



## 多元纳米稀土六硼化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 粉末的制备及光吸收研究

潘晓剑 包黎红 宁军 赵凤岐 朝洛蒙 刘子忠

## Synthesis and optical absorption properties of nanocrystalline rare earth hexaborides $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ powders

Pan Xiao-Jian Bao Li-Hong Ning Jun Zhao Feng-Qi Chao Luo-Meng Liu Zi-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 036101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201288

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201288>

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

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

蒸发冷凝法制备超细 $\text{CeB}_6$ 和 $\text{SmB}_6$ 纳米粉末及可见光穿透特性

Nanocrystalline  $\text{CeB}_6$  and  $\text{SmB}_6$  powder prepared by evaporative condensation method and their visible light transparency

物理学报. 2019, 68(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191312>

等离激元增强的石墨烯光吸收

Enhanced optical absorption of graphene by plasmon

物理学报. 2020, 69(6): 067801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191645>

第一性原理研究O和S掺杂的石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点电子结构和光吸收性质

First principle study of electronic structures and optical absorption properties of O and S doped graphite phase carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> quantum dots

物理学报. 2017, 66(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.187102>

蜂窝状椭圆孔洞吸收器圆二色性研究

Circular dichroism of honeycomb-shaped elliptical hole absorber

物理学报. 2020, 69(20): 207101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200843>

空位缺陷对-AgVO<sub>3</sub>电子结构和光吸收性能的影响

Electronic structure and optical absorption properties of -AgVO<sub>3</sub> with vacancy defects

物理学报. 2017, 66(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.157101>

硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备、结构、物性及应用研究

Preparation, structure configuration, physical properties and applications of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials

物理学报. 2017, 66(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217702>

# 多元纳米稀土六硼化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 粉末的制备及光吸收研究\*

潘晓剑<sup>1)</sup> 包黎红<sup>1)†</sup> 宁军<sup>1)</sup> 赵凤岐<sup>1)</sup> 朝洛蒙<sup>2)</sup> 刘子忠<sup>3)</sup>

1) (内蒙古师范大学物理与电子信息学院, 呼和浩特 010022)

2) (内蒙古科技大学理学院, 包头 014010)

3) (内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

(2020年8月7日收到; 2020年9月21日收到修改稿)

在真空环境中采用固相烧结法成功制备出了多元稀土六硼化物  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  纳米粉末. 系统研究了 Eu 掺杂对纳米  $\text{NdB}_6$  物相、形貌及光吸收性能的影响规律. 结果表明, 所有合成的纳米粉末物相均为单相的 CsCl 型晶体结构, 具有立方形貌, 平均晶粒尺度为 30 nm. 光吸收实验结果表明, 随着 Eu 掺杂量的增加, 纳米  $\text{NdB}_6$  透射光波长从 629 nm 红移至 1000 nm 以上, 表现出了透射光波长的可调特性. 此外,  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  同步辐射吸收图谱表明, Nd 和 Eu 原子分别以  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  形式存在于纳米  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  中, 充分说明了 Eu 掺杂使  $\text{NdB}_6$  传导电子数量减少, 从而导致其等离子共振频率能量的降低. 采用第一性原理计算了  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  的能带结构、态密度、介电函数以及等离子共振频率能量, 从而定性解释了 Eu 掺杂使  $\text{NdB}_6$  透射光波长红移的特性.

**关键词:** 稀土六硼化物, 纳米材料, 光吸收

**PACS:** 61.66.Fn, 63.20.dk, 71.35.Cc, 71.20.Eh

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201288

## 1 引言

亚稳态的纳米材料具有晶粒尺寸小、表面活性高和比表面积大等特点, 从而展现出一些新的物理和化学性能<sup>[1-3]</sup>. 当稀土六硼化物晶粒尺度减小到 100 nm 时, 由于其表面电子等离子共振效应而对近红外光具有很强的吸收. 与此同时对可见光也有很高的穿透性. 该光学特性不仅在工业上满足了制备隔热玻璃的要求, 而且在医学上已应用于光热疗扼杀癌细胞治疗中<sup>[4,5]</sup>. 因此, 纳米稀土六硼化物的光学性能已成为研究热点.

目前, 对于纳米稀土六硼化物光学性能研究主

要集中于二元  $\text{LaB}_6$ . 山东大学闵光辉教授课题组<sup>[6]</sup>、日本 Takeda 课题组<sup>[7]</sup> 及澳大利亚 Schelm 课题组<sup>[8]</sup> 等先后将纳米  $\text{LaB}_6$  粉末掺入有机薄膜中制备出了可见光穿透高、近红外吸收强的高质量薄膜材料. 此外, 台湾成功大学 Lai 等<sup>[9]</sup> 和 Chen 等<sup>[10]</sup> 将纳米  $\text{LaB}_6$  与肿瘤药物 (阿霉素) 混合注射到小白鼠肿瘤部位, 经过 21 天光热疗诱导后, 能够有效治疗其肿瘤病变. 浙江大学 Wang 等<sup>[11]</sup> 采用纳米  $\text{LaB}_6$  粉末的红外光诱导方式对 4T1 型癌细胞进行扼杀实验, 并取得了良好的疗效. 此外, Xiao 等<sup>[12]</sup> 通过第一性原理计算阐明了  $\text{LaB}_6$  透射光波长由等离子体共振决定, 并且等离子体共振频率能量为 2.0 eV, 很好地解释了纳米  $\text{LaB}_6$  对可见光穿透的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51662034)、内蒙古自治区自然科学基金联合基金 (批准号: 2019LH05001) 和内蒙古师范大学研究生科研创新基金 (批准号: CXJJS19113) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: baolihong@imnu.edu.cn

本质. 该课题组也相继对其他稀土六硼化物光学性能进行了理论计算, 并预测其他稀土六硼化物同样也有很强的光吸收性能<sup>[13,14]</sup>. 然而, 目前为止其他纳米稀土六硼化物光吸收实验方面的研究报道较少, 主要原因是纳米稀土六硼化物粉末的合成较困难, 从而限制了进一步研究.

本课题组在前期研究中, 通过稀土氧化物与硼化钠的固相反应成功制备出纳米稀土六硼化物粉末, 通过调节反应温度可实现对晶粒度及形貌的控制<sup>[15–19]</sup>. 该制备方法不仅为二元及多元纳米稀土六硼化物的合成提供了很好的技术路线, 而且对多元稀土六硼化物的光吸收研究提供了有效的制备方法. 因此, 本文将重点围绕纳米  $\text{NdB}_6$  的制备及光吸收性能展开研究工作. 在此基础上, 系统研究 Eu 掺杂对纳米  $\text{NdB}_6$  晶体结构、微观形貌、价态及透射光波长的影响规律. 为了进一步揭示 Eu 掺杂  $\text{NdB}_6$  透射光波长“红移”本质, 结合密度泛函第一性原理计算了能带结构、态密度及等离子共振频率能量.

## 2 实验方法及理论计算

### 2.1 多元纳米 $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 粉末制备及表征

将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (纯度为 99.9%)、 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (纯度为 99.9%) 和  $\text{NaBH}_4$  (纯度为 99.0%) 的粉末按照稀土与硼源化学摩尔比为 1:6 的比例, 在玛瑙研钵中混合研磨 30 min. 将混合均匀的粉末压片后放入石英管中, 在真空度为  $2 \times 10^{-2}$  bar (1 bar =  $10^5$  Pa), 反应温度为 1150 °C 条件下烧结 2 h. 为了保证烧结样品的单相性, 对反应产物依次用盐酸、去离子水和无水乙醇清洗 3 次. 采用 X 射线衍射仪 (XRD-BRUKER D8 ADVANCE) 进行物相鉴定 (步长为  $0.02^\circ$ , 范围为  $20^\circ$ — $80^\circ$ ). 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM-Hitachi SU8010) 表征烧结粉末的形貌及晶粒大小, 微观结构由透射电子显微镜 (TEM-FEI-Tecna F20 S-Twin) 表征. 采用紫外-可见-近红外分光光度计 (PerkinElmer, Lambda35) 测量光吸收性能. 本实验采用的同步辐射光源由日本驻波高能研究所的 BL-12A 窗口完成.

### 2.2 计算方法

采用基于密度泛函理论框架的 CASTEP 软件

包计算了无限大晶体 (体材料) 的能带结构及光学性质. 如图 1 所示,  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  晶体结构均为 CsCl 型简立方结构, 空间群为  $Pm-3m$ . 为了确保计算的精度以及速度, 对晶体模型进行了结构优化, 优化后  $\text{NdB}_6$  中 Nd 位于 (0, 0, 0) 晶位, B 位于 (0.201, 0.5, 0.5) 晶位;  $\text{EuB}_6$  中 Eu 位于 (0, 0, 0) 晶位, B 位于 (0.204, 0.5, 0.5) 晶位. 其中平面波截断能为 450 eV, 体系总能量的收敛值为  $10^{-6}$  eV/cm<sup>-1</sup>, 晶体内应力收敛标准为 0.05 GPa, 交换关联势采用广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式. 布里渊区积分采用  $16 \times 16 \times 16$  的 Monkhorst-Pack 特殊  $k$  点方法, 能带带隙收敛精度为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV, 能量积分在倒易空间中进行.

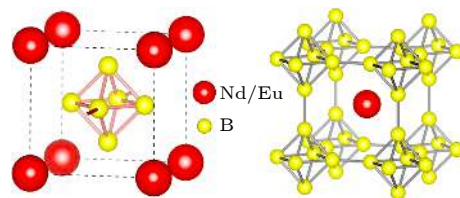


图 1 稀土六硼化物  $\text{RB}_6$  ( $R = \text{Nd}, \text{Eu}$ ) 的晶体结构, 其中左图为以硼 (B) 原子为中心的晶体结构, 右图为以稀土 ( $R$ ) 原子为中心的晶体结构

Fig. 1. Crystal structure of  $\text{RB}_6$  ( $R = \text{Nd}, \text{Eu}$ ). Left panel shows the crystal structure centered on the boron atom. Right panel shows the crystal structure centered on rare earth atom.

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相、形貌及微观结构表征

图 2 所示为 1150 °C 条件下制备的多元纳米  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  粉末 XRD 图谱. 从图 2 可看出, 当 Eu 掺杂量为  $x = 0$  时所制备的  $\text{NdB}_6$  物相为单相的立方晶体结构. 与标准卡片 No.00-011-0087 的峰位非常一致, 未发现其他杂质相的出现, 表明该方法成功制备出了单相的  $\text{NdB}_6$  粉末. 当 Eu 掺杂量增加至  $x = 0.2$  时, 衍射峰位置与标准峰相比明显向低角度方向移动. 由布拉格衍射方程  $2d \sin \theta = n\lambda$  可知, 当 X 射线波长 ( $\lambda$ ) 和衍射等级 ( $n$ ) 固定时, 衍射角 ( $\theta$ ) 的减小表明其晶面间距 ( $d$ ) 增大, 这也说明了对  $\text{NdB}_6$  进行 Eu 原子的掺杂会使其晶格膨胀. 结合本文 3.4 节中的同步辐射近边吸收结果可知, Eu 和 Nd 原子分别以  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  形式存在于纳米稀土六硼化物中. 此外, 根据 Zhang 等<sup>[20]</sup>

和 Kerisit 等<sup>[21]</sup> 研究报道可知,  $\text{Eu}^{2+}$  的离子半径 ( $r = 1.25 \text{ \AA}$ ) 要比  $\text{Nd}^{3+}$  的离子半径 ( $r = 0.983 \text{ \AA}$ ) 大. 因此 Eu 原子的掺杂使  $\text{NdB}_6$  晶格膨胀, 从而也很好地解释了图 2 中衍射峰左移现象. 与此同时, 当 Eu 掺杂量继续增加至  $x = 0.4, 0.6$  和  $0.8$  时, 所有样品均为单相立方结构, 衍射峰与标准卡片的 (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310), (311) 晶面匹配一致, 表明该合成方法成功制备出了单相的多元纳米  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  粉末.

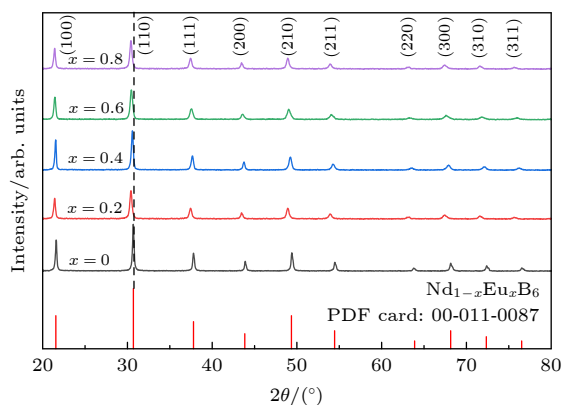


图 2 反应温度为  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  下制备的纳米  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  的 XRD 图谱

Fig. 2. XRD patterns of the nanocrystalline  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  prepared at  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

纳米  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  粉末的场发射扫描电子显微镜照片如图 3 所示. 从图 3(a) 可看出, 当 Eu 掺杂量为  $x = 0$  时, 粉末平均粒晶尺寸为  $30 \text{ nm}$ . 结合图 3(b)—(e) 的电子显微镜照片可知, 当 Eu 掺杂量从  $x = 0.2$  增加至  $x = 0.8$  时所有粉末平均晶粒尺度均保持在  $30 \text{ nm}$  且具有立方形貌, 充分证明了该方法成功制备出了纳米  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  粉末. 为了进一步验证 Eu 原子是否掺杂到  $\text{NdB}_6$  晶格位置

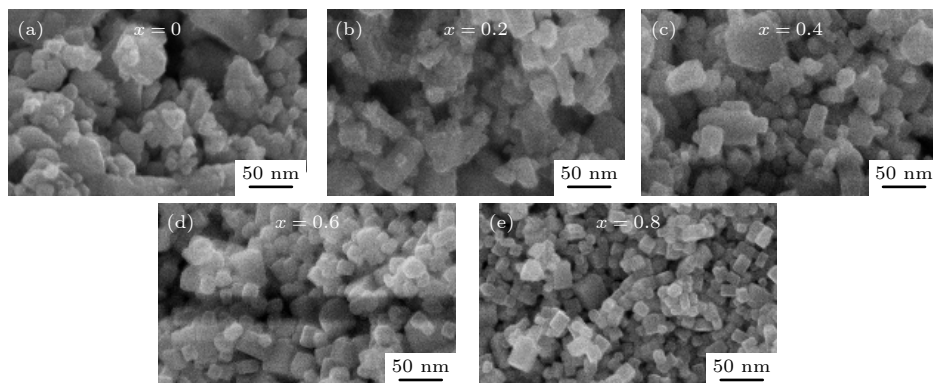


图 3 纳米晶  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) 的 SEM 照片

Fig. 3. SEM images of nanocrystalline  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ).

或形成单独的  $\text{EuB}_6$  颗粒, 采用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对成分为  $\text{Nd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$  的单颗粒进行了微观结构表征和元素分布分析. 从图 4(a) 低倍形貌照片可知, 该单颗粒粉末具有立方形貌, 平均晶粒尺度在  $50 \text{ nm}$ . 从图 4(b) 所示的局部放大的 HRTEM 观察到清晰的晶格相平行排列, 平均晶面间距  $d = 0.4 \text{ nm}$  和  $d = 0.3 \text{ nm}$  分别对应于 (100) 和 (110) 晶面, 表明该颗粒为单晶纳米结构. 图 4(c) 为纳米  $\text{Nd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$  的 HAADF 照片, Nd, Eu 和 B 元素分布情况如图 4(d)—(f) 所示, Eu 元素均匀地分布在单晶颗粒中, 充分证明了 Eu 原子成功地替代了 Nd 原子的晶格位, 而未形成单独颗粒.

### 3.2 光吸收实验研究

纳米  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  粉末的光吸收曲线如图 5 所示. 图 5(a) 中纳米  $\text{NdB}_6$  在紫外区域  $400 \text{ nm}$  和近红外区域  $900 \text{ nm}$  附近有较强吸收, 而在可见光区域  $629 \text{ nm}$  处出现吸收最小值 (吸收谷). 通常对纳米稀土六硼化物光吸收而言, 在可见光范围内吸收谷处伴随着吸收最小值和反射最小值, 而透射光却最大, 这主要是由等离子体共振效应引起的<sup>[16]</sup>. 此外,  $\text{NdB}_6$  的吸收谷  $629 \text{ nm}$  与纳米  $\text{LaB}_6$  的吸收谷  $611 \text{ nm}$  基本一致<sup>[22]</sup>, 表明纳米  $\text{NdB}_6$  同样具有良好的可见光穿透的特点. 从图 5(b) 可知, 当 Eu 掺杂量为  $x = 0.2$  时, 纳米  $\text{Nd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{B}_6$  粉末的透射光波长增加至  $675 \text{ nm}$ . 当 Eu 掺杂量继续增加至  $x = 0.4, 0.6$  和  $0.8$  时, 透射光波长线性增加至  $747 \text{ nm}, 915 \text{ nm}$  和高于  $1000 \text{ nm}$ , 表明随着 Eu 掺杂量的增加  $\text{NdB}_6$  透射光波长产生“红移”现象. 这对于该类硼化物光学性能的拓展应用具有重要意

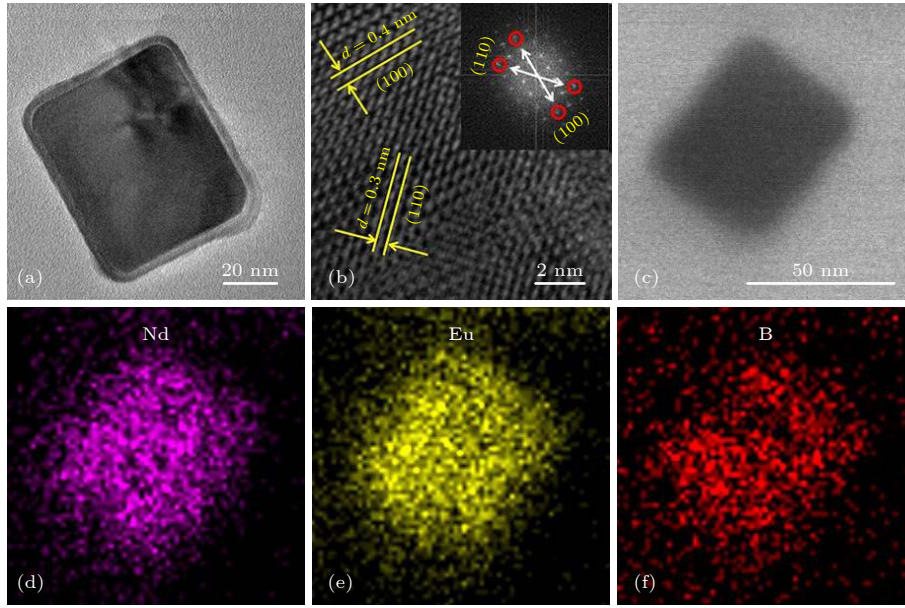


图 4 (a) 纳米  $\text{Nd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$  的 TEM 照片; (b) HRTEM 照片和快速傅里叶变换照片; (c) 纳米  $\text{Nd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$  的 HAADF 照片; (d)—(f)  $\text{Nd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$  中的 Nd, Eu 和 B 元素分布

Fig. 4. (a) TEM image of nanocrystalline  $\text{Nd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$ ; (b) HRTEM image and fast Fourier transform pattern; (c) HAADF image of  $\text{Nd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$ ; (d)–(f) elemental distribution of Nd, Eu and B for nanocrystalline  $\text{Nd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$ .

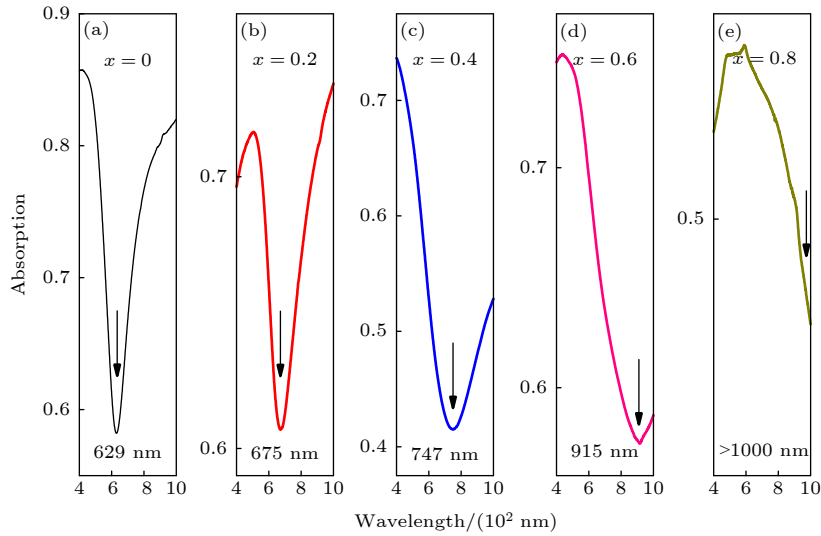


图 5 纳米  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  粉末光吸收曲线

Fig. 5. Optical absorption spectrum of nanocrystalline  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  powder.

义. 利用其透射光波长可调特性, 以及对不同波长的光波能够进行筛选的功能, 该材料将在滤波和光吸收方面有广阔的应用前景.

### 3.3 光吸收机理理论研究

为了从理论角度进一步定性解释 Eu 掺杂对  $\text{NdB}_6$  透射光波长的影响规律, 采用第一性原理计算  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  的电子结构及光学性能. 图 6(a) 和图 6(b) 为第一性原理计算的  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  能

带结构图, 其中零点虚线为费米能级. 可以看出, 在费米面附近均有能带穿过费米面, 表明该硼化物具有金属性和良好的导电性能.

图 7 为  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  第一性原理计算的总态密度和分态密度分布图, 零点线表示费米能级. 从图 7(a) 可知,  $\text{NdB}_6$  价带顶主要由 Nd-4f 态电子贡献, 导带底主要由 Nd-5p 态电子和 B-2p 态电子贡献. 价带主要由 Nd-6s, Nd-5p 态电子以及 B-2s, B-2p 态电子共同杂化提供, Nd-4f, Nd-5d 态电子

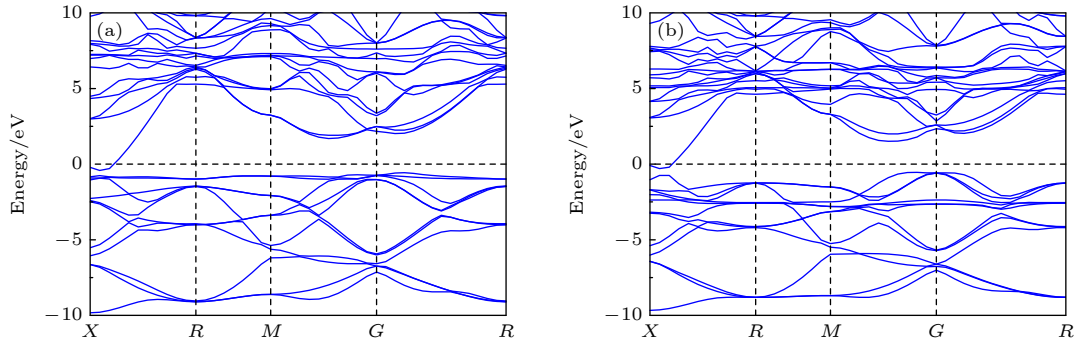


图 6 第一性原理计算的能带结构图 (a)  $\text{NdB}_6$ ; (b)  $\text{EuB}_6$

Fig. 6. First-principle calculation results of band structure: (a)  $\text{NdB}_6$ ; (b)  $\text{EuB}_6$ .

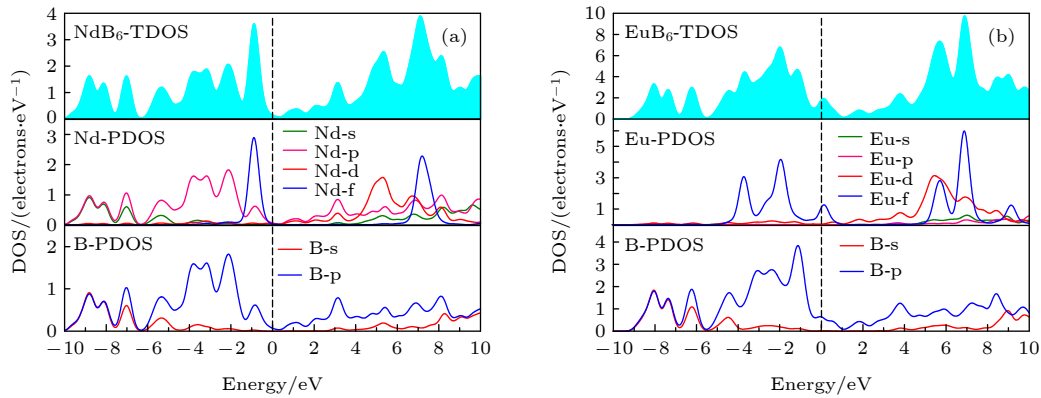


图 7 第一性原理计算的总态密度和部分态密度曲线 (a)  $\text{NdB}_6$ ; (b)  $\text{EuB}_6$

Fig. 7. First-principle calculation results of total density of states (TDOS) and partial density of states (PDOS) curves: (a)  $\text{NdB}_6$ ; (b)  $\text{EuB}_6$ .

几乎无贡献. 导带由 Nd-4f, Nd-5d 态电子和 B-2s, B-2p 态电子杂化提供, Nd-6s, Nd-5p 态电子也有小部分贡献. 在图 7(b) 中,  $\text{EuB}_6$  价带主要由 Eu-4f 态电子和 B-2s, B-2p 态电子杂化提供, Eu-6s, Eu-5p, Eu-5d 态电子几乎无贡献. 导带由 Eu-5d, Eu-4f 态电子和 B-2p 态电子杂化提供, Eu-6s, Eu-5p 态电子以及 B-2s 态电子存在很小的贡献.

通常晶体的光学性质与介电函数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  有关, 其中实部  $\varepsilon_1(\omega)$  表示极化强度, 虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  表示介质的损耗. 图 8(a) 中  $\text{NdB}_6$  的静态介电常数  $\varepsilon_1(0) = 339.60$ , 虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  在  $E_0 = 3.90$  eV 达到最大值, 虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  的第一峰值是由价带顶到导带底之间的电子跃迁产生的, 之后随着能量的逐渐增加  $\varepsilon_2(\omega)$  逐渐减小. 当入射光在低能量范围内,  $\text{NdB}_6$  介电函数的虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  存在两个较大的峰值  $E_0$  和  $E_1$ , 光子能量分别为 3.90 和 6.86 eV, 这种情况源自于带间跃迁, 随着能量继续增大,  $\varepsilon_2(\omega)$  逐渐趋于 0. 图 8(b) 中,  $\text{EuB}_6$  的静态介电常数  $\varepsilon_1(0) = 72.51$ , 虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  在  $E_0 = 4.18$  eV 达到最大值, 虚

部  $\varepsilon_2(\omega)$  的第一峰值是由价带顶到导带底之间的电子跃迁产生的, 之后随着能量的逐渐增加  $\varepsilon_2(\omega)$  逐渐减小. 当入射光在低能量范围内,  $\text{EuB}_6$  介电函数的虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  存在 2 个极大峰  $E_0$  和  $E_1$ , 光子能量分别为 4.18 和 7.54 eV, 这种现象同样源自于带间跃迁, 随着能量继续增大,  $\varepsilon_2(\omega)$  逐渐趋于 0.

图 9 给出了第一性原理计算的  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  能量损失函数. 通常能量损失函数低能量端峰值表示等离子体共振频率能量, 对应于透射光波长的能量. 根据透射波长与等离子体共振频率能量之间的关系  $\lambda = 1240/E$ , 已知等离子体共振频率能量, 可求得透射波长. 结合图 9(a) 和图 9(b) 的局部放大图可以看出,  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  的等离子体共振频率能量分别为 1.98 和 1.04 eV, 因此从理论角度可推算出  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  的最大透射光波长分别为 626.26 和 1192.31 nm, 定性解释了  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  的透射光波长分布范围, 这与实验测量的随着 Eu 掺杂量的增加, 纳米  $\text{NdB}_6$  最大透射光波长从 629 nm 红移至 1000 nm 以上是相符合的.

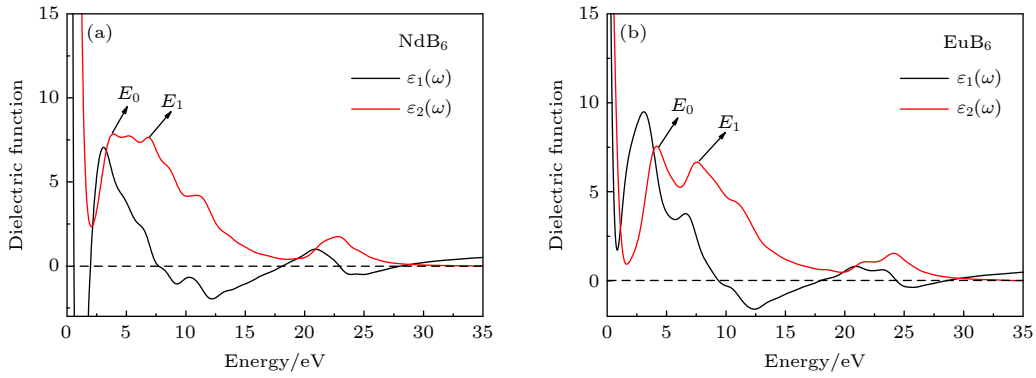


图 8 介电函数的实部  $\epsilon_1$  和虚部  $\epsilon_2$  (a)  $\text{NdB}_6$ ; (b)  $\text{EuB}_6$

Fig. 8. Real part  $\epsilon_1$  and imaginary part  $\epsilon_2$  of the dielectric function: (a)  $\text{NdB}_6$ ; (b)  $\text{EuB}_6$ .

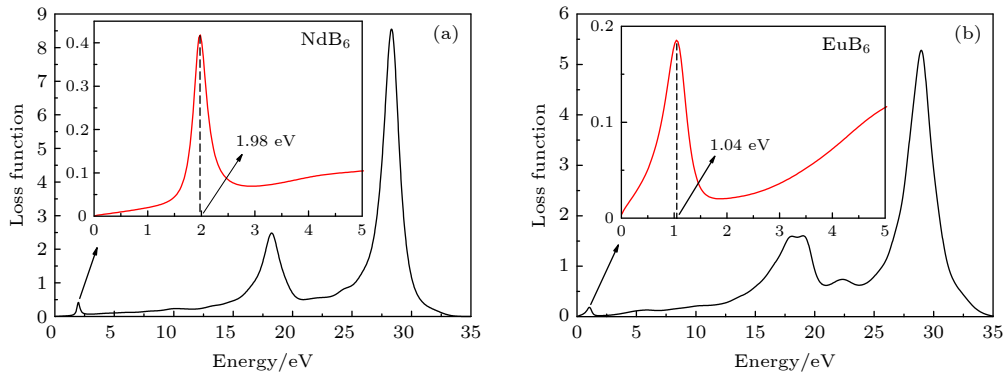


图 9 能量损失函数曲线 (a)  $\text{NdB}_6$ ; (b)  $\text{EuB}_6$

Fig. 9. Energy loss function curves: (a)  $\text{NdB}_6$ ; (b)  $\text{EuB}_6$ .

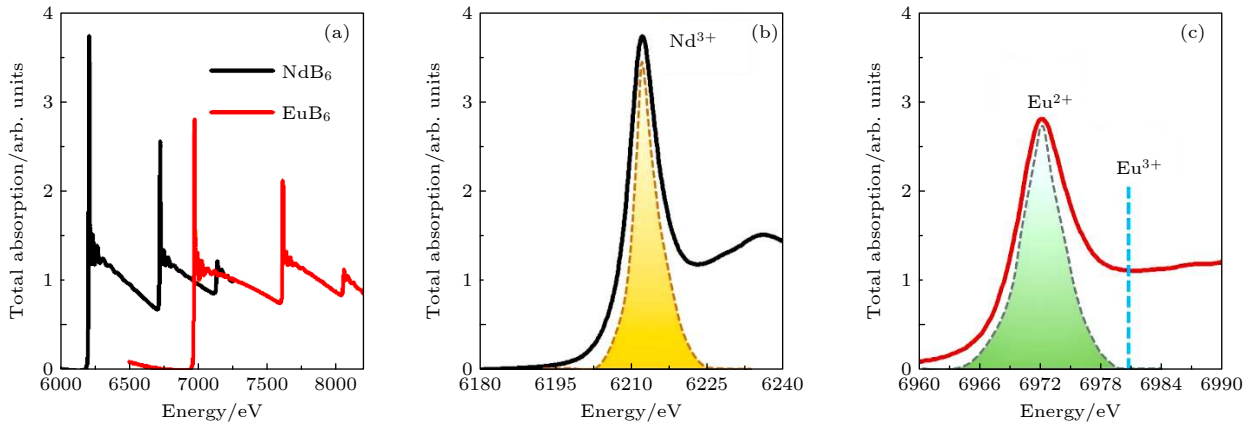


图 10 纳米  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  同步辐射吸收图谱 (a)  $\text{Nd-L}_3$  和  $\text{Eu-L}_3$  边总 X 射线吸收光谱; (b)  $\text{Nd-L}_3$  边局部放大; (c)  $\text{Eu-L}_3$  边局部放大

Fig. 10. Synchrotron radiation absorption spectrum of nanocrystalline  $\text{NdB}_6$  and  $\text{EuB}_6$ : (a) total X-ray absorption spectra of  $\text{Nd-L}_3$  and  $\text{Eu-L}_3$ ; (b) partial enlargement of  $\text{Nd-L}_3$ ; (c) partial enlargement of  $\text{Eu-L}_3$ .

### 3.4 价态研究

稀土六硼化物等离子体共振频率能量与稀土硼化物的传导电子数量有关, 而传导电子数量与稀土离子价态密切相关. Kimura 等<sup>[23]</sup>对稀土六硼化物  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  单晶块体的光学性能研究发现,

$\text{Nd}$  原子以  $\text{Nd}^{3+}$  形式存在于  $\text{NdB}_6$  单晶块体中,  $\text{Eu}$  原子以  $\text{Eu}^{2+}$  形式存在于  $\text{EuB}_6$  单晶块体中. 在稀土六硼化物简立方晶体结构中,  $\text{B}_6$ -八面体以  $\text{B}^2$  形式存在于稀土六硼化物中. 因此, 对于三价态的  $\text{NdB}_6$ , 其传导电子数量约为 1, 而二价态的  $\text{EuB}_6$  传导电子数量约为 0. 那么在纳米  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$

的结构中, Nd 和 Eu 原子价态如何? 本文采用同步辐射对纳米  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  中的 Nd- $L_3$  和 Eu- $L_3$  边进行了光吸收测量, 结果如图 10(a) 所示. 从图 10(b) 的局部放大图可知, 当光源能量为 6212 eV 时, 纳米  $\text{NdB}_6$  出现了一个尖锐的吸收峰, 表明该硼化物中稀土原子 Nd 以  $\text{Nd}^{3+}$  形式存在于纳米  $\text{NdB}_6$  粉末中. 这主要是由于电子从  $2P_{3/2}$  轨道跃迁到 5d 轨道的  $4f^55d^1$  电子态所导致, 该结果与 Choi 等<sup>[24]</sup> 研究结果一致. 从图 10(c) 可看出, 当光源能量为 6972 eV 时, 纳米  $\text{EuB}_6$  出现了一个尖锐的吸收峰. 根据 Hernandez 等<sup>[25]</sup> 的研究可知, 该近边吸收峰对应于  $\text{Eu}^{2+}$  的吸收峰, 表明 Eu 原子以  $\text{Eu}^{2+}$  形式存在于纳米  $\text{EuB}_6$  粉末中. 与此同时, 未发现  $\text{Eu}^{3+}$  的近边吸收峰, 如图 10(c) 虚线所示. 基于上述测量结果可知, Nd 和 Eu 原子分别以  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  形式存在于纳米  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  中. 并且  $\text{Eu}^{2+}$  掺入  $\text{NdB}_6$  中导致其传导电子数量减少, 从而减少其等离子共振频率能量, 最终导致透射光波长向长波方向移动, 产生“红移”现象.

## 4 结 论

本文以实验结合理论的方式, 系统研究了 Eu 掺杂对纳米  $\text{NdB}_6$  晶体结构及光吸收性能的影响规律. 结果表明, Eu 原子的掺杂使  $\text{NdB}_6$  晶胞体积膨胀. 光吸收实验结果发现, 随着 Eu 掺量的增加,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  的透射光波长从 629 nm 线性增加至 1000 nm 以上, 出现了“红移”现象. 第一性原理计算结果表明,  $\text{NdB}_6$  和  $\text{EuB}_6$  的等离子共振频率能量分别为 1.98 eV 和 1.04 eV, 从而定性解释了多元  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  纳米粉末透射光波长可调特性. 此外, 同步辐射近边 X 射线吸收结果充分证明了  $\text{Eu}^{2+}$  掺入  $\text{NdB}_6$  导致其传导电子数量减少, 从而减少其等离子共振频率能量. 综上所述, 通过调节 Eu 原子掺杂量, 可使  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  纳米粉末对太阳光中的紫外光和近红外光都具有良好的吸收, 而对

可见光有很高的透光率, 可成为新一代隔热玻璃的潜在材料.

## 参考文献

- [1] Muz I, Kurban M 2020 *J. Alloys Compd.* **842** 155983
- [2] Chen X B, Mao S S 2007 *Chem. Rev.* **107** 2891
- [3] Wang X B, Ji F 2020 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **20** 7464
- [4] Xiao Q F, Zheng X P, Bu W B, Ge W Q, Zhang S J, Chen F, Xing H Y, Ren Q G, Fan W P, Zhao K L, Hua Y Q, Shi J L 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 13041
- [5] Lv R C, Yang P P, He F, Gai S, Li C X, Dai Y L, Yang G X, Lin J 2015 *ACS Nano* **9** 1630
- [6] Yuan Y F, Zhang L, Hu L J, Wang W, Min G H 2011 *J. Solid State Chem.* **184** 3364
- [7] Takeda H, Kuno H, Adachi K 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2897
- [8] Schelm S, Smith G B 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4346
- [9] Lai B H, Chen D H 2013 *Acta Biomater.* **9** 7556
- [10] Chen M C, Lin Z W, Ling M H 2016 *ACS Nano* **10** 93
- [11] Wang Y, Fang C, Li X, Li Z P, Liu B H 2019 *J. Alloys Compd.* **803** 757
- [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] Xiao L H, Fu Y C, Su Y C, Zhang P F, Peng P 2011 *J. At. Mol. Phys.* **28** 0176 (in Chinese) [肖立华, 伏云昌, 苏玉长, 张鹏飞, 彭平 2011 原子与分子物理学报 **28** 0176]
- [14] Xiao L H, Su Y C, Chen H Y, Jiang M, Liu S N, Hu Z X, Liu R F, Peng P, Mu Y L, Zhu D Y 2011 *AIP Adv.* **1** 022140
- [15] Bao L H, Qi X P, Tana, Chao L M, Tegus O 2016 *CrystEngComm* **18** 1223
- [16] Bao L H, Qi X P, Tana, Chao L M, Tegus O 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19165
- [17] Bao L H, Chao L M, Li Y J, Ming M, Yibole B, Tegus O 2015 *J. Alloys Compd.* **651** 19
- [18] Bao L H, Chao L M, Wei W, Tegus O 2015 *Mater. Lett.* **139** 187
- [19] Bao L H, Wurentuya B, Wei W, Li Y J, Tegus O 2014 *J. Alloys Compd.* **617** 235
- [20] Zhang X J, Tsai Y T, Wu S M, Lin Y C, Lee J F, Sheu H S, Cheng B M, Liu R S 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 19612
- [21] Kerisit S N, Prange M P 2020 *Chem. Geol.* **534** 119460
- [22] Qi X P, Bao L H, Chao L M, Tegus O 2018 *Physica B* **530** 312
- [23] Kimura S, Nanba T, Tomikawa M, Kumii S, Kasuya T 1992 *Phys. Rev. B* **46** 12196
- [24] Choi Y G, Lee K A, Lee K S 2007 *Met. Mater. Int.* **13** 269
- [25] Hernandez R E R, Marcos F R, Serrano A, Salas E, Hussainova I, Fernandez J F 2019 *Nanomaterials* **9** 1473

# Synthesis and optical absorption properties of nanocrystalline rare earth hexaborides $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ powders\*

Pan Xiao-Jian<sup>1)</sup> Bao Li-Hong<sup>1)†</sup> Ning Jun<sup>1)</sup> Zhao Feng-Qi<sup>1)</sup>  
Chao Luo-Meng<sup>2)</sup> Liu Zi-Zhong<sup>3)</sup>

1) (*College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China*)

2) (*College of science, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China*)

3) (*College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China*)

( Received 7 August 2020; revised manuscript received 21 September 2020 )

## Abstract

Nanocrystalline rare earth hexaborides  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  powders are successfully synthesized by the simple solid-state reaction in vacuum condition for the first time. The effect of Eu doping on the crystal structure, grain morphology, microstructure and optical absorption properties of nanocrystalline  $\text{NdB}_6$  are investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and optical absorption measurements. The results show that all the synthesized samples have a single-phase CsCl-type cubic structure with space group of  $Pm-3m$ . The SEM results show that the average grain size of the synthesized  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  powders is 50 nm. The HRTEM results show that nanocrystalline  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  has good crystallinity. The results of optical absorption show that the absorption valley of nanocrystalline  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  is redshifted from 629 nm to higher than 1000 nm with the increase of Eu doping, indicating that the transparency of  $\text{NdB}_6$  is tunable. Additionally, the X-ray absorption near-edge structure spectra  $\mu(E)$  around the Nd and Eu  $L_3$  edges for nanocrystalline  $\text{NdB}_6$  and  $\text{EuB}_6$  show that total valence of Nd ion is estimated at +3 in nanocrystalline  $\text{NdB}_6$  and total valence of Eu ion in nanocrystalline  $\text{EuB}_6$  is +2. Therefore, the Eu-doping into  $\text{NdB}_6$  effectively reduces the electron conduction number and it leads the plasma resonance frequency energy to decrease. In order to further qualitatively explain the influence of Eu doping on the optical absorption mechanism, the first principle calculations are used to calculate the band structure, density of states, dielectric function and plasma resonance frequency energy. The calculation results show that the electron band of  $\text{NdB}_6$  and  $\text{EuB}_6$  cross the Fermi energy, indicating that they are typical conductors. In addition, the plasmon resonance frequency can be described in the electron energy loss function. The plasmon resonance frequency energy of  $\text{NdB}_6$  and  $\text{EuB}_6$  are 1.98 and 1.04 eV, which are corresponding to the absorption valley of 626.26 and 1192.31 nm, respectively. This confirms that the first principle calculation results are in good consistence with the experimental optical absorption valley. Therefore, as an efficient optical absorption material, nanocrystalline  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  powders can expand the optical application scope of rare earth hexaborides.

**Keywords:** rare earth hexaboride, nanocrystalline material, optical absorption

**PACS:** 61.66.Fn, 63.20.dk, 71.35.Cc, 71.20.Eh

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201288

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51662034), the Program of Joint Fund of the Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China (Grant No. 2019LH05001), and the Graduate Research Innovation Fund of Inner Mongolia Normal University, China (Grant No. CXJJS19113).

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