-калиевые фотокатоды). Важнейшим практическим результатом, к которому привело развитие этих двух направлений, явилось создание кислородно-серебряно-цезиевых катодов<sup>8</sup>.

Первым продолжателем Поля и Прингсгейма оказался 26 лет спустя Герлих<sup>9</sup>, обратившийся к указанному ими пути вследствие того, что все существовавшие фотокатоды, не исключая и кислородно-серебряно-цезиевого, не удовлетворяли ряду требований, предъявляемых к ним развившейся техникой разнообразных фотоэлектрических приборов.

3. Обладая высокой интегральной чувствительностью при прямом освещении, которая обусловлена особенностями распределения чувствительности по спектру, кислородно-серебряно-цезиевые фотокатоды не дают возможности получить высокую чувствительность при обратном освещении<sup>1</sup>). Это является следствием двух обстоятельств. Прежде всего, в таких катодах при обратном освещении неизбежно поглощение света основным металлом (серебром), которое присутствует не только в виде подкладки, но и вкраплено в большом количестве<sup>2</sup>) в промежуточный слой, и значительная часть света теряется прежде, чем достигнет внешней поверхности катода, где расположены центры эмиссии. Поэтому для того, чтобы вообще иметь возможность работать при обратном освещении, необходимо иметь по возможности более тонкий промежуточный слой. Однако с уменьшением толщины промежуточного слоя уменьшается число активных мест<sup>10</sup>, на которых могут адсорбироваться цезиевые атомы, обращаясь в эмиссионные центры с низкой работой ионизации. В результате этого оказывается, что кривая распределения чувствительности по спектру для тонкослойного кислородно-серебряно-цезиевого фотокатода не имеет значительного максимума в длинноволновой части спектра, даже при прямом освещении. Для обратного же освещения он отсутствует совершенно. Все это можно видеть на рис. 1, где на кривой *a*, относящейся к тонкослойному кислородно-серебряно-цезиевому катоду при прямом освещении, еще можно заметить небольшой подъем между 700 и 800 мμ, на кривой же *b* (тот же катод при обратном освещении) на максимум нет ни малейшего намека.

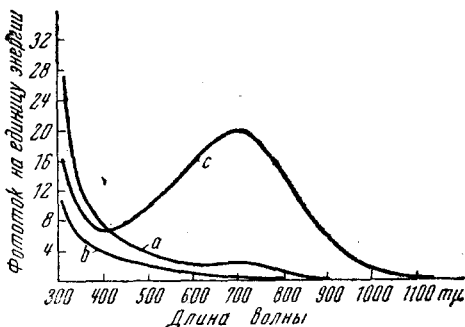


Рис. 1. Распределение чувствительности по спектру для кислородно-серебряно-цезиевых фотокатодов (по Ключе): *a* — прозрачный катод при прямом освещении; *b* — прозрачный катод при обратном освещении; *c* — непрозрачный катод

<sup>1</sup>) Прямым освещением мы называем тот случай, когда свет падает непосредственно на эмитирующую поверхность катода; обратное освещение — освещение катода со стороны подкладки.

<sup>2</sup>) При изготовлении кислородно-серебряно-цезиевых катодов чувствительный слой получается разложением окиси серебра  $Ag_2O$  парами цезия<sup>10</sup> согласно уравнению  $Ag_2O + 2Cs = Cs_2O + 2Ag$ , так что серебро содержится в таком слое в большой концентрации: 2 атома на каждую молекулу  $Cs_2O$ .

Интегральная чувствительность даже для лучших образцов таких фотокатодов, изготовленных в лабораторных условиях, не превышает  $17 \mu\text{A}/\text{Lm}$ , против  $60\text{--}70 \mu\text{A}/\text{Lm}$  для обычных кислородно-серебряно-цезиевых фотокатодов (также изготовленных в лабораторных условиях).

Между тем получение высокой чувствительности при обратном освещении и особенно чувствительности в длинноволновой части спектра представляет огромный интерес в связи с разработкой новых фотоэлектрических приборов — электронных преобразователей изображений<sup>11</sup>, для телевизионной системы Фарнsworthа<sup>12</sup> и в ряде других случаев.

4. Герлих задался целью создать фотокатоды, которые были бы прозрачными в том смысле, что не поглощали бы полностью ни падающего света, ни освобожденных в толще слоя электронов. Очевидно, что выполнение второго из этих условий приведет к тому, что центры эмиссии фотоэлектронов, способные участвовать в фотоэмиссии, оказались бы расположенными не только на поверхности катода, но и внутри слоя. Это

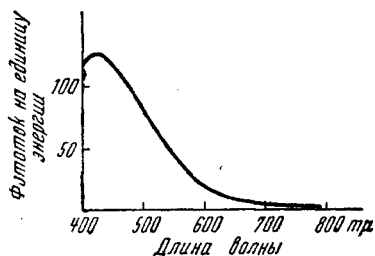


Рис. 2. Распределение чувствительности по спектру для непрозрачного катода Вi—Сs (по Герлиху)

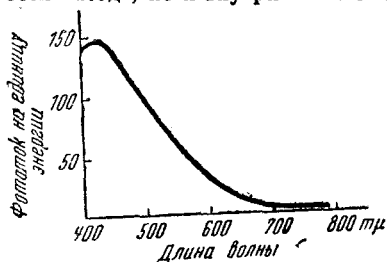


Рис. 3. Распределение чувствительности по спектру для прозрачного катода Вi—Сs (по Герлиху)

привело бы к увеличению вероятности полезного поглощения света и, следовательно, к увеличению чувствительности. Для того чтобы устранить поглощение света, не приводящее к испусканию электронов, нужно было избавиться от металла-подкладки. Это и заставило Герлиха обратиться к сплавам, исследованным Полем и Прингсгеймом<sup>4</sup>, так как эмитирующие поверхности такой структуры, очевидно, однородны во всей своей толще. Так как Полем и Прингсгеймом было установлено, что при одинаковой атомной концентрации и одном и том же щелочном металле (у Поля и Прингсгейма — калий) селективный максимум и порог выхода лежат тем дальше в сторону коротких волн, чем более электроотрицательным является тяжелый металл, а с другой стороны, применение более тяжелых из щелочных металлов всегда дает смещение границы и максимума в сторону длинных волн, то для получения большой чувствительности в длинноволновой части спектра наиболее выгодным оказалось применение сплава висмута с цезием, который и был особенно подробно исследован Герлихом.

5. Согласно Герлиху способ изготовления катодов из сплава Вi—Сs заключается в испарении Вi в вакууме на стенку баллона фотоэлемента и нанесении на этот слой цезия. На рис. 2 показана кривая распределения чувствительности по спектру для непрозрачного катода, полученного таким способом. Максимум чувствительности приходится на длину волны около  $430 \text{ мкм}$ , а порог лежит между  $700$  и  $800 \text{ мкм}$ . Кривая распределения чувствительности для прозрачного Вi—Сs-катода показана на рис. 3. Она отличается от предыдущей несколько более пологим ходом вблизи порога выхода, что дает большую (относительную) чувствительность в длинноволновой области.

Два предыдущих рисунка характеризуют свойства Вi—Сs-катодов в видимой области спектра. Расширение области длин волн в сторону ультрафиолета показывает (рис. 4), что наряду с максимумом при  $\sim 430 \text{ мкм}$  существует еще более коротковолновый максимум около  $370 \text{ мкм}$ .

Так как Герлих интересовался прежде всего высокой чувствительностью в длинноволновой области спектра, он попытался улучшить в этом смысле распределение чувствительности  $Bi-Cs$ -катодов, применив обработку катода кислородом. Как известно, такая обработка щелочных металлов при соблюдении надлежащих условий всегда приводит к смещению порога выхода в сторону больших длин волн, к перемещению селективного максимума в ту же сторону и иногда к появлению нового длинноволнового максимума. Эти катоды не оказались исключением из общего правила. На рис. 5 приведена серия кривых, изображающих спектральное распределение чувствительности  $Bi-Cs$ -катада в различных стадиях сенсбилизации кислородом. Здесь перемещение максимума вправо идет параллельно увеличению количества кислорода. Герлих не указывает способа обработки, так же как не указал и способа нанесения цезия. Имеются все основания думать, что обработка заключалась во введении в фотоэлемент небольших порций кислорода и последующего прогрева фотоэлемента (быть может, при введении новых порций щелочного металла).

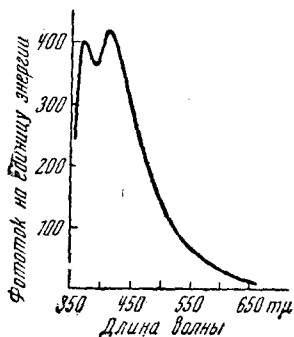


Рис. 4. Распределение чувствительности по спектру для прозрачного катода  $Bi-Cs$  в видимой и ультрафиолетовой области (по Герлиху)

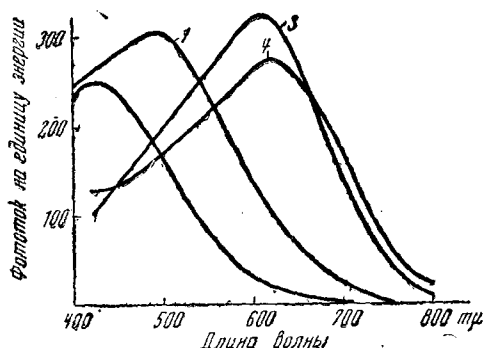


Рис. 5. Изменение распределения чувствительности по спектру для катодов  $Bi-Cs$ , обработанных кислородом. Максимум перемещается в сторону длинных волн по мере увеличения количества кислорода в слое (по Герлиху и Зауэру<sup>16</sup>)

Совершенно аналогичные результаты получаются при обработке кислородом прозрачных слоев  $Cs-Bi$ . На рис. 6 показаны две кривые, относящиеся к этому случаю. Таким образом прозрачные  $Bi-Cs$ -катоды по своим спектральным свойствам не уступают массивным, что является большим достижением.

Здесь следует отметить — мы к этому еще вернемся дальше, — что слои  $Bi-Cs-O$  уже не являются столь однородными, как исходные слои  $Bi-Cs$ , так как действие кислорода вызывает изменения прежде всего в слоях катода, ближайших к поверхности. Это, вообще говоря, существенно изменяет свойства катода, что находит свое выражение в характере распределения чувствительности по спектру для прямого и обратного освещений. На рис. 7 приведены три различных возможных случая. Кривые рис. 7А дают совпадение положений максимумов для прямого и обратного освещений. Кривые рис. 7В и 7С показывают, что максимум кривой для прямого освещения лежит при меньших длинах волн, чем для обратного. Из рис. 7В и 7С видно также, что интегральная чувствительность для обратного освещения может превышать чувствительность для прямого. К сожалению, Герлих не указывает абсолютные величины интегральной чувствительности своих  $Bi-Cs$ -катодов.

Превышение чувствительности при обратном освещении над чувствительностью при прямом представляет большой принципиальный интерес.

Возможность такого положения указывает на то, что освобождение электронов может происходить наиболее интенсивно не на внешней поверхности, но в глубине катода. Практическое значение этого факта вряд ли велико. Об этом можно судить, лишь располагая данными об абсолютном значении интегральной чувствительности таких катодов. Мы вернемся к этому вопросу в дальнейшем.

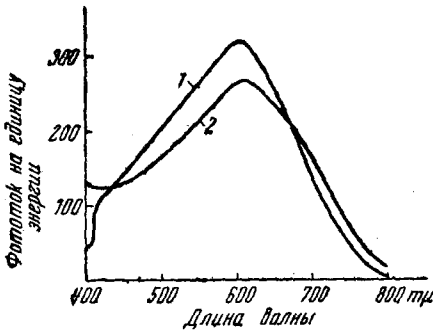


Рис. 6. Кривые спектральной чувствительности для прозрачных сенсibilизированных Bi — Cs-катодов (по Герлиху)

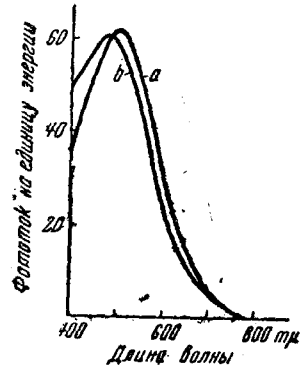
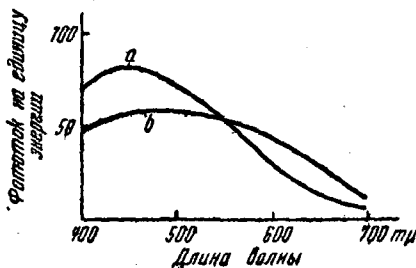
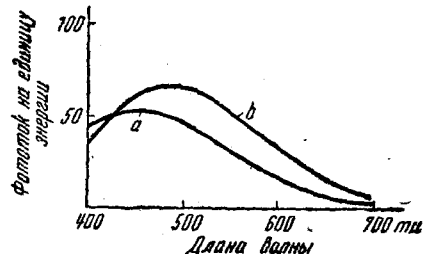


Рис. 7А. Кривые спектральной чувствительности для прозрачных сенсibilизированных катодов Bi — Cs; *a*—для прямого, *b*—для обратного освещения (по Герлиху); положения селективных максимумов совпадают

Помимо Bi — Cs-слоев, Герлих исследовал и другие сплавы цезия, вторыми компонентами которых были свинец, таллий и сурьма. Наиболее интересным из этих сплавов является сплав сурьма-цезий, так как он обладает весьма резким максимумом в коротковолновой области видимого спектра. Это свойство Sb — Cs-слоя хорошо иллюстрируется рис. 8, где



7B—максимум для обратного освещения смещен в сторону больших длин волн; интегральная чувствительность больше для прямого освещения



7C — то же, что B, но интегральная чувствительность больше для обратного освещения

масштаб по оси ординат одинаков для всех кривых. Герлих не приводит почти никаких данных об этом сплаве. Некоторые его свойства были описаны Лукирским и Лушевой<sup>13</sup>.

6. Способ изготовления слоя Sb — Cs, применявшийся этими последними

авторами, несколько отличался от способа Герлиха и заключался в том, что на стенку стеклянного баллона наносился слой сурьмы, подвергавшийся затем прогреву в парах цезия, после чего следовали новое нанесение Sb, новый прогрев в парах Cs и т. д. Этим способом можно получать слои значительной толщины.

Большой интерес представляют изменения оптических свойств сурьмяного слоя, имеющие место при действии паров цезия. Свеженанесенный слой сурьмы представляет собой чрезвычайно хорошее зеркало как со стороны стекла баллона, так и с обратной — лучшее, чем серебряные слои, получаемые испарением в вакууме. Если слой сурьмы достаточно тонок для того, чтобы быть прозрачным, при рассматривании на просвет он кажется слегка лиловатым. Прогревание в парах цезия приводит к очень значительному увеличению прозрачности, причем слой в проходящем свете оказывается окрашенным в желтый, оранжевый и красный цвет, смотря по толщине слоя (красный цвет соответствует наиболее толстому слою). При рассматривании в отраженном свете такой слой кажется зеленым. Увеличение прозрачности настолько велико, что совершенно непрозрачный слой чистой сурьмы после обработки цезием позволяет рассматривать сквозь себя достаточно ярко освещенные предметы,  $\frac{0}{0}$  говоря уже о нити лампы накаливания.

Лукирский и Лушева исследовали распределение чувствительности по спектру для своих сурьмяно-цезиевых катодов. На рис. 9 приведены две кривые (1 и 2), дающие спектральную чувствительность полученных ими слоев при прямом освещении. Там же для сравнения приведен участок

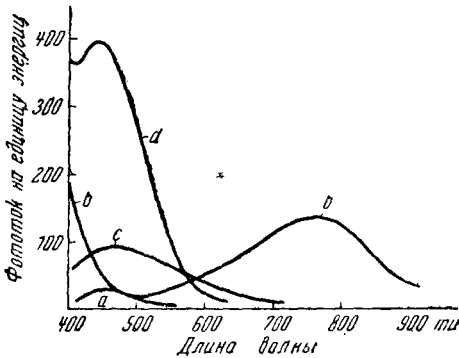


Рис. 8. Кривые спектральной чувствительности для различных фотокатодов: *a* — гидридно-калиевый катод; *b* — кислородно-серебряно-цезиевый (непрозрачный); *c* — висмут-цезиевый (прозрачный, сенсibilизированный); *d* — сурьмяно-цезиевый (прозрачный, сенсibilизированный); масштаб по оси ординат одинаков для всех кривых (по Герлиху и Зауэру)

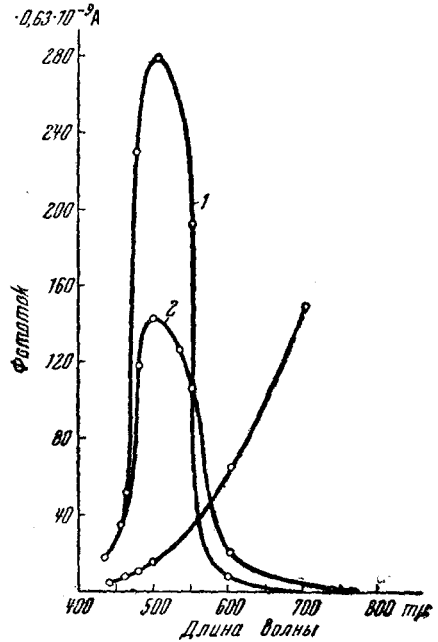


Рис. 9. Кривые спектральной чувствительности для катодов Sb—Cs (1, 2) и Cs—Cs<sub>2</sub>O—Ag при прямом освещении (по Лукирскому и Лушевой)

спектральной характеристики кислородно-серебряно-цезиевого фотоэлемента (изготовленного в ВЭИ; кривая 3). Как легко видеть из сравнения этого рисунка с рис. 8, между данными Герлиха и последних цитированных авторов существует существенное расхождение в отношении расположения максимума ( $\sim 450$  и  $> 500$  м $\mu$  соответственно). Причина этого расхождения

не представляется ясной. Здесь возможны различия в степени чистоты сурьмы, влияние газов (см. выше о катодах Bi—Cs) и др.

Теми же авторами было исследовано спектральное распределение поглощения для Sb—Cs-слоя. Соответствующая кривая представлена на рис. 10. Здесь весьма ясно видно, что положение минимума кривой пропускания совпадает с положением максимума фотоэлектрической отдачи на предыдущем рисунке. Абсорбционные свойства этого слоя обуславливают то обстоятельство, что кривая спектрального распределения чувствительности при обратном освещении имеет значительные

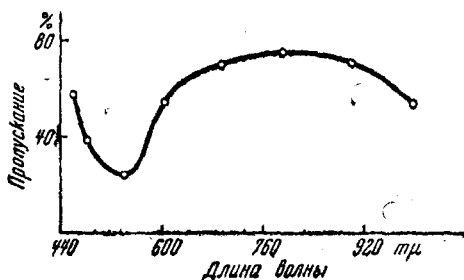


Рис. 10. Пропускание слоя Sb—Cs в зависимости от длины волны падающего света (по Лукирскому и Лушевой)

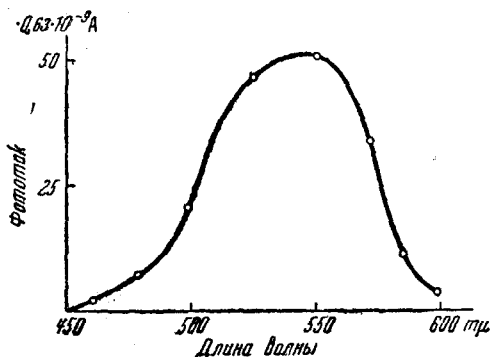


Рис. 11. Распределение чувствительности по спектру для катода Sb—Cs при обратном освещении (по Лукирскому и Лушевой)

отличия от кривой для прямого освещения, как это легко видеть из сравнения рис. 9 с рис. 11. Различия заключаются в смещении максимума от примерно 500 нм к  $\sim 550$  нм, а также в более пологом ходе всей кривой. Легко видеть, что оба эти обстоятельства являются следствием поглощения света в удаленных от эмитирующей поверхности слоев катода. Селективный характер этого поглощения приводит к тому, что при обратном освещении близкого к эмитирующей поверхности слоя достигается, по преимуществу, более длинноволновое излучение, так что максимуму произведения из вероятности фотоэлектрического поглощения кванта данной частоты на число квант оказывается соответствующим большему значению длины волны, чем при прямом освещении. Уменьшение крутизны кривой также есть результат поглощения света в глубоких слоях катода, так как оно ведет к уменьшению количества света, доходящего до слоев, поглощение в котором может вести к вылету электронов из поверхности. В соответствии с этим интегральная чувствительность таких катодов при обратном освещении меньше, чем при прямом, причем это различие становится тем резче, чем толще слой.

Говоря об интегральной чувствительности Sb—Cs-катодов, нужно различать чувствительность при больших и при малых анодных напряжениях. Дело в том, что вольтамперные характеристики вакуумных фотоэлементов с такими катодами весьма часто не обнаруживают насыщения. Эти характеристики можно рассматривать как состоящие из двух частей: от 0 до  $80\text{--}100$  В и выше 100 В. В интервале  $0\sim 100$  В характеристика имеет обычный вид характеристики вакуумного фотоэлемента: быстрый подъем вначале, постепенно замедляющийся и при  $80\text{--}100$  В показывающий тенденцию к переходу в область насыщения. Однако в действительности это насыщение очень часто не наступает, и при дальнейшем росте анодного напряжения  $V_a$  кривая продолжает подниматься, причем ход ее в этом интервале хорошо выражается линейной зависимостью  $I$  от  $V_a$ . Этот подъем

может продолжаться до 1500 V и, вероятно, дальше. В некоторых случаях при увеличении напряжения свыше некоторого предела (порядка 1000 V, причем для одного и того же фотоэлемента этот предел зависит от светового потока) наблюдается скачкообразное уменьшение тока при неизменном освещении<sup>1)</sup>.

Чувствительность при высоких напряжениях может в несколько раз превышать таковую при  $V_a$ , равном 80—100 V, и достигать сотен микроампер на люмен. Однако так как поведение фотоэлемента в этих условиях определяется, несомненно, какими-то вторичными процессами, правильнее считать за чувствительность самого катода ту, которая получается при 80—100 V, на границе первого и второго участков вольтамперной характеристики. Эта чувствительность также весьма велика, составляя в среднем около 60  $\mu\text{A}/\text{Lm}$  (т. е. вдвое больше, чем для среднего кислородно-серебряно-цезиевого катода) и достигая иногда 80  $\mu\text{A}/\text{Lm}$  и более. Как легко видеть из рис. 9, эта высокая чувствительность обусловлена очень резко выраженным максимумом в коротковолновой области видимого спектра.

Таким образом сурмяно-цезиевые катоды являются наилучшими для работы с видимым светом, но непригодны для работы в инфракрасной области.

7. На основании полученных ими данных Лукирский и Лушева попытались дать объяснение необычных вольтамперных характеристик фотоэлементов с сурмяно-цезиевыми катодами. Как указывают эти авторы, указанное выше возрастание чувствительности с напряжением имеет место только в случае тонких слоев<sup>2)</sup>. Сопротивление таких катодов вдоль слоя имеет весьма значительную величину. Так например, в изготовленном специально для таких измерений фотоэлементе с двумя выводами от катода сопротивление между выводами оказалось порядка  $10^6 \Omega$ .

При наличии столь большого сопротивления, в обычном фотоэлементе с одним вводом катода, на достаточном расстоянии от ввода, потенциал поверхности (при освещении ее и, следовательно при сьеме с нее тока) может отличаться от потенциала ввода на значительную величину — порядка сотни вольт<sup>3)</sup>. То же, конечно, справедливо относительно двух любых точек поверхности, находящихся на разных расстояниях от ввода и достаточно удаленных друг от друга. Вследствие наличия больших разностей потенциалов между отдельными областями поверхности катода вполне возможно попадание электронов, вырванных светом из одного какого-либо участка, не на анод, но на другой участок с более высоким потенциалом (в особенности в сферических фотоэлементах с центральным анодом, с которыми работали Лукирский и Лушева, так как в этом случае градиент поля у катода мал, и местные поля, вероятно, могут быть значительно сильнее). Попадание электронов с одного участка на другой может приводить к вторичной эмиссии на бомбардируемом участке. При условии, что коэффициент вторичной эмиссии  $\sigma$  больше единицы, это дает увеличение числа вырванных электронов и, следовательно, увеличение тока на анод, которое будет воспринято как возрастание чувствительности.

Для того чтобы объяснить этим путем наблюдаемое возрастание чувствительности, Лукирский и Лушева вынуждены принять, что  $\sigma$  для сурмяно-цезиевого слоя превышает 5 при 100 V. В действительности,

<sup>1)</sup> Здесь нужно отметить, что указанное возрастание чувствительности с  $V_a$  ничего общего не имеет с наличием в фотоэлементе газа, так как такие результаты получаются не только с отпаянными фотоэлементами, но и с фотоэлементами, находящимися на вакуумной установке, давление в которых не превышает  $10^{-6}$  мм Hg.

<sup>2)</sup> Мы считаем, что это не так; см. далее.

<sup>3)</sup> Это было также показано Лукирским и Лушевой путем эксперимента.



однако, им не удалось найти столь высокого значения  $\sigma$ . При измерении с помощью специального трехэлектродного фотоэлемента они получили значение  $\sigma$ , равное 2—3, и вообще, как оказывается, для слоя сурьма-цезий  $\sigma$  при  $V_p = 100$  В никогда не достигает 5. Таким образом здесь имеется существенное количественное расхождение, несмотря на правдоподобие качественной картины. Мы считаем поэтому, что приведенное объяснение по меньшей мере не исчерпывающе. Это тем более вероятно, что цитированными авторами не был учтен ряд других особенностей этих катодов.

8. Прежде чем подробнее говорить о возможном механизме действия сурьмяно-цезиевых катодов, нам представляется целесообразным подробнее описать их свойства. Ряд этих свойств, из которых мы до сих пор упомянули лишь о чрезвычайно высокой интегральной чувствительности в видимой области, указывает на то, что эти катоды будут иметь исключительно большое практическое значение. Приведенные данные об интегральной чувствительности относятся к освещению фотоэлементов светом от лампы накаливания (температура около 2400° К), в излучении которой энергия для длин волн, соответствующих максимуму чувствительности Sb—Cs-фотокатодов, невелика. Таким образом для источников света, более богатых коротковолновым излучением, соотношение чувствительности сурьмяно-цезиевых и кислородно-серебряно-цезиевых катодов будет еще более выгодным для первых. В частности здесь следует отметить выгоду применения этих катодов при работе с дневным светом, в звездных фотометрах <sup>1)</sup> и при некоторых исследованиях флуоресценции.

Другим, не менее важным с прикладной точки зрения свойством Sb—Cs-катодов является отсутствие так называемого фотоэлектрического утомления, даже при освещенностях катода порядка тысяч люксов. Следует отметить, что при высоких анодных напряжениях у некоторых из этих катодов наблюдается иногда возрастание чувствительности при совершенно неизменных внешних условиях (освещение, напряжение). Это возрастание идет сначала быстро, постепенно замедляется, и по истечении нескольких минут чувствительность принимает некоторое стационарное значение. Это явление указывает на наличие каких-то внутренних процессов в фотокатоде.

Далее, необходимо отметить чрезвычайно большую температуроустойчивость новых катодов. Нагревание фотоэлемента не приводит к изменению его чувствительности, а работа при пониженной температуре не вызывает усиления утомления. Лишь при температуре жидкого воздуха чувствительность сильно падает. Она восстанавливается до исходной величины немедленно после того, как температура катода повышается.

Чрезвычайно любопытно также, что Sb—Cs (как и Bi—Cs)-катоды обладают несравненно большей однородностью чувствительности по поверхности, чем катоды кислородно-серебряно-цезиевые. Если для последних колебания чувствительности от точки к точке могут достигать 50% средней чувствительности, то для Sb—Cs-катодов колебания редко превышают 5—6%. Подводя итог сказанному, можно считать, что Sb—Cs-катоды являются по всем своим свойствам наилучшими для видимой области из всех когда-либо существовавших фотокатодов. Мы считаем вполне вероятным, что они скоро вытеснят в целом ряде применений

<sup>1)</sup> Здесь нужно отметить, что Sb—Cs-катоды дадут снижение порога чувствительности по меньшей мере на порядок величины по сравнению с гидридно-калиевыми катодами за счет более высокой чувствительности. По сравнению с кислородно-серебряно-цезиевыми катодами они имеют для коротковолновой области видимого спектра еще очень большое преимущество большей работы выхода, что означает снижение порога чувствительности вследствие устранения термionicных токов, достигающих у Cs—O—Ag-катодов при комнатной температуре величины  $10^{-11}$  А/см<sup>2</sup>.

кислородно-серебряно-цезиевых катодов. Основанием для такого взгляда является, помимо изложенного, еще и то обстоятельство, что процесс изготовления  $Sb - Cs$ -катодов (см. выше) несравненно проще процесса изготовления  $Ag - O - Cs$ -катодов. Особенно здесь нужно отметить отсутствие такой сложной и трудно контролируемой операции, как окисление серебряной подкладки разрядом в кислороде, а также то, что для  $Sb - Cs$ -катодов не существует опасности испортить катод введением даже большого избытка щелочного металла. Такой избыток легко может быть удален из фотоэлемента прогревом при не слишком высокой температуре без малейшего ущерба для чувствительности катода.

9. По поводу механизма эмиссии этих новых катодов Герлихом было сделано одно существенное и, несомненно, справедливое замечание, что центры эмиссии в таком катоде имеются во всей толще слоя. Это естественное заключение из того, что в этих слоях, в отличие от обычных сложных катодов, мы имеем однородную по всей толще структуру.

Несмотря на это, Лукирским и Лушевой была высказана точка зрения, что фотоэмиссия и здесь обусловлена поглощением света лишь поверхностным слоем катода. Подтверждением этого взгляда явилось то, что этим авторам не удалось обнаружить изменения сопротивления слоя под действием освещения. Нам кажется, что причиной этого были скорее дефекты методики опыта, чем действительное отсутствие таких изменений. Подтверждением взгляда Герлиха о наличии центров эмиссии не только на поверхности катода является в частности тот факт, что чувствительность неизменно оказывается выше для толстых слоев, чем для тонких. Нет поэтому никаких оснований думать, что не имеет места и освобождение электронов светом в более глубоких слоях, откуда электроны уже могут выйти наружу. Вполне возможно, что с увеличением анодного напряжения, благодаря увеличению градиента внешнего поля в поверхностных слоях катода увеличивается число центров, участвующих в эмиссии электронов наружу. Это предположение тем более вероятно, что объяснение отсутствия насыщения у вольтамперных характеристик  $Sd - Cs$ -катодов по Лукирскому и Лушевой встречает серьезные трудности, так как такой же ход кривых наблюдается не только при освещении всей поверхности катода, но и при освещении отдельных точек (световым зондом) даже в непосредственной близости от ввода, когда падение напряжения вдоль слоя отсутствует. Таким образом мы склоняемся к мнению, что все особенности фотоэлементов с этими катодами обусловлены особенностями их структуры и процессов, протекающих в них при фотоэмиссии.

Нам кажется, что катод  $Sb - Cs$  (равно как и  $Bi - Cs$ ) представляет собой не просто сплав двух металлов, но соединение их, соответствующее определенному стехиометрическому составу<sup>14</sup>. Для образования соединения здесь имеются все основания, так как указанные элементы V группы периодической системы обладают отрицательными валентностями. Об этом говорят также сильное увеличение прозрачности и резкое увеличение сопротивления слоя, происходящие при обработке сурьмы парами цезия, что указывает на сильное уменьшение числа электронов проводимости. Наличие определенного стехиометрического состава подтверждается, например, тем, что удаление избытка цезия нагреванием не ведет к ухудшению чувствительности катода. Это указывает на то, что лишний (с точки зрения высокой чувствительности) цезий связан несравненно слабее основного, являющегося элементом структуры слоя.

Если встать на такую точку зрения, то мы должны считать, что фотокатод  $Sb - Cs$  представляет собой молекулярную решетку соединения сурьмы и цезия, возможно, содержащую и некоторое количество свободного цезия. Этим путем легко объяснить чрезвычайную резкость селективного максимума для  $Sb - Cs$ -катодов, представляющего собой с этой точки зрения кривую поглощения однородных молекул соеди-

нения Sb и Cs, поглощение света которыми ведет к фотоионизации<sup>1)</sup>. Таким образом мы полагаем, что здесь имеет место фотоионизация молекул, и нет никаких оснований считать, что если она может иметь место в поверхностных слоях катода, она не может происходить в глубине; там она должна обнаружиться как изменение сопротивления слоя (внутренний фотоэффект), которого не удалось обнаружить Лукирскому и Лушевой.

Для того чтобы была возможна стационарная эмиссия, необходимо, чтобы испущенные электроны немедленно пополнялись новыми. Таким образом необходимо наличие в слое электронов проводимости. Присутствие их может быть обусловлено термической ионизацией части молекул Sb — Cs. Так как порог выхода этого катода лежит около 750 мр, что соответствует работе выхода около 1,70 V, то работа освобождения электрона без вылета за пределы поверхности должна быть еще ниже. Поэтому можно ожидать достаточно сильной термической ионизации при обычных температурах. При освещении катода, кроме того, число свободных электронов увеличивается за счет электронов, освобожденных в глубине катода и не могущих выйти наружу. Предположение о термической ионизации как источнике свободных электронов подтверждается упомянутым выше сильным (но вполне обратимым) падением чувствительности Sb — Cs-фотокатодов при температуре жидкого воздуха.

Сенсибилизация таких катодов кислородом по нашему мнению приводит к изменению структуры слоев, близких к поверхности. Это изменение заключается в том, что для таких катодов наряду с нормальными эмиссионными центрами появляются и центры, представляющие собой адсорбированные на активных местах кристаллов Cs<sub>2</sub>O атомы цезия, т. е. центры эмиссии, свойственные обычным сложным фотокатодам. Характерно, что для сенсибилизированных катодов наблюдается утомление. Здесь следует также вспомнить данные Герлиха о том, что для сенсибилизированных катодов (Bi — Cs) чувствительность при обратном освещении может быть больше чувствительности при прямом. Это является еще одним подтверждением предположения о наличии центров эмиссии в толще катода.

Как легко видеть, все свойства новых катодов могут быть с легкостью (качественно) объяснены изложенным выше представлением об однородной молекулярной структуре слоя. В частности отсутствие утомления обусловлено отсутствием неоднородности слоя, делающим невозможным электролитические процессы (увлечение ионов щелочного металла с поверхности в глубь слоя под действием внешнего поля), играющие столь большую роль в утомлении обычных сложных фотокатодов. Столь же легко объясняется высокая однородность поверхности в отношении чувствительности, а также и температуростойкости катодов. Количественная проверка намеченной нами схемы еще не произведена полностью, но для осуществления ее имеется большое количество измеримых эффектов.

Мы считаем, что эти новые фотокатоды, помимо большого прикладного значения, которое они будут иметь, принесут еще и ту пользу, что позволят более детально разобраться в механизме эмиссии сложных, в частности обычных Ag — Cs<sub>2</sub>O — Cs-фотокатодов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Lange, Naturwiss., 1931; Успехи физич. наук, 11, 747, 1931.
2. P. T. Farnsworth, J. Frankl. Inst., 218, 411, 1934.
3. Н. С. Хлебников, Успехи физич. наук, 16, 467, 1939; Н. Д. Моргулис, Успехи физич. наук, 16, 730, 1936; R. Kollath, Physik. Z.

<sup>1)</sup> Как известно, аналогичные явления имеют место при окрашивании галоидных солей щелочных металлов<sup>15</sup>.

4. R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. Dtsh. Phys. Ges., 12, 1039, 1910.
  5. V. K. Zworykina u. E. D. Wilson, Phys. Rev., 33, 633, 1929; J. Opt. Soc. Am., 19, 81, 1929; H. E. Ives u. A. R. Olpin, Phys. Rev., 34, 117, 1929; N. R. Campbell, Phil. Mag., 6, 633, 1928.
  6. A. R. Olpin, Phys. Rev., 36, 251, 1930.
  7. J. Elster u. H. Geitel, Ann. Phys., 48, 1892.
  8. L. R. Koller, Phys. Rev., 36, 1639, 1930.
  9. P. Görlich, Z. Physik, 101, 335, 1936.
  10. Ж. Г. де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, ОНТИ, 1936, гл. XIII.
  11. В. К. Зворыкин, Успехи физич. наук, 16, 814, 1936.
  12. С. Ю. Лукьянов и А. А. Равдель, Успехи физич. наук, 15, 814, 1935.
  13. П. И. Лукирский и Н. И. Лушева, Журнал техн. физики, 7, 1900, 1937.
  14. Я. Г. Дорфман и И. К. Кикоин, Физика металлов, ОНТИ, 1933.
  15. Ж. Г. де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, ОНТИ 1936, гл. X.
  16. P. Görlich u. H. Sauer, Z. Instrumentenkunde, 10, 423, 1936.
-