

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Zeiss Ikon A.-G., Dresden.)

Über zusammengesetzte, durchsichtige Photokathoden.

Von P. Görlich in Dresden.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1936.)

Es wird gezeigt, daß durchsichtige Cs-Legierungsschichten — im Gegensatz zu durchsichtigen Trägermetallschichten — ein langwelliges Maximum besitzen und daß dieses Maximum durch geeignete Sensibilisierungsmaßnahmen verschoben werden kann.

Das Ziel in den letzten Jahren war, Photokathoden hoher Rotempfindlichkeit, im wesentlichen für technische Zwecke, zu entwickeln. Dies konnte durch schichtenmäßigen Aufbau der Kathoden erreicht werden¹⁾, und zwar unterscheidet man im allgemeinen zwei Arten des Aufbaues:

1. Einatomige Alkalischicht auf Alkalioxyd-Trägermetall.
2. In Alkalioxyd eingebaute Alkalimetallatome auf einem Trägermetall, wobei überdies an der Oberfläche eine einatomige Schicht, gleichmäßig oder inselartig verteilt, vorhanden sein kann. Außerdem können Fremdmetalatome durch Diffusion neben den Alkaliatomen in das Oxyd eingelagert werden²⁾.

Im ersten Falle findet reine Oberflächenemission statt, während man im zweiten Falle auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse annehmen darf, daß Emissionszentren nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern der Schicht vorhanden sind³⁾.

Durchsichtige Kathoden dieser schichtenmäßigen Arten haben den Nachteil, daß bei Belichtung der Kathoden von der Trägermetallseite her die Absorption des Trägermetalls nicht vermieden werden kann. Außerdem verschwindet das langwellige Maximum, wie von Kluge⁴⁾ gezeigt worden ist (vgl. Fig. 1).

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war, durchsichtige Photokathoden herzustellen, die im Sichtbaren und im Ultrarot eine möglichst große Empfindlichkeit aufweisen. Daneben sollte die Frage beantwortet werden, ob in allen Fällen für durchsichtige Kathoden die langwelligsten Maxima verschwinden oder nicht. Es sollen dabei unter durchsichtigen

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung J. H. de Boer, *Electron Emission and Adsorption Phenomena*, London 1935. — ²⁾ Vgl. z. B. P. Görlich, *ZS. f. Phys.* **85**, 128, 1933. — ³⁾ R. Fleischer u. P. Görlich, *Phys. ZS.* **35**, 289, 1934; *ZS. f. Phys.* **94**, 597, 1935. — ⁴⁾ W. Kluge, *ZS. f. Phys.* **93**, 789, 1935.

Schichten im Sinne von Gudden¹⁾ solche verstanden sein, die weder das einfallende Licht, noch die etwa in der Schichtmitte ausgelösten Elektronen vollständig absorbieren.

Man kann erwarten, größere Ausbeuten dann zu erhalten, wenn dafür Sorge getragen wird, daß die Kathoden in ihrer gesamten Dicke Emissionszentren aufweisen. Es ist daher notwendig, absorbierende Trägermetalle zu vermeiden und Legierungen zum Aufbau der Kathoden heranzuziehen. Von vornherein war noch nicht zu übersehen, ob es möglich und zweck-

mäßig ist, durch besondere Sensibilisierungsmaßnahmen, beispielsweise durch Gaseinflüsse, die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit zu beeinflussen.

Die systematischen Untersuchungen von Pohl und Pringsheim²⁾ an kompakten Kaliumlegierungen führten zu dem Ergebnis, daß bei gleicher Atomkonzentration die langwellige Grenze des normalen Effektes und das Maximum

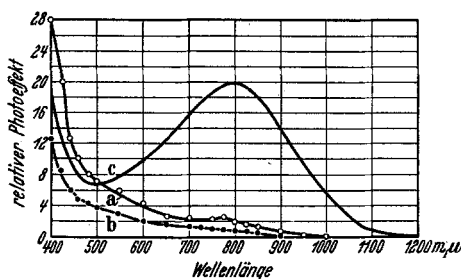


Fig. 1. Spektraler Photoeffekt an Caesiumoxydkathoden nach Kluge.

- a) Durchsichtige Kathode im auffallenden Licht.
 b) Durchsichtige Kathode im durchfallenden Licht.
 c) Undurchsichtige Schicht.

des selektiven Effektes um so weiter nach kurzen Wellen wandert, je elektronegativer im chemischen Sinne die zweite Komponente des Legierungssystems ist. Will man erreichen, daß die langwelligen Maxima möglichst nahe dem Ultrarot liegen, so ist es zweckmäßig, das Kalium durch Caesium in der Legierung zu ersetzen. Ein grundsätzlich anderes Verhalten der Caesiumlegierungen gegenüber der Pohl-Pringsheimschen Feststellung ist zunächst nicht zu erwarten. Man kann nur vermuten, daß die langwelligen Grenzen und unter Umständen die langwelligen Maxima bei längeren Wellen liegen³⁾.

Die Wahl der günstigsten zweiten Legierungskomponente für die durchsichtigen Schichten ist durch Versuche entschieden worden. Die besten Resultate hinsichtlich der Rotempfindlichkeit lieferte Wismuth. Entscheidend für die besondere Eignung dieser Komponente dürfte nicht allein die Stellung im periodischen System, sondern auch die Sensibili-

¹⁾ B. Gudden, *Lichtelektrische Erscheinungen* 1928, S. 77. — ²⁾ R. Pohl u. P. Pringsheim, *Verh. d. D. Phys. Ges.* **12**, 1039, 1910. — ³⁾ Vgl. z. B. G. Déjardin, *Rev. d'Optique* **9**, 337, 1930.

sierungsmöglichkeit der gesamten Legierung sein. Außer Wismuth wurden noch Antimon, Thallium und Blei als Legierungskomponente verwendet.

1. *Cs-Bi-Legierung.* Zunächst erschien es notwendig, an einer undurchsichtigen Legierungskathode die spektrale Verteilung zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde Bi in dicker Schicht auf die Zellenwand aufgedampft und darauf Cs zur Einwirkung gebracht. Es zeigte sich, daß Bi, wie auch alle anderen für die folgenden Untersuchungen verwendeten Metalle verhältnismäßig gut mit Cs legierten.

Die spektrale Verteilung der kompakten Cs-Bi-Legierung ist in Fig. 2 dargestellt. Das langwellige Maximum liegt bei $430\text{ m}\mu$, die langwellige Grenze bei $\sim 800\text{ m}\mu$. Die Atomkonzentration hat nach den bisherigen Ergebnissen oberhalb eines bestimmten Wertes keinen Einfluß auf die Lage des Maximums und der Grenze.

Untersucht man durchsichtige Kathoden desselben Aufbaues, so ergibt sich, daß — unabhängig von der Schichtdicke — das langwellige Maximum

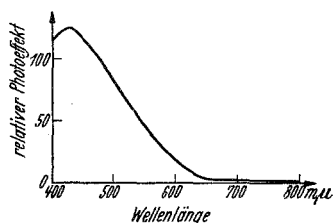


Fig. 2. Spektrale Verteilung einer undurchsichtigen Cs-Bi-Legierungskathode. (Bezogen auf energiegleiches Spektrum, die Ordinaten der Fig. 2 bis 7 sind untereinander nicht vergleichbar.)

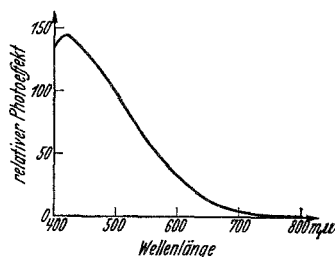


Fig. 3. Spektrale Verteilung einer durchsichtigen Cs-Bi-Legierungskathode.

bei der gleichen Wellenlänge verbleibt und ebenso die Rotgrenze keine Verschiebung erleidet (vgl. Fig. 3). Der Gang der spektralen Verteilung ist bei auffallendem und durchfallendem Licht der gleiche. Man erkennt das grundsätzlich andere Verhalten dieser Schicht gegenüber den Schichten mit Trägermetallen. Das langwellige Maximum verschwindet nicht. Nach kurzen Wellen zu folgt dann das kurzwellige Maximum bei $380\text{ m}\mu$ (vgl. Fig. 4), welches also in gleicher Weise auftritt, wie an undurchsichtigen Cs-Cs₂O-Ag-Kathoden verschiedenen Aufbaues¹⁾.

2. *Sensibilisierte Cs-Bi-Legierung.* Es ergibt sich nunmehr die Frage, ob durch Gaseinflüsse eine Verschiebung des langwelligen Maximums und

¹⁾ W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 844, 1933; R. Fleischer u. P. Görlich, ebenda **35**, 289, 1934.

der Rotgrenze nach langen Wellen erreicht werden kann. Nach den früheren Ergebnissen an zusammengesetzten Kathoden konnte man vermuten, daß sich Sauerstoff zur Sensibilisierung eignet. Außerdem dürfte hierdurch eine Steigerung der gesamten Empfindlichkeit erwartet werden. Fig. 5 zeigt, daß unter dem Einfluß von Sauerstoff das langwellige Maximum von 430 nach $\sim 600 \text{ m}\mu$ gewandert ist. Die langwellige Grenze ist um $\sim 110 \text{ m}\mu$, also bis $\sim 910 \text{ m}\mu$ nach langen Wellen verschoben.

Besonders auffällig ist es, daß die langwelligen Maxima durchsichtiger, sensibilisierter Schichten nicht immer an genau derselben Stelle auftreten

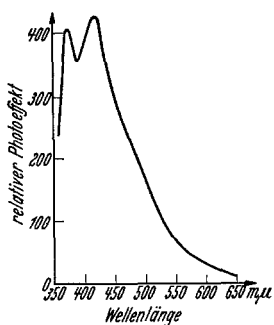


Fig. 4. Langwelliges und erstes kurzwelliges Maximum einer durchsichtigen Cs-Bi-Legierungskathode.

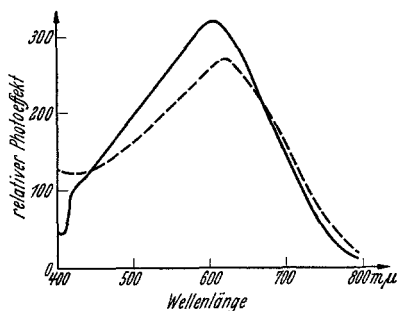


Fig. 5. Streuung der langwelligen Maxima mit Sauerstoff sensibilisierter, durchsichtiger Cs-Bi-Legierungskathoden im auffallenden Licht.

(vgl. Fig. 5); die spektrale Lage streut in derselben Weise, wie bei Cs-Cs₂O-Ag-Kathoden¹⁾. Nach unseren Feststellungen ist die Lage des Maximums von der Menge des absorbierten Sauerstoffs in der Weise abhängig, daß bei steigendem Sauerstoffgehalt das Maximum von kurzen zu langen Wellen wandert. Bei extrem gesteigerter Sauerstoffzufuhr sinkt jedoch die Ausbeute stark ab, weil in diesem Falle sämtliche Cs-Atome oxydiert werden, außerdem wandert das Maximum wieder nach kurzen Wellen zurück. Das Ergebnis bezüglich des Ausbeuteabfalles bei gesteigerter Sauerstoffzufuhr steht in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Beobachter an Kathoden mit Trägermetallen. Die Untersuchungen ließen quantitative Aussagen darüber noch nicht zu. Es sei noch bemerkt, daß die Schichten, die für diese Versuche herangezogen wurden, ungefähr gleiche Dicken besaßen ($\sim 50 \text{ m}\mu$).

Bemerkenswert ist ferner, daß bei sensibilisierten Kathoden die spektrale Verteilung im auffallenden Licht einen anderen Verlauf aufweisen kann als im durchfallenden. Dieser Befund ist erklärlich, wenn man berücksichtigt,

¹⁾ R. Fleischer u. P. Görlich, l. c.

daß die Sauerstoffabsorption in der Schicht stufenweise verschieden sein kann, und daß trotz gleicher optischer Absorption in beiden Richtungen die Zahl der ausgelösten Photoelektronen nicht die gleiche zu sein braucht. In Fig. 6 liegen die Maxima für auffallendes und für durchfallendes Licht bei der gleichen Wellenlänge. Im Gegensatz hierzu zeigen die Fig. 7 und 8 Fälle, bei denen das Maximum für durchfallendes Licht bei längeren Wellen liegt, als das Maximum für auffallendes Licht.

Die absolute Größe der Photoströme kann im durchfallenden Licht kleiner oder größer als im auffallenden Licht sein (vgl. Fig. 6, 7 und 8).

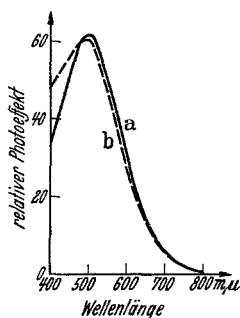


Fig. 6. Spektrale Verteilung einer durchsichtigen sensibilisierten Cs-Bi-Legierungskathode.

a) Auffallendes Licht.
b) Durchfallendes Licht.

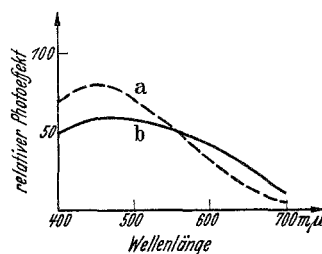


Fig. 7. Spektrale Verteilung einer durchsichtigen sensibilisierten Cs-Bi-Legierungskathode.

a) Auffallendes Licht.
b) Durchfallendes Licht.

Die Verhältnisse liegen in dieser Hinsicht sehr verwickelt, weil neben dem Sensibilisierungsgrad noch die Gesamtdicke der Kathode eingeht. Faßt man die Photoemission an zusammengesetzten Kathoden als eine Photoionisierung der einzelnen adsorbierten Alkaliatome auf¹⁾, und berücksichtigt man die Befunde von de Boer und Veenemans²⁾, daß die Photoemission vom Bedeckungsgrad abhängig ist, so scheint es nicht unmöglich zu sein, die komplizierten Verhältnisse an durchsichtigen Kathoden zu klären.

3. *Sensibilisierte Cs-Legierungen (2. Komponente Sb, Tl und Pb).* Die Pohl-Pringsheimschen Untersuchungen ließen es ratsam erscheinen, als zweite Legierungskomponente des weiteren diejenigen Metalle zu verwenden, die im periodischen System dem Bi nahestehen. Da neben der Sensibilisierungsmöglichkeit noch die Größe des Photostromes eine Rolle spielt, wurden Sb, Tl und Pb gewählt. Es ergab sich die Frage, ob die an Bi gefundenen Ergebnisse auf die drei genannten Metalle übertragbar sind.

¹⁾ J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **73**, 192, 1931; **83**, 521, 1933.

— ²⁾ J. H. de Boer u. C. F. Veenemans, Physica **2**, 529, 1935.

Die Sensibilisierung der Legierungen wurde ebenso wie im Falle des Bi mit Sauerstoff vorgenommen.

In der Tabelle 1 sind die gefundenen Werte einiger charakteristischer Zellen wiedergegeben. Die langwelligen Maxima streuen wie im Falle Bi wegen ihres verschiedenen Sensibilisierungsgrades. Ebenso stimmt die Lage

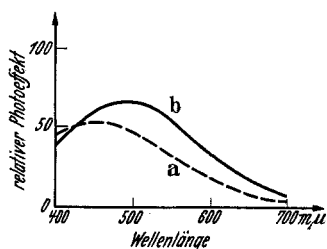


Fig. 8. Spektrale Verteilung einer durchsichtigen sensibilisierten Cs-Bi-Legierungskathode.

- a) Auffallendes Licht.
b) Durchfallendes Licht.

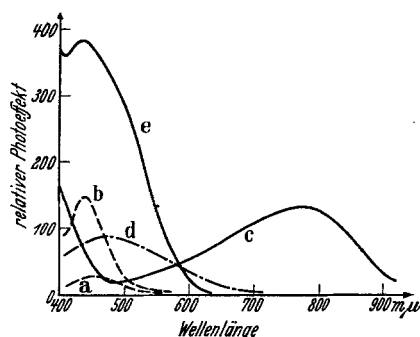


Fig. 9. Spektrale Verteilungen verschiedener Schichten, bezogen auf energiegleiches Spektrum (Ordinaten untereinander vergleichbar).

- a) K (auf Trägermetall hydriert).
b) K (auf Trägermetall, hydriert, gasgefüllt).
c) Cs-C₂O-Ag (undurchsichtig).
d) Cs-Bi-Legierung (durchsichtig).
e) Cs-Sb-Legierung (durchsichtig).

der Maxima im durchfallenden Licht nicht immer mit der im auffallenden Licht überein. Die langwelligen Grenzen für die einzelnen Metalle liegen jedoch immer an derselben Stelle und sind Streuungen nicht unterworfen.

Tabelle 1. Langwellige Maxima ($\lambda_{\max}$) und Rotgrenzen (λ_0) sensibilisierter Cs-Legierungen im auffallenden und durchfallenden Licht.

2. Komponente	$\lambda_{\max}$ in $m\mu$ im auffallenden Licht	$\lambda_{\max}$ in $m\mu$ im durchfallenden Licht	λ_0 in $m\mu$
Sb	430	480	770
Sb	430	555	770
Tl	435	420	830
Tl	410	410	830
Pb	400	—	810

Um über die Größe der Photoströme einigen Aufschluß zu gewinnen, sind in Fig. 9 die spektralen Verteilungen verschiedener Schichten so aufgetragen, daß ihre Ordinaten untereinander vergleichbar sind. Man ersieht daraus die große Überlegenheit der sensibilisierten Cs-Sb-Schichten im violetten Teil des Spektrums.

4. *Diskussion der Ergebnisse.* Als bemerkenswertes Resultat kann verzeichnet werden, daß das langwellige Maximum an durchsichtigen Schichten nicht verschwindet, wenn a) auf Trägermetalle verzichtet wird und b) zum Schichtenaufbau Legierungen Verwendung finden. Man könnte daran denken, daß bei Trägermetallschichten zwischen der Emissionsschicht und dem Trägermetall Adsorptionskräfte wirksam sind, die in dünner Schicht der Ausbildung des langwelligen Maximums entgegen wirken. Im Falle der Legierungsschichten können natürlich solche Kräfte bei keiner Schichtdicke wirksam werden. Daß außerdem, wie Kluge (l. c.) annimmt, bei Trägermetallschichten im durchfallenden Licht der geringe Einfluß des elektrischen Lichtvektors für die geringe Ausbildungsschärfe des Maximums verantwortlich zu machen ist, soll nicht bestritten werden.

Bezüglich des Einflusses der Schichtdicke auf die Größe des Photostromes ist zu erwarten, daß bei dünnen, durchsichtigen Schichten nur geringe Lichtabsorption vorhanden ist, während in dickeren Schichten die ausgelösten Elektronen in größerer Zahl dem Rekombinationsprozeß unterliegen. Es sollte sich daher eine günstigste Schichtdicke ergeben. Die Verhältnisse mögen hier ähnlich liegen, wie bei den Selenpersschichten¹⁾. Beeinflußt wird die Quantenausbeute überdies von der Verteilung der Störstellen, der spektrale Verlauf der Empfindlichkeit hingegen von der Bindungsart der Atome in den Störstellen. Diese Annahmen führen auch zur Klärung der Fragen, die an undurchsichtigen Cs-Cs₂O-Ag-Kathoden²⁾ auftreten. Die früheren Versuche ergaben, daß dicke Cs-Cs₂O-Ag-Schichten größere Quantenausbeuten lieferten, als einatomige Cs-Cs₂O-Ag-Schichten. Die spektralen Verteilungen beider Schichtentypen zeigen jedoch den gleichen Verlauf. Man kann nunmehr mit Sicherheit annehmen, daß bei einatomigen Schichten die Störstellen nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche lokalisiert sind, während bei dicken Cs-Cs₂O-Ag-Schichten die Störstellen tiefer in der Schicht verteilt sind. In beiden Fällen scheint hingegen die Bindungsart der Atome wegen des gleichen spektralen Verlaufes die gleiche zu sein³⁾.

Die großen lichtelektrischen Ausbeuten an dünnen Legierungsschichten sind nur dann zu erhalten, wenn Metalle als zweite Legierungskomponenten verwendet werden, deren Leitfähigkeiten sehr gering sind. Bereits Pb mit

¹⁾ Vgl. P. Görlich, ZS. f. techn. Phys. **16**, 268, 1935. — ²⁾ Zusammenfassende Darstellung über Hochemissionskathoden siehe R. Suhrmann, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **13**, 185, 1934. — ³⁾ J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **74**, 604, 1932, nehmen an, daß die Hauptmenge der Cs-Atome an beiden Schichten mit gleicher Energie adsorbiert ist.

einer Leitfähigkeit von $4,91 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ liefert im Gegensatz zu Bi ($0,88 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$) und Sb ($2,56 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$) nur Quantenausbeuten in der Größenordnung hydrierter K-Zellen. Offenbar spielt demnach auch die Zahl der Leitungselektronen eine gewisse Rolle, jedoch bedarf diese Aussage noch weiterer experimenteller Klärung. Es steht zu erwarten, daß damit auch die Wirkung der eingelagerten Fremdmetallatome in Cs-Cs₂O-Ag-Kathoden¹⁾ erkennbar wird.

Zusammenfassung.

a) Bei Verwendung von Cs-Legierungen zum Aufbau durchsichtiger Photokathoden wird — im Gegensatz zu Trägermetallschichten — erreicht, daß die langwelligen Maxima nicht verschwinden.

b) Durch Sensibilisierung der Kathoden mit Sauerstoff tritt eine Verschiebung dieser Maxima nach langen Wellen ein.

c) Es ist, wie im Falle der Cs-Cs₂O-Ag-Kathoden, mit einer Streuung der langwelligen Maxima sensibilisierter Legierungskathoden zu rechnen, die Maxima unsensibilisierter Kathoden liegen jedoch fest.

d) Die langwelligen Maxima im durchfallenden Licht und im auffallenden Licht liegen bei sensibilisierten Legierungskathoden nicht immer bei gleicher Wellenlänge, im Gegensatz zur Rotgrenze.

e) Die Quantenausbeuten sind groß, wenn als zweite Legierungskomponente Metalle geringer Leitfähigkeit verwendet werden. Besonders gute Resultate liefern Bi und Sb.

Für wertvolle Hilfe bei den Messungen bin ich Herrn W. Lang zu Dank verpflichtet.

¹⁾ P. Selényi, Phys. ZS. **30**, 933, 1929; S. Asao, Physics **2**, 12, 1932; R. Sewig, ZS. f. Phys. **76**, 91, 1932; P. Görlich, ebenda **85**, 128, 1933.