

光谱仪器中常用的光电倍增管 及其有关问题的探讨

李昌厚

(中科院上海有机所)

提 要

本文简略介绍了光电倍增管(以下简称PMT)的工作原理及优点,简单论述了光谱仪器中常用PMT的主要指标;重点从理论和实践上讨论了与使用有关的几个问题。

一、概 述

1887年赫兹所发现的光电效应^[1]已成为今天在科学技术中广泛应用的PMT的重要理论基础。

PMT的工作原理建立在光电发射、二次电子发射和电子光学的基础上;PMT是利用外光电效应来实现光电发射的,这种光电发射严格遵守斯托列托夫定律和爱因斯坦定律(或爱因斯坦光电效应方程)。

PMT与其他各类光电器件相比,主要有以下几个优点:第一,放大倍数很高,一个十级打拿极的PMT,其光阴极被产生一个光电子时,在阳极处输出可达 10^6 个光电子,所以,其放大倍数可达 10^6 ,并且,目前国外已能制造出放大系数为 10^{10} 的PMT,此时,光阴极的平均灵敏度等于 $50\mu\text{A/Lm}$,第二,极限灵敏度高,信噪比(S/N)大,约比光电管加放大器大几百倍;第三,线性关系好,只要输出电流小于 1mA (即空间电荷很小),则,光电发射特性能够保持良好的线性关系;第四,工作频率高,可达 100MC ;第五,结构简单、工作稳定、寿命较长。因此,PMT已在科研、教育、工农业生产、医疗卫生等各个方面得到了极其广泛应用;尤其在光谱测量、天文测量、频谱分析、核物理仪器等方面,PMT已成为必不可少的光电转换元件。特别在现代光谱仪器中,例如:紫外可见、荧光、原子吸收、旋光等分光光度计和拉曼光谱仪(包括激光拉曼光谱仪)中,几乎全都采用PMT作为光接收元件。因此,熟悉和掌握光谱仪器中常用PMT的主要性能指标及其选择方法,不论是对光谱仪器的研制者和使用者,还是对使用PMT的其他光学工作者,都有重要的现实意义。

二、光谱仪器中常用 PMT 的主要性能指标

PMT 种类繁多, 仅从美国的 RCA、英国的 EMI、日本的 Hamamatsu 和中国的 741 厂等厂的产品手册上, 就能查到数百种不同类型的管号。PMT 的指标也很多, 本文不作全面讨论。现仅对光谱仪器中常用 PMT 的以下四个主要指标作一简单论述:

1. 光谱响应范围和最大响应波长:

所谓光谱响应范围, 是指 PMT 对光流波长敏感的区域。并且, 在此区域内, PMT 对二个极限波长 (长波限和短波限) 光电转换的信号大小与 PMT 噪声之比 S/N (信噪比) 大于 2。如图 1 所示, R_{456} 的波长响应范围从 $1850 \text{ \AA}$ 到 $8500 \text{ \AA}$ [8]

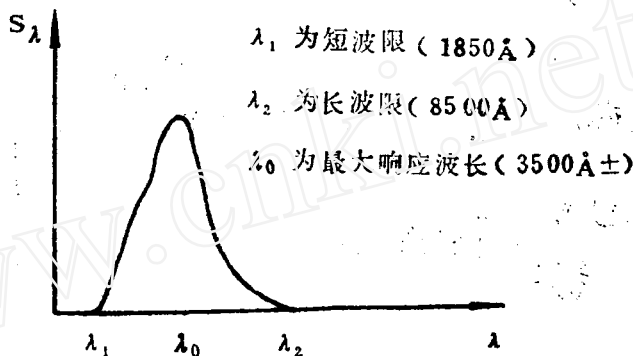


图 1 光谱响应范围和最大响应波长关系图

由于入射窗口材料限制, 目前的紫外 PMT 的短波限一般在 $2000 \text{ \AA}$ 左右; 近红外光 PMT 的长波限只有少数可达到 $10000 \text{ \AA}$ 以上, 如苏联 $\Phi\Theta\Upsilon-21$ 等, 其长波限可达 $11000 \text{ \AA}$, 日本 Hamamatsu 的 R_{632} 等其波长可达 $12000 \text{ \AA}$, 其余绝大多数 PMT 的长波限均在 $10000 \text{ \AA}$ 以内。

光谱仪器中所用 PMT 的主要作用, 是将微弱光流变成电信号 (即完成光电转换)。不同类型的光谱仪器, 其所用 PMT 检测的光流波长范围也不同, 例如, 在 $10000 \text{ \AA}$ 以下的近红外光谱测量中, 可采用 $\Phi\Theta\Upsilon-21$ 等, 它的波长响应范围是 $6000 \text{ \AA} \sim 11000 \text{ \AA}$ 的近红外光; 在拉曼光谱仪 (包括激光拉曼光谱仪) 中 PMT 所检测的是可见光, 可采用 EMI 公司的 6256S 和 9558B 或 RCA 公司的 C31034A 型 PMT [4]。在紫外可见、旋光、原子吸收和荧光等分光光度计中, PMT 所检测的是紫外光或可见光或者两者兼有之。可选用 RCA 的 1P28, Hamamatsu 的 R_{456} 等 PMT。因此, 不同类型的光谱仪器, 所用的 PMT 的光谱响应范围也是不同的。

所谓最大响应波长, 是指在光谱响应范围内, PMT 对单位强度的光流具有的相对最大光电流输出的波长, 如 R_{456} 的最大响应波长为 $3500 \text{ \AA}$ (见图 1)。EMI 的 9524B 最大响应

波长为4400 Å, RCA的1P28最大响应波长为 3400 ± 500 Å等等。

PMT光谱响应范围和最大响应波长, 主要取决于PMT的光电阴极类型和进光窗口材料, 光电阴极有多种不同类型, 目前已知的大约有50种, 但应用最多的是三种: bialkali, S_{11} , S_{20} 〔2〕。

国外的PMT产品说明书上, 对光电阴极类型(光谱响应)常以 $S_1 \sim S_{20}$ 表示之〔2〕, 〔3〕; $S_1 \sim S_{20}$ 的光谱响应曲线可以从许多手册中查到〔2〕, 〔3〕, 〔5〕。

光谱仪器中常用的PMT, 其光谱响应特性一般为 S_4 、 S_6 、 S_{10} 、 S_{11} 、 S_{20} 等等。此外, 也有不少特殊光电阴极的PMT已在光谱仪器中被采用, 如荧光分光光度计中常用的 R_{45} , 就是〔6〕。

国内外PMT的产品, 一般在说明书中对进光窗口材料也作具体说明; 一般讲, 用于近红外光谱仪器的PMT多选用Borosilicate glass、熔融石英或某些其他透红外光的特种材料进光窗口; 用于可见光的PMT, 可选用玻璃或石英材料进光窗口; 用于紫外可见光(特别在波长小于350nm以下者)的PMT, 必须选用石英进光窗口或其他透紫外材料的进光窗口。

2. 积 分 灵 敏 度

所谓积分灵敏度, 它表示阴极在一定的光源(包括所有波长在内的光源)照射下, 每单位光通量所产生的饱和光电流, 其单位为 $\mu A/Lm$ 。所以积分灵敏度主要与光电阴极量子效率有关。设PMT的总积分灵敏度(又叫阳极灵敏度)为 S_1 , 光电阴极的积分灵敏度(又叫阴极平均灵敏度)为 γ , PMT的放大系数为 K , 则 $S_1 = \gamma \cdot K$; 即PMT的总积分灵敏度比光电阴极的积分灵敏度大 K 倍。如MS-95Y的放大倍数为 10^6 , 其阴极积分灵敏度为 $40 \mu A/Lm$, 则其总的积分灵敏度为 $40 A/Lm$ 。

一般在光谱仪器中所选用的PMT, 总希望其阴极积分灵敏度高者为好。目前, 国外已有阴极积分灵敏度高达 $320 \mu A/Lm$ 的PMT, 如EMI的9658R〔2〕; 国内也有最大阴极积分灵敏度高达 $200 \mu A/Lm$ 的PMT, 如GDB-546〔7〕。

3. 放 大 系 数

所谓放大系数, 就是PMT对光电子的放大能力, 或放大倍数。现代PMT一般每个打拿极级间电压大约为70~150伏左右, 这时, 二次电子发射系数 δ 大约在3~6左右, 也就是说每级的放大系数为3~6倍。但前一级发射的电子收集到后一级时, 电子可能被散射或聚焦不完全而损失。若从阴极到第一打拿极的接收效率为0.9〔8〕, 每级收集前一级电子的效率为 η , 则每级的实际放大系数为:

$$m = \eta \cdot \delta; \text{PMT的放大系数为: } K = 0.9 \times (\eta \delta)^n = 0.9 m^n;$$

式中 n 为打拿极级数。如果设 $m = 4$, $n = 10$,

则 $K = 0.9 \times 4^{10} = 0.9 \times 1048576 = 9.4 \times 10^5 \approx 10^6$ 。

一般常用PMT的打拿极级数为9~14级, 所以PMT的放大系数为 $10^5 \sim 10^8$ 左右。

一般光谱仪器中常用的PMT, 其放大系数约为 10^6 左右, 在使用中, 有时为了降低暗电流, 采用较低的阳极电压, 因而放大倍数也有所降低。但有一些要求极高的光谱仪器。要求

PMT的放大系数很大。例如,激光拉曼光谱仪中使用的PMT,其放大系数一般要求超过 10^7 ,所以采用EMI公司的9787、9502〔2〕、RCA公司的C31034A〔4〕等PMT。

4. 暗 电 流

所谓 PMT 的暗电流,是在 PMT 加上高压后,其入射光线完全被遮挡住,阳极上产生的微小电流。它是一个重要参量,对 PMT 灵敏度影响极大。因此,暗电流必须与阳极灵敏度一起衡量才有意义。

PMT暗电流产生的原因归纳起来主要有:第一,光电阴极和二次发射引起的热电子发射;第二,阳极各极间的漏电流;第三,离子反馈;即残余气体的原子和饱和蒸汽被电离时,其正离子在运动过程中产生二次电子发射,并被倍增以产生暗电流;第四,光反馈;即二次发射时产生的荧光引起的暗电流。但四者中,前二者是主要的。PMT的暗电流一般在 10^{-8} A左右。

因为 PMT 的暗电流主要来源于打拿极产生的热电子发射,所以,降低温度,可以减少暗电流。冷却光电阴极,使温度从室温降到 -160°C ,暗电流可减小四个数量级;在某些情况下,如冷却到 -190°C ,可使铽铈光电阴极的暗电流仅为 10^{-11} A〔6〕。

美国的W.E.R.Davies曾采用在室温下降低PMT暗电流的方法,可使暗电流降低几个数量级〔10〕。

一般光谱仪器中使用PMT,其暗电流在 10^{-7} A以下均可。所以,除激光拉曼光谱仪这类信号极其微弱的仪器外,在无特殊要求的一般光谱仪器中,使用PMT不必采用特殊致冷降低暗电流。国内外的一般荧光分光光度计〔13〕就是。我们曾在最小荧光信号为 10^{-9} Lm左右的微量荧光计(主要用来与高压液相色谱联用,所以又叫荧光检测器)中,用PMT作为光接收元件,并没有采取致冷措施,但效果仍然很好〔11〕。

三、与PMT使用有关问题的探讨

要正确、有效地使用PMT,或使PMT获得最佳工作条件,不是一个简单问题,它既涉及到许多电学问题,又涉及到许多光学问题。一般来讲,使用PMT时,除满足特定要求外,还应遵守谨慎、清洁、蔽光、限流、屏蔽、消除干扰等规定。下面仅对光谱仪器中常用PMT使用时有关的几个问题作一探讨:

1. 影响PMT稳定性的因素

PMT 在使用过程中,甚至在未使用前,由于某些原因,都可能使其灵敏度下降,造成PMT工作不稳定。影响PMT稳定性的因素很多,归纳起来,主要有以下六个方面:

- (1) 使用过程中,由于最后几级发射体的疲劳,使灵敏度降低;
- (2) 使用过程中,由于电荷存在于玻壳内表面上,改变聚焦情况,从而使放大系数改变,导致灵敏度不稳定,同时还增加管子噪声。
- (3) 未加高压前,光阴极受到强光照射,也会使暗电流和灵敏度发生变化。

(4) 光电阴极温度降低, 管子阳极电流和相应灵敏度会急剧下降。

(5) 电源电压的不稳定, 会严重影响PMT的参数不稳定。

(6) 环境温度的变化、电磁场的干扰也会使PMT参数不稳定。

上述这六个方面, 不管是光谱仪器的研制和使用, 还是使用PMT的其他光学工作者, 都是应该尽量注意避免的。特别是使用者, 更必须认真注意从各个方面减少这些影响。

2. 高压电源稳定性问题

PMT 在工作过程中必须加上一个适当的高压电流, 并且, 此电源稳定性要求很高, 因为 PMT所加的电源电压变动, 直接会影响 PMT打拿极的二次发射系数的改变, 因而使整个放大系数改变。

如前所述, PMT的放大系数 $K = 0.9 \times (\eta \cdot \delta)^n = 0.9 \times m^n$ (1)

式中 $\delta = Aue^{-\mu u}$; u 为每级所加电压; η 和 A 、 μ 均为常数; 并且 $\mu = \frac{1}{um}^{[12]}$;

若对 (1) 式二边取对数, 则 $\log K = \log 0.9 + n \cdot \log m$ (2)

再对 (2) 式二边微分, 则 $\frac{dK}{K} = n \cdot \frac{dm}{m}$ (3)

对 $m = \eta \cdot \delta$ 二边取对数, 则 $\log m = \log \eta + \log \delta$ (4)

对 (4) 式微分, 则 $\frac{dm}{m} = \frac{d\delta}{\delta}$ (5)

再对 $\delta = Aue^{-\mu u}$ 二边取对数, 则 $\log \delta = \log A + \log u^{-\mu u}$ (6)

对 (6) 式二边微分, 则 $\frac{d\delta}{\delta} = 0 + \frac{du}{u} - \mu du$,

即 $\frac{d\delta}{\delta} = \frac{du}{u} - \mu du$ (7)

$\therefore \frac{dm}{m} = \frac{d\delta}{\delta}, \therefore \frac{dm}{m} = \frac{du}{u} - \mu du$ (8)

将 $\mu = \frac{1}{um}$ 代入 (8), 则 $\frac{dm}{m} = \frac{du}{u} - \frac{du}{um}$

在一般适用情况下, $u \ll um$, $\therefore \frac{dm}{m} = \frac{du}{u}$ (9)

将 (9) 式代入 (3) 式, 则 $\frac{dK}{K} = n \cdot \frac{du}{u}$, 即 PMT 的放大系数 K 的相对变化量 $\frac{dK}{K}$, 是电源电压相对变化量 $\frac{du}{u}$ 的 n 倍。所以一般倍增级数 n 越大, 电源变化对放大系数

的影响越大。对 Cs₂Sb 打拿极来讲, $\frac{dK}{K} = 0.7n \cdot \frac{du}{u}^{[7]}$; 一般取 n 前的系数为 0.7~

1.0%], 因此, 对一个10级倍增的 PMT, 若电源电压变化 1%, 则放大系数变化 7~10%; 若倍增级为14级, 则电源电压变化 1%时, 放大系数变化9.8~14%。

一般PMT的放大系数可达 $10^6 \sim 10^8$, 所以电源不稳定, 对PMT放大系数的影响是极大的, 因此, 一般要求PMT高压电源稳定度为 10^{-4} 左右。

我们曾用实测稳定度(电压调整率)为 10^{-3} 的负高压电源作为 R_{456} 的电源, 测量微弱的荧光信号, 记录仪给出的整机噪声为0.15mv左右。后来, 我们制作了一台电压调整率为 5×10^{-5} 的电源^[12]代替 10^{-3} 的电源(其他条件不变), 结果记录仪给出总噪声小于0.075mv, 这足以说明电源稳定性对PMT非常重要!

3. 阳极电压的选择问题

所谓阳极电压, 就是 PMT 阳极与其最后一级之间的电位差(或压降)。PMT 最后一级发射的电子, 在电场作用下趋向阳极, 到达阳极电子所形成的电流叫做阳极电流。阳极电流 I_A 与阳极电压 u_A (即这一级电压降)的关系, 一般如图 2 所示。入射光越强, 输出电流越大。当入射光较强时, 如果阳极电压不够大, 空间电荷的作用将使实际到达阳极电子数目减小。由图 2 可知, 当入射光增强时, 需要更大的阳极电压 u_A 才能达到饱和区, 而只有阳极电

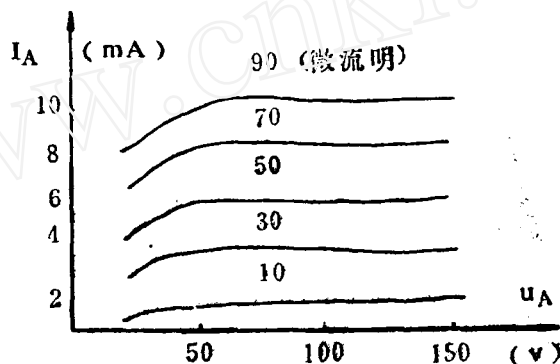


图 2 PMT的阳极特性曲线

压 u_A 运用在特性曲线饱和区时, 入射光强与输出电流才是线性关系。如果阳极电压不够高, 则PMT对于较强的入射光与输出就不能维持线性关系。因此, 对光谱仪器的研制者, 使用者和使用PMT的其他光学工作者来讲, 掌握阳极电压的选择方法是一个相当重要问题。阳极电压的选择, 可据使用实际情况而定; 许多人认为应该通过加大最后一级打拿极的电位来得到所需的阳极电压^[11]; 我们认为不一定非这样作不可, 我们曾在荧光检测器的研制中, 把 R_{456} 的阳极电压取为60V左右, 并且与前面各级电压全部相等, 结果, 效果很好。这一方面是由于荧光信号很弱, 另一方面也是在低的电源电压下暗电流也变小了, 同时, 我们又在PMT后面加了一个优质的直流放大器的结果。所以, 选择阳极电压, 也是一个涉及到许多方面的较复杂的问题, 必须根据具体情况灵活掌握。

一般来讲, 在光谱仪器中, 若信号强度很弱时, 阳极电压可以适当取小, 但此时 PMT

的放大系数变小,所以其他措施要相应跟上(如需采用有一定放大系数的优质放大器等),否则,达不到如期效果。当信号光强较强时,阳极电压必须取得相当大,否则,阳极电流 I_A 和入射光强度将不呈线性关系。但阳极电压增大时,暗电流相对变大,所以同样要有相应措施,如采用光子计数器等。总之,为了防止非线性畸变,选择阳极电压时,应使得最后一级发射体和阳极间的实际电压值不超出阳极特性曲线(图2)上的水平区域以外。一般来讲,实际工作中,可根据上述原则,以PMT说明书上指出的总工作电压典型值为中心,向上或向下偏移若干值的方法来选取合适的阳极电压值。

4. 分压电阻的选择问题

所谓分压电阻,是指PMT每二个打拿极间的外接电阻,如图3中的十只100K就叫分压电阻。

当PMT工作时(电极间有电流通过时),两极间内阻就降低,而最后几级电流较大,所以其内阻变化也较大,这是应该避免的!要避免这点,PMT分压电阻必须取得足够小,以保证经过分压电阻的电流 I_R 比最大阳极电流 $I_{A_{max}}$ 大得多,通常要求 $I_R = 25I_{A_{max}}$,而在使用

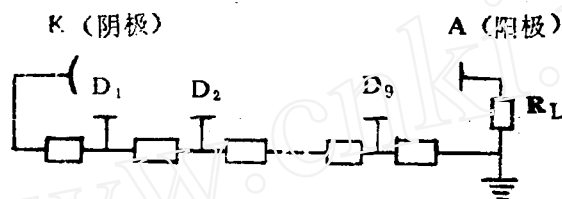


图3 PMT分压电阻

PMT时,通常取 $I_{A_{max}} = 0.1\text{mA}$ (一般在光谱仪器中基本上都小于 0.1mA),因此,PMT每级间电阻可取 $50\text{k}\Omega \sim 1\text{M}\Omega$ 之间,并且,这些电阻值必须十分稳定,保持长期工作不致变值。经验证明,电阻数值改变 1.0% ,整个PMT的放大系数将改变 5.0% 左右[11]。

我们曾在某实验装置中,对MS-9SY和1P28在 900V 电压下都取 $I_A = 0.19\text{mA}$,因阳极电流较大(光信号较强),结果发现输出不稳,从XF-01型选频放大器指示表头上根本难读出准确的光电信号值;后来,将分压电阻改为 $100\text{k}\Omega$,其他条件不变,则稳定性有所提高,并基本上可从XF-01型选频放大器指示表头上读取光电信号的值。

又如我们曾用一般金属膜电阻作分压器和用 0.1% RJJ金属膜精密电阻作分压器,在各阻值相同情况下,分别对 R_{100} 加 800V 电压,在完全蔽光的条件下测其二者的稳定性,发现用 0.1% 的RJJ电阻时,PMT的输出比用一般金属膜电阻时稳定性有较明显改善。

但分压电阻选得过小,若在较高电压下使用,对电源的功率、分压电阻的功率等又提高了要求,这个问题也是值得注意的。

5. PMT线性范围的控制问题

影响PMT的线性范围的因素较多,最主要的因素归纳起来有三个方面的:

第一,被测光通量过强或过弱:很多学者测量得知,PMT在光通量为 $10^{-13} \sim 10^{-4}\text{Lm}$

范围时,其光电特性(即阳极电流 I_A 和光电阴极所受光通量 ϕ 的关系)对于直线的偏离不超过3%;但当光通量超过 $10^{-13} \sim 10^{-4} \text{Lm}$ 范围时,则PMT的输出不呈线性关系^[9],因此,对用PMT作光电转换元件的光谱仪器设计时,要认真考虑这个问题。特别是在滤光片式光谱仪器中,这个问题更值得注意。例如,目前,常在高压液相色谱仪中用作检测器的滤光片式紫外光度计(用PMT作光电转换者),它在仪器进样前,或在试样对光的吸收极微弱的情况下,PMT工作在较强的紫外光照射下,如不经过认真计算后加以控制,往往紫外光通量超过 10^{-4}Lm ,使PMT的输出将不在线性范围内,此时,仪器实用的线性动态范围将很小。而在荧光计或荧光光度计中,由于荧光信号较弱,所以需要考虑的往往是线性值的下限,即防止光通量超出 10^{-13}Lm 以下。我们在上面提到的荧光检测器的研制中,曾对PMT的光电特性作过认真计算,我们对 R_{455} 加600伏高压,取分压电阻为100K,负载电阻 R_L 为10K,此时,经过计算,发现其荧光的下限达 10^{-6}Lm 左右;如果再较大幅度的提高整机的灵敏度,即降低荧光强度(或光通量),则PMT的输出特性曲线将有明显偏高,即趋向超出其线性区。

第二,暗电流;当接近线性区下限的入射光通量固定时,若PMT的暗电流增大,则会直接降低输出信号的信噪比(S/N),此时,输入的光信号会被暗电流等噪声所淹没。所以,PMT线性区的下限会明显升高,即暗电流对PMT线性的影响,将限制PMT对更微弱光信号的检测。

第三,阳极电压;如前所述,当接近线性区下限或上限的入射光强固定时,若阳极电压偏高或偏低,则PMT的输出与入射光强不呈线性关系。因此,阳极电压也影响PMT的线性。

PMT的线性,关系到其光电转换的可靠性,它将直接影响到光谱仪器的线性好坏,因此,对PMT线性区控制,是光谱仪器的设计者和使用者以及使用PMT的其他光学工作者必须重视的一个问题。

参 考 文 献

- [1] A.Schure, Photoelectric control, Harrey Pollack, P.5, 1962.
- [2] EMI, Photomultipliers, P2—5, P20—25(1979).
- [3] Hamamatsu, Photosensitive devices, P4—5, (1977)
- [4] Jobin—Yvon, T—800 Laser Raman Spectroscopy instruction manual.
- [5] RCA, Photomultiplier manual.
- [6] Shimadzu Seisakush LTD, Correted recording Spectrofluorophometer model RF—502 instruction manual.(1974).
- [7] 国营华东电子管厂,《光电技术》,No.2—3, P135, 1978.
- [8] EMI, Photomultipliers tubes, P4, 1978.
- [9] 沈扩和,《光电器件》,人民出版社,1961, P93—98.
- [10] W.E.R.Davies, Rev.Sci.Intrum, No.8, P556—7, 1972.
- [11] 姚祖武,《核物理电子学方法》,上海科技出版社,1961, P.48.
- [12] 李昌厚等,《电子技术》,No.2, P31, 1981.
- [13] 李昌厚等,《光学与光谱技术》,No.4, 1980, P19.