

悬浮区域熔炼法制备 LaB_6 单晶体与发射性能研究*

包黎红 张久兴[†] 周身林 张 宁

(北京工业大学材料学院新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2011年4月28日收到; 2011年5月19日收到修改稿)

采用区域熔炼法成功制备出了高质量, 高纯度, 大尺寸的 LaB_6 单晶体. 系统分析了制备过程中每个参数对 LaB_6 单晶生长的影响, 确定了晶体生长最佳工艺: 样品转速为 30 r/min, 生长速度为 8—10 mm/h. 分析了单晶 LaB_6 (100) 晶面的热电子发射性能, 结果表明, 当阴极温度为 1873 K 时, 最大热发射电流密度为 44.36 A/cm²; 利用 Richardson 直线法求出了绝对零度逸出功和有效逸出功分别为 1.99 和 2.59 eV. 场发射测试结果表明, 单晶 LaB_6 场发射单尖最大场发射电流密度达到 4.9×10^6 A/cm², 场发射因子为 41500 cm⁻¹, 表现出良好的场发射性能. 因此单晶 LaB_6 作为热阴极和冷阴极都具有很广阔的应用前景.

关键词: 区域熔炼法, 单晶 LaB_6 , 热发射性能, 场发射性能

PACS: 65.40.gh, 79.70.+q, 79.40.+z

1. 引言

六硼化镧 (LaB_6) 是一种具有特殊结构的晶体^[1,2], 其中体积较大的 La 原子被包围在 6 个硼原子组成的八面体框架中, 晶格框架中硼原子之间的共价键结合使 LaB_6 具有熔点高、硬度大、热稳定性好和化学稳定性高等特点. 与其他高温热阴极材料相比, 具有逸出功低、发射电流密度大、耐离子轰击、抗辐射、寿命长等优点^[3-5], 是理想的热阴极材料.

目前, 国内外对 LaB_6 的研究主要集中于热电子发射和场发射性能. 由于稀土硼化物粉末之间存在很强的屈服强度 (Plastic Yield Stress), 传统的热压烧结方法很难制备出高致密的多晶块体, 直接影响了材料的发射性能, 难以实际应用. 因此, 近年来研究者们把目光转向了一维纳米线和二维薄膜材料. Zhang 等人^[6-8] 通过气相沉积 (CVD) 法, 将 RCl_3 ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$) 粉末蒸发与 BCl_3 和 H_2 混合气体反应合成出 LaB_6 , CeB_6 , GdB_6 纳米线. 场发射测试结果表明: LaB_6 纳米线具有很高的场发射电流密度和场发射因子. 然而, 这种制备方法也存在一些缺陷, 例如 BCl_3 在反应过程中很容易吸潮, 与水反应生成硼

酸, 直接影响了反应速度和反应产物. 采用激光沉积 (PLD) 法, 在钨、铌、钴基底上沉积的 LaB_6 薄膜^[9,10] 研究表明: 随着薄膜晶粒尺度的减小, 场发射因子显著增大, 但薄膜与基底之间附着力较弱, 薄膜不致密导致发射电流密度低, 导电性较差, 有待于进一步改进.

基于以上研究, 单晶 LaB_6 以其优越的发射性能而受到广泛的关注, 不论热电子发射或场发射都有很广阔的研究前景. 单晶 LaB_6 通常采用“铝溶剂法”^[11,12] 和“区域熔炼法”^[13-15] 制备. 但由于铝溶剂法得到的单晶尺寸小, 纯度低, 而区域熔炼法制备出的单晶体质量好, 纯度高, 尺寸大. 因此本文采用“区域熔炼法”制备出了高质量, 高纯度和大尺寸的 LaB_6 单晶体, 并研究了其低逸出功晶面 (100) 面的热发射性能和场发射性能.

2. 实验方法

2.1. LaB_6 多晶棒的制备

将纯度为 99.99% 的 LaB_6 粉末装入内径为 15 mm, 高度为 140 mm 的石墨模具中进行真空放电等离子烧结 (SPS), 烧结设备型号为: SPS-3.20MK-V.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50871002) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zjiuxing@bjut.edu.cn

烧结参数如下:烧结温度为 1150—1200 °C,烧结压强为 20 MPa,保温时间为 5 min,升温速率为 110 °C/min. 整个装粉与烧结过程都是配有氧含量净化装置的一体化系统中进行,有效地避免了样品的氧化.

2.2. LaB₆ 单晶体的制备

将烧结后的多晶棒切成直径为 7 mm 的籽晶和料棒,在光学区域熔炼炉中进行区熔. 光学炉型号为 FZ-T-12000-S-BU-PC,由四个 Xe 灯加热,熔区最高温度可达 3000 °C. 晶体生长过程是在密闭的石英管中进行,为了有效抑制 La 元素的挥发和氧化,向石英管内通入高纯流动氩气,气体流速为 2 L/min,气体压强为 0.7 MPa. 为了使熔区更加均匀,将籽晶和料棒反向旋转,转速为 30 r/min,生长速度为 8—10 mm/h.

2.3. LaB₆ 单晶的表征与性能测试

采用 360°Phi 扫描单晶衍射仪对生长后的晶体进行测量,XRD 定向仪确定了(100)晶面,测量了该晶面在 1673,1773 和 1873 K 下的热电子发射电流密度. 测试条件:真空度为 6.2×10^{-4} Pa,发射面积为 1 mm²,阳极电压为脉冲电压,频率为 120 Hz,脉冲宽度 20 μs. 采用电化学腐蚀方法,将单晶 LaB₆ 腐蚀成场发射单尖,与一个不锈钢阳极组装成二极

管结构,测量了场发射电流,阴极阳极间距离为 100 μm,真空度为 4×10^{-4} Pa.

3. 结果与讨论

3.1. 单晶 LaB₆ 的制备及表征

区域熔炼法是一种在相对大的固相原料中熔化少量材料形成液相区域,并使液相区域缓慢通过整个原料的一种方法. 此过程中保持稳定、连续的液相区域(即所谓稳定的“熔区”)是制备单晶的必要条件. 熔区是通过液体表面张力维持,如果熔区温度较低,则不足以熔化原料;若熔区温度过高,则熔区会因液体表面张力无法承受液体重量而断掉. 图 1 给出了整个晶体生长过程中熔区的状态. 从图 1(a)中可看出,当灯的输出功率增加到 85% 时,籽晶和料棒开始熔化,黏接后形成稳定的熔区. 图 1(b)和(c)表明,当生长一段时间后,熔区仍然保持稳定状态,同时长出晶体. 因此对 LaB₆ 而言,当灯的输出功率为 85% 时,才能形成稳定的熔区. 图 2 为生长晶体实物照片,从照片可看出该样品粗细均匀,表面光滑,没有发现气体和杂质溢出的痕迹,表明晶体生长非常均匀,晶体直径为 6 mm,长度为 55 mm,颜色为紫红色.

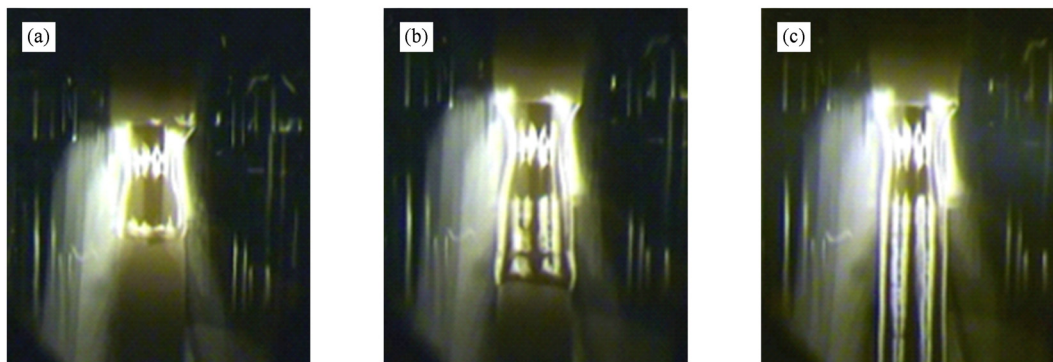


图 1 不同生长阶段中熔区状态照片 (a)灯的功率为 85% 时;(b)生长 1h;(c)生长 3h



图 2 单晶 LaB₆ 实物照片

图 3(a)为 LaB₆ 单晶衍射快速扫描照片,图中每个衍射斑点均为独立的斑点,没有发现劈裂现象,具有良好的轴对称性,说明该晶体为单晶体. 图 3(b)为沿(001)方向衍射图谱,从图中可看出该单晶体为立方结构. 图 4(a)给出了单晶 LaB₆ 粉末 XRD 图谱. 从图中可看出,该样品为单一物相,没有发现其他杂相,属于典型的简立方结构,空间群

为 $Pm-3m$, 这意味着该方法成功的制备出了单相的 LaB_6 单晶体. 图 4(b) 给出了单晶 LaB_6 (110) 晶面 X 射线摇摆曲线, 摇摆曲线光滑而且对称, 半峰宽为 0.4° , 表明晶体有良好的结晶质量. 图 5 为单晶 LaB_6 断口扫描电镜照片, 从照片中看不到晶界, 结合摇摆曲线结果进一步证实了区熔后的晶体为高质量的单晶体.

实验过程中还发现, 多晶棒的致密度对形成单

晶有一定的影响. 当多晶棒相对密度为 45% 时, 第一次区熔后单晶衍射扫描结果表明, 沿着 a 和 b 轴方向为单晶, 沿着 c 轴方向为孪晶. 分析认为多晶棒致密度低会导致熔区中存在气泡, 使熔区不均匀, 导致晶体生长不均匀, 从而在 c 轴方向上形成了孪晶. 为了消除孪晶, 在不改变生长工艺前提下, 进行了第二次区域熔炼, 结果表明 c 轴方向完全消除了孪晶现象 (如图 3(b) 所示).

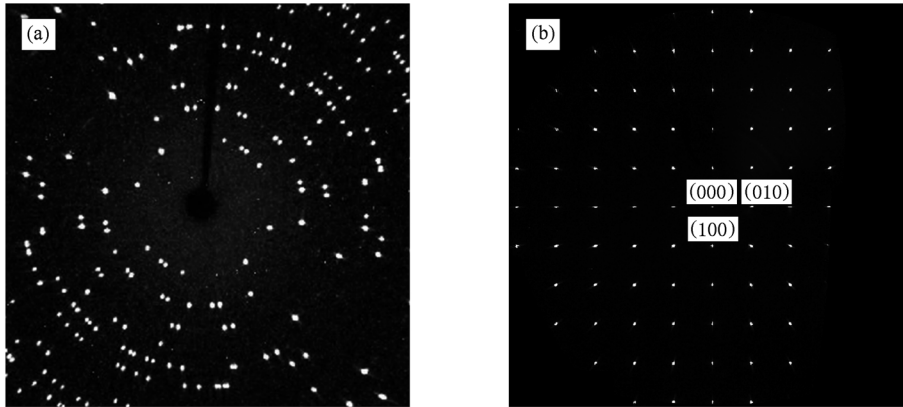


图 3 单晶 LaB_6 单晶衍射仪扫描照片 (a) 360° 快速扫描; (b) 沿 (001) 方向衍射图

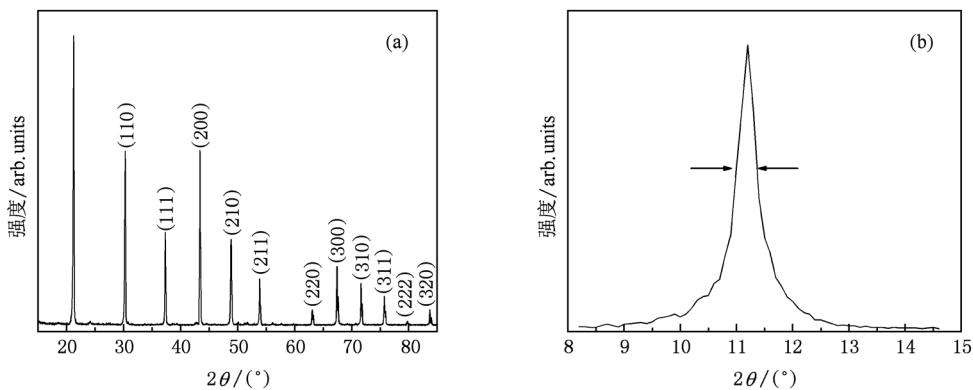


图 4 (a) 单晶 LaB_6 粉末 XRD 图谱; (b) 为 (110) 晶面摇摆曲线

3.2. 热电子发射性能

单晶 LaB_6 每个晶面的逸出功有所不同^[16,17], 其顺序为 $\Phi_{(210)} < \Phi_{(100)} < \Phi_{(110)} < \Phi_{(111)} < \Phi_{(211)}$, 其中 (100) 晶面的发射稳定性最好, 不吸附 O_2 或 CO_2 等残余气^[18], 因此本文主要研究了单晶 LaB_6 (100) 晶面的热发射电流密度及发射稳定性. 测量过程中, 调整阴极的加热功率, 使阴极保持在温度恒定的前提下, 再逐渐变化阳极电压, 测量出对应的阳极电流密度 j , 即可得到样品在不同加热温度下的

$j-U$ 曲线图, 如图 6 所示.

由图 6 可看出, 随着阴极加热温度的升高, 热发射电流密度不断增大: 当阴极温度为 1673 K 时, 最大热发射电流密度为 $15.7 A/cm^2$; 当阴极温度为 1773 K 时, 最大热发射电流密度为 $29.4 A/cm^2$; 当阴极温度为 1873 K 时, 最大热发射电流密度为 $44.36 A/cm^2$, 并且随着外加电场的增加有增加的趋势. 金晓等人^[19] 从直径为 3 mm 的单晶 LaB_6 发射面中, 阴极温度为 1820 K 时, 得到的最大发射电流密度为 $24 A/cm^2$. 王汉斌等^[20] 在二极管结构的测

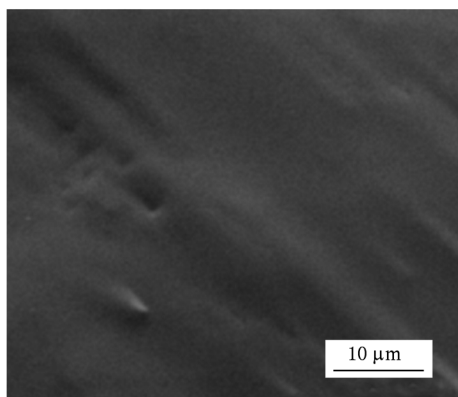


图5 单晶 LaB₆ 断口形貌照片

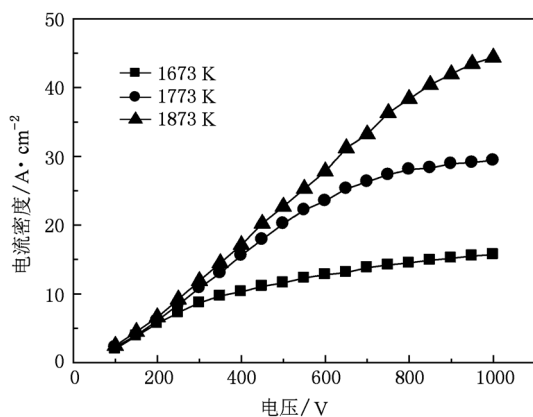


图6 单晶 LaB₆(100) 晶面在不同温度下的伏安特性曲线

量体系中,当测量温度为 1870 K 时,单晶 LaB₆ 最大发射电流密度达到 5.75 A/cm². 姚剑峰等^[21] 在研究单晶和多晶 LaB₆ 热发射性能时发现,单晶 LaB₆ 工作点较高且具有较好的发射电流密度,在 1773 和 1823 K 时,发射电流密度分别为 17.3 A/cm² 和 30.0 A/cm². Futamoto 等^[22] 和 Swanson 等人^[23] 测量了“铝溶剂”法制备的单晶 LaB₆(100) 晶面在不同温度下的发射电流密度. 结果表明,在 1873 K 下,发射面积分别为 0.15 × 0.15 mm² 和 2 × 0.05 mm² 时,最大发射电流密度分别为 8.5 和 2.1 A/cm². 而本文发射电流密度均高于以上文献报道,说明该阴极在高温下具有较小的有效逸出功. 因此采用 Richardson 直线法^[24] 计算了绝对零度下的逸出功 ϕ_0 . 根据热电子发射方程,发射电流密度与温度之间关系可表示为

$$\lg\left(\frac{j_0}{T^2}\right) = \lg A - 5040 \frac{\phi_0}{T}, \quad (1)$$

式中, j_0 是零场发射电流密度(单位: A/cm²), T 是阴极温度(单位: K), A 是阴极发射常数(单位: A/cm²K²), ϕ_0 是绝对零度逸出功(单位: eV). 以 $\lg(j_0/T^2)$ 与 $1/T$ 作为变量, 求出直线斜率即可得到绝对零度下的逸出功. 根据不同温度下的伏安曲线, 画出 $\lg j_0 - U^{0.5}$ 曲线如图 7 所示, 用最小二乘法进行拟合并将直线外延, 与纵轴交点就是零场发射电流密度 $\lg j_0$, 进一步可求出 $\lg(j_0/T^2)$, 如表 1 所示. 从表中可看出, 单晶 LaB₆(100) 晶面的绝对零度逸出功 ϕ_0 为 1.99 eV. 需要指出的是, 单从材料的绝对零度逸出功的大小不足以判断阴极发射本领的高低, 通常采用“有效逸出功”来表征材料的发射性能. 表 1 列出了 LaB₆ 单晶(100) 晶面在不同温度下的有效逸出功 ϕ_{eff} , 平均值为 2.59 eV.

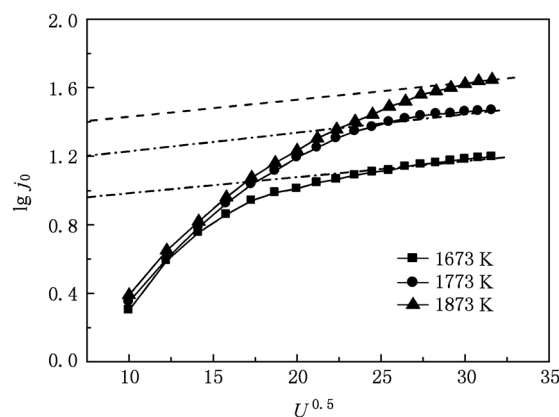


图7 单晶 LaB₆(100) 晶面 $\lg j_0 - U^{0.5}$ 关系曲线

表1 单晶 LaB₆(100) 晶面在不同加热温度时的 $\lg j_0, \lg(j_0/T^2)$ 值

| T/K | $1/T$ | $\lg j_0$ | $\lg(j_0/T^2)$ | ϕ_{eff} |
|-------|-----------------------|-----------|----------------|---------------------|
| 1673 | 5.98×10^{-4} | 1.41 | -5.48 | 2.68 |
| 1773 | 5.64×10^{-4} | 1.20 | -5.31 | 2.59 |
| 1873 | 5.34×10^{-4} | 0.96 | -5.14 | 2.51 |

图 8 给出了单晶 LaB₆(100) 晶面在真空度为 6.2×10^{-4} Pa, 阴极温度为 1873 K 下的发射稳定性曲线. 从图中可看出当测量时间为 5 min 时, 发射电流密度为 43.98 A/cm². 随着测量时间的延长, 电流密度没有波动, 保持稳定状态. 当测量时间为 30 min 时, 电流密度为 44.48 A/cm², 表现出了良好的热稳定性.

3.3. 场发射性能

图 9 为电化学腐蚀后的单晶 LaB₆ 场发射单尖

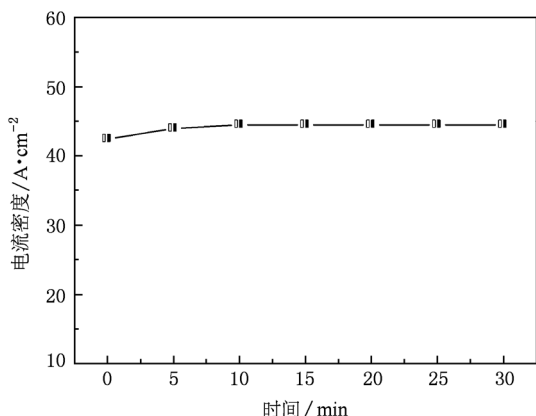


图8 单晶 LaB₆(100)晶面热发射稳定性曲线

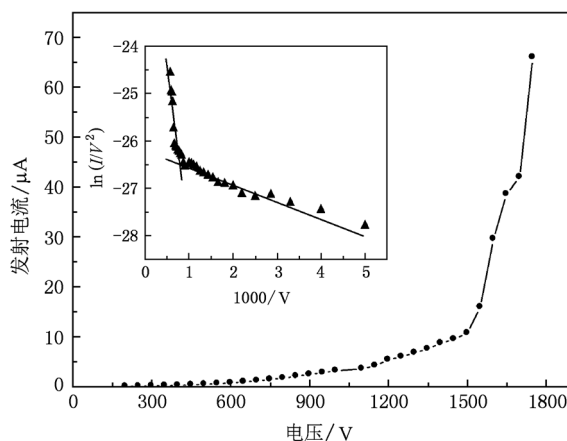


图10 单晶 LaB₆ 场发射单尖的 I-V 曲线

照片. 从图中可看出,尖锥曲率半径为 500 nm,锥角为 30°,有利于场发射. 图 10 为场发射电流与外加电压的变化曲线及 F-N 曲线(内嵌图所示). 从图中可知,当电压为 200 V(电场强度为 2 V/μm)时,出现发射电流,而且电流随电压的升高而增大;当电压增加至 1750 V(电场强度为 17 V/μm)时,发射电流为 66 μA,未达到饱和状态仍有增加的趋势. 已知场发射电流密度和场发射因子是评价场发射特性的重要参数,可采用 F-N 公式的斜率和截距计算.

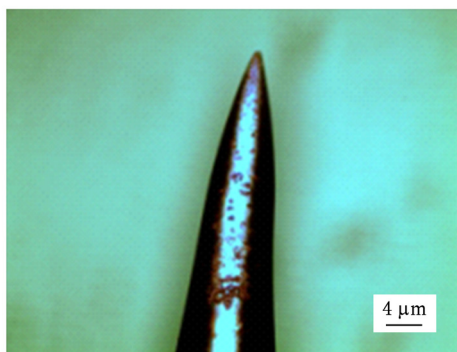


图9 单晶 LaB₆场发射单尖形貌照片

F-N 公式斜率和截距为

$$a = -6.53 \times 10^4 \left(\frac{\varphi^{3/2}}{\beta} \right), \quad (2)$$

$$b = \ln \left(1.54 \times 10^{-6} \frac{\alpha \beta^2}{\varphi t^2(y)} \right) + \frac{9.87}{\sqrt{\varphi}}, \quad (3)$$

式中, φ 为逸出功, β 为场发射因子(单位: cm^{-1}), α 为电流发射面积(单位: cm^{-2}); $t^2(y) \approx 1$. 理论上的 F-N 曲线应是一条直线,而图 10 为斜率和截距不

同的两条直线组成. 分析认为产生该现象的原因是在测量过程中场发射因子发生改变所致. 从 F-N 斜率公式可知,斜率只与逸出功和场发射因子两个因素有关,其中逸出功取决于发射体本身,在测量过程中是不变的. 而场发射因子的改变可能是由于真空室内残余气体在强电场作用下电离产生大量带电粒子并轰击发射体而造成的. 为了计算最大发射电流密度,选取了高电场下的 F-N 曲线,斜率为 -6.558,截距为 -21.226. 计算得到的场发射因子为 41500 cm^{-1} ,最大发射电流密度为 $4.9 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$,该发射电流密度比纳米线和薄膜均高. 根据王小菊等人^[25]报道,单晶 LaB₆ 场发射单尖最大发射电流密度为 $1.25 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$,低于本文报道的电流密度,表明文中单晶 LaB₆ 具有良好的场发射性能.

4. 结 论

采用区域熔炼法,制备了高质量,高纯度,大尺寸的 LaB₆ 单晶体,并研究了(100)晶面在高温下的热电子发射性. 采用电化学腐蚀方法制备出了曲率半径为纳米级的场发射单尖, F-N 公式计算了场发射因子和电流密度. 结果表明,在单晶制备过程中,原料多晶棒的致密度对形成单晶有一定影响. 热发射结果表明,当阴极测试温度为 1873 K 时,发射电流密度高达 44.48 A/cm^2 ,绝对零度逸出功和有效逸出功分别为 1.99 和 2.59 eV. 场发射结果表明,单尖场发射电流密度为 $4.9 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$,场发射因子为 41500 cm^{-1} ,具有良好的场发射性能. 因此单晶 LaB₆ 作为热阴极和冷阴极都具有很广阔的应用前景.

- [1] Lafferty J M 1951 *J. Appl. Phys.* **22** 299
- [2] Mandrus D, Sales B C, Jin R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 012302
- [3] Nishitani R, Aono M, TanaKa T, Kawai S, Iwasaki H, Oshima C, Nakamura S 1980 *Surf. Sci.* **95** 341
- [4] Futamoto M, Nakazawa M, Kawabe U 1980 *Surf. Sci.* **100** 470
- [5] Rokuta E, Yamamoto N, Hasegawa Y, Trenary M, Nagao T, Oshima C, Otani S 1998 *Surf. Sci.* **416** 363
- [6] Zhang H, Zhang Q, Zhao G P, Tang J, Zhou O, Qin L C 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 13120
- [7] Zhang H, Zhang Q, Tang J, Qin L C 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 2862
- [8] Zhang H, Zhang Q, Tang J, Qin L C 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8002
- [9] Late D J, Date K S, More M A, Misra P, Singh B N, Kukreja L M, Dharmadhikari C V, Joag D S 2008 *Nanotechnology* **19** 265605
- [10] Late D J, More M A, Misra P, Singh B N, Kukreja L M, Joag D S 2007 *Ultramicroscopy* **107** 825
- [11] Olsen G H, Cafiero A V 1978 *J. Crystal Growth* **44** 287
- [12] Mituko O 1976 *J. Crystal Growth* **33** 193
- [13] Aida T, Fukazawa T 1987 *J. Crystal Growth* **80** 9
- [14] Wang S, Pomjakushina E, Shiroka T, Deng G, Nikseresht N, Ruegg C, Conder K 2010 *J. Crystal Growth* **313** 51
- [15] Souptel D, Behr G, Ivanenko L, Vinzelberg H, Schumann J 2002 *J. Crystal Growth* **244** 296
- [16] Uijtewaal M A, DeWijs G A, Groot R A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 18459
- [17] Gesley M, Swanson L W 1984 *Crystal Growth* **146** 583
- [18] Yamamoto N, Rokuta E, Hasegawa Y, Nagao T, Trenary M, Oshima C, Otani S 1996 *Surf. Sci.* **348** 133
- [19] Jin X, Liu X S, Huang S R, Cai G H 1995 *High Power Laser and Particle Beams* **7** 555 (in Chinese) [金 晓、刘锡三、黄孙仁、蔡公和 1995 强激光与粒子束 **7** 555]
- [20] Wang H B, Xu Z, Lu H P, Deng R P, Yang X, Gan K Y, Jin X, Li M, Liu X S 2005 *High Power Laser and Particle Beams* **17** 932 (in Chinese) [王汉斌、许 州、卢和平、邓仁培、杨 肖、甘孔银、金晓、黎 明、刘锡三 2005 强激光与粒子束 **17** 932]
- [21] Yao J F, Chen X, Jiang J P, Li J, Gao Y J, Yan S Q, Chen Q L 2002 *Vacuum Electronics* **1** 1 (in Chinese) [姚剑峰、陈 旭、江剑平、李 季、高玉娟、阎肃秋、陈其略 2002 真空电子技术 **1** 1]
- [22] Futamoto M, Nakazawa M and Kawabe U 1980 *Surf. Sci.* **100** 470
- [23] Swanson L W, Mcneely D R 1979 *Surf. Sci.* **83** 11
- [24] Cheng H, Jiang J P 1987 *Cathode Electronics* (Xi'an: Northwest Institute of Telecommunication Publishing House) p84 (in Chinese) [承 欢、江剑平 1986 阴极电子学 (西安: 西北电讯工程学院出版社) 第 84 页]
- [25] Wang X J, Lin Z L, Qi K C, Chen Z X, Wang Z G, Jiang Y D 2007 *Chinese Journal of Luminescence* **28** 429 (in Chinese) [王小菊、林祖伦、祁康成、陈泽祥、汪志刚、蒋亚东 2007 发光材料 **28** 429]

Floating zone growth and emission properties of single crystal LaB₆ cathode^{*}

Bao Li-Hong Zhang Jiu-Xing[†] Zhou Shen-Lin Zhang Ning

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials

Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 28 April 2011; revised manuscript received 19 May 2011)

Abstract

The high quality, high purity and large size Lanthanum hexaborides (LaB₆) single crystals have been successfully grown by optical floating zone method. The optimum crystal growth parameters are listed as follow: sample rotation rate is 30 r/min and the growth rate is 8—10 mm/h. The largest thermionic emission current density of (100) crystal surface is 44.36 A/cm² at 1873 K. The work function at absolute zero is calculated to be 1.99 eV by Richardson line method, and the average value of effective work functions at different temperatures are calculated to be 2.59 eV. The field emission characteristic of single crystal LaB₆ field emitting single tip show that the maximum field emission current density is 4.9×10^6 Acm⁻² and the field enhancement factor is calculated to be 41500 cm⁻¹, indicating excellent field emission performance. Thus, the single crystal is a promising cathode material for practical applications regarding to its excellent thermionic emission or field emission properties.

Keywords: floating zone growth, single crystal LaB₆, thermionic emission property, field emission property

PACS: 65.40.gh, 79.70.+q, 79.40.+z

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50871002).

[†] Corresponding author. E-mail: zjiuxing@bjut.edu.cn