

单晶 LaB₆ 阴极材料典型晶面的电子结构和发射性能研究

刘洪亮 张忻 王杨 肖怡新 张久兴

Surface electronic structures and emission property of single crystal LaB₆ typical surfaces

Liu Hong-Liang Zhang Xin Wang Yang Xiao Yi-Xin Zhang Jiu-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 048101 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172187

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172187>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Xe 离子束辐照硼硅酸盐玻璃和石英玻璃效应对比研究](#)

Comparative studies of irradiation effects in borosilicate glass and fused silica irradiated by energetic Xe ions

物理学报.2018, 67(3): 038101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172117>

[Hf-N 体系的晶体结构预测和性质的第一性原理研究](#)

Novel compounds in the hafnium nitride system: first principle study of their crystal structures and mechanical properties

物理学报.2016, 65(11): 118102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118102>

[杂质对 Nb₂GeC 性质影响的第一性原理研究](#)

Theoretical investigation of the effects of impurity on the properties of Nb₂GeC

物理学报.2015, 64(23): 238101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.238101>

[Ca²⁺ 掺杂对 CdO 多晶热电性能的影响](#)

High temperature thermoelectric performance of Ca²⁺ doped CdO ceramics

物理学报.2015, 64(21): 218101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.218101>

[基于阻抗模型解析的氧化锆固体电解质组织结构演变模型](#)

Microstructure evolution model of zirconia solid electrolyte based on AC impedance model analysis

物理学报.2012, 61(9): 098102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.098102>

单晶 LaB₆ 阴极材料典型晶面的电子结构和发射性能研究*

刘洪亮¹⁾ 张忻^{1)†} 王杨¹⁾ 肖怡新¹⁾ 张久兴¹⁾²⁾

1)(北京工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

2)(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

(2017年10月9日收到; 2017年11月16日收到修改稿)

单晶 LaB₆ 是一种理想的热发射和场发射阴极材料, 其不同晶面表现出不同的发射性能. 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算分析了 LaB₆ 单晶的 (100), (110), (111), (210), (211) 和 (310) 典型晶面的差分电子密度、能带结构和态密度, 并对光学区熔法制备的高质量单晶 LaB₆ 的上述典型晶面的热发射性能进行了测试. 理论计算结果表明 LaB₆ 各晶面结构的不同和电子结构的差异导致 LaB₆ 发射性能具有各向异性, 晶面内 La 原子的密度越大、费米能级进入导带越深、费米能级附近态密度越大及其在导带区域的分布宽度越宽、导带在费米能级附近分布越多, 晶面的逸出功越低, 发射性能越好. 热发射测试结果表明, 当阴极测试温度为 1773 K, 测试电压为 1 kV 时, (100), (110), (111), (210), (211) 和 (310) 晶面的最大发射电流密度分别为 42.4, 36.4, 18.4, 32.5, 30.5 和 32.2 A/cm², 其中 (100) 晶面具有最佳的发射性能.

关键词: 单晶 LaB₆, 晶面, 第一性原理, 热发射性能

PACS: 81.05.Je, 71.15.-m, 61.66.Fn, 81.10.Fq

DOI: 10.7498/aps.67.20172187

1 引言

稀土六硼化镧 (LaB₆)^[1-6] 材料具有功函数 (Φ) 低、蒸发率小、化学性质稳定、耐离子轰击能力强、动态环境下重复使用好等优点, 不仅是工业上成熟应用的具有优越热电子发射性能的阴极材料, 而且被认为是制造场发射阴极的理想材料^[2,5], 其在民用、国防、电子工业等方面具有广泛的应用.

目前, 国内外对于 LaB₆ 的研究主要集中于其多晶和单晶的制备和应用方面. 多晶 LaB₆ 具有大尺寸和低成本优势, 其中 Zhou 等^[7] 采用放电等离子反应液相烧结方法, 以纳米稀土 LaH_x 和 B 粉作为原料, 成功制备出高纯度、高致密度的纳米晶 LaB₆ 块体材料, 其具有优异的力学性能和热发射性能. 但由于晶界的影响限制了其在场发射领域

的应用, 并且其发射性能还有待进一步提高. 随后, 包黎红等^[3] 在国内采用区熔法首次制备出了高质量、高纯度、大尺寸的 LaB₆ 单晶体, 与多晶 LaB₆ 相比, 其具有更低的逸出功和更高的热发射电流密度, 在高性能电真空器件应用领域更具优势. 同时从国内外相关研究可以发现, 单晶 LaB₆ 不同晶面具有不同的功函数和发射性能, 并从热发射性能测试和理论计算结果得到不同晶面功函数的大小顺序为 $\Phi(100) < \Phi(110) < \Phi(111)$ ^[8-10]. 还有一些研究者通过角分辨 X 射线、紫外光谱和低能电子衍射等手段发现 (210) 晶面应该具有较 (100), (110), (111) 晶面更低的功函数^[11-13], Gesley 和 Swanson^[12] 通过测试不同晶面电子的发射场随温度的变化, 发现 (310) 晶面具有最低的功函数. 由此可以看出, 由于不同制备方法得到的 LaB₆ 单晶质量差异以及功函数测试方法的不同, 而导致关于

* 国家自然科学基金 (批准号: 51371010, 51572066, 50801002) 和北京市自然科学基金 (批准号: 2112007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhxin@bjut.edu.cn

单晶 LaB_6 不同晶面的功函数和发射性能迄今为止还没有一个统一的认识. 因此, 本文在前期研究工作的基础上 [3,6,14], 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算与实验相结合的方法, 系统研究了单晶 LaB_6 典型晶面的热发射性能及其差分电子密度、能带结构和态密度, 从而揭示影响单晶 LaB_6 不同晶面发射性能的物理机制.

2 计算过程及实验

LaB_6 的晶体结构是由稀土 La 元素和非金属 B 元素组成的简单立方体, 其晶胞模型如图 1 所示. B 原子间构成了稳定八面体三维框架结构, 稀土 La 原子处于框架之间. B 原子之间形成了两种价键, 定义 B 八面体之间的价键为 B—B1 键, 构成 B 八面体的价键为 B—B2 键. 将简单立方的 LaB_6 晶胞进行切割构建 LaB_6 (100), (110), (111), (210), (211) 和 (310) 的周期性平板晶胞 (Slab) 模型 [15] 作为相应的晶面模型. 模型中原子层的厚度选取根据表面构型的复杂程度而有所不同, 但都优先保证了模型上下 2 个表面的对称性相同, 以确保上下 2 个表面反映的为同一种表面. 真空区域的高度延 Z 轴方向取为 0 Å. 计算采用的程序是 CASTEP 软件 (Cambridge sequential total energy package), 交换关联势采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 提出的广义梯度近似方法 [16,17]. 为了保证计算精度, 首先对晶体模型进行结构优化, 然后对构建的 LaB_6 (100), (110), (111), (210), (211) 和 (310) 晶面模型的差分电荷密度、能带结构和态密度进行计算. 计算过程超软赝势用以平面波展开的能量截断值 $E_{\text{cut}} = 400$ eV, 体系总能量的收敛值取 2×10^{-6} eV/atom, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的高对称特殊 k 点方法, 并且 k 网格点设置为 $12 \times 12 \times 12$. 本文中参与计算的 B 价电子为 B ($2s^2 2p^1$), La 价电子排布为 La ($5d^1 6s^2$).

本实验使用的单晶 LaB_6 采用光学区熔法制备 [3]. 工艺如下: 将放电等离子烧结制备的 LaB_6 多晶棒放入光学区域熔炼炉中进行区熔, 晶体生长过程通入气体流速为 5 L/min 的高纯氩气作为保护气体, 气体压强保持在 0.1 MPa. 籽晶和料棒反向旋转, 转速为 25 r/min, 生长速度为 10 mm/h. 生长的单晶 LaB_6 由单晶衍射、X 射线摇摆曲线进行测试, 保证其具有良好的单晶质量. LaB_6 单晶

体不同晶面由劳埃衍射定向仪来确定, 首先沿晶体生长 C 轴方向采集衍射斑点, 并用 Orient Express 软件拟合标准图谱确定需要的晶面, 再将所需要的晶面切割出来. 采用热发射性能测试系统测试在 1773 K 的温度下各晶面的发射电流密度.

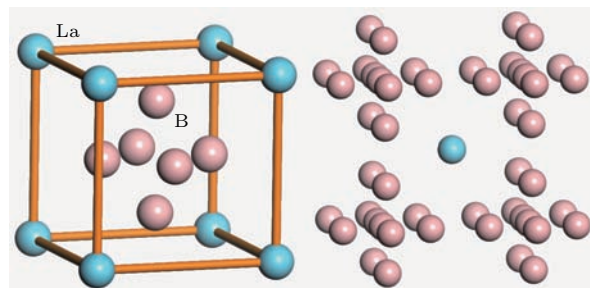


图 1 LaB_6 的晶体结构示意图

Fig. 1. The crystal structure of LaB_6 .

3 结果与讨论

3.1 LaB_6 典型晶面的电子结构

LaB_6 单晶发射性能的各向异性与其晶格中原子间的化学键特性和不同晶面的电荷分布密切相关. 图 2 给出了 LaB_6 简单立方晶胞表面和晶胞内部的差分电荷密度分布图. 由图 2 (a) 可以看出所有的 La 原子所在的横截面周围被绿色的“电子云”所环绕, B 原子周围被黄色和红色的“电子云”所环绕, 并且两者之间没有明显的电子云重叠现象. 这说明 LaB_6 中 La 原子周围电荷密度减少, B 原子周围电荷密度增加, La—B 原子之间是以弱的离子键结合. 由图 2 (b) 可以看出 B 原子间的电子云分布均匀, 且 B 八面体之间 B—B1 键间的电荷密度较构成 B 八面体的 B—B2 键间的电荷密度要大得多. 说明 B 原子间以稳定共价键结合, B—B1 键强较 B—B2 键强要大得多. 以上可以说明 LaB_6 中 B 原子间的结合力很强, 构成了非常稳定的三维框架基体, La 原子被包围在框架之间, La 原子不与 B 原子形成稳定的化学键, 故 La 原子的价电子可以在框架中自由穿梭且易于逸出固体表面, 使 LaB_6 具有金属导电性和电子发射特性. 我们前期计算了 LaB_6 的能带结构和态密度, 从理论上证实了 LaB_6 具有金属特性, 其中 La 元素的电子轨道是费米能级附近和导带区域电子态的主要贡献者 [14], 这与上述差分电荷密度分析结果相符合.

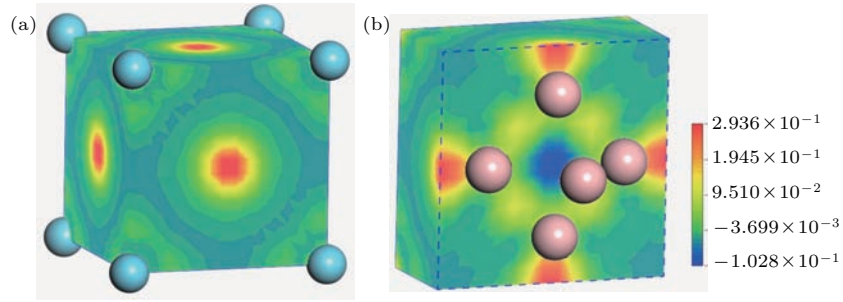


图2 LaB₆ (a) 晶胞表面和 (b) 晶胞内部的差分电荷密度图

Fig. 2. The calculated electron density difference of (a) whole cell surface and (b) inner cell.

LaB₆ 单晶不同晶面内的原子和数量不同, 不同晶面的电子云分布会有很大的差异, 这会导致 LaB₆ 单晶发射性能具有各向异性. 为了直观地研究不同晶面的电荷分布, 图 3 给出了 LaB₆ 不同晶面的差分电荷密度分布图. 由图中可以看出: 不同晶面内的 La 原子密度不同, 其中 (100) 晶面具有最大的 La 原子密度, (210), (211) 和 (310) La 原子密度相对较小; 不同晶面内 La 原子被蓝色电子云所包围, 进一步说明 La 失去电子. 其价电子决定了 LaB₆ 具有电子发射特性, 因此 LaB₆ 不同晶面内的 La-B 原子数量比的不同会导致各晶面具有不同的发射性能. (100) 和 (110) 晶面内具有较大的 La 原子密度和其提供的 La 价电子密度, (111) 晶面内共价键 B 原子较多, 其晶面内可自由穿梭的 La 价电子密度较低, 所以 (100) 和 (110) 晶面发射性能应

该较好, (111) 晶面发射性能较其他晶面可能较差, 很多研究发现 (111) 晶面具有较大的功函数^[8-10]. (210), (211) 和 (310) 晶面包含 La 价电子密度较大, 预期发射性能较好.

由 LaB₆ 简单立方晶胞切割建立的 (100), (110), (111), (210), (211) 和 (310) 原子结构模型如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 各表面的原子排列紧密程度, 不同晶面的层间距, La 原子和 B 原子占位, La-B 结合能及其数量各不相同, 这会导致不同晶面结构的电子结构存在很大差异, 从而导致 LaB₆ 单晶不同晶面具有不同的发射性能. 在本次计算中, 由于对晶胞不同晶面切割过程中要破坏晶体内部的一些结合键, 所以在各暴露表面会存在悬挂键, 因此计算得到的体系能量和电子结构会与简单立方晶胞的 LaB₆ 有所不同.

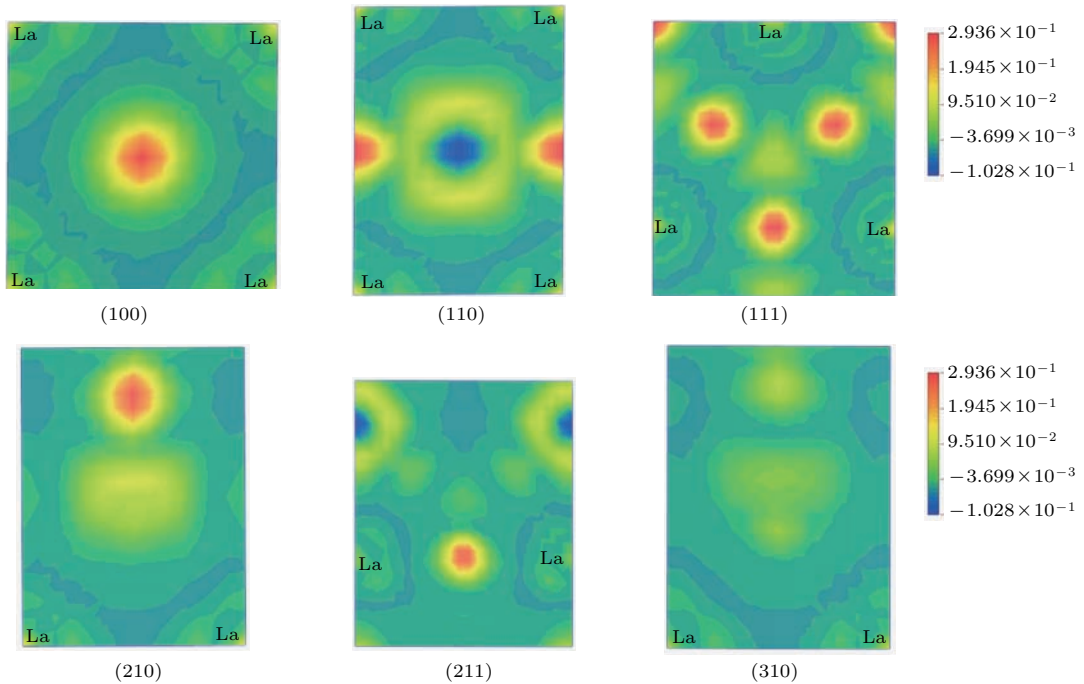


图3 LaB₆ 典型晶面的差分电荷密度图

Fig. 3. The calculated electron density difference of LaB₆ typical surfaces.

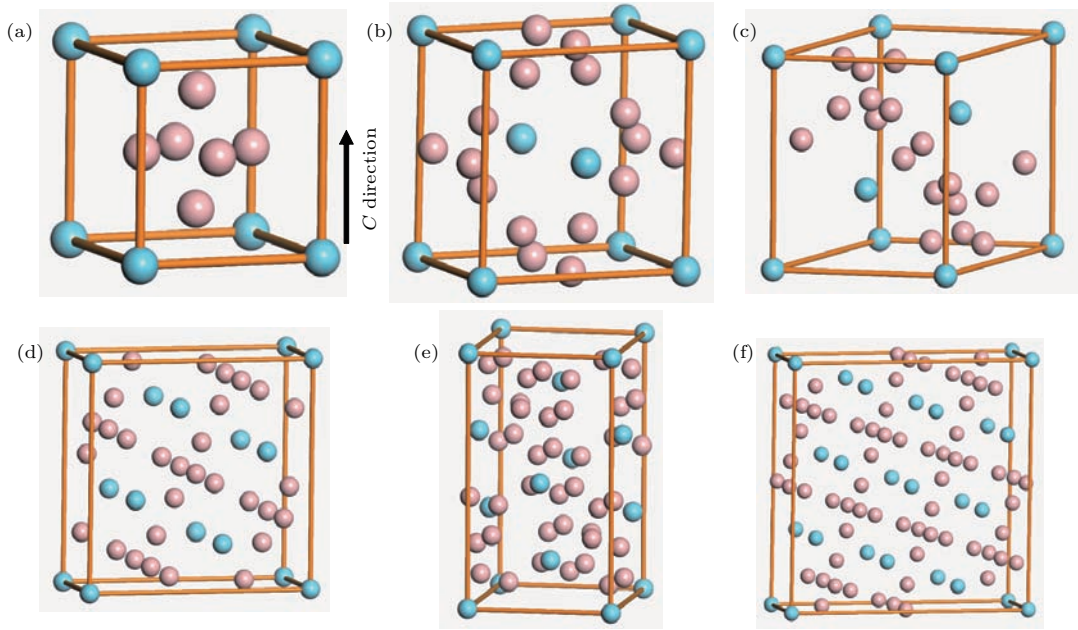


图4 (a)–(f) 分别为 LaB₆(100), (110), (111), (210), (211), (310) 晶面的晶面结构模型
 Fig. 4. (a)–(f) (100), (110), (111), (210), (211), (310) crystal surfaces structure of LaB₆.

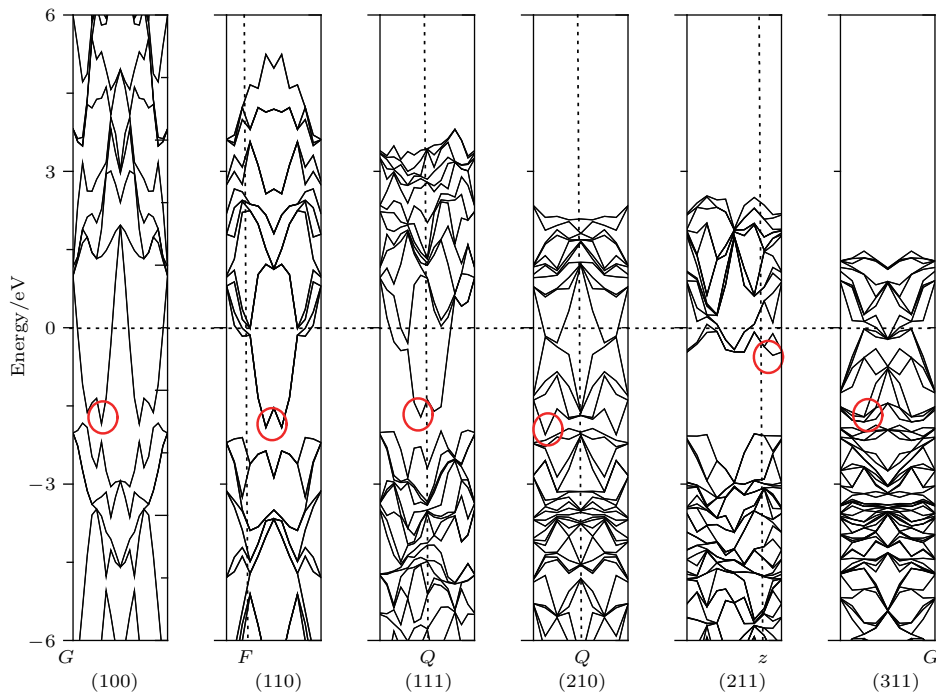


图5 LaB₆ 典型晶面的能带结构图
 Fig. 5. The calculated electronic band structures of LaB₆ typical surfaces.

图5给出了不同晶面结构计算的能带结构图, 可以看出各晶面结构的费米能级均穿过其导带区域, 说明 LaB₆ 具有金属特性. 因此, LaB₆ 的发射特性可以用描述纯金属阴极发射性能的 Richardson 公式说明^[18]:

$$J = AT^2 \exp(-\Phi/kT), \quad \Phi = W_a - E_{F_0}, \quad (1)$$

A 为发射常数, Φ 为功函数, k 为 Boltzmann 常数, T 为阴极为度, W_a 为材料的表面势垒, E_{F_0} 为材料的费米能级. 根据这个公式可以得出 LaB₆ 的发射性能是由其费米能级附近和导带区域的电子态决定, 即由费米能级的相对位置、费米能级附近和导带区域态密度的分布情况决定. 由图5可以看出, 不同

晶面费米能级较其导带底(红色区域标记部分)的相对位置是不一致的,其中(100), (110), (210)晶面的费米能级进入导带的深度较大, (211)晶面进入的深度最浅. 不同晶面结构的导带分布宽度不一致, (210), (211)和(310)晶面的导带其费米能级附近分布较多, (100)和(110)晶面导带在费米能级附近分布较少. 以上差异会导致单晶LaB₆发射性能具有各向异性. 图6为不同晶面结构的总态密度(DOS)图,可以看出LaB₆不同晶面在费米能级附近和导带区域态密度主要由La原子提供,且La d轨道是各晶面结构费米能级附近和其导带区域态密度的主要贡献者. 我们前期研究LaB₆简单立方晶胞的电子结构时发现,LaB₆发射性能由费米能级附近及其导带区域的La d轨道电子决定^[14],说明La d轨道电子使LaB₆具有金属导电性和电子发射特性. 本研究中La d轨道在(100)晶面结构的导带区域分布最宽, (210), (211)和(310)晶面的导带

区域具有较大的态密度. 由以上分析可以推断出LaB₆典型晶面内的La原子的密度、费米能级进入导带区域的深度、费米能级附近及其导带区域态密度分布情况的不同是导致各晶面发射性能不同的物理原因. 同时,根据(1)式和电子结构分析可知,对于单晶LaB₆不同晶面,由于晶面结构的不同,其费米能级 E_{F_0} 相对位置和费米能级附近的态密度是不同的,这可以由图5和图6直观地看出. 结合图4和电荷密度分析发现,由于在不同晶面原子间的结合能和电荷密度存在差异,会导致电子跃迁到真空中需要能量(表面势垒 W_a)的不同,从而导致不同晶面功函数的差异. 这在我们计算LaB₆表面功函数时,也发现LaB₆不同晶面的 E_{F_0} , W_a 和功函数值的不同^[14]. 由此可以看出,单晶LaB₆各晶面结构的不同和电子结构的差异是导致其发射性能不同的因素.

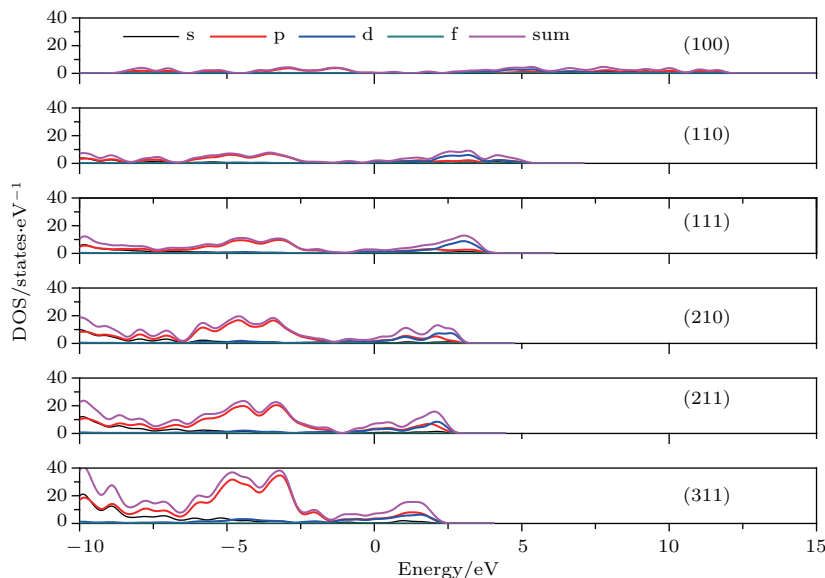


图6 LaB₆典型晶面的总态密度图

Fig. 6. The calculated the total DOS of LaB₆ typical surfaces.

3.2 单晶LaB₆典型晶面的热发射性能

阴极电子发射材料的发射性能通常由其发射电流密度和功函数表征,功函数越小的材料其电子越容易逸出到真空中,即在同样的工作条件下其具有更大的发射电流密度. 一个阴极材料功函数的大小,由其表面结构和费米能级附近和导带区域的电子态决定. 如上文所述单晶LaB₆不同晶面具有不同结构和电子态,会表现出不同的发射性能,因此对高质量单晶LaB₆的不同晶面进行了热电子

发射性能测试. 图7给出了单晶LaB₆ (100), (110), (111), (210), (211)和(310)晶面在阴极测试温度为1773 K下发射电流密度随外加电压的变化曲线,可以看出各晶面的发射电流密度随着外加电压的增加而不断增大,且未达到饱和值. (100), (110), (111), (210), (211)和(310)晶面在1773 K和1 kV条件下最大发射电流密度分别为42.4, 36.4, 18.4, 32.5, 30.5和32.2 A/cm². 可以看出单晶LaB₆的不同晶面表现出不同的发射性能,其中(100)晶面具有最高的发射电流密度, (110)次之, (210), (211)

和(310)面电流密度相对也较大, (111)电流密度最小, 表明(100)晶面表面功函数最低, 具有最好的发射性能. 我们前期计算LaB₆不同晶面功函数的大小顺序为2.40 eV (100) < 2.43 eV (110) < 2.51 eV (210) < 2.52 eV (310) < 2.54 eV (211) < 2.68 eV (111) [14], 该结果与上述不同晶面发射电流密度的大小顺序相一致.

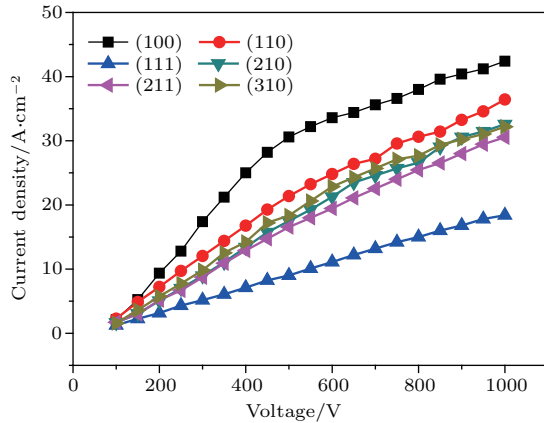


图7 单晶LaB₆典型晶面的热发射电流密度

Fig. 7. The thermionic emission current density of single crystal LaB₆ typical surfaces.

由LaB₆典型晶面的电子结构计算和热发射性能测试结果可以得出, 晶面内的La原子的密度、费米能级的相对位置、态密度在费米能级附近及其在导带区域的分布情况以及导带在费米能级附近分布的数量是影响单晶LaB₆晶面发射性能的主要因素. 由LaB₆典型晶面的电子结构计算结果可以知道La原子提供发射电子, 所以晶面内的La原子越多越有利于发射. 根据(1)式可以知道, 晶面结构的费米能级相对位置越靠上越有利于电子发射. 根据(1)式还能看出, 态密度在费米能级附近越大、在导带区域的分布越宽, 越有利于发射. 所以由LaB₆不同晶面的能带结构和态密度结果可以看出, (100), (110), (210)和(310)晶面结构费米能级相对其导带底位置较靠上, (211)晶面费米能级相对位置最靠下, (211)晶面导带在费米能级附近分布最多且集中, (210), (211), (310)晶面具有较大的态密度, (100)晶面态密度分布区域最大, 由此从理论上可以判断出(100), (110), (210)和(310)晶面具有良好的发射性能, 测试结果也表明以上晶面发射性能较好 [19-21]. 测试结果表明(211)晶面发射性能也较好, 这是可能由于该晶面的费米能级附近能带较多而提高了发射性能. 实际测试结果显示

(111)晶面的发射性能最差, 这可能是因为其费米能级进入导带区域相对较浅、导带在费米能级附近分布较少、晶面结构对称性差所致. 理论计算表明(100)晶面具有最大的La原子密度和La价电子密度、费米能级进入导带区域较深、费米能级附近态密度较大且在导带区域的分布宽度最宽, 所以该晶面应该具有最佳的发射性能. 热发射测试结果也证明了(100)晶面具有最大的发射电流密度. 由此可见, 本文对LaB₆典型晶面的理论分析与实验结果相一致.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算分析了LaB₆ (100), (110), (111), (210), (211)和(310)晶面的差分电子密度、能带结构和态密度, 对区熔法制备高的质量单晶LaB₆的相应晶面的进行了热电子发射性能测试. 理论计算结果表明, 晶面内的La原子的密度和占位、费米能级的相对位置、态密度在费米能级附近及其在导带区域的分布情况、导带在费米能级附近分布的多少是决定单晶LaB₆晶面发射性能的主要因素. 根据理论计算结果, (100)晶面应该具有最佳的热发射性能. 热发射测试结果表明, 在相同测试条件下(100)的确具有最佳的热发射性能, 理论分析与实验结果相一致, 这也表明第一性原理计算是研究稀土六硼化物发射性能的可靠手段, 这也可以为其他体系阴极材料发射性能的研究提供了借鉴.

参考文献

- [1] Duan J, Zhou T, Zhang L, Du J G, Jiang G, Wang H B 2015 *Chin. Phys. B* **24** 096201
- [2] Zhang H, Tang J, Yuan J, Yamauchi Y, Suzuki T T, Shinya N, Nakajima K, Qin L C 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 273
- [3] Bao L H, Zhang J X, Zhou S L, Zhang N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 106501 (in Chinese) [包黎红, 张久兴, 周身林, 张宁 2011 物理学报 **60** 106501]
- [4] Bao L H, Zhang J X, Zhou S L, Zhang N, Xu H 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 088101
- [5] Zhang H, Tang J, Yuan J S, Ma J, Shinya N, Nakajima K, Murakami H, Ohkubo T, Qin L C 2010 *Nano Lett.* **10** 3539
- [6] 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]

- [7] Zhou S, Zhang J, Liu D, Lin Z, Huang Q, Bao L, Ma R, Wei Y 2010 *Acta Mater.* **58** 4978
- [8] Nishitani R, Aono M, Tanaka T, Oshima C, Kawai S, Iwasaki H, Nakamura S 1980 *Surf. Sci.* **93** 535
- [9] Oshima C, Bannai E, Tanaka T, Kawai S 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 3925
- [10] Uijttewaal M A, de Wijs G A, de Groot R A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 18459
- [11] Oshima C, Aono M, Tanaka T, Nishitani R, Kawai S 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 997
- [12] Gesley M, Swanson L W 1984 *Surf. Sci.* **146** 583
- [13] Swanson L W, Gesley M A, Davis P R 1981 *Surf. Sci.* **107** 263
- [14] Liu H, Zhang X, Ning S, Xiao Y, Zhang J 2017 *Vacuum* **143** 245
- [15] Payne M C, Teter M P 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [16] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.-Condens. Mater.* **14** 2717
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Yamamoto S 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 181
- [19] Yamauchi H, Takagi K, Yuito I, Kawabe U 1976 *Appl. Phys. Lett.* **29** 638
- [20] Mogren S, Reifenberger R 1991 *Surf. Sci.* **254** 169
- [21] Waldhauser W, Mitterer C, Laimer J, Stori H 1998 *Surf. Coat. Technol.* **98** 1315

Surface electronic structures and emission property of single crystal LaB₆ typical surfaces*

Liu Hong-Liang¹⁾ Zhang Xin^{1)†} Wang Yang¹⁾ Xiao Yi-Xin¹⁾ Zhang Jiu-Xing¹⁾²⁾

1) (*Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*)

(Received 9 October 2017; revised manuscript received 16 November 2017)

Abstract

The electron emission properties of lanthanum hexaboride (LaB₆) have received much attention because its low work function, low volatility, high brightness, thermal stability and high mechanical strength. However, single crystal LaB₆ is an ideal thermionic emission and field emission cathode material, its different crystal surfaces exhibit different emission properties. So far the physical factors of the emission properties of different crystal surfaces of LaB₆ single crystal have been rarely reported. In this paper, the density function theory based first-principles calculations are used to analyze the electron density differences, band structures and densities of states of the typical LaB₆ (100), (110), (111), (210), (211) and (310) surfaces, and the thermionic emission properties of the high-quality single crystal LaB₆ typical surfaces are tested. The theoretical calculation results show that single crystal LaB₆ has metal properties, electron emission characteristics and anisotropy of emission performance which are mainly caused by different crystal structures and electronic structures of LaB₆ typical surfaces. The densities of La atoms in different surfaces of LaB₆ single crystal are different, and a high density of La atoms in a surface is beneficial to its emission performance. The difference between relative positions for the Fermi level of different surfaces has different effect on their emission performance, and a surface with high position of Fermi level against the bottom of conduction band could have small work function and good emission performance. In addition, a surface structure of single crystal LaB₆ has a large density of states and a high number of distributions of conduction band near the Fermi level, which are in favor of its electron emission. The (100) surface of single crystal LaB₆ with the highest density of La atoms and electronic structure in favor of electron emission could have optimal electron emission performance compared with the remaining crystal surfaces. Thermionic emission test results show that maximum emission current densities of the (100), (110), (111), (210), (211) and (310) surfaces are 42.4, 36.4, 18.4, 32.5, 30.5 and 32.2 A/cm² at the cathode temperature 1773 K and the voltage 1 kV. The (100) surface of LaB₆ single crystal has a maximum emission current density under the same test condition, meaning that this surface has a smallest work function and best emission property compared with the other crystal surface. The thermionic emission test results show that the actual performances are basically accordant with the calculated results, demonstrating that the first principle calculation could provide a good theoretical guidance for studying the electron emission properties of rare earth hexaborides (REB₆) and other cathode materials.

Keywords: single crystal LaB₆, crystal surface, first principles, thermionic emission property

PACS: 81.05.Je, 71.15.-m, 61.66.Fn, 81.10.Fq

DOI: 10.7498/aps.67.20172187

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51371010, 51572066, 50801002) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2112007).

† Corresponding author. E-mail: zhxin@bjut.edu.cn