

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 377**

51 Int. Cl.:

H01J 1/34 (2006.01)
H01J 1/78 (2006.01)
H01J 29/38 (2006.01)
H01J 31/50 (2006.01)
H01J 40/06 (2006.01)
H01J 40/16 (2006.01)
H01J 31/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2015 PCT/JP2015/085037**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16104243**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2015 E 15872812 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3240009**

54 Título: **Superficie fotoeléctrica, tubo de conversión fotoeléctrica, intensificador de imágenes y tubo fotomultiplicador**

30 Prioridad:

26.12.2014 JP 2014264384

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2020

73 Titular/es:

**HAMAMATSU PHOTONICS K.K. (100.0%)
 1126-1, Ichino-cho, Higashi-ku
 Hamamatsu-shi, Shizuoka 435-8558, JP**

72 Inventor/es:

SASAKI TATSUO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 757 377 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Superficie fotoeléctrica, tubo de conversión fotoeléctrica, intensificador de imágenes y tubo fotomultiplicador

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una superficie fotoeléctrica, a un tubo de conversión fotoeléctrica, que tiene la superficie fotoeléctrica, a un intensificador de imágenes y a un tubo fotomultiplicador.

10 Antecedentes de la técnica

Las literaturas de patente 1, 2 y 3 divulgan superficies fotoeléctricas, que tienen una estructura laminada. La superficie fotoeléctrica divulgada en la literatura de patente 1 tiene una estructura laminada en la que un sustrato, una película base, una película intermedia y una película de conversión fotoeléctrica se laminan en este orden. Las superficies fotoeléctricas divulgadas en las literaturas de patente 2 y 3 tienen, cada una, una estructura laminada en la que un material de ventana, una película base y una película emisora de fotoelectrones se laminan en este orden. El documento WO 2014/097963 A1 se refiere a una película conductora transparente a base de óxido de zinc. El documento JP 2010 286316 A se refiere a un detector óptico.

20 Lista de citaciones**Literatura de patente**

[Literatura de patentes 1] Publicación de patente japonesa examinada N.º H7-16016

[Literatura de patente 2] Publicación de patente japonesa no examinada N.º H6-68840

[Literatura de patente 3] Patente japonesa N.º 4116294

30 Sumario de la invención**Problema técnico**

Las superficies fotoeléctricas descritas en las literaturas de patentes 1, 2 y 3 se utilizan para la detección de llamas. Una llama tiene un espectro particular en un intervalo de longitud de onda de 300 nm o menos. Por otro lado, la luz solar que llega al suelo tiene un espectro muy estrecho en una banda ultravioleta de 300 nm o menos debido a la absorción de una capa de ozono. La banda en la que el espectro de la luz solar se vuelve muy estrecha también se conoce como banda solar ciega. En la banda solar ciega, siempre que la superficie fotoeléctrica exhiba una buena sensibilidad, es posible esperar buenas propiedades de detección de luz en las que se suprime el efecto de la luz solar.

En el campo técnico, se desea mejorar la sensibilidad de la superficie fotoeléctrica en una banda ultravioleta.

Solución al problema

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una superficie fotoeléctrica que tiene una estructura laminada que incluye: un material de ventana que transmite rayos ultravioletas, una película conductora que se forma en el material de ventana y que tiene conductividad, una película intermedia que se forma en la película conductora e incluye un compuesto de magnesio y flúor, y una película de conversión fotoeléctrica que se forma en la película intermedia e incluye telurio y un metal alcalino.

Dado que la película de conversión fotoeléctrica de la superficie fotoeléctrica incluye telurio y un metal alcalino, una banda de longitud de onda detectada por la superficie fotoeléctrica puede ajustarse a una banda ultravioleta que incluye una banda solar ciega. Además, la película intermedia que incluye un compuesto de magnesio y flúor se forma entre la película de conversión fotoeléctrica y la película conductora. Dado que la película intermedia que incluye un compuesto de magnesio y flúor tiene una brecha de banda relativamente grande, una película que tiene una brecha de banda grande está dispuesta en la superficie de la película de conversión fotoeléctrica en el lado del material de ventana. Entonces, se produce la curvatura de la banda y se mejora la eficiencia de extracción de fotoelectrones. Por tanto, de acuerdo con la superficie fotoeléctrica, es posible mejorar la sensibilidad en una banda ultravioleta.

El compuesto puede ser fluoruro de magnesio y el metal alcalino puede ser cesio. De acuerdo con sus constituciones, dado que es probable que se suprima el desajuste de la estructura reticular generado entre la película de conversión fotoeléctrica y la película intermedia, es posible suprimir una disminución en la cristalinidad de la película de conversión fotoeléctrica. Por consiguiente, es posible mejorar aún más la sensibilidad.

Además, la película conductora puede incluir titanio. De acuerdo con la constitución, los fotoelectrones generados en

la película de conversión fotoeléctrica se pueden extraer de manera eficiente.

El material de ventana puede incluir cuarzo. De acuerdo con la constitución, dado que se suprime la atenuación de la luz que se produce cuando la luz pasa a través del material de ventana, es posible mejorar aún más la sensibilidad.

5 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un tubo de conversión fotoeléctrica que incluye: un recipiente de vacío que incluye la superficie fotoeléctrica. Dado que el tubo de conversión fotoeléctrica incluye la superficie fotoeléctrica, es posible mejorar la sensibilidad en una banda ultravioleta.

10 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un intensificador de imágenes que incluye: un recipiente de vacío que incluye la superficie fotoeléctrica, un medio multiplicador de electrones que está alojado en el recipiente de vacío y que multiplica los electrones emitidos por la película de conversión fotoeléctrica, y una superficie fluorescente sobre la que se hacen incidir los electrones multiplicados por el medio multiplicador de electrones y que convierte los electrones multiplicados por el medio multiplicador de electrones en luz. Dado que el intensificador de imágenes incluye la superficie fotoeléctrica, es posible mejorar la sensibilidad en una banda ultravioleta.

20 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un tubo fotomultiplicador que incluye: un recipiente de vacío que incluye la superficie fotoeléctrica, un medio multiplicador de electrones que está alojado en el recipiente de vacío y que multiplica los electrones emitidos por la película de conversión fotoeléctrica, y un ánodo que está alojado en el recipiente de vacío y sobre el que se hacen incidir los electrones multiplicados por el medio multiplicador de electrones. Dado que el tubo fotomultiplicador incluye la superficie fotoeléctrica, es posible mejorar la sensibilidad en una banda ultravioleta.

25 **Efectos ventajosos de la invención**

Según la superficie fotoeléctrica de acuerdo con un aspecto, y según el tubo de conversión fotoeléctrica, el intensificador de imágenes y el tubo fotomultiplicador de acuerdo con otros aspectos de la presente invención, es posible mejorar la sensibilidad en una banda ultravioleta.

30 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una vista que muestra una sección transversal de una superficie fotoeléctrica de acuerdo con una realización de la presente invención.

35 La figura 2 es un gráfico que muestra una relación entre un espectro de luz solar y un espectro de una banda de detección de la superficie fotoeléctrica.

La figura 3 es una vista que muestra una estructura de un intensificador de imágenes que tiene la superficie fotoeléctrica.

40 La figura 4 es un gráfico que muestra una relación entre la longitud de onda de detección y la eficiencia cuántica de cada superficie fotoeléctrica de acuerdo con el Ejemplo 1.

La figura 5 es un gráfico que muestra una relación entre la transmitancia de una película conductora y la eficiencia cuántica de acuerdo con el Ejemplo 2.

45 La figura 6 es un gráfico que muestra una relación entre la transmitancia de una película conductora y la eficiencia cuántica de acuerdo con el Ejemplo 3.

La figura 7 es un gráfico que muestra una relación entre la longitud de onda de detección y la eficiencia cuántica de cada superficie fotoeléctrica de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1.

La figura 8 es un gráfico que muestra una relación entre la longitud de onda de detección y la eficiencia cuántica de cada superficie fotoeléctrica de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2.

50 La figura 9 es un gráfico que muestra una relación entre una brecha de banda y la eficiencia cuántica.

Descripción de las realizaciones

55 En lo sucesivo, se describirán con detalle las realizaciones para llevar a cabo la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos. Los mismos elementos se indican con los mismos símbolos de referencia en las descripciones de los dibujos, por lo que se omitirá la descripción coincidente.

Una superficie fotoeléctrica 1, mostrada en la figura 1, detecta la luz L en una banda ultravioleta. La banda de longitud de onda de la luz L detectada por la superficie fotoeléctrica 1 (en lo sucesivo, también denominada "banda de detección") se ajusta a una banda de longitud de onda incluida en una banda ultravioleta. Específicamente, la banda de detección puede ajustarse a una longitud de onda de 200 nm o más y de 350 nm o menos incluida en una banda ultravioleta cercana y puede ajustarse adicionalmente a una longitud de onda de 260 nm o más y de 300 nm o menos. Además, la banda de detección puede ajustarse a una banda que tenga una longitud de onda de 280 nm como centro. En particular, el espectro de la luz solar es muy pequeño en la banda que tiene una longitud de onda de 280 nm o menos, llamada banda solar ciega. Como se muestra en la figura 2, el espectro de la luz solar (refiérase al gráfico G2a) es muy estrecho en el intervalo en el que la longitud de onda es de aproximadamente 280 nm o menos (refiérase a la banda A1). En consecuencia, en el caso en el que la banda de detección (refiérase al gráfico G2b) se ajusta a una

longitud de onda de 280 nm o menos, la superficie fotoeléctrica 1 se puede utilizar para el análisis de destellos del motor o similares en el entorno de la luz solar.

5 Como se muestra en la figura 1, la superficie fotoeléctrica 1 tiene una estructura laminada. La superficie fotoeléctrica 1 incluye un material de ventana 2, una película conductora 3, una película intermedia 4 y una película de conversión fotoeléctrica 6 y estos se laminan en este orden. Por consiguiente, la luz L incidente en el material de ventana 2 pasa a través del material de ventana 2, de la película conductora 3 y de la película intermedia 4 y luego alcanza la película de conversión fotoeléctrica 6.

10 El material de ventana 2 es un sustrato de la superficie fotoeléctrica 1. El material de ventana 2 tiene una superficie incidente 2a sobre la que se hace incidir la luz L, y una superficie posterior 2b en el lado opuesto de la superficie incidente 2a. El material de ventana 2 tiene buena transmisión con respecto a la luz en la banda de detección de la superficie fotoeléctrica 1. Por consiguiente, el material de ventana 2 está hecho de un material que permite la transmitancia de rayos ultravioleta. Como material que permite la transmitancia de rayos ultravioleta, puede utilizarse
15 cuarzo (SiO_2).

La película conductora 3 se forma en una superficie posterior 2b del material de ventana 2. La película conductora 3 tiene una superficie anterior 3a que entra en contacto con el material de ventana 2 y una superficie posterior 3b en el lado opuesto de la superficie anterior 3a. La película conductora 3 es una película base de la película de conversión fotoeléctrica 6 con respecto al material de ventana 2. Además, la película conductora 3 transmite la luz L incidente en el material de ventana 2 y suministra fotoelectrones para emitirlos en la película de conversión fotoeléctrica 6. Como
20 material para formar la película conductora 3, puede utilizarse por ejemplo, un material metálico que tenga conductividad tal como titanio (Ti). En el caso en que la película conductora 3 está formada por Ti, el espesor de la película puede ser de 2 nm o más y de 10 nm o menos. En otras palabras, el espesor de película puede ser de 20 Å o más y de 100 Å o menos. Además, el espesor de la película puede ser de 0,1 nm o más y de 2 nm o menos. En
25 otras palabras, el espesor de película puede ser de 1 Å o más y de 20 Å o menos.

La película intermedia 4 se forma en la superficie posterior 3b de la película conductora 3. La película intermedia 4 tiene una superficie 4a que entra en contacto con la película conductora 3 y una interfaz 4b en el lado opuesto de la superficie 4a. La película intermedia 4 es una película base de la película de conversión fotoeléctrica 6 con respecto a la película conductora 3. Además, la película intermedia 4 transmite la luz L incidente en el material de ventana 2 y forma una región que tiene una brecha de banda alta en el lado de una superficie 6a de la película de conversión fotoeléctrica 6. La película intermedia 4 está formada por fluoruro de magnesio (MgF_2) que es un compuesto de
30 magnesio (Mg) y flúor (F). La brecha de banda del MgF_2 es de 11,4 eV. Además, el espesor de película de la película intermedia 4 es de 0,5 nm o más y de 5 nm o menos. En otras palabras, el espesor de película de la película intermedia 4 es de 5 Å o más y de 50 Å o menos. Por ejemplo, en el caso en el que la banda de detección de la superficie fotoeléctrica 1 se ajusta a una banda que tiene una longitud de onda de 280 nm como centro, el espesor de película de la película intermedia 4 puede ajustarse a 0,5 nm o más y en 5 nm o menos. En otras palabras, el espesor de película de la película intermedia 4 puede ajustarse a 5 Å o más y en 50 Å o menos. La película intermedia 4 se forma
35 por deposición o pulverización catódica.

La película de conversión fotoeléctrica 6 se forma en la interfaz 4b de la película intermedia 4. La película de conversión fotoeléctrica 6 tiene la superficie 6a que entra en contacto con la película intermedia 4. La película de conversión fotoeléctrica 6 produce fotoelectrones por la luz incidente L. La película de conversión fotoeléctrica 6 está formada por un compuesto de telurio (Te) y un metal alcalino tal como cesio-telurio (CsTe).
45

Dado que la película de conversión fotoeléctrica 6 de la superficie fotoeléctrica 1 está formada por CsTe, la longitud de onda de detección puede ajustarse a una banda ultravioleta que incluye una banda solar ciega. Además, la película intermedia 4 formada por MgF_2 se forma entre la película de conversión fotoeléctrica 6 y la película conductora 3. Dado que la película intermedia 4 tiene una brecha de banda relativamente grande, una película que tiene una brecha de banda grande está dispuesta en la superficie de la película de conversión fotoeléctrica 6 en el lado del material de ventana 2. Entonces, se produce la curvatura de la banda y se mejora la eficiencia de extracción de fotoelectrones. Por tanto, de acuerdo con la superficie fotoeléctrica 1, es posible mejorar la sensibilidad en una banda ultravioleta.
50

En la superficie fotoeléctrica 1, la película intermedia 4 está formada por MgF_2 y la película de conversión fotoeléctrica 6 está formada por CsTe. De acuerdo con la constitución, es posible suprimir una disminución en la cristalinidad de la película de conversión fotoeléctrica 6, al suprimir el desajuste de la estructura reticular generado entre la película de conversión fotoeléctrica 6 y la película intermedia 4. Por consiguiente, es posible mejorar aún más la sensibilidad de la superficie fotoeléctrica 1.
55

Además, la película conductora 3 está formada por titanio. De acuerdo con la constitución, los fotoelectrones generados en la película de conversión fotoeléctrica 6 se pueden extraer de manera eficiente.
60

El material de ventana 2 está formado por cuarzo. De acuerdo con la constitución, dado que se suprime la atenuación de la luz L que se produce cuando la luz pasa a través del material de ventana 2, es posible mejorar aún más la sensibilidad de la superficie fotoeléctrica 1.
65

La superficie fotoeléctrica 1 descrita anteriormente se utiliza para un intensificador de imágenes 11 que se muestra en la figura 3. La figura 3 muestra una estructura de un intensificador de imágenes 11 que incluye la superficie fotoeléctrica 1. Como se muestra en la figura 3, el intensificador de imágenes 11 de corto alcance incluye la superficie fotoeléctrica 1, un recipiente de vacío 12, una placa de microcanales 13, una superficie fluorescente 14 y un material de ventana de emisión 16. La superficie fotoeléctrica 1 se proporciona en un lado de extremo del recipiente de vacío 12. Además, en el recipiente de vacío 12, la placa de microcanales 13, que es el medio multiplicador de electrones, se proporciona detrás de la superficie fotoeléctrica 1. La superficie fluorescente 14 se proporciona más atrás de la placa de microcanales 13. Los electrones multiplicados por la placa de microcanales 13 inciden en la superficie fluorescente 14. En la superficie fotoeléctrica 14, los electrones incidentes se convierten en luz. La luz convertida se emite al exterior a través del material de ventana de emisión 16.

Dado que el intensificador de imágenes 11 incluye la superficie fotoeléctrica 1 descrita anteriormente, es posible mejorar la sensibilidad en una banda ultravioleta.

<Ejemplo 1>

En el Ejemplo 1, se confirmó la sensibilidad de la superficie fotoeléctrica 1. Para la sensibilidad de la superficie fotoeléctrica 1, se adoptó la eficiencia cuántica. La eficiencia cuántica es una relación del número de fotoelectrones con respecto al número de fotones incidentes en la superficie fotoeléctrica 1. La eficiencia cuántica se mide, por ejemplo, mediante un dispositivo de medición de sensibilidad espectral. El dispositivo de medición de sensibilidad espectral tiene una fuente de luz, un espectroscopio que monocroma la luz objetivo de medición y un detector de luz convencional establecido (por ejemplo, un fotodiodo de silicio). La superficie fotoeléctrica 1 de acuerdo con el Ejemplo 1 tiene la siguiente constitución. En el Ejemplo 1, se prepararon una pluralidad de superficies fotoeléctricas 1 que tenían la siguiente constitución y se midió la eficiencia cuántica de cada una de las superficies fotoeléctricas 1.

Material de ventana: cuarzo (espesor de película: 5,94 mm)
 Película conductora: Ti (espesor de película: 0,5 nm)
 Película intermedia: MgF_2 (espesor de película: 5 nm)
 Película de conversión fotoeléctrica: CsTe (espesor de película: 10 nm)

La figura 4 muestra una relación entre la longitud de onda de detección y la eficiencia cuántica de cada superficie fotoeléctrica 1. El eje horizontal representa la longitud de onda y el eje vertical representa la eficiencia cuántica. Una pluralidad de gráficos G4 muestran la eficiencia cuántica de cada superficie fotoeléctrica 1. Como se muestra en la figura 4, se pudo confirmar que cada superficie fotoeléctrica 1 tenía una eficiencia cuántica de aproximadamente del 2 % al 26 % en una banda A2 que varía de 280 nm a 315 nm. Además, se pudo confirmar que la superficie fotoeléctrica 1 tenía una eficiencia cuántica de aproximadamente del 20 % al 32 % en una banda A3 que varía de 200 nm a 280 nm. Además, se pudo confirmar que la superficie fotoeléctrica tenía una eficiencia cuántica de aproximadamente del 20 % al 26 % a una longitud de onda de 280 nm.

<Ejemplo 2>

En el Ejemplo 2, se confirmó el efecto del espesor de película de la película intermedia 4 sobre la eficiencia cuántica. Específicamente, se prepararon una pluralidad de superficies fotoeléctricas 1 que tenían películas intermedias 4 con solo espesores diferentes y se midió la eficiencia cuántica de las superficies fotoeléctricas 1 respectivas. La superficie fotoeléctrica 1 de acuerdo con el Ejemplo 2 tiene la siguiente constitución.

Material de ventana: cuarzo (espesor de película: 5,94 mm)
 Película conductora: Ti (espesor de película: 0,5 nm)
 Película intermedia: MgF_2 (espesor de película: 50 nm, 10 nm, 5 nm, en otras palabras, espesor de película: 500 Å, 100 Å, 50 Å)
 Película de conversión fotoeléctrica: CsTe (espesor de película: 10 nm)

El gráfico G5a en la figura 5 muestra la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica 1 en la que el espesor de película de la película intermedia 4 es 50 nm. El gráfico G5b muestra la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica 1 en la que el espesor de película de la película intermedia 4 es 10 nm. El gráfico G5c muestra la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica 1 en la que el espesor de película de la película intermedia 4 es 5 nm. De acuerdo con los gráficos G5a, G5b y G5c, se descubrió que en una banda de longitud de onda que varía de 200 nm a 280 nm, la relación de magnitud de la eficiencia cuántica cambió de acuerdo con el espesor de película de la película intermedia 4. A partir del resultado, se descubrió que en el caso en que la banda de detección de la superficie fotoeléctrica 1 se ajustó a una longitud de onda cercana a 280 nm, era preferible que el espesor de película de la película intermedia 4 fuera fino (refiérase a la gráfica P5a). El espesor de película fino es, por ejemplo, 5 nm. En otras palabras, el espesor de película fino es, por ejemplo, 50 Å. Por otro lado, se descubrió que en el caso en que la banda de detección de la superficie fotoeléctrica 1 se ajustó a una longitud de onda cercana a 200 nm, era preferible que el espesor de película de la película intermedia 4 fuera grueso (refiérase a la gráfica P5b). El espesor de película grueso es, por ejemplo, 50 nm. En otras palabras, el espesor de película grueso es, por ejemplo, 500 Å.

<Ejemplo 3>

En el Ejemplo 3, se confirmó el efecto de la constitución de la película conductora 3 sobre la eficiencia cuántica. Específicamente, se prepararon una pluralidad de superficies fotoeléctricas 1 que tenían películas conductoras 3 de diferentes materiales o estructuras entre sí y se midió la eficiencia cuántica de las superficies fotoeléctricas 1 respectivas. La superficie fotoeléctrica 1 de acuerdo con el Ejemplo 3 tiene la siguiente constitución.

Material de ventana: cuarzo (espesor de película: 5,94 nm)

Película conductora: Ti (espesor de película: 0,5 nm), Ti (espesor de película: 2,5 nm), nanotubo de carbono (espesor de película: 1 nm), grafeno (espesor de película: 0,335 nm), electrodo de franjas (espesor de película: 2,5 nm)

Película intermedia: MgF_2 (espesor de película: 5 nm)

Película de conversión fotoeléctrica: CsTe (espesor de película: 10 nm)

La figura 6 muestra la eficiencia cuántica de cada superficie fotoeléctrica 1 con respecto a una longitud de onda de 280 nm. El eje vertical representa la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica 1. El eje horizontal representa la transmitancia de la película conductora 3. La transmitancia representada por el eje horizontal en la figura 6 es una transmitancia realmente medida de cada una de las piezas de ensayo en las que se forma diversas películas conductoras en el material de ventana 2 formado por una placa de superficie de cuarzo. La transmitancia se mide mediante un espectrofotómetro o mediante la medición de transmitancia utilizando un espectrofotómetro que incluye una fuente de luz, un espectroscopio y un detector de luz. En la figura 6, la gráfica P6a muestra la eficiencia de conversión cuántica en el caso en el que la película conductora 3 está formada por grafeno. la gráfica P6b muestra la eficiencia de conversión cuántica en el caso en el que la película conductora 3 tiene una estructura de electrodo de franjas. La gráfica P6c muestra la eficiencia de conversión cuántica en el caso en el que la película conductora 3 está formada por Ti (espesor de película: 0,5 nm). La gráfica P6d muestra la eficiencia de conversión cuántica en el caso en el que la película conductora 3 está formada por Ti (espesor de película: 2,5 nm). La gráfica P6e muestra la eficiencia de conversión cuántica en el caso en el que la película conductora 3 está formada por un nanotubo de carbono. Como se muestra mediante las gráficas P6a, P6b, P6c, P6d y P6e, se descubrió que a medida que aumentaba la transmitancia de la película conductora 3, aumentaba la eficiencia cuántica. En particular, en el caso en que la película conductora 3 era grafeno, un electrodo de franjas o Ti con un espesor de película de 0,5 nm, podía obtenerse una eficiencia cuántica del 20 % o más a una longitud de onda de 280 nm.

<Ejemplo comparativo 1>

En el Ejemplo comparativo 1, se confirmó el efecto del material constitucional de la película intermedia 4 sobre la eficiencia cuántica. Específicamente, se prepararon superficies fotoeléctricas que tenían una película intermedia que incluía un óxido y se midió la eficiencia cuántica de cada una de las superficies fotoeléctricas. La superficie fotoeléctrica de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 tiene la siguiente constitución.

Material de ventana: cuarzo (espesor de película: 5,94 nm) Película conductora: Ti (espesor de película: 2,5 nm), Pt (espesor de película: 2,5 nm)

Película intermedia: estructura de dos capas (primera capa: Al_2O_3 , segunda capa: ZnO), Al_2O_3 con una película conductora formada por Ti, TiO_2 , Al_2O_3 con una película conductora formada por Pt

Película de conversión fotoeléctrica: CsTe (espesor de película: 10 nm)

La figura 7 es un gráfico que compara la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica en el Ejemplo comparativo 1 y la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica 1. El gráfico G7a muestra la eficiencia cuántica de una superficie fotoeléctrica que tiene una película intermedia con una estructura de dos capas. La película intermedia tiene una primera capa formada por Al_2O_3 y una segunda capa formada por ZnO. El gráfico G7b muestra la eficiencia cuántica de una superficie fotoeléctrica que tiene una película conductora formada por Ti y una película intermedia formada por Al_2O_3 . El gráfico G7c muestra la eficiencia cuántica de una superficie fotoeléctrica que tiene una película conductora formada por Pt y una película intermedia formada por TiO_2 . El gráfico G7d muestra la eficiencia cuántica de una superficie fotoeléctrica que tiene una película conductora formada por Pt y una película intermedia formada por Al_2O_3 . El gráfico G7e muestra la eficiencia cuántica de una superficie fotoeléctrica 1 que tiene una película intermedia 4 formada por MgF_2 . Como se muestra en la figura 7, se descubrió que el gráfico G7e mostró la mayor eficiencia cuántica en una banda de 200 nm o más y de 350 nm o menos. Por consiguiente, se descubrió que, como el material que forma la película intermedia 4, era más preferible un fluoruro que un óxido.

<Ejemplo comparativo 2>

En el Ejemplo comparativo 2, se confirmó el efecto del material que forma la película intermedia 4 sobre la eficiencia cuántica. Específicamente, se prepararon superficies fotoeléctricas que tenían películas intermedias formadas por fluoruros distintos del MgF_2 y se midió la eficiencia cuántica de cada una de las superficies fotoeléctricas. Como fluoruros distintos del MgF_2 , se utilizaron fluoruro de litio (LiF) y fluoruro de calcio (CaF_2). La superficie fotoeléctrica de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2 tiene la siguiente constitución.

Material de ventana: cuarzo (espesor de película: 5,94 mm) Película conductora: Ti (espesor de película: 2,5 nm)
 Película intermedia: LiF (espesor de película: 5 nm), CaF₂ (espesor de película: 5 nm)
 Película de conversión fotoeléctrica: CsTe (espesor de película: 10 nm)

5 La figura 8 es un gráfico que compara la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica en el Ejemplo comparativo 2 y la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica 1. El gráfico G8a muestra la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica 1 que tiene una película intermedia 4 formada por LiF. El gráfico G8b muestra la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica 1 que tiene una película intermedia 4 formada por CaF₂. El gráfico G8c muestra la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica 1 que tiene una película intermedia 4 formada por MgF₂. Como se muestra en la figura 8, se descubrió que el gráfico G8c mostró la mayor eficiencia cuántica en una banda de 200 nm o más y de 350 nm o menos. Por consiguiente, se descubrió que era más preferible que la película intermedia 4 estuviera formada por MgF₂ del grupo de los fluoruros.

15 Incidentalmente, la película intermedia 4 tiene una región que tiene una brecha de banda alta formada cerca de la película de conversión fotoeléctrica 6. Entonces, se cree que a medida que aumenta la brecha de banda de la película intermedia 4, aumenta la eficiencia cuántica de la superficie fotoeléctrica 1. En los Ejemplos comparativos 1 y 2, la brecha de banda de cada material utilizado como materiales para la película intermedia 4 y la brecha de banda del MgF₂ utilizado como material para la película intermedia 4 son las siguientes. Además, la figura 9 muestra una relación entre la brecha de banda y la eficiencia cuántica. La eficiencia cuántica en la figura 9 es un valor en el caso de una longitud de onda de detección de 280 nm. Las siguientes gráficas P9a, P9b, P9c, P9d y P9e, corresponden a las gráficas P9a, P9b, P9c, P9d y P9e en la figura 9.

25 MgF₂ (gráfica P9a): 11,4 eV
 LiF (gráfica P9b): 13,8 eV
 CaF₂ (gráfica P9c): 11,0 eV
 Al₂O₃ (gráfica P9d): 7,5 eV
 TiO₂ (gráfica P9e): 3,2 eV

30 Con referencia a la figura 9, se descubrió que se establecía una correlación positiva entre la brecha de banda y la eficiencia cuántica. Por otro lado, se descubrió que cuando se prestaba atención al MgF₂ (gráfica P9a) y al LiF (gráfica P9b), el MgF₂ que tiene una brecha de banda pequeña exhibía una eficiencia cuántica más alta que el LiF. Se presume la razón de que otros factores además de la brecha de banda de la película intermedia están involucrados en la eficiencia cuántica. Ejemplos de los mismos incluyen el efecto de la película intermedia sobre la cristalinidad de la película de conversión fotoeléctrica. Se presume que la relación de la brecha de banda, la cristalinidad o similares, funciona ampliamente entre la película intermedia y la película de conversión fotoeléctrica para determinar la eficiencia cuántica.

40 La presente invención no se limita a las realizaciones descritas anteriormente, y pueden realizarse diversas modificaciones dentro de un intervalo que no se aparte de la esencia de la presente invención.

45 Por ejemplo, como material para formar el material de ventana 2, pueden utilizarse fluoruro de calcio (CaF) y fluoruro de magnesio (MgF₂). Asimismo, como material para formar la película conductora 3, pueden utilizarse materiales a base de carbono tal como el grafeno y los nanotubos de carbono (CNT). Además, la película conductora 3 puede tener una estructura de franjas o una estructura de malla en consideración de la transmisión de luz. Asimismo, como metal alcalino incluido en la película de conversión fotoeléctrica 6, puede utilizarse sodio (Na), potasio (K) y rubidio (Rb).

50 Además, en la realización descrita anteriormente, la superficie fotoeléctrica se proporciona en el intensificador de imágenes, pero la superficie fotoeléctrica puede ser utilizada por otros dispositivos ópticos distintos del intensificador de imágenes. Por ejemplo, la superficie fotoeléctrica puede ser utilizada por un tubo de conversión fotoeléctrica o por un tubo fotomultiplicador. En este caso, la superficie fotoeléctrica 1 mostrada en la realización descrita anteriormente se proporciona en un recipiente de vacío, y se proporciona un dinodo que se convierte en un multiplicador que multiplica electrones o una placa de microcanales detrás de la superficie fotoeléctrica 1. Detrás del dinodo o de la placa de microcanales, se proporciona un electrodo positivo (ánodo) en un estado en el que el electrodo positivo se aloja en el recipiente de vacío. Al electrodo positivo, se aplica una tensión de polarización predeterminada a la superficie fotoeléctrica, al multiplicador de electrones y al electrodo positivo a través de una clavija de plomo. Entonces, la señal de salida del electrodo positivo se emite al exterior a través de la clavija de plomo.

60 Lista de signos de referencia

1 ... SUPERFICIE FOTOELÉCTRICA, 2 ... MATERIAL DE VENTANA, 3 ... PELÍCULA CONDUCTORA, 4 ... PELÍCULA INTERMEDIA, 6 ... PELÍCULA DE CONVERSIÓN FOTOELÉCTRICA, 11 ... INTENSIFICADOR DE IMÁGENES, 12 ... RECIPIENTE DE VACÍO, 13 ... PLACA DE MICROCANALES (MEDIO MULTIPLICADOR DE ELECTRONES), 14 ... SUPERFICIE FLUORESCENTE, 16 ... MATERIAL DE VENTANA DE EMISIÓN

REIVINDICACIONES

1. Una superficie fotoeléctrica, que tiene una estructura laminada, que comprende:
- 5 un material de ventana (2), que transmite rayos ultravioleta;
una película conductora (3), que está formada en el material de ventana (2) y que tiene conductividad;
y la superficie fotoeléctrica **caracterizada por** comprender además una película intermedia (4), que está formada
sobre la película conductora (3) y que incluye un compuesto de magnesio y flúor; y
10 una película de conversión fotoeléctrica (6), que está formada en la película intermedia (4), y que incluye telurio y
un metal alcalino.
2. La superficie fotoeléctrica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto es fluoruro de magnesio.
3. La superficie fotoeléctrica de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el metal alcalino es cesio.
- 15 4. La superficie fotoeléctrica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la película
conductora (3) incluye titanio.
5. La superficie fotoeléctrica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el material de
20 ventana (2) incluye cuarzo.
6. Un tubo de conversión fotoeléctrica, que comprende:
un recipiente de vacío (12), que incluye la superficie fotoeléctrica (1) de acuerdo con una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 5.
- 25 7. Un intensificador de imágenes, que comprende:
- un recipiente de vacío (12), que incluye la superficie fotoeléctrica (1) de acuerdo con una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 5;
- 30 un medio multiplicador de electrones (13), que está alojado en el recipiente de vacío (12), y que multiplica los
electrones emitidos por la película de conversión fotoeléctrica (6); y
una superficie fluorescente (14), sobre la que inciden los electrones multiplicados por el medio multiplicador de
electrones (13), y que convierte en luz los electrones multiplicados por el medio multiplicador de electrones (13).
- 35 8. Un tubo fotomultiplicador, que comprende:
- un recipiente de vacío (12), que incluye la superficie fotoeléctrica (1) de acuerdo con una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 5;
- 40 un medio multiplicador de electrones (13), que está alojado en el recipiente de vacío (12), y que multiplica los
electrones emitidos por la película de conversión fotoeléctrica (6); y
un ánodo, que está alojado en el recipiente de vacío (12), y sobre el que inciden los electrones multiplicados por
el medio multiplicador de electrones (13).

Fig.1

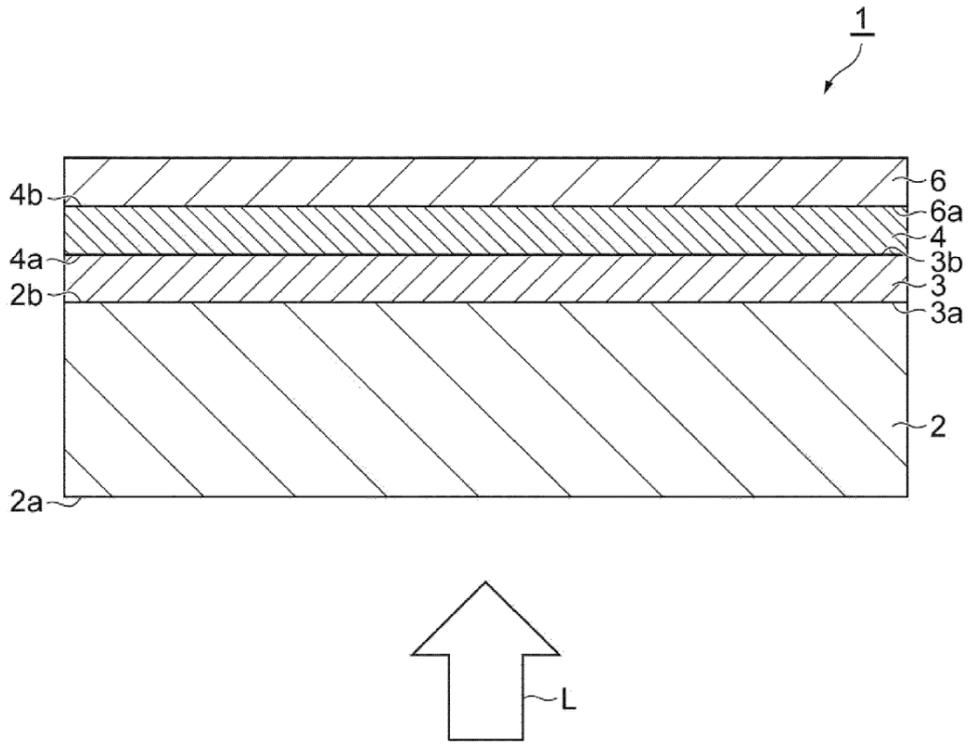


Fig.2

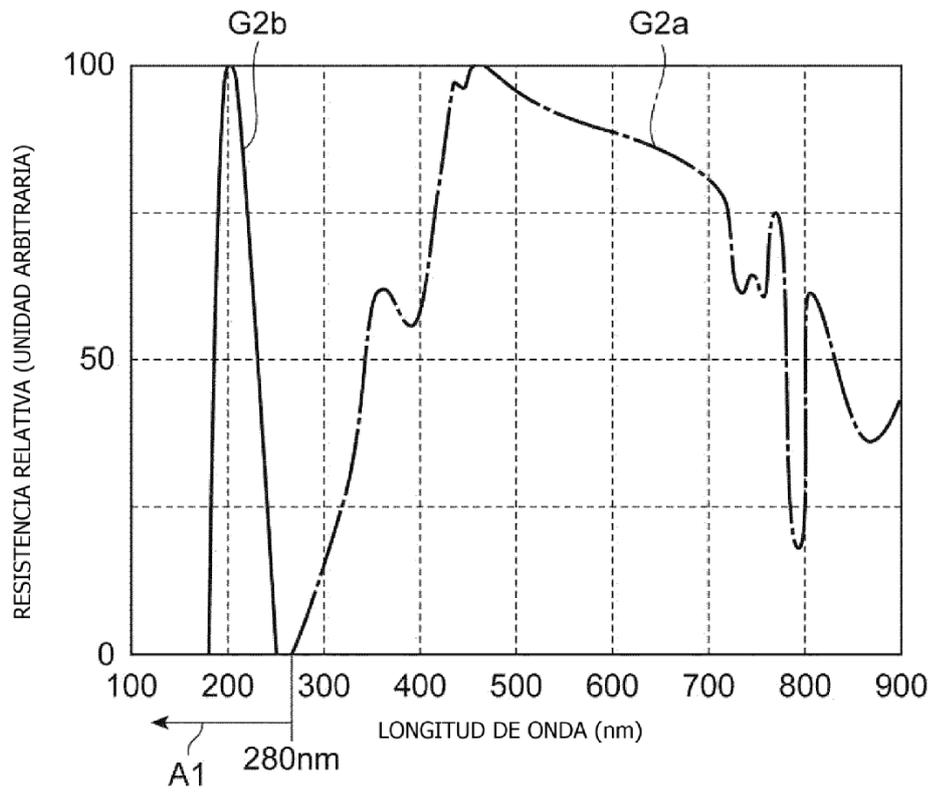


Fig.3

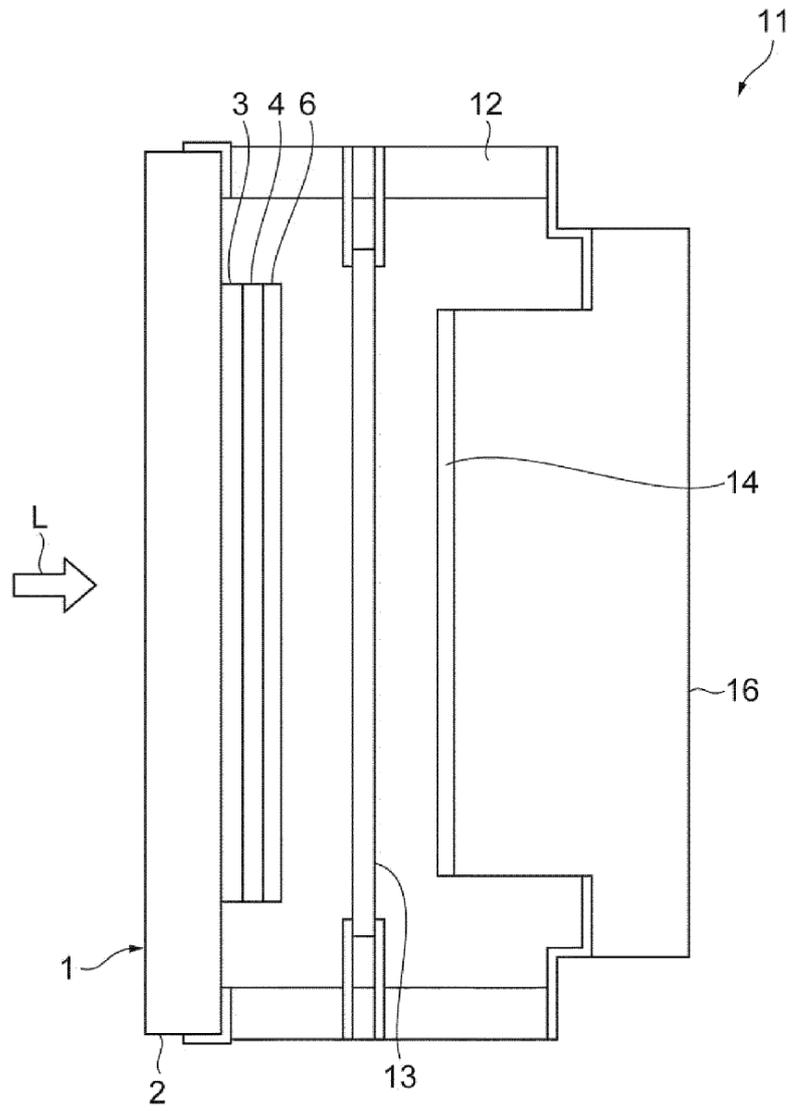


Fig.4

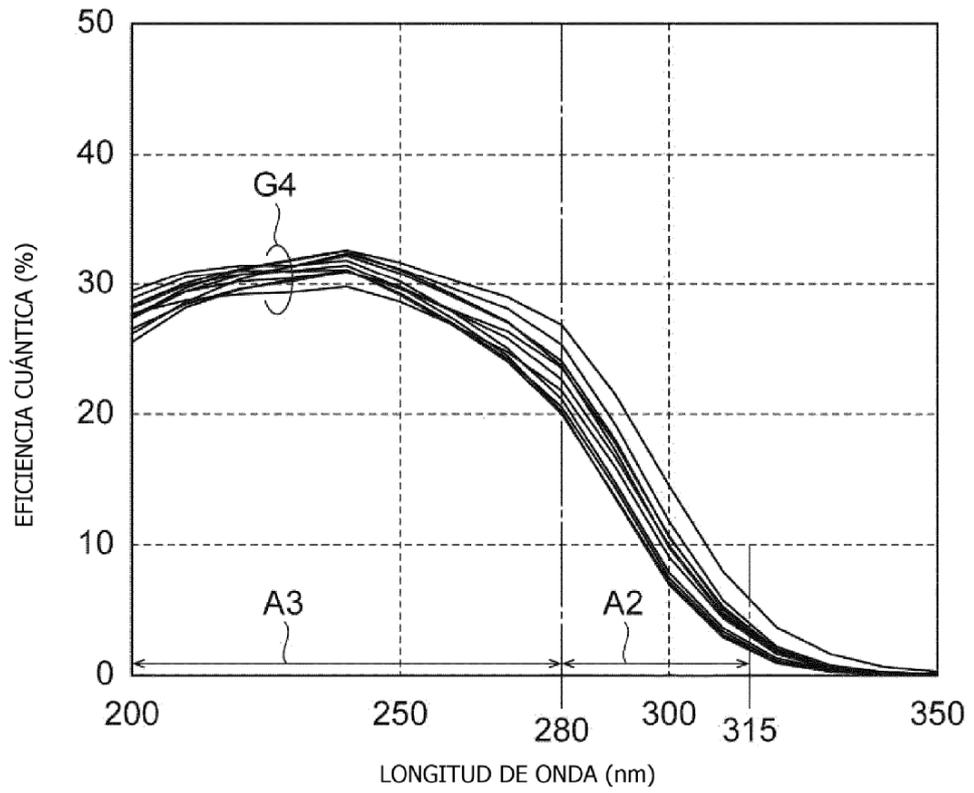


Fig.5

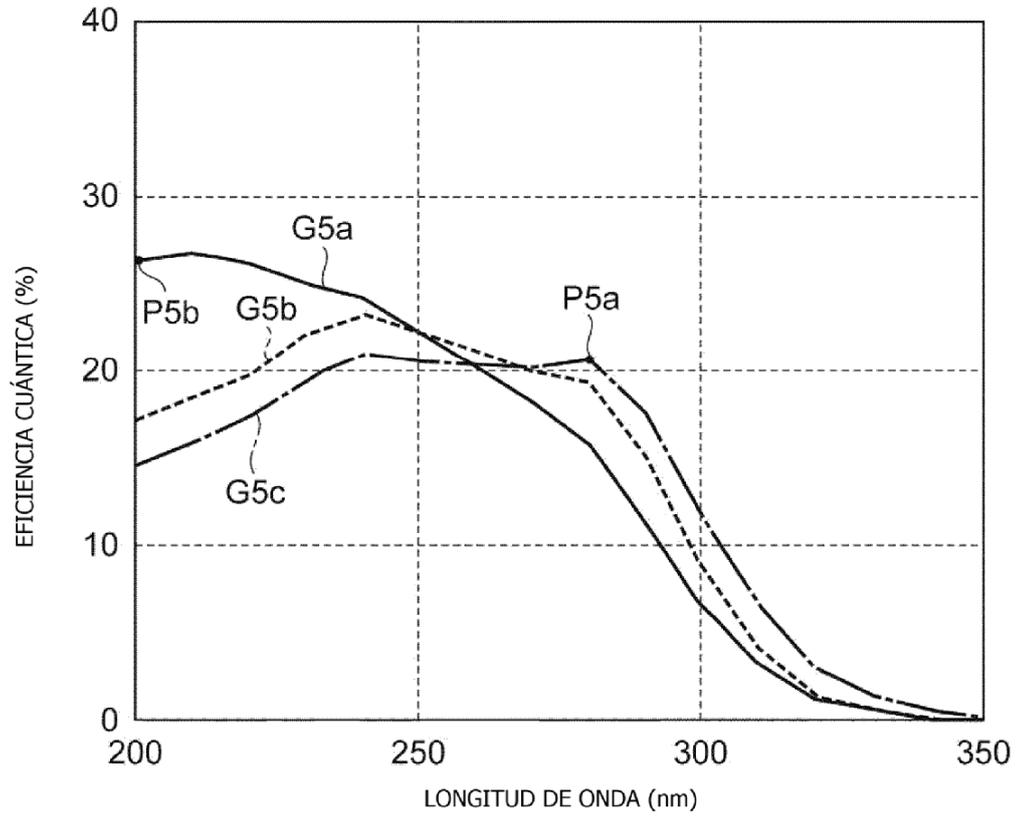


Fig.6

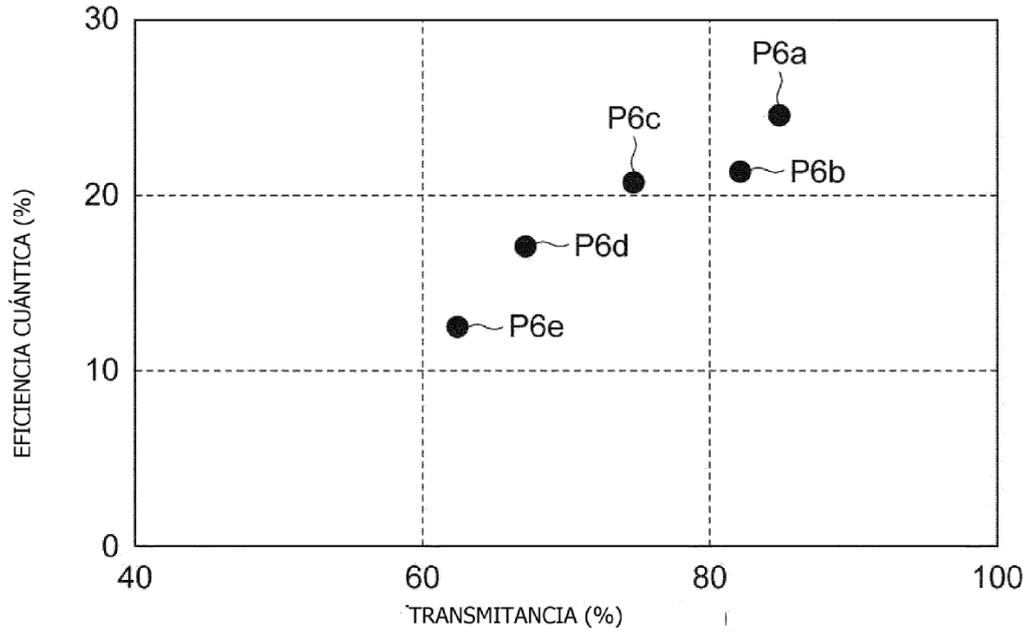


Fig.7

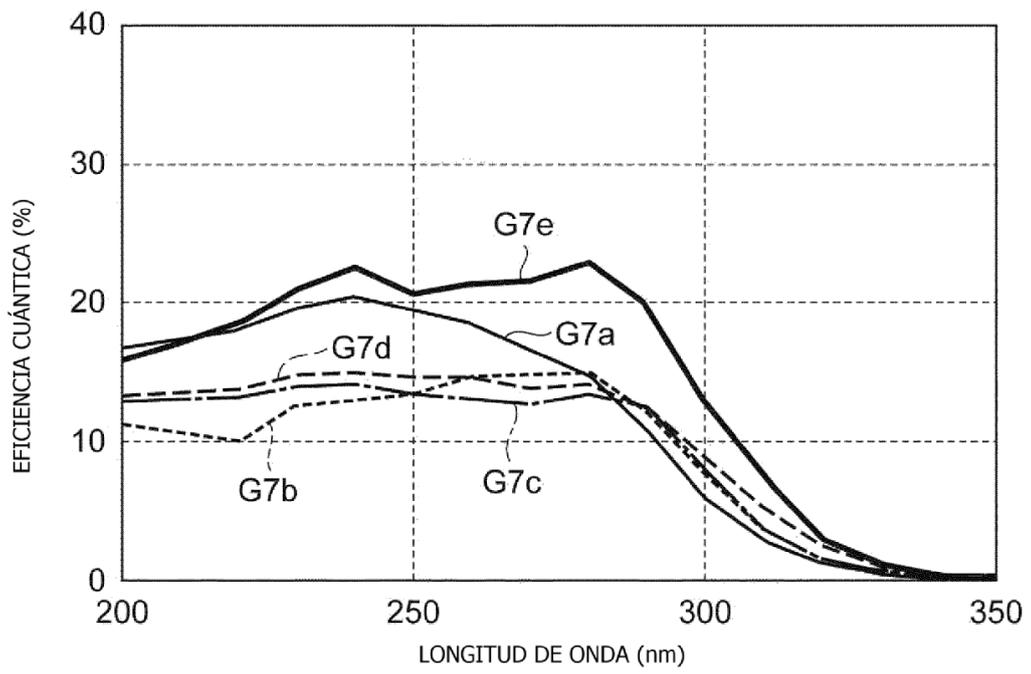


Fig.8

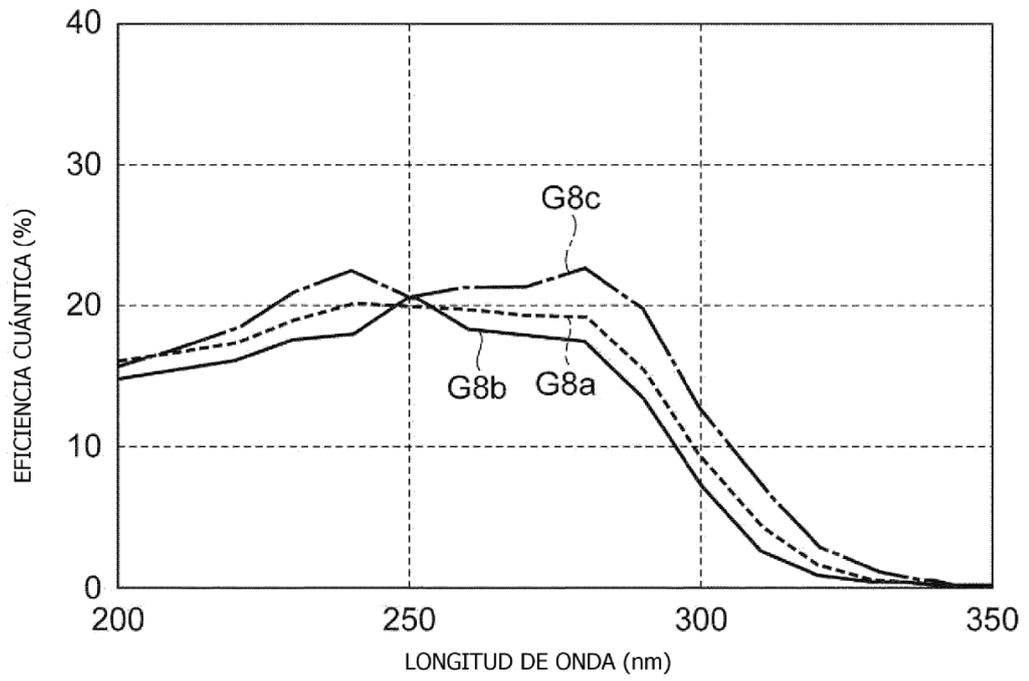


Fig.9

