



多功能多元稀土六硼化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$ 光吸收及热电子发射机理

张红艳 包黎红 潮洛蒙 赵凤岐 刘子忠

**Optical absorption and thermionic emission mechanism of multi-functional  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  hexaborides**

Zhang Hong-Yan Bao Li-Hong Chao Luo-Meng Zhao Feng-Qi Liu Zi-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 214204 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211069

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211069>

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

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

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

物理学报. 2021, 70(3): 036101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201288>

单晶 $\text{LaB}_6$ 阴极材料典型晶面的电子结构和发射性能研究

Surface electronic structures and emission property of single crystal  $\text{LaB}_6$  typical surfaces

物理学报. 2018, 67(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172187>

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>

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>

Pt/Au/n-InGaN肖特基接触的电流输运机理

Current transport mechanism of Schottky contact of Pt/Au/n-InGaN

物理学报. 2018, 67(21): 217802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181191>

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>

# 多功能多元稀土六硼化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$ 光吸收及热电子发射机理\*

张红艳<sup>1)</sup> 包黎红<sup>1)†</sup> 潮洛蒙<sup>2)</sup> 赵凤岐<sup>1)</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)

(2021年6月4日收到; 2021年7月4日收到修改稿)

系统研究了多功能多元稀土六硼化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  纳米粉末的光吸收及多晶块体的热电子发射性能. 纳米粉末光吸收结果表明, 多元稀土六硼化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  透射光波长从 591 nm 至 658 nm 连续可调. 多晶块体热电子发射结果表明, 外加电压 2000 V, 阴极温度为 1773 K 时, 热电子发射电流密度从 2.3 A/cm<sup>2</sup> 线性增大至 19.36 A/cm<sup>2</sup>, 表现出了热发射性能增强效果. 因此, 多元稀土六硼化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  为一种多功能材料, 在光吸收材料及热阴极材料领域具有潜在的应用前景. 此外, 为了揭示上述光吸收及热发射机理, 采用第一性原理系统计算体等离子共振频率能量和费米能级变化规律.

**关键词:** 纳米  $\text{LaB}_6$ , 光吸收, 热电子发射

**PACS:** 42.70.-a, 79.40.+z, 78.20.-e, 68.37.-d

**DOI:** 10.7498/aps.70.20211069

## 1 引言

早期对稀土六硼化镧 ( $\text{LaB}_6$ ) 的研究主要集中在热电子发射性能方面. 因此, 作为性能优良的热阴极材料  $\text{LaB}_6$  展现出了逸出功低, 发射电流密度大, 动态环境下可重复工作等优点<sup>[1-3]</sup>. 但随着纳米科学技术的迅速发展, 研究者们发现纳米  $\text{LaB}_6$  粉末由于表面电子等离子共振效应对近红外光有强吸收作用<sup>[4-7]</sup>. 并且近红外光吸收的纳米粒子表面温度可迅速达到 50 °C, 这一特性非常适合应用于“光热疗”方法中扼杀癌细胞<sup>[8,9]</sup>. 最新研究表明, 等离子激发的纳米  $\text{LaB}_6$  由于逸出功较低更容易将表面电子输运至氧分子表面形成活性氧自由基, 从而更有效地破坏组织溶酶体和核酸, 大大提高了癌

细胞的死亡率<sup>[10]</sup>. 这也暗示着  $\text{LaB}_6$  逸出功在光热疗过程中起到至关重要的作用.

众所周知, 纳米  $\text{LaB}_6$  由于体等离子共振效应而对可见光具有高的穿透性, 这也有望将其应用在隔热玻璃中<sup>[11-15]</sup>. 本课题组在前期研究中首次发现<sup>[16,17]</sup>, 对纳米  $\text{LaB}_6$  进行二价  $\text{Eu}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  离子掺杂可有效改变体等离子共振频率能量, 从而实现透射光波长可调. 但在制备过程中发现, 添加  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  离子存在易挥发、化学配比难控制等问题. 同时所制备纳米粉末尺寸较大, 不利于观察到明显光吸收现象<sup>[18-20]</sup>. 相比之下,  $\text{Sr}^{2+}$  添加所合成粉末粒度小, 不易挥发, 化学成分稳定. 然而目前为止关于碱土金属 Sr 掺杂对  $\text{LaB}_6$  光吸收的影响未见报道. Sr 替代是否能改变  $\text{LaB}_6$  体等离子共振频率能量等一系列问题值得进一步研究.

\* 内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2019LH05001) 和国家自然科学基金 (批准号: 51662034) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: baolihong@imnu.edu.cn

本文采用固相烧结法首先制备出了纳米多元稀土六硼化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  粉末. 并研究了 Sr 替代对  $\text{LaB}_6$  透射光波长的影响. 其次, 为了进一步研究 Sr 替代对  $\text{LaB}_6$  逸出功的影响, 对多晶块体进行了热发射性能的测试. 最终, 为了阐明 Sr 替代对  $\text{LaB}_6$  光吸收及逸出功的影响规律, 采用密度泛函理论计算了体等离子共振频率能量和费米能级, 从而揭示光吸收和热发射机理.

## 2 实验方法及理论计算

### 2.1 样品制备及表征

将稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  (包头稀土研究所, 纯度为 99.99%), 金属氧化物 SrO (Sigma-Aldrich, 纯度为 99.9%) 和  $\text{NaBH}_4$  (Aladdin, 纯度为 99.99%) 粉末以摩尔比为  $1-x:x:6$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  和  $1$ ) 的比例混合研磨 0.5 h. 随后将混合粉末压制成圆柱状, 放入石英管中进行真空烧结. 烧结温度设定为  $1000\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温时间为 2 h. 对反应产物用盐酸、蒸馏水和无水乙醇进行 3 次洗涤, 去除杂质相.

采用 X 射线衍射仪 (Cu  $\text{K}\alpha$  射线, Philips PW 1830)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM: Hitachi SU-8010) 以及透射电子显微镜 (TEM: FEI-Tecnai F20S-Twin 200 kV) 分别对烧结后的纳米粉末物相、形貌及微观结构进行表征. 采用紫外-可见分光光度计 (PerkinElmer Lambda 750S) 测定纳米粒子的光吸收. 利用放电等离子烧结炉 (型号为 LA BOX-2010 Khv) 对所制备的纳米粉末进行真空烧结致密化. 烧结条件为: 轴向压力 50 MPa, 烧结温度为  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温时间为 6 min, 升温速率为  $70\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . 随后将烧结块沿体线切割, 切成发射面积为  $1\text{ mm}^2$  的正方形块体, 在阴极温度为 1673 和 1773 K 下测量热电子发射电流密度, 真空度为  $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ , 外加电压为 2000 V.

### 2.2 计算方法

为了定性解释 Sr 替代对  $\text{LaB}_6$  透射光波长的影响, 采用 CASTEP 计算程序, 利用密度泛函理论<sup>[21]</sup> 赝势平面波方法<sup>[22]</sup>, 计算了  $\text{LaB}_6$  的态密度、介电函数、体等离子频率能量. 计算时建立的  $2 \times 2 \times 2$  的  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  超级晶胞, 如图 1 所示. 电子相互作用采用广义梯度近似<sup>[23]</sup>Perdew-Burke-

Ernzerhof 泛函描述. 平面波截止能量为 400 eV. 收敛阈值为  $2 \times 10^{-5}\text{ eV/atom}$ , 对总能量进行几何优化, 最大作用力为  $0.05\text{ eV/\AA}$  ( $1\text{ \AA} = 0.1\text{ nm}$ ). 设  $k$  点为  $11 \times 11 \times 11$ , 对  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  超胞电子结构和光学性质进行计算<sup>[24]</sup>.

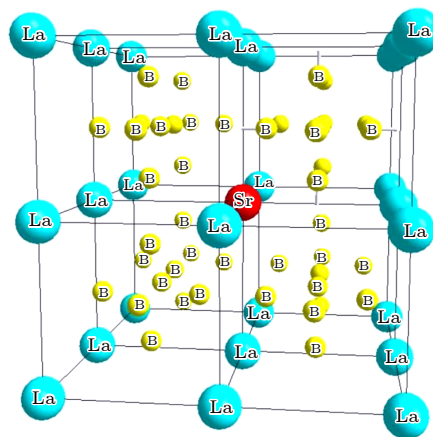


图 1  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  晶体结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  crystal structure.

为了理论上预测  $\text{SrB}_6$  及 Sr 替代对  $\text{LaB}_6$  多晶块体逸出功的影响, 首先计算了单晶  $\text{SrB}_6$  的 (100), (110), (111), (210) 晶面和单晶  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  ( $x = 0.25$  和  $0.75$ ) 的 (100) 晶面的功函数. 计算中采用平面波基展开电子波函数, 截止能量设为 400 eV<sup>[25]</sup>. 系统总能量的收敛值为  $2 \times 10^{-5}\text{ eV/atom}$ . 当真空高度设置为  $21\text{ \AA}$  时, 可忽略不同原子层间的相互作用.

## 3 结果和讨论

### 3.1 纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$ 的物相、形貌和微观结构分析

首先为确定反应温度对物相的影响, 选择成分为  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$  的样品系统, 测试了反应温度为 1000, 1150 和  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  时所制备样品的 XRD 图谱, 结果如图 2(a) 所示. 从图 2(a) 可知, 这 3 个反应温度下所有粉末物相均为 CsCl-型立方晶体结构, 空间群为  $Pm\bar{3}m$ . 实验测得衍射峰位置与标准卡片 PDF Card: 01-073-1669 非常吻合, 充分验证了所制备粉末的单相性. 结合本课题组前期合成纳米稀土六硼化物可知<sup>[17,26]</sup>, 当反应温度为  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  时所合成粉末分散性好, 粉末粒度小更容易观察到明显的光吸收现象. 因此最终选择纳米  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  合成温度为  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ . 图 2(b) 为  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  下制备的纳

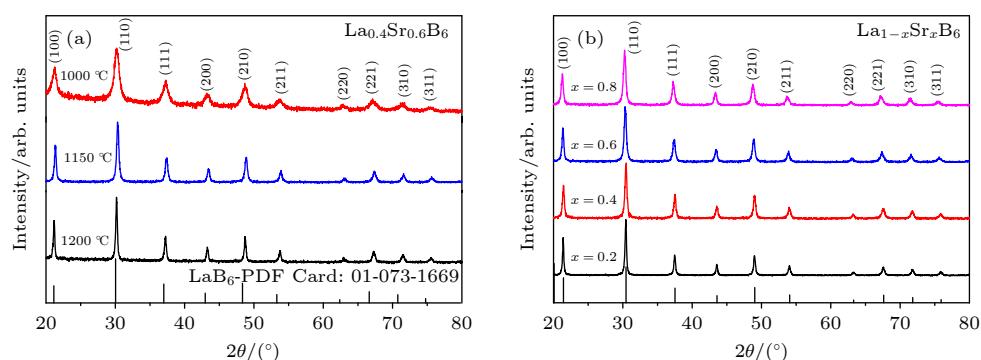


图 2 (a) 不同反应温度下制备的  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$  纳米颗粒的 XRD 谱图; (b) 1150 °C 下制备的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  纳米颗粒的 XRD 谱图  
 Fig. 2. (a) XRD pattern of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$  nanoparticles prepared at different reaction temperatures; (b) XRD pattern of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  nanoparticles prepared at 1150 °C.

米  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  粉末的 XRD 谱图. 可清楚地看到, 当 Sr 掺杂浓度为  $x = 0.2$  时, 物相属于 CsCl-型立方晶体结构, 没有发现任何额外的杂质峰. 与此同时, 衍射峰与标准卡片的 (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (221), (310) 和 (311) 晶面拟合得很好. Sr 掺杂浓度继续增大到  $x = 0.4, 0.6$  和  $0.8$  时, 衍射峰位置和形状没有变化, 说明采用本方法成功制备了单相的纳米  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  粉末.

图 3 为在反应温度为 1150 和 1200 °C 下纳米  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  粉末的 SEM 观察照片. 从图 3(a)—(d) 可以看出, 当反应温度为 1150 °C 时, 制备的纳米颗粒分散性好, 平均尺寸为 20 nm. 从图 3(e)—(h) 可知, 当反应温度升高到 1200 °C 时, 纳米粉末平均晶粒尺度约为 30 nm; 此外, 还发现在此反应温度下一些颗粒出现异常长大现象. 分析认为主要原因是高的反应温度有利于质量的扩散及迁移, 从而导致大晶粒吞并小晶粒导致晶粒长大. 图 3 最底层子图为纳米  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$  粉末元素分布及分析结果. 从中可知, La, Sr, B 这 3 种元素均匀分布在选定区域的表面. 结合 X 射线能量色散光谱 (EDS) 分析, 未出现杂质元素峰表明所合成粉末纯度高、单相性好.

为了进一步分析所合成纳米粉末结晶度及微观结构, 以纳米  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$  粉末为例, 采用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对其进行详细表征. 图 4(a) 为纳米  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$  粉末在低倍镜下的 TEM 照片, 表明纳米颗粒呈立方形貌, 平均晶粒为 30 nm. 图 4(b) 为所选择的单颗粒的形貌照片. 图 4(c) 为局部放大的 HRTEM 晶格相照片, 其中平行晶面间距  $d = 0.15$  nm 和  $d = 0.21$  nm 与 (220) 晶面和 (200) 相对应 (图 4(d)), 表明所选择的单颗粒为结晶质量良好的单晶体. 图 4(e)—(g)

为所选择的单晶颗粒的 La, Sr, B 这 3 种元素分布图, 可以清楚地看出, 这些元素均匀分布在纳米单晶表面, 说明 Sr 原子成功占据了纳米  $\text{LaB}_6$  的晶格位.

### 3.2 纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$ 粉末的光吸收

图 5 为纳米  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  粉末的光吸收曲线. 如图 5(a) 所示,  $\text{LaB}_6$  纳米颗粒的吸收谷在 591 nm 处, 吸收峰在近红外区域. 基于 Xiao 等<sup>[27]</sup> 的计算结果和 Kimura 等<sup>[28]</sup> 的实验研究结果可知, 在  $\text{LaB}_6$  的吸收谷处存在最大的透射光和最小的反射光, 说明波长为 591 nm 的光透过了  $\text{LaB}_6$  纳米粒子. 当 Sr 掺杂量增加到  $x = 0.2$  时, 透射光波长移动至 602 nm (图 5(b)). 当 Sr 添加量继续增大至  $x = 0.4, 0.6$  和  $0.8$  时, 透射光波长依次为 608, 628 和 658 nm. 说明 Sr 掺杂使纳米  $\text{LaB}_6$  透射光波长连续可调, 产生了“红移”现象.

大量研究结果表明新型光吸收材料纳米  $\text{LaB}_6$  的透射光波长是与体等离子振荡频率能量密切相关. Kauer<sup>[29]</sup> 测量  $\text{LaB}_6$  在波长为 200—20000 nm 范围内的反射谱时发现, 在 600 nm 附近出现了反射率最小值. Kimura 等<sup>[30]</sup> 测量了  $\text{LaB}_6$  单晶体在能量范围为 1 meV—40 eV 内的反射谱, 并通过 Kramers-Kronig 转换关系得到了光电导及能量损失谱等重要光学性质. 结果发现在反射谱上能量为 2.0 eV 附近有个急剧下降的等离子边. 随后 Xiao 等<sup>[27]</sup> 结合实验结果, 采用第一性原理计算发现  $\text{LaB}_6$  能量损失谱中的体等离子共振频率能量峰出现在 2.0 eV 处, 恰与实验测的反射谱及吸收谱最小值, 透射光最大值的波长 610 nm 对应. 这也充分证明了纳米  $\text{LaB}_6$  透射光波长由体等离子共振

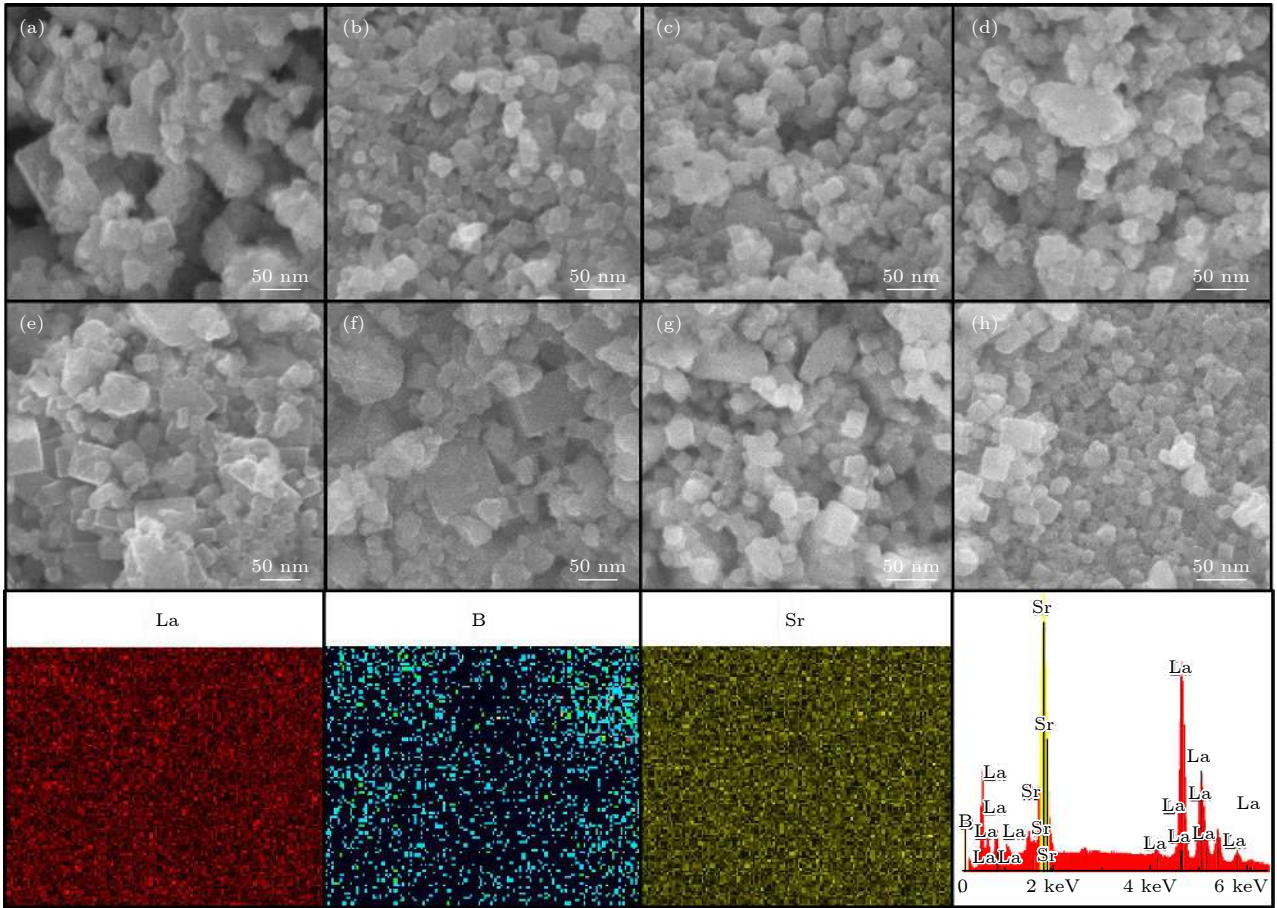


图 3 不同反应温度下所制备的纳米  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) 粉末 SEM 照片 (a)–(d) 反应温度为 1150 °C; (e)–(h) 反应温度为 1200 °C. 最底层为纳米  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$  粉末元素分布及 EDS 分析

Fig. 3. SEM image of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) nanoparticles (a)–(d) prepared at 1150 °C, (e)–(h) prepared at 1200 °C. The lowest side shows the elements mapping and EDS analysis of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$  nanoparticles.

频率能量所决定. 此外, 本课题组在纳米  $\text{SrB}_6$  光吸收的前期研究中发现<sup>[31]</sup>, 当波长为 1935 nm 时出现了吸收最小值. 根据光波能量与波长关系式:  $\lambda = 1240/E$  可断定其体等离子共振频率能量为 0.64 eV. 基于上述研究, 为了进一步验证 Sr 掺杂能否改变  $\text{LaB}_6$  体等离子共振频率能量, 采用第一性原理计算了  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  超胞能带、态密度及能量损失谱等, 从而定性解释多元稀土六硼化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  透射光波长红移本质.

图 6 为  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  晶体态密度计算结果, 选择零点为费米能级. 从图 6(a) 可以看出, La 6s, La 5p 和 La 5d 的电子态主要位于 -34.1 eV, -17.9 eV 和 2.9 eV. 图 6(b) 显示了 Sr 5s, Sr 4p 和 Sr 4d 电子态分别位于 -36.2 eV, -17.8 eV 和 6.1 eV. 图 6(c) 显示 B 2p 和 2s 电子态分别位于 -10–15 eV 和 10–20 eV. 结合图 6(a)–(c) 的计算结果可知,  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  的导带由 B 2p 态、B

2s 态、La 5p 态和 Sr 4p 态贡献. 价带由 B 2p 态、Sr 5s 态、La 6s 态、La 5d 态和 Sr 4d 态贡献.

图 7(a) 为  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  晶体的介电函数变化曲线. 从图 7(a) 可看出实部  $\epsilon_1(\omega)$  从负值区域 ( $\epsilon_1(\omega) < 0$ ) 突然增加到正的区域 ( $\epsilon_1(\omega) > 0$ ), 表明在  $\epsilon_1(\omega) = 0$  零点处发生了由金属态到介电态的相变. 而这个零点位置 (-1.6 eV) 恰与能量损失函数的最低能量对应.  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  的能量损失函数见图 7(b). 在整个能量区发现了 3 个峰, 分别位于 1.6 eV, 12.1 eV 和 21.2 eV. 其中 1.6 eV 的低能峰对应于体等离子频率激发能, 12.1 eV 和 21.2 eV 的高能峰由 B 2p, La 5d 和 Sr 4d 的价带等离子体激元的激发贡献<sup>[26]</sup>. 相比与  $\text{LaB}_6$  体等离子共振频率能量 2.0 eV,  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  的体等离子共振频率能量减小到 1.6 eV. 由此可定性解释, Sr 掺杂后其透射光波长向高波段移动.

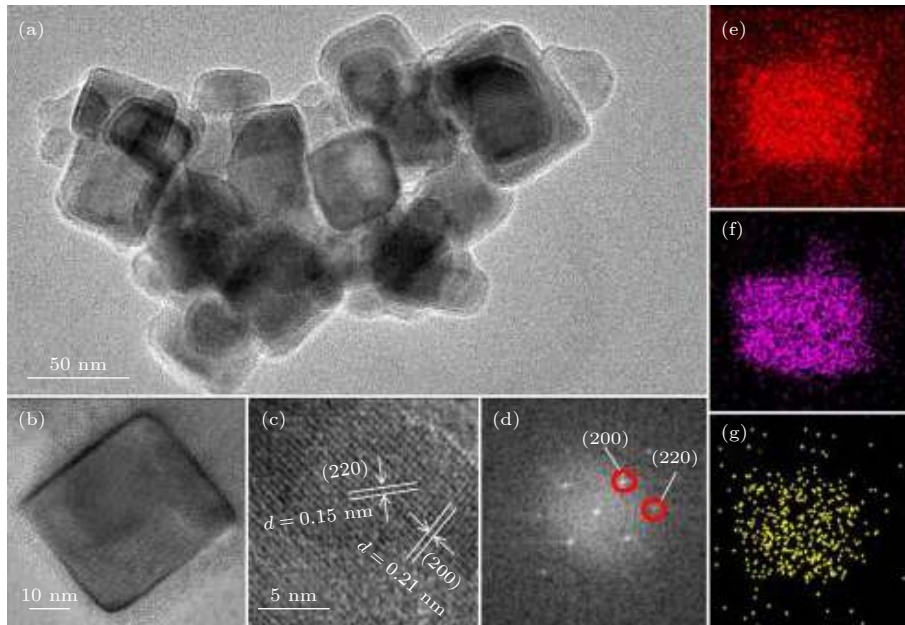


图 4 纳米  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$  粉末的 (a) TEM 照片、(b) 单颗粒形貌照片、(c) HRTEM 照片；(d) 图 (c) 的傅里叶 (FFT) 变换；(e)–(g) 所选择的单晶颗粒的 La, Sr, B 元素分布图

Fig. 4. (a) TEM image of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$  nanoparticles; (b) selected single crystal morphology; (c) HRTEM image for selected single crystal; (d) indexing FFT patterns from panel (c); (e)–(g) La, Sr, B element mapping for selected single crystal.

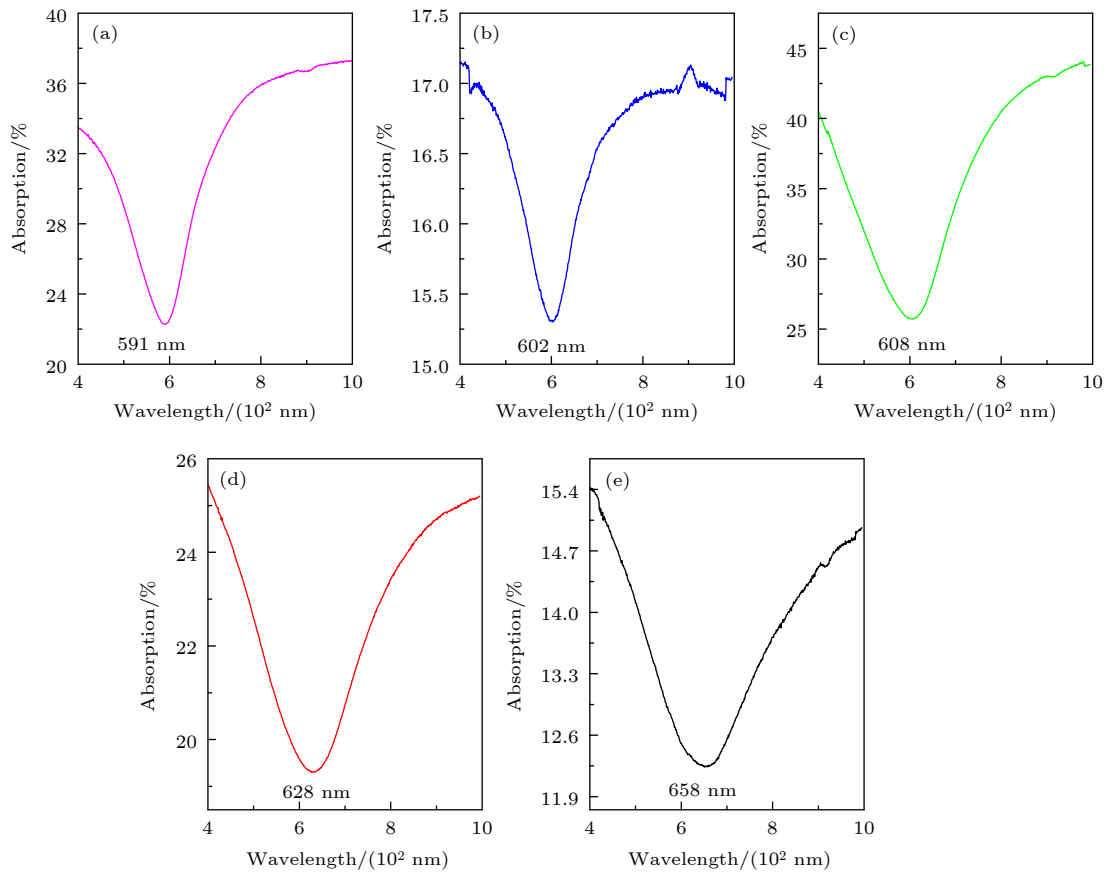


图 5 纳米  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  ( $x = 0$  (a), 0.2 (b), 0.4 (c), 0.6 (d), 0.8 (e)) 粉末的光学吸收曲线

Fig. 5. Optical absorption spectrum of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  ( $x = 0$  (a), 0.2 (b), 0.4 (c), 0.6 (d), 0.8 (e)) nanoparticles.

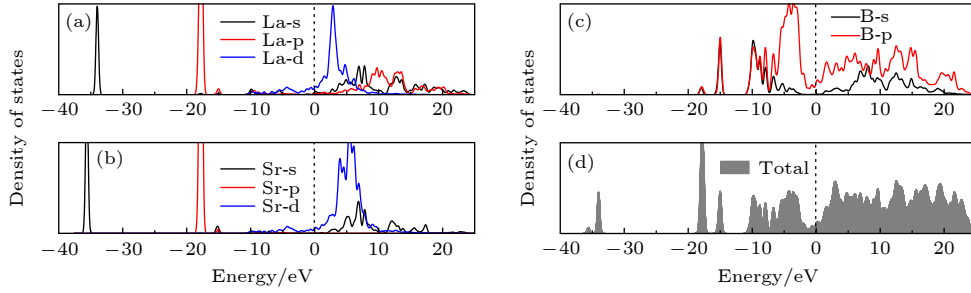


图 6  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  晶体的态密度的第一性原理计算结果

Fig. 6. First-principle calculation results of density of states of  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  crystal.

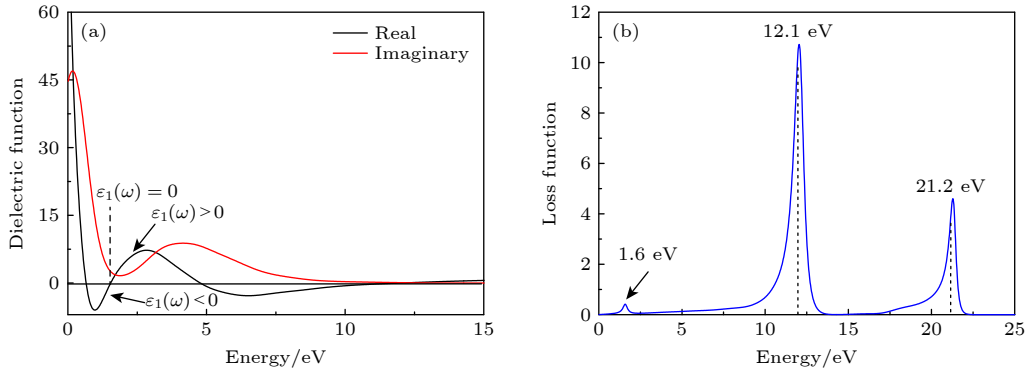


图 7  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  晶体的 (a) 介电函数和 (b) 能量损失谱

Fig. 7. (a) Dielectric function and (b) loss function spectra of  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{B}_6$  crystal.

### 3.3 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ 多晶块体的热电子发射性能

大量研究表明,  $\text{SrB}_6$  是一种窄带隙半导体、高温绝缘体和中子吸收材料<sup>[32,33]</sup>. 然而, 对热电子发射方面研究报道较少. 因此, 在本节中将重点围绕  $\text{SrB}_6$  多晶块体的热发射性能而展开, 其次围绕  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  多晶块体展开. 由于多晶块体可视为单晶体不同晶面发射性能的平均效果, 因此在实验测量前, 采用第一性原理计算单晶  $\text{SrB}_6$  的不同晶面的逸出功, 并与  $\text{SrB}_6$  多晶块体实验测量结果进行比较. 烧结块体致密度及实物照片如图 S1(online) 所示. 图 8(a)—(d) 为单晶  $\text{SrB}_6$  的 (100), (110), (111) 和 (210) 晶面微观结构及逸出功计算结果. 图 8(a) 显示 (100) 晶面被带正电的 Sr 原子占据, 自由电子数量较多, 导致其功函数最低  $-2.608$  eV. 相比之下, (110) 和 (111) 晶面却被一些带负电荷的 B 原子占据. 由于 B 原子之间以稳定的共价键形式结合, 从而导致自由电子数量较少, 所以它们的逸出功也较大, 分别为  $2.694$  eV 和  $2.974$  eV. 相比之下从图 8(d) 可清楚看出 (210) 晶面 B 原子数量最多, 其功函数也最高 ( $-3.378$  eV). 此外还计算

了 La 替代对  $\text{SrB}_6(100)$  晶面逸出功的影响, 来预测  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  的热发射性能 (计算中选取  $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{B}_6$  和  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{B}_6$  晶体). 结果表明, 随着 Sr 添加量的减少,  $\text{LaB}_6$  的逸出功分别减小到  $2.528$  eV 和  $2.374$  eV, 具体计算结果如补充材料中图 S2 (online) 所示. 基于上述计算结果, 可以预测  $\text{SrB}_6$  多晶体的功函数应在  $2.608\text{--}3.378$  eV 范围内. 并且将 Sr 添加到  $\text{LaB}_6$  中可以有效提高功函数. 图 8(e) 为实验测得的  $\text{SrB}_6$  多晶块体在外加电压为  $2000$  V, 不同发射温度下的电流密度. 从图 8(e) 可知, 当阴极温度为  $1673$  K 和  $1773$  K 时, 最大发射电流密度分别为  $1.6$  A/cm<sup>2</sup> 和  $2.3$  A/cm<sup>2</sup>. 图 8(f) 为基于图 8(e) 的肖特基外延曲线. 从图 8(e) 可得出  $1673$  K 和  $1773$  K 时的零场发射密度  $J_0$  分别为  $0.97$  A/cm<sup>2</sup> 和  $1.79$  A/cm<sup>2</sup>. 再利用 Richardson-Dushman 公式  $\varphi_e = KT \ln(AT^2/J_0)$ <sup>[34]</sup> 计算出了  $\text{SrB}_6$  多晶块体的平均有效功函数为  $2.845$  eV. 式中  $T$  为阴极温度,  $K$  为玻尔兹曼常数,  $J_0$  为零场发射电流密度,  $A$  为 Richardson 常数 ( $120$  A/(cm<sup>2</sup>·K<sup>2</sup>)). 实验测得  $\text{SrB}_6$  多晶块体有效功函数  $-2.845$  eV, 与理论预测结果非常吻合.

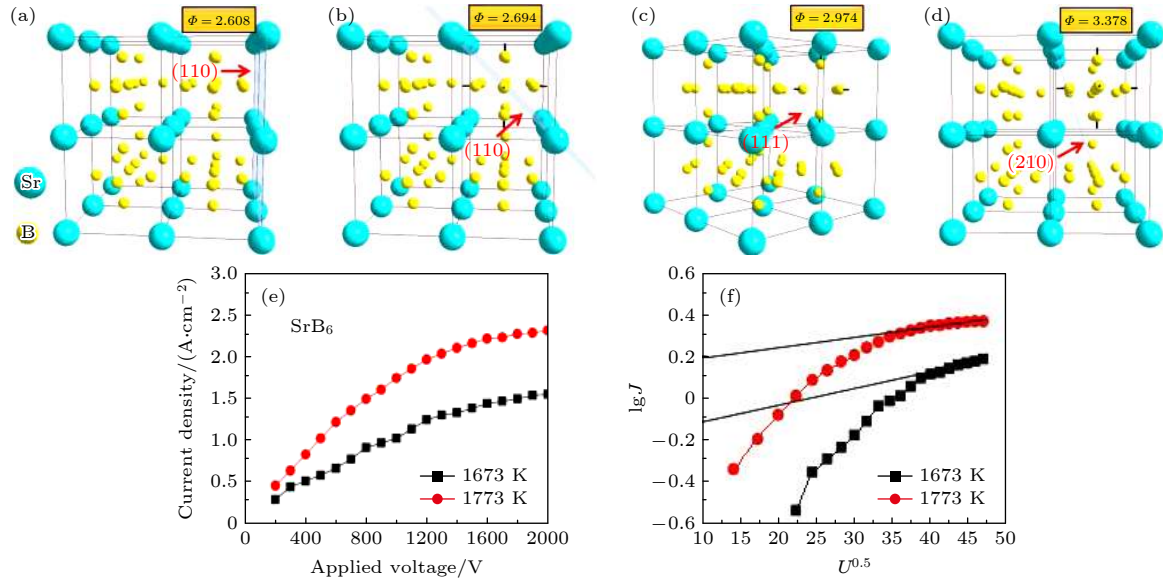


图 8 单晶  $\text{SrB}_6$  的 (a) (100) 面、(b) (110) 面、(c) (111) 面、(d) (210) 面的结构示意图及逸出功计算结果; (e)  $\text{SrB}_6$  多晶块体的热电子发射电流密度随外加电压变化曲线; (f)  $\text{SrB}_6$  多晶块体的  $\lg J-U^{0.5}$  曲线

Fig. 8. Schematic diagram of (a) (100) surface, (b) (110) surface, (c) (111) surface, (d) (210) surface of single crystal  $\text{SrB}_6$  and the calculated results of escape work; (e) thermionic emission current density of  $\text{SrB}_6$  polycrystalline bulk with applied voltage; (f)  $\lg J-U^{0.5}$  curves of  $\text{SrB}_6$  polycrystalline bulk.

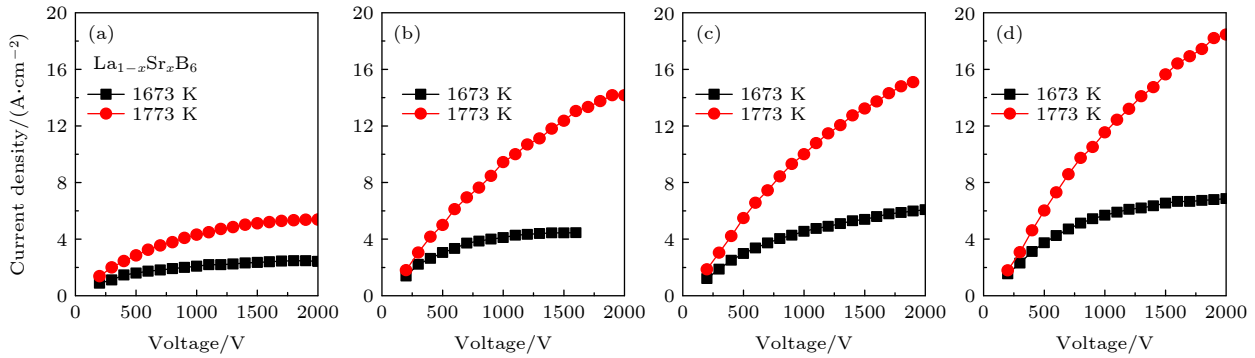


图 9  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  多晶块体的热电子发射电流密度 (a)  $x = 0.8$ ; (b)  $x = 0.6$ ; (c)  $x = 0.4$ ; (d)  $x = 0.2$

Fig. 9. Thermionic emission current density of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  bulks: (a)  $x = 0.8$ ; (b)  $x = 0.6$ ; (c)  $x = 0.4$ ; (d)  $x = 0.2$ .

图 9 给出了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  多晶块体的热电子发射电流密度随外加电场的变化曲线. 由图 9(a) 的测量结果可知,  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{B}_6$  在 1673 K 和 1773 K 时的最大发射电流密度分别为 2.45  $\text{A}/\text{cm}^2$  和 5.39  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 均高于单一  $\text{SrB}_6$  的电流密度. 从图 9(b)—(d) 可知,  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{B}_6$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{B}_6$  多晶块体在阴极温度 1673 K 时的最大发射电流密度分别为 4.45  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 6.07  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 6.84  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 表现出了线性增大趋势. 当阴极温度升高至 1773 K 时, 这些多元硼化物最大发射电流密度整体增大至 14.55  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 15.34  $\text{A}/\text{cm}^2$  和 19.36  $\text{A}/\text{cm}^2$ . 图 10 为  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  ( $x = 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ ) 多晶块体的肖特基外延曲线, 零场发射电流密度 ( $J_0$ ) 和有效功函数 ( $\varphi_e$ ) 列于表 1. 可以看出,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  多晶

块体的逸出功随着 Sr 掺杂量的减少线性减小, 均保持在较低值 2.552—2.845 eV 之间, 表现出了良好的热电子发射性能. Futamoto 等<sup>[35]</sup> 和 Swanson 等<sup>[36]</sup> 采用“铝溶剂”法制备的单晶  $\text{LaB}_6$  (100) 晶面在 1873 K 下, 最大发射电流密度分别为 8.5  $\text{A}/\text{cm}^2$  和 2.1  $\text{A}/\text{cm}^2$ . 而区域熔炼法制备的  $\text{LaB}_6$  (100) 晶面在 1773 K 时, 最大热发射电流密度为 29.4  $\text{A}/\text{cm}^2$ . 周身林等<sup>[37]</sup> 制备的  $\text{LaB}_6$  多晶块体在 1793 K 时, 最大发射电流密度为 17.41  $\text{A}/\text{cm}^2$ . 从上述发射性能可知, 本文所制备的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{B}_6$  最大发射电流密度为 19.36  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 该值要高于“铝溶剂”法制备的单晶体, 低于区域熔炼法制备单晶体发射性能. 但多晶块体具有制作成本低, 可制备出大发射面积等优点而还是有很好的应用前景.

通常而言, 逸出功可以理解为费米能级附近的电子从外加吸收能量后, 摆脱原子核的束缚从阴极表面逃离所需的能量. 因此, 可以推断出多元稀土六硼化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  多晶块体热电子发射增强机理同样与逸出功密切相关. 言外之意, 可以理解为 La 元素增加费米能级升高, 减小了电子跳跃至真

空层的距离, 从而减小了逸出功, 增强了发射电流密度. 根据这个研究思路, 采用第一性原理计算了  $\text{SrB}_6$ ,  $\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.875}\text{B}_6$  和  $\text{LaB}_6$  的费米能级. 结果发现它们的值分别为 7.692 eV, 7.885 eV 和 8.016 eV, 表现出了线性增大规律, 与预测结果完全一致, 其机理总结于图 11 中.

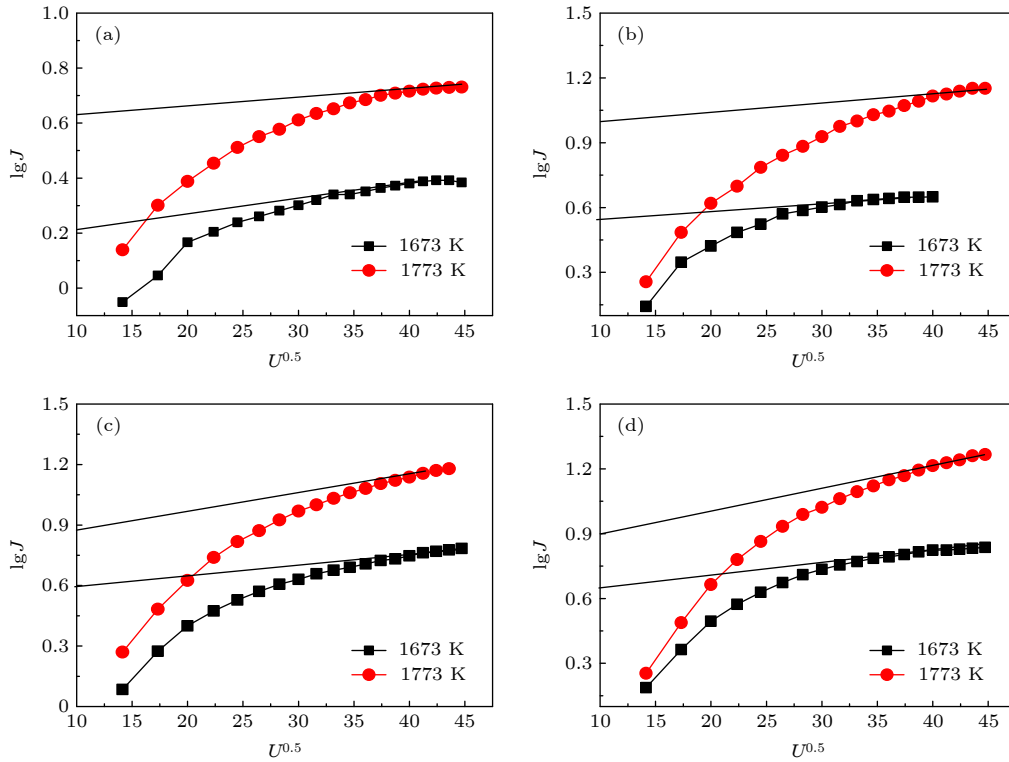


图 10  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  多晶块体肖特基外延曲线 (a)  $x = 0.8$ ; (b)  $x = 0.6$ ; (c)  $x = 0.4$ ; (d)  $x = 0.2$   
 Fig. 10. Typical Schottky plots for  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  bulks: (a)  $x = 0.8$ ; (b)  $x = 0.6$ ; (c)  $x = 0.4$ ; (d)  $x = 0.2$ .

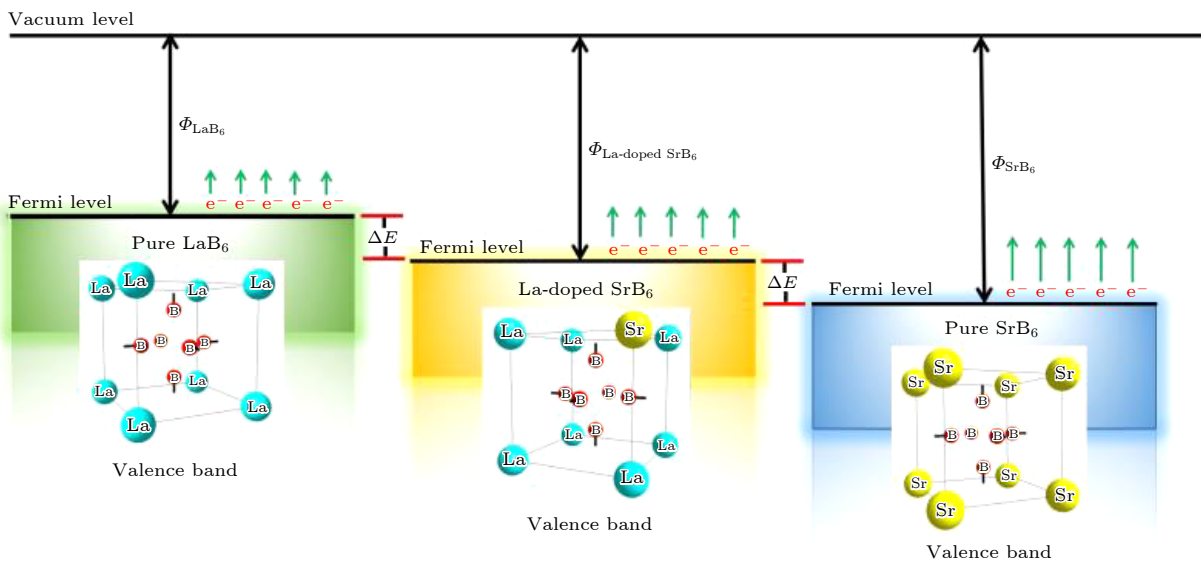


图 11 所提出的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  增强热电子发射机理示意图  
 Fig. 11. Proposed mechanism of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  enhanced thermionic emission.

表 1  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  ( $x=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ ) 多晶块体的零场发射电流密度  $J_0$  和有效逸出功  $\varphi_e$

Table 1. Zero field emission current density  $J_0$  and the effective escape work  $\varphi_e$  of the polycrystalline block  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  ( $x=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ ).

Compound	零场发射电流密度( $J_0$ )		有效逸出功 $\varphi_e/\text{eV}$
	1673 K	1773 K	
$\text{SrB}_6$	0.97	1.79	2.845
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{B}_6$	1.67	4.73	2.691
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{B}_6$	3.5	8.7	2.585
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{B}_6$	4.1	8.3	2.573
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{B}_6$	5.39	10	2.552

## 4 结 论

采用固相反应法制备出了多元纳米稀土六硼化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  粉末, 然后采用放电等离子烧结法制备出了相应的多晶块体. 纳米粉末光吸收结果表明, 当 Sr 替代浓度从  $x=0$  增大到  $x=0.8$  时, 纳米  $\text{LaB}_6$  透射光波长从 591 nm 红移至 658 nm. 多晶块体热电子发射结果表明, 随着 Sr 替代浓度的减小,  $\text{LaB}_6$  的最大发射电流密度从 2.3 A/cm<sup>2</sup> 线性增加到 19.36 A/cm<sup>2</sup>, 表现出了发射性能增强效果. 第一性原理计算结果显示, Sr 替代导致  $\text{LaB}_6$  体等离子频率能量降低, 从而使透射光波长红移. 此外, La 元素浓度的增大会使  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  费米能级升高, 逸出功降低. 增强了热电子发射性能. 因此, 多元稀土六硼化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  作为多功能材料在光吸收和热电子阴极方面具有潜在的应用前景.

## 参考文献

- [1] Kirley M P, Novakovic B, Sule N, Weber M J, Knezevic I, Booske J H 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 063717
- [2] Xu J Q, Hou G H, Li H Q, Zhai T Y, Dong B P, Yan H L, Wang Y R, Yu B H, Bando Y, Golberg D 2013 *NPG Asia Mater.* **5** 547
- [3] Kumari M, Gautam S, Shah P V, Pal S, Ojha U S, Kumar A, Naik A A, Rawat J S, Chaudhury P K, Harsh, Tandon R P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 4995
- [4] Yuan Y F, Zhang L, HuLJ, Wang W, Min G H 2011 *J. Solid State Chem.* **184** 3364
- [5] Tang H B, Su Y C, Tan J, Hu T, GongJY, Xiao L H 2014 *Superattice Microst.* **75** 908
- [6] Chao L M, Bao L H, Wei W, Tegus O, Zhang Z D 2016 *J. Alloys. Compd.* **672** 419
- [7] Mattox T M, Agrawal A, Milliron D J 2015 *Chem. Mater.* **27** 6620
- [8] Chen M C, Lin Z W, Ling M H 2016 *Acs Nano* **10** 93
- [9] Chen C J, Chen D H 2012 *Chem. Eng.* **180** 337
- [10] Tang S L, Huang W C, Gao Y, An N, Wu Y D, Yang B, Yan M, Cao J Y, Guo C S 2021 *J. Mater. Chem. B* **9** 4380
- [11] Takeda H, Kuno H, Adachi K 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2897
- [12] Schelm S, Smith G B 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4346
- [13] Adachi K, Miratsu M, Asahi T 2010 *J. Mater. Res.* **25** 510
- [14] Schelm S, Smith G B, Grrrett P D, Fisher W K 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 124314
- [15] Smith G B 2002 *Mater. Forum.* **26** 20
- [16] Bao L H, Qi X P, Ta N, Chao L M, Tegus O 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19165
- [17] Bao L H, Chao L M, Wei W, Tegus O 2015 *Mater. Lett.* **139** 187
- [18] Bao L H, Qi X P, Bao T N, Tegus O 2018 *J. Alloy. Compd.* **731** 332
- [19] Zhou S L, Zhang J X, Bao L H, Yu X G, Hu Q L, Hu D Q 2014 *J. Alloys. Compd.* **611** 130
- [20] Hasan M M, Cuskelly D, Sugo H, Kisi E H 2015 *J. Alloy. Compd.* **636** 37
- [21] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [22] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Chao L M, Bao L H, Shi J J, Wei W, Tegus O, Zhang Z D 2015 *J. Alloy. Compd.* **622** 618
- [25] Liu H L, Zhang X, Ning S Y 2017 *Vacuum* **143** 245
- [26] Bao L H, Ming M, Tegus O 2015 *J. Inorg. Mater.* **30** 1110
- [27] 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
- [28] Kimura S, Nanba T, Kunii S, Kasuya T 1990 *Phys. Rev. B* **59** 3388
- [29] Kauer E 1963 *Phys. Lett.* **7** 171
- [30] Kimura S, Nanba T, Kunii S, Suzuki T, Kasuya T 1990 *Solid State Commun.* **75** 717
- [31] Bao L H, Qi X P, Ta N, Chao L M, Tegus O 2016 *Cryst. Eng. Comm.* **18** 1223
- [32] Xin S W, Liu S C, Wang N, Han X Y, Wang L M, Xu B, Tian Y J, Liu Z Y, He J L, Yu D L 2011 *J. Alloy. Compd.* **509** 7927
- [33] Zheng S, Zou Z, Min G, Yu H S, Han J D, Wang W T 2002 *J. Mater. Sci. Lett.* **21** 313
- [34] Wang J, Zhu C, Meng F S, Liu G B, Gu Y, Wang H D, Gao S S, Wang K M 2018 *Mod. Phys. Lett. B* **32** 1850007
- [35] Futamoto M, Nakazawa M, Kawabe U 1980 *Surf. Sci* **100** 470
- [36] Swanson L W, Mcneely D R 1979 *Surf. Sci* **83** 11
- [37] Zhou S L, Zhang J X, Liu D M 2010 *High Power Laser and Particle Beams* **22** 171 (in Chinese) [周身林, 张久兴, 刘丹敏 2010 强激光与离子束 **22** 171]

# Optical absorption and thermionic emission mechanism of multi-functional $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$ hexaborides\*

Zhang Hong-Yan<sup>1)</sup> Bao Li-Hong<sup>1)†</sup> Chao Luo-Meng<sup>2)</sup>  
Zhao Feng-Qi<sup>1)</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 Environment Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China*)

( Received 4 June 2021; revised manuscript received 4 July 2021 )

## Abstract

The optical absorption property of the nanocrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  powder and thermionic emission property of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  polycrystalline bulk are investigated. As a result, the transmission wavelength of  $\text{LaB}_6$  is red-shifted from 591 nm to 658 nm with the increase of Sr doping content. The emission tests indicate that the thermionic emission current density of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_6$  polycrystalline bulk increases from 2.3 A/cm<sup>2</sup> to 19.36 A/cm<sup>2</sup> with the increase of La doping content under an applied voltage of 2000 V. The first-principle calculation results reveal that Sr doping  $\text{LaB}_6$  leads plasma frequency energy and Fermi level to decrease, resulting in the tunable characteristics of transmission wavelength and enhancement of thermionic emission. Therefore, the Sr-doped  $\text{LaB}_6$  as a multifunctional ceramic has a potential application in the field of optical filter or becomes a promising cathode for microwave device.

**Keywords:**  $\text{LaB}_6$  nanocrystalline, optical absorption, thermionic emission

**PACS:** 42.70.-a, 79.40.+z, 78.20.-e, 68.37.-d

**DOI:** [10.7498/aps.70.20211069](https://doi.org/10.7498/aps.70.20211069)

---

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. 2019LH05001) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51662034).

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