

ZY-1G 型真空紫外辐射强度测试仪的研制^①

王荣荣 马如森 王 谦 景士廉^②

中国科学院生态环境研究中心 北京 100085

摘要 介绍了一种真空紫外辐射强度仪的研制。仪器选用 MgF_2 做窗口材料, 使用的光电管为 CuI 光电阴极(以 KI 和 Cu 为原料通过电化学方法制备)。仪器具有良好的灵敏度和重现性, 对于 $\bar{x} = 43 \mu A$ 的光电流测定 11 次, $RSD = 2.1\%$, 线性相关系数 r 为 0.99。光谱响应范围 110~200 nm。

关键词 真空紫外 光电检测 碘化亚铜光电阴极

真空紫外(Vacuum Ultraviolet, VUV)是指 1~200 nm 光谱区, 与其它光谱区相比, 这是一个相对特殊的光谱区域。人类在这一领域的研究、开发、应用步履艰难, 进展迟缓。由于氧的连续吸收, 使传统的光学仪器、检测方法 & 光学器件难于应用于波长 < 200 nm 的光谱区域。在短波方向, 真空紫外与 X 射线光谱相接, 但它的激发、检测以及应用又与 X 射线光谱截然不同。因此, 在这一光谱区域, 光学透明材料的缺乏以及传统检测技术的不适用是造成它发展迟缓的主要原因^[1]。

本世纪 70 年代末、80 年代初, 人们终于找到了一种材料, 无论光学、机械还是化学物理性能都适于真空紫外光学元器件制造, 导致了真空紫外光源、检测手段的诞生, 并首先在分析化学领域里得到应用, 产生了一批性能优良的分析仪器。例如, 真空紫外光源在气相色谱中的应用, 产生了一系列新型检测器, 如 PID (Photoionization Detector)、HID (Helium Ionization Detector)、AID (Argon Ionization Detector) 及 FUVAD (Far-Ultraviolet Absorbance Detector)。在质谱分析领域, 真空紫外光源也开辟了一块新天地, 产生了 PIMS (Photoionization Mass Spectroscopy)、

PIIMS (Photoionization Ion Mobility Spectroscopy)。真空紫外开发与应用的关键在于研制高效、性能稳定、长寿命真空紫外光源以及简单实用的检测技术的研究。美国 HNU 公司和中国科学院生态环境研究中心分别研制的两种不同类型的真空紫外光源已在科研、生产实践中得到了应用。至于真空紫外检测技术可分为热电偶法、荧光法、光电离法、光电法。前两种方法需选用对波长 > 200 nm 光辐射无响应的材料作为热电偶和荧光材料。光电离法要求选用电离电位低于真空紫外光子能量的化学物质作为光电转换介质, 通常运用一氧化氮等负电性气体为转换介质^[2,3], 电离室结构复杂, 制作不便。时至今日应用较普遍的光电法, 即选用日盲型光电管或光电倍增管, 配合真空紫外单色仪形成真空紫外分光光度计。例如上海复旦大学电光源研究所从美国引进的 ARC VM-505 型真空紫外单色仪, 结合水杨酸钠荧光转换介质及普通光电倍增管, 组成了真空紫外探测系统。但由于这种仪器分光系统光学器件均由真空紫外透明材料制作, 造价昂贵, 加之抽真空耗时多, 使用时消耗稀有气体氙, 因此这种仪器就是在西方科学技术发达国家, 也

① 国家自然科学基金资助项目(编号: 29775029)。

② 景士廉 男, 研究员, 通讯联系人, 从事分析仪器研制与开发。

不是一般实验室装备得起的, 迫使许多科技工作者不得不根据各自工作需要另寻它法。

中国科学院生态环境研究中心根据科研生产需要研究了一种符合我国国情的简单、易于实现的真空紫外检测方法, 在此基础上形成了 ZY-1G 型真空紫外辐射强度测试仪, 解决了真空紫外光源研制、生产过程中的质量监控问题。

1 基本原理

1.1 仪器组成

ZY-1G 型真空紫外辐射强度测试仪工作原理示于图 1。它由灯电源、高压电源、真空紫外光电管、放大、显示等部分组成。仪器的核心部件是真空紫外光电管。而研制只响应于 110 ~ 200 nm 的真空紫外光电管的关键是研制一种光电阴极材料, 它应对 200 nm 以上的可见与紫外光无响应, 而只响应于波长 < 200 nm 的真空紫外光。

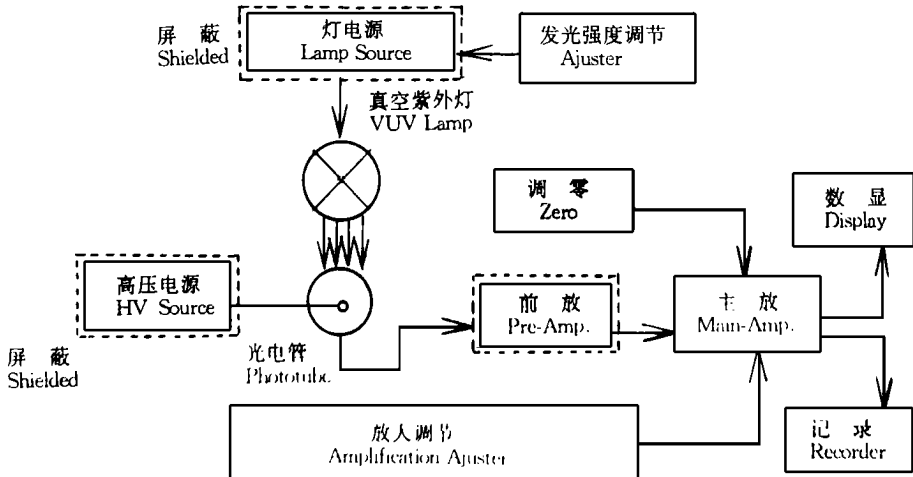


图 1 ZY-1G 型真空紫外辐射强度测试仪

Fig. 1 Block diagram of model ZY-1G VUV photometer

1.2 窗口材料选择

光电管短波方向截止波长取决于光电管入射窗口材料的截止波长。本仪器选用 MgF₂ 单晶作为窗口材料, 其光谱特性透过率 r_T 与波长关系曲线如图 2 所示。

图 2 表明 LiF 在真空紫外区域具有最短的截止波长, 但由于它机械强度差, 易潮解, 在真空紫外光照射下, 其晶格易于破裂而失去透明性, 各向异性的线性系数大等诸多原因, 难于在实际中应用。而 MgF₂ 具有良好的化学物理性质, 本仪器选用它作为窗口材料, 其真空紫外光透射特性列于表 1。

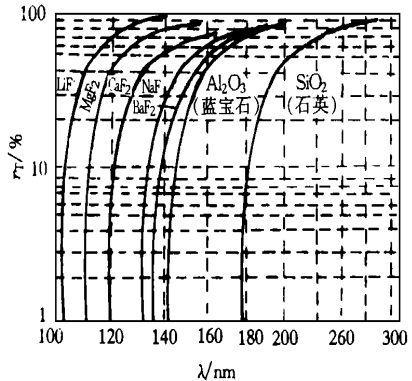


图 2 几种晶体在真空紫外区域光谱特性
Fig. 2 Spectrum characteristics of some materials in VUV area

表 1 某些材料真空紫外光透射特性^[4]

Table 1 Permeability limit of some materials in VUV area

材料 material	穿透限 permeability limit	
	λ/nm	E/eV
LiF	104.0	11.9
MgF ₂	112.0	11.1
CaF ₂	122.0	10.3
NaF	132.0	9.4
BaF ₂	134.0	9.2
Al ₂ O ₃ (蓝宝石)	142.5	8.7

亲和势。

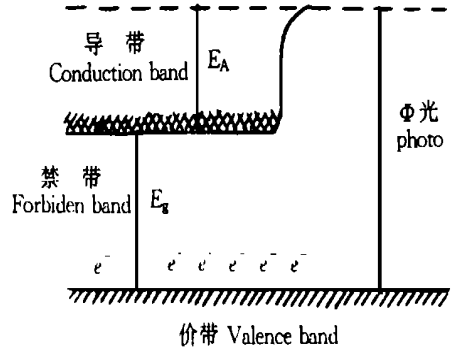


图 3 半导体能带

Fig. 3 Energy band of semiconductor

1.3 光电阴极制备

光电阴极的光电效应又称为外光电效应,即光电阴极在真空紫外光子轰击下发射电子,它的能量转换式为:

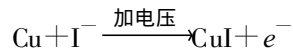
$$h\nu = \phi + 1/2mv^2 \quad (1)$$

式中: $h\nu$ 是真空紫外光子能量, $1/2mv^2$ 是电子逸出光电阴极表面后具有的动能, m 为电子质量, v 为电子速度, ϕ 是光电阴极逸出功。由式(1)可见入射光子能量必须大于光电阴极逸出功,才能使电子具有足够的动能逸出光电阴极表面。因此要求寻找出一种光电阴极材料,它具有足够高的逸出功,对波长 $> 200 \text{ nm}$ 的光子辐射无响应,而对待测的真空紫外光又具有足够高的量子效率。考虑到金属和合金的逸出功大都 $< 6 \text{ eV}$, 相当于 $> 200 \text{ nm}$ 波长的紫外光,金属可以对 200 nm 波长的光以足够高的量子效率进行光电发射。绝缘体不导电,当然不能作光电阴极材料。唯一的出路是选用半导体作为真空紫外光电阴极材料。这类材料能够有效吸收光子的电子,在价带顶部密度最高,见图 3,其光电发射逸出功可表达为:

$$\phi = E_g + E_A \quad (2)$$

所以半导体光电阴极光电发射的阈限值为 $E_g + E_A$ 。其中 E_g 为禁带宽度, E_A 为电子

为减少波长 $> 200 \text{ nm}$ 紫外光对输出的影响,光电阴极光电发射阈限值能量应大于 6 eV 。卤化亚铜在真空紫外区有较高量子效率,对波长 $< 160 \text{ nm}$ 的真空紫外量子效率达 10% 左右,如图 4 所示,其中量子效率为每个入射光子产生电子的平均数。在本研究中,选用 CuI 阴极。CuI 阴极可用真空喷涂的方法制得,但本文采用 KI 与 Cu 进行电化学反应制备,反应方程如下:



制备时,将分析纯 KI 溶于蒸馏水,配制成 90 g/L 的 KI 溶液,然后将表面经过洁净处理过的铜片放入溶液中,调节两极间的电压为 $0.8 \sim 1 \text{ V}$,使得电流在 $100 \mu\text{A}$ 以下。这样做的优点是方法简单,无需体积庞大的镀膜机,在一般的实验室内,按上述方法在铜基底上就可以制得质地均匀密实的 CuI 薄膜。

根据光学吸收特性可以确定 CuI 的禁带宽度为 3 eV ,电子亲和势为 3 eV ,所以它对 $h\nu < 6 \text{ eV}$ 的光辐射不会有电子发射;对波长 $< 200 \text{ nm}$ 光子辐射开始有响应,但量子效率低;而对波长 $< 160 \text{ nm}$ 紫外量子效率达 10% 左右,其光谱特性示于图 4。由于 CuI 薄膜为半导体,它不具有通常用的碲化铯之类光电阴极那样高的电阻率,而且 CuI 与

Cu 基底界面之间的电阻可以忽略不计^[5], 因此无需考虑其它高空日盲型光电阴极的高阻效应^[6]。

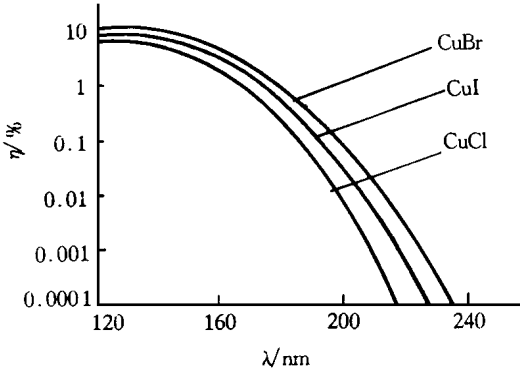


图 4 卤化亚铜光谱响应曲线

Fig. 4 Spectrum characteristics of CuX

1.4 光电管几何结构

本文研制的真空紫外光电管几何结构示于图 5。

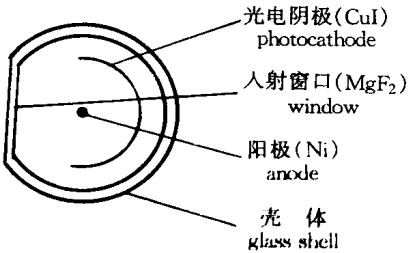


图 5 真空紫外光电管几何结构

Fig. 5 Diagram of VUV phototube

图 5 所示的真空紫外光电管, 入射窗口为平面 MgF_2 单晶。单晶垂直于光轴切割, 这样切割的单晶, 在垂直于光轴的平面内具有均匀的线胀系数, 便于与各向同性的电真空玻璃壳体封接; 其次是平面 MgF_2 单晶窗口便于光学冷加工; 其三是平面窗口与现行的真空紫外辐射光源出射窗口几何形状一致, 减少了两者几何形状不一致所形成空气隙不同而造成的测量误差, 使测量结果具有良好的重现性。光电阴极做成弧状, 阳极位于圆弧的圆心, 光电管内具有均匀的电场分

布, 因此被测光源无论照在光电阴极哪一个部位, 都具有几乎相同的灵敏度, 阳极制成小圆球状是为了尽量减少对入射光的遮挡。

2 仪器特性

2.1 光谱特性

由上述光电管组成的 ZY-1G 型真空紫外辐射强度测试仪光谱响应范围为 110 ~ 200 nm, 其短波方向阈限值取决于光电管窗口材料的截止波长; 在长波方向取决于光电阴极材料的性质(见图 4)。由于条件所限, 本文只对 Kr 116.5 nm 和 123.6 nm 两条共振谱线、As 189.0 nm、193.7 nm 和 Zn 213.7 nm 以及地面阳光进行检测。实验结果表明, 仪器除对 Kr 的两条共振谱线具有较灵敏的响应外, 其余在仪器测量范围内均无高出两倍噪声的输出, 与图 4 所示光谱特性相符。

2.2 重现性

实验选用同一只氦气体放电灯, 在常温下重复 11 次, 每次间隔 5 min., 所测结果 (μA) 为: 41、43、42、43、44、42、43、44、42、43、42, $\bar{x}=43$, 标准偏差 $\sigma_n=0.9$, 相对标准偏差 $RSD=2.1\%$ 。测试结果表明本仪器具有良好的重现性, 造成 2.1% 测量偏差的主要原因是, 每次测量时光源与光电管入射窗口间空气隙不完全相同所致。

2.3 线性

在光源正常辉光放电情况下, 改变光源电压来改变“灯”的“亮”度, 对所测数据进行回归计算, 在实验范围内, 线性相关系数 $r=0.99$ (图 6)。

2.4 漂移与噪声

在环境温度下, 仪器无真空紫外光照射时进行零漂实验, 连续 3 h, 仪器(光电流)漂移数 $\leq 1.7 \times 10^{-3} \mu A$ 。噪声 $\leq 9.8 \times 10^{-4} \mu A$ (峰-峰值), 小于本研制的真空紫外光源正常辉光放电时, 在本测试仪上产生的光电流 4

~5数量级。

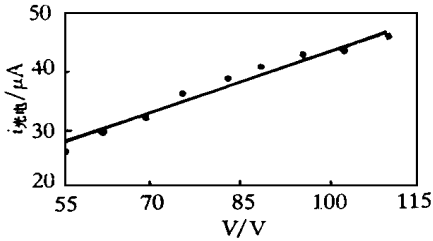


图6 ZY-1G型真空紫外强度测试仪线性曲线

Fig. 6 Linearity provided by model ZY-1G

3 结论

ZY-1G型真空紫外辐射强度测试仪是根据真空紫外光源开发、生产过程中进行质量监控的实际要求而研制的,具有灵敏度高、重现性好、良好的线性,并具有造价低廉、简单实用的特点。在制备高性能真空紫外光源过程中,研究各种因素对光辐射强度的影响,寻找提高辐射效率的途径,具有指导意义,如果本仪器与真空紫外单色仪相结合,就可构成110~200 nm光谱区域的真空紫外分光光度计,又在分析化学领域增加了一种新的

分析工具。

4 参考文献

- 1 McGlynn S P, Findley G L, Huebner R H. Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet. by D. Reidel Publishing Company, 1985. 859~911.
- 2 Weissler G L, Samson J A R, Ogawa M, et al. Photonization Analysis by Mass Spectroscopy. *J Opt Soc America*. 1959, 49(4): 338.
- 3 Goehlich A, Terbeck W, Dobeck H F. Quantum Yield of Triethylamine and Tripropylamine for the Detection of VUV Radiation Up to 160 nm in Ionization Chambers. *Rev Sci Instrum*. 1987, 58(4): 701.
- 4 Vener P. Photoionization Detection and Its Application in Gas Chromatography. *J Chromatogr*. 1984, 300(2): 249.
- 5 Villan S, Cabane J, Roux D, et al. Electrical Properties of CuI and the Phase Boundary Cu/CuI. *Solid State Ionics*. 1995 76(3-4): 229.
- 6 Femenko C A N, Dewasredra M, Rairappert M S. High temperature Stress Measurement on Chemical vapor-deposited Tungsten Silicide and Tungsten Films. *J Appl Phys Part I*. 1987, 26(4): 561.

〈收稿日期:1998-01-12 修回日期:1998-05-19〉

The Development of Model ZY-1G VUV Radiation Photometer

Wang Rongrong, Ma Rusen, Wang Qian, Jing Shilian

(Ecological Environment Research Center, Chinese Academia of Sciences, Beijing, 100085)

A vacuum ultraviolet (VUV) photometer is described in this paper. The key component is a VUV phototube, which consists of MgF₂ window, CuI photocathode prepared from KI and Cu by electrochemical reaction, anode and glass shell. This photometer provides high sensitivity and good reproducibility. The photocurrent test shows that the precision is 2.1% RSD ($n=11$) when average photocurrent $\bar{x}=43 \mu\text{A}$. The linear correlation coefficient is 0.99 and spectrum response range is 110 nm to 200 nm.

Key words: vacuum ultraviolet photoelectric detection, CuI photocathode