物理学报 Acta Physica Sinica



稀土硼化物 $La_x Ce_{1-x} B_6$ 亚微米粉的制备及光吸收研究

包黎红 朝洛蒙 伟伟 特古斯

Synthesis and optical absorption properties of $La_x Ce_{1-x}B_6$ submicron powders

Bao Li-Hong Chao Luo-Meng Wei Wei O. Tegus

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 096104 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.096104 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.096104 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

用于真空电子太赫兹器件的微型热阴极电子束源研究

Study of mini-themionic electron sources for vacuum electron THz devices 物理学报.2014, 63(5): 057901 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.057901

放电等离子烧结原位合成 $La_xCe_{1-x}B_6$ 化合物及性能研究 Synthesis and properties of $La_xCe_{1-x}B_6$ compounds by in-situ spark plasma sintering 物理学报.2013, 62(19): 196105 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196105

等离子喷涂含钪氧化物阴极制备及发射特性研究

Preparation and emission characteristic study of plasma-sprayed scandia-doped oxide cathode 物理学报.2012, 61(7): 077901 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.077901

基于密度泛函理论解读不同高密度储氢材料释氢能力

Interpretation of dehydrogenation ability of high-density hydrogen storage materials by density functional theory

物理学报.2011, 60(2): 026103 http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.026103

稀土硼化物 $La_xCe_{1-x}B_6$ 亚微米粉的制备及 光吸收研究^{*}

包黎红^{1)†} 朝洛蒙²⁾ 伟伟¹⁾ 特古斯^{1)‡}

1)(内蒙古自治区功能材料物理与化学重点实验室,内蒙古师范大学,呼和浩特 010022)
2)(沈阳材料科学国家实验室,中国科学院金属研究所,沈阳 110016)
(2014年10月16日收到;2014年11月29日收到修改稿)

以稀土氧化物 La₂O₃和 CeO₂为稀土源,以 NaBH₄为硼源在真空环境中通过固相反应成功制备出了分散性好的单相三元 La_xCe_{1-x}B₆ 亚微米粉.系统研究了掺杂元素 La 对 CeB₆ 物相,微观结构及光吸收性能的影响.实验结果表明,La 元素的掺杂没有改变 CeB₆ 的物相和晶体结构,而是无序替代了 Ce 原子晶位.光吸收结果表明,随着 La 掺杂量的增加 La_xCe_{1-x}B₆ 分散液吸收谷波长从 620 nm 减小到 610 nm 出现了蓝移现象.

关键词:稀土六硼化物,纳米粉末,光吸收 PACS: 61.66.Fn, 79.40.+z

1引言

自从1950年Lefferty发现稀土六硼化镧 (LaB₆)具有优异的热发射性能以来,研究者们利 用其逸出功低、发射电流密度大、耐离子轰击、寿命 长、动态环境下具有良好的工作重复性等优点^[1-6], 研制出各种形状的阴极材料而广泛应用于各种电 子显微镜的灯丝及大型电子束焊机的离子源.最 近,LaB₆的光学性质的另一个重要特性受到国内 外学者们的极大关注^[7,8].2003年Schelm等^[9]将 少量的LaB₆纳米粉分散在聚乙烯醇中制备了透明 薄膜,发现在波长为600 nm附近的可见光区域具 有很强的透射光;而在波长为750—1300 nm附近 的近红外区域具有很强的吸收特性,这很好的满足 了制备隔热玻璃的迫切要求.2008年Takeda等^[10] 研究了二元LaB₆,CeB₆,PrB₆,NdB₆和GdB₆超 细粉末分散液掺入聚合物后的光吸收性能,发现这

DOI: 10.7498/aps.64.096104

些硼化物具有相同的可见光穿透性,其中LaB₆在 近红外区域具有最强的吸收. 2011年Yuan等^[11] 研究了不同晶粒尺度下的LaB₆纳米粉末掺入聚 合物聚甲基丙烯酸甲酯中的光吸收性能. 2012 年 Xiao等^[12]采用第一性原理计算了单晶LaB₆的介 电函数,吸收系数和反射系数,揭示了可见光透 射与等离子共振频率关系. 综上所述,LaB₆纳米 粉光学特性显然已成为研究热点,它有望替代价 格昂贵的银和金纳米颗粒而成为新一代的光吸收 材料^[13-15].

然而到目前为止,关于多元稀土六硼化物纳米 粉的制备及光学性能未见报道.本课题组在前期 研究中发现,三元稀土六硼化物 $La_xCe_{1-x}B_6$ 无论 多晶或单晶块体,其发射性能均优于单纯的 LaB_6 或 $CeB_6^{[16,17]}$.这也给我们一个重要启发,三元 $La_xCe_{1-x}B_6$ 纳米粉末也会有独特的光吸收特性. 本文采用固相反应法制备出了三元稀土六硼化物 $La_xCe_{1-x}B_6$ 亚微米粉末,并研究了其光吸收特性.

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 51302129)、内蒙古自治区重大基础研究开放课题(批准号: 20130902)和内蒙古师范大学高层次人才 科研启动经费项目(批准号: 2013YJRC017)资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: baolihong@imnu.edu.cn

[‡]通信作者. E-mail: tegusph@imnu.edu.cn

结果表明,随着La掺杂量的增加La_xCe_{1-x}B₆吸收 谷波长向低波段方向移动,出现了蓝移现象.

2 实验方法

将纯度均为99.99%的La₂O₃粉末(平均粒度 为2 μm)和CeO₂粉末(平均粒度为3 μm)与纯度 为99.0%的NaBH₄粉末按*x*:1—*x*:6的摩尔比例在 无水乙醇中进行研磨.混合均匀后的粉末自然烘 干后装入模具中进行压块成型,随后装入石英管 中烧结温度为1200°C保温时间为2h真空条件下 进行固相反应.烧结后的产物中主要含有*R*BO₃ (*R* = La, Ce)的杂质相,所以对产物以稀盐酸,酒 精和蒸馏水进行多次清洗,主要反应过程可如下 表示:

$$\begin{split} x \mathrm{La}_2 \mathrm{O}_3(\mathbf{s}) &+ (1-x) \mathrm{CeO}_2(\mathbf{s}) + 6 \mathrm{NaBH}_4(\mathbf{s}) \\ \rightarrow \mathrm{La}_x \mathrm{Ce}_{1-x} \mathrm{B}_6(\mathbf{s}) + (\mathrm{La}, \mathrm{Ce}) \mathrm{BO}_3(\mathbf{s}) \\ &+ \mathrm{Na}(\mathbf{g}) + \mathrm{H}_2(\mathbf{g}). \end{split}$$

清洗后的粉末物相由XRD (Philips PW1830) 测定;粉末形貌及能谱分析由日立冷场发射扫描 电镜FESEM (SU-8010)观察;粉末微观结构及单 颗粒能谱分析由美国FEI 200 kV透射电镜(Tecnai F20 200 kV)完成. 光吸收测定是将粉末分 散在无水乙醇中,滴于玻璃后由紫外可见光光度 计(PerkinElmer Lambda 750S)测定,光源波长为 250—2500 nm.

3 结果与讨论

3.1 $La_x Ce_{1-x} B_6$ 粉末物相分析

图1给出了反应温度为1200°C,保温2h下的La_xCe_{1-x}B₆ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6)粉末XRD衍射图谱.从图中可看出当La掺杂量x = 0时,该 粉末物相由单相的CaB₆型结构构成,空间群为 $Pm\bar{3}m$ 与标准卡片 (PDF: D110670)相比没有发现 RBO₃杂质相的出现.当La掺杂量由x = 0.2增加 至x = 0.6时,所有粉末均由单相的物相构成,表 明在此反应温度下La原子无序的替代了Ce原子, 形成了单相的三元稀土六硼化物La_xCe_{1-x}B₆.根 据本课题组前期近边X射线吸收研究表明^[18,19], 稀土原料La₂O₃和CeO₂中La原子以La³⁺形式存 在,而Ce原子以Ce³⁺和Ce⁴⁺混价形式存在.但在 反应后的LaB₆和CeB₆中La和Ce原子均以单一 的 *R*³⁺ 三价形式存在. 这充分说明了混价态的原料如 CeO₂ 同样能制备出三价的稀土六硼化物.



图 1 (网刊彩色) 反应温度为 1200 °C, 保温 2 h下的 La_xCe_{1-x}B₆ 粉末 XRD 图谱 Fig. 1. (color online) XRD pattern of theLa_xCe_{1-x}B₆ powder prepared at 1200 °C for 2 h.

3.2 La_xCe_{1-x}B₆粉末形貌及微观结 构分析

图 2 给出了反应温度为 1200 °C, 保温 2 h下的 La_xCe_{1-x}B₆ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6)粉末 FESEM照 片. 从图 2 (a)可看出, 在此反应温度下 CeB₆粉末 展现出了立方形貌的单晶颗粒, 平均晶粒度达到 200 nm表现出了良好的分散性, 未发现团聚现象. 比较图 2 (b), (c)和 (d)可发现, La 元素的掺杂没有 改变粉末的立方形貌和晶粒尺度, 平均晶粒度均保 持在 200 nm 左右.



图 2 La_xCe_{1-x}B₆ 粉末 SEM 照片 (a) x = 0; (b) x = 0.2; (c) x = 0.4; (d) x = 0.6Fig. 2. SEM image of LaxCe1-xB6 powder. (a) x = 0,

Fig. 2. SEM image of LaxCe1-xBb powder. (a) x = 0(b) x = 0.2, (c) x = 0.4, (d) x = 0.6.

为了进一步验证La原子是否掺入CeB6单晶 颗粒中而不是形成一个单独的LaB6单晶颗粒,我 们选择以La_{0.6}Ce_{0.4}B₆粉末为例对其单晶颗粒进 行了表面元素分析.如图3(a)所示选取颗粒平均 晶粒度为1.5 μm,从右侧元素分布图可清楚的看出 La和Ce元素均匀地分布在单晶颗粒表面,表明La 元素成功的掺入了CeB₆晶格中,而不是形成单独 的LaB₆颗粒.图3(b)给出了所选单颗粒的能谱分 析结果.从能谱图中发现有少量的Si和O的峰出 现,分析认为这主要是由于在高温反应下少量的石 英管渗透到样品表面所致.能谱图中C和Al元素 的出现是由于黏接粉末的导电胶成分所致.





图 3 (网刊彩色) La_{0.6}Ce_{0.4}B₆ 粉末扫描电镜能谱分析 Fig. 3. (color online) EDS analysis of La_{0.6}Ce_{0.4}B₆ powder.

图 4 (网刊彩色) (a) La_{0.6}Ce_{0.4}B₆ 粉末透射电镜照片; (b) 高分辨照片; (c) 傅里叶变化; (d) 能谱分析

Fig. 4. (color online) (a) TEM analyses of La_{0.6}Ce_{0.4}B₆ powder; (b) the HRTEM image; (c) the indexing
FFT patterns; (d) EDS analysis.

图 4 为 La_{0.6}Ce_{0.4}B₆ 粉末 TEM 照片及能谱分 析结果.图 4 (a) 为明场像, 粉末形貌展现出立方 结构, 平均晶粒度为 200 nm 与扫描电镜观察结果 一致.图 4 (b) 为所选单颗粒局部放大高分辨照片 (HRTEM), 在平行排列的晶面族中未发现层错、 位错或孪晶等缺陷, 表明结晶度良好.晶面间距 d = 0.42 nm 与立方结构中的 (100) 晶面间距一致. 图 4 (c) 中的快速傅里叶变换 (FFT) 再一次证明了 该单晶体具有简立方结构.图 4 (d) 给出了所选单 晶颗粒能谱分析, 结果表明与扫描电镜能谱结果相 符, 再一次证明了 La 原子无序的替代了 Ce 晶位.

3.3 $La_x Ce_{1-x} B_6$ 粉末光吸收特性

图5给出了 $La_xCe_{1-x}B_6$ 分散液光吸收图谱, 从图中可看出在波长为500-760 nm的可见光区 域所有样品均呈现出了不同程度的吸收最小值. 从放大图可清楚的看出,当La掺杂量为x = 0时, CeB6吸收最小值位置在620 nm. 当La掺杂量增加 至x = 0.2和0.4时, La_{0.2}Ce_{0.8}B₆和La_{0.4}Ce_{0.6}B₆ 分散液吸收谷波长有减小的趋势. 当La掺杂 量继续增加至x = 0.6 和 0.8时, La_{0.6}Ce_{0.4}B₆和 La_{0.8}Ce_{0.2}B₆吸收最小值分别减小到613和 610 nm,表明La元素的掺杂使得CeB₆吸收谷波长明 显向低波段方向移动,产生了蓝移现象,表现出了 三元La_xCe_{1-x}B₆硼化物的吸收谷波长连续可调特 性. 在波长为1000 nm的近红外区域附近所有样品 具有很强的吸收. 从实际应用角度来看, 光吸收最 小位置处往往伴随着很强的透射光和较弱的反射 光,并且本文所制备的样品在近红外区域具有很强 的吸收特性,这些光学性能很好的满足了制备隔热 玻璃的迫切要求. 另外这一特性对提高聚合物太阳 能电池转换效率也应有重要作用,因为它对太阳光 中可见光区域有很少的吸收,这部分透射光也正是 聚合物所吸收的光能.

根据光波波长与能量关系 $E = 1240/\lambda$ 可知, 图 5 中吸收谷波长的变化与光波能量密切相关. Sato 等^[20]测量单晶 LaB₆ 电子能量损失谱后发现, 当等离子共振能量为2.0 eV时在此位置处吸收系 数达到最小值,与此对应的波长正好在可见光区域. Xiao 等^[12] 采用第一性原理也很好的解释了等离子 共振能量对应的振频率 (等离子共振频率) 处吸收 系数达到最小值.根据 Taketa 等^[10] 报道 CeB₆ 等 离子共振能量为1.96 eV 要比 LaB₆ 的 2.0 eV 低,这 也是 CeB₆ 吸收谷波长高于 LaB₆ 的主要原因.而 对于三元 $La_xCe_{1-x}B_6$ 的吸收谷波长可调特性可解释为与其对应的等离子共振能量分布在 CeB_6 和 LaB_6 区间,从而出现吸收谷波长蓝移现象.



图 5 (网刊彩色) $La_x Ce_{1-x}B_6$ 分散液薄膜光吸收图谱 Fig. 5. (color online) Absorption spectrum of $La_x Ce_{1-x}B_6$ dispersion.

4 结 论

本文采用固相反应法,以稀土氧化物和硼氢 化钠为原料在反应温度为1200°真空环境下成功 制备出了单相的三元La_xCe_{1-x}B₆亚微米粉.系 统研究了掺杂元素La对CeB₆物相,微观结构及 光吸收性能的影响.结果表明,在此反应温度下 La_xCe_{1-x}B₆具有CaB₆-型立方结构,平均晶粒度 达到200 nm.扫描电镜和透射电镜能谱分析证明 La元素无序替代了Ce原子晶位.光吸收结果表明, 随着La掺杂量的增加La_xCe_{1-x}B₆分散液吸收谷 波长从620 nm减小到610 nm出现了蓝移现象.这 一吸收谷波长连续可调特性,将在制备隔热玻璃和 提高聚合物太阳能电池转换效率方面会有很好的 应用前景.

参考文献

- Jha M, Patra R, Ghosh S, Ganguli A K 2013 Solid State Commun. 153 35
- [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] Lai B H, Chen D H 2013 Acta Biomaterialia 9 7556
- [8] Lai B H, Chen D H 2013 Acta Biomaterialia 9 7573
- [9] Schelm S, Smith G B 2003 Appl. Phys. Lett. 82 4346
- [10] Takede H, Kuno H, Adachi K 2008 J. Am. Ceram. Soc. 91 2897
- [11] Yuan Y F, Zhang L, Hu L J, Wang W, Min G H 2011 J. Solid State Chem. 184 3364
- [12] Xiao L H, Su Y C, Zhou X Z, Chen H Y, Tan J, Hu T, Yan J, Peng P 2012 Appl. Phys. Lett. 101 041913
- [13] Kim S S, Na S I, Jo J, Kim D Y, Nah Y C 2008 Appl. Phys. Lett. 93 073307
- [14] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 Acta Phys. Sin. 58 1980 (in Chinese) [黄茜, 王京, 曹丽冉, 孙建, 张晓丹, 耿卫东, 熊绍珍, 赵颖 2009 物理学报 58 1980]
- [15] Li R, Zhu Y B, Di Y, Liu D X, Li B, Zhong W 2013
 Acta Phys. Sin. 62 198101 (in Chinese) [李娆, 朱亚彬, 狄月, 刘冬雪, 李冰, 钟韦 2013 物理学报 62 198101]
- [16] Bao L H, Narengerile, Tegus O, Zhang X, Zhang J X
 2013 Acta Phys. Sin. 62 196105 (in Chinese) [包黎红, 那
 仁格日乐, 特古斯, 张忻, 张久兴 2013 物理学报 62 196105]
- [17] Bao L H, Tegus O, Zhang J X, Zhang X, Huang Y K 2013 J. Alloys. Comp. 558 39
- [18] Bao L H, Wurentuya, Wei W, Tegus O 2014 Materials Characterization 97 69
- [19] Bao L H, Wurentuya, Wei W, Li Y J, Tegus O 2014 J. Alloys. Comp. 617 235
- [20] Sato Y, Terauchi M, Mukai M, Kaneyama T, Adachi K 2011 Ultramicroscopy 111 1381

Synthesis and optical absorption properties of $La_x Ce_{1-x}B_6$ submicron powders^{*}

Bao Li-Hong^{1)†} Chao Luo-Meng²⁾ Wei Wei¹⁾ O. Tegus^{1)‡}

 (Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

2) (Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences,

Shenyang 110016, China)

(Received 16 October 2014; revised manuscript received 29 November 2014)

Abstract

According to original knowledge, lanthanum hexaboride (LaB_6) as an excellent thermionic electron emitter is characterized by a low work function, a high emission density, and a high brightness. Recently, much attention has been drawn to its another excellent optical properties: strong light absorption in near infrared rays (NIR), and transparency in visible light (VL), which result from the free electron plasmon resonance. However, up to now the optical properties and syntheses of ternary rare-earth hexaborides have been very rarely reported in the literature. In this paper, ternary $La_x Ce_{1-x} B_6$ submicron crystallines are successfully synthesized using a solid-state reaction, in which $La_2 O_3$ and CeO_2 are used as rare-earth sources and NaBH₄ as boron sources in a continuous vacuum condition. Effects of La doping content on the $La_x Ce_{1-x} B_6$ phase composition, microstructure, and optical absorption properties are investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM), and transmission electron microscope (TEM). It is found that all the synthesized samples are composed of CaB₆-type single-phase alloy with a space group $Pm\bar{3}m$ at the reaction temperature of 1200 °C held by 2 h. The SEM results indicate that the cubic-shaped ternary $La_x Ce_{1-x}B_6$ crystals with a mean size of 200 nm are obtained and the energy dispersive spectrometer results confirm that the La atoms are randomly distributed at the lattice sites of CeB₆. High resolution transmission electron microscope images reveal the single-crystalline nature, and the FFT pattern indicates the lattice fringe d = 0.42 nm which agrees well with the (100) crystal plane. EDS analysis of TEM also indicates the La element has been doped into CeB₆. And the optical absorption result shows that the absorption valley of CeB_6 is 62 nm. With increasing La doping content to x = 0.6and 0.8, the absorption valleys of $La_{0.6}Ce_{0.4}B_6$ and $La_{0.8}Ce_{0.2}B_6$ decrease to 613 and 610 nm respectively indicating the blueshifts of the wavelength of absorption valley From the view point of practical application, the tunable characteristic of $La_x Ce_{1-x} B_6$ may extend the optical applications in improving the efficiency of organic photovoltaics, replacing the expensive gold and silver nanoparticles, which may have a good usage in optical filters.

Keywords: rare-earth hexaborides, nanocrystalline, optical absorption

PACS: 61.66.Fn, 79.40.+z

DOI: 10.7498/aps.64.096104

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51302129), the Open Major Basic Project of Inner Mongolia, China (Grant No. 20130902), and the High Level Talents Scientific Foundation of Inner Mongolia Normal University, China (Grant No. 2013YJRC017).

[†] Corresponding author. E-mail: baolihong@imnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: tegusph@imnu.edu.cn