

反位缺陷对 K_2CsSb 光阴极光电性质的影响舒昭鑫¹, 张益军^{1*}, 王兴超², 金睦淳², 任玲^{2,3}, 张锴珉¹, 詹晶晶¹¹南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094;²北方夜视技术股份有限公司, 江苏 南京 211106;³微光夜视技术重点实验室, 陕西 西安 710065

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,研究了 K-Cs 反位、K-Sb 反位、Cs-Sb 反位对 K-Cs-Sb 阴极电子结构和光学性质的影响,对不同缺陷模型的能带结构、态密度、形成能等电子结构性质,以及折射率、消光系数、吸收系数等光学性质进行了分析。电子结构性质计算结果表明,Sb 被过剩碱金属占据的 K-Cs-Sb 反位缺陷模型具有间接带隙结构,且呈现 n 型半导体性质,而 K-Cs 反位缺陷体系以及碱金属被过剩 Sb 占据的 K-Cs-Sb 反位缺陷模型均呈现 p 型半导体性质。与其他反位缺陷模型相比, $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 更容易形成且更稳定。光学性质计算结果表明,碱金属过剩会造成吸收系数峰值往低能端偏移,而 Sb 金属过剩则相反。在中微子与闪烁体作用辐射的能量范围内(即 2.4~3.2 eV), $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 的吸收系数最大,折射率最小,相比传统 K_2CsSb 更适合作为光电发射材料。

关键词 材料; K_2CsSb 光阴极; 反位缺陷; 光学性质; 电子结构; 第一性原理

中图分类号 O462.3

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1216001

Effect of Antisite Defects on Photoelectric Properties of K_2CsSb PhotocathodeShu Zhaoxin¹, Zhang Yijun^{1*}, Wang Xingchao², Jin Muchun², Ren Ling^{2,3}, Zhang Kaimin¹, Zhan Jingjing¹¹ School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China;² North Night Vision Technology Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 211106, China;³ Science and Technology on Low-Light-Level Night Vision Laboratory, Xi'an, Shaanxi 710065, China

Abstract This paper investigated the influences of K-Cs antisite, K-Sb antisite, and Cs-Sb antisite on the electronic structure properties and optical properties of K-Cs-Sb photocathodes by the first-principles method based on density functional theory. Besides, we analyzed the electronic structure properties such as energy band structure, density of states, and formation energy, and the optical properties such as refractive index, extinction coefficient, and absorption coefficient associated with different defect models. The calculation results regarding the electronic structure properties show that the K-Cs-Sb antisite defect models with Sb occupied by excess alkali metal have indirect band gap structures and take on the nature of an n-type semiconductor. In contrast, the K-Cs antisite defect models and the K-Cs-Sb antisite defect models with alkali metal occupied by excess Sb exhibit the nature of a p-type semiconductor. The antisite defect model of $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ is easier to form and more stable than its counterparts. In addition, the calculation results regarding optical properties demonstrate that the absorption coefficient peak shifts to the lower energy position due to excess alkali metal, while the situation is just opposite for excess Sb metal. In the energy range (i.e., 2.4~3.2 eV) of the neutrino-scintillator interaction, $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$, which has the largest absorption coefficient and

收稿日期: 2020-11-13; 修回日期: 2021-01-12; 录用日期: 2021-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(61771245)、国家重大科学仪器设备开发专项(2016YFF0100400)

* E-mail: zhangyijun423@126.com

the smallest refractive index, is a better choice as photoemission materials than traditional K_2CsSb .

Key words materials; K_2CsSb photocathode; antisite defects; optical properties; electronic structures; first-principles

OCIS codes 160.2100; 160.4760; 230.0250

1 引言

中微子是一门与核物理、粒子物理以及天体物理的基本问题息息相关的新兴分支科学,由于中微子信号非常少,为提高探测率,需要大量的大面积高性能光电倍增管^[1-3]。双碱铽化物 K_2CsSb 光阴极常被用作大面积微通道板型光电倍增管和打拿极型光电倍增管的核心组件,其灵敏度直接决定了探测性能^[4]。在高能物理领域, K_2CsSb 光阴极还被用作自由电子激光器以及能量回收型直线加速器中的电子源^[5-8]。此外, K_2CsSb 光阴极具有超高速响应特性,可用于构成大面积皮秒光子探测器和皮秒甚至飞秒条纹相机^[9-10]。

K_2CsSb 光阴极通常以热蒸发的方式进行制作,其具体工艺如下^[11-12]:先蒸铽,在铽的金属膜上蒸钾,形成 K_3Sb 化合物;再蒸铯,直到出现光电流的峰值并且光电流不再上升。有时也采用铯铽交替工艺使光电流达到最大值。然而, K_2CsSb 光阴极制作工艺的影响因素较多,且金属蒸发源释放出来的蒸气量与蒸发源电流并不成线性关系,制作过程中形成的化合物的化学计量比难以精确控制,因此会存在碱金属过剩或者铽过剩的情况,这就无法保证制备得到的化合物为 K_2CsSb 阴极。由于化学计量比的失衡,在 K_2CsSb 阴极制备过程中可能会出现原子空位和反位等点缺陷的情况,这些缺陷会影响阴极的导电类型^[13]。在 K_2CsSb 光阴极材料理论研究方面,康天佑等^[14]通过第一性原理比较了 K_3Sb 、 K_2CsSb 、 Cs_3Sb 三种材料的电子结构和光学性质,认为 K_2CsSb 适合作为稳定、高效的蓝紫色响应光电发射材料,从理论上解释了制备工艺中先进进行 K-Sb 激活工艺再进行 Cs 激活或者 Cs-Sb 激活工艺的原因。Kalarasse 等^[15-16]通过第一性原理研究了 K_3Sb 、 K_2CsSb 、 KCs_2Sb 、 Cs_3Sb 四种材料的电子结构和光学性质,发现随着压强的增加, K_2CsSb 材料在紫外区的吸收减弱。

虽然国内外研究者利用第一性原理计算方法开展了 K_2CsSb 材料的电子结构和光学性质的理论研究^[14-19],然而反位缺陷对 K_2CsSb 材料的物理性质的影响仍有待研究。本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,建立存在 Cs-K 反位、Cs-Sb 反位、K-Sb

反位结构的 K-Cs-Sb 模型,计算并分析反位缺陷对 K_2CsSb 能带结构、态密度、形成能等电子结构和折射率、消光系数、吸收系数等光学性质的影响。

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

本研究的铽化物阴极材料 K_2CsSb 的晶胞属于 DO_3 立方结构^[16],其晶格常数为 0.8615 nm ^[18],其成键方式参考了相关文献^[20]。在该结构中,共有 16 个原子,其中 4 个 Cs 原子占据每条边的中点以及体心位置,4 个 Sb 原子则在面心以及顶角位置,而 8 个 K 原子位于体对角线的 1/4 位置处,每个 K 原子分别与周围的 4 个 Cs 原子和 4 个 Sb 原子成键。图 1 展示了 6 种 K_2CsSb 反位缺陷模型,其中图 1(a)、(b)是具有 K-Cs 反位缺陷的模型,分别是一个 Cs 原子占据了一个 K 原子位置的 $K_{1.75}Cs_{1.25}Sb$ 和一个 K 原子占据了体心 Cs 原子位置的 $K_{2.25}Cs_{0.75}Sb$;图 1(c)、(f)是具有 K-Sb 反位缺陷的模型,分别是一个 Sb 原子占据一个 K 原子位置的 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$ 和一个 K 原子占据一个面心位置的 Sb 原子位置的 $K_{2.25}CsSb_{0.75}$;图 1(d)、(e)则是具有 Cs-Sb 反位缺陷的模型,分别是一个 Sb 原子占据体心 Cs 原子位置的 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 和一个 Cs 原子占据一个面心 Sb 原子位置的 $K_2Cs_{1.25}Sb_{0.75}$ 。

2.2 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,运用 Materials Studio 中的 CASTEP 软件包进行计算,并采用由 Perdew、Burke 和 Ernzerhof 提出的广义梯度近似 (GGA-PBE) 泛函来求解 Kohn-Sham 方程^[21-22],采用 BFGS 拟牛顿方法来优化模型的晶格常数和原子位置^[23]。计算过程中超软赝势采用平面波展开的方法,计算参数设置如下:截止能量为 400 eV , SCF 自洽精度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$,收敛能量为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$,原子之间的最大位移为 0.0001 nm ,原子间作用力不超过 0.3 eV/nm ,原子层之间的压应力不超过 0.05 GPa 。采用 Monkhorst-Pack 形式的高对称特殊 k 点方法来求解布里渊区积分,k 网格划分选择 $3 \times 3 \times 3$,参与计算的赝势原子的价电子态为 $K:3s^23p^64s^1$, $Cs:5s^25p^66s^1$, $Sb:5s^25p^3$ 。

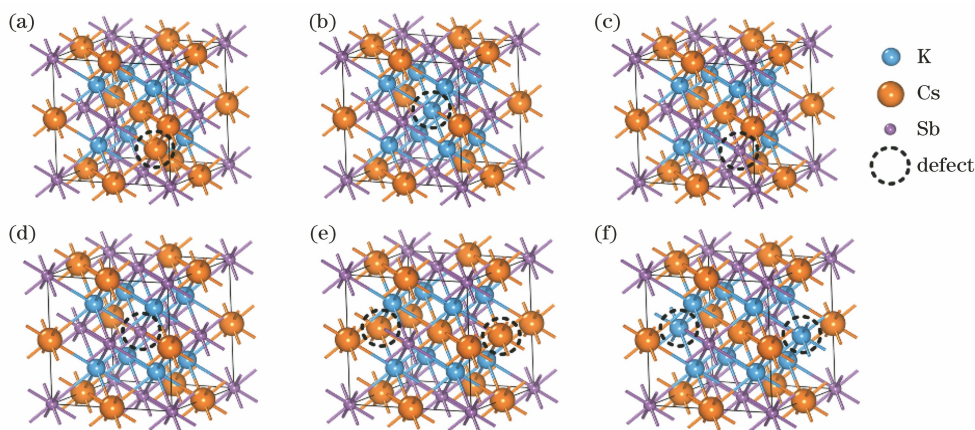


图 1 K_2CsSb 反位缺陷模型。(a) $K_{1.75}Cs_{1.25}Sb$; (b) $K_{2.25}Cs_{0.75}Sb$;

(c) $K_{1.75}CsSb_{1.25}$; (d) $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$; (e) $K_2Cs_{1.25}Sb_{0.75}$; (f) $K_{2.25}CsSb_{0.75}$

Fig. 1 Antisite defect models of K_2CsSb . (a) $K_{1.75}Cs_{1.25}Sb$; (b) $K_{2.25}Cs_{0.75}Sb$; (c) $K_{1.75}CsSb_{1.25}$;

(d) $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$; (e) $K_2Cs_{1.25}Sb_{0.75}$; (f) $K_{2.25}CsSb_{0.75}$

3 分析与讨论

3.1 能带结构和态密度

图 2 为反位缺陷模型的能带结构图,其中 0 eV 处黑色虚线代表费米能级。由图 2 可知:当 K_2CsSb 模型出现 Sb 原子被占据的情况时,费米能级会向导带底偏移,从而呈现 n 型半导体性质;而 Sb 原子不被

占据时费米能级会向价带顶偏移,从而呈现 p 型半导体性质。这和 Sommer^[13] 的实验研究结果是一致的,当 Sb 原子过剩后会呈现 p 型性质,而碱金属过剩后会呈现 n 型性质。从图 2(c)、(e)、(f) 可以看出, $K_{1.75}CsSb_{1.25}$ 、 $K_2Cs_{1.25}Sb_{0.75}$ 和 $K_{2.25}CsSb_{0.75}$ 这三种模型的能带结构为间接带隙结构,不利于光电发射,而其余三种反位模型的能带结构均为直接带隙结构。

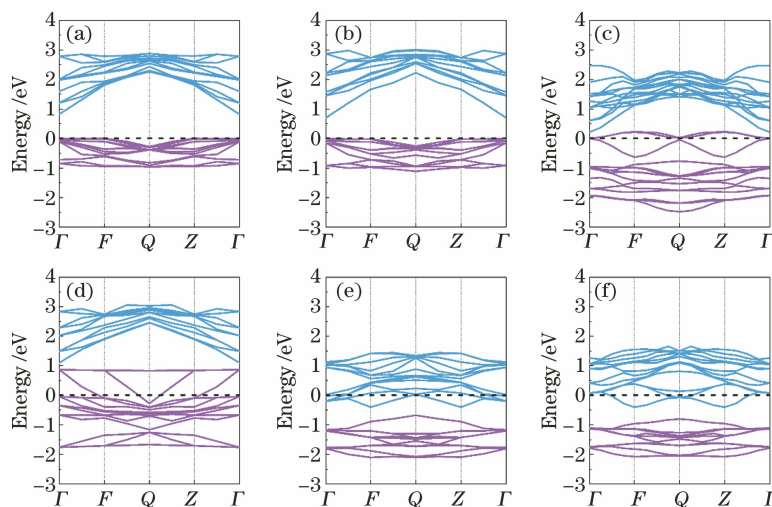


图 2 K_2CsSb 反位缺陷模型能带结构。(a) $K_{1.75}Cs_{1.25}Sb$; (b) $K_{2.25}Cs_{0.75}Sb$;

(c) $K_{1.75}CsSb_{1.25}$; (d) $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$; (e) $K_2Cs_{1.25}Sb_{0.75}$; (f) $K_{2.25}CsSb_{0.75}$

Fig. 2 Band structures of antisite defect models of K_2CsSb . (a) $K_{1.75}Cs_{1.25}Sb$; (b) $K_{2.25}Cs_{0.75}Sb$;

(c) $K_{1.75}CsSb_{1.25}$; (d) $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$; (e) $K_2Cs_{1.25}Sb_{0.75}$; (f) $K_{2.25}CsSb_{0.75}$

表 1 给出了具有直接带隙的 K_2CsSb 原始模型和 $K_{1.75}Cs_{1.25}Sb$ 、 $K_{2.25}Cs_{0.75}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 三种反位模型的禁带宽度,可以看出, $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 的禁带宽度是最窄的,而 K_2CsSb 原始模型的禁带宽度最宽。对于这三种具有直接带隙的反位模型,

$K_{1.75}Cs_{1.25}Sb$ 和 $K_{2.25}Cs_{0.75}Sb$ 模型的价带电子分布在 $-1 \sim 0$ eV 之间,而 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 价带电子分布在 $-2 \sim 1$ eV 之间且最为稀疏。对于导带而言,这三种直接带隙反位缺陷模型的导带电子均分布在 $1 \sim 3$ eV 之间,其中 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 模型的导带电子

分布的能量范围最小。 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 模型禁带宽度最窄且导带电子分布的能量范围最小,在相同能量的光子激发条件下, $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 模型的价带电子跃迁到导带需要的能量更小,导带内较低能级的电子会发生能量弛豫,从而跃迁到较高能级,由于 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 导带能级更为集中,因此电子能量损

失更小,从而有更多的电子能够运动到表面。而另外两种直接带隙反位缺陷模型的禁带宽度比 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 大,并且其导带电子能量范围更大,价带电子跃迁到导带需要的能量更大,导带电子跃迁过程中会损失更多的能量,从而运动到表面的电子数量要少于 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 。

表 1 具有直接带隙的原始模型和反位缺陷模型的带隙宽度

Table 1 Calculated band gap width of pristine model and antisite defect models with direct band gap

Model	K_2CsSb	$K_{1.75}Cs_{1.25}Sb$	$K_{2.25}Cs_{0.75}Sb$	$K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$
Band gap width / eV	0.928	0.818	0.697	0.233

图 3 所示为 K_2CsSb 原始模型与反位缺陷模型的总态密度(TDOS),图 4 所示为 K_2CsSb 原始模型的 Cs 原子、K 原子和 Sb 原子的分波态密度(PDOS)。从总态密度可以看出,这几种模型的态密度总体上相差不大,相较于 K_2CsSb 原始模型,反位缺陷模型的总态密度会整体向高能或低能端偏移,其中 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$ 、 $K_2Cs_{1.25}Sb_{0.75}$ 和 $K_{2.25}CsSb_{0.75}$ 这三种间接带隙模型的态密度会向低能端偏移。从 K_2CsSb 原始模型的分波态密度可以看出,价带中的 -10 eV 左右的峰值主要由 Cs 原子的 5p 轨道电子贡献,而 -15 eV 左右的峰值由 K 原子的 3p 轨道电子贡献, -23 eV 和 -31 eV 左右的

峰值分别由 Cs 原子的 6s 轨道电子和 K 原子的 4s 轨道电子贡献,而 -1 eV 和 -7 eV 左右的峰值则是由 Sb 原子的 5p 和 5s 轨道电子贡献。态密度图的面积与电子数量成正比,可以看出, $K_{2.25}Cs_{0.75}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 等几种 Cs 原子被占据的反位模型中与 Cs 原子相关的峰值明显低于另外几种模型,同样地, $K_{1.75}Cs_{1.25}Sb$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$ 等几种 K 原子被占据的反位模型中与 K 原子相关的峰值也明显低于其他几种模型。从总态密度的局部放大图也可以看出,含 Sb 原子被占据的反位缺陷模型都呈现 n 型半导体性质,其他反位缺陷模型均呈现 p 型半导体性质。

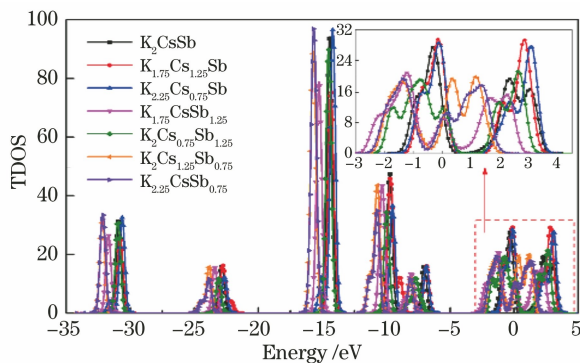


图 3 K_2CsSb 原始模型与反位缺陷模型的总态密度图

Fig. 3 Total densities of states of pristine model and antisite defect models of K_2CsSb

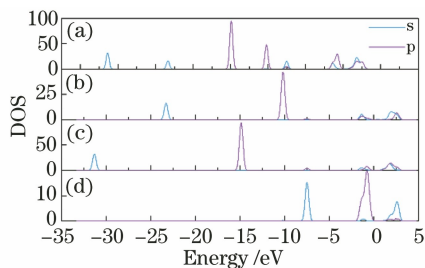


图 4 K_2CsSb 原始模型的分波态密度图。

(a) TDOS; (b) PDOS of Cs; (c) PDOS of K; (d) PDOS of Sb
Fig. 4 Partial densities of states of pristine model of K_2CsSb .

3.2 形成能和形成焓

形成能可以表示一种物质形成的难易程度及其稳定性,反位缺陷形成能的计算公式^[23]为

$$E = E_{N-1} - E_N + \Delta n_K \mu_K + \Delta n_{Cs} \mu_{Cs} + \Delta n_{Sb} \mu_{Sb} + qE_F, \quad (1)$$

式中: E 表示反位缺陷形成能; E_{N-1} 为反位缺陷超胞的总能量; E_N 为 K_2CsSb 原始模型超胞的总能量; μ_K 、 μ_{Cs} 、 μ_{Sb} 分别为 K、Cs、Sb 的化学势; Δn 的绝对值为缺陷中所对应原子数量变化量,负值表示原子增加,正值表示原子减少; E_F 为费米能级。(1)式中,

$\mu_{\text{Cs}} = -548.7833 \text{ eV}$, $\mu_{\text{K}} = -778.1284 \text{ eV}$, $\mu_{\text{Sb}} = -146.9434 \text{ eV}$, 计算得到 E_{N} 为 -9043.3311 eV 。由于 CASTEP 计算默认将费米能级 E_{F} 设为 0 eV , 因此在计算形成能时将 E_{F} 取 0 eV 。

对于 K_2CsSb 原始模型和反位缺陷模型的热力学稳定性, 可以通过计算其形成焓 ΔH 来研究。形成焓的计算公式^[24]可表示为

$$\Delta H = \frac{E(\text{K}_x\text{Cs}_y\text{Sb}_z) - xE_{\text{K}} - yE_{\text{Cs}} - zE_{\text{Sb}}}{x + y + z}, \quad (2)$$

式中: $E(\text{K}_x\text{Cs}_y\text{Sb}_z)$ 表示化合物 $\text{K}_x\text{Cs}_y\text{Sb}_z$ 的总能量; E_{K} 、 E_{Cs} 、 E_{Sb} 分别表示 K 原子、Cs 原子和 Sb 原子的能量; x 、 y 、 z 表示 $\text{K}_x\text{Cs}_y\text{Sb}_z$ 模型中 K、Cs、Sb 原子的数量。

表 2 所示为反位缺陷模型的形成能以及原始模型和反位缺陷模型的形成焓。可以看出,

表 2 反位缺陷模型的形成能和形成焓

Table 2 Formation energy and formation enthalpy of antisite defect models

Model	K_2CsSb	$\text{K}_{1.75}\text{Cs}_{1.25}\text{Sb}$	$\text{K}_{2.25}\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}$	$\text{K}_{1.75}\text{CsSb}_{1.25}$	$\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$	$\text{K}_2\text{Cs}_{1.25}\text{Sb}_{0.75}$	$\text{K}_{2.25}\text{CsSb}_{0.75}$
Formation energy / eV	—	0.45	-0.20	-1.31	-1.87	7.65	6.71
Formation enthalpy / eV	-2.09	-2.06	-2.11	-2.18	-2.22	-1.60	-1.66

3.3 光学性质

图 5 分别给出了 K_2CsSb 原始模型和反位缺陷模型的折射率 n 和消光系数 k 。从图 5(a) 所示的折射率可以看出, K_2CsSb 原始模型和反位缺陷模型 $\text{K}_{1.75}\text{Cs}_{1.25}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_{2.25}\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}$ 的折射率在 2 eV 处达到峰值, 而其余 4 种反位缺陷模型 $\text{K}_{1.75}\text{CsSb}_{1.25}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{1.25}\text{Sb}_{0.75}$ 、 $\text{K}_{2.25}\text{CsSb}_{0.75}$ 在 $0 \sim 5 \text{ eV}$ 能量范围内不存在峰值。从图 5(a) 的局部放大图可以看到, 在中微子探测波段 ($2.4 \sim 3.2 \text{ eV}$)

$\text{K}_{2.25}\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_{1.75}\text{CsSb}_{1.25}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$ 模型的形成能均为负值, 表示其形成过程放热, 容易形成且稳定, 其中 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$ 最容易形成且最为稳定。此外, $\text{K}_{1.75}\text{Cs}_{1.25}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{1.25}\text{Sb}_{0.75}$ 、 $\text{K}_{2.25}\text{CsSb}_{0.75}$ 模型的形成能均为正值, 表示其形成过程需要吸热, 不容易形成且不稳定, 其中 Sb 原子被占据的两种模型最难形成且最不稳定。同样地, 从表 2 也可以看出, $\text{K}_{2.25}\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_{1.75}\text{CsSb}_{1.25}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$ 模型的形成焓均小于 K_2CsSb 原始模型的形成焓, 表明其在热力学上是稳定的, 而 $\text{K}_{1.75}\text{Cs}_{1.25}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{1.25}\text{Sb}_{0.75}$ 、 $\text{K}_{2.25}\text{CsSb}_{0.75}$ 模型的形成焓均大于 K_2CsSb 原始模型的形成焓, 说明这些模型在热力学上是不稳定的。总体来看, 在 K_2CsSb 阴极制备过程中, 最容易形成的反位缺陷类型是 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$, 并且这种类型的反位缺陷在热力学上是稳定的。

内, K_2CsSb 原始模型的折射率最高, 而 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$ 模型的折射率最低。在消光系数方面, 从图 5(b) 可以看出, $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$ 模型的消光系数远大于另外几种模型, 并且其峰值在 $0 \sim 1 \text{ eV}$ 范围内, 而 K_2CsSb 原始模型和 K-Cs 反位缺陷模型的消光系数曲线整体变化趋势相近, 峰值在 $3 \sim 3.5 \text{ eV}$ 范围。在中微子探测波段 ($2.4 \sim 3.2 \text{ eV}$) 内, $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$ 模型的消光系数最大, 而其余模型的消光系数较为接近。

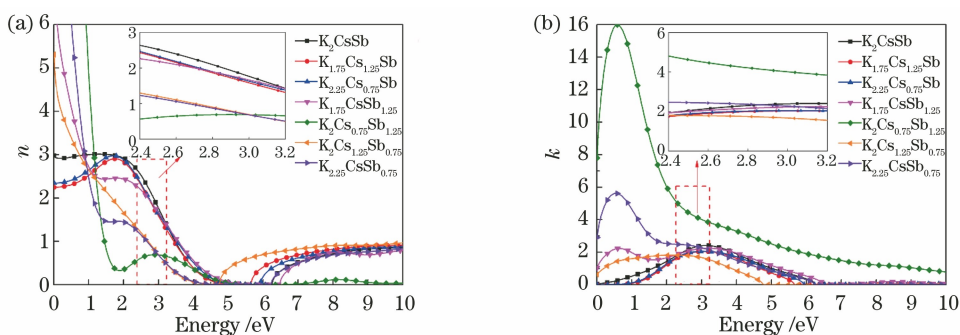


图 5 K_2CsSb 原始模型和反位缺陷模型的折射率与消光系数。(a) 折射率; (b) 消光系数

Fig. 5 Refractive index and extinction coefficient of pristine model and antisite defect models of K_2CsSb .

(a) Refractive index; (b) extinction coefficient

图 6 所示为 K_2CsSb 原始模型和反位缺陷模型的光学吸收系数 α 的变化情况。可以看到,

$\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$ 模型的吸收系数远大于其余模型的吸收系数, 并且 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}$ 模型的吸收系数在

5~10 eV 能量范围内没有截止,而另外几种模型的吸收系数在 4.5~7 eV 能量范围内均有截止。 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 模型的吸收系数在 1~2 eV 和 4~5 eV 范围内存在峰值,而 K_2CsSb 原始模型和其他几种反位缺陷模型的吸收系数的峰值均出现在 3~4 eV 范围。相对于 K_2CsSb 原始模型的吸收系数峰值,Sb 被占据的反位缺陷模型的吸收系数峰值往低能端偏移,而 K-Cs 反位缺陷模型和 Sb 占据 K 原子位置的反位缺陷模型的吸收系数峰值往高能端偏移。在中微子探测波段(2.4~3.2 eV)内, $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 模型的吸收系数最大,而另外几种反位缺陷模型的吸收系数均没有 K_2CsSb 原始模型的吸收系数大。总而言之,在中微子探测实验中,由于 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 的吸收系数、消光系数最大,而折射率最小,因此可以推断 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 作为光电发射材料时的膜层厚度相对更薄,相比 K_2CsSb 而言更适合作为蓝紫光波段响应的光电发射材料。

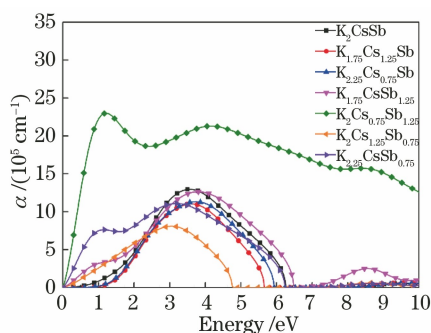


图 6 K_2CsSb 原始模型和反位缺陷模型的吸收系数

Fig. 6 Absorption coefficient of pristine model and antisite defect models of K_2CsSb

4 结 论

基于具有 DO_3 立方结构的 K_2CsSb 模型,建立了含有反位缺陷的 $K_{1.75}Cs_{1.25}Sb$ 、 $K_{2.25}Cs_{0.75}Sb$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 、 $K_2Cs_{1.25}Sb_{0.75}$ 、 $K_{2.25}CsSb_{0.75}$ 6 种模型,采用第一性原理方法计算了其电子结构和光学性质。通过比较形成能和形成焓发现,在光阴极材料的制备过程中最容易形成且最稳定的反位缺陷类型为 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 。此外, $K_2Cs_{1.25}Sb_{0.75}$ 、 $K_{2.25}CsSb_{0.75}$ 这两种碱金属过剩的反位缺陷模型呈 n 型半导体性质且其能带结构为间接带隙结构,而其他碱金属未过剩或 Sb 金属过剩的反位缺陷模型呈 p 型半导体性质。 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 模型禁带宽度最小,导带电子能量分布范围最窄,在 2.4~3.2 eV 范围的吸收系数也更大,折射率更小,

更有利于中微子闪烁体辐射探测。本研究结果有助于理解在 K-Cs-Sb 光阴极制备过程中碱金属过剩或 Sb 金属过剩造成的反位缺陷对阴极导电类型的影响。

参 考 文 献

- [1] Kudenko Y. Neutrino detectors for oscillation experiments[J]. Journal of Instrumentation, 2017, 12(6): C06003.
- [2] Berardi V. The Hyper-Kamiokande detector: R&D studies of a new generation of photosensors [J]. Journal of Instrumentation, 2017, 12(6): C06029.
- [3] Wang Y F, Qian S, Zhao T, et al. A new design of large area MCP-PMT for the next generation neutrino experiment[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2012, 695: 113-117.
- [4] Hirota S, Nishimura Y, Suda Y, et al. The development of a hybrid photo-detector (HPD) for the Hyper-Kamiokande project [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2013, 732: 303-305.
- [5] Wang G X, Yang P, Moody N A, et al. Overcoming the quantum efficiency-lifetime tradeoff of photocathodes by coating with atomically thin two-dimensional nanomaterials[J]. npj 2D Materials and Applications, 2018, 2: 17.
- [6] Meng X Z, Wang M H. Smith-Purcell free electron laser based on T-shaped grating [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(10): 1014001.
孟现柱, 王明红. 基于 T 形光栅的史密斯-珀塞尔自由电子激光器的研究[J]. 光学学报, 2020, 40(10): 1014001.
- [7] Zhao Z T, Wang D, Yin L X, et al. Shanghai soft X-ray free-electron laser facility[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(1): 0100004.
赵振堂, 王东, 殷立新, 等. 上海软 X 射线自由电子激光装置[J]. 中国激光, 2019, 46(1): 0100004.
- [8] Schmeißer M A H, Mistry S, Kirschner H, et al. Towards the operation of Cs-K-Sb photocathodes in superconducting rf photoinjectors [J]. Physical Review Accelerators and Beams, 2018, 21(11): 113401.
- [9] Xie J Q, Attenkofer K, Demartean M, et al. Large area planar photocathode for MCP-based photodetectors[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2020, 955: 163234.
- [10] Gu L, Li X, Zhou J L, et al. Characteristics of mesh in streak camera [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(12): 1204004.
顾礼, 李翔, 周军兰, 等. 条纹相机中栅网的特性研

- 究[J]. 中国激光, 2017, 44(12): 1204004.
- [11] Ghosh C, Varma B P. Preparation and study of properties of a few alkali antimonide photocathodes [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(8): 4549-4553.
- [12] Sun J N, Jin M C, Wang X C, et al. Enhanced photoemission capability of bi-alkali photocathodes for 20-inch photomultiplier tubes [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2020, 971: 164021.
- [13] Sommer A H. Photoemissive materials: preparation, properties and uses [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1968, 113.
- [14] Kang T Y, Ren L, Zhang K M, et al. Electronic structures and optical properties of cubic crystal K_2CsSb , K_3Sb and Cs_3Sb cathode materials [J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(1): 0116001.
康天佑, 任玲, 张锴珉, 等. 立方 K_2CsSb 、 K_3Sb 和 Cs_3Sb 阴极材料的电子结构和光学性质 [J]. 光子学报, 2020, 49(1): 0116001.
- [15] Kalarasse L, Bennecer B, Kalarasse F, et al. Pressure effect on the electronic and optical properties of the alkali antimonide semiconductors Cs_3Sb , KCs_2Sb , CsK_2Sb and K_3Sb : *ab initio* study [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(12): 1732-1741.
- [16] Kalarasse L, Bennecer B, Kalarasse F. Optical properties of the alkali antimonide semiconductors Cs_3Sb , Cs_2KSb , CsK_2Sb and K_3Sb [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(3): 314-322.
- [17] Cocchi C, Mistry S, Schmeißer M, et al. First-principles many-body study of the electronic and optical properties of CsK_2Sb , a semiconducting material for ultra-bright electron sources [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2019, 31(1): 014002.
- [18] Murtaza G, Ullah M, Ullah N, et al. Structural, elastic, electronic and optical properties of bi-alkali antimonides [J]. Bulletin of Materials Science, 2016, 39(6): 1581-1591.
- [19] Ettema A R H F, de Groot R A. Electronic structure of Cs_2KSb and K_2CsSb [J]. Physical Review B, 2002, 66(11): 115102.
- [20] Wang G X, Pandey R, Moody N A, et al. Degradation of alkali-based photocathodes from exposure to residual gases: a first-principles study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(15): 8399-8408.
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [22] Ziesche P, Kurth S, Perdew J P. Density functionals from LDA to GGA [J]. Computational Materials Science, 1998, 11(2): 122-127.
- [23] Limpijumnong S, Zhang S B, Wei S H, et al. Doping by large-size-mismatched impurities: the microscopic origin of arsenic-or antimony-doped p-type zinc oxide [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(15): 155504.
- [24] Li D Z, Zhang X D, Chen J Y, et al. The mechanism of elastic and electronic properties of Tungsten Silicide (5/3) with vacancy defect from the first-principles calculations [J]. Vacuum, 2020, 174: 109192.