

〈综述与评论〉

# 大面积 MCP-PMT $K_2CsSb$ 光电阴极理论与测控技术研究

常本康

(南京理工大学 电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 针对 SBA/UBA 光电阴极和中国科学院高能物理研究所 380~510 nm 转换波长的闪烁体, 分别从  $K_2CsSb$  光电阴极第一性原理、结构优化、以及材料生长机理与测控技术等方面进行研究。第一性原理计算结果表明, 双碱光电阴极  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  是直接禁带半导体, 能带弯曲最大, 功函数最小; 中微子与闪烁体相互作用后发射光子的光谱范围在 380~510 nm, 可以确定双碱阴极透射式工作范围在 2.92~3.26 eV, 反射式工作范围在 2.43~2.92 eV; 针对球形光电倍增管结构, 提出了透射式与反射式阴极量子效率最大化方案和  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  阴极 6 点监控制备方法, 给出了测试方法。

**关键词:** 光电倍增器; 光电阴极; 第一性原理; 能带结构; 制备工艺

**中图分类号:** O462.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-8891(2013)08-0455-08

## Theory and Control Technology of Large Area MCP-PMT $K_2CsSb$ Photocathode

CHANG Ben-kang

(School of electronic engineering and optoelectronic technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:**  $K_2CsSb$  photocathode were studied from first principle, structure optimization, as well as the material growth mechanism and control technology etc., for SBA/UBA photocathode and scintillator of 380 -510 nm wavelength conversion of High Energy Physics Institute of the Chinese Academy of Sciences. The first principle calculation results show that the double alkali photocathode  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  is a direct band gap semiconductor, has maximum band bending and minimum work function. According to the spectral range of emission photon on interact neutrino with scintillator, we can determine the double alkali cathode transmission-mode works in the range of 2.92-3.26 eV, reflecting-mode works in 2.43-2.92 eV. Based on the spherical photomultiplier tube structure, we present scheme of maximizing quantum efficiency of the transmission and reflection cathode and  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  cathode 6 points monitoring preparation method. And the testing method is given.

**Key words:** photomultiplier,  $K_2CsSb$  photocathode, first principle, band structure, preparation technology

### 0 前言

用于中微子探测的大面积光电倍增管<sup>[1]</sup>对我国真空光电企业是件大事, 同时也是一件非常困难的事情。对如此巨大的工程需要做非常细致的理论准备, 有了充分的理论准备后, 在工程上才能立于不败之地。

中微子经过闪烁液体后, 激发的光子波长在 380~510 nm 范围内, 能够在此波长范围内探测到

光子信息, 即间接探测到中微子。在此波长范围内可用的光电探测材料是双碱阴极: 钾-铯-铷光电阴极, 历史上认为钾-铯-铷光电阴极的化学计量式是  $K_2CsSb$  阴极<sup>[2-3]</sup>, 具有立方结构<sup>[3]</sup>, 其晶格常数为  $8.615 \pm 0.002 \text{ \AA}$ , 如图 1 所示。这种光电阴极禁带宽度是 1 eV, 电子亲和势是 1.1 eV, 氧敏化前, 阈波长为 660 nm, 最大灵敏度 100  $\mu\text{A/lm}$ ; 氧敏化后, 阈波长为 780 nm, 灵敏度为 130  $\mu\text{A/lm}$ , 氧敏化前后的  $K_2CsSb$  阴极的光谱响应如图 2 所示<sup>[2]</sup>。

收稿日期: 2013-07-13; 修订日期: 2013-07-18.

作者简介: 常本康 (1950-), 博士, 教授, 博导, 主要研究方向为微光夜视和多光谱图像融合技术。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目, 编号: 61171042.

滨松公司在光电倍增管内制备的双碱阴极的光电发射性能如图3所示<sup>[4]</sup>。其采用了普通光电阴极技术,光谱响应范围在300~710 nm,400 nm附近光谱响应达80 mA/W,量子效率不到30%,其暗电流与极间电压呈线性关系,如果在 $10^{-11} \sim 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>对中微子探测,对380~490 nm可见光转换波长的闪烁体具有较好的转换效率。

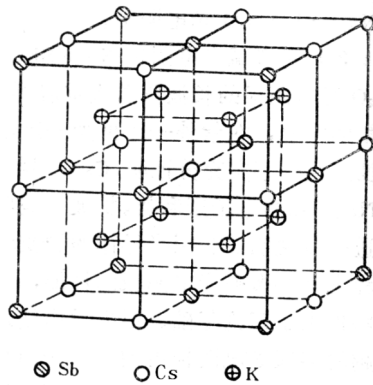


图1 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极晶格结构

Fig.1 The lattice structure of K<sub>2</sub>CsSb photocathode

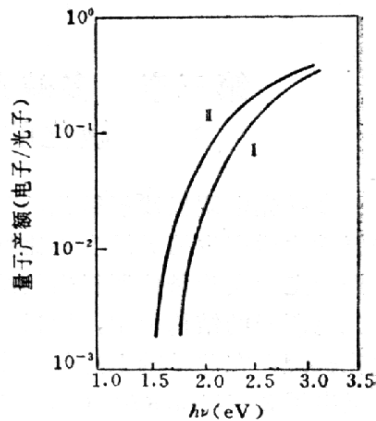


图2 K<sub>2</sub>CsSb 氧敏化前后的性质

Fig.2 Properties of K<sub>2</sub>CsSb before and after oxygen sensitization

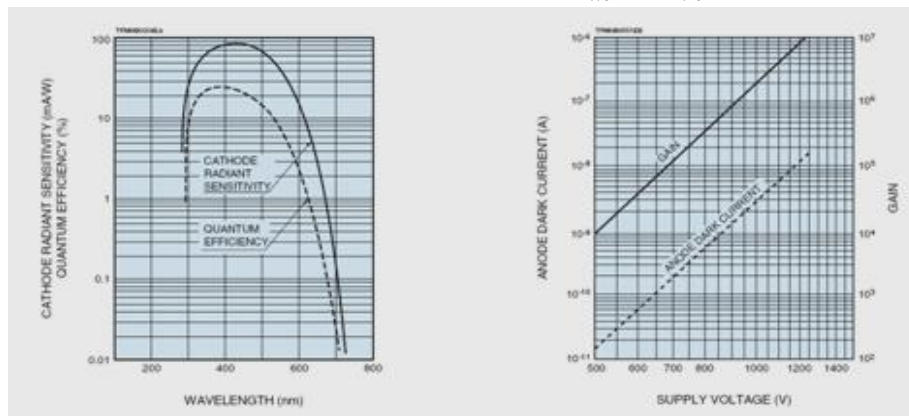


图3 日本滨松公司双碱阴极 K<sub>2</sub>CsSb 的光电发射性能

Fig.3 Photoelectric emission properties of double alkali cathode K<sub>2</sub>CsSb Hamamatsu Corp.

日本东京大学 Hiroyuki Sekiya 2010 年公布的 SBA/UBA 光电阴极的光谱响应如图4所示<sup>[5]</sup>。SBA (Super Bialkali) 在350 nm附近的峰值量子效率约为35%, UBA (Ultra Bialkali) 在350 nm附近的峰值量子效率约为43%。Hiroyuki Sekiya 认为, SBA 量子效率的提高是由于损耗的降低, 而 UBA 是量子效率公式中相关系数的增强, 采用何种制备技术是不得而知。同样, 对中微子探测, 其本质问题是对380~510 nm 转换波长的闪烁体的探测, 研制的光电阴极在此波段范围应该具有最佳的探测效率。

本文主要针对380~510 nm 转换波长的闪烁体, 及对中微子的间接探测所用的光电阴极的研究, 内容包括 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极第一性原理、结构优化、以及材料生长机理与测试技术。

## 1 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极第一性原理研究

在材料研究中, 第一性原理是材料设计的工具, 通过第一性原理计算, 获得材料的相关数据, 例如能带结构、表面态、光学性质、功函数等, 可以对光电发射材料的设计提供佐证<sup>[5-14]</sup>。

### 1.1 p 型 K<sub>2</sub>CsSb 的能带结构研究

计算了 K<sub>2</sub>CsSb、K<sub>2</sub>Cs<sub>0.75</sub>Sb、K<sub>2</sub>Cs<sub>0.75</sub>Sb<sub>1.25</sub>、K<sub>1.75</sub>CsSb、K<sub>1.75</sub>CsSb<sub>1.25</sub> 的能带结构, K<sub>1.75</sub>CsSb<sub>1.25</sub> 原子结构如图5所示, 左边一列为晶胞图, 右边一列为拓扑图。

计算得到本征材料 K<sub>2</sub>CsSb 为直接带隙材料, 禁带宽度为1.075 eV, 带隙计算值较实际值偏低, 这是由于局域密度近似 (LDA) 与广义梯度近似 (GGA) 都存在 E<sub>g</sub> 计算值偏低的普遍性问题, 为了更为准确的分析材料的性质, 用剪刀算符处理将5种材料的禁带拉宽了1 eV, 拉宽后本征材料的禁带宽度变为2.075 eV。分别计算了5种材料的能带结构, K<sub>1.75</sub>CsSb<sub>1.25</sub> 如图6所示, 虚线为费米能级。

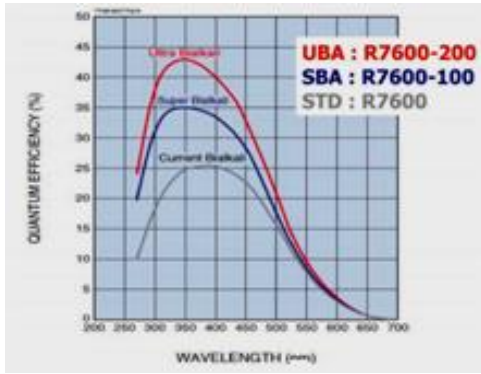


图 4 SBA / UBA 的光谱响应

Fig.4 Spectral response of the SBA/UBA

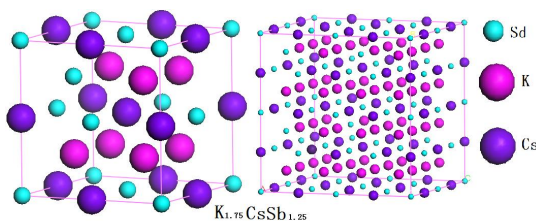


图 5  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  晶胞图和拓扑图

Fig.5  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  lattice graph and topological graph

由图6可以看出, p型材料的局域态能级与价带重叠形成带尾从而禁带变窄。

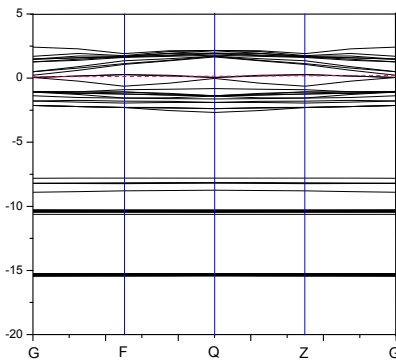


图 6  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  能带结构

Fig.6  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  band structure

### 1.2 p 型 $K_2CsSb$ 的表面态研究

计算得到 4 种 p 型结构的总态密度, 对总态密度积分得到表面电子数, 5 种材料的表面电子数均比体材料小, 减小量如表 1 所示。

计算发现本征材料和 4 种 p 型材料表面处电子

均向体内移动, 表面处形成向下的能带弯曲区域。其中  $K_2Cs_{0.75}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$  材料的能带弯曲程度小于本征材料, 而  $K_{1.75}CsSb$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  材料的能带弯曲程度大于本征材料。 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  材料的能带弯曲最为明显。

$K_{1.75}CsSb_{1.25}$  材料表面有过量的 Cs, 能带弯曲最为明显; 是 p 型基底 n 型表面材料; 材料体内有多余的 Sb, 与表面 Cs 构成偶极层。

### 1.3 p 型 $K_2CsSb$ 的光学性质研究

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电函数:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1)$$

或复折射率来描述:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2)$$

式中:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (4)$$

在讨论光与固体相互作用时, 通常采用绝热近似和单电子近似。由于电子结构计算中无论是带间还是带内跃迁频率都远大于声子频率, 且使用的方法是单电子近似法, 故可以忽略声子在间接跃迁过程的参与, 仅考虑电子激发。根据直接跃迁几率的定义和克拉默斯-克勒尼希色散关系可以推导出晶体介电函数的虚部和实部、吸收系数、反射率、复光电导率等。

#### 1.3.1 折射率和消光系数

计算得到 4 种 p 型材料的折射率和消光系数如图 7 所示。只有  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  材料的光学系数曲线较为合理。可以看到  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  材料的折射率和消光系数的改变主要在低能端, 高能端改变较小。 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  材料在 0~0.68 eV 区间内呈正常色散, 正常色散区域减小。金属反射特性区间为 1.5~8.5 eV, 反射特性区间增大。

#### 1.3.2 吸收系数

光吸收系数表示光波在介质中单位传播距离光强度衰减的百分比。可以由下式得到:

$$\alpha \equiv \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad (5)$$

表 1 4 种 p 型结构表面电子减小量 Table 1 4 types of p structure of the surface electron reduction

| 结 构    | $K_2CsSb$ | $K_2Cs_{0.75}Sb$ | $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ | $K_{1.75}CsSb$ | $K_{1.75}CsSb_{1.25}$ |
|--------|-----------|------------------|-------------------------|----------------|-----------------------|
| 电子数减小量 | 20.55%    | 19.26%           | 18.62%                  | 23.33%         | 23.50%                |

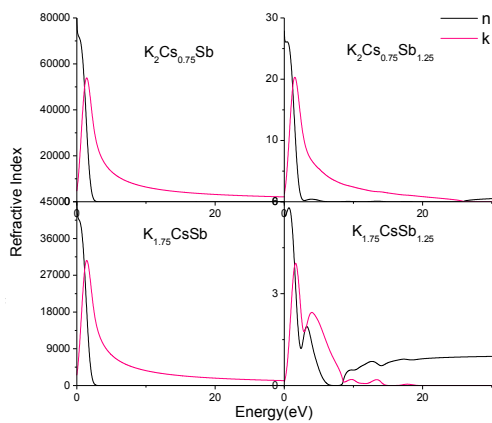


图7 P型材料折射率和消光系数

Fig.7 p type material refractive index and extinction coefficient

计算得到  $K_2CsSb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  的吸收谱如图 8 所示,从吸收谱线可以发现,  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  材料的吸收谱线较为合理,通过高斯拟合我们得到  $K_2CsSb$  材料的吸收峰为: 4.04 eV (对应于  $Sb_{5p}$  态的跃迁)、5.56 eV (对应于  $K_{4s}$  态和  $Cs_{6s}$  态的跃迁)、10.74 eV (对应于  $Sb_{5s}$  态的跃迁)、13.41 eV (对应于  $Cs_{5p}$  态电子的跃迁)、17.71 eV (对应于  $K_{3p}$  态电子的跃迁)、34.59 eV (对应于  $K_{3s}$  态电子跃迁)。P 型  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  在 1.74 eV 处出现了吸收峰,这个吸收峰是由于导带处  $K_{4s}$  态、 $K_{3p}$  态电子产生的局域态能级引起导带底下移引起的,另外,  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  在 4.04 eV、5.56 eV、10.746 eV 处的吸收峰值大于本征材料,且峰值位置向低能端移动。

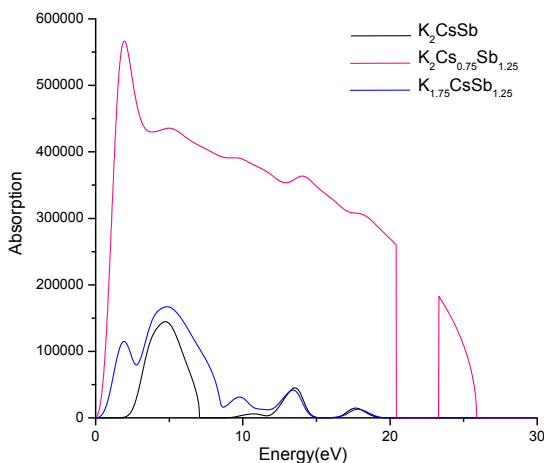


图8  $K_2CsSb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  吸收系数

Fig.8  $K_2CsSb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  absorption coefficient

### 1.3.3 反射率

光的反射率表示光波在介质中光强度反射的百

分比。可以由下式得到:

$$R(\omega) = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2] \quad (6)$$

图 9 为计算得到的  $K_2CsSb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 、 $K_{1.75}CsSb$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  的反射谱,对于本征材料来讲,在 3.7~7.0 eV 区间内,发生强烈的带间跃迁,会导致这个能量范围内光不能在  $K_2CsSb$  中传播,材料呈现金属反射特性。p 型材料在低能端出现了一个较为强烈的反射率峰值,在 1.5~8.1 eV 区间内,能量不能在  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  中传播,材料呈现金属反射性。 $K_2CsSb$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  的反射谱下降沿分别为 6.9 eV 和 8.0 eV。

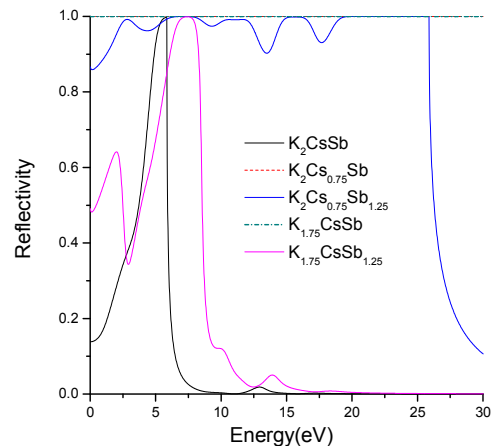


图9  $K_2CsSb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 、 $K_{1.75}CsSb$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  反射谱

Fig.9 Reflection spectrum of  $K_2CsSb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 、 $K_{1.75}CsSb$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$

### 1.3.4 透射率

吸收系数和吸收率的关系可以表示为:

$$A = 1 - \exp(-\alpha x) \quad (7)$$

式中:  $A$  为吸收率;  $x$  为光子在材料中的传播距离(即材料厚度);  $\alpha$  为吸收系数。

材料的透射率可以表示为:

$$T = (1-R)(1-A) \quad (8)$$

式中:  $R$  为反射率。得到材料的厚度即可得到材料的透射率。由于  $K_2Cs_{0.75}Sb_{1.25}$ 、 $K_2Cs_{0.75}Sb$ 、 $K_{1.75}CsSb$  材料的反射率在全波段都接近于 1,对厚度分别为 20 nm、30 nm、40 nm 的  $K_2CsSb$ 、 $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  两种材料的透射率进行了模拟。模拟结果如图 10 所示。

由图 10 可得,相比于本征材料,p 型材料透过率在低能端变化较大,而在高能端变化较小,这与吸收率和折射率曲线相吻合。同时得到随着材料厚度的增加透射率逐渐减小。

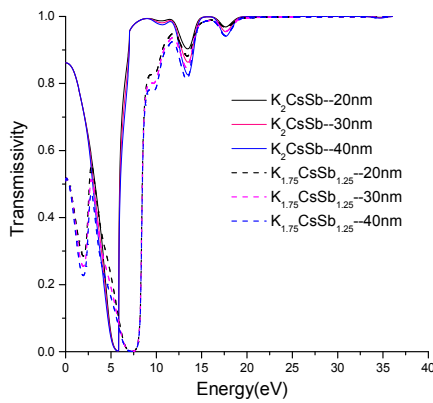


图 10 透过率曲线模拟结果

Fig.10 The simulation results of transmittance curve

### 1.4 p 型 K<sub>2</sub>CsSb 的功函数研究

对半导体而言, 功函数是半导体底部的电子逸出体外所需要的最小能量, 计算得到没有重构的 K<sub>2</sub>CsSb、K<sub>2</sub>Cs<sub>0.75</sub>Sb、K<sub>2</sub>Cs<sub>0.75</sub>Sb<sub>1.25</sub>、K<sub>1.75</sub>CsSb、K<sub>1.75</sub>CsSb<sub>1.25</sub> 的功函数, 发现 K<sub>2</sub>Cs<sub>0.75</sub>Sb<sub>1.25</sub>、K<sub>1.75</sub>CsSb<sub>1.25</sub> 的功函数小于 K<sub>2</sub>CsSb, K<sub>1.75</sub>CsSb<sub>1.25</sub> 功函数最小, 最有利于光电发射。

## 2 K<sub>2</sub>CsSb 材料结构优化设计

碱金属空位与铯过量的 K<sub>2</sub>CsSb 材料应该具有不同的表面态、能带结构、光学性质与功函数, 可以利用第一性原理的研究成果进行 K<sub>2</sub>CsSb 材料结构优化设计。

对中国科学院高能物理研究所提出的球形光电倍增管, 按照目前的常识, 实现起来比较困难, 其原因体现在光电阴极原理上。如图 11 所示, 闪烁体提供的波段范围在 380~510 nm, 其光子能量在 2.43~3.26 eV。对 K<sub>2</sub>CsSb 材料, 阈值波长在 650 nm。实验证明了在 380~510 nm 波段有高的量子效率, 一般在 20%左右。

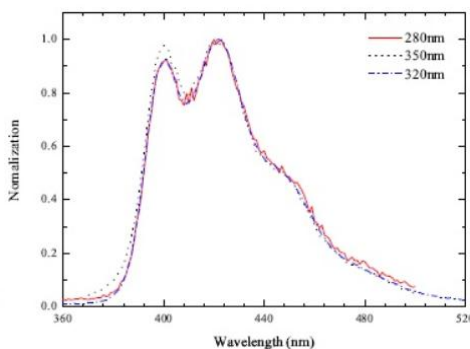


图 11 掺钷闪烁体的发射光谱

Fig.11 Emission spectra of scintillator doped gadolinium

目前设计透射式光电阴极, 在希望的波段范围内, 总是希望反射最小, 吸收最大, 透射可以忽略,

由于在敏感的波段反射式光电阴极没有可以利用的辐射, 也就没有光电发射, 基于此, 上半球采用透射式阴极下半球采用反射式阴极的球型光电倍增管, 如果采取常规技术在工程上难于实现。

这种特殊结构的光电倍增管如果设计特殊的光电发射层, 可以使量子效率最大化, 这涉及到 K<sub>2</sub>CsSb 材料结构优化设计。

### 2.1 波段的划分

中国科学院高能物理研究所下一代大面积 MCP-PMT 设计示意图如 12 所示。图中: 5 是透射式光电阴极, 7 是反射式光电阴极。记  $h\nu$  为光子能量, 粗略地将  $2.92 \text{ eV} < h\nu \leq 3.26 \text{ eV}$ , 光谱范围设计为透射式阴极工作波段, 使量子效率最大化; 将  $2.43 \text{ eV} < h\nu \leq 2.92 \text{ eV}$  光谱范围设计为反射式阴极工作波段, 即从透射式阴极透过的  $2.43 \sim 2.92 \text{ eV}$  的光子与反射式阴极作用。采用上述设计思路, 存在的问题是透射式阴极量子效率最大是否反射式阴极量子效率最优化。

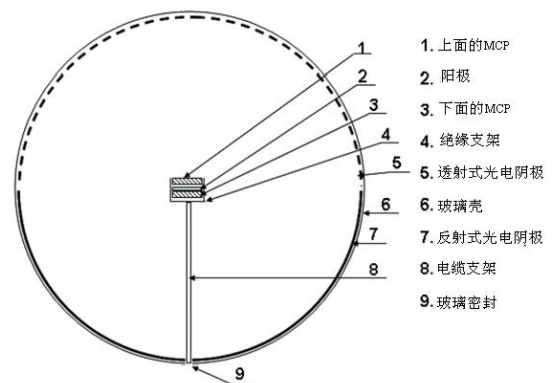


图 12 中国科学院高能物理研究所下一代中微子试验大面积 MCP-PMT 设计示意图

Fig.12 Design the sketch map of large area MCP-PMT of High Energy Physics Institute of the Chinese Academy of Sciences under generation neutrino experiment

### 2.2 透射式光电阴极设计

根据上面的波段划分, 让透射式阴极工作在  $2.92 \text{ eV} < h\nu \leq 3.26 \text{ eV}$  光谱范围。取透射式光电阴极光谱范围的中间值, 假设  $3.10 \text{ eV}$  的光子照射在光电阴极组件上, 透射式光电阴极的最佳厚度可以通过阴极组件的前反射率求得:

$$R_F = \frac{1}{Q} \left[ (a_1^2 + b_1^2) e^{2a_1} + (a_2^2 + b_2^2) e^{-2a_1} + A \cos(2\delta_1) + B \sin(2\delta_1) \right] \quad (9)$$

式中:

$$Q = e^{2a_1} + (a_1^2 + b_1^2)(a_2^2 + b_2^2)e^{-2a_1} + C \cos(2\delta_1) + D \sin(2\delta_1)$$

$$a_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}; \quad a_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2};$$

$$b_1 = \frac{2n_0k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}; \quad b_2 = \frac{2n_2k_1}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2}; \quad \delta_1 = 2\pi n_1 \frac{d}{\lambda}$$

$$A = 2(a_1a_2 + b_1b_2); \quad B = 2(a_1b_2 - a_2b_1)$$

$$C = 2(a_1a_2 - b_1b_2); \quad D = 2(a_1b_2 + a_2b_1)$$

对于  $K_2CsSb$  材料，可以理论计算反射率  $R_F$  与厚度  $d$  的关系。

3.10 eV 的光子激发的光电子的扩散长度是  $L_T$ ， $\beta = L_T^{-1}$ ，则可以根据透射式光电阴极量子效率公式求得光电阴极的最佳厚度：

$$Y(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_j)^{3/2}}{\alpha_T(h\nu) - \beta} e^{p h\nu} [e^{-\beta D} - e^{-\alpha_T(h\nu)D}] \quad (10)$$

式(9)和(10)中参数见参考文献[15]。其中一些参数需要通过第一性原理计算并通过测试获得。

根据式(9)和(10)，将分别求得的厚度求平均值后应该是透射式阴极的理想厚度。

### 2.3 反射式光电阴极设计

将 2.43 eV <  $h\nu$  < 2.92 eV 光谱范围设计为反射式阴极工作波段，光电阴极的量子效率为：

$$Y(h\nu) = \frac{[h\nu - (E_G + E_A)]^{3/2} G(h\nu)}{[h\nu - (E_G + E_A)]^{3/2} + \gamma} \quad (11)$$

式中：

$$\gamma = \frac{(\alpha_C + \beta)}{C} \quad (12)$$

式中参数详见参考文献[15]。反射式光电阴极的量子效率同样与光电子扩散长度有关。

在光电倍增管的下半球制备 Al 膜，其作为导电膜，同样作为反射膜，在 Al 膜上制备  $K_2CsSb$  阴极，其厚度能够保证 2.43~2.92 eV 的光子在反射式阴极上充分吸收，并且激发的光电子能够逸出真空，使量子效率最大化。

在一个球形光电倍增管中同时制备反射式和透射式光电阴极，同时达到合适的阴极厚度，并能获得最佳的量子效率，需要做细致的理论分析和特殊的监控技术才能实现。

### 2.4 大面积 MCP-PMT $K_2CsSb$ 光电阴极的量子效率

球型光电倍增管 MCP-PMT  $K_2CsSb$  光电阴极的结构模型如图 13 所示。当 2.92 eV <  $h\nu$  < 3.26 eV 的入射光束照射在球形光电倍增管的上半球时，PC1 光电阴极为透射式工作方式。合理设计 PC1 光电阴极，2.92~3.26 eV 波段的光将被 PC1 吸收所激发的光电子，而 2.43~2.92 eV 波段的光将透过 PC1 光电阴极，照射在球形光电倍增管的下半球，被 PC2 光电阴极吸收激发光电子。

设 PC1 的透射式量子效率为  $QE_{1,T}$ ，PC2 的反射式量子效率为  $QE_{2,R}$ ，球形玻璃的透过率为  $T_{\text{glass}}$ ，收集电极的收集率为 CE，此球形光电倍增管的量子效率计算可以分为两个波段：2.92~3.26 eV 和 2.43~2.92 eV。

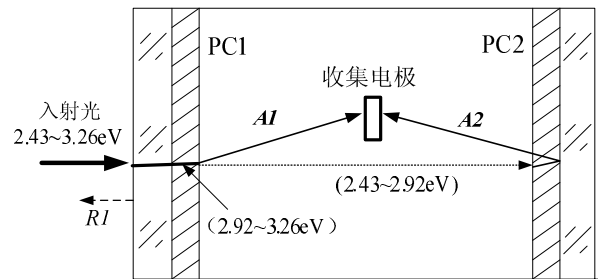


图 13 球形光电倍增管结构模型

Fig.13 Spherical photomultiplier tube structure model

对于 2.43~2.92 eV 波段光产生的量子效率，为：

$$Y(2.43\text{eV} \leq h\nu < 2.92\text{eV}) = T_{\text{glass}} \times QE_{2,R} \times CE$$

$$= T_{\text{glass}} \times \frac{[h\nu - (E_G + E_A)]^{3/2} G(h\nu)}{[h\nu - (E_G + E_A)]^{3/2} + \gamma} \times CE \quad (13)$$

对于 2.92~3.26 eV 波段光产生的量子效率，为：

$$Y(2.92\text{eV} < h\nu \leq 3.26\text{eV}) = T_{\text{glass}} \times QE_{1,T} \times CE$$

$$= T_{\text{glass}} \times \frac{B(h\nu - E_j)^{3/2}}{\alpha_T(h\nu) - \beta} e^{p h\nu} [e^{-\beta D} - e^{-\alpha_T(h\nu)D}] \times CE \quad (14)$$

假设两波段之间重叠部分很小，可以忽略。由(13)和(14)式可知，球形光电倍增管 MCP-PMT  $K_2CsSb$  光电阴极的量子效率如式(15)所示。

需要说明的是：上述模型未经过实践检验。但毋庸置疑，如果要达到量子效率最大化，只能寄希望于在 2.92~3.26 eV 波段，透射式阴极的量子效率最大；在 2.43~2.92 eV 波段，反射式阴极的量子效率最大；最终才能保证式(15)量子效率的最大化。

$$Y = \begin{cases} T_{\text{glass}} \times \frac{B(h\nu - E_j)^{3/2}}{\alpha_T(h\nu) - \beta} e^{P_{hv}} [e^{-\beta D} - e^{-\alpha_T(h\nu)D}] \times \\ CE..(2.92 \sim 3.26\text{eV}) \\ T_{\text{glass}} \times \frac{[h\nu - (E_G + E_A)]^{3/2} G(h\nu)}{[h\nu - (E_G + E_A)]^{3/2} + \gamma} \times \\ CE..(2.43 \sim 2.92\text{eV}) \end{cases} \quad (15)$$

### 3 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极材料生长机理与监控技术研究

针对 SBA/UBA 光电阴极, 为了使我国研制的球形光电倍增管达到甚至超过目前世界最好水平, 我们必须充分研究 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极生长机理, 在制备过程中采取特殊的监控技术。

#### 3.1 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极材料生长机理及工艺研究

##### 3.1.1 透明的导电基底制作

K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极不同于其它碱金属铯化物, 在室温下具有特别高的电阻, 通常比 Cs<sub>3</sub>Sb 大 2~3 个数量级。因此, 这种类型的半透明光电阴极应用局限于很小的光电流, 通常小于 10<sup>-8</sup> A, 或者必须使用透明的导电基底。

##### 3.1.2 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极材料生长机理研究

###### 1) 玻璃基底要求

在 ITO 膜上能否制备高性能的 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极, 需要经过理论分析和试验验证, 在可能的情况下, 我们可以开展玻璃/ITO/K<sub>2</sub>CsSb 第一性原理计算与光学性能分析, 为试验验证提供理论基础。

我们曾经对玻璃/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GaAlAs/GaAs 光电阴极组件结构的光学与电学性质进行过深入研究<sup>[16-20]</sup>, 使 MOCVD 生长的变掺杂反射式模拟透射式 GaAs 光阴极积分灵敏度最高达到了 3516 μA/lm, 变掺杂透射式 GaAs 光阴极积分灵敏度最高达到了 2325 μA/lm。

###### 2) K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极生长机理

对阴极基底蒸钾, 出现明显光电流后, 铯和钾同时蒸发, 至所需厚度后蒸发铯至光电流最大, 铯加铯, 光电流更大。

铯和钾同时蒸发应该监测光电阴极的反射率曲线, 用 400 nm (3.10 eV) 监测反射率与光电流, 确保在形成 K<sub>3</sub>Sb 时阴极层内有过量的铯。

铯或者铯加铯蒸发时, 用 380 nm (3.23 eV) 同时监测反射率与光电流, 确保反射率最小与光电流最大。

###### 3) 光电发射模型: K<sub>2</sub>CsSb (Sb-Cs) 偶极层在制备过程中, K<sub>3</sub>Sb+Cs 形成 K<sub>2</sub>CsSb (Sb-Cs)

偶极层, 以形成 K<sub>2</sub>CsSb 为主, 同时存在少量的 (Sb-Cs) 偶极层, 表现为铯的引入光电流上升, 光电流最大可能是 K<sub>3</sub>Sb 全部转化为 K<sub>2</sub>CsSb 后, 体内的过量铯与表面铯形成第一个偶极层。在此过程中, 铯具有可逆性, 即多余的铯排除后可以维持光电流最大。

[K<sub>2</sub>CsSb(Sb-Cs)偶极层]+铯加铯形成 K<sub>2</sub>CsSb (Sb-Cs) 偶极层, 是向 K<sub>2</sub>CsSb 体内掺杂 (微量蒸发铯), 由于 K<sub>2</sub>CsSb 体内有了过量的铯, 与表面的铯形成新的偶极层, 导致光电流更大。在此过程中, 存在 (Sb-Cs) 偶极层的最佳选择, 即当 (Sb-Cs) 偶极层的最佳时, 光电流达到一个更大的峰值; 同时铯不具有可逆性, 多余的铯加铯会破坏阴极结构, 致使光电流下降。

#### 3.2 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极原位测控技术研究

20000 只大面积 MCP-PMT 构成探测中微子的面阵, 涉及大量的电子学处理任务, 如果单个 MCP-PMT 的光电阴极不均匀, 或者相邻 MCP-PMT 光学性质与电学性质差距很大, 都会对中微子探测后的信号处理带来很大误差。

均匀性是指入射光照射光电阴极不同位置时的灵敏度的变化, 目前可以“微通道板光电倍增管测试方法”为依据<sup>[21]</sup>。这里主要讨论 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极制备过程中光学与电学均匀性原位监控方法。

如图 13 所示, 在大面积 MCP-PMT 透射式阴极面设置为均匀性原位监控点。K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极制备过程中原位监控方式如图 14 所示, 入射光采用波长为: 400 nm 和 440 nm 的单色光, 在光电阴极制备全程, 监测 380nm 光电流与反射率, 同时监测 410 nm 的光电流, 确保工艺的统一性。

类似的监测结果可以参考文献 22。最近文献 23 讨论了多碱光电阴极的量子效率与吸收率之间的关系, 对进一步提高碱金属铯化物光电阴极的量子效率很有参考价值。

### 4 结束语

为了使我国研制的球形光电倍增管达到甚至超过滨松公司的目前水平, 针对 SBA/UBA 光电阴极和中国科学院高能物理研究所 380~510 nm 转换波长的闪烁体, 分别从 K<sub>2</sub>CsSb 光电阴极第一性原理、结构优化、以及材料生长机理与测控技术几方面进行了分析与讨论。

主要结论:

1) 用第一性原理, 给出了目前较好的双碱阴极化学计量: K<sub>1.75</sub>CsSb<sub>1.25</sub>, 其是直接禁带半导体, 能

带弯曲最大, 功函数最小;

2) 中微子与中国科学院高能物理研究所研制的闪烁体相互作用后发射光子的光谱范围在 380~510 nm, 可以此确定  $K_2CsSb$  双碱阴极透射式工作范围在 2.92~3.26 eV, 反射式在 2.43~2.92 eV;

3) 针对中国科学院高能物理研究所提出的球形光电倍增管结构, 提出了透射式与反射式阴极量子效率最大化方案, 给出了测试方法;

4) 提出了  $K_{1.75}CsSb_{1.25}$  阴极监控制备方法。

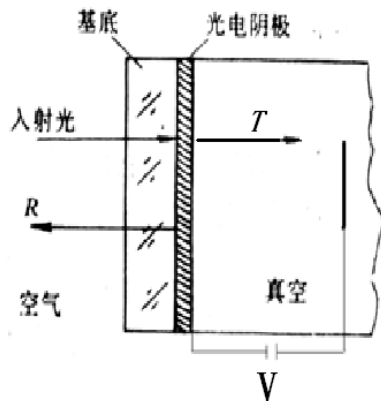


图 14 光在光电阴极面上的反射率与光电流测量

Fig.14 Reflectivity and optical current measurement on the surface of the light in the photocathode

本文第一性原理计算中涉及的内容由鱼晓华博士生完成, 大面积 MCP-PMT  $K_2CsSb$  光电阴极的量子效率部分由任玲博士生完成, 在此表示感谢。此文曾经在中国科学院高能物理研究所进行交流。

### 参考文献:

[1] Wang Yifang, Qian Sen, 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 A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2012, **695**: 113-117.

[2] Sommer A H. 光电发射材料[M]. 侯洵, 译. 北京: 科学技术出版社, 1979.

[3] 吴全德. 阴极电子学(内部资料)[M]. 北京: 北京大学.

[4] 滨松光子学商贸(中国)有限公司. 日本滨松光电倍增管[EB/OL]. [2013-07-24]. <http://www.hamamatsu.com.cn/product/pmt/pmt01.html>

[5] Hiroyuki Sekiya. Review of photo-sensor R&D for future water Cherenkov detectors: report of the 12th International Workshop on Next generation Nucleon Decay and Neutrino Detectors (NNN11)[R]. 2010.

[6] Du Yujie, Chang Benkang, Fu Xiaoqian, et al. Effects of NEA GaN photocathode performance parameters on quantum efficiency[J]. *OPTIK*, 2012, **123**(9): 800-803.

[7] Du Yujie, Chang Benkang, Zhang Junju, et al. Influence of Mg doping on the electronic structure and optical properties of GaN[J]. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 2011, **5**(10): 1050-1055.

[8] Du Yujie, Chang Benkang, Wang Honggang, et al. Comparative study of absorption characteristics of Cs on GaN(0001) and GaN(000 $\bar{1}$ ) surfaces[J]. *Chinese Physics B*, 2012, **21**(6): 067103.

[9] Du Yujie, Chang Benkang, Wang Honggang, et al. Theoretical Study of Cs Adsorption on a GaN(0001) Surface[J]. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(19): 7425-7429.

[10] 杜玉杰, 常本康, 张俊举, 等. GaN(0001)表面电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2011, **61**(6): 067101.

[11] 杜玉杰, 常本康, 王晓晖, 等. Cs/GaN(0001)吸附体系电子结构和光学性质研究[J]. *物理学报*, 2011, **61**(5): 057102.

[12] Du Yujie, Chang Benkang, Wang Honggang, et al. First principle study of the influence of vacancy defects on optical properties of GaN[J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, **10**(5): 051601.

[13] Du Yujie, Chang Benkang, Fu Xiaoqian, et al. Electronic structure and optical properties of zinc-blende GaN[J]. *OPTIK*, 2012, **123**(24): 2208-2212.

[14] Du Yujie, Chang Benkang, Xiaoqian, et al. Research of NEA GaN photocathode performance parameters on the effect of quantum efficiency[C]//*IEEE. on Vacuum Electron Sources Conference and Nanocarbon (IVESC)*, 2010: 317-318.

[15] 常本康. 多碱光电阴极[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2011.

[16] Zhao Jing, Zhang Yijun, Chang Benkang, et al. Comparison of structure and performance between extended blue and standard transmission -mode GaAs photocathode modules[J]. *Applied Optics*, 2011, **50**(32): 6140-6145.

[17] Zhao Jing, Chang Benkang, Xiong Yajuan, et al. Influence of the antireflection, window, and active layers on optical properties of exponential-doping transmission-mode GaAs photocathode modules[J]. *Optics Communications*, 2012, **285**(5): 589-593.

[18] Zhao Jing, Chang Benkang, Xiong Yajuan, et al. Spectral transmittance and module structure fitting for transmission-mode GaAs photocathode[J]. *Chinese Physics B*, 2011, **20**: 047801.

[19] 赵静, 张益军, 常本康, 等. 高性能透射式 GaAs 光电阴极量子效率拟合与结构研究[J]. *物理学报*, 2011, **60**: 107802.

[20] 赵静, 常本康, 张益军, 等. 透射式蓝延伸 GaAs 光电阴极光学结构对比[J]. *物理学报*, 2012, **61**(3): 037803.

[21] 朱生良, 徐华盛, 王明炯, 等. 微通道板光电倍增管测试方法. SJ 20792-2000[S]. 工业电子出版社中华人民共和国电子行业军用标准, 2004.

[22] 常本康, 徐登高, 钱芸生, 等. 多碱光电阴极光谱响应峰值位置移动技术研究[J]. *光学学报*, 1998, **12**(2): 106-110.

[23] 李晓峰, 张云昆, 许有毅, 等多碱光电阴极光电发射过程研究[J]. *红外技术*, 2012, **34**(8): 435-440.