
Z Katedry Fizyki Doświadczalnej Wydziału Mat. - Fiz. - Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Żuk

Mieczysław SUBOTOWICZ

**Badanie potasowych i sodowych fotokatod złożonych
metodą charakterystyk prądowo-napięciowych**

**Исследования калиевых и натриевых сложных фотокатодов
методом кривых: ток — напряжение**

**The Investigation of the Kalium and Sodium Compound
Photocathodes Using the Current-Voltage Curves Method**

I. WSTĘP

Fotokatody złożone stanowią nadal przedmiot interesujących badań prowadzonych w wielu ośrodkach. Literatura cytowana w poprzedniej pracy autora o mechanizmie fotoemisji (27) wzbogaciła się o dalszych kilkadziesiąt pozycji. Jednak bogaty materiał empiryczny dotyczący fotokatod nie może być ciągle zinterpretowany w sposób zadowalający z jednolitego punktu widzenia. Przyczyną tego jest fakt, że wydajne fotoelektrycznie powierzchnie nie posiadają ściśle zdefiniowanych własności strukturalnych. Z natury rzeczy bowiem fotokatody złożone są układami skomplikowanymi o strukturze w wysokim stopniu zakłóconej. Stwarza to znaczne trudności w poddaniu takich układów fizykalnemu badaniu. W porównaniu z klasycznymi już w fizyce ciała stałego obiektami badań, jak na przykład monokryształy Ge czy Si, fotokatody złożone, stanowiące struktury polikrystaliczne, są znacznie bardziej skomplikowane, co stwarza wspomniane trudności interpretacyjne. Fotokatody złożone przedstawiają układy, których praca wyjścia zależy od własności powierzchniowych bardzo silnie, a jak twierdzi De Boer (27) — wyłącznie.

Celem niniejszej pracy¹ było zbadanie charakterystyk prądowo-napię-

¹ Praca ta została zakończona w r. 1956.

ciowych kilku rodzajów fotokatod złożonych Na i K. Charakterystyki prądowo-napięciowe katod tego typu nie były dotąd systematycznie badane. Fotokatody złożone antymonowo-cezowe (Sb — Cs) oraz tlenowo-srebrwo-cezowe (Ag-O-Cs) były natomiast badane stosunkowo często i wszechstronnie, między innymi także metodą pola hamującego w kondensatorze sferycznym². Jedynie Olpin (19) sporządzał charakterystyki prądowo-napięciowe fotokatody sodowo-siarkowej w celu wyznaczenia stałej Plancka. Charakterystyki prądowo-napięciowe uzyskane metodą pola hamującego w kondensatorze kulistym mogą stanowić źródło informacji o strukturze energetycznej (w modelu pasmowym) fotokatody (28³ oraz cytowana tam literatura). Jeżeli z kolei informacje te zestawimy z danymi analizy prądowo-spektralnej fotokatody, możemy uzyskać pogląd o pełnej strukturze energetycznej fotokatody. Same charakterystyki prądowo-spektralne, które badano w pracy (27), nie dają pełnego obrazu struktury energetycznej fotokatody, gdyż wyrażają one jej właściwości w formie niejako scałkowanej. Natomiast przebieg charakterystyk prądowo-napięciowych (a więc i rozkład energii fotoelektronów) jest inny dla metali oraz inny dla półprzewodników.

Dzięki dużej wydajności omawianych fotokatod w widzialnym obszarze widma było możliwe użycie stosunkowo słabego monochromatycznego promieniowania widzialnego do badania interesujących nas powierzchni światłoczułych. Odpowiedni zestaw eksperymentalny umożliwia także w omawianej metodzie wgląd w przebieg i celowość niektórych zabiegów uczulających fotokatodę. Zróżniczkowanie krzywych prądowo-napięciowych prowadzi do określenia rozkładu fotoelektronów według prędkości. Jeżeli uczynimy właściwe⁴ założenia o prawdopodobieństwie pobudzenia elektronu ze stanu o energii ($\epsilon + h\nu$), oraz o prawdopodobieństwie wyjścia poza fotokatodę elektronu o energii ($\epsilon + h\nu$), to rozkład fotoelektronów według prędkości pozwoli określić rozkład gęstości energetycznych stanów kwantowych elektronów w pasmie, z którego pochodzą fotoelektrony (3). Metoda analizy charakterystyk prądowo-napięciowych pozwala określić orientacyjnie także gęstość stanów powierzchniowych w fotokatodzie (3).

² W dwa i trzy lata po wykonaniu pomiarów opisanych w niniejszej pracy ukazały się prace Spicera (26) oraz Tafta i Philippa (30), gdzie poddano obszernym badaniom fotokatody złożone alkaliczno-antymonowe. Spicer nie stosował metody charakterystyk prądowo-napięciowych.

³ W cytowanej publikacji są błędy drukarskie oraz pewne usterki w rys. 4, 5, 6a, b, c, spowodowane niedostarczeniem autorowi do korekty artykułu oraz rysunków (wykonanych przez grafika redakcyjnego) przez redakcję „Postępów Fizyki”.

⁴ Patrz wstęp do rozdz. V oraz punkt (V-1) niniejszej pracy.

Nie ulega wątpliwości, że pełny obraz energetyczny fotokatody złożonej można uzyskać nie poprzestając tylko na zbadaniu jej charakterystyk prądowo-napięciowych. Dodatkowych informacji dostarcza rozkład prądowo-spektralny fotokatody, jej charakterystyki optyczne (pasma absorpcji, zdolność odbijająca, głębokość, z jakiej pochodzą fotoelektrony), zależność temperaturowa fotoemisji i fotoprzewodnictwa, kwantowa wydajność spektralna fotoefektu itd. Nie zawsze jednak jest łatwo odczytać te informacje z danych eksperymentalnych, gdyż mierzone fotoprądy stanowią rezultat działania bardzo złożonych czynników.

II. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA METODY POMIARÓW FOTOEMISJI W SFERYCZNYM POLU HAMUJĄCYM

Oznaczenia:

- χ_k — praca wyjścia kolektora metalicznego,
- χ — praca wyjścia katody metalicznej,
- χ' — termoelektronowa praca wyjścia katody półprzewodnikowej,
- $\chi' + \delta$ — fotoelektryczna praca wyjścia katody półprzewodnikowej,
- ε — energia elektronu w metalu lub półprzewodniku, mierzona względem dna pasma, z którego pochodzą fotoelektrony,
- e — ładunek elektronu,
- E — energia fotoelektronu poza fotokatodą,
- V_h, V_p — przyłożone napięcie hamujące (h) lub przyspieszające (p),
- V_z — początkowy punkt spadku krzywej hamowania, odpowiadający elektronom z emitera metalicznego o najmniejszej energii,
- V_z' — to samo dla emitera półprzewodnikowego,
- V_{ze} — maksymalny potencjał hamujący, odpowiadający elektronom metalicznego emitera o największych energiach,
- V_{ze}' — to samo dla emitera półprzewodnikowego,
- V_0 — maksymalne napięcie hamujące, gdy punktowi nasycenia odpowiada napięcie $V = 0$,
- $h\nu$ — energia kwantu promieniowania monochromatycznego,
- δ — odległość poziomu Fermiego w półprzewodniku od górnego brzegu pasma dostarczającego fotoelektronów,
- μ — poziom Fermiego kolektora i emitera,
- J — natężenie fotoprądu,
- J_s — natężenie fotoprądu odpowiadające nasyceniu,
- $h\nu_{ok}$ — energia kwantu promieniowania, odpowiadająca progowi fotoelektrycznemu kolektora metalicznego,
- $h\nu_0$ — energia kwantu promieniowania, odpowiadająca progowi fotoelektrycznemu fotokatody,
- Y — spektralna wydajność kwantowa zjawiska fotoelektrycznego,
- $N(\nu, E)$ — funkcja rozkładu energii fotoelektronów,
- $q(\nu)$ — zależna tylko od częstości składowa prawdopodobieństwa pobudzenia fotoelektronu ze stanu ε do stanu $(\varepsilon + h\nu)$,
- m — wykładnik, określający zależność funkcji $N(\nu, E)$ od energii fotoelektronów,
- $E_{\max}$ — maksymalna energia fotoelektronów z półprzewodnika,

$n(\varepsilon)$ — rozkład gęstości stanów energetycznych elektronu w pasmie przewodnictwa metalu, podstawowym półprzewodnika lub znajdującym się w pobliżu pasmie energetycznym związanym z zakłóceniami sieci (także i powierzchniowymi),

$s(v, \varepsilon)$ — prawdopodobieństwo fotoelektrycznego pobudzenia fotoelektronu w półprzewodniku od energii ε do energii $(h\nu + \varepsilon)$,

$t(\varepsilon + h\nu)$ — prawdopodobieństwo, że elektron o energii $(\varepsilon + h\nu)$ wyjdzie poza powierzchnię fotokatody,

$f(\varepsilon)$ — funkcja Fermiego,

$p(v, \varepsilon) = s \cdot t$ — prawdopodobieństwo wyjścia z fotokatody elektronu ze stanu ε .

Aby elektron o energii ε wyszedł z fotokatody pod wpływem promieniowania $h\nu$, musi być spełniona zależność:

$$h\nu + \varepsilon \geq \mu + \chi \quad (1)$$

dla emitera metalicznego oraz zależność:

$$h\nu + \varepsilon \geq \mu + \chi' + \delta \quad (1')$$

dla emitera półprzewodnikowego przy założeniu, że fotoemisja nie zachodzi z pasma przewodnictwa półprzewodnika. Energia fotoelektronu z emitera metalicznego wyrazi się wtedy wzorem:

$$E = h\nu + \varepsilon - (\mu + \chi) \quad (2)$$

oraz dla emitera półprzewodnikowego wzorem:

$$E' = h\nu + \varepsilon - (\mu + \chi' + \delta) \quad (2')$$

Przyłożone do kolektora napięcie przyspieszające V obniża energię elektronu tuż poza kolektorem o wartość $e \cdot V$. Do kolektora dochodzą wtedy te elektrony, dla których spełniony jest związek:

$$\mu + \chi_k - e \cdot V = \varepsilon + h\nu \quad (3)$$

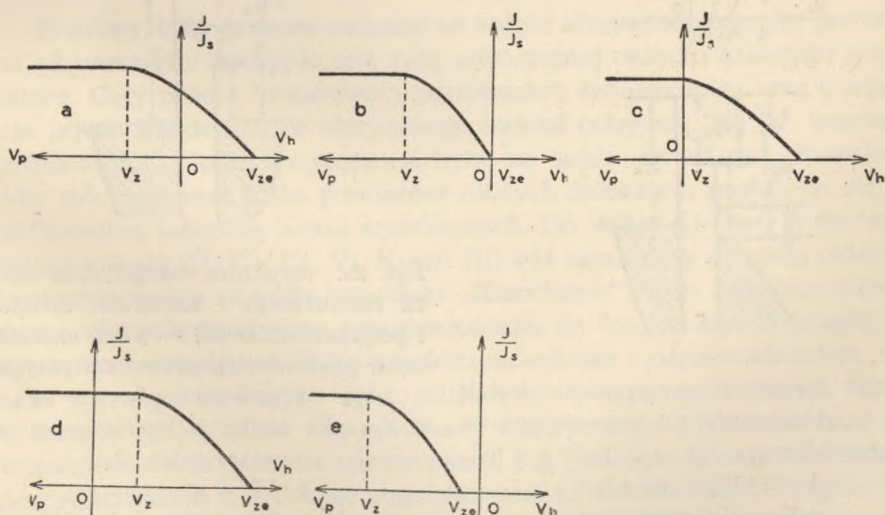
Gdy elektrony wybiegają z poziomu Fermiego μ , czyli $\varepsilon = \mu$, dochodzą one do kolektora przy napięciu V_{ze} , równym według (3):

$$e \cdot V_{ze} = \chi_k - h\nu \quad (4)$$

Dla napięć $V < V_{ze}$ fotoprąd $J = 0$ w temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$. Natomiast w temperaturze $T > 0^\circ\text{K}$, najszybsze fotoelektrony dobiegają do kolektora przy potencjałach mniejszych niż V_{ze} , odpowiadające temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$. Mówimy wtedy o „ogonie” temperaturowym krzywej hamowania. Wyrażenie (4) pozwala z położenia V_{ze} dla $T = 0^\circ\text{K}$ określić ważny parametr, jakim jest praca wyjścia kolektora χ_k . Dlatego też — celem określenia V_{ze} w temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$ z danych eksperymentalnych uzyskanych w temperaturze $T > 0^\circ\text{K}$ — stosowane są metody extrapolowania krzywych uzyskanych z doświadczenia. Wymienimy tu w szczególności metodę Du Bridge’a (14, 15), analogiczną do metody Fowlera oznaczania progu fotoelektrycznego dla katod metalicznych. Wykreślając krzywą empiryczną $\ln[J/(x \cdot T^2)]$ jako funkcję x , gdzie $x = eV/(kT)$ stwierdzamy, że jest ona przesunięta w kierunku poziomym względem krzywej teoretycznej (wykreślonej ze wzoru Du Bridge’a) o wartość $x_0 = e \cdot V_0/(kT)$. Z wielkości tego przesunięcia można więc określić ma-

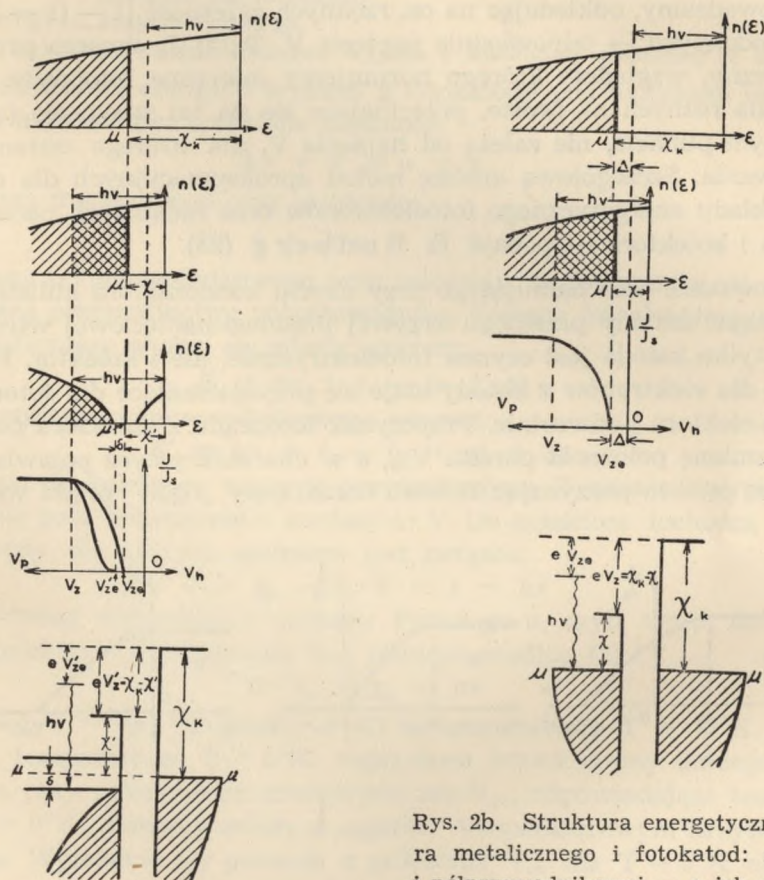
ksymalną energię fotoelektronów w temperaturze zera bezwzględnego. Omawiana metoda wyznaczania V_{ze} w temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$ dotyczy emiterów metalicznych. Dla określenia pracy wyjścia metalicznego emitera potrzebna jest znajomość punktu nasycenia fotoprądu V_z . Aby ściśle określić V_z , przyjmujemy paraboliczny przebieg krzywej hamowania w pobliżu punktu nasycenia. Proces linearyzacji krzywej hamowania przeprowadzamy, odkładając na osi rzędnych zależność $[1 - (1 - J/J_0)^{1/2}]$, na osi odciętych — odpowiednie napięcie V . Tutaj J_0 oznacza prąd fotoelektryczny, względem którego normujemy mierzone fotoprądy. Otrzymane dla różnych $h\nu$ proste, przecinające się na osi nasycenia (na ogół) w jednym punkcie, nie zależą od napięcia V , dla którego obrano prąd normowania. Szczegółową analizę metod aproksymacyjnych dla określenia rozkładu energetycznego fotoelektronów oraz niektórych parametrów emitera i kolektora — podaje E. R u d b e r g (23).

W metodzie pola hamującego przy użyciu kondensatora kulistego mogą wystąpić zmiany przebiegu krzywej prądowo-napięciowej wtedy, kiedy nie tylko katoda jest czynna fotoelektrycznie, ale i kolektor. Pole hamujące dla elektronów z katody staje się przyspieszające dla fotoelektronów z kolektora i odwrotnie. Przyczynkiem fotoprądu z kolektora powoduje wtedy zmianę położenia punktu V_{ze} , a w charakterystyce pojawia się od pewnego punktu poczynając liniowo narastający „ogon” prądu wsteczne-



Rys. 1. Kształt krzywych prądowo-napięciowych dla różnych wartości pracy wyjścia kolektora i emitera oraz różnych energii monochromatycznego promieniowania: a) $h\nu > h\nu_{ok} = \chi_k > \chi$; b) $h\nu = h\nu_{ok} = \chi_k > \chi$; c) $h\nu > h\nu_{ok} = \chi_k = \chi$; d) $h\nu > h\nu_o = \chi > \chi_k$; e) $\chi = h\nu_o < h\nu < h\nu_{ok} = \chi_k$.

go. Jednak omawiany efekt nie występuje, gdy w doświadczeniu stosujemy promieniowanie, dla którego kolektor jest nieczynny fotoelektrycznie. Wniosek ten potwierdzono w przeprowadzonych przez nas eksperymentach, gdzie nie zauważono prądów wstecznych, chociaż mierzono prądy do 10^{-15} Amp.



Rys. 2a. Struktura energetyczna metali a ich charakterystyki prądowo-napięciowe dla przypadku: $\chi_k = h\nu_{ok} > h\nu > \chi = h\nu_o$.

$$\Delta = e \cdot V_{ze} = \chi_k - h\nu;$$

$$e(V_z - V_{ze}) = h\nu - \chi;$$

$e \cdot V_z = \chi_k - \chi$ — kontaktowa różnica potencjałów;

$$V_z = V_{ze} + (h\nu - \chi)/e;$$

$$\chi = e \cdot (V_{ze} - V_z) + h\nu.$$

Rys. 2b. Struktura energetyczna kolektora metalicznego i fotokatod: metalicznej i półprzewodnikowej — a ich charakterystyki prądowo-napięciowe dla przypadku:

$$\chi_k = h\nu_{ok} > h\nu > \chi' + \delta = h\nu_o.$$

Z rysunku widać, że spełnione są następujące zależności:

$$e \cdot V'_z = \delta + \chi_k - h\nu;$$

$$V'_z - V'_{ze} = (h\nu - \chi' - \delta)/e;$$

$e \cdot V'_z = \chi_k - \chi'$ — kontaktowa różnica potencjałów; $\chi' = \chi_k - e \cdot V'_z$;

$$\delta = h\nu - \chi_k + e \cdot V'_{ze};$$

$$\delta = h\nu - \chi' - e \cdot (V'_z - V'_{ze});$$

$$e \cdot V_{ze} = \chi_k - h\nu; \quad \delta = e \cdot (V'_{ze} - V_{ze}).$$

W przypadku naszych eksperymentów nie wchodzi też w grę efekty odbicia i emisji wtórnej z kolektora. Występują one, kiedy potencjał katody jest słabo ujemny lub dodatni względem kolektora. Tymczasem w naszych doświadczeniach kolektor podczas pomiaru jest zawsze na stosunkowo znacznym potencjale dodatnim względem katody. Sprawy te omawiają bliżej Hughes i Du Bridge (16).

Przebieg krzywych prądowo-napięciowych w zależności od tego, w jakim stosunku pozostają względem siebie $h\nu$, $h\nu_{ok}$, $h\nu_o$, χ_k oraz χ , podaje rys. 1a — 1e. Przypadek, odpowiadający rys. 1e jest obszerniej dyskutowany w dalszym ciągu pracy, gdyż on właśnie odpowiada warunkom naszego doświadczenia. Przypadek ten dyskutujemy także na schematach pasmowo-energetycznych, gdy:

a) kolektor i fotokatoda są metaliczne (rys. 2a),

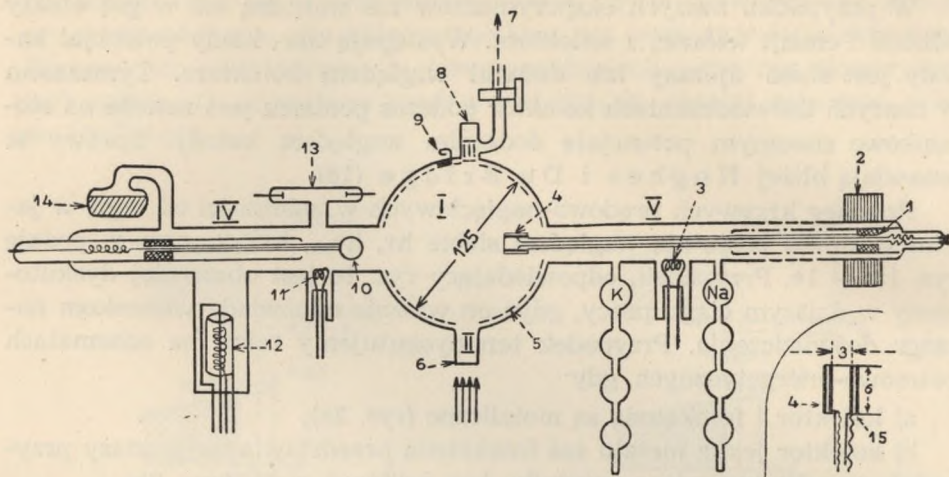
b) kolektor jest z metalu zaś fotokatoda przedstawia najprostszy przypadek samoistnego półprzewodnika bez zakłóceń sieci, (rys. 2b).

Przy dyskusji wyników uzyskanych metodą pola hamującego początek układu bywa przesuwany do punktu nasycenia krzywej prądowo-napięciowej, co praktycznie oznacza wyeliminowanie z dyskusji kontaktowej różnicy potencjałów.

III. WARUNKI EKSPERYMENTALNE

1. Kolba pomiarowa

Pomiary były przeprowadzane w kolbie sferycznej (rys. 3); posrebrzana od wewnątrz spełniała ona rolę zewnętrznej okładki kulistego kondensatora. Cały proces formowania powierzchni światłoczułej oraz dostarczania jej do kondensatora sferycznego musiał odbywać się w warunkach próżniowych. Kolba sporządzona była ze szkła twardego „Rasotherm”. Aby móc wykonać kilka pomiarów różnych fotokatod, posłużono się zmodyfikowaną techniką katod wymiennych. Do kolby (I) (rys. 3) dochodziły cztery kanały (II, III, IV, V). Kanał (II) był zamknięty płaskim okienkiem kwarcowym lub ze szkła twardego „Rasotherm”. Tym kanałem doprowadzano monochromatyczne promieniowanie do fotokatody. Z drugiej strony umieszczono kanał (III) z płaskim okienkiem i odprowadzeniem z kranem wysokopróżniowym oraz szlifem do pompy próżniowej. Okienko w kanale (III) służyło dla adiustacji centrycznego położenia fotokatody w kondensatorze oraz dla sprawdzania, czy padające promieniowanie monochromatyczne jest dobrze zogniskowane na fotokatodzie. Urządzenia do formowania w warunkach próżniowych właściwej fotokatody oraz do dostarczania jej do komory pomiarowej (kondensator sferyczny) znajdowały się w kanale (V). Do kanału tego wtopiono współosiowo rurę-prowadnicę, w której przesuwana jest żelazny pierścień. W środku pierścienia założona jest rurka, na końcu której zamocowano płytkę kwarcową (z kwarcu topio-



Rys. 3. Schemat kolby pomiarowej: 1 — pierścień żelazny, 2 — cewka do przesuwania pierścienia, 3 — spirala do wygrzewania, 4 — płytka kwarcowa, 5 — posrebrzana powierzchnia wewnętrzna kondensatora kulistego, 6 — okienko kwarcowe, 7 — do pompy próżniowej, 8 — okienko, 9 — elektroda odprowadzająca, 10 — wydrążona kulka srebrna, 11 — spirala do wygrzewania, 12 — manometr jonizacyjny, 13 — jarzeniowy wskaźnik próżni. 14 — getter (węgiel aktywowany), 15 — elektroda platynowa.

nego) o wymiarach $6 \times 8 \text{ mm}^2$. Powierzchnia światłoczuła formowana jest na tej płytce kwarcowej, na którą naniesiono także dwie elektrody platynowe. Od tych elektrod prowadzą dwa cienkie izolowane przewody do dwóch elektrod wolframowych, wtopionych w zakończenie zamkniętej od tej strony przewodnicy. Przesunięcie żelaznego pierścienia do otwartego końca przewodnicy umożliwia umieszczenie płytki kwarcowej wraz z powierzchnią światłoczułą w środku kondensatora sferycznego. Pierścień żelazny z łopatką przesuwany jest za pomocą cewki umieszczonej na zewnątrz kanału (V). Do kanału (V) przylutowano zespoły kulistych kolbek do destylacji potasu i sodu. Każdy zespół posiadał po cztery kolbki. Między obu zespołami przylutowano spiralę z drutu grzejącego (chromonikeliina) o mocy kilkunastu watów; spirala znajdowała się na wysokości ścianek kanału. Przesunięcie żelaznego pierścienia w przewodnicy umożliwiało ulokowanie płytki kwarcowej nad wylotem zbiornika z potasem, sodem lub ponad spiralą grzejącą. Spirala umożliwiała obróbkę termiczną fotokatody oraz — ewentualne odparowanie substancji światłoczułej z łopatki kwarcowej, celem naniesienia na niej innej powierzchni fotoczułej. Destylację sodu lub potasu rozpoczynano przy ciśnieniu około 10^{-5} mm Hg , umieszczając kolbki z Na lub K w piecyku, umożliwiającym podgrzanie kolbek do temperatury około 600°C . W miarę destylowania K lub Na do

kolejnych kolbek, poprzedzające kolbki odtapiano. W ten sposób w dwóch ostatnich zbiorniczkach zebrano po kilka gramów czystego sodu i potasu. Ostatni etap destylacji zachodził w możliwie niskiej temperaturze, aby do zbiorniczka nie przedostały się rozpuszczone ewentualnie w Na lub K inne domieszki metaliczne.

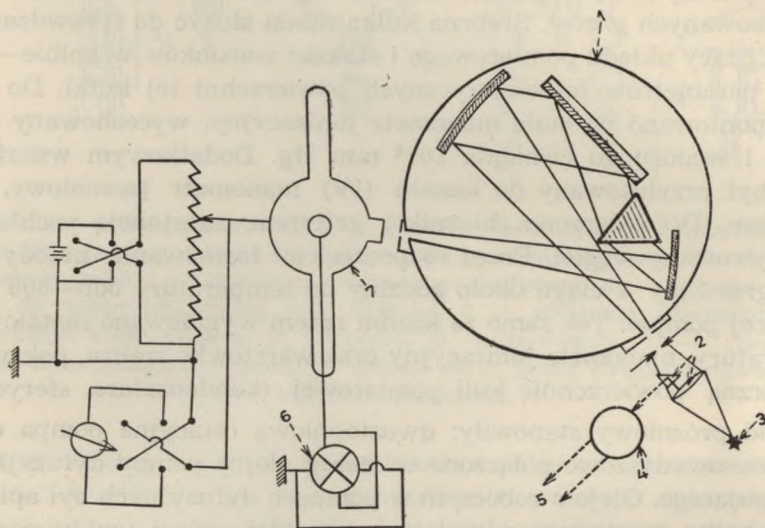
W kanale (IV) znajdowała się też przewodnica, w której poruszał się żelazny pierścień z rurką; na końcu rurki przymocowano kulkę ze srebra o średnicy 16 mm; srebrna kulka była w środku wydrążona. Spirala w kanale (IV) służyła do wygrzewania srebrnej kulki celem usunięcia z niej zaadsorbowanych gazów. Srebrna kulka miała służyć do sprawdzania stabilności pracy układu pomiarowego i stałości warunków w kolbie — przez pomiar parametrów fotoelektrycznych powierzchni tej kulki. Do kanału (IV) wmontowano na stałe manometr jonizacyjny, wycechowany dla powietrza i wodoru do ciśnienia 10^{-6} mm Hg. Dodatkowym wskaźnikiem próżni był przylutowany do kanału (IV) manometr jarzeniowy. Także z kanałem (IV) połączono zbiornik z getterem; substancją pochłaniającą był aktywowany węgiel. Przed rozpoczęciem formowania katody getter był wygrzewany w ciągu około godziny do temperatury $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ przy pracującej pompie. Tak samo za każdym razem wygrzewano metalowe części aparatury, manometr jonizacyjny oraz warstewkę srebra, pokrywającą wewnętrzną powierzchnię kuli pomiarowej (kondensatora sferycznego).

Układ próżniowy stanowiły: dwustopniowa rotacyjna pompa olejowa oraz dwie dwudyszowe połączone w szereg olejne pompy dyfuzyjne typu frakcjonującego. Olejem roboczym w pompach dyfuzyjnych był apiezon B. Między kolbą pomiarową a wylotem wysokiej próżni umieszczona była wymrażarka dla wylapywania par olejów. Taki układ próżniowy umożliwiał uzyskanie statycznej próżni rzędu 1.10^{-6} mm Hg. Ciśnienie mierzono w sposób ciągły za pomocą wmontowanego w kolbę pomiarową manometru jonizacyjnego.

2. Część optyczna aparatury

Kwarcowa lampa rtęciowa stanowiła źródło promieniowania. Aby natężenie promieniowania było niezależne od ewentualnych wahań napięcia w sieci, natężenie prądu przepływającego przez lampę było regulowane włączonym szeregowo opornikiem. Wskaźnikiem stałości promieniowania wysyłanego przez lampę był termoelement próżniowy Zeissa połączony z niskooporowym galwanometrem Kippa (A-52) o czułości do 10^{-10} Amp./mm. Do strumienia promieniowania wysyłanego przez lampę wstawiano mały pryzmacik prostokątny, który odchyłał część wiązki promieniowania pod kątem prostym, rzucając ją na spojenie termoelementu. Stałość wychylenia galwanometru przy ustalonej temperaturze otoczenia i ustalonym reżimie pracy lampy świadczyła o stałości strumienia pro-

mieniowania. Aby osiągnąć stan równowagi temperaturowej, włączano lampę co najmniej na 0,5 — 1 godziny przed rozpoczęciem właściwych pomiarów. Pracowano w temperaturze pokojowej 20°C . Wiązka promieniowania padała na szczelinę wejściową monochromatora lusterkowego Zeissa z optyką kwarcową (rys. 4). Wychodzące ze szczeliny promieniowanie nie monochromatyczne (któras z linii widma rtęci) rzucane było za pomocą soczewki kwarcowej na fotokatodę, znajdującą się w środku kondensatora kulistego.



Rys. 4. Szkic optycznej i pomiarowej części aparatury: 1 — monochromator lusterkowy Zeissa, 2 — soczewka kwarcowa i mały pryzmat dla odchylenia części wiązki promieniowania, 3 — lampka kwarcowa rtęciowa, 4 — termoelement próżniowy Zeissa, 5 — do galwanometru, 6 — elektrometr kwadrantowy, 7 — kolba pomiarowa.

3. Część pomiarowa aparatury

Do mierzenia prądu fotoelektrycznego emitowanego z fotokatody użyto elektrometru kwadrantowego Doleżałka⁵. Maksymalna uzyskana czułość wynosiła do 4500 mm/Volt. Elektrometr umożliwiał pomiar natężenia prądu nieco poniżej 10^{-15} Amp. Natężenie prądu określano mierząc czas ładowania elektrometru do określonej różnicy potencjałów podawanej na kwadranty. Listek elektrometru był zawieszony na nici kwarcowej

⁵ elektrometr ten został wykonany w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej UMCS w Lublinie przez kierownika warsztatu mechaniki precyzyjnej, p. T. Lewandowskiego.

o grubości ca 2μ . Specjalne urządzenie umożliwiało ładowanie listka do wyższych potencjałów. Nić kwarcowa dobrze spełniała rolę izolatora i po naładowaniu listka nabój jego nie ulegał widocznej zmianie przez wiele godzin, co znajdowało swój wyraz w stałej czułości i stałym położeniu zera. Podczas pomiarów wstawiano do elektrometru ampulkę z P_2O_5 — celem usunięcia pary wodnej. Temperatura otoczenia wynosiła $20^\circ C$. Praca elektrometru wymagała bardzo starannej izolacji przed wpływem zewnętrznych pól elektrycznych. Sam elektrometr znajdował się w dodatkowej osłonie metalowej. Wszelkie doprowadzenia do elektrometru biegły przez uziemione rury metalowe. Kolba pomiarowa była otoczona uziemioną folią metalową. Napięcie podawane na okładkę kondensatora kulistego brane było potencjometrycznie z baterii akumulatorów, dokładność odczytów na woltomierzu wynosiła $\pm 0,002$ do $0,005$ wolta. Cechowanie elektrometru kwadrantowego wykonano także przy użyciu wzorcowego ogniwa Westona.

Procentowy błąd wyników pomiaru natężenia prądu wynosił od kilku dziesiątych $\%$, do około $1,5\%$; błąd ten wzrastał w miarę posuwania się wzdłuż krzywej prądowo-napięciowej do punktu nasycenia. Dokładność określenia rzędnych krzywych na przykład na rys. 8 abc lub 12 abc jest następująca: rys. 8a i 12a — dokładność od 1% do 3% . Rys. 8 bc i 12 bc — przedstawiają krzywe, pochodzące z graficznego różniczkowania krzywych na rys. 8a i 12a. Operacja graficznego różniczkowania wprowadza niestety znaczną niepewność. Błąd w określeniu rzędnych krzywych w obszarze odpowiadającym elektronom o średnich energiach, można oszacować na około 5% . Dla większych energii fotoelektronów ten błąd jest mniejszy, dla mniejszych energii fotoelektronów natomiast błąd jest większy. Te błędy, których zresztą nie sposób uniknąć, nie umniejszają wartości wyników, gdyż krzywe dostarczają tylko ogólnych informacji o rozkładzie elektronów i gęstości stanów kwantowych. Ważny jest bowiem typ przebiegu krzywej oraz położenie jej maksimów. A te informacje pozwalają uzyskać otrzymane krzywe. Błąd w przebiegu uzyskanych krzywych nie jest większy, niż to otrzymali inni autorzy w analogicznych badaniach (na przykład Arseniewa - Gejl (6).

4. Formowanie fotokatody

Opisana aparatura umożliwiała sformowanie fotokatody złożonej o żądanej budowie. Ogólny schemat produkcji wydajnej fotokatody złożonej został opisany w pracy autora (27) oraz cytowanych w niej publikacjach.

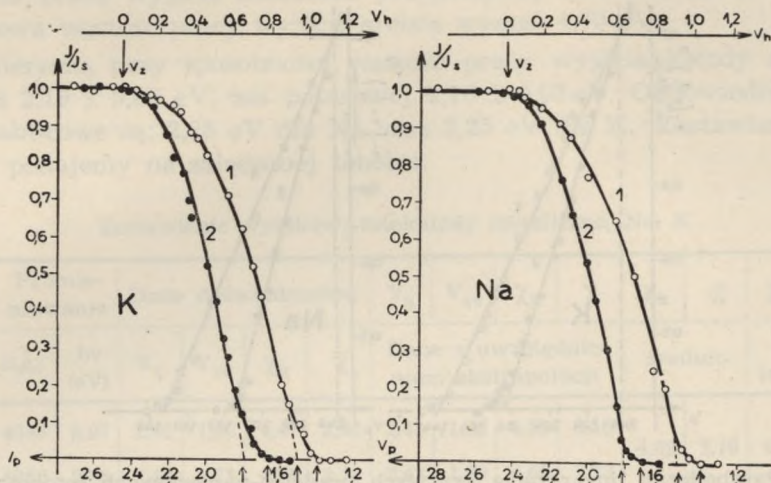
Natychmiast po aktywacji fotokatody resztki aktywatora odpompowywano do ciśnienia rzędu 10^{-6} mm Hg i następnie naparowywano warstwę powierzchniową pierwiastka alkalicznego. Aby przekonać się, czy fotokatoda posiada żądane i typowe własności, sporządzano położenie

maksimum jej charakterystyki prądowo-spektralnej. Jeżeli położenie to było nietypowe, formowano katodę od nowa. Powierzchnię światłoczułą usuwano z łopatkki kwarcowej podgrzewając spiralę w kanale (V) do temperatury ponad 1000°C . Umieszczona nad spiralą fotokatoda wyparowywała, a powierzchnia kwarcowej łopatkki stawała się przezroczysta. Opór płytki kwarcowej między elektrodami wzrastał do ponad $10^{13}\Omega$. Tak przygotowana łopatkka kwarcowa mogła stanowić podkładkę dla sformowania na niej nowej fotokatody. Reprodukowalność wyników dla tak formowanych fotokatod (przy jednakowym położeniu maksimów charakterystyk prądowo-spektralnych) sprawdzono dla trzech fotokatod potasowo-wodorowych oraz trzech fotokatod sodowo-siarkowych. Pomiary dały reprodukowalność wyników raczej zadowalającą; różnice między położeniem punktów nasycenia i hamowania najszybszych fotoelektronów nie przekraczały kilku setnych wolta. Podobnie kształt krzywych prądowo-napięciowych był identyczny. Kolba pomiarowa była oczyszczana z ewentualnych nalotów przez bardzo silne wygrzewanie płomieniem gazowym z zewnątrz przy jednoczesnym pompowaniu. O tym, że zastosowany sposób był wystarczający, świadczyła stałość pracy wyjścia kolektora srebrowego, którą mierzono wielokrotnie.

IV. WYNIKI EKSPERYMENTALNE

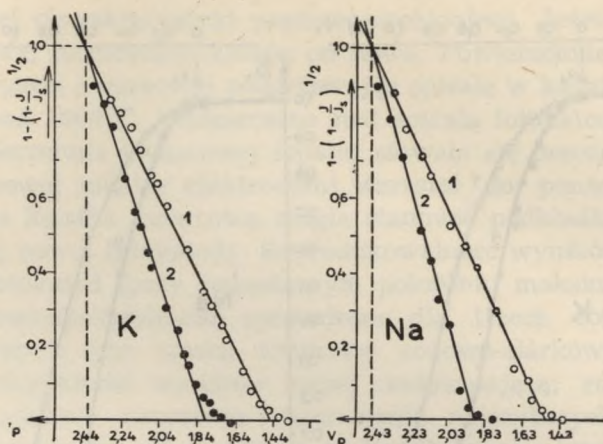
Badanie fotokatod metalicznych: Na, K

Zarówno dla fotokatod sodowych jak i potasowych uzyskano krzywe prądowo-napięciowe o przebiegu typowym (rys. 5). Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi należy spodziewać się, że przy danym kolektorze metalicznym i danym promieniowaniu dla różnych fotokatod metalicznych położenie punktu V_{ze} hamowania najszybszych fotoelektronów musi być jednakowe. Dla fotokatody Na i K otrzymano na V_{ze} przy $h\nu = 3,07\text{ eV}$ odpowiednio $1,40\text{ V}$ i $1,40\text{ V}$ oraz przy $h\nu = 2,85\text{ eV}$ — odpowiednio $1,71$ oraz $1,66\text{ V}$. Po przeprowadzeniu aproksymacji metodą Du Bridge'a w celu określenia punktu hamowania najszybszych elektronów, otrzymano przy $h\nu = 3,07\text{ eV}$ — dla sodu na V_{ze} wartość $1,52\text{ V}$ oraz dla potasu $1,49\text{ V}$, zaś przy $h\nu = 2,85\text{ eV}$ — odpowiednio $1,80\text{ V}$ i $1,79\text{ V}$. Jeżeli chodzi o punkt nasycenia, to teoretycznie dla tej samej fotokatody przy różnych częstościach padającego promieniowania należałoby się spodziewać tego samego położenia V_z . Doświadczalnie uzyskano dla fotokatody sodowej na V_z wartość $2,42\text{ V}$ przy $h\nu = 3,07\text{ eV}$ oraz $2,44\text{ V}$ przy $h\nu = 2,85\text{ eV}$. Przeprowadzona aproksymacja paraboliczna dla określenia punktu nasycenia rodziny charakterystyk (rys. 6) dała na położenie V_z wartość $2,43\text{ V}$ dla katody sodowej oraz $2,44\text{ V}$ dla katody potasowej. Trzeba dodać, że punkty empiryczne stosunkowo nieźle układają się wzdłuż prostych (rys. 6).

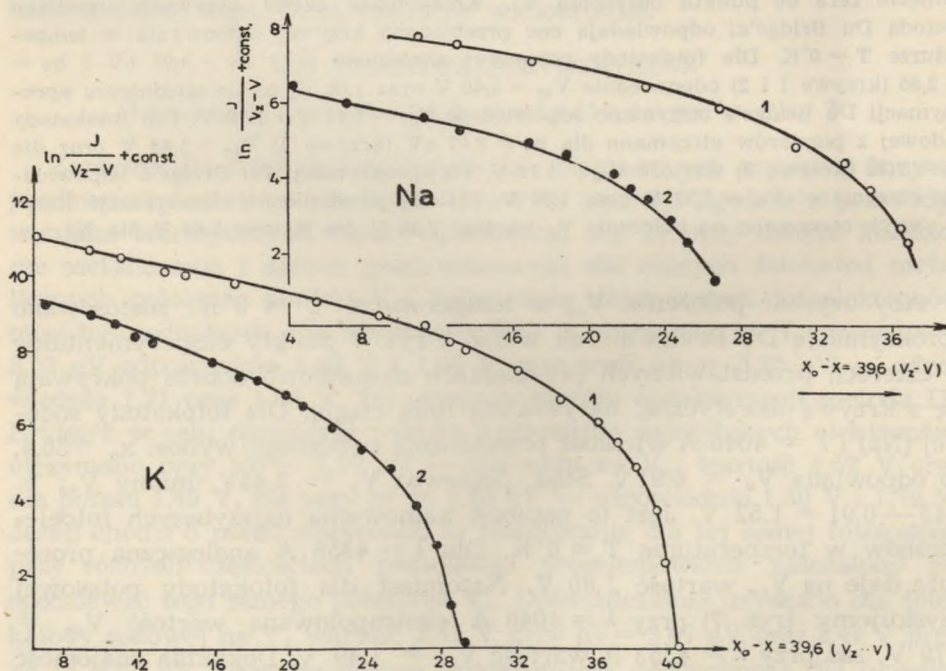


Rys. 5. Prądowo-napięciowe charakterystyki fotokatod metalicznych K i Na dla $h\nu = 3,07$ eV oraz $h\nu = 2,85$ eV. Wartości napięć hamujących V_h podano po przesunięciu zera do punktu nasycenia V_z . Kreskowane części krzywych uzyskano metodą Du Bridge'a; odpowiadają one przebiegowi krzywej hamowania w temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$. Dla fotokatody potasowej znaleziono przy $h\nu = 3,07$ eV i $h\nu = 2,85$ (krzywe 1 i 2) odpowiednio $V_{ze} = 1,40$ V oraz $1,66$ V, po uwzględnieniu aproksymacji Du Bridge'a otrzymano odpowiednio $V_{ze} = 1,49$ V i $1,79$ V. Dla fotokatody sodowej z pomiarów otrzymano dla $h\nu = 3,07$ eV (krzywa 1) $V_{ze} = 1,40$ V oraz dla $h\nu = 2,85$ (krzywa 2) wartość $V_{ze} = 1,71$ V. Po aproksymacji Du Bridge'a odpowiednio otrzymano: $V_{ze} = 1,52$ V oraz $1,80$ V. Metodą parabolicznej linearyzacji krzywych otrzymano na położenie V_z wartość $2,44$ V dla K oraz $2,43$ V dla Na.

Aby uzyskać położenie V_{ze} w temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$, zastosowano aproksymację Du Bridge'a. Jak widać z rys. 7 punkty eksperymentalne w czterech przedstawionych przypadkach stosunkowo dobrze pokrywają się z krzywą teoretyczną, narysowaną linią ciągłą. Dla fotokatody sodowej (Na) i $\lambda = 4046$ Å wielkość przesunięcia poziomego wynosi $x_0 = 36,4$, co odpowiada $V_0 = 0,91$ V. Stąd, ponieważ $V_z = 2,43$ V, mamy $V_{ze} = 2,43 - 0,91 = 1,52$ V. Jest to napięcie hamowania najszybszych fotoelektronów w temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$. Dla $\lambda = 4358$ Å analogiczna procedura daje na V_{ze} wartość $1,80$ V. Natomiast dla fotokatody potasowej uzyskujemy (rys. 7) przy $\lambda = 4046$ Å ekstrapolowaną wartość $V_{ze} = 1,79$ V, zaś przy $\lambda = 4353$ Å wartość $V_{ze} = 1,49$ V. Dokładna znajomość V_z i V_{ze} dla różnych emiterów metalicznych pozwala niezależnie określić χ_k oraz χ obu emiterów. Średnia wartość pracy wyjścia srebrowego kolektora z pomiarów z fotokatodą Na wynosi $\chi_k = 4,62 \pm 0,03$ eV, zaś z pomiarów z fotokatodą K jest $\chi_k = 4,60 \pm 0,03$ eV. W dalszych rachun-



Rys. 6. Parabolična linearyzacija krzywych prądowo-napięciowych fotokatod metalicznych Na i K, celem określenia położenia V_z . Krzywe 1 i 2 odpowiadają $h\nu = 3,07$ eV oraz 2,85 eV. Dla fotokatody K otrzymano $V_z = 2,44$ V, zaś dla Na — $V_z = 2,43$ V.



Rys. 7. Krzywe Du Bridge'a dla określenia punktu V_{ze} w temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$. Tutaj $x_0 = eV_0/kT$, $x = eV/kT$, $V_{ze} = V_z - V$. Krzywe 1 i 2 odpowiadają promieniowaniu $h\nu = 3,07$ eV i 2,85 eV. Dla Na, krzywa 1 jest $x_0 = 36,4$, krzywa 2 jest $x_0 = 25,2$. Dla K, krzywa 1 jest $x_0 = 38$, zaś krzywa 2 jest $x_0 = 26$.

kach na pracę wyjścia kolektora przyjmujemy wartość $4,61 \pm 0,03$ eV. Tablicowa wartość pracy wyjścia srebra wynosi 4,70 eV.

Zmierzona przy sposobności wartość pracy wyjścia katody sodowej wynosi $2,19 \pm 0,03$ eV, zaś potasowej $2,16 \pm 0,03$ eV. Odpowiednie wartości tablicowe są: 2,28 eV dla Na oraz 2,25 eV dla K. Zestawienie wyników podajemy na załączonej tabelce.

Zestawienie wyników: fotokatody metaliczne, Na, K

Foto- kato- da	Promie- niowanie		Dane doświadczalne				V_z	V_{ze}	χ_k	χ	χ_k	χ	χ_k	χ
	$\lambda(\text{\AA})$	$h\nu$ (eV)	V_z	V_{ze}	χ_k	χ	Dane z uwzględnieniem ekstrapolacji				średnio		dane tablicowe	
Na	4046	3,07	2,42	1,40	4,47	2,05	2,43	1,52	4,59	2,16	4,62	2,19	4,70	2,28
	4358	2,85	2,44	1,71	4,56	2,12	2,43	1,80	4,65	2,22				
K	4046	3,07	2,43	1,40	4,47	2,04	2,44	1,49	4,56	2,12	4,60	2,16	4,70	2,25
	4358	2,85	2,45	1,66	4,51	2,06	2,44	1,79	4,64	2,20				
Ag											4,61		4,70	

2. Fotokatody aktywowane (półprzewodnikowe)

Otrzymane krzywe prądowo-napięciowe dla fotokatod złożonych mają na ogół przebieg typowy dla półprzewodników. Dla zewnętrznego zjawiska fotoelektrycznego z półprzewodnika krzywa prądowo-napięciowa zbliża się do osi napięć hamujących dla najszybszych fotoelektronów — jako styczna, ponieważ w półprzewodnikach $n(\epsilon)$ maleje w miarę zbliżania się do górnej krawędzi pasma podstawowego, zaś fotoemisję z pasma przewodnictwa zaniedbujemy. Stwierdzono zarazem, że punkt nasycenia V'_z krzywych hamowania dla tej samej fotokatody ale różnych $h\nu$ jest wspólny z dokładnością do 0,02 eV. Zastosowanie metody aproksymacji parabolicznej prowadzi do przecięcia się prostych w jednym punkcie nasycenia. Pomiary wykonywano z reguły dla trzech różnych długości fal (trzy linie widma rtęci: $h\nu = 2,27$ eV; 2,85 eV oraz 3,07 eV), prócz przypadków, gdzie uzyskiwane fotoprądy dla $h\nu = 2,27$ eV były za słabe ze względu na większą pracę wyjścia fotokatody.

Wśród ogólnych cech uzyskanych krzywych prądowo-napięciowych wymienić należy wystąpienie w kilku z nich odcinka prostoliniowego, co znajduje swe odbicie w rozkładzie prędkości fotoelektronów, a musi być uwarunkowane rozkładem obsadzonych stanów energetycznych wewnątrz fotokatody (problem ten omówimy szerzej w rozdz. V — 1).

Przy określaniu termoelektronowej pracy wyjścia danej fotokatody korzystano z relacji: $\chi' = \chi_k - eV'_{ze}$; dla χ_k przyjęto wielokrotnie mierzoną wartość $\chi_k = 4,61$ eV (po uśrednieniu). Jeżeli chodzi o położenie punktu V'_{ze} , to poza własnościami samej fotokatody uwarunkowane jest ono także dokładnością metod pomiarowych, w szczególności możliwościami pomiaru bardzo słabych prądów. W naszych eksperymentach efektywnie mierzono prądy do 10^{-15} Amp. Przy mierzeniu słabych prądów elektrometr łądował się do potencjału kilku setnych wolta, co odpowiadało przesunięciu plamki na 30 podziałek skali milimetrowej w odległości 1 m.

Znajomość położenia punktu V'_{ze} jest istotna ze względu na określenie ważnego parametru półprzewodnika δ . Można go obliczyć z relacji:

$$\delta = h\nu - \chi_k + e \cdot V'_{ze} \quad (\text{patrz: rys. 2b}).$$

Innym sposobem określenia δ jest znajomość wartości V'_{ze} oraz wartości V_{ze} metalu, którego praca wyjścia χ jest taka sama jak termoelektronowa praca wyjścia półprzewodnika χ' (patrz rys. 2b). Wtedy:

$$\delta = e \cdot (V'_{ze} - V_{ze}).$$

Wartość tak zdefiniowanego V_{ze} określamy metodą Tafta-Apker-Dickey (3), opierając się na procedurze analogicznej do metody DuBridge'a określania położenia V_{ze} w temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$. Charakterystykę prądowo-napięciową półprzewodnika można przedstawić w postaci następującej, Apker-Taft-Dickey, (3):

$$Y \cdot J/J_s \propto q(v) \cdot (h\nu - \chi' - \delta)^{m+2} \cdot F(m, V)$$

przy czym:

$$\begin{aligned} N(v, E) &\propto q(v) \cdot E \cdot (E'_{\max} - E)^m \\ E'_{\max} &= e \cdot (V_z - V'_{ze}), \quad E = e \cdot (V_z - V), \\ F(m, V) &= (m+2) \cdot (1-\alpha)^{m+1} - (m+1) \cdot (1-\alpha)^{m+2} \\ \alpha &= (V_z - V)/(V_z - V'_{ze}). \end{aligned}$$

Dla danej częstości ν i danej fotokatody podany wyżej wzór na kształt charakterystyki prądowo-napięciowej przyjmuje prostą postać:

$$J/J_s \propto F(m, V).$$

Krzywa wyrażająca zależność $\ln(J/J_s)$ od $\ln[e \cdot (V_z - V)]$ jest szczególnie czuła na zmiany w pobliżu V'_{ze} . Wykreślając rodzinę krzywych dla różnych m można określić wartość m , porównując krzywą empiryczną z tą krzywą teoretyczną narysowaną według wzoru Apker-Tafta-Dickey (3), której kształt najlepiej odpowiada wynikom eksperymentalnym. Krzywa teoretyczna pokrywa się z doświadczalną z dokładnością do poziomego przesunięcia, równoległego do osi napięć hamujących. Z wielkości tego przesunięcia określamy V_{ze} . Mając zaś V_{ze} i V'_{ze} (z doświadczenia), możemy obliczyć δ według wzoru podanego na rys. 2b:

$$\delta = e \cdot (V'_{ze} - V_{ze}).$$

Wykreślone niżej krzywe zależności $\ln(J/J_s)$ od logarytmu energii fotoelektronów (patrz: rys. 8d, 9d, 10d, 11d, 12d) wykazują na ogół dobrą zgodność z krzywą teoretyczną opartą na wzorze Apkera-Tafta-Dickey (3), w szczególności w obszarze większych prądów niż $J/J_s \approx 10^{-2}$.

Wyniki liczbowe dokonanych pomiarów na fotokatodach złożonych zebrane są w tabelce.

Fotokatody półprzewodnikowe aktywowane

Foto katoda	λ (Å)	V'_z (volt)	V'_{ze} (volt)	Średnio			$\lambda_o, h\nu_o$				$\lambda_{\max}$
							char. prąd-nap.		spektr. wg (I)		
				χ' eV	δ (eV)	$\chi'+\delta$ (eV)	λ_o (Å)	$h\nu_o$ (eV)	λ_o (Å)	$h\nu_o$ (eV)	
[Na] — — Na ₂ S, Na	4006 4358 5461	3,19 3,21 3,21	1,77 2,05 2,64								
				1,41	0,27	1,68	7380	1,68	7200	1,72	
[Na] — — Na ₂ S,S, Na—Na	4046 4358 5461	3,25 3,25 3,26	1,70 2,00 2,59								
				1,35	0,21	1,56	7800	1,59	7700	1,61	4280
[K]—K ₂ O KH, K — K	4046 4348 5461	3,32 3,33 3,34	1,67 1,98 2,56								
				1,28	0,18	1,46	8480	1,46	8200	1,51	4575
[K]—KH, K—K	4046 4358	2,99 3,00	1,83 2,14								
				1,61	0,34	1,94	6350	1,97	6200	2,00	4340
[K]—K ₂ O K—K	4046 4358 5461	3,33 3,34 3,34	1,72 2,03 2,61								
				1,27	0,24	1,51	8300	1,49	8000	1,55	5025
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Podane w kolumnie (12) λ_{max} oznacza położenie maksimum charakterystyki prądowo-spektralnej badanej fotokatody, wzięte według pracy (1). χ' , δ w kolumnie (6) i (7) określono według wzorów podanych na rys. 2b. $h\nu_o$, λ_o w kolumnie (8) i (9) podano z pomiarów prądowo-napięciowych. λ_o , $h\nu_o$ w kolumnie (10) i (11) podano z pomiarów prądowo-spektralnych według pracy (1).

V. DYKUSJA WYNIKÓW POMIARU CHARAKTERYSTYK PRĄDOWO-NAPIĘCIOWYCH FOTOKATOD ZŁOŻONYCH

Załączone tabelki pozwalają odczytać szereg parametrów metali i półprzewodników, uzyskanych z analizy krzywych prądowo-napięciowych: termoelektronowa i fotoelektryczna praca wyjścia, szerokość pasma zabronionego 2δ , częstość graniczna zjawiska fotoelektrycznego. Dane te

nie wyczerpują wszystkich możliwości zastosowanej metody eksperymentalnej.

Zrózniczkowanie krzywych prądowo-napięciowych daje rozkład fotoelektronów według energii $N(E)$. Przyjmując zaś pewne uzasadnione założenia (Apker, Taft, Dickey (3), można przejść od rozkładu energetycznego fotoelektronów do rozkładu gęstości stanów energetycznych elektronów w półprzewodniku w pasmie, skąd pochodzą fotoelektrony: $N(E)/E \propto n(\epsilon) \cdot s(v, \epsilon)$. Kształt zależności $N(E)/E$ może sugerować szereg informacji o względnym rozmieszczeniu pasm energetycznych w półprzewodniku.

Jeżeli fotoelektrony nie pochodzą z pasma przewodnictwa, to obserwowany ich rozkład energetyczny określony jest przez $n(\epsilon)$, $s(v, \epsilon)$ oraz $t(\epsilon + hv)$. Funkcję rozkładu $N(v, E)$ można wtedy zapisać w postaci:

$$N(v, E)dE = p(v, \epsilon) \cdot f(\epsilon) \cdot n(\epsilon)d\epsilon$$

Przyjmując, że $t(\epsilon + hv) \propto E$ oraz że dla danego v prawdopodobieństwo s nie zależy od energii, możemy z krzywej rozkładu fotoelektronów według energii $N(E)$ otrzymać krzywą rozkładu gęstości stanów energetycznych elektronów w pasmie (lub pasmach), z którego pochodzą fotoelektrony. W naszych doświadczeniach krzywą tę przedstawia zależność $N(E)/E$ od energii fotoelektronów; wygodniej jest określić tę zależność od różnicy energii maksymalnej E_m równej $(V'_{ze} - V'_z) \cdot e$ i energii fotoelektronów E równej $(V' - V'_z) \cdot e$, czyli od wielkości $(E_m - E)$. Rozkład gęstości stanów energetycznych podajemy na rys. 8c, 9c, 10c, 11c, 12c. Znaczenie V'_{ze} oraz V'_z omówiono na rys. 2b, zaś $eV' -$ oznacza aktualną energię elektronu; spełniona jest zależność $V'_z < V' < V'_{ze}$.

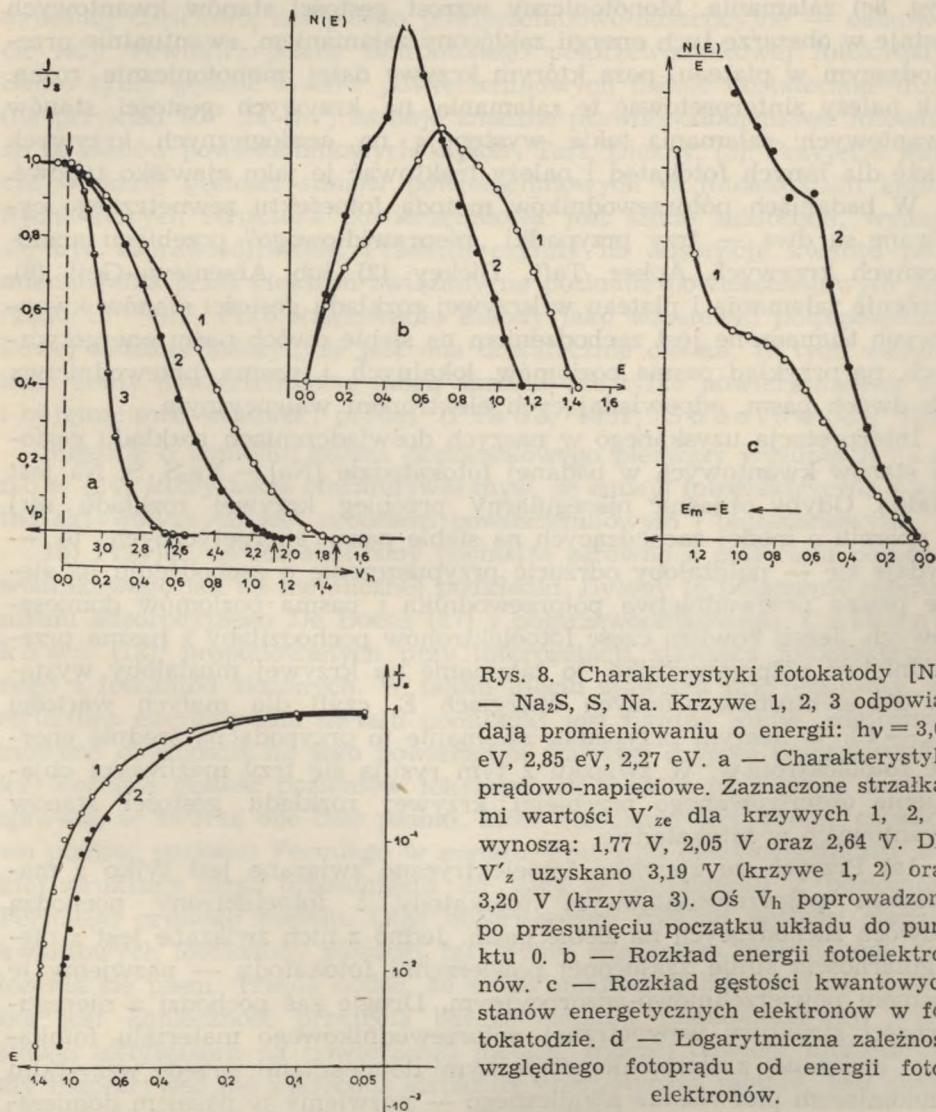
Jeżeli dla badanego półprzewodnika zostały także wykonane pomiary kwantowej wydajności spektralnej fotoefektu Y , to uzyskana krzywa empiryczna $N(E)/(E \cdot Y)$ stanowi uniwersalną charakterystykę półprzewodnika ze względu na zewnętrzny efekt fotoelektryczny.

1. Fotokatody sodowe aktywowane

Krzywe rozkładu fotoelektronów według energii $N(E)$ na rys. 8b sporządzono dla dwóch częstości promieniowania $h\nu = 3,07$ eV oraz $h\nu = 2,83$ eV. Wykazują one, jak zresztą wszystkie inne analogiczne krzywe dla pozostałych fotokatod złożonych, znaczne odstępstwa od odpowiednich krzywych dla metali. W przypadku krzywych dla fotokatody złożonej energii najbardziej prawdopodobne stanowią 0,4 do 0,5 energii maksymalnej fotoelektronów. Fakt ten wskazuje, że w zjawisku fotoelektrycznym z katody złożonej elektrony pochodzą nie z pasma przewodnictwa, lecz z pasm głębszych. Ponieważ gęstość elektronów w pasmie przewodnictwa jest mała, należałoby się liczyć z małymi stratami energii fotoelektronów na zderzenia z elektronami przewodnictwa. Powstaje py-

tanie, z jakiego pasma pochodzą fotoelektrony. Odpowiedź może nasunąć kształt krzywej (rys. 8c), przedstawiającej zależność $N(E)/E$ od $(E_m - E)$. Krzywa ta, jak to uzasadnia podana uprzednio dyskusja, wyraża zależność od energii gęstości stanów kwantowych elektronów w pasmie (lub pasmach), z którego pochodzą fotoelektrony.

Fotokatoda złożona przedstawia sobą układ o budowie w wysokim stopniu skomplikowanej. Jest to cienka warstewka o grubości 10^{-6} — 10^{-4} cm. Procesy aktywacyjne prowadzą do powstania w niej struktur



Rys. 8. Charakterystyki fotokatody [Na] — Na_2S , S, Na. Krzywe 1, 2, 3 odpowiadają promieniowaniu o energii: $h\nu = 3,07$ eV, 2,85 eV, 2,27 eV. a — Charakterystyki prądowo-napięciowe. Zaznaczone strzałkami wartości V'_{ze} dla krzywych 1, 2, 3 wynoszą: 1,77 V, 2,05 V oraz 2,64 V. Dla V'_z uzyskano 3,19 V (krzywe 1, 2) oraz 3,20 V (krzywa 3). Oś V_h poprowadzono po przesunięciu początku układu do punktu 0. b — Rozkład energii fotoelektronów. c — Rozkład gęstości kwantowych stanów energetycznych elektronów w fotokatodzie. d — Logarytmiczna zależność względnego fotoprądu od energii fotoelektronów.

niestechiometrycznych i zakłóconych. W modelu pasmowym muszą więc wystąpić bardzo liczne stany lokalne związane z domieszkami oraz defektami struktury krystalicznej. Wśród stanów lokalnych musi być znaczny udział stanów powierzchniowych, związanych z nieprawidłowościami warstwy powierzchniowej kryształu i naruszeniami jego periodyczności, jak też z atomami zaadsorbowanymi na powierzchni fotokatody.

O takiej właśnie strukturze można wnioskować z krzywej rozkładu gęstości stanów kwantowych pasma (pasm), skąd pochodzą fotoelektrony. W obszarze średnich energii fotoelektronów występują na obu krzywych (rys. 8c) załamania. Monotoniczny wzrost gęstości stanów kwantowych zostaje w obszarze tych energii zakłócony załamaniem, ewentualnie przechodzącym w plateau, poza którym krzywe dalej monotonicznie rosną. Jak należy zinterpretować te załamania na krzywych gęstości stanów kwantowych; załamania takie występują na analogicznych krzywych także dla innych fotokatod i należy traktować je jako zjawisko typowe.

W badaniach półprzewodników metodą fotoefektu zewnętrznego cytowane są dwa — trzy przypadki „nieprawidłowego” przebiegu analogicznych krzywych, Apker, Taft, Dickey (2) lub Arseniewa-Gejl (6). Istnienie załamania i plateau w krzywej rozkładu gęstości stanów kwantowych tłumaczone jest zachodzeniem na siebie dwóch pasm energetycznych, na przykład pasma poziomów lokalnych i pasma przewodnictwa lub dwóch pasm, odpowiadających elektronom walencyjnym.

Interpretacja uzyskanego w naszych doświadczeniach rozkładu gęstości stanów kwantowych w badanej fotokatodzie [Na] — Na_2S , S, Na jest trudna. Gdyby objaśnić nieregularny przebieg krzywej rozkładu $n(\epsilon)$ w oparciu o model zachodzących na siebie pasm energetycznych, to — wydaje się — należałoby odrzucić przypuszczenie o zachodzeniu na siebie pasma przewodnictwa półprzewodnika i pasma poziomów domieszkowych. Jeżeli bowiem część fotoelektronów pochodziłaby z pasma przewodnictwa półprzewodnika, to załamanie na krzywej musiałoby wystąpić dla elektronów o dużych energiach E , czyli dla małych wartości $(E_m - E)$. W naszym przypadku załamanie to przypada na średnie energie fotoelektronów. W związku z tym rysują się trzy możliwości objaśnienia obserwowanego przebiegu krzywej rozkładu gęstości stanów kwantowych w fotokatodzie.

1a) Przyjmając, że zjawisko fotoelektryczne związane jest tylko z materiałem półprzewodnikowym fotokatody i fotoelektrony pochodzą z dwóch zachodzących na siebie pasm. Jedno z nich związane jest z nieregularnością silnie zakłóconej powierzchni fotokatody — nazwiemy je pasmem powierzchniowo-adsorpcyjnym. Drugie zaś pochodzi z nieregularności struktury wewnętrznej półprzewodnikowego materiału fotokatody, związanej z niestechiometrycznymi domieszkami, przede wszystkim z nadmiarem pierwiastka alkalicznego — nazwiemy je pasmem domiesz-

kowym, które może częściowo lub całkowicie pokrywać się z pasmem podstawowym półprzewodnika. Głębiej leżałoby pasmo domieszkowe, wyżej — pasmo powierzchniowo-adsorpcyjne. W obu wypadkach mówimy o pasmach, a nie o stanach energetycznych, ponieważ zakłócenie struktury krystalicznej jest bardzo silne i gęstość domieszek można szacować na 10^{19} — 10^{20} na cm^3 . Użycie terminu „pasma” nie oznacza, że mogą one przewodzić prąd. Efekt zachodzenia na siebie obu wspomnianych pasm dałby obserwowany przebieg krzywej rozkładu gęstości stanów energetycznych. Należałoby także założyć, że pasmo domieszkowe przynajmniej częściowo, zaś pasmo powierzchniowo-adsorpcyjne — całkowicie leży wewnątrz pasma zabronionego półprzewodnikowej fotokatody. Skoro tylko gęstość stanów powierzchniowych będzie dostatecznie duża (na przykład 10^{17} na cm^2) istnieje znaczne prawdopodobieństwo fotoemisji ze stanów powierzchniowych, Apker, Taft, Dickey, (3). Przyjęcie jeszcze większej gęstości stanów powierzchniowych w fotokatodach złożonych, których struktura powierzchniowa jest silnie zakłócona, wydaje się być usprawiedliwione. Przekrój czynny na absorpcję kwantu promieniowania przez elektron związany na poziomie powierzchniowym jest rzędu 10^{-17}cm^2 . Przy traktowaniu katody jako warstewki półprzewodnikowej musimy założyć, że jest ona dostatecznie cienka. W tych warunkach stany powierzchniowe mogą określić nie tylko powierzchniowe ale i objętościowe własności próbki (Pikus, 1951; Subotowicz, (28).

Sugestię o istnieniu pasma domieszkowego pierwszy wysunął Ryżanow (24), który także sformułował myśl, że emisja fotoelektryczna z katod aktywowanych jest procesem powierzchniowym i objętościowym.

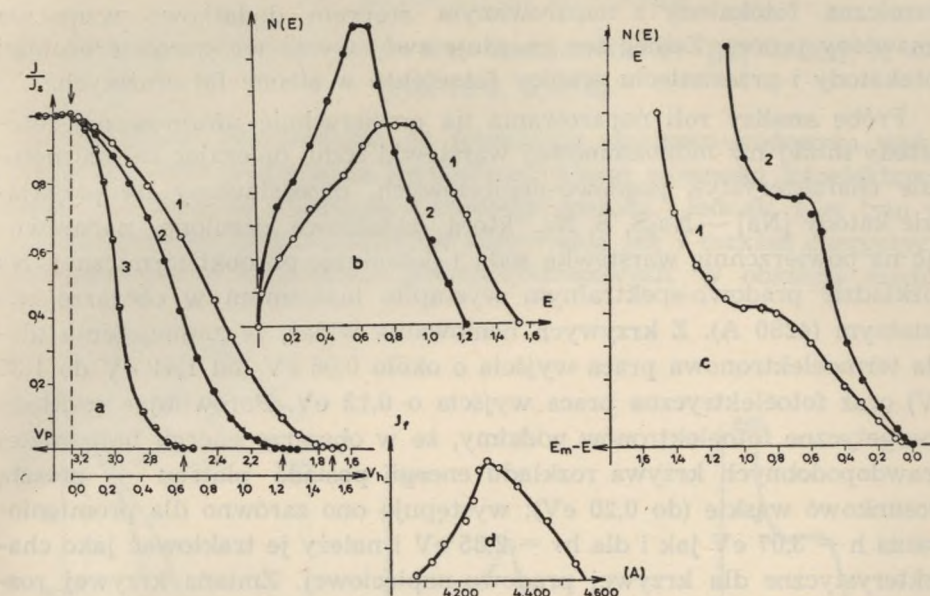
1b) Przyjając, że fotoelektrony pochodzą zarówno z materiału półprzewodnikowego jak i z metalicznej podkładki. Byłoby to połączenie mechanizmu adsorpcyjnego De Boera (27) i półprzewodnikowego Chlebniakowa (12), proponowanych przy interpretacji zjawiska fotoelektrycznego z fotokatod złożonych. W takim ujęciu zjawiska przyjęlibyśmy, że struktura energetyczna metalu podkładki jest bardzo silnie zdeformowana obecnością na jego powierzchni warstwy o typie półprzewodnika. Znaczna gęstość poziomów lokalnych w modelu pasmowym metalu sprawia, że tworzą one całe pasmo, które częściowo leży ponad, częściowo poniżej poziomu Fermiego w metalu. Potencjał elektrochemiczny takiej struktury ulega przesunięciu do góry w porównaniu z poziomem Fermiego czystego metalu. Otóż obserwowany rozkład gęstości stanów kwantowych fotokatody złożonej $n(\epsilon)$ byłby rezultatem omawianego nałożenia się pasm. Trzeba dodać, że wadą omawianej interpretacji zjawiska jest konieczność przyjęcia bardzo cienkiej (monoatomowej) warstewki aktywatora na powierzchni metalu. Inaczej bowiem musielibyśmy rozpatrywać nie zakłóconą strukturę energetyczną metalu, lecz znajdującą się na nim warstwę półprzewodnikowej.

1c) Pewnym ominięciem wspomnianej przed chwilą trudności byłby następujący mechanizm zjawiska, przydatny dla fotokatod o warstwie półprzewodnikowej nie grubszej niż 10^{-6} cm. Wiadomo bowiem, że długość drogi swobodnej promieniowania w półprzewodniku jest właśnie rzędu 10^{-6} cm. Otóż przyjmujemy, że fotoelektrony pochodzą zarówno z warstewki półprzewodnikowej jak i z podkładki metalicznej. Obserwowany rozkład energii jest wypadkową rozkładów energetycznych fotoelektronów z półprzewodnika jak i z metalu. Mielibyśmy tu zatem do czynienia z zachodzeniem na siebie nie pasm energetycznych w tej samej substancji lecz — rozkładów energii elektronów pochodzących z różnych substancji (metal i półprzewodnik). W przebiegu zjawiska pewną rolę mogłyby grać zjawiska kontaktowe między obszarem półprzewodnikowym a metalicznym fotokatody. Zaznaczymy na marginesie, że rola zjawisk kontaktowych będzie szczególnie duża, kiedy potraktujemy fotokatodę jako zróżnicowaną strukturę polikrystaliczną. Można wysunąć pewne zastrzeżenia przeciwko traktowaniu fotokatody złożonej jako warstewki półprzewodnikowej na metalicznej podkładce, Borziak (11). Ale wspomniany w punkcie 1c) mechanizm można w istocie byłoby odnieść także i do fotokatod grubszych niż 10^{-6} cm pod warunkiem jednak, że przyjęlibyśmy określony model ich struktury. Nadmiar stechiometryczny pierwiastka alkalicznego powoduje, że wewnątrz warstwy półprzewodnikowej istnieją także mikrokryształki sodu (lub potasu). Właśnie one mogą być źródłem fotoelektronów, dających jedną ze składowych omawianego nieregularnego rozkładu energii. Przyjęcie interpretacji 1c) stanowiłoby nawiązanie do poglądu Borziaka (11), wypowiedzianego w związku z innym typem fotokatody złożonej, mianowicie srebrowo-cezowo-tlenowej. Borziak uważa, że stanowi ona w istocie sumę dwu fotokatod: półprzewodnikowej tlenowo-cezowej, określającej charakterystyki spektralne w ultrafiolecie oraz dyspersyjno-metalicznej (cząstki Ag pokryte tlenkiem cezu), warunkującej własności spektralne fotokomórki w obszarze długofalowym widma. Wniosek swój wyciąga Borziak, analizując własności optyczne poszczególnych składowych fotokatody wziętych najpierw oddzielnie a później łącznie oraz — badając ich charakterystyki prądowo-spektralne w zjawisku fotoelektrycznym.

W naszym przypadku niniejszy wniosek stanowi jedną z alternatyw wyjaśnienia nieregularnego przebiegu krzywych $N(E)/E$ jako funkcji $(E_m - E)$ dla fotokatod złożonych w metodzie charakterystyk prądowo-napięciowych.

2. Fotokatoda [Na] — Na_2S , S, Na — Na

Charakterystyki tej fotokatody podajemy w tabelce w oparciu o wyniki pomiarowe na rys. 9. W technologii wydajnych fotokatod złożonych znany jest zabieg, mający na celu uzyskanie wzrostu czułości katody,



Rys. 9. Charakterystyki fotokatody [Na] — Na_2S , S, Na — Na. a — Krzywe 1, 2, 3 odpowiadają promieniowaniu o energii: $h\nu = 3,07$ eV, 2,85 eV, 2,27 eV. Dla krzywych 1, 2, 3 położenie punktu V'_z jest jednakowe i wynosi 3,25 V, zaś V'_{ze} wynosi odpowiednio 1,70 V, 2,00 V, 2,59 V, co zaznaczono strzałkami. Oś V_h poprowadzono po przesunięciu początku układu do punktu 0. b — Rozkład energii fotelektronów. c — Rozkład gęstości kwantowych stanów energetycznych elektronów w fotokatodzie. d — Położenie wierzchołka charakterystyki prądowo-spektralnej fotokatody. e — Logarytmiczna zależność względnego fotoprądu od energii fotelektronów.

a polegający na naparowaniu na jej powierzchnię mniej niż monoatomowej warstewki srebra lub pierwiastka alkalicznego. Borziak (11) analizując ten zabieg wnioskuje z pomiarów czułości spektralnej fotokatody, że po naparowaniu srebro koaguluje w monokryształki, których powierzchnia pokryta jest częściowo śladami tlenku cezu i atomami cezu, co powoduje znaczne obniżenie pracy wyjścia z monokryształków. Obróbka

termiczna fotokatody z naparowanym srebrem dodatkowo wzmacnia omawiany proces. Zabieg ten znajduje swój wyraz we wzroście czułości fotokatody i przesunięciu granicy fotoefektu w stronę fal dłuższych.

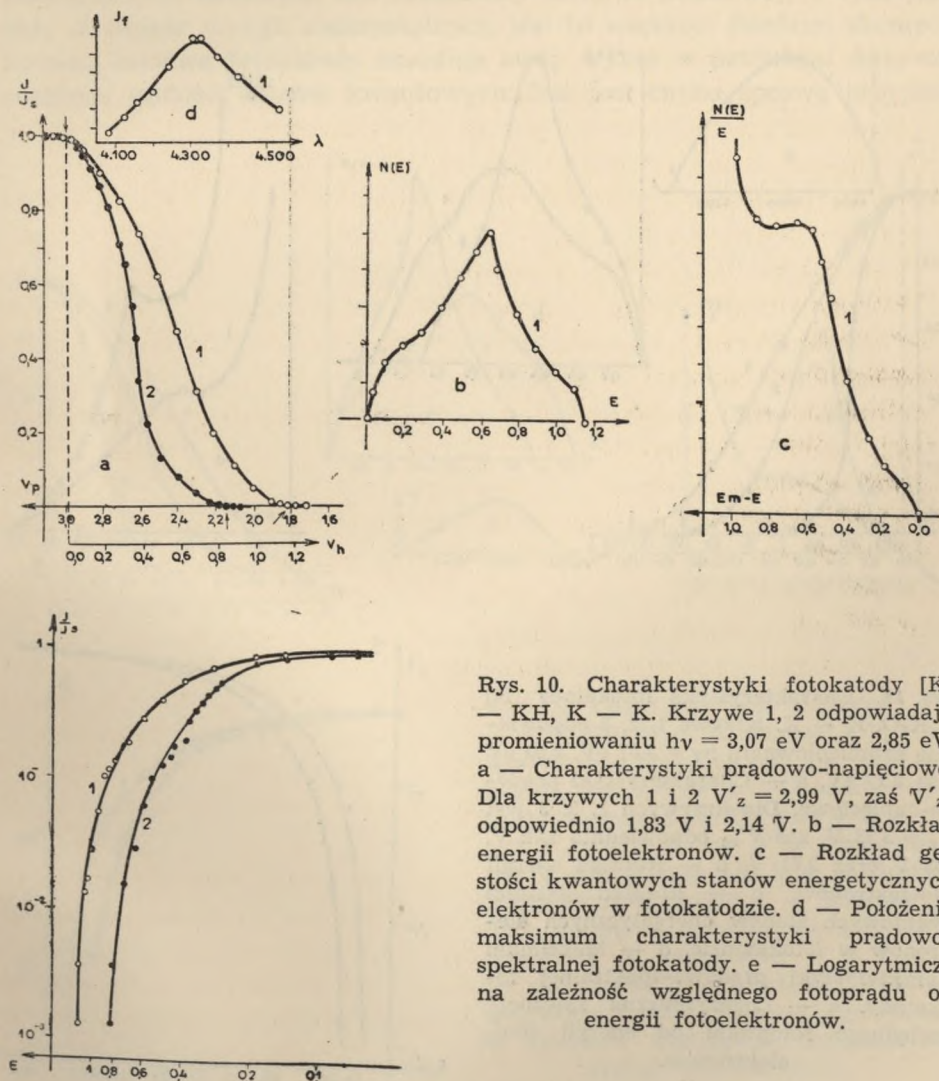
Próbie analizy roli naparowania na powierzchnię uformowanej fotokatody mniej niż monoatomowej warstewki sodu, opierając się na metodzie charakterystyk prądowo-napięciowych, przedstawimy na przykładzie katody [Na] — Na_2S , S, Na, którą dodatkowo uczulono, naparowując na powierzchnię warstewkę sodu i dokonując obróbki termicznej. Na rozkładzie prądowo-spektralnym wystąpiło maksimum w obszarze widzialnym (4280 Å). Z krzywych hamowania widać, że zmniejszeniu uległa termoelektronowa praca wyjścia o około 0,06 eV (od 1,41 eV do 1,35 eV) oraz fotoelektryczna praca wyjścia o 0,12 eV. Porównując rozkłady energetyczne fotoelektronów widzimy, że w obszarze energii najbardziej prawdopodobnych krzywa rozkładu energii posiada plateau — zresztą stosunkowo wąskie (do 0,20 eV); występuje ono zarówno dla promieniowania $h = 3,07$ eV jak i dla $h\nu = 2,85$ eV i należy je traktować jako charakterystyczne dla krzywej prądowo-napięciowej. Zmiana krzywej rozkładu energii fotoelektronów po naparowaniu wskazywałaby na pojawienie się dodatkowych centrów emisji elektronów w fotokatodzie. Sporządzone dla tej fotokatody krzywe rozkładu gęstości stanów kwantowych $n(\epsilon)$ nie wykazują istotnych zmian w porównaniu z analogicznymi krzywymi przed naparowaniem. Obie krzywe wykazują załamania. Dlatego nasza interpretacja procesu naparowania jest analogiczna do podanej w pracy (I). W wyniku naparowania tworzy się na powierzchni warstwa dipolowa, zwrócona ładunkiem dodatnim na zewnątrz. Być może, iż zorientowana adsorpcja atomów sodu (lub potasu) na powierzchni warstewki półprzewodnikowej związana jest z obsadzaniem przez walencyjny elektron sodu pustego stanu powierzchniowego warstewki półprzewodnikowej. Taka zorientowana adsorpcja, związana ze zwrotem ładunku dodatniego w kierunku na zewnątrz powierzchni światłoczułej musi prowadzić do obniżenia pracy wyjścia fotokatody oraz — do przesunięcia maksimum charakterystyki prądowo-spektralnej w kierunku fal dłuższych, co istotnie obserwujemy.

Sformułowany tu wniosek byłby odmienny od sugestii Borziaka (11), który proces zwiększenia czułości fotokatody przez naparowanie metalu na powierzchnię światłoczułą traktuje jako sformowanie nowej fotokatody. Dodatni ładunek powierzchniowy jest ekranowany przez ujemny ładunek objętościowy sięgający do głębokości około 10^{-5} cm od powierzchni półprzewodnikowej katody. Polarna adsorpcja atomów pierwiastka alkalicznego wzmacnia jedynie dodatni ładunek powierzchniowy.

VI. FOTOKATODY POTASOWE

1. Fotokatoda potasowo-wodorowa: [K] — KH, K — K
(rys. 10 a, b, c, d)

Należałoby przypuszczać, że fotokatoda potasowo-wodorowa wykaże najwięcej cech powierzchni metalicznej, której własności fotoelektryczne uwarunkowane są adsorpcją atomowego wodoru. Jednak i w tym wypadku zarówno kształt krzywych hamowania jak i rozkład energetyczny są takie jak w strukturach półprzewodnikowych. W obszarze średnich

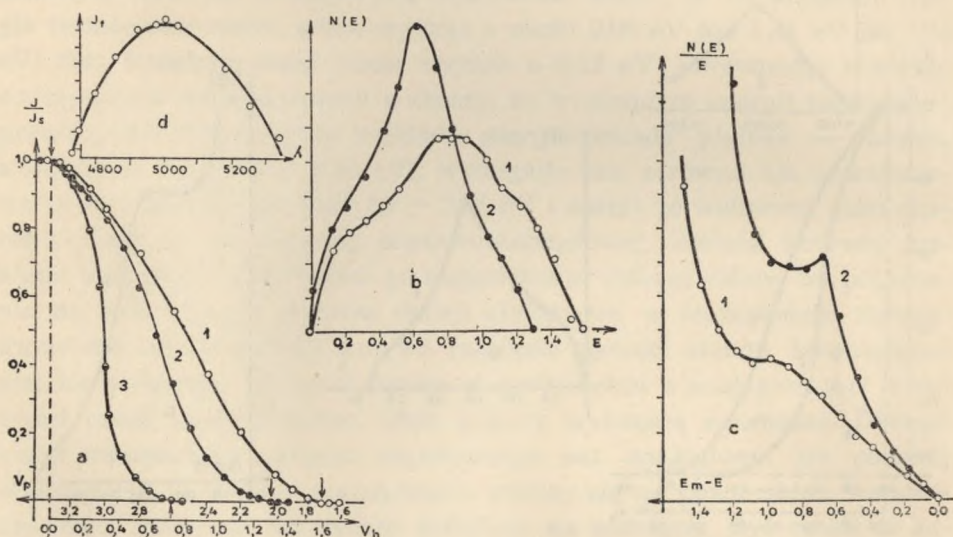


Rys. 10. Charakterystyki fotokatody [K] — KH, K — K. Krzywe 1, 2 odpowiadają promieniowaniu $h\nu = 3,07$ eV oraz 2,85 eV. a — Charakterystyki prądowo-napięciowe. Dla krzywych 1 i 2 $V'_z = 2,99$ V, zaś V'_{ze} odpowiednio 1,83 V i 2,14 V. b — Rozkład energii fotoelektronów. c — Rozkład gęstości kwantowych stanów energetycznych elektronów w fotokacie. d — Położenie maksimum charakterystyki prądowo-spektralnej fotokatody. e — Logarytmiczna zależność względnego fotoprądu od energii fotoelektronów.

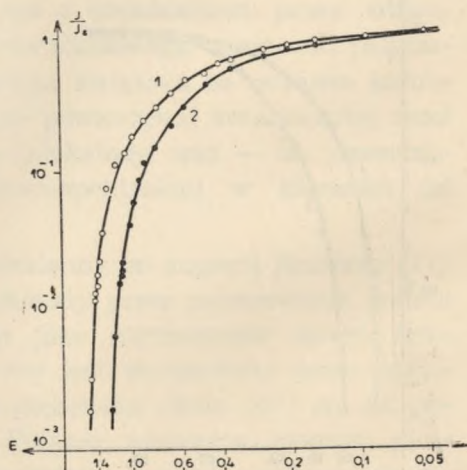
energii na krzywej rozkładu gęstości stanów kwantowych w fotokatodzie obserwujemy podobnie jak dla katod sodowo-siarkowych typowe załamanie. Interpretacja tych krzywych jest analogiczna jak podobnych krzywych dla katody sodowo-siarkowej.

2. [K] — K_2O , K — K (rys. 11 a, b, c, d)

Pewną cechą różniącą tę fotokatodę od innych potasowych jest występujące na krzywej rozkładu energii fotoelektronów dla $h\nu = 3,07$ eV — niezbyt szerokie plateau w obszarze prędkości najbardziej prawdopodob-



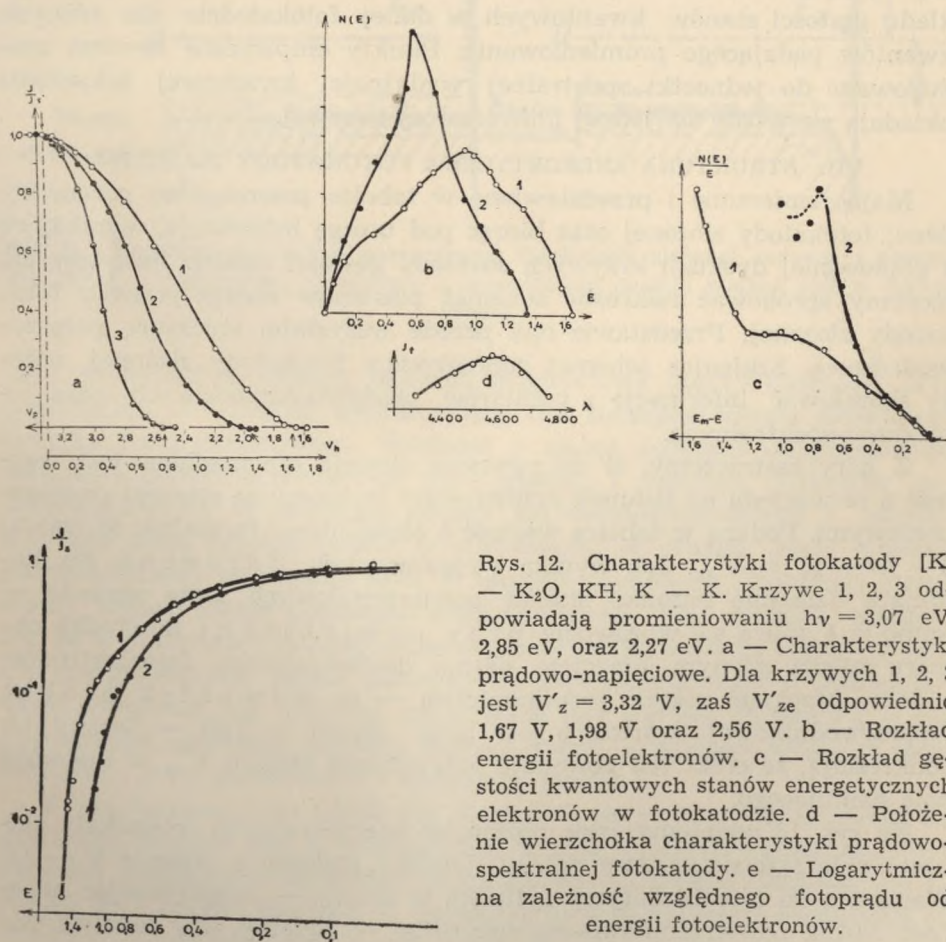
Rys. 11. Charakterystyka fotokatody [K] — K_2O , K — K. Krzywe 1, 2, 3 odpowiadają promieniowaniu $h\nu = 3,07$ eV, 2,85 eV oraz 2,27 eV. a — Charakterystyki prądowo-napięciowe. Dla krzywych 1, 2, 3 jest $V'_z = 3,33$ V, zaś V'_{ze} odpowiednio 1,72 V, 2,03 V oraz 2,61 V. b — Rozkład energii fotoelektronów. c — Rozkład gęstości kwantowych stanów energetycznych elektronów w fotokatodzie. d — Maksimum charakterystyki prądowo-spektralnej fotokatody. e — Logarytmiczna zależność względnego fotoprądu od energii fotoelektronów.



dobnych. Na krzywej $n = n(\epsilon)$, w istocie zaś $N(E)/E$ jako funkcji $(E_m - E)$, obserwujemy dla $h\nu = 3,07$ — stosunkowo wąskie załamanie.

3. [K] — K_2O , KH, K — K (rys. 12)

Jest to fotokatoda o strukturze najbardziej skomplikowanej spośród wszystkich rozpatrywanych. W procesie aktywacji są tu wytwarzane tlenowe i wodorowe centra światłoczułe. Omawiana fotokatoda posiada najniższą fotoelektryczną pracę wyjścia, około 1,46 eV. Krzywe rozkładu energii fotelektronów dla $h\nu = 3,07$ eV i $h\nu = 2,85$ eV są podobne do analogicznych krzywych dla fotokatody tlenowo-potasowej, z tym jednak, że obszar energii maksymalnych jest tu większy. Bardziej skomplikowana budowa fotokatody znajduje swój wyraz w przebiegu krzywej rozkładu gęstości stanów kwantowych. Nie jest chyba sprawą przypad-



Rys. 12. Charakterystyki fotokatody [K] — K_2O , KH, K — K. Krzywe 1, 2, 3 odpowiadają promieniowaniu $h\nu = 3,07$ eV, 2,85 eV, oraz 2,27 eV. a — Charakterystyki prądowo-napięciowe. Dla krzywych 1, 2, 3 jest $V'_z = 3,32$ V, zaś V'_{ze} odpowiednio 1,67 V, 1,98 V oraz 2,56 V. b — Rozkład energii fotelektronów. c — Rozkład gęstości kwantowych stanów energetycznych elektronów w fotokatozie. d — Położenie wierzchołka charakterystyki prądowo-spektralnej fotokatody. e — Logarytmiczna zależność względnego fotoprądu od energii fotelektronów.

kową fakt, że szerokość plateau na tej krzywej jest z grubsza biorąc sumą szerokości plateau dla fotokatody potasowo-wodorowej i potasowo-tlenowej. Dla $h\nu = 3,07$ eV plateau na krzywej rozkładu gęstości stanów kwantowych fotokatody potasowo-wodorowej rozciąga się od wartości $(E_m - E) = 0,57$ eV do 0,85 eV, fotokatody potasowo-tlenowej — od 0,96 do 1,15 eV, zaś fotokatody potasowo-tlenowo-wodorowej od 0,75 eV do 1,25 eV. Obszar plateau fotokatody, będącej „sumą” katod potasowo-tlenowej i potasowo-wodorowej, jest z grubsza taki jak każdej z fotokatod składowych. Wynik ten przemawiałby za wzrostem obszarów zachodzenia pasm na siebie, z których pochodzą fotoelektrony; wynik ten stanowiłby zatem pewne potwierdzenie interpretacji zjawiska fotoelektrycznego z katody złożonej. Interpretację tę podaliśmy w punkcie — 1a.

W pracy niniejszej nie przeprowadzono niestety pomiarów spektralnej wydajności kwantowej fotoefektu. Dlatego nie można porównać rozkładu gęstości stanów kwantowych w danej fotokatodzie dla różnych kwantów padającego promieniowania. Punkty empiryczne bowiem zredukowane do jednostki spektralnej wydajności kwantowej fotoefektu układają się wtedy na jednej uniwersalnej krzywej.

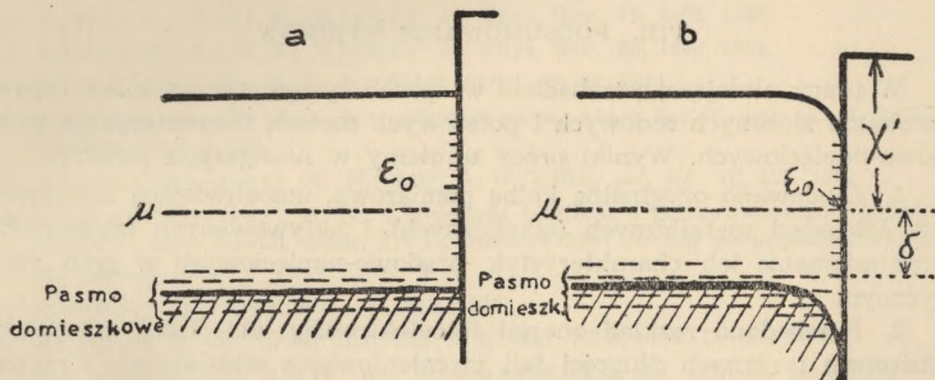
VII. STRUKTURA ENERGETYCZNA FOTOKATODY ZŁOŻONEJ

Mając zmierzone i przedstawione w tabelce poszczególne parametry danej fotokatody złożonej oraz biorąc pod uwagę informacje, wynikające z poprzedniej dyskusji krzywych rozkładu gęstości stanów kwantowych, możemy spróbować nakreślić schemat poziomów energetycznych fotokatody złożonej. Przedstawia ona przede wszystkim strukturę półprzewodnikową. Szkicując schemat energetyczny fotokatody złożonej, należy skorelować informacje z pomiarów prądowo-napięciowych oraz — prądowo-spektralnych.

Z góry zastrzeżemy, iż do pewnego stopnia nieokreślona jest wartość δ ze względu na ładunek przestrzenny związany ze stanami powierzchniowymi. Podaną w tabelce wartość δ określiliśmy formalnie ze wzoru: $\delta = h\nu - \chi_k + eV'_{ze}$. Jak wynika z rozumowania Bardeena (9), hamujące działanie ładunku stanów powierzchniowych może sprawić — mimo iż δ zbliża się wprawdzie przy powierzchni do środka obszaru między górnym brzegiem pasma dostarczającego fotoelektronów a dolny brzegiem pasma przewodnictwa — że wewnątrz próbki półprzewodnikowej wartość δ jest inna. Apker — Taft — Dickey (3) podkreślają, że efekt ten powoduje przesunięcie punktu V'_{ze} w metodzie pola hamującego.

Na rys. 13 podajemy szkic poziomów energetycznych fotokatody złożonej, opierając się na interpretacji zjawiska, podanej w punkcie V — 1a. Wariant a na rys. 13 dotyczy sytuacji, w której — uwzględniając obecność pasma powierzchniowo-adsorpcyjnego — żądamy, aby ładunek po-

wierzchniowy był równy zeru. Warunek ten może być spełniony, jeżeli pasmo powierzchniowo-adsorpcyjne obsadzone jest do poziomu ε_0 . Energia ε_0 charakteryzuje rozkład i stopień obsadzenia stanów powierzchniowych (Bardeen, 9). Ponieważ poziom ε_0 przebiega ponad poziomem Fermiego μ , zaś w stanie równowagi $\varepsilon_0 = \mu$ (rys. 13b), część elektronów z poziomów powierzchniowych musi przejść na poziomy lokalne. Resultatem tego jest pojawienie się dodatniego ładunku powierzchniowego i ujemnego ładunku objętościowego wewnątrz fotokatody. Przy zerowym



Rys. 13. Projektowany model energetyczny fotokatody złożonej sodowej i potasowej (jeden z wariantów; objaśnienie i uzasadnienie modelu podane jest w tekście pracy).

polu zewnętrznym ujemny ładunek objętościowy obniży potencjał przy powierzchni o wielkość wystarczającą dla skompensowania dodatniego ładunku powierzchniowego. Wielkość i zasięg ładunku objętościowego wewnątrz próbki określone są przez gęstość i ładunek poziomów powierzchniowych. W rezultacie obniży się termoelektronowa i fotoelektryczna praca wyjścia próbki w porównaniu ze stanem, kiedy ładunek powierzchniowy jest równy zeru. W modelu pasmowym fotokatody otrzymamy wykrzywienie poziomów energetycznych. Na rysunku widzimy też, że w omawianej sytuacji może dojść do zachodzenia na siebie (w sensie energetycznym) pasm: adsorpcyjno-powierzchniowego i domieszkowego. Podobnie, jak widzimy, różna może być wartość parametru δ , odpowiadająca położeniu górnego brzegu pasma, z którego pochodzą fotoelektrony, przy powierzchni i wewnątrz próbki.

Z przytoczonych w tabeli dla fotokatod aktywowanych wartości na graniczną długość fali λ_0 , obliczonych metodą prądowo-napięciową oraz wartości określonych metodami spektralnymi (te wyniki cytujemy wg I), widać, że z reguły wartości λ_0 uzyskane metodą prądowo-napięciową są mniejsze. Rozbieżności są zresztą małe, od 0,04 eV dla fotokatody sodo-

wo-siarkowej do 0,05 eV dla fotokatody wodorowo-potasowej. Rozbieżności te leżą przeważnie w granicach błędów; praca wyjścia ($\chi' + \delta$) fotoelektronu określona jest w metodzie prądowo-napięciowej z dokładnością do $\pm 0,03$ eV. Częściowo zaś można dopuścić, że sporządzone w naszej kolbie pomiarowej powierzchnie światłoczułe, posiadające położenie maksimum charakterystyk prądowo-spektralnych takie jak fotokatydy standartowe, wykazują jednak pewne różnice w porównaniu z fotokatodami standartowymi, różnice zresztą niewielkie.

VIII. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

W pracy niniejszej przebadano w sposób systematyczny kilka typów fotokatod złożonych sodowych i potasowych metodą charakterystyk prądowo-napięciowych. Wyniki pracy ujmujemy w następujące punkty:

1. Zbudowano oryginalną kolbę pomiarową, umożliwiającą formowanie fotokatod metalicznych (alkalicznych) i aktywowanych (złożonych) oraz mierzenie ich charakterystyk prądowo-napięciowych w polu sferycznym.

2. Przebadano rozkład energii fotoelektronów dla kilku fotokatod złożonych i różnych długości fali promieniowania widzialnego. Krzywe rozkładu są nieregularne, przebieg ich jest zbliżony do analogicznych krzywych dla półprzewodników. W niektórych krzywych rozkładu energii fotoelektronów stwierdzono istnienie odcinka równoległego do osi energii. Krzywe rozkładu energii fotoelektronów mogą dać informacje (przy spełnieniu podanych w pracy założeń) o rozkładzie poziomów energetycznych w pasmach, skąd pochodzą fotoelektrony.

3. Z danych eksperymentalnych sporządzono krzywe rozkładu gęstości stanów kwantowych w zależności od energii dla różnych fotokatod złożonych przy $h\nu = 3,07$ eV oraz $h\nu = 2,85$ eV. Jako zjawisko typowe stwierdzono obecność plateau lub załamania na tych krzywych w obszarze średnich energii. Jeden z trzech wariantów interpretacji przyjmuje istnienie dwóch zachodzących na siebie pasm energetycznych w fotokato-
dzie, z których pochodzą fotoelektrony: pasma powierzchniowo-adsorpcyjnego oraz pasma domieszkowego, które może częściowo lub całkowicie pokrywać się z pasmem podstawowym półprzewodnika. Niska praca wyjścia fotokatod złożonych jest według autora związana także z obecnością warstwy dipolowej w czynnej objętości fotokatody złożonej (głębokość $10^{-6} - 10^{-5}$ mm). Odpowiednio do tej interpretacji podano schemat energetyczny fotokatody złożonej, rys. 13. Istnienie zachodzących na siebie pasm energetycznych oraz obecność warstwy dipolowej w czynnym obszarze fotokatody potwierdzają:

- a) załamanie na krzywych $N(E)/E$ jako funkcji $(E_m - E)$,

b) zmniejszenie pracy wyjścia fotokatody po naparowaniu na powierzchnię monoatomowej warstewki pierwiastka alkalicznego bez istotnej zmiany krzywych rozkładu energii oraz gęstości stanów kwantowych w fotokatodzie.

PISMIENNICTWO

1. Apker L., Taft E., Dickey J.: J. Opt. Soc. Am., **43**, 78, 1953.
2. Apker L., Taft E., Dickey J.: Phys. Rev., **76**, 270, 1949.
3. Apker L., Taft E., Dickey J.: Phys. Rev., **74**, 1462, 1948.
4. Apker L., Taft E., Dickey J.: Phys. Rev., **96**, 1946, 1954.
5. Arseniewa-Gejl A. N.: DAN ZSRR, **62**, 47, 1948.
6. Arseniewa-Gejl A. N.: „Sbornik pośw. Akad. Joffe”, wyd. A. N. ZSRR, Moskwa 1950, s. 128.
7. Arseniewa-Gejl A. N.: Izw. A. N. ZSRR, ser. fiz., **16**, 122, 1952.
8. Arseniewa-Gejl A. N.: „Wnieszni foteffekt s połuprowodnikow i dielektrikow”, wyd. Gosud. Izdat. T.T.L., Moskwa 1957 (w rok po napisaniu niniejszej pracy).
9. Bardeen J.: Phys. Rev., **71**, 717, 1947.
10. Borziak P. G.: Trudy Inst. Fiz. A. N. Ukr. SRR, nr 4, 11—27, 1953.
11. Borziak P. G., Bilik W., Kramarienko G.: Izw. A. N. ZSRR, fiz. **20**, 1039, 1956.
12. Chlebnikow N.: Ž. T. F., **16**, 745, 1946.
13. Dobiercow L. N.: Elektronnaja i jonnaja emisja, Moskwa, 1952.
14. Du Bridge L.: New Theories of the Photoelectric Effect, ed. Herrmann, Paris 1935.
15. Du Bridge L.: Phys. Rev., **43**, 727, 1933.
16. Hughes A. L., Du Bridge L. A.: Photoelectric Phenomena, London 1933.
17. Moyer-Schützmeister: Z. f. Phys., **129**, 148, 1951.
18. Miyazawa: J. Phys. Soc. Japan, **8**, 169, 1953.
19. Olpin A. R.: Phys. Rev., **36**, 251, 1930.
20. Politowa N. M.: Ž. E. T. F., **25**, 463, 1953.
21. Politowa N. M.: Izw. A. N. ZSRR, fiz., **20**, 1050, 1956.
22. Prileżajew S.: Ž.T.F., **9**, 1439, 1939.
23. Rudberg E.: Phys. Rev., **48**, 811, 1935.
24. Ryżanow S.: Ž.E.T.F., zes. 1, str. 38, 1939.
25. Sakata T.: J. Phys. Soc. Japan, **8**, 723, 1953.
26. Spicer W. E.: Phys. Rev., **112**, 111, 1958 (ukazała się w dwa lata po napisaniu niniejszej pracy).
27. Subotowicz M.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska. Sec. AA, VII, 5 (1952).
28. Subotowicz M.: Postępy Fizyki, **6**, 402, 1955.
29. Subotowicz M.: Postępy Fizyki, **5**, 182, 1954.
30. Taft E. A., Philipp H. R.: Phys. Rev., **115**, 1583, 1959 (ukazała się w trzy lata po napisaniu niniejszej pracy).

Р Е З Ю М Е

В настоящей работе *) систематически исследовано несколько типов натриевых и калиевых сложных фотокатодов методом задерживающего электрического поля.

Итоги этой работы следующие:

1. Построено оригинальную измерительную колбу (фиг. 3), в которой можно сформировать в высоком вакууме так металлические (щелочные, Na или K) как и активированные (сложные) фотокатоды и произвести измерение кривых: фототок — напряжение в сферическом электрическом поле.

2. Исследовано распределение энергии фотоэлектронов для нескольких сложных фотокатодов и для разной длины волн монохроматического излучения. Кривые энергетического распределения нерегулярны, они похожи на аналогические кривые для полупроводников. Во всяком случае они отличаются от кривых распределения для металлов. У некоторых кривых энергетического распределения фотоэлектронов обнаружено существование отрезка параллельного координате энергии. Приведены предпосылки, из которых следует, что анализ кривых энергетического распределения фотоэлектронов приводит к некоторым информации о распределении энергетических уровней в полосах, из которых исходят фотоэлектроны.

3. Построены экспериментальные кривые распределения плотности квантовых состояний в зависимости от энергии для разных сложных фотокатодов для $h\nu = 3,07$ и $h\nu = 2,85$ Эв. Обнаружено, как типическое явление, существование плато или изломления на всех этих кривых в области средних энергии. Представлено несколько вариантов интерпретаций такого хода кривых; между прочем допущена возможность существования двух перекрывающихся энергетических полос в фотокатод, откуда происходят фотоэлектроны. Принято существование поверхностно-адсорбционной полосы и примесной полосы. Примесная зона может полностью или частично перекрываться с заполненной зоной полупроводника. Автор предполагает, что относительно низкая работа выхода из сложных фотокатодов связана тоже с существованием дипольного слоя в активном объеме сложного фотокатода (глубина $10^{-6} - 10^{-5}$ мм). Положительный заряд двойного слоя направлен снаружи; это есть поверхностный заряд, происходящий из полярно адсорбированных щелочных атомов направленных положительным зарядом снаружи и — из поверхностных состояний.

*) работа была окончена в 1956 г.

Этот заряд экранируется объемным отрицательным зарядом, располагающимся до 10^{-6} — 10^{-5} мм от поверхности.

4. Представлено энергетическую схему сложного фотокатода (фиг. 13), исходя из модели перекрывающихся энергетических полос и из предположения о существовании дипольного слоя в активной области фотокатода; эти две предпосылки подтверждаются следующими приведенными в этой работе экспериментальными фактами:

а) существование изломлений на кривых $N(E)/E$ как функции $(E_m - E)$,

б) наблюдаемое уменьшение работы выхода фотокатода после испарения монокристаллического слоя щелочного элемента на поверхности активированного фотокатода. При этом кривые распределения энергии и плотности квантовых состояний фотокатода не подвергаются существенным изменениям.

SUMMARY

In this paper several types of the sodium and kalium (Na, K) compound photocathodes were systematically investigated using the current-voltage curves method. The following results were obtained.

1. Original apparatus was constructed to form the metallic (alkaline, Na and K) and activated (compound) photocathodes and to measure their current-voltage characteristics in a spherical field; the photocurrents up to 10^{-15} Amp were measured.

2. The photoelectrons energy distribution of the several compound photocathodes was investigated for different wave lengths of monochromatic radiation. The curves of the energy distribution are irregular and analogous to those for the semiconductors; these curves are different from the distribution curves for metals. In some energy distribution curves there are segments parallel to the energy axis. From the reasons given here it follows that the investigation of the photoelectrons energy distribution can provide some information about the distribution of the energy levels in the bands, from which the photoelectrons are emitted.

3. On the plotted experimental curves of the quantum states density distribution for $h\nu = 3.07$ eV and 2.85 eV there appears as a typical phenomenon a plateau or distortion in the range of the middle energies. The author proposes some variants of the interpretation of this shape of the density distribution curves. The principal proposition is the possibility of the existence of two overlapping energy bands in the photocathodes, from which the electrons are emitted. The existence of the surface-adsorption band and of the impurity band is accepted. The impurity band can super-

pose partially or completely with the valence band states of the semiconductor. The relatively low work function of the compound photocathodes is connected with the presence of the dipole layer in the active volume of these photocathodes (the depth $10^{-6} - 10^{-5}$ mm from the surface). This positive surface charge is connected with the alkaline atoms adsorbed on the surface of the photocathodes, with the positive pole outside.

In connection with this interpretation the energy band scheme (Fig. 13) of the compound photocathode was proposed, by using a model of the overlapping energy surface-adsorption and impurity bands and of the double layer in the active space of the photocathode. These two presumptions are confirmed by the following experimental facts given in this paper:

- a) the existence of distortion in the curves $N(E)/E$ as a function of energy ($E_m - E$),
- b) the reduction of the work function of the photocathode after the evaporation on the surface of the monoatomic layer of the alkaline element, without any essential change in the energy and quantum states density distribution curves.

R e m a r k: This paper was finished in 1956.

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE - SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XI

SECTIO AA

1956

1. W. Żuk: Nowej konstrukcji źródło jonów dla gazów.
A New Mass Spectrometer Ion Source for Gas Analysis.
2. W. Żuk: Źródło jonów dla analizy izotopowej pierwiastków trudnolotnych.
Ion Source for the Isotopic Analysis of Solids.
3. W. Hubicki i H. Groszek: Potentiometrische Titration der AgNO_3 —
Lösungen in der Divers'schen Flüssigkeit mittels Na_2S .
Potencjometryczne miareczkowanie roztworów AgNO_3 w cieczy Di-
versa za pomocą Na_2S .
4. W. Hubicki i W. Szteyn: Gęstość i przewodnictwo elektrolityczne cie-
kłych amoniaków NH_4NO_3 i LiNO_3 .
Dichte und elektrolytische Leitfähigkeit der flüssigen NH_4NO_3 — und
 LiNO_3 — Ammoniakate.
5. W. Hubicki i J. Matysik: Polarographische Bestimmung des Jodations
im flüssigen NH_4NO_3 — Ammoniakat.
Polarograficzne oznaczanie jonu jodanowego w ciekłym amoniakacie
azotanu amonu.
6. B. Frank: Wyznaczanie ciężarów jonowych niektórych kompleksów metodą
dializy.
Die Bestimmung von Ionengewichten einiger Komplexverbindungen
mit der Dialisenmethode.
7. T. Penkala: Z badań nad eutektykami i roztworami stałymi związków
organicznych.
Zu Untersuchungen über Eutektika und festen Lösungen organischer
Verbindungen.
8. K. Sykut: O kulometrycznym oznaczaniu jonu rodankowego metodą bezpo-
średnią i pośrednią.
Zur coulometrischen Bestimmung des Rhodanidions mit der indirek-
ten und direkten Methode.
9. M. Janczewski i W. Nowakowska: Z badań nad syntezą i własno-
ściami kwasów naftalenodwulfinoowych. V. Kwas naftaleno — 1,3-dwu-
sulfinoowy i jego pochodne.
Über die Synthese und Eigenschaften der Naphthalin-Disulphin-
säuren. 5 Teil. Naphthalin — 1,3-Disulphinsäure und ihre Derivate.

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE -
LUBLIN — POLONIA
VOL. XII
SECTIO AA

czas 4060. 13.
CZASOPISMA

1. W. Żuk: Elektromagnetyczna separacja izotopów telluru, talu, ołowiu i bromu z trudnoletnych związków tych pierwiastków.
On the Electromagnetic Isotope Separation from Non-volatile Compounds of Tellurium, Thallium, Lead and Bromine.
2. J. Meldizon i W. Grunwald: Mostek kompensacyjny z lampą 6ж 1ж zasilany ze stabilizowanego źródła napięcia.
The Compensatory Bridge with a 6ж 1ж Tube, Supplied from the Stabilized Source of Voltage.
3. T. Goworek: Wpływ zasilania fotopowielaczy na pracę aparatury do pomiaru milimikrosekundowych przedziałów czasu.
Photomultiplier Supplying Influence on the Performance of the System Measuring the Millimicrosecond Time Intervals.
4. T. Goworek i J. Kutnik: Termoemisja jonowa ze związków metali alkalicznych.
Thermal Emission of Positive Ions from the Alkaline Metals Compounds.
5. B. Adamczyk: Selekcja jonów wody polem o częstotliwości radiowej.
Selective Extraction of Water-ions by a high Frequency Electric Field.
6. J. Czajka, A. Pietrzykowa: Wpływ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na zmianę pH, współczynnika załamania światła, lepkości, napięcia powierzchniowego i zdolności pianotwórczej układu koloidalnego białko-żółtko w zależności od czasu.
Der Einfluss des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf die Veränderung von pH, Brechungs-exponent, Viskosität, Oberflächenspannung und Schaumfähigkeit der kolloidalen Eiweiss-Eidotter-Systeme in Abhängigkeit von der Zeit.
7. J. Czajka: Badania nad wpływem temperatury, czasu ogrzewania $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ i NaCl na napięcie powierzchniowe koloidów hydrofilnych.
Die Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur, Erwärmungszeit, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und NaCl auf die Oberflächenspannung der hydrophilen Kolloiden.
8. T. Penkala: Wpływ wielkości jonów na przebieg krzywych równowagi fazowej w układach dwuskładnikowych związków nieorganicznych.
Influence of Ion Size on the Course of Phase Equilibrium Curves in Binary Inorganic Systems.
9. J. Malicki, S. Korzeń, K. Sapięcha: Wosk torfowy na Lubelszczyźnie.
Das Torfwachs in der Woiwodschaft Lublin.
10. W. Hubicki, J. Matysik, Z. Zychiewicz-Zajdel: On the Polarographic Behaviour of Copper Salts in Solution of Liquid Ammoniates of Ammonium Nitrate and Lithium Nitrate.
Polarograficzne zachowanie się soli miedzi w ciekłych amoniakatach azotanu amonu i azotanu litu.
11. W. Hubicki, S. Jusiak: Polarographische Untersuchung der Kupfer- und Zinnsalze in flüssigem $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{nNH}_3$.
Polarograficzne badanie roztworów soli miedzi i cyny w ciekłym $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{nNH}_3$.
12. B. Klamut, J. Skierczyńska, J. Skierczyński: Pomiar kontaktowej różnicy potencjałów metodą kondensatorową.
Measurements of Contact Potential Differences by the Condenser Method.
13. D. Stachórska: Szybkość kondensacji pary przesyconej I.
The Rate of Condensation of Supersaturated Vapour.