



DOI: 10.12086/oe.2019.180460

# 日盲型光电倍增管的制备及性能研究

党向瑜\*

北京滨松光子技术股份有限公司电子管部, 河北 廊坊 065001



**摘要:** 采用 Te-Cs 为光电阴极, 石英玻璃为玻壳材质, 使用日盲专用双光源烘箱, 成功制备出日盲型光电倍增管(型号: CR340)。对该管进行性能测试, 结果表明, 该管具有优良的日盲特性, 光谱响应截止波长为 320 nm, 阳极输出灵敏度可达到  $5 \times 10^5$  A/W(250 nm), 增益可达到  $1.3 \times 10^7$ , 寿命 1000 h 以上。提供给国内多家分析仪器厂家(包括北京普析通用仪器有限责任公司, 北京海光仪器有限公司等)进行评价试用, 均反馈良好。

**关键词:** 日盲; 光电倍增管; 窗材料; 光谱响应

**中图分类号:** TN152

**文献标志码:** A

**引用格式:** 党向瑜. 日盲型光电倍增管的制备及性能研究[J]. 光电工程, 2019, 46(6): 180460

## Preparation and properties of solar-blind photomultiplier tube

Dang Xiangyu\*

Electron Tube Department, Beijing Hamamatsu Photon Techniques INC., Langfang, Hebei 065001, China

**Abstract:** The photocathode of solar-blind photomultiplier tube is Te-Cs, and the glass tube is synthetic quartz. We use special oven with two lights to prepare solar-blind photomultiplier tube. We test the performance of solar-blind photomultiplier tubes. Results show that CR340 has good solar-blind characteristic, cut-off wavelength at 320 nm, and output sensitivity can reach  $5 \times 10^5$  A/W (250 nm), and gain can reach  $1.3 \times 10^7$ , and life is more than 1000 h. Solar-blind photomultiplier tubes are evaluated by several domestic analytical instruments manufacturers, all feedback are very good.

**Keywords:** solar-blind; photomultiplier tube; window material; spectral response

**Citation:** Dang X Y. Preparation and properties of solar-blind photomultiplier tube[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(6): 180460

### 1 引言

光电倍增管是一种真空光电器件, 能将微弱光信号转换为可测量电信号<sup>[1]</sup>, 广泛应用于分析仪器、核辐射测量、医疗设备、高能物理等诸多领域<sup>[2]</sup>, 主要性能参数<sup>[3]</sup>包括光谱响应范围, 阳极输出灵敏度, 寿

命等。

日盲型光电倍增管最大特点即“日盲”, 光谱响应范围在紫外区波段, 对可见光及红外波段不灵敏。正是由于其日盲特性, 在紫外辐射探测, 紫外光通信<sup>[4]</sup>、原子荧光分析仪器<sup>[5]</sup>中得到广泛应用。原子荧光分光光度计作为元素分析仪器, 可检测汞、铬、铍、砷、

收稿日期: 2018-09-06; 收到修改稿日期: 2019-03-20

作者简介: 党向瑜(1985-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事真空光电器件的研究。E-mail: dxy@bhphoton.com

锑、锌等金属和非金属元素<sup>[6]</sup>。适用于欧盟 RoHS 令相关的电子行业、药品检验、食品安全、环保监测、化妆品检验等行业。

随着国家及人民对食品、药品、环保等方面的要求越来越高，原子荧光分光光度计的需求也是逐年增加。使用日盲型光电倍增管作为仪器的探测器件，可降低火焰噪声，避免设计复杂的光路和光线屏蔽系统。原子荧光分光光度计的生产厂家主要有北京普析通用仪器有限责任公司，北京海光仪器有限公司等。日盲型光电倍增管的生产厂家很少，主要是日本滨松光子学株式会社，目前市场上在售的原子荧光分光光度计中应用的日盲型光电倍增管基本依靠国外进口<sup>[7]</sup>，据了解国内仅有一家能够生产，但生产出的日盲光电倍增管在输出灵敏度及寿命上，表现均不理想。为此，开发出一款输出灵敏度高，寿命长，满足实际使用需求的日盲型光电倍增管具有重要意义。

## 2 日盲型光电倍增管的制备

### 2.1 窗材料种类及选择

日盲型光电倍增管使用的窗材料<sup>[8]</sup>主要有  $MgF_2$  晶体，蓝宝石( $Al_2O_3$ )，合成石英，透紫玻璃。 $MgF_2$  晶体几乎不水解，可透过 115 nm 以上的真空紫外线。蓝宝石的短波区截止波长为 150 nm，紫外区的透过率处在透紫玻璃和合成石英玻璃之间。合成石英可透过 160 nm 以上的紫外线，紫外区透过率高。透紫玻璃的短波区截止波长为 185 nm。各种窗材料透过率见图 1。

窗材料限制了光电倍增管对光谱短波区的响应截止波长。窗材料透过率的优劣影响光电倍增管短波区的光谱响应灵敏度。本文根据实际应用需要，选择合

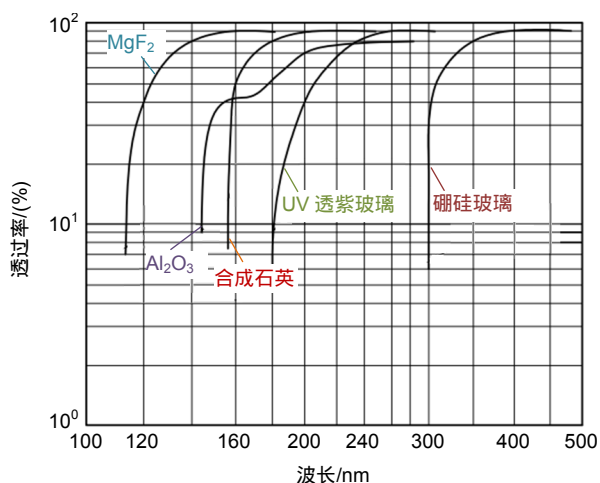


图 1 各种窗材料的透过率

Fig. 1 Transmittance of window materials

成石英为光电倍增管 CR340 的窗材料。

### 2.2 光阴极材料种类及选择

光阴极材料种类<sup>[9]</sup>主要限制了日盲型光电倍增管长波区的响应波长。一般情况下，I-Cs 阴极在波长大于 200 nm 时，灵敏度急剧下降，Te-Cs 阴极在波长大于 320 nm 时，灵敏度急剧下降。但除了材料之外，制备工艺与该波长紧密相关，不恰当的制备工艺，将严重影响长波区的截止波长。

本文根据实际应用需要，使用 Te-Cs 材料作为光电阴极。

### 2.3 制备过程

#### 2.3.1 日盲型光电倍增管的制备流程

图 2 是日盲型光电倍增管的制备流程。其中化学工序是将日盲型光电倍增管用零件进行去油清洗及真空处理；洁净的电极零件被送至蒸着工序，蒸镀合适的膜层。蒸镀膜层的种类及厚度对光电倍增管输出灵敏度有很大影响；继线工序是将蒸镀好的零件进行组装，在封口工序将管壳和芯柱进行封接，成为只有外形、但无光电性能的半成品。排气工序是赋予光电倍增管“灵魂”的工序，经过排气，光电倍增管具备了光电转换及倍增效应的性能，成为可用的光电器件。在后加工工序，对管针进行酸洗抛光并配置管基，有利于后续的测试。测试工序是评判光电倍增管是否合格的重要工序，在此工序光电倍增管的各项性能被全面测试。

正如对各工序工作内容所述，影响日盲型光电倍增管性能最重要的工序有蒸着工序、排气工序，由于篇幅有限，蒸着工序本文不做论述，重点介绍日盲型

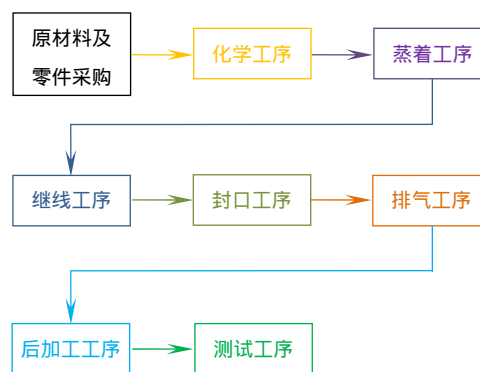


图 2 日盲型光电倍增管的制备流程

Fig. 2 Production flow chart of solar-blind photomultiplier tubes

光电倍增管的排气。

### 2.3.2 日盲型光电倍增管的排气

#### 2.3.2.1 排气过程

排气过程即是在真空下激活的过程。激活指在合适的温度,光电倍增管窗材料上蒸着物质/电极上蒸着物质与碱源进行反应,分别形成光电阴极及二次电子发射层,从而实现光电转换及倍增放大。激活存在最佳终止点,对于可见光波段灵敏的光电倍增管来说,激活时间长,将导致光电倍增管灵敏度降低;激活时间短,光电倍增管的暗电流会增大。日盲型光电倍增管也存在最佳激活终止点,激活时间长,会导致紫外灵敏度低,激活时间短,日盲效果差。故准确判断激活最佳终止点对光电倍增管性能来说至关重要。

#### 2.3.2.2 特制双光源烘箱

烘箱是排气的关键设备,不但给光电倍增管激活提供了温度,而且它与小电流放大器一起,可以实现全程监控激活过程的目的。

传统烘箱中光源使用的是白炽灯,透光保温的玻璃板材质是硼硅玻璃,当白炽灯光源透过硼硅玻璃板照射到光电倍增管上时,光电阴极实现光电转换,倍增部分实现电子倍增放大,最终光电流显示在小电流放大器上,通过光电流的大小判断光电倍增管的输出灵敏度。

本文所述的日盲光电倍增管的响应波段是 160 nm~320 nm,传统烘箱不能满足需求。为了既能监测白光灵敏度,又能监测紫外波段灵敏度,对传统烘箱进行了改进<sup>[10]</sup>。在白炽灯的基础上增加了紫外灯,从单光源增加为双光源。同时将硼硅玻璃板变更为紫外透率高的石英玻璃板,从而可以实现紫外光的透过。为了便利性,还增加了两光源间转换开关,自由实现切换。

使用特制双光源烘箱,在排气过程中,可以实现白光灵敏度及紫外灵敏度的监测,通过对小电流放大器上的光电流及暗电流的分析,准确判断出激活终止点。该烘箱的使用,是制备性能优良的日盲型光电倍增管的必要条件。

## 3 性能研究

对本文制备出的日盲型光电倍增管的性能进行全面测试,测试项目包括光谱响应范围,阴极和阳极输出灵敏度、暗电流,阳极输出稳定性,寿命等。

测试所用电压分配比见表 1。

### 3.1 光谱响应范围

光谱响应反映的是光电倍增管对不同波长光响应大小的能力。以辐射灵敏度(S)及量子效率(QE)来表示。辐射灵敏度(S)为某一波长下,光电倍增管阴极发射的光电子电流与该波长入射光功率的比值,单位是 A/W。量子效率(QE)为光阴极发射的光电子数量与入射光子数之比。在给定的波长  $\lambda$ (nm)下,辐射灵敏度(S)与量子效率(QE)的关系:

$$QE = \frac{S \times 1240}{\lambda} \times 100\% \quad (1)$$

光谱响应范围主要由短波限和长波限决定。正如本文第 2 章所述,短波限受制于窗材料,长波限受制于光阴极材料及制备工艺。本文中长波限定义为阴极灵敏度下降到最大辐射灵敏度的 1% 以下的波长<sup>[11]</sup>。

光谱响应测试使用的是日本分光株式会社定制自动分光光度测定器,型号为 US-25DGT。可测试波长范围: 200 nm~1100 nm。设备构造如图 3 所示。

使用该设备对日盲型光电倍增管 CR340 的光电阴极进行光谱响应测试,测试波长范围 200 nm~500 nm。光谱响应曲线见图 4。

从图 4 可以看出,制备的光电阴极具有良好的日盲特性,响应截止波长为 320 nm,峰值 230 nm 处量子效率典型值为 30%,250 nm 处量子效率高于 25%。

### 3.2 灵敏度、增益及暗电流

常规光电倍增管灵敏度由阴极光照灵敏度(单位:  $\mu\text{A}/\text{lm}$ )、阳极光照灵敏度(单位:  $\text{A}/\text{lm}$ )来表示。通常使用色温为 2856 K 的钨丝灯泡照射光电阴极,对每单位通量入射光产生的阴极或阳极光电子电流进行测试。但由于日盲型光电倍增管对钨灯产生的光不灵敏,因此该测试方法不适用。对于 CR340 来说,灵敏度由阴

表 1 性能测试所用电压分配比

Table 1 Voltage distribution ratio for testing

K	DY1	DY2	DY3	DY4	DY5	DY6	DY7	DY8	DY9	P
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

K: 阴极 DY: 倍增极 P: 阳极



图3 自动分光光度测定器  
Fig. 3 Automatic spectrophotometer

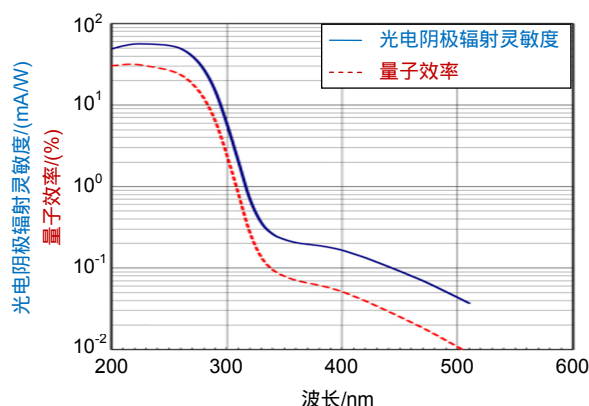


图4 光谱响应曲线  
Fig. 4 Spectral response curve

极辐射灵敏度(单位:mA/W)及阳极辐射灵敏度(单位:A/W)来表示。阴极或阳极辐射灵敏度通过使用分光仪器测试 250 nm 波长下每单位功率入射光产生的光电子电流而得到。

增益的定义<sup>[12]</sup>是指相同波长下,阳极辐射灵敏度与阴极辐射灵敏度之比。增益的大小反映光电倍增管倍增放大性能的优劣。

即使在完全黑暗环境中,光电倍增管仍有微小电流输出,即为光电倍增管的暗电流,它是决定了光电倍增管对微弱光信号检出能力的重要因素。

对研制出的 CR340 进行灵敏度及暗电流测试,测试结果见表 2。

从表 2 可以看出,CR340 具有较高的阳极输出灵敏度  $5 \times 10^5$  A/W 以上,增益可达  $10^7$ ,并且在高增益下,暗电流可控制在 1 nA 以下,表明该产品具有优异的信噪比。建议图 4 的长宽比例按照原图比例进行调整(缩小),目前的图形曲线有些变形。此图与英文介绍 P6 中的图形保持一致。

### 3.3 阳极输出稳定性

光电倍增管作为设备仪器中关键的光电探测器

件,它的输出稳定性影响设备仪器的稳定。仪器设备正常使用情况下,光电倍增管接收的光是非常微弱的,输出电流很小(约 100 nA),在较短时间内,不容易评价光电倍增管长时间工作稳定性。因此我公司定义在极限大电流工作条件下,通过分析短时间输出电流大小的变化,来间接反映长时间小电流工作的稳定性。

日盲型光电倍增管 CR340 稳定性测试条件:工作电压-1000 V,输出电流 100  $\mu$ A,测试时长 960 min。图 5 是将初始点设置为 100%,960 min 内输出电流的变化。

从图 5 可以看出,在极限大电流 100  $\mu$ A 输出下,16 h 的阳极输出变化低于 15%。在设备仪器上微小电流(约 100 nA)的情况下,是感受不到该变化的。

### 3.4 寿命

寿命也即光电倍增管信号输出长时间的变化特性,我公司对寿命的定义是光电倍增管在极限大电流的工作下,阳极电流输出下降 50%作为寿命的终点。

日盲型光电倍增管的寿命测试条件:工作电压-1000 V,工作电流 100  $\mu$ A。图 6 是日盲型光电倍增管的寿命特性,从图中可知,寿命可达 1000 h 以上。

表 2 CR340 的灵敏度及暗电流

Table 2 Sensitivity and dark current of CR340

管号	阴极辐射灵敏度 (250 nm)/(mA/W)	阳极辐射灵敏度 (250 nm)/(10 <sup>5</sup> ·A/W)	增益 (250 nm)/(10 <sup>7</sup> )	暗电流 (1000 V)/(nA)
RM0197	54.2	7.51	1.39	0.71
RM0204	54.2	6.60	1.22	0.06
RM0205	50.7	5.62	1.11	0.78
RM0206	54.7	6.53	1.19	0.41
RM0207	51.6	6.15	1.19	0.02

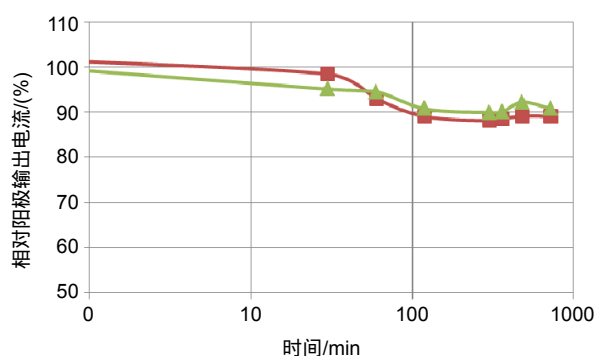


图5 日盲型光电倍增管阳极输出稳定性

Fig. 5 Anode output stability of solar-blind photomultiplier tubes

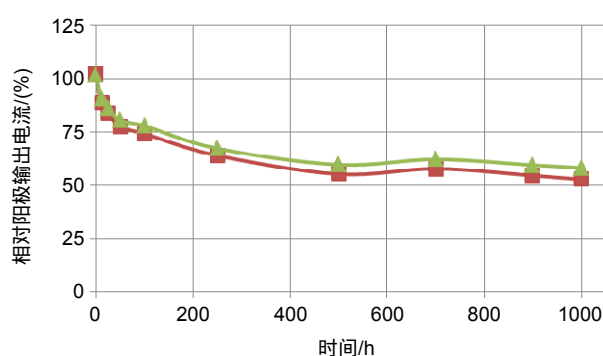


图6 日盲型光电倍增管的寿命曲线

Fig. 6 Life curve of solar-blind photomultiplier tubes

## 4 日盲型光电倍增管应用

本文重点介绍日盲型光电倍增管在原子荧光分光光度计上的应用,此仪器可检测汞、铬、铍、砷、锑、锌等金属和非金属元素。日盲型光电倍增管作为关键的探测器件,极大程度上会影响仪器的灵敏度及稳定性等性能。

研制成功的日盲型光电倍增管 CR340 被提供给多家仪器厂家进行评价试用,包括北京普析通用仪器有限责任公司,北京海光仪器有限公司,北京东西分析仪器有限公司等,在灵敏度、重复性、检出限等方面均反馈良好,可以满足使用要求。

## 5 总结

本文介绍了北京滨松光子技术股份有限公司研制成功的日盲型光电倍增管,型号 CR340。选用合成石英作为玻壳,铯铷作为光电阴极,在恰当的镀膜前提下,使用特制的排气设备制备而成。通过对制备出的光电倍增管的各种性能的测试结果分析,响应截止波长在 320 nm,阳极输出灵敏度可达到  $5 \times 10^5$  A/W(250 nm),增益可达到  $1.3 \times 10^7$ ,阳极输出稳定性好,极大电流下寿命达到 1000 h 以上。提供给国内多家分析仪器厂家进行评价,均反馈良好,可以满足使用要求,填补了国产光电器件在原子荧光分析仪器中实际应用的空白。

## 参考文献

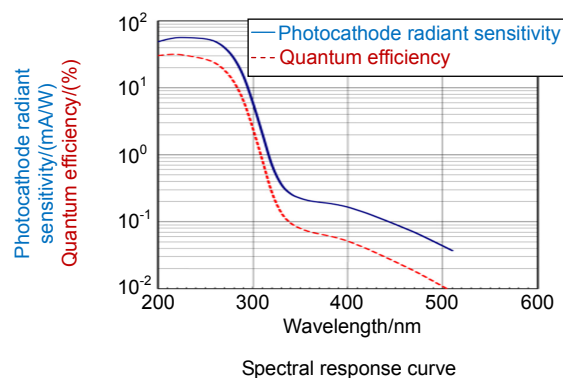
[1] 江月松, 阎平, 刘振玉. 光电技术与实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2000: 70-88.

- [2] 周荣楠. 光电发射、次级电子发射与光电倍增管[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2015: 191-201.
- [3] Wu X J, Wu J H. Principle, characteristics and application of photoelectric magnification tube[J]. *International Electronic Elements*, 2001(8): 13-17.  
武兴建, 吴金宏. 光电倍增管原理、特性与应用[J]. 国外电子元器件, 2001(8): 13-17.
- [4] Lan Y Z, Xiao S L, Lei X M, et al. Research of transmission and modulation technology in solar blind UV communication system[J]. *Measurement Technique*, 2008(2): 26-29.  
蓝玉侦, 肖沙里, 雷小明, 等. 日盲紫外光通信系统检测技术的研究[J]. 计量技术, 2008(2): 26-29.
- [5] Jin Q. Solar blind photomultipliers[J]. *Acta Electronica Sinica*, 1982(2): 87-89.  
金强. 日盲型光电倍增管[J]. 电子学报, 1982(2): 87-89.
- [6] Liu Y Z, Wang C X, Li Y G. The application of atomic fluorescence spectrometry in metal poison identification[J]. *Forensic Science and Technology*, 2007(1): 30-33.  
刘英姿, 王成祥, 李延阁. 原子荧光光谱法在金属毒物检验中的应用[J]. 刑事技术, 2007(1): 30-33.
- [7] *Photomultiplier Tubes and Related Products*[M]. Hamamatsu, 2010: 30-31.
- [8] Zhong S D, Zhang X H, Yan J Q, et al. Study on processing art of Te-Cs ultraviolet cathode[J]. *Optical Technique*, 2000, 26(4): 318-320.  
钟生东, 张学恒, 闫吉庆, 等. 铯铷紫外光电阴极的工艺研究[J]. 光学技术, 2000, 26(4): 318-320.
- [9] Tang G H, Dai L Y, Zhong W J, et al. Development of ultraviolet photocathodes research[J]. *Vacuum Electronics*, 2011(6): 5-11.  
唐光华, 戴丽英, 钟伟俊, 等. 紫外光电阴极研究进展[J]. 真空电子技术, 2011(6): 5-11.
- [10] Dang X Y. Two light source ovens: CN, CN201720593214.3[P]. 2017-12-12.  
党向瑜. 一种双光源烘箱: 中国, CN201720593214.3[P]. 2017-12-12.
- [11] 滨松ホトニクス株式会社 編集委員会: 袴田敏一, 久米英浩, 岡野和芳, 等. 光電子増倍管(PHOTOMULTIPLIER TUBE)その基礎と応用第三版[M]. 浜松市: 浜松ホトニクス株式会社, 平成17年8月1日: 38.
- [12] 陈成杰, 徐正卜. 光电倍增管[M]. 北京: 原子能出版社, 1988: 62.

# Preparation and properties of solar-blind photomultiplier tube

Dang Xiangyu\*

Electron Tube Department, Beijing Hamamatsu Photon Techniques INC., Langfang, Hebei 065001, China



**Overview:** The spectral response range of the solar-blind photomultiplier tube is in the ultraviolet band, and it is insensitive to the visible and infrared bands. Because of its solar blindness, it has been widely used in ultraviolet radiation detection, ultraviolet communication and atomic fluorescence analysis instruments. Atomic fluorescence spectrophotometer as an element analysis instrument can detect mercury, chromium, beryllium, arsenic, antimony, zinc and other metal and non-metallic elements. With the increasing demands of the state and people on food, medicine and environmental protection, the demand for atomic fluorescence spectrometer is increasing. The use of the solar-blind photomultiplier tube can reduce the flame noise and avoid the design of complex optical path and light shielding system, so it is an important photodetector used in atomic fluorescence spectrometer.

But at present, the solar blind photomultiplier tubes used in the atomic fluorescence spectrophotometer on the market basically rely on foreign imports. The domestic solar-blind photomultiplier tubes are not satisfactory to the output sensitivity and life. Therefore, it is significant to develop a solar-blind photomultiplier tube with high output sensitivity, long service life.

The main components of photomultiplier tubes are incident window, photocathode, multiplier system and anode. The window material limits the cut-off wavelength of the photomultiplier tube in the short-wave region. The transmittance of window material affects the spectral response sensitivity of photomultiplier tube in short wave region. In this paper, synthetic quartz is chosen as window material of photomultiplier tube according to practical application. The types of photocathode materials mainly limit the response wavelength in the long-wave region of the solar-blind photomultiplier tube. Generally, the sensitivity of Te-Cs cathode decreases when the wavelength is more than 320 nm. But the preparation process is closely related to the wavelength, and inappropriate preparation process will seriously affect the cut-off wavelength in the long-wave region. How to ensure high cathode sensitivity and control white light sensitivity is one of the key and difficult points. The secondary electron emission coefficient of the dynodes determines the gain of the photomultiplier tube. How to make a high gain and ensure a small dark current is the other difficulty.

This paper mainly introduces the exhaust process of solar-blind photomultiplier tube, and designs a special double light source oven. Using the special double light source oven, the white light sensitivity and ultraviolet sensitivity can be monitored in the exhaust process. Through the analysis of the photocurrent and dark current on the small current amplifier, the activation termination point can be accurately judged to ensure high sensitivity and high gain. And at the same time, it can also control the sensitivity of white light and dark current. We test the performance of the solar-blind photomultiplier tubes. Results show that it has good solar-blind characteristic, cut-off wavelength at 320 nm, and output sensitivity can reach  $5 \times 10^5$  A/W (250 nm), and gain can reach  $1.3 \times 10^7$ , and life is more than 1000 h. The solar-blind photomultiplier tubes are evaluated by several domestic analytical instruments manufacturers, all feedback are very good.

**Citation:** Dang X Y. Preparation and properties of solar-blind photomultiplier tube[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(6): 180460

\* E-mail: dxy@bhphoton.com