

引用格式: KANG Tian-you, REN Ling, ZHANG Kai-min, *et al.* Electronic Structures and Optical Properties of Cubic Crystal K_2CsSb , K_3Sb and Cs_3Sb Cathode Materials[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(1): 0116001

康天佑,任玲,张锴珉,等.立方 K_2CsSb 、 K_3Sb 和 Cs_3Sb 阴极材料的电子结构和光学性质[J].光子学报,2020,49(1):0116001

立方 K_2CsSb 、 K_3Sb 和 Cs_3Sb 阴极材料的 电子结构和光学性质

康天佑¹,任玲²,张锴珉¹,金睦淳²,王兴超²,舒昭鑫¹,张益军¹,钱芸生¹

(1 南京理工大学 电子工程与光电技术学院,南京 210094)

(2 北方夜视技术股份有限公司,南京 211106)

摘 要:针对 K_2CsSb 光电阴极生长过程中可能存在的 K_3Sb 、 K_2CsSb 和 Cs_3Sb 三种化合物,采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,分别建立这三种锑化物阴极材料的立方结构体模型和(111)表面模型,获得了其电子结构与光学性质.对于体模型,计算得到了能带结构、态密度和光学性质,而对于表面模型,计算得到了功函数、光学性质和表面能.结果表明,三种锑化物阴极在中微子与闪烁体作用辐射能量范围(2.4~3.2 eV)内, K_2CsSb 体材料的吸收系数和反射率与 Cs_3Sb 、 K_3Sb 体材料相近,而 K_2CsSb (111)表面的吸收系数和反射率低于其他两种阴极的(111)表面.此外, K_3Sb 的禁带宽度最小、功函数最大且表面能最大, Cs_3Sb 的表面能最小,其功函数与 K_2CsSb 相近但禁带宽度比 K_2CsSb 小,而 K_2CsSb 禁带宽度最大,功函数和表面能都较小,因此 K_2CsSb 阴极在蓝紫光波段适合作为一种稳定高效的光电发射材料.

关键词:锑化物阴极;第一性原理;电子结构;光学性质

中图分类号:O462.3

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20204901.0116001

Electronic Structures and Optical Properties of Cubic Crystal K_2CsSb , K_3Sb and Cs_3Sb Cathode Materials

KANG Tian-you¹, REN Ling², ZHANG Kai-min¹, JIN Mu-chun², WANG Xing-chao²,
SHU Zhao-xin¹, ZHANG Yi-jun¹, QIAN Yun-sheng¹

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

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

Abstract: Considering the possible existence of three types of compounds, namely K_3Sb , K_2CsSb and Cs_3Sb in the growth of K_2CsSb photocathode, a first-principles study based on density functional theory was employed to establish the cubic bulk models and the (111) surface models for the three types of antimonide cathode materials. Through theoretical calculations, electronic structures and optical properties were obtained, wherein band structures, densities of states and optical properties were acquired for bulk models, and work function, optical properties and surface energy were calculated for (111) surface models. The results demonstrate that, as for the three types of antimonide cathodes, in the radiation energy range of 2.4~3.2 eV produced by interaction between neutrinos and scintillators, the absorption and relectivity of K_2CsSb bulk material are close to those of Cs_3Sb and K_3Sb ones, whereas

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项(No. 2016YFF0100400),国家自然科学基金(No. 61771245)

第一作者:康天佑(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为锑化物光电阴极制备工艺. Email:727726599@qq.com

导师(通讯作者):张益军(1984-),男,副教授,博士,主要研究方向为光电发射材料与器件. Email:zhangyijun423@126.com

收稿日期:2019-07-22;录用日期:2019-10-24

<http://www.photon.ac.cn>

the values of K_2CsSb (111) surface material are lower than those of Cs_3Sb and K_3Sb ones. In addition, K_3Sb has the narrowest bandgap, maximum work function and maximum surface energy, while Cs_3Sb has the minimum surface energy and its work function is close to that of K_2CsSb , but its band gap is smaller than that of K_2CsSb . By contrast, K_2CsSb with the widest bandgap has the smaller work function and surface energy. Therefore, K_2CsSb photocathode is suitable to serve as a stable and high-efficient photoemitter in the blue-violet spectral region.

Key words: Antimonide cathodes; First-principles; Electronic structures; Optical properties

OCIS Codes: 160.2100; 160.4760; 230.0250

0 引言

中微子探测是目前高能物理领域最重要的研究内容之一^[1].中微子穿过闪烁液体之后,会激发出能量范围在 2.4~3.2 eV 之间的光子,如果在此能量范围内的光子信息能够被检测到,即说明间接检测到了中微子^[2].在该光谱能量范围内, K_2CsSb 光电阴极作为一种常见的双碱光电阴极,具有灵敏度高、暗发射小等诸多优异特性.因此,以 K_2CsSb 光电阴极为核心部件的大面积光电倍增管在中微子探测实验中得到大规模应用^[3-5].此外, K_2CsSb 光电阴极在加速器、高速摄影、辐射探测等前沿领域也有广泛应用^[6,7].

目前常用的 K_2CsSb 光电阴极制备方法为^[8,9]:采用热蒸镀的方式,首先在经清洗干净的玻璃基底上蒸发 K 源和 Sb 源,K 和 Sb 发生化学反应初步形成 K_3Sb 材料,然后以相同方式蒸镀 Cs,使得 Cs 原子置换掉 K 原子形成 K_2CsSb 材料.如果在 Cs 过量的情况下,局部材料可能会发生 K 原子被 Cs 原子全部置换的情况,形成 Cs_3Sb 材料.此外,研究者发现 K_2CsSb 材料的(111)表面相比于(100)表面和(110)表面具有更低的功函数^[10].鉴于 K_2CsSb 光电阴极生长过程中可能出现 K_3Sb 、 K_2CsSb 和 Cs_3Sb 三种锑化物,为了了解这三种锑化物特性的差异,本文利用第一性原理计算方法,从原子层面对 K_3Sb 、 K_2CsSb 和 Cs_3Sb 三种结构的体材料以及(111)表面材料的电子结构与光学性质,分别进行了计算分析.

1 理论模型与计算方法

本文研究的锑化物阴极材料为 DO_3 立方结构,其中 K_2CsSb 的晶格常数为 0.861 5 nm^[11].该结构中 Cs 原子占据立方结构中每条边的中点以及立方体心的位置,即有 4 个原子.Sb 原子占据立方结构中的 8 个顶点以及每个面的面心位置,也即 4 个原子.而 K 原子可以看作是 8 个顶点上的 Sb 原子分别沿其体对角线滑移 1/4 单位长度得到,即 8 个原子.类似地,将 K_2CsSb 原胞中的 K 原子替换为 Cs 原子得到了 Cs_3Sb 的原胞结构,其晶格常数为 0.912 8 nm^[11];将 K_2CsSb 原胞中的 Cs 原子替换为 K 原子得到 K_3Sb 的原胞结构,其晶格常数为 0.849 3 nm^[11].建立的三种锑化物阴极材料的体模型如图 1,从左往右依次为 K_2CsSb 、 Cs_3Sb 、 K_3Sb ,成键方式参考了文献[10,12].经过优化后, K_2CsSb 、 Cs_3Sb 和 K_3Sb 的晶格常数都稍微增大,依次变成 0.872 4 nm、0.939 2 nm 和 0.850 9 nm.三种锑化物阴极材料相应的(111)表面模型如图 2,从左往右同样依次为 K_2CsSb 、 Cs_3Sb 和 K_3Sb .考虑到实际 K_2CsSb 制备工艺中是以 Cs 结束,建立了以 Cs 为终止面的(111)表面模型,总层数为 13 层,第一到四层依次是 Cs、K、Sb、K,且最上层表面和最下层表面的原子都为排列相同的 Cs 原子^[10],晶面夹角为 $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.对于 Cs_3Sb 和 K_3Sb 的(111)表面模型,其排列方式均参考 K_2CsSb (111)表面模型.本文中表面模型真空层的总厚度 2 nm,其中上真空层为 1.5 nm,下真空层为 0.5 nm.优化后三种锑化物阴极材料表面原子的横向距离几乎不变,而第一层原子位置在弛豫状态下有上移趋势,第二层原子位置有下移趋势,第三层及以下层的原子位置无变化.

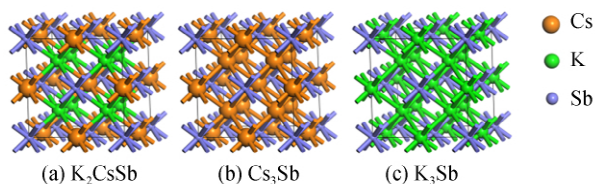


图 1 锑化物阴极材料的体模型

Fig.1 Bulk models of antimonide cathode materials

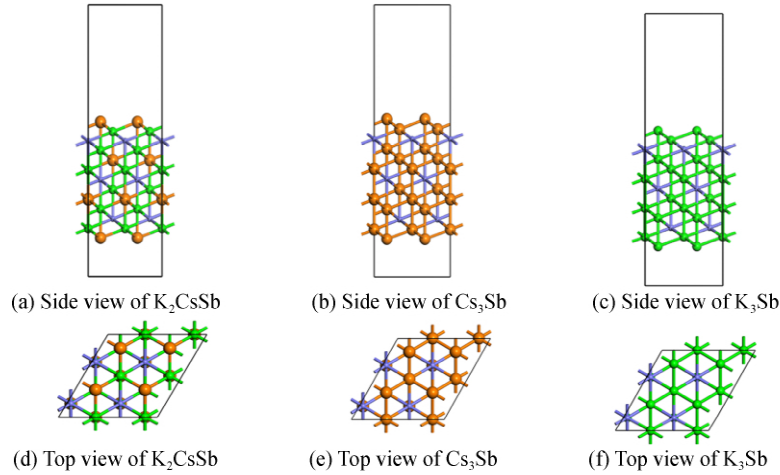


图2 锑化物阴极材料的(111)表面模型

Fig.2 (111) surface models of antimonide cathode materials

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,运用 CASTEP 软件包计算完成.计算中的交换关联能采用由 Perdew、Burke 和 Ernzerhof 提出的广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation-Perdew Burke Ernzerhof, GGA-PBE)来求解 Kohn-Sham 方程^[13-14],采用拟牛顿法(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon, BFGS)方法对模型的晶格常数和原子位置进行优化^[15].计算过程超软赝势采用平面波展开的方法,截断能量为 400 eV,自洽场(Self Consistent Field, SCF)自洽精度为 2.0×10^{-6} eV/atom,收敛能量为 2.0×10^{-5} eV/atom,原子收敛的最大位移为 0.000 2 nm,最大作用力为 0.05 eV/nm,最大压应力为 0.1 GPa.布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的高对称特殊 k 点方法,对于体模型和(111)表面模型, k 网格点分别选取为 $3 \times 3 \times 3$ 和 $2 \times 2 \times 1$ ^[12].本文中参与计算的元素价电子态为 K: $3s^2 3p^6 4s^1$, Cs: $5s^2 5p^6 6s^1$, Sb: $5s^2 5p^3$.

2 计算结果与讨论

2.1 锑化物材料体模型

2.1.1 能带结构

K_2CsSb 、 Cs_3Sb 和 K_3Sb 的能带结构分别如图 3(a)~(c)所示,可知这三种锑化物材料均为直接带隙半导体.在禁带宽度方面, K_3Sb 材料最窄, K_2CsSb 材料最宽, Cs_3Sb 材料位于前两者之间,其中 K_2CsSb 材料的禁带宽度为 1.072 eV, Cs_3Sb 材料的禁带宽度为 0.803 eV, K_3Sb 材料的禁带宽度为 0.785 eV.另外,三种材料的价带电子分布都位于 $-1 \sim 0$ eV 的能量范围,差别不明显,而导带电子的分布则存在较大差异; K_3Sb 最稀疏, Cs_3Sb 最为密集,而 K_2CsSb 处于两者之间.可以推测,在光子激发条件下,对于 Cs_3Sb 材料,禁带宽度较窄且导带电子能量范围最小,导带电子的最高能级较低,因此 Cs_3Sb 价带中的电子吸收光子能量跃迁到导带后,较低能级的导带电子会发生能量弛豫跃迁到较高能级,由于导带能级比较集中,这样 Cs_3Sb 的导带中电子由于损失能量较小从而更多的电子能够运动到表面. K_3Sb 情况则不同,其禁带宽度比 Cs_3Sb 稍窄些,但是导带电子能量范围最大, K_3Sb 导带中不同能级的电子跃迁发生能量弛豫会损失较多的能量,从而较少的电子能够运动到表面.因而,对于这三种锑化物阴极,从能带结构的差别可以判断, K_3Sb 的光电发射能力明显要弱于 K_2CsSb 和 Cs_3Sb .

图 3(d)~(f)分别给出了 K_2CsSb 、 Cs_3Sb 和 K_3Sb 总态密度和分波态密度,可以看到, Cs_3Sb 的导带电子相对较多,这主要是由 Cs 原子的 5p 和 6s 轨道电子,以及 Sb 原子的 5s 轨道电子贡献的,而 K_3Sb 的导带电子由 K 原子的 3p 和 4s 轨道电子,以及 Sb 原子的 5s 轨道电子贡献,所不同的是 K_3Sb 中 Sb 原子 5s 轨道的电子相比 Cs_3Sb 要少得多.在价带中, -10 eV 和 -23 eV 左右的峰值分别由 Cs 原子 5p 和 6s 轨道电子贡献, -15 eV 和 -31 eV 左右的峰值则分别由 K 原子 3p 和 4s 轨道电子贡献,而 -1 eV 和 -7 eV 左右的峰值分别来源于 Sb 原子 5p 和 5s 轨道电子的贡献.通过分析态密度谱图可以推断,锑化物阴极中较多的 Cs 有利

于增加导带电子浓度,提高材料的导电性.

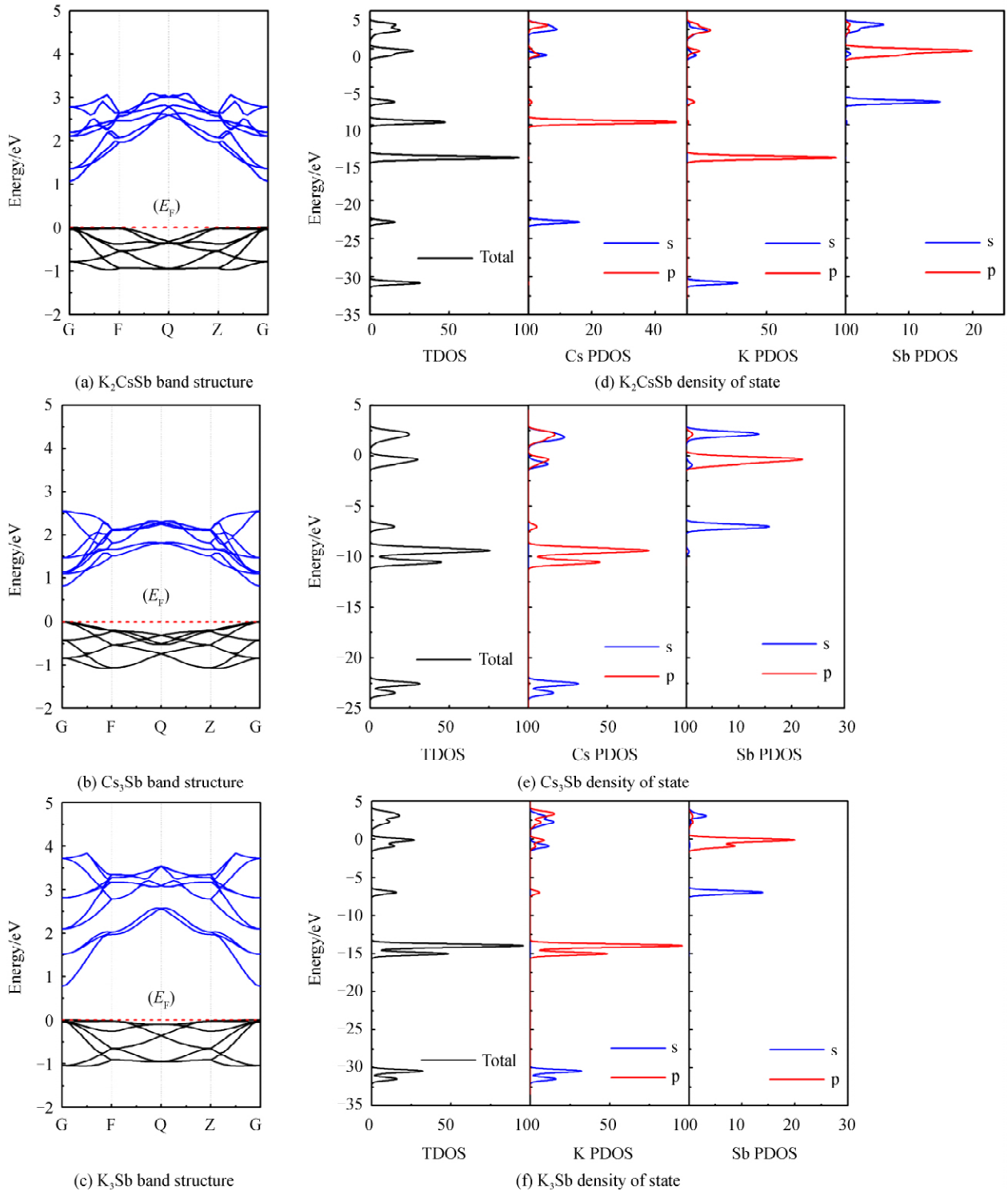


图3 锑化物阴极材料体模型的能带结构和态密度

Fig.3 Band structures and densities of states of bulk models of antimonide cathode materials

2.1.2 光学性质

Cs_3Sb 、 K_2CsSb 、 K_3Sb 三种体材料的吸收系数、折射率、消光系数和反射率如图 4.其中,吸收系数和消光系数的关系可表示为

$$\alpha(h\nu) = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (1)$$

式中, α 为吸收系数, λ 为光波长, κ 消光系数, $h\nu$ 为入射光子的能量. 由图 4 可知, Cs_3Sb 、 K_2CsSb 、 K_3Sb 的体模型吸收系数变化趋势大致相同, 但是峰值位置依次向更高能量位移, 截止能量也依次增大. K_3Sb 吸收系数峰值 ($1.44 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) 远高于其他两种材料 ($1.06 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$). 在 $2.4 \sim 3.2 \text{ eV}$ 能量范围内, 三者吸收系数值很接近, K_2CsSb 的吸收系数稍大, 三条曲线发生交汇处吸收系数为 $9.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. 三种体材料吸收系数的能量阈值均不超过 7.0 eV .

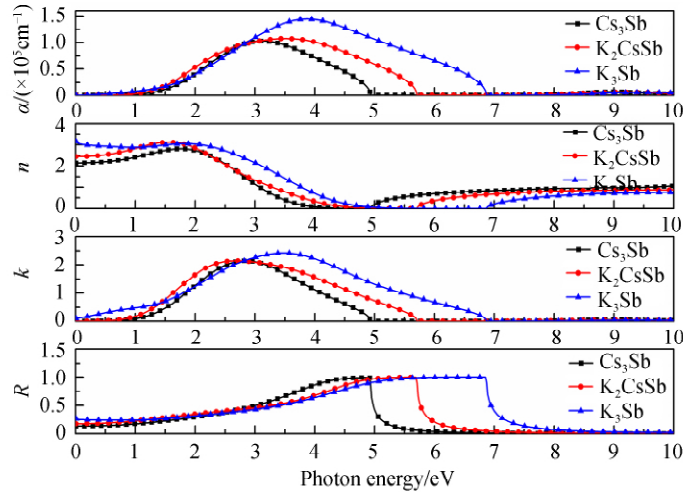


图 4 铋化物阴极材料体模型的光学性质

Fig.4 Optical properties of bulk models of antimonide cathode materials

在折射率方面, 三种体模型的折射率峰值都位于低能端, 且均于 2 eV 左右到达峰值, 在 5.0 eV 附近降至接近于 0. 在 $2.4 \sim 3.2 \text{ eV}$ 区间, K_3Sb 的折射率略高, 位于 $1.8 \sim 2.8$ 之间; Cs_3Sb 、 K_2CsSb 两种材料的折射率曲线接近重合, 均位于 $1.0 \sim 2.2$ 之间. 在消光系数方面, 三种体模型的消光系数在 $2.4 \sim 3.2 \text{ eV}$ 区域很接近, 且峰值位置和截止能量表现出和吸收系数类似的特征. 光的反射率是指光在介质中被反射的光强百分比. 计算公式为

$$R(h\nu) = [(n-1)^2 + \kappa^2] / [(n+1)^2 + \kappa^2] \quad (2)$$

式中, n 为折射率, R 为反射率. 由图 4 可知, 三种体模型的反射率变化趋势大致相同, 在低能端反射率差别不明显, 在高端 Cs_3Sb 、 K_2CsSb 、 K_3Sb 的截止能量依次增大. 在 $2.4 \sim 3.2 \text{ eV}$ 能量范围内, 三种体模型的反射率也很接近, 位于 $0.4 \sim 0.5$ 之间. 总的来说, 在中微子实验的探测波段内, K_2CsSb 的吸收系数和反射率与另外两种铋化物基本相同, 而其折射率明显小于 K_3Sb , 与 Cs_3Sb 的折射率相近.

吸收率 $A(h\nu)$ 和透射率 $T(h\nu)$ 的计算公式分别为

$$A(h\nu) = 1 - \exp(-\alpha d) \quad (3)$$

$$T(h\nu) = 1 - A(h\nu) - R(h\nu) \quad (4)$$

式(3)中, d 为阴极材料厚度. 通过对基底为石英玻璃, 增透膜为氧化镁的铋化物阴极的光学性质仿真发现: 在透射式工作模式下, 若阴极材料的折射率增大, 则反射率减小, 透过率在小于 500 nm 波段减小, 而在大于 500 nm 波段增大, 吸收率在小于 500 nm 波段是增大的, 而在大于 500 nm 波段基本不变. 因此, 对于这三种铋化物阴极而言, K_3Sb 由于在 $2.4 \sim 3.2 \text{ eV}$ 区域内折射率较大, 因此其吸收率也相对较大.

2.2 铋化物材料的(111)表面模型

2.2.1 功函数

功函数是指电子从固体表面逸出到真空能级时克服表面势垒所做的功, 可以反映半导体光电发射的难易程度, 其计算公式为

$$\phi = E_{\text{vacuum}} - E_{\text{F}} \quad (5)$$

式中, ϕ 为功函数, E_{vacuum} 为真空能级, E_{F} 为费米能级. 计算得到的 K_2CsSb 、 Cs_3Sb 、 K_3Sb 三种材料的禁带宽度和功函数如图 5, K_2CsSb 、 Cs_3Sb 、 K_3Sb 三种材料的(111)表面的逸出功分别为 1.896 eV 、 1.877 eV 、 2.171 eV . 可以看出, K_3Sb 的功函数最大, 而 Cs_3Sb 的功函数与 K_2CsSb 相近, 且还稍小些. 对于具有最大禁

带宽度的 K_2CsSb 而言,其功函数却较小,说明导带电子跃迁到真空能级最容易,而 Cs_3Sb 的功函数虽然也低,但其禁带宽度较小,导带电子跃迁到真空能级需要较多的能量.因此可以判断,在这三种材料中, K_2CsSb 的(111)表面光电发射最容易.

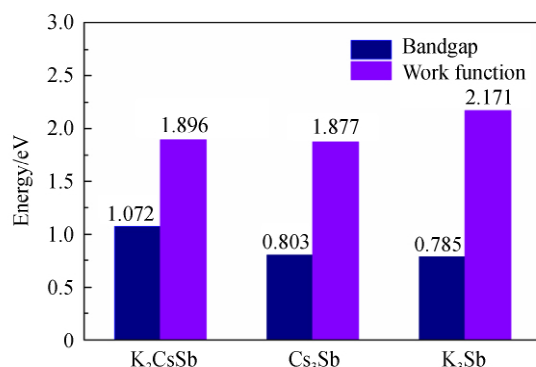


图5 铋化物阴极材料(111)表面模型的功函数

Fig.5 Work function of (111) surface models of antimonide cathode materials

2.2.2 光学性质

K_2CsSb 、 Cs_3Sb 、 K_3Sb 三种材料的(111)表面的吸收系数、折射率、消光系数和反射率如图6所示.在吸收系数方面,三种材料的(111)表面的吸收系数变化趋势大致相同,其中 K_2CsSb 和 K_3Sb 峰值集中于蓝紫光波段,而 Cs_3Sb 的峰值在蓝绿光波段,峰值大小均小于体模型的吸收系数. Cs_3Sb 在2.4 eV处到达峰值, K_3Sb 在3.2 eV处到达峰值,而 K_2CsSb 在3.5 eV处到达峰值,在2.4~3.0 eV范围的吸收系数低于另外两种材料.就折射率而言,三种材料(111)表面的折射率均于低能端到达峰值,其中 Cs_3Sb 表现得更为明显,在大于5.0 eV的高能端三者折射率保持稳定且曲线趋于一致.在2.4~3.2 eV范围内, K_2CsSb 和 K_3Sb 的折射率基本相同,位于1.0~1.5之间,而 Cs_3Sb 折射率最低,位于0.2~0.8之间.在消光系数方面,在2.4~3.0 eV范围内, Cs_3Sb 的消光系数大于其他两种材料, K_2CsSb 的消光系数最小,三者消光系数的变化趋势和吸收系数变化大致相同.在反射率方面,由图6可知, Cs_3Sb 的反射率在小于3.5 eV的范围内都远高于其他两种材料.在2.4~3.2 eV的能量范围内, K_2CsSb 的反射率比 K_3Sb 值更小一些,其中在3.1 eV处, K_3Sb 和 K_2CsSb 的反射率分别为0.11和0.06.

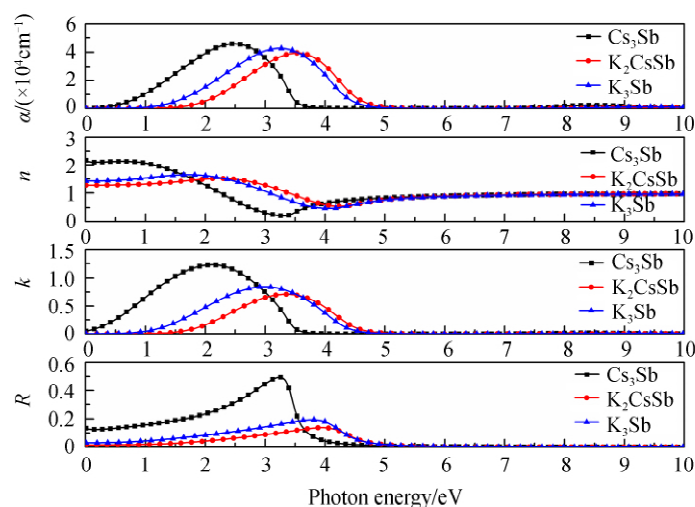


图6 铋化物阴极材料(111)表面模型的光学性质

Fig.6 Optical properties of (111) surface models of antimonide cathode materials

2.2.3 表面能

表面能是评价晶体表面稳定性强弱的一个重要物理量,用来衡量表面构型的稳定性,其值越小表面越稳定^[16].其计算表达式为^[12]

$$\sigma = \frac{E_{slab} - p \cdot \mu_K - q \cdot \mu_{Cs} - r \cdot \mu_{Sb}}{2A} \quad (6)$$

式中, σ 为表面能, E_{slab} 为表面模型充分弛豫后的总能量, p 、 q 和 r 分别为 K 原子、Cs 原子和 Sb 原子的个数, μ_K 、 μ_{Cs} 和 μ_{Sb} 分别为 K 原子、Cs 原子和 Sb 原子的化学势, A 为模型的表面积. K_2CsSb 、 Cs_3Sb 、 K_3Sb 三种材料(111)表面的表面能计算结果如图 7.

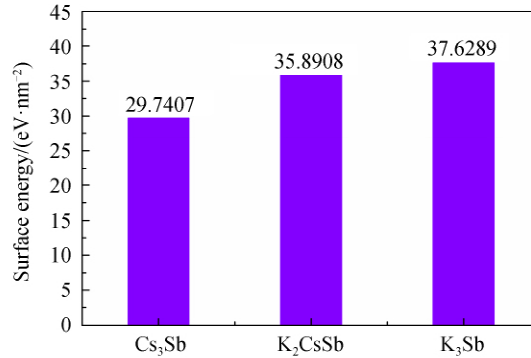


图 7 锑化物阴极材料(111)表面模型的表面能

Fig.7 Surface energy of (111) surface models of antimonide cathode materials

由图 7 可知,对于这三种锑化物阴极, Cs_3Sb 的表面能最小, K_3Sb 的表面能最大,因此对于这三种材料的(111)表面, Cs_3Sb 材料表面比较稳定,不易与外来原子反应,而 K_3Sb 材料情况相反,表面比较活泼,容易生长制备.另外,热力学性质计算结果表明,当锑化物阴极温度在 $400 \sim 500$ K 时, Cs_3Sb 德拜温度值最大, K_3Sb 德拜温度值最小,说明 Cs_3Sb 原子间作用力最大, K_3Sb 原子间作用力最小, Cs_3Sb 比 K_3Sb 更稳定.因此在制备 K_2CsSb 阴极过程中一般先生成 K_3Sb 材料,然后进 Cs 时反应容易替换 K 形成 K_2CsSb .若先生长 Cs_3Sb 材料,则再进 K 时不易替换 Cs 生成 K_2CsSb .总之, K_2CsSb 、 Cs_3Sb 、 K_3Sb 阴极材料在表面能和热力学性质方面的差异从一定程度上解释了 K_2CsSb 阴极的制备工艺:首先进行 K-Sb 激活工艺,然后再进行 Cs 激活或者 Cs-Sb 激活工艺^[9].通过这样的制备工艺一方面可以提高 K_2CsSb 阴极薄膜的生长速率,另一方面也能够增强 K_2CsSb 阴极表面的化学稳定性.

3 结论

本文建立了具有 DO_3 立方结构的 K_3Sb 、 K_2CsSb 和 Cs_3Sb 三种锑化物阴极材料的体模型和(111)表面模型,采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了电子结构和光学性质.计算结果表明,这三种立方结构锑化物材料均为直接带隙半导体,其中 K_2CsSb 禁带宽度最大, K_3Sb 禁带宽度最小.另外研究发现,在中微子实验的探测波段,三种材料的光学性质差异对于体模型和表面模型是不同的:对于体模型而言, K_2CsSb 的吸收系数、反射率与 K_3Sb 、 Cs_3Sb 接近;对于(111)表面模型而言, K_2CsSb 的吸收系数、反射率均小于 K_3Sb 和 Cs_3Sb .对比三者的表面功函数和表面能发现, K_2CsSb 材料的禁带宽度大而功函数小,有利于作为蓝紫光响应的高效光电发射材料. K_3Sb 的表面能最大而 Cs_3Sb 的表面能最小,解释了制备工艺中先 K-Sb 激活再 Cs 激活或者 Cs-Sb 激活的原因,这对 K_2CsSb 阴极制备工艺的研究具有一定的指导意义.

参考文献

- [1] LIU Ruo-yu. The origin of high energy neutrinos and ultrahigh energy cosmic rays[D]. Nanjing: Nanjing University, 2015.
柳若愚. 高能中微子与极高能宇宙线起源天体的理论研究[D]. 南京:南京大学, 2015.
- [2] CAO Jun. Daya bay and Jiangmen underground neutrino observatory (JUNO) neutrino experiment [J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2014, **44**(10): 1025-1040.
曹俊. 大亚湾与江门中微子实验[J]. *中国科学:物理学力学天文学*, 2014, **44**(10): 1025-1040.
- [3] KUDENKO Y. Neutrino detectors for oscillation experiments[J]. *Journal of Instrumentation*, 2017, **12**: C06003.
- [4] HIROTA S, NISHIMURA Y, SUDA Y, et al. The development of a hybrid photo-detector (HPD) for the Hyper-Kamiokande project[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2013, **732**: 303-305.
- [5] WANG Yi-fang, QIAN Sen, ZHAO Tian-chi, et al. A new design of large area MCP-PMT for the next generation

- neutrino experiment. [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2012, **695**: 113-117.
- [6] RONZHIN A, LOS S, RAMBERG E, *et al.* Development of a new fast shower maximum detector based on microchannel plates photomultipliers (MCP-PMT) as an active element[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2014, **759**: 65-73.
- [7] DING Z, KARKARE S, FENG J, *et al.* Temperature-dependent quantum efficiency degradation of K-Cs-Sb bialkali antimonide photocathodes grown by a triple-element codeposition method[J]. *Physical Review Accelerators and Beams*, 2017, **20**(11): 113401.
- [8] SUN Jian-ning, SI Shu-guang, WANG Xing-chao, *et al.* Preparation method of K₂ CsSb photocathode using the reflectance theory model[J]. *Infrared Technology*, 2017, **39**(12):1087-1091.
孙建宁, 司曙光, 王兴超, 等. 一种利用反射率理论模型指导 K₂CsSb 光电阴极的制备方法[J]. 红外技术, 2017, **39**(12): 1087-1091.
- [9] LYASHENKO A V, BRESKIN A, CHECHIK R, *et al.* Development of high-gain gaseous photomultipliers for the visible spectral range[J]. *Journal of Instrumentation*, 2009, **4**: P07005.
- [10] WANG G, YANG P, MOODY N A, *et al.* Overcoming the quantum efficiency-lifetime tradeoff of photocathodes by coating with atomically thin two-dimensional nanomaterials[J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2018, **2**(1): 17-25.
- [11] 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.
- [12] WANG G, PANDEY R, MOODY N A, *et al.* Degradation of alkali-based photocathodes from exposure to residual gases: a first-principles study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**(15): 8399-8408.
- [13] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18):3865-3868.
- [14] ZIESCHE P, KURTH S, PERDEW J P. Density functionals from LDA to GGA[J]. *Computational Materials Science*, 1998, **11**(2):122-127.
- [15] FISCHER T H, ALMLOF J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**(24): 9768-9774.
- [16] DU Yu-jie, CHANG Ben-kang, ZHANG Jun-ju, *et al.* First-principles study of the electronic structure and optical properties of GaN(1000) surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(6): 067101.
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, 2012, **61**(6): 067101.