

Rb 掺杂对 K-Cs-Sb 阴极材料光电性质的影响

韩允锋¹, 金睦淳², 任玲², 王兴超², 张镔珉¹, 刘晓荣¹, 钱芸生¹, 张益军^{1*}¹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

摘要 通过掺杂 Rb 有助于改善碱锑化合物光电阴极的光谱响应并降低热发射。为了从理论上研究 K-Cs-Sb 光电阴极材料中掺 Rb 的作用机理, 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 分别建立了 K_2CsSb 、 $K_2Cs_{0.75}Rb_{0.25}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.5}Rb_{0.5}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ 、 K_2RbSb 5 种不同 Cs/Rb 比例(原子数分数之比)的 K-Cs-Rb-Sb 体模型以及相应的(111)表面模型, 计算了其电子结构与光学性质。计算结果表明, 对于不同 Cs/Rb 比例的 K-Cs-Rb-Sb 体模型, Rb 掺杂对其光学性质的影响甚微。随着 Rb/Cs 比例的增加, 体模型的形成能和形成焓以及表面模型的表面能变低, 说明 K-Cs-Rb-Sb 化合物容易形成且稳定。此外, 与传统的 K_2CsSb 相比, $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ 的功函数更大, 电导率更大, 同时又具有最小的禁带宽度和离化能, 因此, Cs/Rb 比例为 1:3 的 K-Cs-Rb-Sb 阴极适合作为量子效率高、暗电流低且导电性好的光电发射材料。

关键词 材料; K-Cs-Sb 光电阴极; Rb 掺杂; 光电性质; 第一性原理

中图分类号 O462.3

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231553

1 引言

光电阴极是光电发射器件中完成光电转换的核心部件。碱锑化合物 K-Cs-Sb 光电阴极具有量子效率高、寿命长、响应时间短且制备成本低等优势^[1], 被广泛应用于辐射探测、光子计数和加速器电子源等领域^[2-6]。传统的 K-Cs-Sb 光电阴极制备工艺较为简单: 在真空环境下将 Sb 先蒸发在衬底上, 随后依次引入或交替引入 K、Cs 与 Sb 反应, 监测阴极光电流到达峰值^[7-9]。研究者发现: 相比于 K-Cs-Sb 光电阴极, 掺 Rb 的 K-Cs-Rb-Sb 光电阴极在光谱响应提升和本征发射抑制方面更为突出^[10]。典型的 K-Cs-Rb-Sb 光电阴极的制备工艺如下: 首先在常温下蒸一层 Sb, 随后在 180~200 °C 温度下蒸 K; 沉积第二层 Sb, 随后在 180~200 °C 温度下蒸 Rb; 沉积第三层 Sb, 随后在 160 °C 温度下蒸 Cs; 最后在室温下进行表面氧敏化, 使灵敏度达到最高值^[11]。此外, Cultrera 等^[10]采取不同工艺在蒸 Rb 的过程中待光电流不再增加时直接蒸 Cs, 制备的 K-Cs-Rb-Sb 阴极在可见光的量子效率得到明显提升, 光谱响应向红外波段延伸。高鲁山等^[12]以 Na_2KSb 为基底层, 然后用 Cs、Rb、Sb 进行表面处理, 制备出具有高灵敏度、低热发射的四碱光电阴极 [Rb, Cs] Na_2KSb , 其绿光到红光的光谱响应得到了明显改善; 王宝林等^[13]在此基础上提出了 [Rb, Cs] Na_2KSb 光电

阴极的表面能带结构模型, 对实验结果进行了解释。

在 K-Cs-Sb 阴极材料理论研究方面, Ettema 等^[14]采用定域球面波方法对 K_2CsSb 和 KCs_2Sb 的电子结构进行了研究。Kalarasse 等^[15-16]采用全势线性化增强平面波法研究了不同 K/Cs 比例(原子数分数之比)的 K-Cs-Sb 化合物的电学和光学性质。舒昭鑫等^[17]研究了不同反位、空位缺陷对 K-Cs-Sb 光电性质的影响。Wang 等^[18]研究了不同晶面和不同原子终止面的 K_2CsSb 阴极的表面性质。Murtaza 等^[19]计算了不同双碱锑化物 (Na_2KSb 、 Na_2RbSb 、 Na_2CsSb 、 K_2RbSb 、 K_2CsSb 和 Rb_2CsSb) 的结构、电学和光学性质。然而, 到目前为止, 关于 K-Cs-Rb-Sb 阴极材料性质以及掺 Rb 的作用机理的理论研究还未见报道。在阴极制备过程中, 碱金属元素的化学计量比难以控制, 不同元素比例的光电阴极存在光电发射性能差异, 因此有必要从原子电子层面研究元素化学计量比对 K-Cs-Rb-Sb 阴极性质的影响, 以为研制更高性能的碱锑化合物阴极提供理论指导。

本文基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法^[20], 采用 VASP 量子力学-分子动力学模拟软件包计算分析不同 Cs/Rb 比例下 K-Cs-Rb-Sb 体模型以及(111)表面模型的性质, 得出 Cs/Rb 比例对电子结构和光学性质的影响规律, 探索出最适合光电发射的 K-Cs-Rb-Sb 阴极材料。

收稿日期: 2023-09-14; 修回日期: 2023-11-18; 录用日期: 2023-11-30; 网络首发日期: 2023-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(62271259, U2141239)、国家重大科学仪器设备开发专项(2016YFF0100400)

通信作者: *zhangyijun423@126.com

2 理论模型与计算方法

为了研究不同 Cs/Rb 比例的 K-Cs-Rb-Sb 光电阴极材料性质,本文建立了 $K_2Cs_{2-x}Rb_xSb$ (x 分别取 0、0.25、0.5、0.75、1) 的体模型以及与之相对应的 (111) 表面模型。 K_2CsSb 晶胞属于晶格常数为 0.8615 nm 的 DO_3 立方结构^[17], 所属空间群为 $Fm-3m$ ^[21]。用 Rb 原子替换 K_2CsSb 中的 Cs 原子, 根据 Vegard 定律计算出 $K_2Cs_{2-x}Rb_xSb$ 的晶格常数^[22], 其表示式为

$$a_{K_2Cs_{1-x}Rb_xSb} = (1-x)a_{K_2CsSb} + xa_{K_2RbSb}, \quad (1)$$

式中: a 表示晶胞的晶格常数; x 表示 Rb 在 Cs、Rb 总原子数中的占比; $a_{K_2CsSb} = 0.8615$ nm; $a_{K_2RbSb} = 0.865$ nm。计算所得 $K_2Cs_{0.75}Rb_{0.25}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.5}Rb_{0.5}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ 、 K_2RbSb 的晶格常数分别为 0.8624 nm、0.8632 nm、0.8641 nm、0.8500 nm。晶胞结构中共 16 个原子, Cs、Rb 原子位于每条棱的中点以及体心位置, K 原子占据体对角线的 1/4 处, Sb 原子则处在每个面的面心和顶角, 如图 1(a)~(e) 所示。

K_2CsSb 光电阴极的 (111) 表面模型存在各种类型的周期性排列, 如 K/Cs/K/Sb、Cs/K/Sb/K、K/Sb/K/Cs 和 Sb/K/Cs/K。Wang 等^[18] 在研究不同晶面

K_2CsSb 模型性质中证明了富 Cs 的 (111) 表面具有最小的功函数, 最利于光电发射, 因此本文以富 Cs 的 $K_2CsSb(111)$ 表面为研究对象, 从上至下分别替换 4、8、12、16 个 Cs 原子, 得到不同 Cs/Rb 比例的 K-Cs-Rb-Sb (111) 表面模型, 如图 1(f)~(j) 所示。为消除表面模型因周期性结构而产生的层间相互作用, 在 z 轴上设置 2 nm 的真空距离, 包括 1.5 nm 厚的上真空层以及 0.5 nm 厚的下真空层。在 K-Cs-Rb-Sb 表面模型结构优化过程中, 允许厚度为 0.8 nm 的上层表面原子完全松弛, 而其余原子受到约束。

本文计算使用 VASP 软件包中的投影缀加波 (PAW) 作为赝势, 采用基于 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数的广义梯度近似法 (GGA) 分析电子交换-关联作用。平面波展开的截断能为 500 eV, 高斯展宽为 0.05 eV, 采用共轭梯度法来优化模型的晶格常数和原子位置。总能量收敛标准为 1×10^{-6} eV, 原子间的相互作用受力小于 0.01 eV/Å。对于体模型, 用于布里渊区采样的 Monkhorst-Pack 形式的 K 点网格是 $6 \times 6 \times 6$; 而对于表面模型, 这些网格被设定为 $6 \times 6 \times 1$, 所有的计算均在倒空间里进行。参与计算的赝势原子的元素价电子态为 K: $3s^2 3p^6 4s^1$ 、Rb: $4s^2 4p^6 5s^1$ 、Cs: $5s^2 5p^6 6s^1$ 和 Sb: $5s^2 5p^3$ ^[17]。

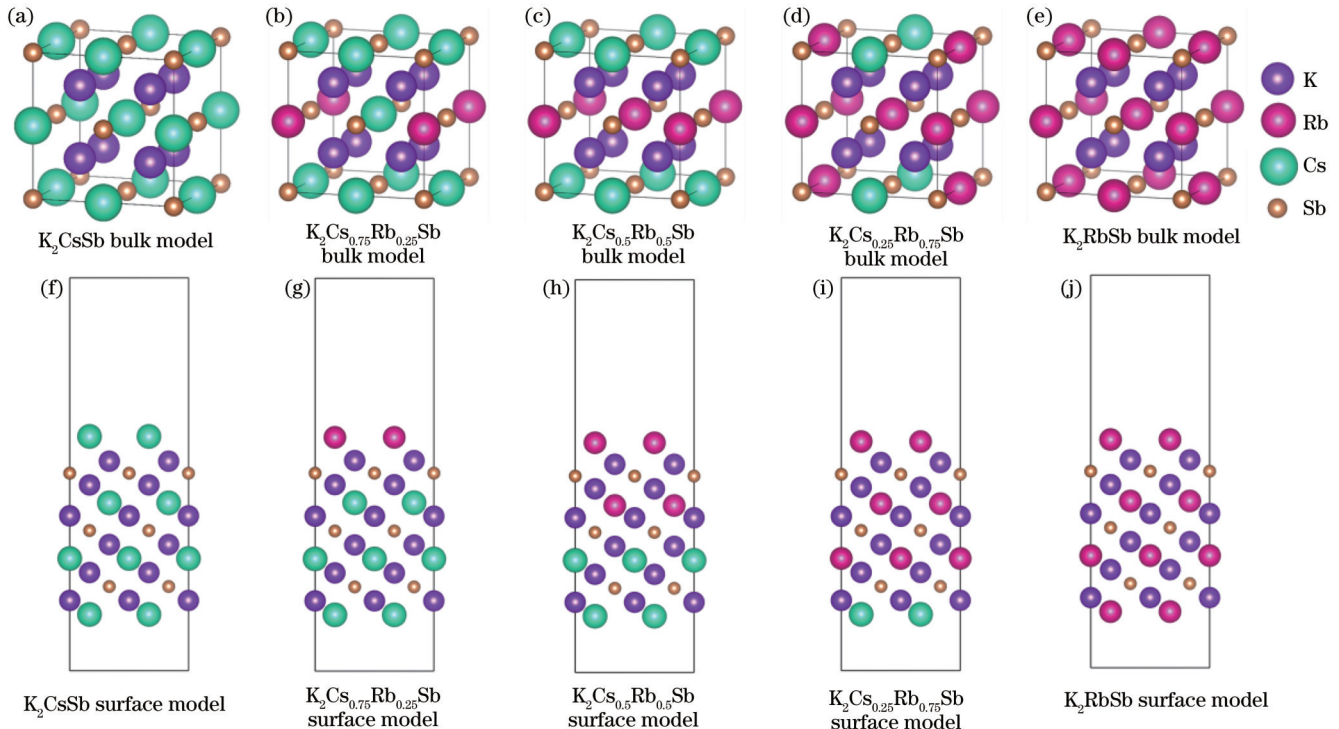


图 1 不同 Cs/Rb 比例的 K-Cs-Rb-Sb 体模型和表面模型

Fig. 1 K-Cs-Rb-Sb bulk and surface models with different Cs/Rb ratios

3 结果与讨论

3.1 K-Cs-Rb-Sb 体模型性质分析

在 K_2CsSb 结构中掺 Rb, 形成 K-Cs-Rb-Sb 四元化合物结构的难易程度可以用形成能表示, 其计算公

式^[17]如下:

$$\Delta E = E_{K_2Cs_{2-x}Rb_xSb} - E_{K_2CsSb} + 4x\mu_{Cs} - 4x\mu_{Rb}, \quad (2)$$

式中: ΔE 表示 $K_2Cs_{2-x}Rb_xSb$ 的形成能; $E_{K_2Cs_{2-x}Rb_xSb}$ 表示该结构的总能量; E_{K_2CsSb} 表示 K_2CsSb 的总能量; μ_{Rb} 、 μ_{Cs} 表示 Rb 和 Cs 的单原子化学势, 通过计算得到

$\mu_{\text{Rb}} = -0.132 \text{ eV}$ 、 $\mu_{\text{Cs}} = -0.157 \text{ eV}$ 。形成能为正值表示该物质的形成需要吸收热量,该物质在自然条件下不容易形成;形成能为负值时则表示该物质在形成过程中放出热量,该物质可以自发形成且容易形成,且负值绝对值越大表示该物质越容易形成。

形成焓可以表示物质形成的热力学稳定性,其值越小表示物质在热力学上越稳定。对于不同组成的 $\text{K}_2\text{Cs}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Sb}$ 体模型,其形成焓 $\Delta H^{[17]}$ 可以表示为 $\Delta H =$

$$\frac{E_{\text{K}_2\text{Cs}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Sb}} - 8E_{\text{K}} - 4(2-x)E_{\text{Cs}} - 4xE_{\text{Rb}} - 4E_{\text{Sb}}}{16}, \quad (3)$$

式中: $E_{\text{K}_2\text{Cs}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Sb}}$ 表示 $\text{K}_2\text{Cs}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Sb}$ 结构的总能量; E_{K} 、 E_{Cs} 、 E_{Rb} 、 E_{Sb} 分别表示 K 原子、Cs 原子、Rb 原子、Sb 原子的单点能。

图 2 给出了包括上述 5 种结构在内的 Rb 分别替换 Cs 原子、K 原子时的形成能和形成焓。可以明显看出,当用 Rb 原子替换 K 原子时,其形成能均为正数,且形成焓都大于 K_2CsSb 的形成焓,这说明用 Rb 原子替换 K_2CsSb 中 K 原子的难度很大。只有本文讨论的 Rb 替换 Cs 的 4 种结构的形成能为负数,且形成焓都小于 K_2CsSb 的形成焓,说明这些化合物容易形成且在热力学上更稳定,因此在阴极激活工艺中用 Rb 替换 Cs 形成 $\text{K}_2\text{Cs}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Sb}$ 化合物是可行的。对于存在 K、Cs、Rb 三种碱金属元素的化合物, $\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 的形成焓、形成能都最小,这意味着在 Cs、Rb 同时存在的情况下,该物质最容易形成且最稳定,因此可以推断,在实际 K-Cs-Rb-Sb 光电阴极制备过程中,

$\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 化合物是最有可能形成的。

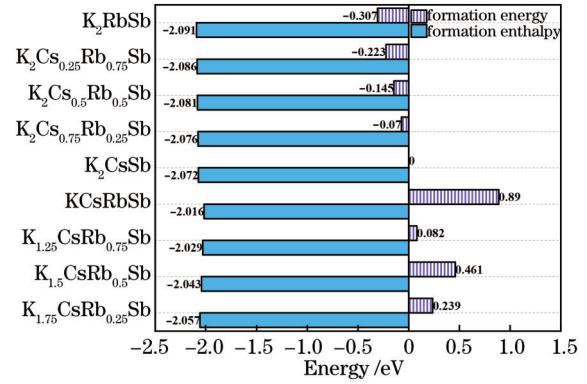


图 2 不同 Cs/Rb 比例 K-Cs-Rb-Sb 体模型的形成能和形成焓
Fig. 2 Formation energy and formation enthalpy of K-Cs-Rb-Sb bulk models with different Cs/Rb ratios

光学性质作为 K-Cs-Rb-Sb 材料在光电阴极应用中的重要性质,包括反射率、折射率、消光系数和吸收系数,它们由介电常数推导得到,介电常数由实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 组成,表达式为 $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2^{[23]}$ 。对于光电阴极而言,高反射率会导致来自外部的光被反射回去,这降低了入射光被阴极吸收的概率;折射率影响光在通过界面时的传播方向,如果控制得当可以提高光电转换效率;吸收系数和消光系数则直接关系到光电阴极能够有效吸收多少入射光,从而直接影响阴极量子效率。 K_2CsSb 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 、 K_2RbSb 这 5 种体材料的反射率、折射率、消光系数和吸收系数如图 3 所示。可以看出,在 2.4~3.2 eV 的中微

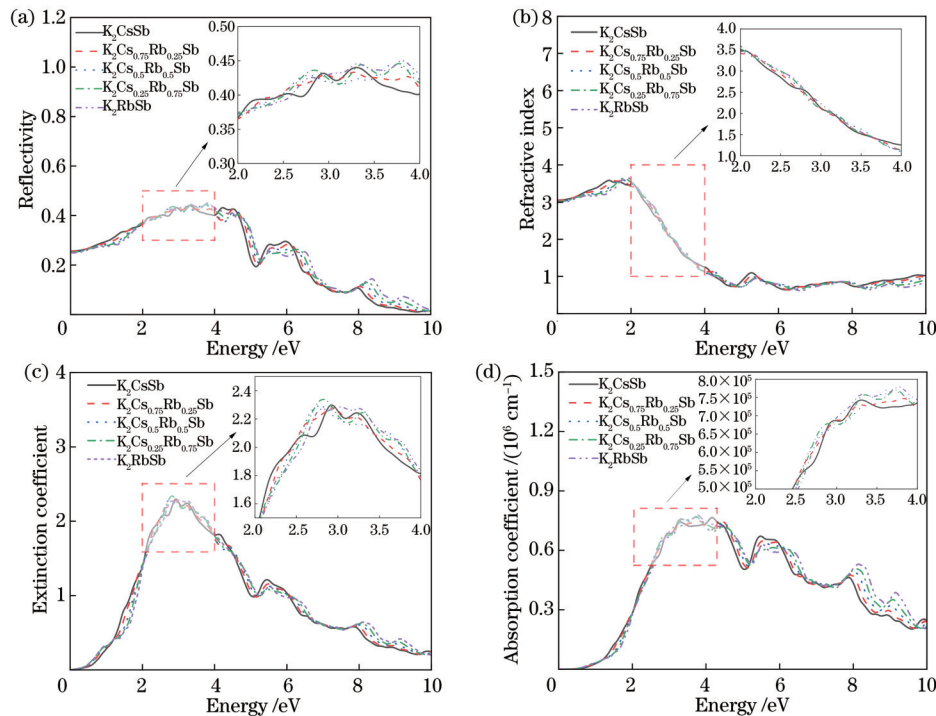


图 3 不同 Cs/Rb 比例 K-Cs-Rb-Sb 体模型的光学性质。(a) 反射率; (b) 折射率; (c) 消光系数; (d) 吸收系数

Fig. 3 Optical properties of K-Cs-Rb-Sb bulk models with different Cs/Rb ratios. (a) Reflectivity; (b) refractive index; (c) extinction coefficient; (d) absorption coefficient

子辐射探测波段,5种材料的反射率、折射率、消光系数、吸收系数曲线接近重合,没有显著差别,说明Rb原子的掺入对 K_2CsSb 体材料光学性质的影响甚微,入射光子与这5种不同Cs/Rb比例的材料相互作用基本没有差异。总体上看,这5种不同Cs/Rb比例的K-Cs-Rb-Sb材料的反射率、折射率、消光系数、吸收系数从0 eV开始逐渐增大,分别在3.9 eV、1.9 eV、2.4 eV、3.7 eV左右达到最大峰值,随后又出现若干小峰值,不过整体呈现出波动下降的趋势。

图4分别给出了这5种Cs/Rb比例K-Cs-Rb-Sb体模型的能带图,费米能级被统一在0 eV的位置处,其中费米能级以上为导带,费米能级以下为价带。从图4(a)~(e)中可以看出,5种结构的费米能级相对更靠

近价带,均呈现出p型半导体的属性。5种半导体体模型的带隙类型均为直接带隙,电子跃迁时不需要吸收或发射声子辅助,这对光电发射起到积极效果。此外,含有K、Cs、Rb三种碱金属的 $K_2Cs_{0.75}Rb_{0.25}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.5}Rb_{0.5}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ 的导带和价带更密集。5种体模型的禁带宽度大小如表1所示。在体模型中, $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ 的禁带宽度最小,说明在光的激发下,光生电子从价带跃迁到导带所损耗的能量在5种结构中最少,在大致相同的吸收系数情况下,这有利于更多的价带电子跃迁到导带,从而利于光电发射。对于光电阴极而言,禁带宽度决定了光电阴极对入射光吸收的最大波长,禁带宽度小意味着光电阴极对入射光具有更宽的响应。

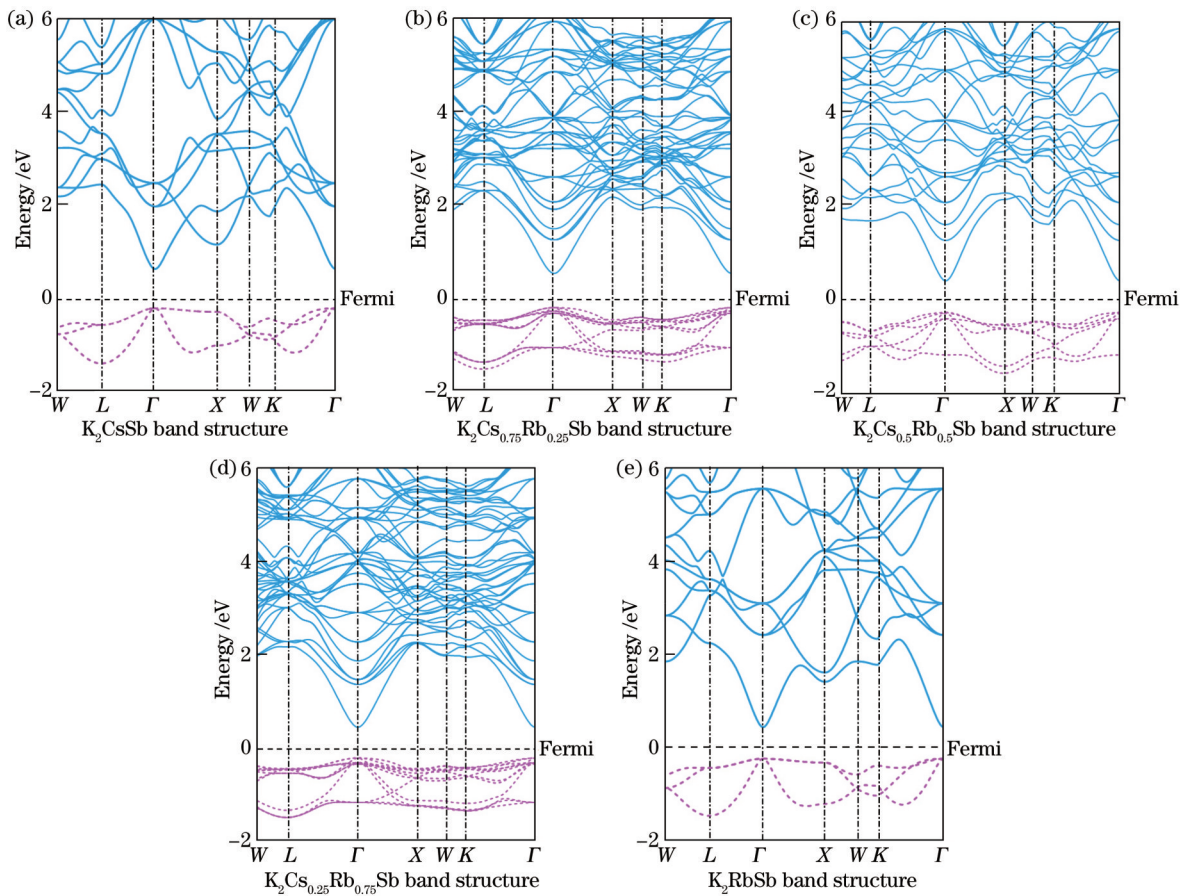


图4 不同Cs/Rb比例K-Cs-Rb-Sb体模型的能带

Fig. 4 Band structures of K-Cs-Rb-Sb bulk models with different Cs/Rb ratios

表1 不同Cs/Rb比例K-Cs-Rb-Sb体模型的禁带宽度

Table 1 Band gaps of K-Cs-Rb-Sb bulk models with different Cs/Rb ratios

Model	Band gap / eV
K_2CsSb	0.844
$K_2Cs_{0.75}Rb_{0.25}Sb$	0.736
$K_2Cs_{0.5}Rb_{0.5}Sb$	0.678
$K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$	0.660
K_2RbSb	0.677

3.2 K-Cs-Rb-Sb表面模型性质分析

半导体的功函数表征了光电子从表面逃逸到真空中的能力,是光电发射“三步模型”理论中的重要参数^[24],可表示为

$$\varphi = E_{\text{vacuum}} - E_f, \quad (4)$$

式中: E_{vacuum} 和 E_f 分别代表真空能级和费米能级。图5给出了5种不同Cs/Rb比例表面模型的功函数。相对于只有K、Cs两种碱金属的K-Cs-Sb(111)表面模型,存在Rb元素的表面模型具有较大的功函数,且只存在

K、Rb 两种碱金属的 K-Rb-Sb(111) 表面模型的功函数最大,这说明 Rb 可以增大表面模型的功函数。值得注意的是,在含有 K、Cs、Rb 三种碱金属的表面模型中,Cs/Rb 比例为 1:3 的 K-Cs-Rb-Sb 表面模型具有最小的功函数。

对于光电阴极器件而言,当探测微弱信号时,热发射形成的暗电流会对微弱信号的探测产生较大干扰,暗电流越小则光电倍增管器件对于极微弱信号的探测越有优势;量子效率代表了光电阴极进行光电转换的能力,是指光电阴极在接收到光子后成功产生并释放电子的概率,量子效率高意味着光电阴极对光子的响应更灵敏,输出信号更强。暗电流和量子效率这两项重要指标都与功函数有很大的关系。首先,热电子发射电流与热力学温度和功函数相关,在温度相同的情况下,功函数的大小决定了阴极面的热电子发射量,功函数的降低会导致热电子发射量变大,然而功函数升高也会导致光电阴极器件的量子效率变低。综合来看,Cs:Rb 为 1:3 的 K-Cs-Rb-Sb(111) 表面可以在保证大量光电子能够逸出表面的前提下,阻止部分热电子逸出,以达到在降低阴极暗电流的同时不降低量子效率的目的。

表面能 σ 表示单位面积形成一个新的表面所需的能量,用于判断表面结构的稳定性,可通过以下公式^[25]计算:

$$\sigma = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A}, \quad (5)$$

式中: E_{slab} 表示已经完全弛豫的表面模型的总能量; E_{bulk} 表示 K-Cs-Rb-Sb 体模型的总能量; n 表示该表面结构中体模型的单元数; $2A$ 表示上下表面积之和。由于(111)表面具有冗余原子,本文将计算公式改为以下公式来近似得到表面能:

$$\sigma = \frac{E_{\text{slab}} - n_{\text{K}}\mu_{\text{K}} - n_{\text{Cs}}\mu_{\text{Cs}} - n_{\text{Rb}}\mu_{\text{Rb}} - n_{\text{Sb}}\mu_{\text{Sb}}}{2A}, \quad (6)$$

表 2 不同 Cs/Rb 比例 K-Cs-Rb-Sb(111) 表面模型的真空能级、价带顶能量和电离能

Table 2 Vacuum level, valence band top energy, and ionization energy of K-Cs-Rb-Sb(111) surface models with different Cs/Rb ratios

Model	Vacuum level / eV	Valence band top energy / eV	Ionization energy / eV
K ₂ CsSb	3.185	-0.7275	3.9125
K ₂ Cs _{0.75} Rb _{0.25} Sb	3.136	-0.6782	3.8142
K ₂ Cs _{0.5} Rb _{0.5} Sb	3.044	-0.8117	3.8557
K ₂ Cs _{0.25} Rb _{0.75} Sb	2.947	-0.8189	3.7659
K ₂ RbSb	2.885	-0.9205	3.8055

电导率 σ 反映了半导体的导电能力,根据 Drude 模型,其表达式^[27]为

$$\sigma = q\mu n, \quad (8)$$

式中: q 为电子电荷量; n 为载流子浓度; μ 为载流子迁移率,表征载流子在电场作用下加速运动快慢的一个物理量,其表达式^[28]为

式中: n_{K} 、 n_{Cs} 、 n_{Rb} 、 n_{Sb} 分别为 K、Cs、Rb、Sb 的原子数目; μ_{K} 、 μ_{Cs} 、 μ_{Rb} 、 μ_{Sb} 分别为 K、Cs、Rb、Sb 原子的化学势。通过计算得到 5 种 Cs/Rb 比例下阴极(111)表面的表面能如图 5 所示,可以看出,随着结构中 Rb 取代 Cs 的原子数目增多,表面能逐渐减小,结构更加稳定。

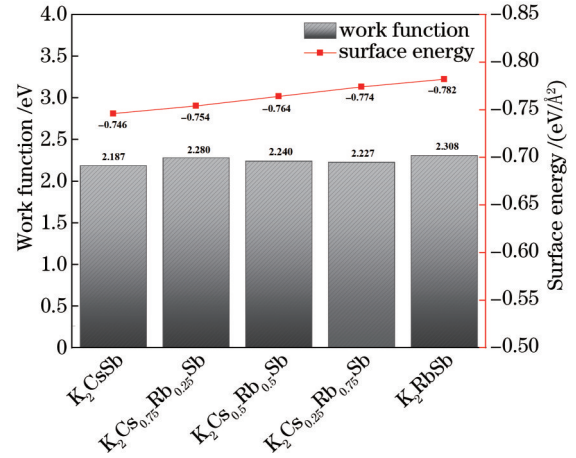


图 5 不同 Cs/Rb 比例 K-Cs-Rb-Sb(111) 表面模型的功函数和表面能

Fig. 5 Work function and surface energy of K-Cs-Rb-Sb(111) surface models with different Cs/Rb ratios

半导体的电离能代表电子从价带顶跃迁到真空能级的能力。电离能^[26]可表示为

$$I = E_{\text{vacuum}} - E_{\text{v}}, \quad (7)$$

式中: E_{vacuum} 和 E_{v} 分别代表半导体的真空能级和价带顶能量,其数值如表 2 所示。由表 2 可知,随着结构中 Rb 取代 Cs 的原子数目增多,真空能级逐渐降低。综合来看, K₂Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb 所对应表面模型的电离能最小,这说明该结构化合物中的电子在外界光激发下,最容易从价带顶跃迁到真空能级,即最有利于光电发射。

$$\mu = \frac{qt}{m_{\text{eff}}}, \quad (9)$$

式中: t 为散射时间; m_{eff} 为电子有效质量。根据能带结构,导带的电子有效质量 m_{eff} ^[21] 可以表示为

$$\frac{1}{m_{\text{eff}}} = \frac{d^2 E}{\hbar^2 dk^2}, \quad (10)$$

式中: \hbar 代表归一化的普朗克常数。表 3 给出了这 5 种

表面模型的电子有效质量 m_{eff} 相对于电子静止质量 m_0 的计算结果。可以看出,随着 Rb 原子数目的增加,导带的电子有效质量逐渐减小,这种现象有利于电子转移,提高载流子迁移率,进而提高电导率。

表 3 不同 Cs/Rb 比例 K-Cs-Rb-Sb (111) 表面模型的电子有效质量

Model	Electronic effective mass
K_2CsSb	$0.0238m_0$
$\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Sb}$	$0.0234m_0$
$\text{K}_2\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Sb}$	$0.0233m_0$
$\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$	$0.0197m_0$
K_2RbSb	$0.0193m_0$

此外,增大载流子浓度也有利于提高电导率。表面模型中载流子浓度主要由导带电子贡献,导带电子浓度 n ^[18] 可以表示为

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_c}^{\infty} f(E) D_c(E) dE, \quad (11)$$

式中: V 为表面模型体积; $D_c(E)$ 为导带附近的态密度; $f(E)$ 为电子的费米-狄拉克分布。若阴极材料呈现 p 形半导体、n 型表面态性质,则可以获得较好的光电发射能力。根据表面模型能带结构,发现 K_2CsSb 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 、 K_2RbSb 这 5 种表面模型呈现 n 型表面性质,计算得到的导带电子浓度分别为 $7.944 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $7.255 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $7.031 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $7.336 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $7.795 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。可以看出,在含有 K、Cs、Rb 3 种碱金属的表面模型中,随着 Rb 原子替换 Cs 的原子数目的增加,表面模型的导带电子浓度逐渐增加, $\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 的导带电子有效质量最小。根据式 (8), $\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 具有最高的电导率,这意味着对于实际制备的光电阴极而言, $\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 光电阴极降低自身电阻损耗的能力最强,能够更有效地产生并释放光电子,这有助于提高光电阴极的灵敏度和响应速度。

4 结 论

本文分别建立了具有 DO_3 立方结构的 K_2CsSb 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Sb}$ 、 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 、 K_2RbSb 5 种碱锑化合物阴极材料的体模型以及与其相对应的 (111) 表面模型,并采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了其电子结构和光学性质。计算结果表明,当 Rb 原子替换 Cs 原子掺杂时,Rb 掺杂对 K-Cs-Rb-Sb 阴极材料的反射率、折射率、消光系数等光学性质影响甚微。对于不同 Cs/Rb 比例的 K-Cs-Rb-Sb 体模型而言,Cs/Rb 比例为 1:3 的 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 具有较低的形成能和形成焓,在自然条件下容易形

成且热力学稳定。对于表面模型而言, $\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 具有较小的表面能、较小的电子有效质量以及较高的电子浓度,还具有最小的禁带宽度和最低的电离能;由于 $\text{K}_2\text{Cs}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Sb}$ 的功函数大于 K_2CsSb ,因此,Cs/Rb 比例为 1:3 的 K-Cs-Rb-Sb 阴极被认为是具有量子效率高、暗电流低且导电性好等优点的稳定光电发射材料。研究结果对制备高性能的 K-Cs-Rb-Sb 光电阴极具有一定的指导意义,在传统 K_2CsSb 光电阴极制备过程中,通过掺杂 Rb 元素使光电倍增管在保持量子效率较高水平的基础上降低暗噪声,从而提升器件在实际应用中的探测灵敏度和准确性。

参 考 文 献

- [1] 安迎波. 碱锑光电阴极特性模拟研究[D]. 西安: 中国科学院西安光学精密机械研究所, 2014.
An Y B. Simulation study on characteristics of alkali antimony photocathode[D]. Xi'an: Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [2] Ren L, Sun J N, Si S G, et al. Study on the improvement of the 20-inch microchannel plate photomultiplier tubes for neutrino detector[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2020, 977: 164333.
- [3] 曾雨珊, 余谢秋, 田野. 从太赫兹波到光波驱动集成电子加速器研究进展[J]. 中国激光, 2023, 50(17): 1714008.
Zeng Y S, Yu X Q, Tian Y. Research advances in integrated electron accelerators driven by spectrum band from terahertz to optical waves[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(17): 1714008.
- [4] 王爱伟, 李驰, 戴庆. 基于相干电子源的超快低能电子全息成像[J]. 中国激光, 2023, 50(1): 0113003
Wang A W, Li C, Dai Q. Ultrafast low-energy electron holography based on coherent electron source[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(1): 0113003.
- [5] 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: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2020, 955: 163234.
- [6] Dunham B, Barley J, Bartnik A, et al. Record high-average current from a high-brightness photoinjector[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(3): 034105.
- [7] 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.
- [8] Xie J Q, Demartean M, Wagner R, et al. Synchrotron X-ray study of a low roughness and high efficiency K_2CsSb photocathode during film growth[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(20): 205303.
- [9] Zhang F, Li X P, Li X S. Development of preparation systems with K_2CsSb photocathodes and study on the preparation process [J]. Chinese Physics Letters, 2019, 36(2): 022901.
- [10] Cultrera L, Gulliford C, Bartnik A, et al. Rb based alkali antimonide high quantum efficiency photocathodes for bright electron beam sources and photon detection applications[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(5): 055306.
- [11] Dvořák M. Some properties of the trialkali Sb-K-Rb-Cs photocathode[M]//Photo-electronic image devices, proceedings of the fourth symposium. Amsterdam: Elsevier, 1969: 347-355.
- [12] 高鲁山, 李朝木. 四碱光阴极的研究[J]. 电子学报, 1986, 14(5): 27-31.
Gao L S, Li C M. Investigation of multi-alkali photocathode[J].

- Acta Electronica Sinica, 1986, 14(5): 27-31.
- [13] 王宝林, 李朝木, 曾正清, 等. 改进型[Cs, Rb]Na₂K₂Sb 光阴极的制备研究[J]. 真空与低温, 2009, 15(2): 112-116.
Wang B L, Li C M, Zeng Z Q, et al. Preparation and study of improvement [Cs, Rb]Na₂K₂Sb photo cathode[J]. Vacuum and Cryogenics, 2009, 15(2): 112-116.
- [14] Ettema A R H F, de Groot R A. Electronic structure of Cs₂K₂Sb and K₂CsSb[J]. Physical Review B, 2002, 66(11): 115102.
- [15] Kalarasse L, Bennecer B, Kalarasse F. Optical properties of the alkali antimonide semiconductors Cs₃Sb, Cs₂K₂Sb, CsK₂Sb and K₃Sb[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(3): 314-322.
- [16] Kalarasse L, Bennecer B, Kalarasse F, et al. Pressure effect on the electronic and optical properties of the alkali antimonide semiconductors Cs₃Sb, KCs₂Sb, CsK₂Sb and K₃Sb: Ab initio study[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(12): 1732-1741.
- [17] 舒昭鑫, 张益军, 王兴超, 等. 反位缺陷对 K₂CsSb 光阴极光电性质的影响[J]. 光学学报, 2021, 41(12): 1216001.
Shu Z X, Zhang Y J, Wang X C, et al. Effect of antisite defects on photoelectric properties of K₂CsSb photocathode[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(12): 1216001.
- [18] Wang X C, Zhang K M, Jin M C, et al. First-principles investigation of structural, electronic and optical properties of cubic K₂CsSb with different surface orientations[J]. Solid State Communications, 2022, 356: 114960.
- [19] 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.
- [20] Hafner J. Ab-initio simulations of materials using VASP: density-functional theory and beyond[J]. Journal of Computational Chemistry, 2008, 29(13): 2044-2078.
- [21] Shabaev A, Jensen K L, Finkenstadt D, et al. Density of states of Cs₃Sb calculated using density-functional theory for modeling photoemission[J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10374: 103740L.
- [22] Linnik M, Christou A. Calculations of optical properties for quaternary III-V semiconductor alloys in the transparent region and above (0.2-4.0 eV)[J]. Physica B: Condensed Matter, 2002, 318(2/3): 140-161.
- [23] 张登琪, 田汉民, 何全民, 等. 低浓度 Ge 掺杂及 Sn、Ge 替换 CsPbI₃ 的电光学性质[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(15): 1516002.
Zhang D Q, Tian H M, He Q M, et al. Electronic and optical properties of low-concentration Ge doping and substitution of Sn and Ge for CsPbI₃[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(15): 1516002.
- [24] Bechstedt F, Scheffler M. Alkali adsorption on GaAs(110): atomic structure, electronic states and surface dipoles[J]. Surface Science Reports, 1993, 18(5/6): 145-198.
- [25] Lang N D, Kohn W. Theory of metal surfaces: charge density and surface energy[J]. Physical Review B, 1970, 1(12): 4555-4568.
- [26] 吴孔平, 孙昌旭, 马文飞, 等. 铝-金刚石界面电子特性与界面肖特基势垒的杂化密度泛函理论 HSE06 的研究[J]. 物理学报, 2017, 66(8): 088102.
Wu K P, Sun C X, Ma W F, et al. Interface electronic structure and the Schottky barrier at Al-diamond interface: hybrid density functional theory HSE06 investigation[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(8): 088102.
- [27] Phuc H V, Hieu N N, Hoi B D, et al. Tuning the electronic properties, effective mass and carrier mobility of MoS₂ monolayer by strain engineering: first-principle calculations[J]. Journal of Electronic Materials, 2018, 47(1): 730-736.
- [28] Künzel H, Döhler G H, Ploog K. Determination of photoexcited carrier concentration and mobility in GaAs doping superlattices by Hall effect measurements[J]. Applied Physics A, 1982, 27(1): 1-10.

Effect of Rb Doping on Photoelectric Properties of K-Cs-Sb Cathode Material

Han Yunfeng¹, Jin Muchun², Ren Ling², Wang Xingchao², Zhang Kaimin¹, Liu Xiaorong¹,
Qian Yunsheng¹, Zhang Yijun^{1*}

¹School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China;

²North Night Vision Technology Co., Ltd., Nanjing 211106, Jiangsu, China

Abstract

Objective Alkali antimonide photocathodes are widely used in many fields such as radiation detection, photon counting, and accelerator electron source due to their advantages of high quantum efficiency, long lifespan, short response time, and low preparation cost. Since K₂CsSb bi-alkali photocathode has high photosensitivity ranging from 300 nm to 650 nm, it is often used as the key component of large-area microchannel plate photomultiplier tube and dynode photomultiplier tube. K-Cs-Rb-Sb tri-alkali photocathodes may exhibit more outstanding performance in spectral response enhancement and thermionic emission suppression compared to conventional K₂CsSb bi-alkali photocathode. So far, there have been little theoretical researches on K-Cs-Rb-Sb tri-alkali photocathodes. Due to the difficulty in controlling the stoichiometric ratio of alkali metal elements during the actual preparation processes of K-Cs-Rb-Sb photocathodes, and in fact K-Cs-Rb-Sb tri-alkali photocathodes with different stoichiometric ratios have different photoemission properties, it is necessary to analyze the mechanism of Rb doping leading to different photocathode properties from the atomic and electronic perspective, thereby providing theoretical guidance for designing excellent alkali antimonide photocathodes.

Methods The $K_2Cs_{2-x}Rb_xSb$ bulk models and the (111)-oriented surface models with different Cs/Rb ratios corresponding to K_2CsSb , $K_2Cs_{0.75}Rb_{0.25}Sb$, $K_2Cs_{0.5}Rb_{0.5}Sb$, $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$, and K_2RbSb were established. The K_2CsSb unit cell belongs to the DO_3 cubic structure with a lattice constant of 0.8615 nm, and the space group is $Fm-3m$. According to the number of Cs atoms in K_2CsSb replaced by Rb atoms, the lattice constants of several K-Cs-Rb-Sb bulk models after atom replacements were obtained by Vegard law. On the basis of the K_2CsSb (111) Cs-terminated surface, six, eight, twelve, and sixteen Cs atoms were replaced from top to bottom, to obtain the K-Cs-Rb-Sb(111) surface models with different Cs/Rb ratios. To eliminate inter-layer interactions caused by the periodic mirror interaction between the surface slabs, a vacuum layer of 2 nm was set along the z -axis, including an upper vacuum layer with a thickness of 1.5 nm and a lower vacuum layer with a thickness of 0.5 nm. During the structural optimization process, the upper surface atoms with a thickness of 0.8 nm were allowed to fully relax, while the remaining atoms were constrained. The VASP software package using the first-principles calculation method based on the density functional theory was adopted. The projected augmented wave method was used as the pseudo potential, the generalized gradient approximation function proposed by Perdew-Burke-Ernzerhof was used to express the exchange correlation interaction, the plane wave expansion with a cut-off energy of 500 eV was used, and the conjugate gradient method was used to optimize the lattice constants and atom positions of the diverse models. The K-point grid in the Monkhorst-Pack form was set as $6 \times 6 \times 6$ for bulk models and $6 \times 6 \times 1$ for surface models, respectively.

Results and Discussions The calculation results indicate that when Rb atoms replace Cs atoms in the K-Cs-Rb-Sb bulk models with different Cs/Rb ratios, the optical properties including reflectivity, refractive index, extinction coefficient, and absorption coefficient are hardly affected by Rb doping. This implies that the incorporation of Rb atoms has minimal impact on the optical properties of K_2CsSb material. From the perspective of formation energy and formation enthalpy, all the K-Cs-Rb-Sb bulk models where Rb atoms replace K atoms have positive formation energies, and the corresponding formation enthalpies are larger than that of the K_2CsSb model. This indicates that it is very difficult for K atoms to be replaced by Rb atoms in the preparation process of K-Cs-Rb-Sb tri-alkali photocathodes. At the same time, all K-Cs-Rb-Sb bulk models where Rb atoms replace Cs atoms have negative formation energies, and the corresponding formation enthalpies are less than that of the K_2CsSb model, indicating that all the models where Rb atoms replace Cs atoms are easy to form with better thermodynamic stability. As the number of Rb atoms replacing Cs atoms increases, the formation energies and formation enthalpies gradually decrease. This means that in the presence of both Cs and Rb, the $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ model is the easiest to form and the most stable. All K-Cs-Rb-Sb bulk models exhibit the property of p-type semiconductor, and $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ has the smallest bandgap. For K-Cs-Rb-Sb surface models with different Cs/Rb ratios, the vacuum levels, surface energies, and electron effective masses gradually decrease. Among them, the $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ surface model has the smallest ionization energy, indicating that its electrons generated under external light excitation are more likely to transit from the valence band top to the conduction band bottom and move in the conduction band. This is beneficial for enhancing the spectral response of the photocathode and further improving the photoelectric conversion efficiency. Doping Rb element in K_2CsSb can increase the work function of the surface model. On the whole, the $K_2CsRb_{0.250.75}Sb$ (111) with a larger work function and surface can prevent the escape of some hot electrons while ensuring that a large number of photoelectrons can escape from the surface, in order to achieve the reduction of cathode dark current without reducing its quantum efficiency. In the surface model containing K, Cs, and Rb alkali metals, $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ has the highest conductivity, because the concentration of conduction band electrons gradually increases, and the effective mass of conduction band electrons in the surface model decreases as the number of Cs atoms replaced by Rb atoms increases.

Conclusions When Rb atoms replace Cs atoms, Rb doping has little effect on the optical properties of K-Cs-Rb-Sb cathode materials. For K-Cs-Rb-Sb bulk models with different Cs/Rb ratios, $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ has the lower formation energy and formation enthalpy, indicating that it is easy to form under natural conditions and it is thermodynamically stable. For the surface models, $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ has the smaller surface energy and higher conductivity, as well as the smallest bandgap and ionization energy. Besides, the work function of $K_2Cs_{0.25}Rb_{0.75}Sb$ is larger than that of K_2CsSb . Therefore, the K-Cs-Rb-Sb cathode with a Cs/Rb ratio (atomic number fraction) of 1 : 3 is considered to be a stable photoemission material with high quantum efficiency, low dark current, and good conductivity. The research results can provide guidance for the preparation of high-performance K-Cs-Rb-Sb photocathodes. In the traditional K_2CsSb photocathode preparation process, doping Rb elements can reduce the dark noise of the photomultiplier tube while maintaining a high level of quantum efficiency, thereby improving the detection sensitivity and accuracy of the device in practical applications.

Key words materials; K-Cs-Sb photocathode; Rb doping; photoelectric properties; first-principles