

# Cs/O 沉积 Na<sub>2</sub>KSb 光电阴极表面的 第一性原理研究\*

王麒铭<sup>1)</sup> 张益军<sup>1)†</sup> 王兴超<sup>2)</sup> 王亮<sup>2)</sup> 金睦淳<sup>2)</sup>  
任玲<sup>2)</sup> 刘晓荣<sup>1)</sup> 钱芸生<sup>1)‡</sup>

1) (南京理工大学电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

2) (北方夜视科技(南京)研究院有限公司, 南京 211106)

(2023年9月25日收到; 2024年2月4日收到修改稿)

Na<sub>2</sub>KSb 光电阴极在光电倍增管、图像增强器、真空电子源等领域具有重要应用. 为指导高灵敏度 Na<sub>2</sub>KSb 光电阴极的制备, 采用第一性原理计算方法, 研究不同表面取向和原子终止面的 Na<sub>2</sub>KSb 表面模型, 获得稳定且最有利于电子发射的表面结构. 基于该表面进一步研究了不同覆盖度下的 Cs 原子沉积和 Cs/O 原子共沉积对 Na<sub>2</sub>KSb 表面电子结构和光学性质的影响. 对比表面能、吸附能和吸附前后的功函数结果表明, Na<sub>2</sub>KSb (111) K 表面具有优越的电子发射能力以及良好的稳定性. 当 Na<sub>2</sub>KSb (111) K 表面吸附 2/4 单层的 Cs 原子和 1/4 单层 O 原子时, 获得最大功函数下降量 0.16 eV. 表面吸附 Cs/O 原子有利于电荷往表面上方转移, 并产生电荷累积, 能形成有效表面偶极矩. 通过分析能带结构和态密度, 发现吸附 Cs 原子对导带底存在额外的能带贡献, 且引入 O 原子吸附后价带发生上移. 此外, 吸附 Cs/O 原子有利于增强表面近红外光吸收, 但是会导致表面紫外和可见光吸收变差.

**关键词:** Na<sub>2</sub>KSb 光电阴极, Cs/O 沉积, 功函数, 偶极矩

**PACS:** 85.60.Ha, 68.43.-h, 73.20.At, 68.43.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231561

## 1 引言

Na<sub>2</sub>KSb 光电阴极因其耐高温、暗电流小、真空度要求较低、制造成本较低等优点, 在光电倍增管、图像增强器、条纹变像管等真空光电器件中获得广泛应用, 以实现极弱光环境下的高速探测和成像<sup>[1-3]</sup>. 近几年, Na<sub>2</sub>KSb 光电阴极还被应用于加速器电子源领域, 采用绿光激发 Na<sub>2</sub>KSb 或 Na<sub>2</sub>KSb (Cs) 光电阴极的平均横向能量和量子产额 (quantum efficiency, QE) 可达到负电子亲和势 (negative electron affinity, NEA) 半导体光电阴极 (如 GaAs) 的发射性能, 在较小外加电场下可实现高质量电子

束的传输, 而且 Na<sub>2</sub>KSb 光电阴极寿命相对也长<sup>[4-6]</sup>. 研究表明, Na<sub>2</sub>KSb 光电阴极在 690 nm 波长阈值附近的本征横向发射率显著降低, 可以有效地提高高压直流电子枪中发射补偿电子束的亮度<sup>[4]</sup>. 此外, Na<sub>2</sub>KSb(Cs) 多碱光电阴极响应延伸到大于 800 nm 的红外光谱波段, 因此具有红外光驱动的极低电子束发射率, 可用于单次衍射成像<sup>[6]</sup>, 并具有快时间响应特点, 有望应用于超快电子衍射系统和超快电子显微镜<sup>[4,7]</sup>. 最新研究发现, Na<sub>2</sub>KSb/Cs<sub>3</sub>Sb 光电阴极具有自旋极化光电发射特性, 能够提供高 QE 和低发射度的自旋极化电子束, 并且发射率接近电子热能限制, 有望应用于实现自旋极化电子束的下一代高亮度光阴极电子枪<sup>[8]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 62271259, U2141239) 和国家重大科学仪器设备开发专项 (批准号: 2016YFF0100400) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangyijun423@126.com

‡ 通信作者. E-mail: yshqian@njust.edu.cn

$\text{Na}_2\text{KSb}$  阴极材料表面功函数较高, 导致 QE 较低, 光学响应截止波长较短等缺点, 但通过表面沉积 Cs, 可以降低阴极材料表面功函数, 提高光电阴极长波响应能力<sup>[9]</sup>. 自 Sommer 于 1955 年发明  $\text{Na}_2\text{KSb}(\text{Cs})$  多碱光电阴极后, 研究者纷纷对阴极 QE 与阴极组成成分的依赖关系开展研究. 研究者们通过俄歇能谱仪证明多碱光电阴极表面存在 Cs, 通过光学测量方法认为多碱光电阴极表面是薄于 0.8 nm 的 Cs 覆盖层<sup>[10,11]</sup>. McCarroll 等<sup>[12]</sup> 通过 X 射线分析确定高温下 Cs 沉积会降低表面势垒并且形成晶格常数略微增加的体效应. Erjavec<sup>[13]</sup> 研究了  $\text{Na}_2\text{KSb}$  阴极表面 Cs, O 交替激活工艺, 通过沉积约 1.5 nm 厚的 Cs, O 薄膜, 降低了  $\text{Na}_2\text{KSb}$  表面的电子亲和势, 提高了  $\text{Na}_2\text{KSb}$  阴极的 QE, 延伸了其阈值波长. Guo 等<sup>[14]</sup> 也尝试了对  $\text{Na}_2\text{KSb}$  阴极表面进行 Cs/O 激活以得到 NEA 光电阴极, 在 Si(100) 衬底上首先制备出了 (Si- $\text{Na}_2\text{KSb}$ -Cs)-O-Cs 光电阴极, 该阴极灵敏度达到 2000  $\mu\text{A}/\text{lm}$ , 随后改进激活工艺得到功函数为 0.9 eV, 禁带宽度为 1.1 eV 的 ( $\text{Na}_2\text{KSb}$ -Cs)-O-Cs 光电阴极, 其量子效率曲线与 NEA 光电阴极类似<sup>[15]</sup>, 最后以 GaAs 为基底制备了 (GaAs- $\text{Na}_2\text{KSb}$ -Cs)-O-Cs 光电阴极, 此结构还可以有效提高 GaAs 光电阴极的稳定性<sup>[16]</sup>. 至今, 研究者一直通过优化激活工艺、改进蒸发源等制备技术不断提升  $\text{Na}_2\text{KSb}$  光电阴极发射性能<sup>[17,18]</sup>.

近年来, 研究者基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 研究了立方晶体  $\text{Na}_2\text{KSb}$  材料的电子结构, 证明  $\text{Na}_2\text{KSb}$  材料为 P 型半导体, 具有直接带隙性质, 阴阳离子之间的化学键主要是离子键, 此外还计算了材料从紫外波段到可见、近红外波段的光学性质<sup>[19-21]</sup>. Schier 等<sup>[22]</sup> 和 Wang 等<sup>[23]</sup> 对  $\text{K}_2\text{CsSb}$  阴极材料的不同晶面进行了表面稳定性和电子结构的研究, 发现  $\text{K}_2\text{CsSb}$  (111) 晶面在稳定性和发射性能方面表现优异, 同时还研究了不同原子终止面对表面性质的影响, 为理解不同表面的光电发射性能提供了重要的理论指导. 目前对  $\text{Na}_2\text{KSb}$  阴极材料的理论研究主要集中在晶体结构上, 而缺乏对不同表面结构的研究, 此外,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  阴极表面 Cs/O 沉积为何能够提高其光电发射性能也缺少原子电子层面的理论研究. 本文采用基于 DFT 的第一性原理计算方法, 建立了不同表面取向和原子终止面的  $\text{Na}_2\text{KSb}$  表面模型, 进一步建立了  $\text{Na}_2\text{KSb}$  表面的 Cs 吸附和 Cs/O 共吸附

模型, 研究不同 Cs 覆盖度的 Cs/O 沉积对  $\text{Na}_2\text{KSb}$  电子结构及光学性质的影响, 以更好地了解 Cs/O 沉积与  $\text{Na}_2\text{KSb}$  光电阴极发射性能的相关性.

## 2 计算细节

在本研究中,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  材料为  $\text{DO}_3$  立方结构, 晶胞晶格常数为 7.72 Å<sup>[20]</sup>. 首先通过比较  $\text{Na}_2\text{KSb}$  (100), (110) 和 (111) 六个不同原子终止面的表面能和功函数, 确定出最优晶面. 然后在  $\text{Na}_2\text{KSb}$  的最优晶面上, 分别吸附 Cs 层和 Cs/O 层, 其中 Cs 覆盖度从 1/4 单层 (monolayer, ML) 变为 4/4 ML, O 覆盖度为 1/4 ML. 通过研究不同表面的表面能、功函数、能带结构和光学性质, 以及电荷转移对 Cs-表面原子、Cs-O 偶极子的作用, 从电子结构上研究  $\text{Na}_2\text{KSb}$  光电发射性能与 Cs/O 沉积的关系.

采用从头算模拟软件包 VASP 进行总能量和电子结构的计算, 使用 Perdew-Burke-Ernzerhof 函数的广义梯度近似法 (generalized gradient approximation, GGA) 来描述结构优化和能带结构的交换修正项. 每个参与计算的原子都采用投影缀加平面波 (projector augmented wave, PAW) 赝势来表示核心电子, 其元素价电子态为 K:  $3s^2 3p^6 4s^1$ ; Na:  $3s^1$ ; Sb:  $5s^2 5p^3$ ; Cs:  $5s^2 5p^6 6s^1$ ; O:  $2s^2 2p^4$ . 采用截断能为 500 eV 的平面波集合和  $6 \times 6 \times 1$  的  $k$  点网格进行几何结构的优化、电子性质和光学性质的计算. 采用共轭梯度法 (conjugate gradient, CG) 进行几何优化, 高斯展宽为 0.05 eV, 总能量收敛标准为  $1 \times 10^{-6}$  eV, 原子间的相互作用受力小于 0.01 eV/Å. 为消除表面模型因周期性结构而产生的层间相互作用, 表面真空层厚度设置为 20 Å<sup>[23]</sup>. 由于构建非对称的平板模型存在偶极矩, 周期性的偶极矩形成一个假的场, 其对表面性质正确性造成影响, 这里采用了自洽平板偶极子修正, 从而使真空区域的电势平坦.

## 3 结果与讨论

### 3.1 Cs/O 吸附的最优表面

为了确定  $\text{Na}_2\text{KSb}$  的最优晶面, 建立了六个常见的立方结构  $\text{Na}_2\text{KSb}$  (100), (110) 和 (111) 低指数表面模型. 其中 (100) 面有两种可能的类型: Na 终止的表面和 K-Sb 终止的表面, 分别标记为

(100) Na 和 (100) K-Sb; 对于 (110) 面, 只有一种由 Na, K 和 Sb 组成的表面, 比例为 2:1:1; 对于 (111) 面, 根据 Na/K/Na/Sb 周期性排列方式分别考虑 (111) Sb, (111) Na, (111) K 三种表面模型, 这六种表面模型结构的俯视图和侧视图如图 1 所示. 为判断上述表面构型稳定性强弱, 计算每单位面积形成一个新的表面并沿平面将晶体切割成两面所需的能量, 即表面能 [24]:

$$E_{\text{sur}} = \frac{E_{\text{slab}} - n \cdot E_{\text{bulk}}}{2A}, \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{slab}}$  表示完全松弛的晶面模型的总能量;  $E_{\text{bulk}}$  代表  $\text{Na}_2\text{KSb}$  体模型的总能量;  $n$  代表晶面中  $\text{Na}_2\text{KSb}$  的单元数;  $A$  代表晶面模型一个面的表面积. 由于不同表面还包括了完整  $\text{Na}_2\text{KSb}$  结构以外的其他冗余原子, 这里将 (1) 式修改为

$$E_{\text{sur}} = \frac{E_{\text{slab}} - n_{\text{K}} \cdot \mu_{\text{K}} - n_{\text{Na}} \cdot \mu_{\text{Na}} - n_{\text{Sb}} \cdot \mu_{\text{Sb}}}{2A}, \quad (2)$$

式中,  $\mu_{\text{K}}$ ,  $\mu_{\text{Na}}$  和  $\mu_{\text{Sb}}$  分别是 K 原子、Na 原子和 Sb 原子的化学势,  $n_{\text{K}}$ ,  $n_{\text{Na}}$  和  $n_{\text{Sb}}$  是 K, Na 和 Sb 原子的个数. 图 1 给出了  $\text{Na}_2\text{KSb}$  不同表面模型的表面能和功函数, 可以看出, 这几个晶面的表面能皆为负值, 表示其形成为放热过程, 形成过程是稳定且容易从  $\text{Na}_2\text{KSb}$  的体模型中形成, 其中 (111) Sb 表面具有最低的表面能, 表明其相对稳定. 相反 (100) Na 表面具有最高的表面能, 说明 (100) Na 表面方向的表面稳定性弱, 对其他物质吸附能

力弱, 不适合做最优吸附表面.

功函数是光子激发电子从材料表面逃逸到真空中的最小能量, 该参量反映了阴极表面发射电子的能力, 其表达式为 [25]

$$\varphi = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}, \quad (3)$$

式中,  $E_{\text{vac}}$  和  $E_{\text{F}}$  分别表示真空能级和费米能级. 通过计算得到 (111) Sb 表面功函数为 5.426 eV, 其功函数最大, (100) K-Sb 表面、(110) 表面、(111) Na 表面和 (100) Na 表面次之, 分别为 4.41, 3.425, 3.311, 3.045 eV, 而 (111) K 表面的功函数相对最小, 为 2.474 eV, 如图 1 所示. 因此, 可以推断电子相对容易从 (111) K 表面逸出. 结合表面稳定性计算结果, Sb 终止的 (111) Sb 表面稳定性相对最好, 但是功函数相对最高, 光电发射性能差, 而 (111) K 表面和 (110) 表面、(111) Na 表面和 (100) K-Sb 表面的稳定性大致相当. 此外, 计算结果表明, 对于不同表面取向和原子终止面的  $\text{Na}_2\text{KSb}$  表面而言, (111) K 表面 Cs 原子的吸附能量更低, 意味着该表面吸附 Cs 原子后模型更稳定. Dolizy 通过实践证明  $\text{Na}_2\text{KSb}$  生长的过渡层为  $\text{Na}_3\text{Sb}$  时可以形成  $\text{Na}_3\text{Sb}$  (001) 和  $\text{Na}_2\text{KSb}$  (111) 晶膜 [26]. 因此, 为探究 Cs/O 沉积对  $\text{Na}_2\text{KSb}$  表面光电发射性能的影响, 本文选择表面功函数最低、Cs 吸附稳定性更好的 (111) K 表面作为 Cs/O 沉积的光电发射研究表面.

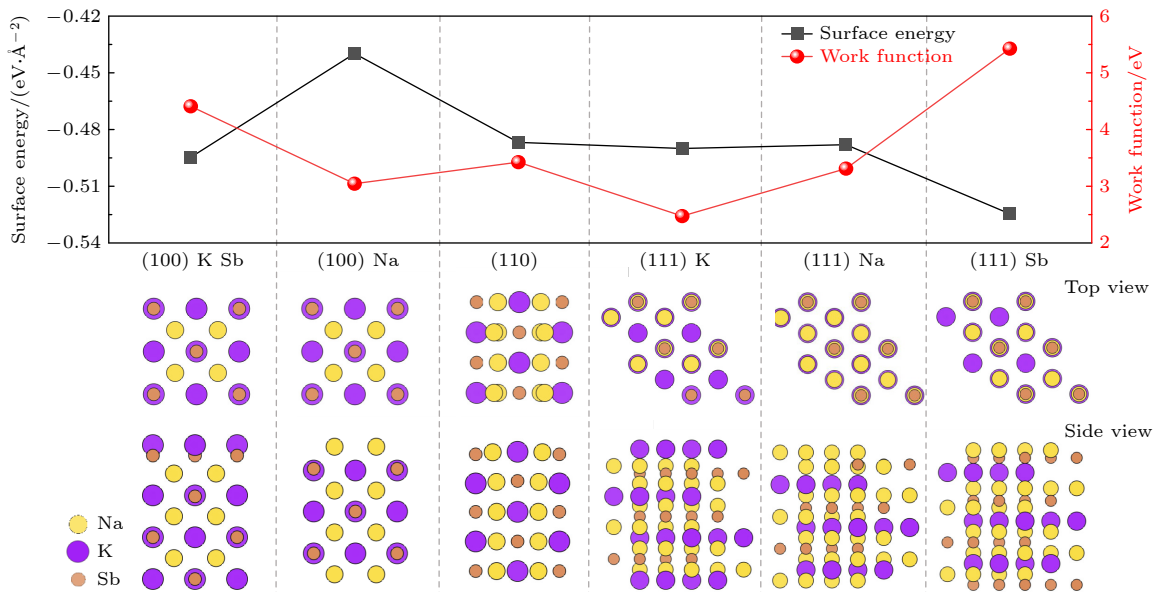


图 1 不同  $\text{Na}_2\text{KSb}$  表面模型的表面能和功函数

Fig. 1. Surface energy and work function of different  $\text{Na}_2\text{KSb}$  surface models.

基于该  $\text{Na}_2\text{KSb}$  (111) K 清洁表面, 在其表面上吸附 1, 2, 3, 4 个 Cs 原子对应四种不同的覆盖度 (1/4 ML, 2/4 ML, 3/4 ML 和 4/4 ML). (111) K 表面选择 4 个不同的吸附位点: 表面第二层 Na 原子顶部位置记为 H1, H2, H3, H4, 如图 2(a) 所示. 单个 Cs 吸附原子在高对称吸附位点上采用蒙特卡罗模拟退火方法进行了研究, H4 位点是该模型上单个 Cs 原子的最稳定的吸附位点, 此位点吸附模型为最低能量吸附构型, 对于更多的 Cs 原子吸附, 考虑到不同 Cs 覆盖度下的大量吸附构型, 通过吸附能的比较, 确定各覆盖度中最稳定的吸附构型. 确定 2Cs, 3Cs, 4Cs 最稳定吸附点分别为 H2/H3, H1/H2/H4, H1/H2/H3/H4, 如图 2(b) 所示. 进一步在 Cs 吸附 (111) K 表面引入 O 原子, O 原子吸附在 Cs 原子下方有利于形成偶极矩, 在吸附能最低的 Cs 原子位置 H4 下方引入一个 O 原子, 形成 Cs/O 共吸附模型, Cs 的覆盖范围为 1/4 ML—4/4 ML, O 覆盖度为 1/4 ML, 共构建 8 个吸附

模型. 吸附 Cs 原子和 Cs/O 原子的两种表面模型的吸附能表达式分别为 [27,28]

$$E_{\text{A-Cs}} = (E_{\text{total:Cs}} - E_{\text{clean}} - n\mu_{\text{Cs}}) / n, \quad (4)$$

$$E_{\text{A-Cs/O}} = (E_{\text{total:Cs/O}} - E_{\text{clean:O}} - n\mu_{\text{Cs}}) / n, \quad (5)$$

式中,  $E_{\text{total:Cs}}$  和  $E_{\text{total:Cs/O}}$  分别表示吸附 Cs 原子和吸附 Cs/O 原子的  $\text{Na}_2\text{KSb}$  表面模型优化后的总能量;  $E_{\text{clean}}$  和  $E_{\text{clean:O}}$  分别代表优化后 (111) K 清洁模型和单个 O 原子吸附模型的总能量;  $\mu_{\text{Cs}}$  代表 Cs 原子的化学势;  $n$  代表吸附 Cs 原子的数量. 由图 2(c) 和图 2(d) 可以看到, 表面吸附模型总能量随着 Cs 覆盖度增加基本呈现不断减小的趋势. 对于单 Cs 吸附模型, 当 Cs 覆盖度从 1/4 ML 增加到 3/4 ML 时 Cs 的吸附能从  $-0.81$  eV 下降到  $-0.89$  eV, 当覆盖度为 4/4 ML 时吸附能突然增加至  $-0.4$  eV, 这说明对额外 Cs 原子的吸附趋势下降, Cs/O 共吸附中, Cs 覆盖度从 1/4 ML 增加到 2/4 ML 时, 吸附能从  $-9.76$  eV 迅速增加至

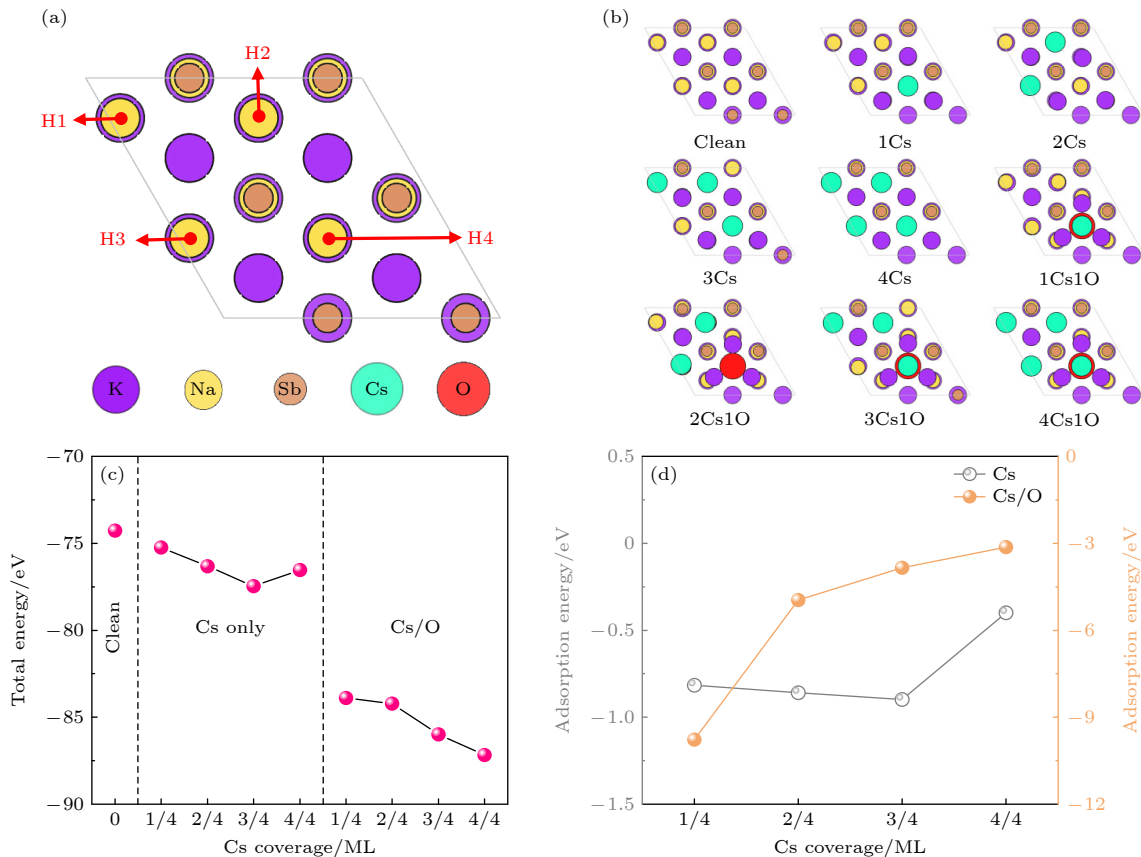


图 2 (a)  $\text{Na}_2\text{KSb}$  (111) K 表面的 Cs, O 原子吸附位; (b) 不同 Cs/O 覆盖度的吸附表面模型; (c) 不同吸附模型的总能量; (d) 不同吸附模型的 Cs 吸附能

Fig. 2. (a) Adsorption sites for Cs atoms and O atoms on  $\text{Na}_2\text{KSb}$  (111) K surface; (b) adsorption surface models with different Cs/O coverages; (c) the total energies of different adsorption models; (d) the adsorption energies of isolated Cs atom of different adsorption models.

-4.95 eV, 当 Cs 覆盖度进一步增加到 4/4 ML 时, 吸附能增加至 -3.13 eV, 说明 Cs 覆盖度大于 2/4 ML 后, 吸附原子空间占用已接近上限, 间隙空间将不足以吸引更多的 Cs 原子. 另外, Cs/O 吸附模型中的 Cs 的吸附能远大于单 Cs 吸附模型, 说明 Na<sub>2</sub>KSb 表面吸附 O 原子后将使得表面吸附的 Cs 原子更牢固, 增加了表面 Cs 原子的黏附性.

### 3.2 Cs/O 吸附产生的功函数和电子亲和势变化

Na<sub>2</sub>KSb (111) K 表面 Cs 吸附和 Cs/O 吸附前后的 Hartree 静电势如图 3(a) 所示, 相应的功函数变化如图 3(b) 所示. 由图 3(a) 和图 3(b) 可以看到, 未吸附其他原子的 Na<sub>2</sub>KSb (111) K 清洁表面中的电子发射需要的能量需要超过 2.47 eV, 在 Na<sub>2</sub>KSb (111) K 表面沉积 Cs 后, 在 1/4 ML Cs 覆盖时, 功函数仅小幅变化, 下降到 2.45 eV, 而当 Cs/O 沉积时, 在 2/4 ML Cs 和 1/4 ML O 覆盖度的情况下, 功函数可以下降到 2.31 eV.

电子亲和势可以反映电子从发射表面逃逸到真空中需要克服的势垒高度, 其计算表达式为:

$$\chi = E_{\text{vac}} - E_{\text{c}}, \quad (6)$$

$E_{\text{vac}}$  和  $E_{\text{c}}$  分别表示真空能级和导带底. Na<sub>2</sub>KSb (111) K 清洁表面的电子亲和势为 2.22 eV, 这表示发射到表面的电子发射到真空中需要至少额外的 2.22 eV 能量.

对于单 Cs 吸附模型, 当 Cs 覆盖度从 1/4 ML 增加到 3/4 ML 时, 功函数为 2.45 eV 到 2.46 eV 之间, 在 Cs 覆盖度为 4/4 ML 时, 功函数上升至

2.49 eV, 此现象可能是因为表面出现 Cs 金属化. 对于 Cs/O 共吸附模型, 功函数随着 Cs 覆盖度先降低再上升, 在吸附 O 原子后功函数能够迅速下降, 并且在 Cs 覆盖度 2/4 ML 时下降到功函数最低值 2.31 eV, Cs 覆盖度进一步增加时, 功函数开始增加. 这解释了 Cs 沉积实验过程中, 光电流会上升至一个峰值, 持续 Cs 沉积后光电流会出现下降的“Cs 中毒”现象<sup>[13]</sup>. 在吸附 Cs 后电子亲和势开始上升, 从 Cs 覆盖度 1/4 ML 时的 2.35 eV 不断上升至 4/4 ML 时的 2.46 eV, 这是因为 Cs 吸附后引起的真空能级的升高, 但吸附 O 原子后电子亲和势迅速下降, 从 Cs 覆盖度为 1/4 ML 的 2.32 eV 下降至 Cs 覆盖度为 2/4 ML 时的最低值 1.98 eV, 这意味在该 Cs/O 覆盖度情况下的电子逸出难度最低, 若 Cs 覆盖度继续增加, 电子亲和势又将增加至 2.25 eV. 该计算结果解释了在 Na<sub>2</sub>KSb 阴极表面进行 Cs/O 激活时, 光电流随 Cs/O 激活交替而不断增长, 且 Cs/O 交替激活相比单 Cs 激活具有更高的 QE 和更长的阈值波长的实验现象<sup>[13-15]</sup>.

### 3.3 Cs/O 吸附产生的电荷转移和偶极矩

为了更好地了解 Cs/O 吸附表面的功函数变化原因, 计算了差分电荷密度 (charge density difference, CDD), 计算表达式为

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Na}_2\text{KSb,Cs/O}} - (\rho_{\text{Na}_2\text{KSb}} + \rho_{\text{Cs}} + \rho_{\text{O}}), \quad (7)$$

式中,  $\rho_{\text{Na}_2\text{KSb,Cs/O}}$  为吸附体系的电荷密度;  $\rho_{\text{Na}_2\text{KSb}}$ ,  $\rho_{\text{Cs}}$  和  $\rho_{\text{O}}$  分别为分离的清洁表面、Cs 原子和 O 原子的电荷密度. 吸附表面 CDD 的俯视和侧视图如图 4 所示, Cs 原子吸附后的表面有很明显的电荷

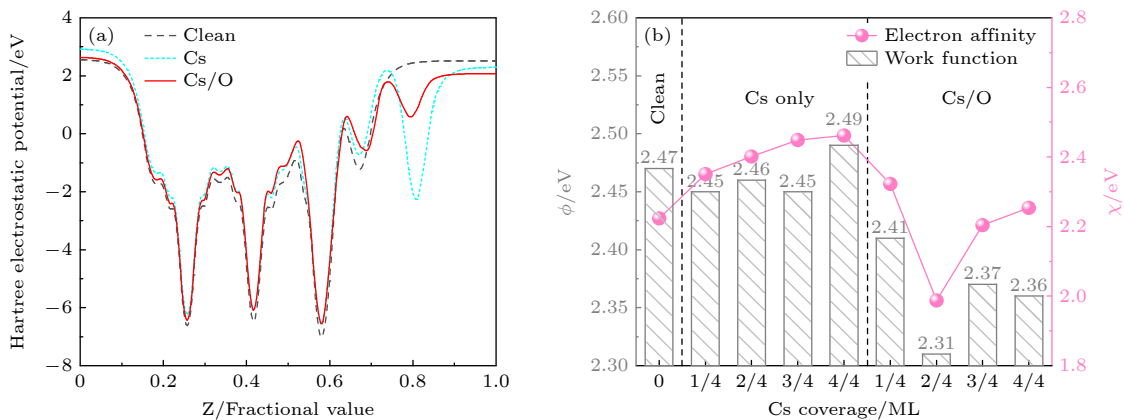


图 3 Na<sub>2</sub>KSb (111) K 表面 Cs 吸附和 Cs/O 吸附前后的 (a) Hartree 静电势和 (b) 功函数和亲和势

Fig. 3. (a) Hartree electrostatic potential and (b) work function and electron affinity for the Na<sub>2</sub>KSb (111) K surfaces before and after adsorption of Cs and Cs/O.

转移, 电荷围绕着 Cs 原子累积, 且 Cs 原子与表面最上层 K 原子之间存在很大电荷损耗. 随着 Cs 覆盖范围从 1/4 ML 增加到 3/4 ML, Cs 原子与表面原子之间的转移电荷量增加. O 原子引入后, O 原子与表面之间的转移电荷量增加剧烈, 在 Cs 和 O 原子周围产生更大的电荷累积, 并且电子的迁移渗透到距表面更深的 Na 原子附近. 上述现象可能是因为吸附原子产生的偶极矩的存在使得表面的电场发生变化, 进一步使表面附近的电子能级发生改变, 最终电子密度发生相应的变化, 表面出现较大的电荷累积, 因此, Cs 原子引入后表面功函数变化不大, 而 Cs 和 O 原子共同引入后表面功函数降幅较大应该与此有关.

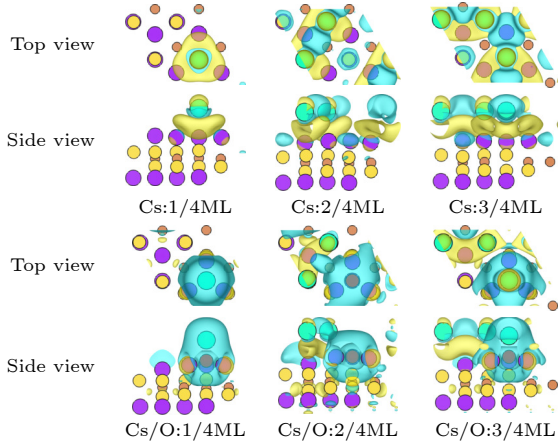


图 4 CDD 俯视图和侧视图 (蓝色和黄色区域分别代表电荷的积累和耗尽)

Fig. 4. Top and side views of CDD (the blue and yellow regions represent the charge accumulation and charge depletion, respectively).

Cs 和 O 原子的吸附使得表面形成偶极子, 表面偶极子形成的偶极矩与功函数的减小量具有相关性, 这对光电发射非常重要. 通过沿真空层垂直方向引入笛卡尔空间坐标  $c = [x, y, z]$ , 电子密度变化量和偶极矩用下列方程表示<sup>[29]</sup>

$$\Delta\rho(\mathbf{c}) = \rho_{\text{Cs}}(\mathbf{c}) + \rho_{\text{O}}(\mathbf{c}) + \rho_{\text{Na}_2\text{KSb}}(\mathbf{c}) - \rho_{\text{Cs/O/Na}_2\text{KSb}}(\mathbf{c}), \quad (8)$$

$$p_z = |Q^\pm| \times d_z, \quad (9)$$

$$Q^+ = \sum_i \Delta\rho(\mathbf{c}_i), \quad \Delta\rho(\mathbf{c}_i) > 0, \quad (10)$$

$$Q^- = \sum_i \Delta\rho(\Delta_i), \quad \Delta\rho(\Delta_i) < 0, \quad (11)$$

$$Q^\pm = |Q^+ + Q^-|, \quad (12)$$

$$d_z = \frac{1}{Q^+} \sum_i [\Delta\rho(\mathbf{c}_i) \cdot z_i] \Big|_{\Delta\rho(\mathbf{c}_i) > 0} - \frac{1}{Q^-} \sum_i [\Delta\rho(\mathbf{c}_i) \cdot z_i] \Big|_{\Delta\rho(\mathbf{c}_i) < 0}, \quad (13)$$

式中,  $\rho_{\text{Cs}}$  和  $\rho_{\text{O}}$  分别为分离的 Cs 原子和 O 原子的电荷密度;  $\rho_{\text{Na}_2\text{KSb}}$  和  $\rho_{\text{Cs/O/Na}_2\text{KSb}}$  分别为清洁表面和 Cs/O 共吸附表面的电荷密度.  $\{\mathbf{c}_i\}$  表示一组吸附原子的空间坐标,  $Q^+$  和  $Q^-$  分别为正电荷密度之和和负电荷密度之和,  $z_i$  表示从最上层原子到吸附原子的垂直距离. 由 (8) 式—(13) 式求得平均偶极子电荷量  $Q^\pm$ 、平均偶极子长度  $d_z$  和表面偶极矩  $p_z$ , 结果分别如图 5(a)—(c) 所示, 相应表面模型的功函数变化值  $\Delta\varphi$  如图 5(c) 所示. 由图 5(a)—(c) 可以发现, 当 Na<sub>2</sub>KSb (111) K 表面只吸附 Cs 原子时, 表面功函数只能降低 0.023 eV. 而当表面 Cs/O 共吸附时, O 原子被引入并位于 Cs 原子表面的下面, Cs/O 产生一个极性键, 因为 O 原子具有更高的电负性, 而 Cs 原子具有较低的电负性. 受到电负性差异, 原子之间会形成一个正负偏离的电荷分布, 偶极矩的大小取决于 Cs 原子和 O 原子之间的距离和电荷差异. 因此随着表面偶极矩的增大, 功函数能够降低 0.157 eV, 表面势垒也会降低, 使光电子更容易逸出到真空. 表面偶极矩与功函数变化趋势基本一致, 这表明表面偶极矩形成与表面功函数的降低呈正相关.

### 3.4 Cs/O 吸附产生的能带结构变化

通过分析表面吸附前后的能带结构和分波态密度 (partial density of states, PDOS), 能够进一步了解电子结构的变化. 图 6 给出了清洁模型、Cs 吸附模型和 Cs/O 共吸附模型的能带结构以及 PDOS. 清洁表面的带隙为 0.252 eV, 并且费米能级穿过导带, 表现出 N 型特性. Cs 沉积的表面能带结构如图 6(b) 所示, 表面模型的导带底部向下移动, 并且明显观察到位于导带底附近的紫红色能带为吸附后产生的少量能带贡献, 这主要由 Cs-6s 轨道电子提供, 导带的电子态与 Cs-6s 电子态发生能带重叠, 这种重叠随着 Cs 覆盖度的增加而进一步影响更高的能级. 引入 Cs 使得电子运动产生表面态而导致带隙变窄. Cs/O 沉积的表面能带结构如图 6(d), 可以明显观察到 Cs-6s 轨道电子对导带底和价带顶具有少量的能带贡献, 随着 Cs 覆盖

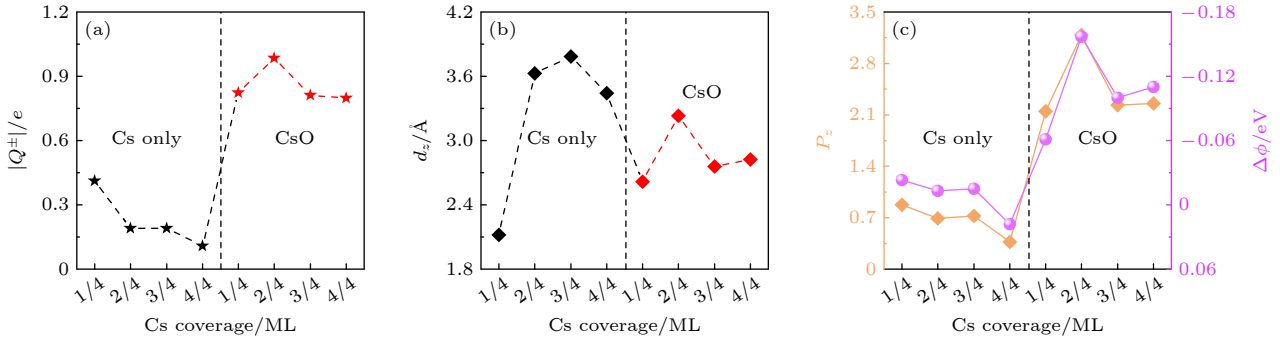


图 5 (a) 平均偶极子电荷量变化; (b) 平均偶极子长度变化; (c) 表面偶极矩和功函数变化

Fig. 5. (a) Changes of average dipole charge; (b) changes of the average dipole length; (c) changes of surface dipole moment and work function.

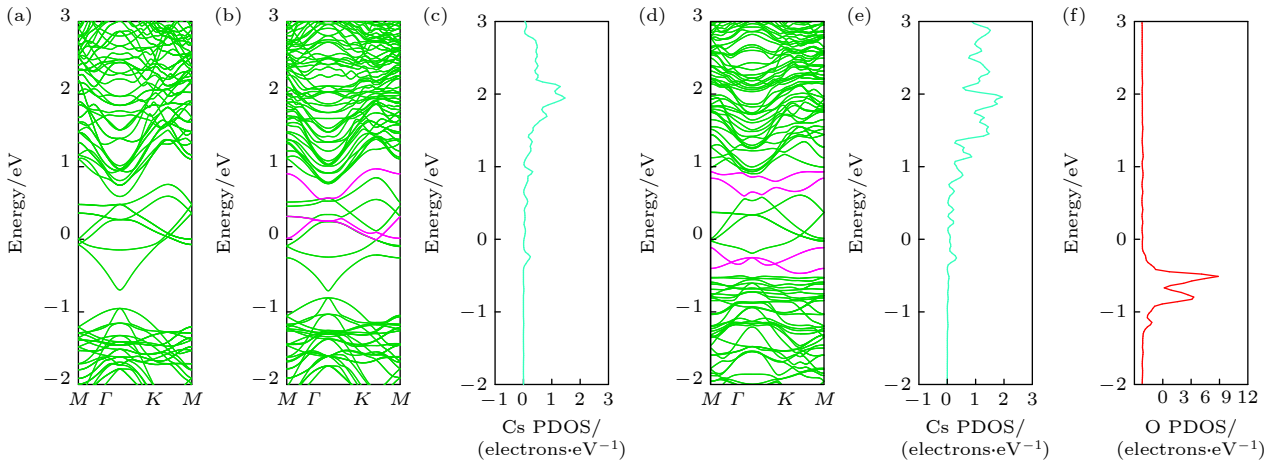


图 6 (a) 清洁表面能带结构; (b) Cs 覆盖表面能带结构 (Cs 覆盖度: 2/4 ML, 紫红色曲线表示 Cs 吸附产生的能带贡献); (c) Cs 覆盖表面的 Cs 原子 6s 轨道 PDOS; (d) Cs/O 覆盖表面能带结构 (Cs 覆盖度: 2/4 ML, O 覆盖度: 1/4 ML, 紫红色曲线表示 Cs/O 吸附产生的能带贡献); (e) Cs/O 覆盖表面的 Cs 原子 6s 轨道 PDOS; (f) Cs/O 覆盖表面的 O 原子 2p 轨道 PDOS

Fig. 6. (a) Band structure for clean surface; (b) band structure for Cs-covered surface (Cs coverage: 2/4 ML, the magenta curve represents the energy band contribution from Cs adsorption); (c) PDOS of the 6s orbit of Cs atoms on the Cs-covered surface; (d) band structure for Cs/O-covered surface (Cs coverage: 2/4 ML, O coverage: 1/4 ML, the magenta curve represents the energy band contribution from Cs/O adsorption); (e) PDOS of the 6s orbit of Cs atoms on the Cs/O-covered surface; (f) PDOS of 2p orbit of O atom on the Cs/O-covered surface.

度的增加, 这些能带贡献的宽度将增加. 价带的上移是因为 O-2p 轨道电子和表面层的电子态之间发生能带重叠. Cs/O 沉积后导带底和价带顶逐步变平缓, 这说明电子有效质量会减小, 电子迁移率将变大, 这种变化有利于电子转移和提高电导率, 从而有助于提高阴极电子发射能力.

### 3.5 Cs/O 吸附产生的光学性质变化

根据复介电函数, 计算出  $\text{Na}_2\text{KSb}$  (111) K 表面 Cs 吸附和 Cs/O 吸附前后的折射率和消光系数变化, 分别如图 7(a) 和图 7(b) 所示. 在 1—3 eV 的可见光到近红外范围内, 清洁表面模型的折射率变化较小, 随着 Cs 的覆盖度的增加, 折射率逐渐降低, 吸附 O 后会进一步降低. 在 4—7 eV 能量范

围内, 折射率随着 Cs 的覆盖度的增加而增大, 并且折射率极小值对应波长相应地逐渐向长波方向移动. 此外, 清洁表面模型的消光系数在 3 eV 左右出现峰值. 当 Cs 覆盖度小于 2/4 ML 时, 消光系数和清洁模型基本一致, 若 Cs 覆盖度继续增加, 消光系数峰值则会下降. 消光系数变化的这种现象可能是由于阴极表面吸附的 Cs/O 原子形成复合物导致表面深度增加, 在紫外和可见光区域会吸收少量光, 从而减少了阴极表面原本被吸收的部分光. 总之,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  (111) K 表面吸附 Cs/O 会有利于表面近红外波段的光吸收, 但是会导致紫外和可见光吸收能力的下降, 因此沉积过量的 Cs/O 反而不利于光电发射.

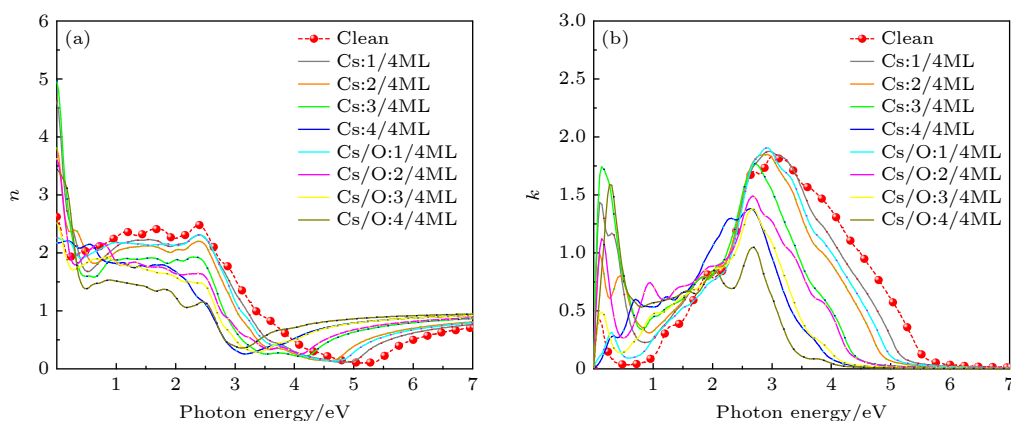


图 7 不同 Cs 覆盖度下表面模型的光学性质 (a) 折射率; (b) 消光系数

Fig. 7. Optical properties of adsorption surface models with different Cs coverages: (a) Refractive index; (b) extinction coefficient.

## 4 结 论

综上所述, 采用基于 DFT 的第一性原理方法, 研究了不同表面取向和原子终止面的  $\text{Na}_2\text{KSb}$  表面模型, 确定了  $\text{Na}_2\text{KSb}$  (111)K 表面吸附最稳定且最有利于电子发射. 基于该表面, 进一步研究了不同 Cs 覆盖度下 Cs 吸附模型和 Cs/O 共吸附模型的功函数、电子亲和势、偶极矩、能带结构和光学性质. 结果表明, 单吸附 Cs 后, 表面功函数仅下降 0.02 eV, 而吸附 2/4 ML 的 Cs 和 1/4 ML 的 O 后表面功函数能够下降 0.16 eV, 过量的 Cs 沉积会导致功函数迅速上升. 表面吸附 Cs 原子后, 电荷会向表面上方转移, 电荷转移量随 Cs 覆盖度增加而增加, 引入 O 原子后在其附近产生较大的电荷积累区, Cs-O 偶极子有助于电子发射, 随 Cs 覆盖度不断增加表面偶极矩会减小, 相应的表面功函数下降量也会减小. 表面吸附 Cs 对导带底有能带贡献, 吸附 Cs/O 后会出现价带上移以及导带底和价带顶变平缓的现象. Cs/O 沉积有利于增大  $\text{Na}_2\text{KSb}$  表面近红外光的吸收系数, 但是会引起紫外和可见光吸收系数的下降, 以及折射率的减小. 本文研究工作对了解  $\text{Na}_2\text{KSb}$  光电阴极最佳发射表面以及表面 Cs/O 沉积的作用机制具有一定的参考意义.

## 参考文献

- [1] Hamamatsu Photonics K. K. [https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99\\_SALES\\_LIBRARY/etd/PMT\\_handbook\\_v4E.pdf](https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/etd/PMT_handbook_v4E.pdf) [2023-6-1]
- [2] Trucchi D M, Melosh N A 2017 *MRS Bull.* **42** 488
- [3] Tian L P, Li L L, Wen W L, Wang X, Chen P, Lu Y, Wang J F, Zhao W, Tian J S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 188501 (in Chinese) [田丽萍, 李立立, 温文龙, 王兴, 陈萍, 卢裕, 王俊锋, 赵卫, 田进寿 2018 物理学报 **67** 188501]
- [4] Maxson J, Cultrera L, Gulliford C, Bazarov I 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 234102
- [5] Wang Y, Mamun M A, Adderley P, et al. 2020 *Phys. Rev. Accel. Beams* **23** 103401
- [6] Cultrera L, Gulliford C, Bartnik A, Lee H, Bazarov I 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 134105
- [7] Yang B 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 2548
- [8] Rusetsky V S, Golyashov V A, Ereemeev S V, et al. 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 166802
- [9] Erjavec B 1994 *Vacuum* **45** 617
- [10] Galan L, Bates Jr C W 1981 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **14** 293
- [11] Dolizy P 1980 *Vacuum* **30** 489
- [12] McCarroll W H, Paff R J, Sommer A H 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 569
- [13] Erjavec B 1996 *Appl. Surf. Sci.* **103** 343
- [14] Guo T L, Gao H R 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 1757
- [15] Guo T L, Gao H R 1993 *Appl. Surf. Sci.* **70** 355
- [16] Guo T L 1996 *Thin Solid Films* **281** 379
- [17] Cultrera L, Karkare S, Lillard B, et al. 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 103504
- [18] Cultrera L, Lee H, Bazarov I 2016 *J. Vac. Sci. Technol., B* **34** 011202
- [19] Ettema A R H F, Groot R A 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10035
- [20] Murtaza G, Ullah M, Rani M, et al. 2016 *Bull. Mater. Sci.* **39** 1581
- [21] Amador R, Sařnick H D, Cocchi C 2021 *J. Phys. Condens. Matter* **33** 365502
- [22] Schier R, Sařnick H D, Cocchi C 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 125001
- [23] Wang X C, Zhang K M, Jin M C, Ren L, Han Y F, Wang Q L, Zhang Y J 2022 *Solid State Comm.* **356** 114960
- [24] Wang G X, Pandey R, Moody N A, Batista E R 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 8399
- [25] Shen Y, Yang X D, Bian Y, Chen L, Tang K, Wan J G, Zhang R, Zheng Y D, Gu S L 2018 *Appl. Surf. Sci.* **457** 150
- [26] Xiang S M, Ni G Q 1999 *The Principle of Optoelectronic Imaging Devices* (Beijing: National Defense Industry Press) p291 (in Chinese) [向世明, 倪国强 1999 光电子成像器件原理 (北京: 国防工业出版社) 第 291 页]
- [27] Karkare S, Boulet L, Singh A, Hennig R, Bazarov I 2015 *Phys. Rev. B* **91** 035408
- [28] Shaltaf R, Mete E, Ellialtioglu S, 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205415
- [29] Hogan C, Paget D, Garreau Y, Sauvage M, Onida G, Reining L, Chiaradia P, Corradini V 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205313

# First-principles study of Cs/O deposited Na<sub>2</sub>KSb photocathode surface\*

Wang Qi-Ming<sup>1)</sup> Zhang Yi-Jun<sup>1)†</sup> Wang Xing-Chao<sup>2)</sup> Wang Liang<sup>2)</sup>  
Jin Mu-Chun<sup>2)</sup> Ren Ling<sup>2)</sup> Liu Xiao-Rong<sup>1)</sup> Qian Yun-Sheng<sup>1)‡</sup>

1) (School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

2) (North Night Vision Technology (Nanjing) Research Institute Co., Ltd, Nanjing 211106, China)

( Received 25 September 2023; revised manuscript received 4 February 2024 )

## Abstract

Na<sub>2</sub>KSb photocathodes have many applications in vacuum optoelectronic devices, such as photomultiplier tubes, image intensifiers, and streak image tubes for high-speed detection and imaging in extremely weak light environments, due to their advantages of high temperature resistance, small dark current, low vacuum requirement, low fabrication cost and high fabrication flexibility. In addition, this type of photocathode has important application prospect in high brightness accelerator photoinjectors. To guide the fabrication of high-sensitivity Na<sub>2</sub>KSb photocathodes, Na<sub>2</sub>KSb surfaces with different surface orientations and atom terminations are investigated by the first-principles calculation method based on the density functional theory to obtain the most stable and most favorable surface for electron emission. From the perspectives of surface energy, adsorption energy, and work function before and after Cs adsorption, it is revealed that the Na<sub>2</sub>KSb (111) K surface exhibits superior surface stability and electron emission capability. Furthermore, the electronic structure and optical properties of Cs adsorption and Cs/O co-adsorption on the Na<sub>2</sub>KSb (111) K surface under different Cs coverages are analyzed, and the mechanism of Cs/O deposition on Na<sub>2</sub>KSb surface is studied. The adsorption energy of Cs in the Cs/O adsorption model is much larger than that in the single Cs adsorption model, indicating that the adsorption of O atoms on the Na<sub>2</sub>KSb surface can make the adsorption of Cs atoms on the surface stronger, and thus increasing the adhesion of Cs atoms on the surface. After adsorption of Cs on the Na<sub>2</sub>KSb (111)K surface, the surface work function only decreases by 0.02 eV, while the maximum work function decrease for the Cs/O adsorbed surface is 0.16 eV, with the Cs coverage of 2/4 ML and the O coverage of 1/4 ML. The adsorption of Cs/O atoms on the surface facilitates the charge transfer above the surface and results in charge accumulation, which can form the effective surface dipole moment. The magnitude of the surface dipole moment is directly related to the change of work function. Furthermore, through the analysis of the electronic band structure and density of states, it is found that the adsorbed Cs atoms have additional contribution to the band structure near the conduction band minimum. After the introduction of O atoms, the valence band moves up, also the bottom of the conduction band and the top of the valence band become flat. The Cs/O deposition is beneficial to increasing the absorption of near-infrared light on the Na<sub>2</sub>KSb surface, but it will reduce the absorption of ultraviolet light and visible light, and the refractive index will also decrease. This work has a certain reference significance for understanding the optimal emission surface of Na<sub>2</sub>KSb photocathode and the mechanism of surface Cs/O deposition.

**Keywords:** Na<sub>2</sub>KSb photocathode, Cs/O deposition, work function, dipole moment

**PACS:** 85.60.Ha, 68.43.-h, 73.20.At, 68.43.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231561

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62271259, U2141239) and the Special Funds of the Major Scientific Instruments and Equipment Development of China (Grant No. 2016YFF0100400).

† Corresponding author. E-mail: zhangyijun423@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: yshqian@njust.edu.cn



Cs/O沉积Na<sub>2</sub>KSb光电阴极表面的第一性原理研究

王麒铭 张益军 王兴超 王亮 金睦淳 任玲 刘晓荣 钱芸生

First-principles study of Cs/O deposited Na<sub>2</sub>KSb photocathode surface

Wang Qi-Ming Zhang Yi-Jun Wang Xing-Chao Wang Liang Jin Mu-Chun Ren Ling Liu Xiao-Rong  
Qian Yun-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 088501 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231561

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231561>

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

电场对GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结电子结构和光学性质影响的第一性原理研究

First-principles study of influence of electric field on electronic structure and optical properties of GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction

物理学报. 2022, 71(9): 097301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212261>

典型二元单晶REB<sub>6</sub>的电子结构和发射性能

Electronic structures and emission properties of typical binary single crystal REB<sub>6</sub>

物理学报. 2022, 71(9): 098101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211870>

边修饰Net-Y纳米带的电子结构及机械开关特性的应变调控效应

Strain engineering of electronic structure and mechanical switch device for edge modified Net-Y nanoribbons

物理学报. 2022, 71(4): 046102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211748>

基于电荷和热输运的石墨烯热电子器件性能优化

Performance optimization of graphene thermionic devices based on charge and heat transport

物理学报. 2021, 70(22): 227901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211110>

新型高效热离子功率器件的性能特性研究

Performance characteristics of a novel high-efficient graphene thermionic power device

物理学报. 2019, 68(18): 187901 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190882>

基于制备成功率和量子效率提升的Te断续、Cs持续沉积制备Cs-Te光阴极

Cs-Te photocathode preparation with Te intermittent and Cs continuous deposition based on improved preparation success rate and quantum efficiency

物理学报. 2022, 71(17): 178501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220818>