

文章编号: 1002-2082 (2000) 03-0043-04

X 射线光电发射材料

康香宁¹, 高耀龙², 侯洵²

(1. 西北大学, 陕西 西安 710069; 2. 中国科学院
西安光学精密机械研究所, 陕西 西安 710068)

摘 要: 分析 X 射线光电效应的特点, 讨论俄歇电子和二次发射电子的产生机理。从“自由原子”模型出发, 在理论上探讨 X 射线光电发射的原理, 建立 X 射线光电发射的初步理论模型, 讨论影响 X 射线光电发射量子产额的几个特性参数, 并对两个国际上常用的绝缘材料进行了计算, 在此基础上提出了具有较高量子产额的全新硬 X 射线光电阴极模型。

关键词: X 射线光电发射; 俄歇效应; 二次电子发射; 量子产额

中图分类号: O462.3

文献标识码: A

X 射线在天文学、核物理学、X 射线波谱学及诊断等方面的应用较为广泛。随着科学技术的进一步发展, 对 X 射线探测技术提出了更高的要求。目前, 对 X 射线的探测关键是寻找一种对特定波长和强度敏感的光电阴极, 应用它对 X 射线进行高效、直接的实时探测, 以期替代国际上惯用的使用闪烁体转换屏的探测方式^[1]。这样, 首先得系统地研究清楚 X 射线的光电发射机理。

1 理论依据

1.1 X 射线光电发射特点

X 射线光电发射机理不同于一般的可见光和红外线发射。X 射线光子能量较大, 在阴极中首先激发内壳层电子, 受激电子克服碰撞能量损失及表面位垒逸出后形成初级光电流, 随着内壳层电子的空陷产生俄歇电子。它们与初级电子都具有较大的能量 (对于软 X

射线为几百电子伏特)。它们向表面迁移时, 会激发出大量的次级光电子, 很多这样的电子具有足够的能量而逸出表面。这样一个入射光子可产生多个光电子, 而可见光等阴极, 每个光子至多只能产生一个电子。

基于此, 根据实验测量光电流方法的不同需要定义 3 种量子产额: a. 用电子倍增器测得的脉冲量子产额 X_p ; b. 用静电计测得的总电流量子产额 X_c ; c. 把静电计与拒斥场相结合测得的初始光电子量子产额 X_x 。

1.2 俄歇电子发射

1.2.1 发射机制

当原子受到高能光子或电子束激发时^[2], 在原子 K 层发生电离后, 外层电子 (如 L_1 亚壳层电子) 填补了 K 能级空穴, 同时释放出能量 $E_{KL1} = E_K - E_{L1}$ 。能量释放有 2 种方式: 一种是产生标识 X 射线辐射, 光子能量为 $h\nu = E_{KL1}$; 另一种是能量被另一个外

收稿日期: 1999-11-25

作者简介: 康香宁 (1975-), 女 (汉族), 陕西省咸阳市人, 西北大学光子学与光子技术研究所硕士研究生。

层电子吸收(如 L_2 亚壳层电子),该电子逸出后能量近似为 $E = E_K - E_{L1} - E_{L2}$ (这个电子便称为俄歇电子,其能量与入射光子无关,是原子特征的)。其中, E_K 和 E_{L1} 是中性原子 K 壳层和 L_1 亚壳层的结合能; E_{L2} 是 L 壳层有单位个空位离子的 L_2 亚壳层上的结合能。

1.2.2 发射模型

假设电子源 (或光子源) 各向均匀且同性, Φ_i 是来自与原子第 i 内层的平均电子数 $\Phi_i = f_i \mu R_s(E_i)^{(3)}$, 其中, μ 是光子与第 i 层的相互作用系数; f_i 为电子产生的几率; $R_s(E_i)$ 是电子的连续变化行程。假定电子逸出时能量是逐渐损失的, 每个光子的俄歇电子产额可表示为⁽⁴⁾

$$Y_i = f_i \frac{\mu R_s(E_i)}{4} \frac{(1 - \beta)}{41 - \beta} \frac{(1 - \beta)}{\beta}$$

当发射材料的一面处于真空时, 则 $\beta = 0$, 可得简化的俄歇光电发射产额:

$$Y = \frac{1 - \beta}{4} \mu f_i R_s(E_i)$$

β 为背散射系数。对一定的发射材料, 知道 β 、 μ 、 R_s 便可得到其光生俄歇电子产额。对上述两种能量释放形式, 其几率与原子质量有密切关系, 以 Ge^{32} 为界, 当 $Z < 32$ 时 (即轻质元素), 是以发射俄歇电子为主要的退激形式。

2 理论模型建立

2.1 初级光电流和脉冲量子产额

若一平行单色 X 射线 (能量为 E_x , 波长为 λ) 以 θ 角入射到厚度为 T 的阴极上, 光束的强度为 轴 光子/ $cm^2 \cdot s$ 。其中有 $[1 - R(\theta)]$ 轴的强度在 θ' 处发生折射而被吸收, 激发出光电子。 θ 和 θ' 分别为入射角和折射角, $R(\theta)$ 是能量为 E_x 的 X 射线的镜面反射系数。

应用“自由原子”模型⁽⁵⁾, 可得在光电阴极 $Z \rightarrow Z + dZ$ 深度内 X 射线被吸收的几率为 $\mu \cos \theta' \exp(-\mu Z \cos \theta) dZ$, I 原子的 j 轨道与光子相互作用放出一个光电子的几率:

$$P_{ij} = a_i / \sigma_j / \sum_n a_n \sigma_{jn}$$

a_i 是 I 元素的原子百分比, σ_j 是光电效应截面, 其经验式为⁽⁶⁾

$$\sigma_j = \frac{7.45}{h\nu} \left(\frac{E_B}{h\nu} \right)^{5/2} \times 10nm$$

E_B 为原子中电子的结合能。

由于一个光电子激发可能伴随着一个或多个俄歇电子或考斯特-科宁电子 (空穴为同一个壳层电子所填充) 产生。因此, 在计算初始光电流 $(X_c)_x$ 时, 必须独立地加上俄歇电子和初级光电子逸出到真空的几率 (对于低有效原子序数 Z_{eff} 的元素, 仅讨论 K 壳层电子, 因为当入射光能量足够大时 (光子主要与 K 层电子相互作用) 逸出几率为

$$(S_{il}) C = P(T_{il}) + (1 - \omega) P(T_{il}^A)$$

ω 是 I 原子的荧光辐射产额; $T_{il} = E_x - E_{il}$ 是光子电子的初始能量; T_{il}^A 是所有跃迁到 K 壳层的俄歇电子能量的平均值。

令 $y = \mu_{sc} \theta'$, 可得初级电流的理论表达式:

$$\begin{aligned} (X_c)_x &= [1 - R(\theta)] \int_0^{\mu_{csc} \theta'} \exp(-y) \\ &\times \sum_i \sigma_{il}(S_{il}) c dy \end{aligned} \tag{1}$$

$(X_c)_x$ 的单位为电子/光子, 即每个入射光子所产生的光电子数。其中, μ 是与光阴极材料有关的线性吸收系数。

对于脉冲量子产额, 只需用 $(S_{il})_p = (S_{il}) c - (1 - \omega) P(T_{il}) P(T_{il}^A)$ 替换 $(S_{il}) c$ 便可得到 $(X_p)_X$, 即

$$\begin{aligned} (X_p)_X &= [1 - R(\theta)] \int_0^{\mu_{csc} \theta'} \exp(-y) \\ &\times \sum_i \sigma_{il}(S_{il}) p dy \end{aligned} \tag{2}$$

$(X_p)_x$ 的单位为计数/光子。

在计算量子产额时, 我们用原子电离截面 σ 有效原子质量 A_{eff} 、有效原子序数 Z_{eff} 、体密度 ρ 等, 数据来确定 θ' 、 R 、 P_{ij} 和 μ 值。初级电流的测量是加上拒斥场 (eV), 从总的出射电子中获得初级光电流。因此, 上式应满足: 当 $T_{ij} < eV$ 时, 定有 $P(T_{ij}, \theta) = 0$ 。

2.2 二次电子增益

未直接进入真空的初级光电子及俄歇电子与光阴极作用，可以激发出大量的低能二次电子，即电子从价带被激发到导带。当获得足以克服原子束缚的能量便逃逸到真空，形成次级电子发射。

我们应用内散射机理和次级电子逸出的普遍形式，得到^[7]：

从 X 射线吸收的能量

$$dE(z) = \mu E_x [1 - R(\theta)] \mu_{esc} \theta'_{exp} \times (-\mu_{csc} \theta') dZ \text{ KeV/cm}^3$$

二次电子转换效率^[8]：

$$f(z) = 1 - \Phi - \Phi_A$$

Φ 和 Φ_A 分别是由于荧光辐射及初级电子通过表面时的非平衡能量损失。假定 $\Phi = 0$ ，并假定所有次级电子无损失进入真空，即 $T_{ij} = T_{ij}'$ (T_{ij}' 为电子进入真空的实际能量)。

在忽略初级电子的单个行程时，初级电子数目可表示为

$$dN(z) = f(z) \epsilon dE(z)$$

应用次级电子逸出几率形式：

$$P_s(z) = P_s(0) \exp(-Z/L_s)$$

并令 $\beta = (\mu_{esc} \theta' L_s)^{-1}$ 可得次级光电流：

$$(X_c)_s = [1 - R(0)] P_s(0) E_x \epsilon \int_0^{\mu_{csc} \theta'} f(y) \times \exp[-(1 + \beta)y] dy \quad (3)$$

$(X_c)_s$ 的单位为电子/光子， ϵ 是激发一个内层电子所需，能量：

$$\epsilon = E_B + E_s(z) + E_K$$

$E_s(z)$ 是由于内散射而造成的能量损失。

$P_s(0)$ 是表面处的电子逸出几率， L_s 是次级电子逸出深度，都是初始次级电子能量的函数。 $P_s(0)$ 一般限于 1/2-1 之间，对于介质材料 $P_s(0)$ 接与 1 最后，可以得到总光电流 $(X_c) T = (X_c)_x + (X_c)_s$ ，单位为电子/光子。

在光阴极表面下 Z 处，X 射线的吸收将导致 $dN(z)$ 个次级电子产生，这些 1, 2,

3, ..., dN 个次级电子进入真空的几率等于 1 减去次级电子逸出的几率。按上述推理，次级脉冲量子增益可表示为

$$(X_p)_s = [1 - R(\theta)] \int_0^{\mu_{csc} \theta'} \exp(-y) [1 - [1 - P_s(0) \exp(-\beta y)] dy \quad (4)$$

$(X_p)_s$ 的单位为 计数/光子。

最后若将初级电子和次级电子的逸出作为独立过程来考虑，我们可以写出总脉冲量子产额的表示式：

$$(X_p)_T = (X_p)_s + (X_p)_x - (X_p)_s (X_p)_x$$

单位为计数/光子。

从以上讨论可知，若得到参数 ϵ , $P_s(0)$, L_s , $R_e(E_e)$ (为具有能量 E_e 的光电子的运动范围) 再加上掠射角、阴极厚度等，通过 (1) - (4) 式，使可计算得到 $(X_p)_s$, $(X_p)_x$, $(X_c)_s$, $(X_c)_x$ 随入射波长的变化曲线。

2.3 参数的确定

若已知入射光子能量，通过经验式 $R_e = 218 (E_e + 0.363)^{1.702}$ ^[9]，可得到 $R_e(E_e)$ 。每个入射光子 (E_e) 的二次发射系数为 $\delta = P_s(0) E_e / \epsilon [1 - \exp(-A)] = R_e / L_s$ 。并假定 $R_e \leq T$ ， T 为阴极厚度， ϵ 如前所述。同时假定阴极对入射光子能量转换系数为 1，对应 $(E_e)_{max}$ 应有 δ_{max} ，对上式求导有：已知 R_e 时，通过此式可确定 L_s ，继而确定 $P_s(0)$ 。 ϵ 与材料特性有关，如材料的禁带宽度、电子亲和势、表面自由能等。

2.4 对碱金属卤化物的计算

图 1 为对 LiF 进行的计算，入射角为 $0^\circ < \theta < 40^\circ$ ；波长分别取 2.36nm、4.47nm 和 11.38nm。取参数^[9] $\epsilon = 15\text{eV}$, $P_s(0) = 0.75$, $L_s = 4.2\text{nm}$ 。计算得到 $(X_p)_s$ ： $(X_p)_T$ [假定 $f(z) = 1$]。我们仅计算了脉冲量子产额。

图 2、3 分别对 CsI 计算了波长为 0.83nm、0.71nm、0.54nm，0.335nm 的 $(X_p)_s$ ： $(X_p)_T$ 随阴极厚度 T 的变化。取参数 $= 7\text{eV}$, $P_s(0) = 0.2$, $L_s = 0.215\text{nm}$ ，掠射角 $\theta = 20^\circ$ 。

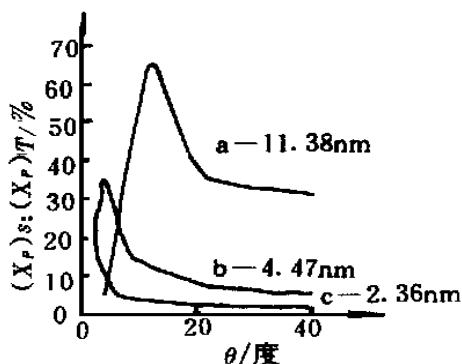


图1 对 LiF 计算得到的脉冲量子效率与入射角的关系

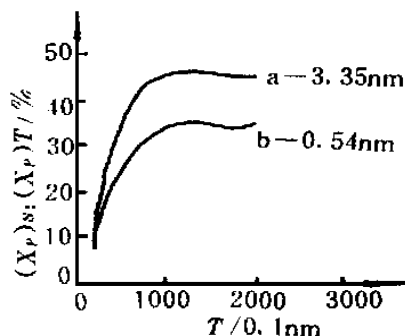


图2 对 CsI 计算得到的脉冲量子效率随阴极厚度 T 的变化

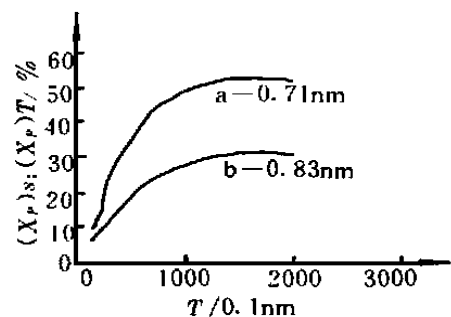


图3 对 CsI 计算得到的脉冲量子效率随阴极厚度 T 的变化

3 结论

通过初步的理论计算,我们发现 X 射线光电发射所产生的光电流是以初级电子、俄歇电子及二次电子为主的。随着 X 射线能量的增大,二次电子的发射逐渐占据主要地位。这便在提高硬 X 射线的光电流强度方面给

我们以启示,我们应从提高二次电子发射的能力入手,寻找具有高的二次发射系数的材料做阴极;同时我们得出提高俄歇电子产额也必将增大光电流,而轻质元素是以发射俄歇电子为主要的退激方式。由于 X 射线光子能量大,尤其是硬 X 射线 (12-100KeV) 具有高的穿透能力,所以仍需采用重质元素提高对它的吸收程度。这样一来我们就构造出一种全新的复合光电阴极。在常用阴极材料 (CsI) 的基础上再蒸镀一层二次发射系数高的轻质元素化合物 (KcL, LiF 等)。这样不但提高了光电子产额,更大大地提高了俄歇电子产额,并且由于两介质材料的禁带宽度的差值,在接触面处还会形成有利于电子逸出的表面位垒。这些因素将会在很大程度上提高所探测光电流的强度。当然,在阴极的制备过程中,各种材料的配比、次序、阴极薄膜厚度、均匀程度、致密程度等多对量子产额有影响。

以上阴极模型在实验中已经取得了阶段性成果。关于进一步提高阴极稳定性和量子效率的实验还在尝试中。

参考文献

- [1] 王君容,薛召南编·光电子器件 [M]·北京:国防工业出版社,1969,197-198.
- [2] 卡尔森 T A·光电子和俄歇电子能谱学 [M]·北京:科学出版社,1983,270-271.
- [3] Burke E A·The element of nuclear reaction theory [J]·IEEE Transactions on Nuclear Science, 1977, 24 (6): 2505-2506.
- [4] Burke E A·Soft x-ray induced electron emission [J]·IEEE Transactions on Nuclear Science, 1977, 24 (6): 2505-2506.
- [5] Fraser G W·The soft x-ray quantum detection efficiency of microchannel plates [J], Nuclear Instruments and Methods, 1982, 195: 523-538.
- [6] Feldmen L C·表面与薄膜分析基础 [M]·上海:复旦大学出版社,1989,190-192.
- [7] Henke B L, et al·The secondary electron emission

(下转第 6 页)

料的稳定性、抗疲劳性及读取速度方面有待于进一步提高。开发新的光致变色存储介质还有赖于微电子学、激光技术、有机化学甚至生物学等相关学科的发展。尽管如此, 新型实用光致变色光存储材料已在光信息处理中显示出了强大的生命力。

参考文献

[1] 李军, 陈萍, 有机光存储材料及其进展 [J] · 功能材料, 1996, 27 (1): 1-6
[2] 李瑛, 谢明贵 · 有机光致变色存储材料进展 [J] · 功能材料, 1998, 29 (2): 113-120.
[3] 姚祖光 · 吡啶苯并螺噻喃用于可擦光盘存储材料的研究概况 [J] · 感光材料, 1994, (6): 8-11.
[4] 王凤奇等人 · 新型偶氮化合物光致变色的研究 [J] · 感光科学与光化学, 1996, 14 (1): 1-3.

[5] 王江洪等人 · 一种含噻啉、偶氮苯取代丁二炔衍生物的可逆光存储特性 [J] · 功能材料, 1998, 29 (5): 546-549.
[6] 魏振乾等人 · 推拉型有机材料的多重存储特性研究 [J] · 光学学报, 1999, 19 (2): 186-190.
[7] Q Wang Song, *et al* · Chemically enhanced bacteriorhodopsin thin-film spatial light modulator [J] · Opt Lett, 1993, 18(16): 1373-1375.
[8] M Bacon, *et al* · Nanosecond optical excitation dynamics of long M-state lifetime bacteriorhodopsin films [J] · Opt Commun, 1996, 124: 175-183.
[9] A Toriumi *et al* · Reflection confocal microscope readout system for three dimensional photochromic optical data storage [J] · Opt Lett · 1998, 23 (24): 1924-1926.

RECENT ADVANCES OF PHOTOCHROMISM

FENG Xiao-qiang¹, CHEN Feng², Hou Xun²

(1. Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Institute of Photonics & Photon Technology, Xi'an Institute of Optics & Precision Mechanics, Academic Sinica, Xi'an 710068, China)

Abstract: The recent advances of photochromism in optical storage field are summarized with the examples of organic and biological materials.

Keywords: photochromism; optical storage; Fulgide; Indoline benzospirothiopyran; Azo-compounds; bacteriorhodopsin (bR)

(上接第 46 页)

-ssion [J] · Phys Rev, 1979, B19: 3004-3005.
[8] Cacer J L, *et al* · Proximating x-ray lithography of polymer films [J] · J Appl Phys · 1969, 40: 2775-2776.
[9] Fraser G W · The characterization of soft x-ray photocathodes [J] · Nuclear Instruments and Methods · 1983, 205: 251-263.

THEORETICAL DESCRIPTION OF X-RAY PHOTOCATHODE MATERIAL

KANG Xiang-ning, GAO Yao-long, HOU Xun

(1. Northwest University, Xi'an 710069, Chian; 2. Xi'an Institute of Optics & Fine Mechanics, Academia of Science, Xi'an 710068, China)

ABSTRACT: The character of X-ray photoemission was studied. The mechanism of photo-Auger electrons and the secondary electron yield is discussed. From the "free-atom" model of the absorbing medium, a detailed theoretical model of X-ray photoemission is presented. Some paraments of affecting the quantum yield are discussed. At last, a new photocathode material model for hard X-ray is provided on the basis of this theory.

Keywords: photoelectric emission; secondary emission; Auger effect; quantum field