

基于MXene涂层保护Cs₃Sb异质结光阴极材料的计算筛选

白亮 赵启旭 沈健伟 杨岩 袁清红
钟成 孙海涛 孙真荣

Computational screening of photocathodes based on layered MXene coated Cs₃Sb heterostructures

Bai Liang Zhao Qi-Xu Shen Jian-Wei Yang Yan Yuan Qing-Hong Zhong Cheng Sun Hai-Tao
Sun Zhen-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 218504 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210956

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210956>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于二维材料异质结可饱和吸收体的超快激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber

物理学报. 2020, 69(18): 188102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201235>

异质结构在光伏型卤化物钙钛矿光电转换器件中的应用

Application of heterostructures in halide perovskite photovoltaic devices

物理学报. 2020, 69(16): 167804 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200591>

碱金属和碱土金属掺杂二维GaN材料电磁特性的第一性原理计算

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials

物理学报. 2019, 68(23): 237303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191246>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>

基于二维材料的自旋-轨道矩研究进展

Research progress of spin-orbit torques based on two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(12): 127501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210004>

基于 MXene 涂层保护 Cs₃Sb 异质结光 阴极材料的计算筛选*

白亮¹⁾ 赵启旭¹⁾ 沈健伟¹⁾ 杨岩¹⁾ 袁清红¹⁾
钟成²⁾ 孙海涛^{1)3)†} 孙真荣^{1)3)‡}

1) (华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200241)

2) (武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

3) (山西大学, 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2021 年 5 月 20 日收到; 2021 年 6 月 15 日收到修改稿)

以铯化铟 (Cs₃Sb) 为代表的碱金属型半导体光阴极具有高量子效率、低电子发射度、光谱响应快等特点, 可作为理想的新型电子发射源. 然而 Cs₃Sb 中碱金属敏感于含氧气体, 从而导致其结构不稳定, 工作寿命低, 影响电子发射效率. 利用超薄层状的二维材料进行涂层保护 Cs₃Sb 基底, 有望构建新型高性能光阴极材料, 但目前仍然缺乏适合的二维材料, 能够在保护基底同时维持低功函数 (W) 和高量子效率. 近年来二维过渡金属碳/氮化物 (MXene) 材料逐渐成为研究热点, 其灵活引入的悬挂键可以很好地调控 MXene 材料的结构和电子特性. 本文系统构建了一系列 M₂CT₂-Cs₃Sb 异质结, 基于第一性原理计算分析了过渡金属元素 (M)、原子配比 (M/C)、堆垛构型及悬挂键 (T) 等对其 W 的影响. 研究表明, 不同悬挂键类型对构建异质结的 W 影响显著, 相对于其他悬挂键 (—F/—O/—Cl/—S/—NH), 带有 —OH/—OCH₃ 悬挂键构成的 M₂CT₂-Cs₃Sb 异质结具有相对较低的 W . 利用差分电荷密度和能级修正分析解释了异质结 W 的变化原因, 即异质结界面电荷重新分布导致界面偶极方向不同, 造成电子逸出的势垒不同. 经过筛选后发现, M₂C(OH)₂ (M = V, Ti, Cr) 和 M₂C(OCH₃)₂ (M = Ti, Cr, Nb) 结构可以看作理想的涂层材料, 尤其是 V₂C(OH)₂-Cs₃Sb ($W = 1.602$ eV) 和 Ti₂C(OCH₃)₂-Cs₃Sb ($W = 1.877$ eV). 本研究不仅有助于深入理解 MXene-Cs₃Sb 异质结电子结构和光学性质, 同时也为高性能光阴极材料的计算筛选提供参考依据.

关键词: 碱金属光阴极, 二维材料, 异质结, 第一性原理

PACS: 85.60.Ha, 68.65.-k, 79.60.Jv, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.70.20210956

1 引言

光阴极材料作为电子辐射源的核心部件, 被应用于 X-ray 自由电子激光器、X-ray 能量回旋加速器^[1,2]、超快电子衍射、超快电子显微镜^[3,4] 和冷冻

电子显微镜^[5,6] 等领域, 受到了研究者的广泛关注. 通常评价光阴极材料性能优异的参数主要包括电子逸出功、量子效率、电子发射度和工作寿命等^[7,8]. 相比传统的金属光阴极, 碱金属型半导体光阴极, 如 Cs₃Sb, Na₂KSb-Cs 和 K₂CsSb 等, 具有较低电子逸出功, 使得其量子效率优于传统金属光阴极几个

* 国家自然科学基金 (批准号: 12034008, 11727810, 51873160) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: htsun@phy.ecnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zrsun@phy.ecnu.edu.cn

数量级^[9–11]. 然而, 前期研究表明, 碱金属光阴极易受 O₂, CO, CO₂ 和 H₂O 等含氧气体的侵蚀^[10,12–15], 造成其结构不稳定, 从而导致工作寿命降低, 难以维持长时间的高量子效率, 一定程度上限制了其实际应用.

为了提高光阴极材料的稳定性, 可以对其材料表面进行改性, 常见的表面改性过程包含物理修饰和表面涂层等. 物理修饰主要包含表面条纹化和周期格点化等^[16,17], 而表面涂层的改性效果主要与基底材料、涂层材料的类型和层数有关^[18,19]. 理想的涂层在保护光阴极材料, 提高其结构稳定性的同时, 应避免对光阴极材料的其他性能参数造成显著影响, 比如, 对于碱金属型半导体光阴极的保护涂层而言, 应具有较高的激发光透过率、不敏感于残余气体以及不显著增加电子逸出功等特性. 前期研究表明, 基于 CsBr/CrI, W/Cr 等作为保护涂层可以提高光阴极材料的结构稳定性, 但是由于表面势垒或电子逸出功的增大, 极大地降低了光电辐射效率^[18,20–22]. 文献^[23–28] 先后尝试使用石墨烯材料去保护 Cu, K₂CsSb, CsPbX₃ (X = Br, I) 等阴极, 实验证明石墨烯具有较好的保护作用, 但功函数和量子效率的变化规律仍不清楚. Wang 等^[19] 修正了 Spicer 提出的电子发射模型, 表面涂层后光阴极的量子效率 (QE_{coated}) 可表示为

$$QE_{\text{coated}}(hv) = \frac{N_e}{N_h} = \frac{1}{1 + \frac{I_a}{L(hv)}} \frac{hv - W}{hv} T_{\text{opt}} T_e$$

其中 N_h 表示入射光子个数; N_e 表示辐射电子个数; I_a 表示光学吸收长度, 定义为光子吸收系数 $\alpha(hv)$ 的倒数; $L(hv)$ 为辐射电子的散射长度; T_{opt} 和 T_e 分别为 MXene 涂层的光子和电子透过率; hv 为辐射电子的能量; W 为光阴极的电子逸出功 (即功函数). 由于涂层材料通过范德瓦耳斯弱相互作用吸附在 Cs₃Sb 表面, 因此可以认为其光学吸收长度 I_a 和电子散射长度 $L(hv)$ 不随 MXene 涂层变化, 而超薄单层 MXene 结构对光子透过率 T_{opt} 和电子透过率 T_e 的影响可忽略不计, 因此可以近似认为较低的 W 可有利于维持光阴极的高 QE^[19,29]. 因此, 如何寻找更多种类的适合涂层材料是关注的焦点, 使其在保持光阴极材料稳定性的同时维持其高的 QE.

二维 (2D) 材料作为一类超薄层状的周期性材料, 被广泛应用于信息、能源、环境和生物等领域, 可作为理想的涂层材料, 但其对 W 的影响规律尚

不明晰. Wang 等^[19] 通过第一性原理计算研究了石墨烯 (Graphene)、二硫化钼 (MoS₂) 和氮化硼 (BN) 3 种典型 2D 材料对碱金属阴极 Cs₃Sb 材料的影响, 发现 BN-Cs₃Sb 的能级结构与 Graphene-Cs₃Sb、MoS₂-Cs₃Sb 不同, BN 的导带底 (CBM) 高于 Cs₃Sb 的费米能级 (E_F), 进而使得 BN-Cs₃Sb 异质结的功函数降低, 其 QE 和 Cs₃Sb 基底的 QE 相比得以保持. 在此工作基础上, Wang 等进一步基于 “C2DB” 2D 材料数据库^[30], 初步筛选出 28 种 2D 材料, 其能带结构与 BN 类似, 并提出两类潜在的理想涂层材料, 即氢化石墨烯和氢化过渡金属碳/氮化物 (MXenes)^[31]. 与此同时, 本课题组前期的工作基于 Mounet 等^[32] 预测的易剥离 2D 材料数据库, 利用第一性原理计算模拟了 222 种 2D-Cs₃Sb 异质结的能级结构, 并分析了 2D 材料的电子特性对异质结 W 的影响, 发现 2D 材料的电子亲和势 (EA) 与异质结的 W 之间存在较强线性相关性, 并据此筛选出若干 W 降低的异质结结构^[33].

MXene 材料作为一种新型 2D 材料, 其化学式表示为 $M_{n+1}X_n$, 其中 M 代表过渡金属原子, X 代表碳或氮原子, 近年来被广泛应用于催化节能、能量储能、气体感应和压力传感等领域^[34–40]. Naguib 等^[41] 于 2011 年首次合成了 MXene 材料, 使用 HF 溶液刻蚀 Ti₃AlC₂ 体系中的金属 Al 原子, 得到仅有共价键的层状 Ti₃C₂ 结构. MAX 或类 MAX 相结构中存在不稳定的 M–A 金属键^[42], 采取特定方法刻蚀 A 元素, 然后通过机械剥离, 即可得到层状的 MXene 材料. MXene 材料自发现之初就受到研究者们广泛关注, 在此之后大量的理论计算和实验工作推动了 MXene 材料结构设计和合成方式的不断发展^[43,44]. 当前 MXene 材料已从 Ti₃C₂ 体系扩展到多种结构, 主要体现在元素类型^[45–48]、组合方式^[49–54] 和悬挂键的多样化^[55–58]. 其中, 悬挂键的类型对 MXene 材料的特性影响尤为显著. Yang 等^[59] 通过第一性原理计算发现 Ti₂C, Ti₃C₂ 对 –O/–OH/–F 具有较高的表面吸附活性, 电子结构分析表明 Ti₂C, Ti₃C₂ 表面活性来自于未极化的 Ti-3d 轨道. Zhang 等^[60] 研究发现 –OH 覆盖率对 M₂XO_{2–2x}(OH)_{2x} (M = Ti, V; X = C, N) 结构的析氢活性影响较大. Khazaei 等^[61] 通过理论计算分析了 –O/–F/–OH 悬挂键对 M₂C (M = Sc/Ti/Zr/Hf/V/Nb/Ta) 的影响, 进一步对带有 –F/–O/–OH 悬挂键的构型进行能量分析, 筛选出了

66 种构型稳定的 MXene 结构 [62]. Zhang 等 [63] 在此基础上补充分析了—Cl/—S 悬挂键的构型, 且把 M_2C 结构扩展到 M_2N 结构, 得到多种构型稳定的 MXene 结构.

本文基于第一性原理计算系统研究了一系列 MXene 材料 M_2CT_2 和 M_2CT_2 - Cs_3Sb 异质结的电子结构特性, 考察了 M 元素、M/C 配比、堆垛构型和悬挂键 (T) 对光阴极材料 W 的影响, 进一步研究了包含—F/—O/—OH/—Cl/—S/—OCH₃/—NH 这 7 种悬挂键的影响. 在上述基础上, 筛选出若干具有 W 降低或不变的异质结结构, 并分析了 M_2CT_2 的能级结构与 M_2CT_2 - Cs_3Sb 的 W 之间的关系, 最后结合差分电荷密度图和能级修正分析解释了 W 变化的内在原因. 本项工作有助于深入理解 MXene- Cs_3Sb 异质结的电子和光学性能, 为未来设计基于 MXene 涂层的光阴极材料提供理论依据.

2 计算细节

2.1 计算方法

本文基于密度泛函理论的第一性原理方法 [64,65], 采用 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件 [66] 计算模拟了 MXene 和 MXene- Cs_3Sb 异质结的电子结构特性. 采用 Projector Augmented-Wave (PAW) 方法 [67,68] 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 型交换关联泛函 [69,70] 处理电子间的交换相关作用, 使用 DFT-D3 色散修正 [71] 和偶极修正 [72] 的方法描述异质结面间的范德瓦耳斯力, 使用 Monkhorst-Pack 方法分割布里渊区的 k 点网络, 格点密度为 $0.03 \text{ \AA}^{-1}$. 计算所采取的截断能为 500 eV, 能量收敛标准为 10^{-5} eV, 力收敛标准为 10^{-4} eV/atom, 采取 Blochl 修正的四面体方法 (IS-MEAR = -5) 进行结构弛豫并得到电子自由能.

2.2 结构建模

Cs_3Sb 结构的点群为 $Fm\bar{3}m$, 晶格常数 $a = b = 6.61 \text{ \AA}$, Cs 原子和 Sb 原子的比例为 3:1, 计算选取三层 [111] 切面的 AABA 型 Cs_3Sb 基底 [73]. 使用本课题组自主编写的“2DHS Maker”脚本构建异质结, 通过 Zur-McGill 算法调整晶格常数、角度、面积和面间堆垛位置等参数, 真空层间距设置为 30 $\text{\AA}$, 关于“2DHS Maker”的细节描述可见参考

文献 [33]. 并系统研究了不同 M_2CT_2 结构对光阴极电子特性的影响, 包含 $M = Sc, Ti, Cr, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, V, W$ 这 11 种过渡金属, 以及 $T = -F/-O/-OH/-Cl/-S/-OCH_3/-NH$ 这 7 种悬挂键的影响. 其中, 带—O/—F/—OH 悬挂键的 M_2C 结构来源于 Khazaei 等 [62] 的工作, 带—S/—Cl 悬挂键的 M_2C 结构来源于 Zhang 等 [63] 的工作, 带—OCH₃/—NH 悬挂键的 M_2C 结构未有文献报道, 它们的结构来源于本文的计算筛选. 以 $Zr_2C(NH)_2$ 型 MXene 结构为例, 图 1 展示了—NH 悬挂键的 M-top/X-top/Mixed 这 3 种构型结构, 其中 M-top 构型的悬挂键位于 MXene 结构中 M 原子的正上方, X-top 位于 X 原子的正上方, Mixed 构型是 M-top 和 X-top 构型的混合形式, 是一种上下不对称的结构.

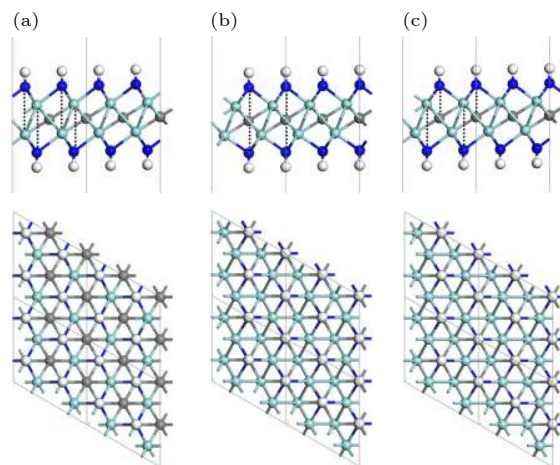


图 1 $Zr_2C(NH)_2$ 结构的 3 种构型 (a) M-top 构型; (b) X-top 构型; (c) Mixed 构型

Fig. 1. Three types of $Zr_2C(NH)_2$ structure: (a) M-top style; (b) X-top style; (c) Mixed style.

由于过渡金属 M 和悬挂键类型 T 均会影响 MXene 结构的稳定性, 图 2 给出了 $M_2C(NH)_2$ 和 $M_2C(OCH_3)_2$ 的计算筛选结果. 其中颜色越蓝, 表示相对能量 (E/eV) 越低, 对应的构型则越稳定. 比如, $M_2C(NH)_2$ ($M = Sc, Cr, Mo, W$) 的 X-top 构型、 $M_2C(NH)_2$ ($M = Ti, V, Zr, Hf$) 和 $M_2C(OCH_3)_2$ ($M = Y, Zr, Nb, Hf, Ta$) 的 M-top 构型、 $M_2C(NH)_2$ ($M = Y, Nb, Ta$) 和 $M_2C(OCH_3)_2$ ($M = Sc, Ti, Cr, Mo, W$) 的 Mixed 构型, 均相比其他两种构型更加稳定. 本文所构建的异质结都是基于最稳定的 MXene 结构.

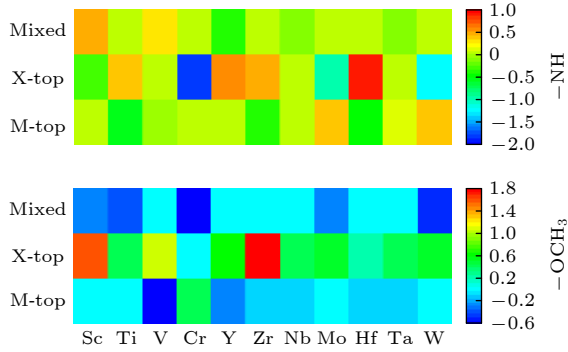


图 2 M_2CT_2 结构的 3 种构型 (M-top 构型, X-top 构型, Mixed 构型) 相比于无悬挂键的 M_2C 结构的相对能量差 ($\Delta E/\text{eV}$), 其中颜色越蓝, 表示相对能量越低, 对应的构型则越稳定

Fig. 2. Relative energy difference ($\Delta E/\text{eV}$) for the M-top, X-top and mixed configurations of M_2CT_2 structures with respect to those of M_2C structures. The blue color represents the lowest energy and stable configuration.

3 结果与讨论

3.1 M 元素和 M/C

如图 3 所示, 随着过渡金属 M 原子序数的不断增大, 未带悬挂键的 M_2C 及其对应异质结 $M_2C\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 结构的 W 呈现明显周期性规律变化. 同一周期的原子序数不断增大, W 不断增大, 比如 $W(\text{Sc}_2\text{C}) < W(\text{Ti}_2\text{C}) < W(\text{V}_2\text{C}) < W(\text{Cr}_2\text{C})$. 这主要是由于 M 元素的电负性大小不同造成的. 同一周期元素从左到右, 非金属性增强, 电负性变大. 根据鲍林标度电负性大小, $\text{Sc}(1.36) < \text{Ti}(1.54) < \text{V}(1.63) < \text{Cr}(1.66)$. 因此, M_2C 结构的得电子能力越强, 电子逸出势垒越大, 对应的功函数越大. 进一步添加 Cs_3Sb 基底后, 异质结仍保持上述变化规律, 即 $W(M_2C) \approx W(M_2C\text{-Cs}_3\text{Sb})$. 此外, 还考察了其他悬挂键 $M_2\text{CF}_2$, $M_2\text{CO}_2$, $M_2\text{C}(\text{OH})_2$, $M_2\text{CCl}_2$, $M_2\text{CS}_2$, $M_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$, $M_2\text{C}(\text{NH})_2$ 的 W 变化情况, 如图 S1—图 S7 (online) 所示. 与 M_2C 类似, 形成异质结后并不显著影响原始 MXene 的 W 大小. 对于 $M_2\text{CF}_2$ 和 $M_2\text{CO}_2$, 其仍保持与 M_2C 类似的周期变化规律. 对于其他悬挂键类型, 不同过渡金属元素的 W 随原子序数变化并无明显变化规律. 以 $\text{Nb}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 与 $\text{Nb}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 为例, 进一步研究了 MXene 结构中 M 与 C 原子在 3 种原子配比 ($n = 1, 3, 4$) 下 W 的变化规律, 如图 S8 (online) 所示. 结果发现, 它们的 W 数值并不敏感于原子配比, 尤其是对于 $\text{Nb}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 异质结的影

响小于对 $\text{Nb}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 的影响, 不同悬挂键下 M/C 配比对异质结 W 的影响规律类似. 最后, 考察了其两种过渡金属 Ta 和 Ti, 即 $\text{Ta}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 与 $\text{Ta}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ ($n = 1, 2, 3$), $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 与 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), 具体结果见如图 S9 和图 S10 (online), 发现其变化规律与 $\text{Nb}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$, $\text{Nb}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 相同.

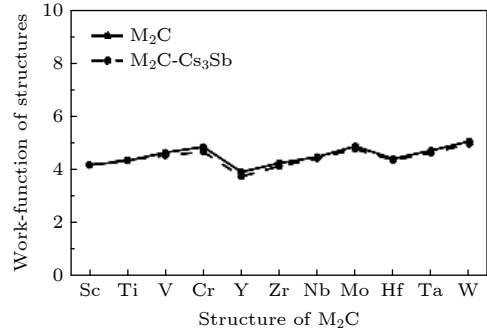


图 3 $M_2C/M_2C\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 结构的功函数 (W , eV) 随 M 原子序数变化图

Fig. 3. Work-function (W , eV) of M_2C and $M_2C\text{-Cs}_3\text{Sb}$ structure vary with metal elements.

3.2 堆垛构型

不同的层间堆垛构型会影响构建异质结的结构, 进而影响其 W 大小. 本文通过自主编写的 2DHS Maker 脚本, 基于 Zur-McGill 算法优化了异质结的面间堆垛位置, 而且构建的异质结都是在最稳定的 MXene 结构基础上进行. 对于 M-Top 和 X-Top 构型的 MXene, 在与 Cs_3Sb 基底形成异质结时, 并无上下表面区分. 但是对于 Mixed 构型而言, 存在上下表面的区别, 因此构建的异质结结构不同. 由于 Mixed 结构是 M-top 和 X-top 构型的混合形式, 异质结中 2D 材料的上表面以 M-top 构型分布, 下表面以 X-top 构型分布, 称为 Model-1; 把上表面为 X-top 构型, 下表面为 M-top 构型, 称为 Model-2. 在 Khazaei 等^[62] 和 Zhang 等^[63] 的前期工作基础上, 选取 Sc_2CO_2 , Ta_2CS_2 和 $\text{Zr}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 这 3 种结构为例, 它们的最稳定结构均为 Mixed 构型, 分析 Mixed 构型上下表面对异质结电子特性的影响, 如图 4 所示. 表 1 列出了 3 种 $M_2CT_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 异质结的 Model-1 和 Model-2 型的 W 和层间结合能 (E_b) 大小, 结合能计算公式为 $E_b = [E(\text{AB}) - E(\text{A}) - E(\text{B})]/S$, 其中 $E(\text{AB})$, $E(\text{A})$ 和 $E(\text{B})$ 表示 AB, A 和 B 结构的电子自由能, S 表示异质结的接触面面积. 数据表明, 不同堆垛表面对 M_2CT_2

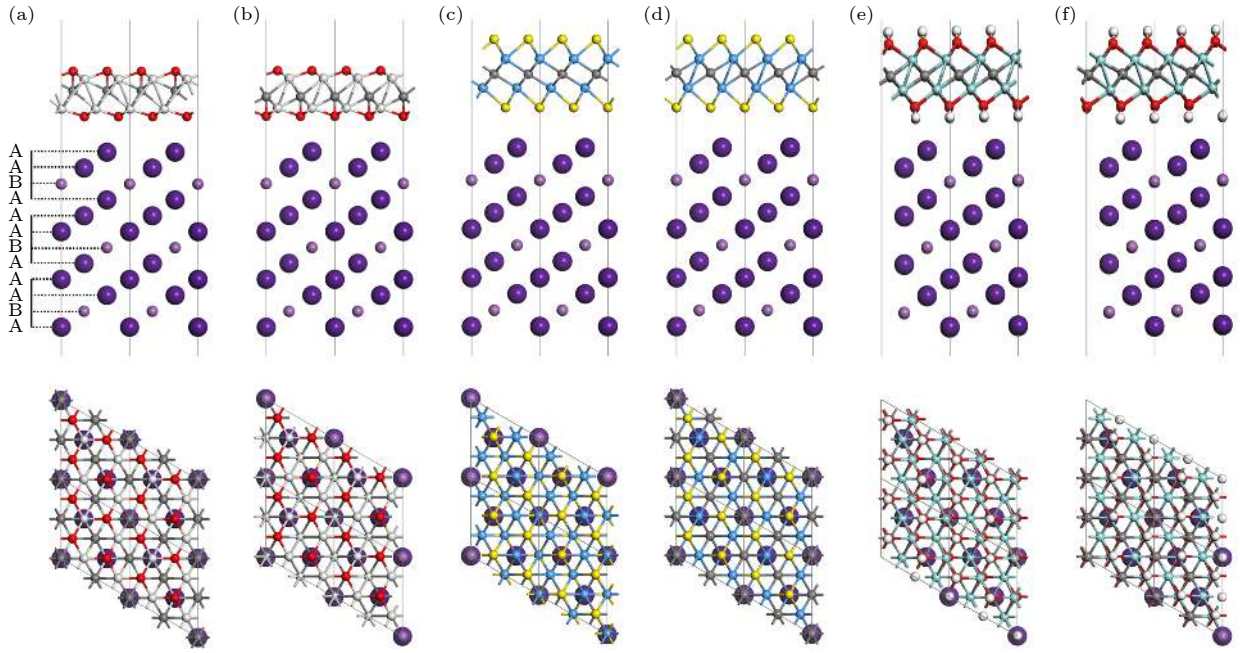


图 4 Mixed 型异质结示意图 (a) 和 (b) Model-1 型和 Model-2 型 $\text{Sc}_2\text{CO}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 异质结; (c), (d) 和 (e), (f) 则分别对应 $\text{Ta}_2\text{CS}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 和 $\text{Zr}_2\text{C}(\text{OH})_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 异质结. 红球, O 原子; 灰球, C 原子; 深紫色球, Cs 原子; 浅紫色球, Sb 原子; 绿球, Zr 原子; 蓝球, Ta 原子; 黄球, S 原子; 白球, Sc/H 原子; (a) 中的 A, B 分别表示 Cs_3Sb 基底中的 Cs, Sb 原子

Fig. 4. Mixed style of heterostructures, subgraph (a) and (b) refer to the Model-1 and Model-2 style of $\text{Sc}_2\text{CO}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ structure, subgraph (c) and (d) to $\text{Ta}_2\text{CS}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$, subgraph (e) and (f) to $\text{Zr}_2\text{C}(\text{OH})_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$. The red, gray, dark purple, light purple, green, blue, yellow and white balls represent O, C, Cs, Sb, Zr, Ta, S and Sc/H atoms respectively. A and B in panel (a) refer to the Cs and Sb atoms respectively, in the Cs_3Sb basement.

表 1 $\text{Sc}_2\text{CO}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}/\text{Ta}_2\text{CS}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}/\text{Zr}_2\text{C}(\text{OH})_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 的 Model-1 和 Model-2 型异质结的功函数和层间结合能
Table 1. Work-function and binding energy of $\text{Sc}_2\text{CO}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$, $\text{Zr}_2\text{C}(\text{OH})_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ and $\text{Ta}_2\text{CS}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ in Model-1 and Model-2.

	M_2CT_2		$\text{M}_2\text{CT}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ in Model-1		$\text{M}_2\text{CT}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ in Model-2		
	W_0/eV	W_1/eV	$\Delta W_1/\text{eV}$	$E_{b1}/(\text{meV}\cdot\text{\AA}^{-2})$	W_2/eV	$\Delta W_2/\text{eV}$	$E_{b2}/(\text{meV}\cdot\text{\AA}^{-2})$
Sc_2CO_2	5.484	3.547	-1.937	-4.161	2.096	-3.388	-5.705
Ta_2CS_2	5.383	4.490	-0.893	-6.122	5.076	-0.307	-5.364
$\text{Zr}_2\text{C}(\text{OH})_2$	1.701	2.064	0.363	-1.701	2.078	0.377	-1.778

Cs_3Sb 的 W 影响显著, 异质结层间 E_b 越大, 异质结的 W 相对 M_2CT_2 变化越大. 对于 $\text{Sc}_2\text{CO}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$ 而言, 其对应 Model-1 型异质结的 E_{b1} 和 W_1 分别为 $-4.161 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 和 3.547 eV , Model-2 型异质结的 E_{b2} 和 W_2 分别为 $-5.705 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 和 2.096 eV , 相比 Sc_2CO_2 ($W = 5.484 \text{ eV}$), 分别减小了 $\Delta W_1 = -1.937 \text{ eV}$ 和 $\Delta W_2 = -3.388 \text{ eV}$; 对于 $\text{Ta}_2\text{CS}_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$, 其 Model-1 和 Model-2 的 W 分别减小 $\Delta W_1 = -0.893 \text{ eV}$ 和 $\Delta W_2 = -0.307 \text{ eV}$; 而对于 $\text{Zr}_2\text{C}(\text{OH})_2\text{-Cs}_3\text{Sb}$, 其 Model-1 和 Model-2 的 W 分别增加 $\Delta W_1 = 0.363 \text{ eV}$ 和 $\Delta W_2 = 0.377 \text{ eV}$. 因此可以看出, 不同的堆积构型对异质结的 W 影响不同, 其影响主要来源于 MXene 结构本身的差异性, 比如过渡金属元素和悬挂键种类.

3.3 悬挂键类型 (T)

图 5(a) 统计了带有不同悬挂键的 $\text{M}_2\text{C-Cs}_3\text{Sb}$ 结构的 W 大小. 由图 5(a) 可见带 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 悬挂键的异质结的 W 明显低于其他类型的悬挂键, 如 $-\text{F}/-\text{Cl}/-\text{O}/-\text{S}$. 其中, 带 $-\text{O}$ 悬挂键异质结的 W 受过渡金属 M 的影响相比其他悬挂键更为明显. 与 Cs_3Sb 基底的功函数相比 ($W = 1.919 \text{ eV}$)^[19], 带 $-\text{OCH}_3/-\text{OH}$ 悬挂键的异质结的 W 平均值大小相对更低, 可以视作潜在的理想 2D-MXene 涂层材料. 上述结果可归因于 $-\text{OH}/-\text{OCH}_3$ 悬挂键本身的电负性较弱, 得电子能力较弱, 给电子能力较强, 因此带 $-\text{OH}/-\text{OCH}_3$ 悬挂键的 M_2CT_2 本身 W 就较低 (如图 S11 (online) 所示), 而形成异质结并不显著影响 W 变化^[31,74].

进一步统计了带—OH 和—OCH₃ 悬挂键的 M₂CT₂ 和 M₂CT₂-Cs₃Sb 的 W 和 E_b , 结果见表 2. 对于—OH 悬挂键, M₂C(OH)₂-Cs₃Sb 异质结的 W 分布在 1.602—2.599 eV 之间, E_b 分布在 -0.600 至 -3.715 meV/Å² 之间. 其中, V₂C(OH)₂-Cs₃Sb 的 W 为 1.602 eV, 其 W 是 M₂C(OH)₂-Cs₃Sb 异质结中最小的. 对于—OCH₃ 悬挂键, M₂C(OCH₃)₂-Cs₃Sb 异质结的功函数分布在 1.877—2.118 eV 之间, E_b 分布在 -1.219 至 -2.602 meV/Å² 之间. 其中, Ti₂C(OCH₃)₂-Cs₃Sb 的功函数为 1.877 eV, 其 W 是 M₂C(OCH₃)₂-Cs₃Sb 异质结中最小的. 相比而言, 带—OCH₃ 悬挂键的异质结的 W 和 E_b 分布区间相比—OH 悬挂键的更加集中. 综合 M 元素、M/C 配比和堆垛构型对异质结 W 的影响, 发现悬挂键的类型对 M₂CT₂ 结构的电子特性影响非常显著. 仅从 W 降低的角度考虑, 不加悬挂键的 M₂C

材料不适合做涂层材料, 而 M₂C(OH)₂ (M = V, Ti, Cr) 和 M₂C(OCH₃)₂ (M = Ti, Cr, Nb) 异质结结构的功函数降低, 可视为潜在理想的 MXene 涂层材料.

此外, 图 5(b) 显示了 M₂CT₂ 结构的亲和势 (EA) 和 M₂CT₂-Cs₃Sb 异质结的 W 之间的相关性. 可以看出, 虽然悬挂键不同, 它们之间呈现出明显的线性相关, 其相关系数 (R^2) 为 0.963, 即 M₂CT₂-Cs₃Sb 异质结的 W 明显依赖于 M₂CT₂ 结构的 EA. 计算的 M₂CT₂ 结构中, 大多数呈现金属性质, 少部分的 M₂CT₂ 呈现半导体性质. 图 S12 和图 S13 (online) 显示以 M₂CT₂ 结构的 W /电离能 (IP) 为自变量与 M₂CT₂-Cs₃Sb 的 W 的关系图. 发现 M₂CT₂ 的 EA, W 和 IP 与 M₂CT₂-Cs₃Sb 异质结的 W 均存在较强的相关性, 而其中 EA 与异质结的 W 相关性最强, 这与之前的结论是吻合的 [33].

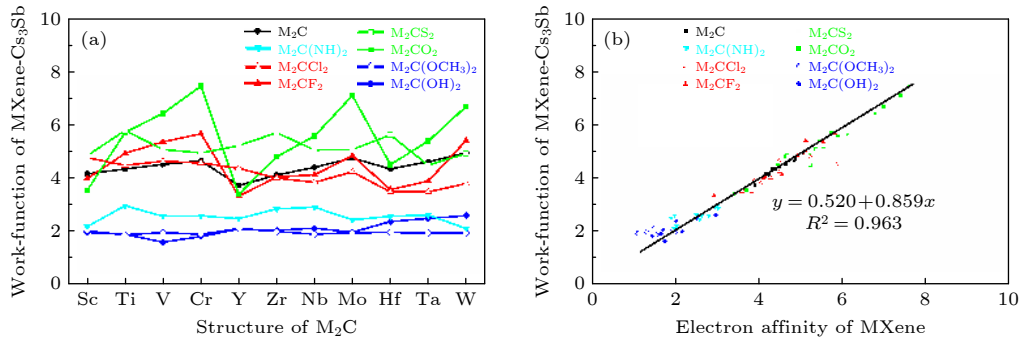


图 5 (a) M₂CT₂-Cs₃Sb 结构的功函数 (W , eV) 随过渡金属 M 和悬挂键 T 以及 (b) M₂CT₂ 结构的亲和势 (EA, eV) 变化图
Fig. 5. (a) Changes of work-function (W , eV) of M₂CT₂-Cs₃Sb structure as a function of elements M and dangling bonds T (b) changes of work-function (W , eV) of M₂CT₂-Cs₃Sb structure as a function of electron affinity (EA, eV) of M₂CT₂.

表 2 带—OH 和—OCH₃ 悬挂键的 M₂CT₂ 和 M₂CT₂-Cs₃Sb 结构的功函数和层间结合能
Table 2. Work-function and binding energy of M₂CT₂ and M₂CT₂-Cs₃Sb structures with dangling bonds of —OH and —OCH₃.

	—OH		M ₂ C(OH) ₂ -Cs ₃ Sb		—OCH ₃		M ₂ C(OCH ₃) ₂ -Cs ₃ Sb	
	W_0 /eV	W_1 /eV	ΔW_1 /eV	$E_{b1}/(\text{meV} \cdot \text{\AA}^{-2})$	W_0 /eV	W_2 /eV	ΔW_2 /eV	$E_{b2}/(\text{meV} \cdot \text{\AA}^{-2})$
Sc ₂ CT ₂	1.549	1.969	0.05	-2.036	2.869	2.025	0.106	-2.101
Ti ₂ CT ₂	1.642	1.897	-0.022	-2.235	1.571	1.877	-0.042	-1.678
V ₂ CT ₂	1.743	1.602	-0.317	-2.065	1.88	1.965	0.046	-1.658
Cr ₂ CT ₂	1.441	1.813	-0.106	-1.848	2.088	1.896	-0.023	-2.418
Y ₂ CT ₂	1.348	2.096	0.177	-3.714	2.404	2.118	0.199	-1.696
Zr ₂ CT ₂	1.700	2.047	0.128	-1.783	1.267	2.003	0.084	-1.300
Nb ₂ CT ₂	2.012	2.126	0.207	-2.941	1.090	1.904	-0.015	-1.265
Mo ₂ CT ₂	2.153	1.974	0.055	-1.934	1.610	1.961	0.042	-2.602
Hf ₂ CT ₂	2.018	2.376	0.457	-3.441	1.582	1.964	0.045	-1.219
Ta ₂ CT ₂	2.511	2.492	0.573	-2.497	1.375	1.952	0.033	-1.359
W ₂ CT ₂	2.962	2.599	0.680	-0.600	2.732	1.946	0.027	-1.456

以 V_2CT_2 - Cs_3Sb 异质结为例, 表 3 考察了不同悬挂键 T 对 V_2CT_2 的 W 的影响, 其中带—S 和—NH 悬挂键的 V_2CT_2 结构具有较小的带隙. 结果发现, 与 Cs_3Sb 基底相比 ($W = 1.919$ eV), $V_2C(OH)_2$ 的 W 可以进一步减小 ($\Delta W = -0.317$ eV), 而 $V_2C(OCH_3)_2$ 的 W 几乎保持不变 ($\Delta W = 0.046$ eV), 其他悬挂键则会造成 W 不同程度的增大 ($\Delta W = 0.659—4.522$ eV). 为了进一步解释上述悬挂键对 W 变化的原因, 图 6 分别展示了 V_2CF_2 - Cs_3Sb 和 $V_2C(OH)_2$ - Cs_3Sb 结构的差分电荷密度图和能级矫正分析示意图, 其他悬挂键见图 S14—S19 (online). 图 6(a) 和图 6(c) 表示差分电荷密度图, 等值面设置为 0.001 e/bohr³ 和 0.0025 e/bohr³, 使用黄色和绿色来表示电荷密度增大和减小, 曲线表示沿 z 方向积分后的径向差分电荷密度, 红色箭头表示界面偶极的方向; 图 6(b) 和图 6(d) 为矫正后的能带示意图, 虚线和实线分别表示真空能级 (E_{vac}) 和 E_F . 对于 $V_2C(OH)_2$ 结构, 其 W (1.743 eV) 小于 Cs_3Sb 结构, E_F 高于 Cs_3Sb , 形成异质结后有利于电荷向 Cs_3Sb 层转移, 使得 Cs_3Sb 层的电荷密度增大, 整体上造成内部偶极由 Cs_3Sb 层指向 V_2CT_2 层. 有趣的是, 观察到在 Cs 原子上会形成局部电荷的重新分布. 此外, 较小的结合能意味着内部电子较离

域, 上述因素会导致电子逸出势垒减小, 异质结的 W 进而减小. 恰恰相反, 对于 V_2CF_2 结构, 其 W 大于 Cs_3Sb , E_F 低于 Cs_3Sb , 形成异质结后 Cs_3Sb 层的电荷密度减小, 内部偶极从 V_2CT_2 层指向 Cs_3Sb 层, 而较大结合能意味着内部电子较局域, 这些因素导致电子逸出的势垒增大, 使得异质结的 W 增大. 总之 V_2CT_2 结构的 W 或 EA 与 V_2CT_2 - Cs_3Sb 异质结的 W 间存在较强的相关性, 其 E_F 能级的相对高低、电子转移的方向、界面偶极方向和束缚电子状态等因素决定了异质结 W 的变化.

表 3 V_2CT_2 的亲势、 V_2CT_2 - Cs_3Sb 结构的功函数和结合能

Table 3. Electron affinity of V_2CT_2 , work-function and binding energy of V_2CT_2 - Cs_3Sb .

	V_2CT_2		V_2CT_2 - Cs_3Sb	
	EA/eV	W /eV	ΔW /eV	E_b /(meV·Å ⁻²)
V_2C	4.637	4.525	2.606	-5.846
V_2CF_2	5.542	5.373	3.454	-7.515
V_2CO_2	6.787	6.441	4.522	-12.23
$V_2C(OH)_2$	1.743	1.602	-0.317	-2.065
V_2CS_2	4.476	4.638	2.719	-5.140
V_2CCl_2	5.551	5.085	3.166	-7.342
$V_2C(OCH_3)_2$	1.88	1.965	0.046	-1.659
$V_2C(NH)_2$	2.629	2.578	0.659	-3.062

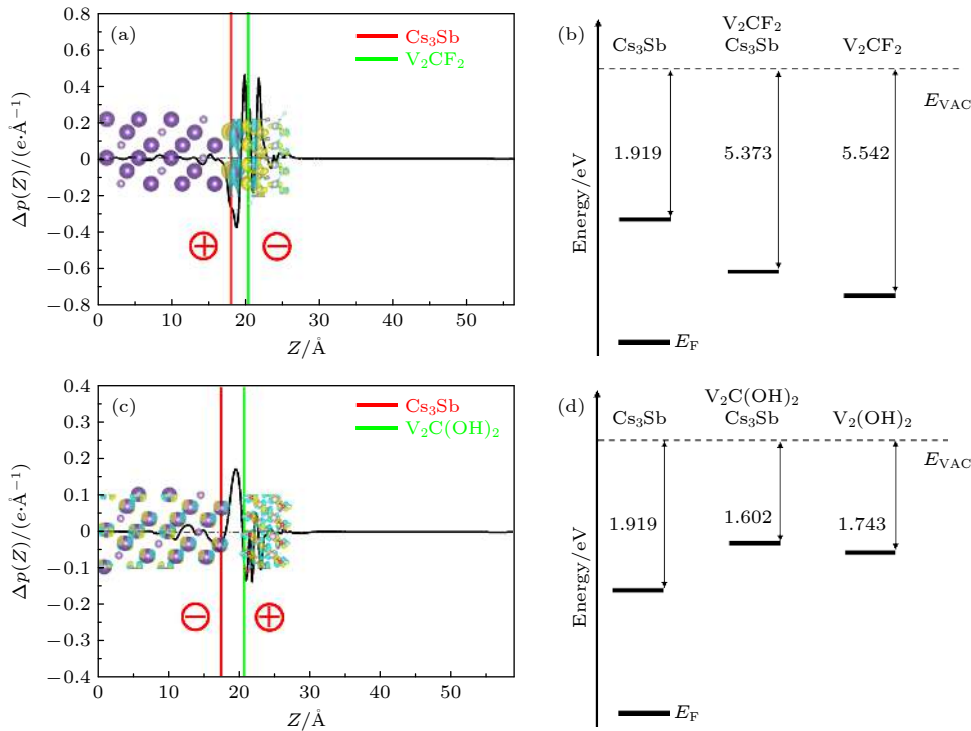


图 6 V_2CT_2 - Cs_3Sb ($T = -F/-OH$) 异质结的差分电荷密度图 (a), (c) 和能级矫正示意图 (b), (d)

Fig. 6. Charge density difference (a), (c) and band alignment (b), (d) of V_2CT_2 - Cs_3Sb ($T = -F/-OH$) structures.

4 结 论

本文系统构建了一系列 M_2CT_2 - Cs_3Sb 异质结, 并计算分析了 M 元素、M/C 配比、堆垛对称性和悬挂键类型 T 对 M_2CT_2 / M_2CT_2 - Cs_3Sb 的 W 的影响. 结果表明, M 元素和 M/C 比对异质结的 W 影响较小; 堆垛构型对异质结的影响来源于 MXene 结构本身的差异性; 悬挂键类型 T 对异质结 W 影响显著. 相比 Cs_3Sb 基底 ($W = 1.919$ eV), 带—OH/— OCH_3 悬挂键的异质结 W 的平均值更低, 而带其他悬挂键的异质结的 W 则不同程度增大. 综合考虑过渡金属元素、原子配比、堆垛构型和悬挂键的影响, 发现 $M_2C(OH)_2$ ($M = V, Ti, Cr$) 和 $M_2C(OCH_3)_2$ ($M = Ti, Cr, Nb$) 异质结结构是筛选后理想的涂层材料. 其中, $Ti_2C(OCH_3)_2$ - Cs_3Sb ($W = 1.877$ eV) 和 $V_2C(OH)_2$ - Cs_3Sb ($W = 1.602$ eV) 在计算的 MXene- Cs_3Sb 异质结中具有最小的 W . 基于 V_2CT_2 - Cs_3Sb 异质结, 利用差分电荷密度图和能级修正分析解释了其 W 变化的内在原因, V_2CT_2 结构的费米能级与 Cs_3Sb 费米能级的相对位置高低, 会导致面间的电子转移趋向不同, V_2CT_2 和 Cs_3Sb 层间的电子重新分布则导致了界面偶极的形成, 促进或者抑制了束缚电子的逸出, 并相应增大或降低了异质结的 W . 带—OH/— OCH_3 悬挂键的 M_2C 结构的费米能级与 Cs_3Sb 费米能级位置略低或接近, 形成异质结后面间电荷密度增加或保持不变, 异质结的 W 减小或不变, 而其他悬挂键的情况则相反, 会造成异质结的 W 增大.

本工作将有助于深入理解 MXene- Cs_3Sb 异质结光阴极材料的电子和光学性能, 为未来设计基于 MXene 的新型光阴极材料提供可靠理论依据. 接下来的研究工作将聚焦在筛选出的异质结结构基础上进一步研究其稳定化机制并积极寻求相关实验合成验证, 并拓展基于 2D- Cs_3Sb 异质结的高性能光阴极数据库.

作者感谢华东师范大学多功能创新平台 (001) 和高性能计算中心提供计算和存储资源.

参考文献

- [1] Gaffney K J, Chapman H N 2007 *Science* **316** 1444
- [2] Bilderback D H, Brock J D, Dale D S, Finkelstein K D, Pfeifer M A, Gruner S M 2010 *New J. Phys.* **12** 035011
- [3] Siwick B J, Dwyer J R, Jordan R E, Miller R J D 2003 *Science* **302** 1382
- [4] Li R K, Musumeci P 2014 *Phys. Rev. Appl.* **2** 024001
- [5] Dandey V P, Budell W C, Wei H, Bohe D, Maruthi K, Kopylov M, Eng E T, Kahn P A, Hinshaw J E, Kundu N, Nimigeen C M, Fan C, Sukomon N, Darst S A, Saecker R M, Chen J, Malone B, Potter C S, Carragher B 2020 *Nat. Methods* **17** 897
- [6] Fan X, Cao D, Kong L, Zhang X 2020 *Nat. Commun.* **11** 3618
- [7] Michelato P 1997 *Nucl. Instrum. Meth. A* **393** 455
- [8] Musumeci P, Giner Navarro J, Rosenzweig J B, Cultrera L, Bazarov I, Maxson J, Karkare S, Padmore H 2018 *Nucl. Instrum. Meth. A* **907** 209
- [9] Bhide G K, Ghosh C 1977 *Physics of Thin Films* (Vol. 59) (Amsterdam: Elsevier) pp123–142
- [10] Cultrera L, Bazarov I, Bartnik A, Dunham B, Karkare S, Merluzzi R, Nichols M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 152110
- [11] Murtaza G, Ullah M, Ullah N, Rani M, Muzammil M, Khenata R, Ramay S M, Khan U 2016 *Bull. Mater. Sci.* **39** 1581
- [12] Dowell D H, Bazarov I, Dunham B, Harkay K, Hernandez-Garcia C, Legg R, Padmore H, Rao T, Smedley J, Wan W 2010 *Nucl. Instrum. Meth. A* **622** 685
- [13] Wang G, Pandey R, Moody N A, Batista E R 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 8399
- [14] Decker R W 1969 *Advances in Electronics and Electron Physics* (Vol. 28) (Amsterdam: Elsevier) pp357–365
- [15] Sommer A H 1973 *Appl. Optics* **12** 90
- [16] Akram M, Bashir S, Jalil S A, ElKabbash M, Aumayr F, Ajami A, Husinsky W, Mahmood K, Rafique M S, Guo C 2019 *Opt. Mater. Express* **9** 3183
- [17] Peng X, Wang Z, Liu Y, Manos D M, Poelker M, Stutzman M, Tang B, Zhang S, Zou J 2019 *Phys. Rev. Appl.* **12** 064002
- [18] Buzulutskov A, Breskin A, Chechik R, Prager M, Shefer E 1997 *Nucl. Instrum. Meth. A* **387** 176
- [19] Wang G, Yang P, Moody N A, Batista E R 2018 *NPJ 2D Mater. Appl.* **2** 17
- [20] Buzulutskov A, Shefer E, Breskin A, Chechik R, Prager M 1997 *Nucl. Instrum. Meth. A* **400** 173
- [21] Kimoto T, Arai Y, Ren X 2013 *Appl. Surf. Sci.* **284** 657
- [22] Kimoto T, Arai Y, Nagayama K 2017 *Appl. Surf. Sci.* **393** 474
- [23] Liu F, Moody N A, Jensen K L, Pavlenko V, Narvaez Villarrubia C W, Mohite A D, Gupta G 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 041607
- [24] Yamaguchi H, Liu F, DeFazio J, Narvaez Villarrubia C W, Finkenstadt D, Shabaev A, Jensen K L, Pavlenko V, Mehl M 2017 *NPJ 2D Mater. Appl.* **1** 12
- [25] Yamaguchi H, Liu F, DeFazio J, Gaowei M, Narvaez Villarrubia C W, Xie J, Sinsheimer J, Strom D, Pavlenko V, Jensen K L, Smedley J, Mohite A D, Moody N A 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800249
- [26] Yamaguchi H, Liu F, DeFazio J, Gaowei M, Guo L, Alexander A, Yoon S I, Hyun C, Critchley M, Sinsheimer J, Pavlenko V, Strom D, Jensen K L, Finkenstadt D, Shin H S, Yamamoto M, Smedley J, Moody N A 2019 *Phys. Status Solidi A* **216** 1900501
- [27] Guo L, Yamaguchi H, Yamamoto M, Matsui F, Wang G, Liu F, Yang P, Batista E R, Moody N A, Takashima Y, Katoh M 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 251903
- [28] Liu F, Sidhik S, Hoffbauer M A, Lewis S, Neukirch A J, Pavlenko V, Tsai H, Nie W, Even J, Tretiak S, Ajayan PM,

- Kanatizidis M G, Crochet J J, Moody N A, Blancon J C, Mohite A D 2021 *Nat. Commun.* **12** 673
- [29] Hans K 2017 *Ph. D. Dissertation* (Beilin: Mathematical Science Faculty, Institute of Physics, Humboldt University, HZB bERlinPro)
- [30] Haastrup S, Strange M, Pandey M, Deilmann T, Schmidt P S, Hinsche N F, Gjerding M N, Torelli D, Larsen P M, Riis-Jensen AC, Gath J, Jacobsen K W, Jørgen Mortensen J, Olsen T, Thygesen K S 2018 *2D Mater.* **5** 042002
- [31] Wang G, Yang P, Batista E R 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 024001
- [32] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, Sohler T, Castelli I E, Cepellotti A, Pizzi G, Marzari N 2018 *Nat. Nanotech.* **13** 246
- [33] Bai L, Zhao Q, Shen J, Yang Y, Qi D, Qi Y, Yuan Q, Zhong C, Sun Z, Sun H 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 26396
- [34] Champagne A, Charlier J C 2020 *J. Phys. Mater.* **3** 032006
- [35] Verger L, Natu V, Carey M, Barsoum M W 2019 *Trends Chem.* **1** 656
- [36] Shukla V 2020 *Mater. Adv.* **1** 3104
- [37] Jiang X, Kuklin A V, Baev A, Ge Y, Ågren H, Zhang H, Prasad P N 2020 *Phys. Rep.* **848** 1
- [38] Sinha A, Dhanjai, Zhao H, Huang Y, Lu X, Chen J, Jain R 2018 *TrAC- Trends Anal. Chem.* **105** 424
- [39] Chen Y H, Xu W, Wang Y Q, Wan X, Li Y F, Liang D K, Lu L Q, Liu X W, Lian X J, Hu E T, Guo Y F, Xu J G, Tong Y, Xiao J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 098501 (in Chinese) [陈义毫, 徐威, 王钰琪, 万相, 李岳峰, 梁定康, 陆立群, 刘鑫伟, 连晓娟, 胡二涛, 郭宇峰, 许剑光, 童祎, 肖建 2019 *物理学报* **68** 098501]
- [40] Xu Y Q, Wang C 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 184216 (in Chinese) [徐依全, 王聪 2020 *物理学报* **69** 184216]
- [41] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2011 *Adv. Mater.* **23** 4248
- [42] Khazaei M, Ranjbar A, Esfarjani K, Bogdanovski D, Dronskowski R, Yunoki S 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 8579
- [43] Verger L, Xu C, Natu V, Cheng H M, Ren W, Barsoum M W 2019 *Curr. Opin. Solid St. M* **23** 149
- [44] Lee E, Kim D J 2020 *J. Electrochem. Soc.* **167** 037515
- [45] Champagne A, Chaix-Pluchery O, Ouisse T, Pinek D, Gélard I, Jouffret L, Barbier M, Wilhelm F, Tao Q, Lu J, Rosen J, Barsoum M W, Charlier J C 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 053609
- [46] Champagne A, Ricci F, Barbier M, Ouisse T, Magnin D, Ryelandt S, Pardoën T, Hautier G, Barsoum M W, Charlier J C 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 013604
- [47] Wang J, Ye T N, Gong Y, Wu J, Miao N, Tada T, Hosono H 2019 *Nat. Commun.* **10** 2284
- [48] Miao N, Wang J, Gong Y, Wu J, Niu H, Wang S, Li K, Oganov A R, Tada T, Hosono H 2020 *Chem. Mater.* **32** 6947
- [49] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, Presser V, Lu J, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2012 *ACS Nano* **6** 1322
- [50] Anasori B, Xie Y, Beidaghi M, Lu J, Hosler B C, Hultman L, Kent P R C, Gogotsi Y, Barsoum M W 2015 *ACS Nano* **9** 9507
- [51] Yang J, Naguib M, Ghidui M, Pan L M, Gu J, Nanda J, Halim J, Gogotsi Y, Barsoum M W 2016 *J. Am. Ceram. Soc.* **99** 660
- [52] Urbankowski P, Anasori B, Makaryan T, Er D, Kota S, Walsh P L, Zhao M, Shenoy V B, Barsoum M W, Gogotsi Y 2016 *Nanoscale* **8** 11385
- [53] Soundiraraju B, George B K 2017 *ACS Nano* **11** 8892
- [54] Zhou J, Gao S, Guo Z, Sun Z 2017 *Ceram. Int.* **43** 11450
- [55] Pang S Y, Wong Y T, Yuan S, Liu Y, Tsang M-K, Yang Z, Huang H, Wong W T, Hao J 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 9610
- [56] Li T, Yao L, Liu Q, Gu J, Luo R, Li J, Yan X, Wang W, Liu P, Chen B, Zhang W, Abbas W, Naz R, Zhang D 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 6115
- [57] Li M, Lu J, Luo K, Li Y, Chang K, Chen K, Zhou J, Rosen J, Hultman L, Eklund P, Persson P O Å, Du S, Chai Z, Huang Z, Huang Q 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 4730
- [58] Kamysbayev V, Filatov A S, Hu H, Rui X, Lagunas F, Wang D, Klie R F, Talapin D V 2020 *Science* **369** 979
- [59] Yang J H, Zhang S Z, Ji J L, Wei S H 2015 *Acta Phys-Chim. Sin.* **31** 369 (in Chinese) [杨建辉, 张绍政, 计嘉琳, 韦世豪 2015 *物理化学学报* **31** 369]
- [60] Zhang S Z, Liu J, Xie Y, Lu Y J, Li L, Lv L, Yang J H, Wei S H 2017 *Acta Phys-Chim. Sin.* **33** 2022 (in Chinese) [张绍政, 刘佳, 谢艳, 陆银稷, 李林, 吕亮, 杨建辉, 韦世豪 2017 *物理化学学报* **33** 2022]
- [61] Khazaei M, Arai M, Sasaki T, Ranjbar A, Liang Y, Yunoki S 2015 *Phys. Rev. B* **92** 075411
- [62] Khazaei M, Arai M, Sasaki T, Chung C Y, Venkataramanan N S, Estili M, Sakka Y, Kawazoe Y 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2185
- [63] Zhang L, Tang C, Zhang C, Du A 2020 *Nanoscale* **12** 21291
- [64] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [65] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [66] Hafner J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2044
- [67] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **50** 17953
- [68] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [69] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [70] Ernzerhof M, Scuseria G E 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5029
- [71] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [72] Bengtsson L 1999 *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **59** 12301
- [73] Jain A, Ong S P, Hautier G, Chen W, Richards W D, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson K A 2013 *APL Mater.* **1** 011002
- [74] Xin Y, Yu Y X 2017 *Mater. Design* **130** 512

Computational screening of photocathodes based on layered MXene coated Cs₃Sb heterostructures*

Bai Liang¹⁾ Zhao Qi-Xu¹⁾ Shen Jian-Wei¹⁾ Yang Yan¹⁾ Yuan Qing-Hong¹⁾
Zhong Cheng²⁾ Sun Hai-Tao^{1)3)†} Sun Zhen-Rong^{1)3)‡}

1) (*State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200241, China*)

2) (*College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

3) (*Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

(Received 20 May 2021; revised manuscript received 15 June 2021)

Abstract

The alkali-based semiconductor cathodes, such as Cs₃Sb that possesses high quantum efficiency, low electron emittance and short spectral response time, can be considered as ideal next-generation electron sources. However, the alkali-based emitters are found to be sensitive to the oxygen gases, which causes a series of problems such as structural instability, short lifetime, and reduced electron emitting efficiency. It is known that the employing of the ultra-thin layered two-dimensional (2D) materials to protect Cs₃Sb basement can promote the development of novel cathodes with excellent performances. However, there is a lack of efficient 2D materials to maintain low work-function (W) and high quantum efficiency. Recently, the MXene materials which contain layered transitional metal carbides, nitrides and carbonitrides, have attracted great attention particularly in the fields of catalysis and energy. Notably, their flexible types of dangling bonds can lead to tunable structural and electronic properties of MXene-based materials. Here in this work, the MXene-Cs₃Sb heterostructures are modeled by using home-made script and systematically investigated by using first-principle calculations based on density functional theory. Further, the effects of transitional metal element (M), M/C ratio, stacking configuration and types of dangling bonds on the calculated W of heterostructures are studied. The result indicates that the type of dangling bond shows a more pronounced effect, and the MXene-Cs₃Sb heterostructures with —OCH₃/—OH possess lower W than other dangling bonds. The charge density difference and band alignment analysis are further used to illustrate the underlying reason for the change of W . And it is found that interlayer charge redistribution can result in different surface dipole directions, and thus emitting electrons with varying barriers. After computational screening based on the change of W , the M₂C(OH)₂ (M = V, Ti, Cr) and M₂C(OCH₃)₂ (M = Ti, Cr, Nb) can be potentially considered as ideal coating materials, and especially for V₂C(OH)₂-Cs₃Sb ($W = 1.602$ eV) and Ti₂C(OCH₃)₂-Cs₃Sb ($W = 1.877$ eV) with significantly reduced W . Finally, we believe that this work can not only give an in-depth insight into the electronic and optical properties of Cs₃Sb-MXene heterostructures, but also provide the useful criteria for the computational screening of superior cathodes. Meanwhile, we further urgently expect the cooperative efforts from an experimental perspective to demonstrate the superior performances of those screened MXene-Cs₃Sb photocathodes for practical applications.

Keywords: alkali-based cathodes, two-dimensional materials, heterostructures, first-principle theory

PACS: 85.60.Ha, 68.65.-k, 79.60.Jv, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.70.20210956

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12034008, 11727810, 51873160).

† Corresponding author. E-mail: htsun@phy.ecnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zrsun@phy.ecnu.edu.cn