

典型二元单晶 REB_6 的电子结构和发射性能

刘洪亮 郭志迎 袁晓峰 高倩倩 段欣雨 张忻 张久兴

Electronic structures and emission properties of typical binary single crystal REB_6

Liu Hong-Liang Guo Zhi-Ying Yuan Xiao-Feng Gao Qian-Qian Duan Xin-Yu Zhang Xin Zhang Jiu-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 098101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211870

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211870>

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

单晶 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 LaB_6 typical surfaces

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

CuBiI 三元化合物晶体结构预测及光电性能第一性原理研究

Structure prediction of CuBiI ternary compound and first-principles study of photoelectric properties

物理学报. 2021, 70(20): 207305 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210145>

基于电荷和热输运的石墨烯热电子器件性能优化

Performance optimization of graphene thermionic devices based on charge and heat transport

物理学报. 2021, 70(22): 227901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211110>

Nb^{5+} 掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究

First principles study of structure and property of Nb^{5+} -doped SrTiO_3

物理学报. 2021, 70(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211241>

In 掺杂 $h\text{-LuFeO}_3$ 光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped $h\text{-LuFeO}_3$

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>

边修饰 Net-Y 纳米带的电子结构及机械开关特性的应变调控效应

Strain engineering of electronic structure and mechanical switch device for edge modified Net-Y nanoribbons

物理学报. 2022, 71(4): 046102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211748>

典型二元单晶 REB_6 的电子结构和发射性能*刘洪亮^{1)2)†} 郭志迎¹⁾ 袁晓峰¹⁾ 高倩倩¹⁾段欣雨¹⁾ 张忻²⁾ 张久兴²⁾

1) (安阳工学院材料科学与工程学院, 安阳 455000)

2) (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)

(2021 年 10 月 8 日收到; 2021 年 12 月 15 日收到修改稿)

二元单晶稀土六硼化物 (REB_6) 具有丰富的物理性质, 其中单晶 LaB_6 具有优异的电子发射特性, 影响二元 REB_6 发射性能的物理机理及其他二元 REB_6 是否具有有良好的发射特性, 需要进一步研究. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算对典型二元单晶 REB_6 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 的电子结构、功函数进行了理论分析, 并对区熔法制备的高质量单晶 REB_6 的热发射性能进行了测试. 电子结构计算结果表明, 二元 REB_6 费米能级附近具有很高的态密度, 宽域分布的稀土元素的 d 电子决定了 REB_6 优异发射性能的电子态, 局域分布的 f 轨道对发射性能不利. 功函数理论计算表明具有 d 态价电子的二元 REB_6 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$) 具有较低功函数. 热发射测试结果表明, 以上单晶 REB_6 (100) 晶面功函数热发射测试值与理论计算值基本相符. 最终理论计算结合实验结果表明, LaB_6 和 CeB_6 具有良好的热发射和场发射性能, GdB_6 具有良好的场发射性能.

关键词: 单晶 REB_6 , 第一性原理, 功函数, 热发射性能**PACS:** 81.05.Je, 71.15.-m, 61.66.Fn, 81.10.Fq**DOI:** 10.7498/aps.71.20211870

1 引言

二元稀土六硼化物 (REB_6) 具有价电子分布不同的稀土元素, 因此具有丰富的物理性质和不同的发射性能. LaB_6 已被证明是综合性能优异的电子发射材料, 作为热阴极材料在电真空工业领域已经获得成熟应用, 在场发射领域也展现出优于其他场发射材料的巨大应用潜力^[1-3]. 单晶 CeB_6 在电子显微镜中已经获得良好应用, 其综合性能要优于单晶 LaB_6 , 并且由于其存在 4f 和 5d 轨道电子而展现出奇异的自旋电子态和磁性能^[4,5]; PrB_6 和 NdB_6 在低温磁性能研究领域备受关注^[6-8]; GdB_6 纳米线在场发射领域展现出良好的应用潜力^[9];

SmB_6 和 YbB_6 具有拓扑性能, 在凝聚态物理领域备受关注^[10-13]. 在电子发射领域, Swanson 和 Mcneely^[14] 通过热电子测试较为系统地研究了单晶 LaB_6 , CeB_6 , BaB_6 和 SmB_6 的发射性能, 发现单晶 CeB_6 具有最好的发射性能. Bao 等^[15] 同样发现单晶 CeB_6 具有较单晶 LaB_6 更低的功函数. 而 Futamoto 等^[16], Olsen 和 Cafiero^[17] 通过热电子测试发现单晶 LaB_6 具有最优的发射性能. 总结上述文献可以看出, 不同研究者制备的单晶质量有所差异, 因此获得的结果也具有较大差异. 而其他高质量单晶稀土六硼化物, 例如 PrB_6 , NdB_6 , SmB_6 和 GdB_6 等是否具有有良好的发射性能还有待于进一步研究. 同时, 影响二元 REB_6 发射性能的物理机理也需要确定.

* 安阳工学院博士启动基金 (批准号: BSJ2021004)、安阳市科技攻关项目 (批准号: 2021C01GX007) 和国家自然科学基金 (批准号: 11804005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuhongliang@emails.bjut.edu.cn

因此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理, 结合高质量单晶的制备及热发射性能测试, 对具有应用潜力的典型二元 REB_6 (LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , SmB_6 , GdB_6) 的电子结构、(100) 晶面功函数及热发射性能进行研究, 确定了具有良好发射性能的 REB_6 , 并揭示了影响二元稀土六硼化物发射性能的物理机理.

2 计算过程及实验

首先构建 REB_6 (LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , SmB_6 , GdB_6) 的晶胞, 晶体结构均如图 1 所示, 是由稀土元素和非金属 B 元素组成的简单立方体. B 原子间构成了稳定八面体三维框架结构, 稀土原子处于框架中间. 电子结构计算采用的程序模块是 CASTEP, 交换关联势采用广义梯度近似 (GGA+ U) 方法. 计算中考虑的 GGA+ U 公式下的库仑相互作用 (U) 效应, 只能应用于局域 (4f) 电子. 计算过程超软赝势使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 $12 \times 12 \times 12$. 功函数的计算采用 VASP 软件包进行计算, 计算模型采用 REB_6 晶胞构建的相应 (100) 晶面周期性平板晶胞 (Slab) 模型, 真空区域的高度沿 Z 轴方向取为 20 Å, 在该高度下不同原子层之间的相互作用可以忽略. 本文中参与计算的 B 价电子排布为 $2s^2 2p^1$, La 价电子排布为 $5d^1 6s^2$, Ce 价电子排布为 $4f^1 5d^1 6s^2$, Pr 价电子排布为 $4f^3 6s^2$, Nd 价电子排布为 $4f^4 6s^2$, Sm 价电子排布为 $4f^6 6s^2$, Gd 价电子排布为 $4f^7 5d^1 6s^2$.

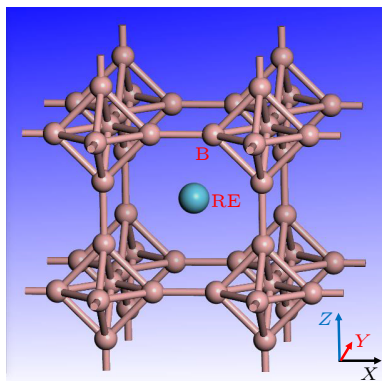


图 1 REB_6 的晶体结构示意图

Fig. 1. Crystal structure of REB_6 .

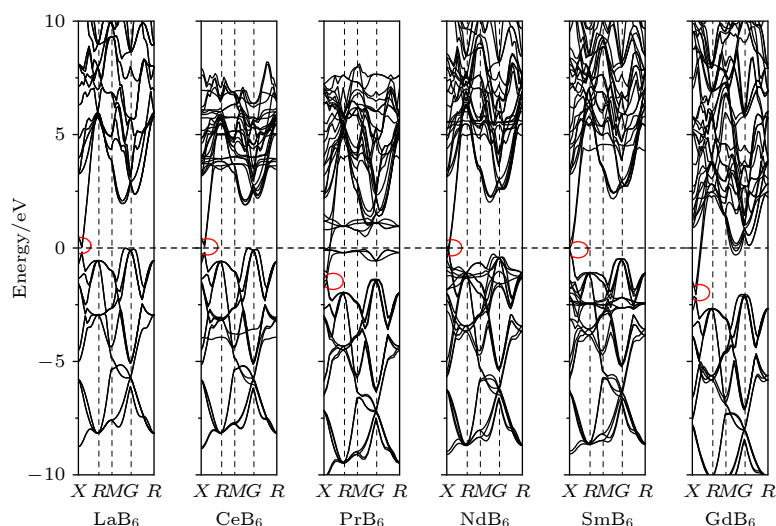
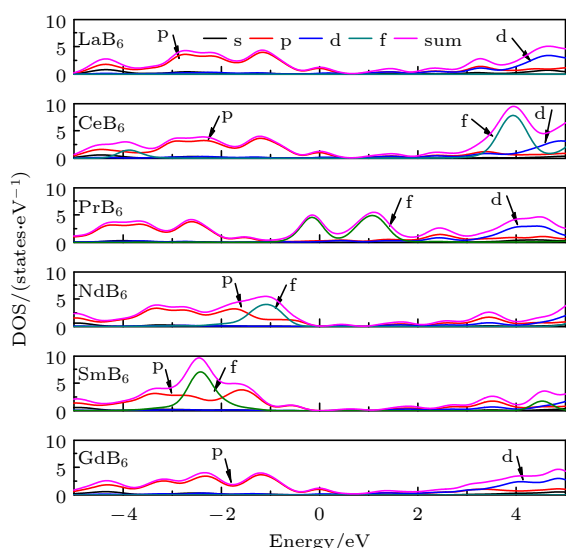
本实验相应的单晶 REB_6 采用光学区熔法制备. 制备工艺如下: 将放电等离子烧结制备的 REB_6 多晶棒放入光学区域熔炼炉中进行区熔, 晶体生长过程中通入气体流速为 5 L/min 的高纯氩气作为保护气体, 气体压强保持在 0.1 MPa. 籽晶和料棒反向旋转, 转速为 25 r/min, 生长速度为 10 mm/h. 制备的单晶质量由 X 射线摇摆曲线确定. 单晶的 (100) 晶面先由劳埃衍射定向仪确定, 再将所需要的晶面切割出来, 最后采用热发射性能测试系统测试在 1773 K 温度下典型二元 REB_6 (100) 晶面的发射电流密度.

3 结果与讨论

3.1 典型 REB_6 的电子结构及功函数

计算得到的典型二元 REB_6 (LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , SmB_6 , GdB_6) 能带结构图见图 2. 可以看出: LaB_6 和 CeB_6 具有很小的带隙, 这说明 CeB_6 和 LaB_6 均具有金属输运特性; PrB_6 , NdB_6 , SmB_6 和 GdB_6 无带隙, 费米能级均穿过导带区域, 可以说明 PrB_6 , NdB_6 , SmB_6 和 GdB_6 均具有更明显的金属输运特性. 电子发射材料的发射性能跟其费米能级的相对位置密切相关, 从图 2 可以看出, 不同二元 REB_6 的费米能级较其导带底 (红色区域标记部分) 的相对位置不一致. 其中 PrB_6 和 GdB_6 的费米能级进入导带的深度较大, PrB_6 的费米能级在其导带底上约 1.5 eV 处, GdB_6 费米能级在其导带底上约 2.0 eV 处; LaB_6 , CeB_6 , NdB_6 和 SmB_6 的费米能级均在其导带底附近; 电子发射材料的费米能级相对位置越靠上, 其自由电子具有的起始能量越大, 越容易逸出材料表面形成电子发射, 说明 PrB_6 和 GdB_6 的能带结构有利于电子发射. 不同二元 REB_6 导带分布的能量范围不一致, CeB_6 和 PrB_6 的导带分布的能量范围较窄, 并且靠近费米能级位置; 导带在费米能级分布越集中, 说明费米能级附近的电子越容易穿越导带进入真空区域, 有利于形成电子自由运动. 以上能带分布的差异会导致不同的单晶 REB_6 具有不同的发射性能, 并且根据能带结构可以初步判断其发射性能的好坏.

图 3 给出了计算所得的典型二元 REB_6 的总态密度图. 总态密度图给出了 $-5 \sim 5$ eV 能量区域的电子总态密度, 可以看出典型二元 REB_6 在费米能级附近均具有较大的态密度. 不同稀土元素的价

图 2 典型二元 REB_6 的能带结构图Fig. 2. Calculated electronic band structure of binary REB_6 .图 3 典型二元 REB_6 的总态密度Fig. 3. Calculated electronic total density of states (DOS) of binary REB_6 .

电子的差异导致不同二元 REB_6 费米能级附近的态密度构成有所不同. LaB_6 费米能级附近的价带区域由其 p 轨道电子构成, 导带区域主要由分布能量范围很宽的 d 轨道电子构成; CeB_6 费米能级附近的价带区域由其 p 轨道电子构成, 导带区域主要由分布能量范围很宽的 d 轨道电子构成. PrB_6 费米能级附近的价带和导带区域由其分布能量范围很窄的 f 轨道电子构成, f 轨道穿过费米面, 跟图 2 的能带计算结果相符, 说明 PrB_6 具有更明显的金属运输特性, 并且 PrB_6 的 -5 eV 至 -2 eV 的价态能量区域的态密度主要由其 s 轨道电子构成,

2-5 eV 的导带区域的态密度主要由其 d 轨道电子构成; NdB_6 费米能级附近的价带主要由 p 轨道电子和能量范围很窄的 f 轨道电子构成, 且 f 轨道态密度分布距费米能级较近, 而导带区域主要由分布能量范围很宽的 d 电子构成, 但是 d 态密度较小. GdB_6 费米能级附近的价带区域由其 p 轨道电子构成, 导带区域主要由分布能量范围很宽的 d 轨道电子构成, 这种分布情况跟 LaB_6 的相似.

研究表明, 固体材料的电子发射性能与其费米能级态密度密切相关, 费米能级附近的态密度越高, 说明载流子浓度越大, 参与发射的电子数量越多, 越有利于发射; d 轨道电子在费米能级附近分布的能量区域较大, 说明 d 轨道电子更活跃, 费米能级附近具有较大的 d 轨道态密度的 REB_6 有利于电子发射. 研究发现, f 轨道电子是局域分布的, 电子之间具有强关联作用, 轨道电子间具有一定的束缚作用^[18-21], 因此费米能级附近具有局域 f 轨道的 REB_6 会具有较大的表面势垒, 不利于电子发射. 从图 3 可以看出, 典型二元 REB_6 均具有较大的态密度, LaB_6 , CeB_6 和 GdB_6 的费米能级附近具有较大的 d 电子态密度, 且 CeB_6 中的 Ce 的 f 轨道态密度分布距离费米能级较远, 所以 f 轨道对发射性能影响不大, 因此 LaB_6 , CeB_6 和 GdB_6 均应该具有优良的发射性能. PrB_6 , NdB_6 和 SmB_6 的费米能级附近具有局域的 f 电子态密度, 且 Pr, Nd 和 Sm 的 f 轨道电子是费米能级附近载流子的提供者, 因此 f 轨道会对运动电子产生束缚作用, 不利于电子发射.

图 4 给出了计算所得的典型二元 REB_6 稀土元素的态密度图. 计算过程中, Ce 价电子排布为 $4f^1 5d^1 6s^2$, Pr 价电子排布为 $4f^3 6s^2$, Nd 价电子排布为 $4f^4 6s^2$, Sm 价电子排布为 $4f^6 6s^2$, Gd 价电子排布为 $4f^7 5d^1 6s^2$. 不同稀土元素的价电子分布不一致, 导致稀土元素在典型二元 REB_6 的态密度具有不同的贡献. 从图 4 可以看出, La 的 d 轨道电子主要构成 LaB_6 中导带的态密度; CeB_6 中 Ce 的 d 和 f 轨道电子构成了其导带区域的态密度; PrB_6 局域分布的 Pr 的 f 轨道电子构成了其费米能级附近的态密度, Pr 的 d 轨道对其导带区域有贡献, 说明 PrB_6 的 Pr 元素态密度分布在一定程度上有利于其电子输运; NdB_6 局域分布的 Nd 的 f 轨道电子构成了其费米能级附近价带的态密度, Nd 的 d 轨道对其导带态密度贡献较小; SmB_6 局域分布的 Sm 的 f 轨道电子构成了其费米能级附近价带区域的态密度; GdB_6 宽域分布的 Gd 的 d 轨道态电子构成了其费米能级附近导带区域的态密度. 以上说明二元 REB_6 的稀土元素的价电子分布决定了其电子发射性能的电子态.

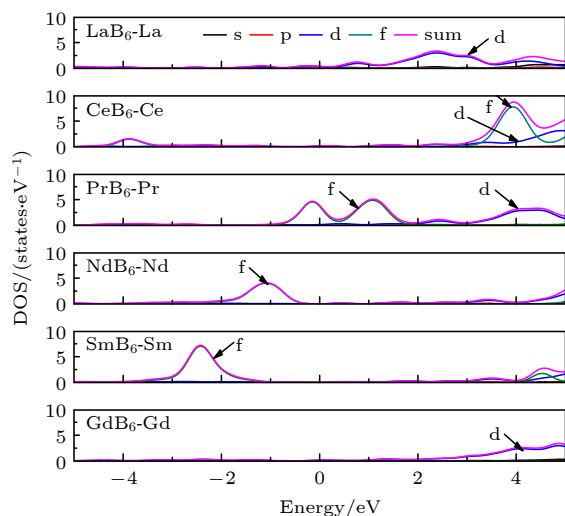


图 4 典型二元 REB_6 的 RE 元素的分态密度

Fig. 4. Calculated electronic partial density of states (PDOS) of binary REB_6 .

根据不同稀土元素正二价时的价电子分布, 结合图 3 和图 4 的分析结果可以看出, 稀土六硼化物中稀土元素价电子的 d 轨道电子和 f 轨道电子数目决定了其费米能级附近的电子态分布. 稀土六硼化物中稀土元素随着 f 轨道电子数目的增多, f 轨道态密度由导带区域逐渐进入价带区域, 说明 f 轨道对电子的束缚能力逐渐增强, 这将会导致其表面

势垒增加. CeB_6 的 f 轨道只有 1 个价电子, 因此 f 轨道电子对其导带态密度有较大贡献, 对导电性有利; PrB_6 的 f 轨道有 3 个价电子, 分布在费米能级两边, 基本处于一个抵消状态; NdB_6 的 f 轨道有 4 个价电子, 基本分布在距离费米能级较近的价带区域, 这会对费米能级附近的电子形成较大的束缚, 增加表面势垒; SmB_6 的 f 轨道有 6 个价电子, 分布距离费米能级较远, 对费米能级附近的电子束缚能力相对较弱. GdB_6 的 f 轨道处于半满状态, 基本不参与成键, 对其发射性能基本无影响, 且其费米能级附近有电子分布的 d 轨道, 有利于电子发射. 综合以上分析, NdB_6 的 f 轨道对费米能级附近电子的束缚能力相对最大, NdB_6 发射性能应该相对最差; PrB_6 导带具有 d 空轨道和 f 轨道电子, SmB_6 价带 f 轨道电子态的密度分布距离其费米能级相对较远并且其费米能级附近有 p 轨道, PrB_6 和 SmB_6 的发射性能应该比 NdB_6 好.

综合以上结果可以说明, 稀土六硼化物费米能级附近导带区域的能带和态密度主要由 RE 元素的价电子轨道构成, 价带区域的能带和态密度主要由 B 元素轨道价电子构成, Ce, Pr, Nd 和 Sm 元素的导带和价带区域有分布不一致的 f 轨道电子. 局域分布的 f 轨道会对费米能级附近的电子形成一定束缚, 增加表面势垒, 虽然一定程度上有利于稀土六硼化物的导电, 但是不利于其电子发射; 价电子具有宽域分布的 d 轨道电子, 有利于电子发射. 由以上分析可知, 二元 REB_6 的 RE 元素的价电子状态决定了其电子发射性能的电子态, 具有不参与成键的 d 轨道价电子的 REB_6 会具有较低的表面功函数和较好的发射性能.

基于以上典型二元 REB_6 晶面电子结构的研究可知, 由于 RE 原子价电子的不同, 不同 REB_6 会有不同的电子结构, 导致不同 REB_6 费米能级 E_F 的相对位置和电子跃迁到真空中需要的能量 E_{vac} 不同, 从而导致不同 REB_6 功函数的大小不一致. 图 5 给出了典型二元 REB_6 (100) 晶面 Slab 模型和根据该模型计算获得的费米能级值 E_F 及真空能级值 E_{vac} . 功函数的定义为一个起始能量等于费米能级 E_F 的电子由材料内部逸出到真空中所需要的最小能量. 因此, 费米能级值大的 REB_6 , 内部电子具有大的起始能量, 更容易逸出到真空中; 真空能级小的 REB_6 的表面势垒小, 对电子的束缚能力弱, 电子容易逸出到真空中. 由图 5 可以看出

不同二元 REB_6 费米能级值与真空能级值存在很大的差异. 典型二元费米能级值的大小顺序为 $\text{CeB}_6 < \text{LaB}_6 < \text{SmB}_6 < \text{NdB}_6 < \text{PrB}_6 < \text{GdB}_6$, 这与图 2 典型二元费米能级能带结构分析的费米能级相对位置的顺序相符合, 说明能带计算结果的费米能级能量越大, 功函数计算结果的费米能级值就越大. 典型二元真空能级值的大小顺序为 $\text{CeB}_6 < \text{LaB}_6 < \text{GdB}_6 < \text{SmB}_6 < \text{PrB}_6 < \text{NdB}_6$, PrB_6 和 NdB_6 费米能级附近具有局域分布的 f 轨道 (图 3), 这会对电子形成束缚, 增加表面势垒; 但是 PrB_6 导带区域有宽域分布的 d 轨道, d 轨道有利于电子发射, 因此 PrB_6 的真空能级要略小于 NdB_6 的. SmB_6 价带区域的 f 轨道所在能量区域距离其费米能级相对较远, f 轨道对费米能级附近的电子束缚能力相对较弱, 因此 SmB_6 的真空能级较 PrB_6 和 NdB_6 要大. CeB_6 , LaB_6 和 GdB_6 导带主要由宽域分布的 d 轨道构成, 因而均具有较小的真空能级, 表现出较低的功函数.

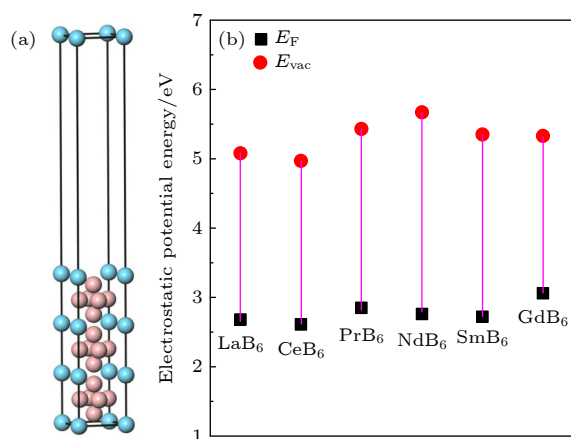


图 5 (a) REB_6 (100) 晶面的 Slab 模型; (b) 计算获得的典型二元 REB_6 (100) 晶面的费米能级和真空能级

Fig. 5. (a) Slab model of REB_6 (100) surface; (b) the calculated Fermi energy and vacuum energy of binary REB_6 (100) surface.

根据计算获得的费米能级 E_F 和真空能级值 E_{vac} , 由公式 $\Phi = E_{vac} - E_F$, Φ 为功函数, E_{vac} 为材料的表面势垒, E_F 为材料的费米能级, 可以计算出典型二元 REB_6 的 (100) 晶面的功函数值. 由图 5 可以看出, (100) 晶面功函数大小顺序为 GdB_6 (2.27 eV) < CeB_6 (2.36 eV) < LaB_6 (2.40 eV) < PrB_6 (2.58 eV) < SmB_6 (2.63 eV) < NdB_6 (2.91 eV). GdB_6 , CeB_6 和 LaB_6 的费米能级附近均具有宽域分布的 d 轨道电子, 因此 (100) 晶面具有较小的功

函数; GdB_6 的费米能级相对位置能量大, 因此 GdB_6 (100) 晶面具有最低的功函数. PrB_6 和 SmB_6 有局域的 f 轨道电子, (100) 晶面表现出相对较大的功函数. NdB_6 的费米能级处于能量相对较小的位置, 且其费米能级附近局域的 f 轨道电子具有较大的态密度, 因此 NdB_6 (100) 晶面有最大的功函数.

3.2 典型 REB_6 单晶的热发射性能

典型二元 REB_6 电子结构及其 (100) 晶面的功函数理论分析表明: 价电子具有 d 态电子的二元 REB_6 有低的功函数, 有利于电子发射; 价电子具有局域的 f 态电子的二元 REB_6 有相对较大的功函数, 不利于电子发射. 因此不同二元 REB_6 在实际使用过程中应该会表现出不同的发射性能. 本节对典型二元高质量单晶 REB_6 的 (100) 晶面进行了热电子发射性能测试. 二元单晶 REB_6 均由光学区熔法获得, 生长的二元单晶 REB_6 由 X 射线摇摆曲线进行测试, 保证其具有良好的单晶质量 [22–24]. 实验结果表明, 光学区熔法制备的单晶 REB_6 外观形貌基本一致, 如图 6(a) 所示, REB_6 单晶体的生长部分比较均匀, 表面光滑有光泽, 无溢出物, 表明单晶质量良好. 图 6(b) 给出了 REB_6 单晶的摇摆曲线, 可以看出各单晶均具有较强的衍射峰, 摇摆曲线光滑、对称性较好, 说明晶体结晶

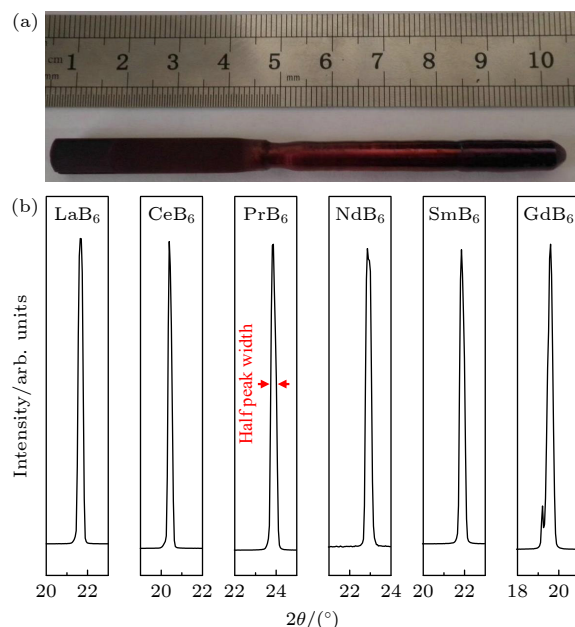


图 6 光学区熔制备的典型二元单晶 REB_6 (a) 实物照片; (b) 摇摆曲线

Fig. 6. Single crystal REB_6 prepared by optical zone melting: (a) Photos; (b) rocking curves.

度高. 各晶体的摇摆曲线半峰宽较小, 均低于 0.2° , 说明单晶体中缺陷密度小, 晶体结晶质量好. 同时也可以看出 GdB_6 单晶的衍射峰具有劈裂现象, 说明 GdB_6 的结晶性相对较差, 对其发射性能不利.

本文采用劳埃衍射定向仪来确定二元 REB_6 单晶体 (100) 晶面, 用线切割将该晶面切割出来进行发射电流密度测试. 图 7 给出了典型二元单晶 REB_6 (100) 晶面在测试温度为 1773 K 下发射电流密度随外加电压的变化曲线. 由图 7 可以看出, 典型二元单晶 REB_6 (100) 晶面的发射性能的实验值跟理论计算值基本一致. 值得关注的是, GdB_6 功函数的理论计算值最小, 但其发射性能测试值要小于 LaB_6 和 CeB_6 的, 原因应该是 GdB_6 属于重稀土硼化物, 在高温下单晶生长及测试时表面会产生少量分相, 导致测试值有偏差造成的. 因此 GdB_6 不适合使用热电子发射领域, 而适合应用在冷场发射领域. 总体上看, 实验结果与理论计算结果的趋势基本一致, 证明第一性原理计算是研究稀土六硼化物材料发射性能的有效方法, 可以为研究电子发射特性提供很好的理论预测.

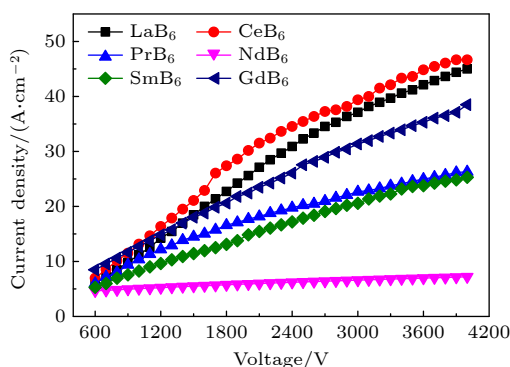


图 7 单晶 REB_6 (100) 晶面的热发射电流密度

Fig. 7. Thermionic emission current density of single crystal REB_6 (100) surfaces.

4 结 论

本文采用第一性原理计算结合实验的方法对具有应用潜力的典型二元单晶 REB_6 (LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , SmB_6 , GdB_6) 的电子结构、(100) 晶面功函数及热电子发射性能进行了研究. 实验和理论计算结果表明, 典型二元 REB_6 (LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , SmB_6 , GdB_6) 具有不同的电子结构, 费米能级附近均具有大的态密度. LaB_6 , CeB_6 和 GdB_6 的导带具有宽域分布的 d 轨道态电子, 有

利于电子发射; PrB_6 , NdB_6 和 SmB_6 的价带具有局域分布的 f 轨道态电子, 不利于电子发射. 典型二元单晶 REB_6 (100) 晶面的发射性能的理论计算值跟电子结构分析相符. 功函数理论计算值大小顺序为 GdB_6 (2.27 eV) < CeB_6 (2.36 eV) < LaB_6 (2.40 eV) < PrB_6 (2.58 eV) < SmB_6 (2.63 eV) < NdB_6 (2.91 eV). 热发射性能的实验值与理论计算值的大小趋势一致. LaB_6 和 CeB_6 具有良好的热发射和场发射性能, GdB_6 的场发射性能良好. PrB_6 和 SmB_6 的功函数值相对较低, 在电子发射领域具有一定潜力, NdB_6 的发射性能相对较差.

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] Zhou N, Zhang W, Zhang X, Liu H, Lu Q, Xiao Y, Liu Y, Jin S, Liao N 2021 *Vacuum* **184** 109929
- [5] Hoyoung J, Friemel G, Ollivier J, Dukhnenko A V, N Yu S, Filipov V B, Keimer B, Inosov D S 2014 *Nat. Mater.* **13** 682
- [6] Wang Y, Zhao J, Yang X, Cheng H, Xu B, Ning S, Zhang J 2019 *Cryst. Res. Technol.* **54** 1800276
- [7] Stankiewicz J, Evangelisti M, Fisk Z 2011 *Phys. Rev. B* **83** 113108
- [8] Nikitin S E, Portnichenko P Y, Dukhnenko A V, Shitsevalova N Y, Filipov V B, Qiu Y, Rodriguezrivera J A, Ollivier J, Inosov D S 2018 *Phys. Rev. B* **97** 075116
- [9] Zhang H, Zhang Q, Zhao G P, Tang J, Zhou O, Qin L C 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 13120
- [10] Paul S, Dohun K, Michael S F, Johnpierre P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 096601
- [11] Sundermann M, Yavaş H, Chen K, Kim D J, Fisk Z, Kasinathan D, Haverkort M W, Thalmeier P, Severing A, Tjeng L H 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 016402
- [12] Liu T, Li Y, Gu L, Ding J, Chang H, Janantha P, Kalinikos B, Novosad V, Hoffmann A, Wu R 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 207206
- [13] Mackenzie A P, Hicks C W 2017 *Nat. Mater.* **16** 702
- [14] Swanson L W, Meneely D R 1979 *Surf. Sci.* **83** 11
- [15] Bao L H, Zhang J X, Zhou S L, Zhang N, Xu H 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 088101
- [16] Futamoto M, Nakazawa M, Kawabe U 1980 *Surf. Sci.* **100** 470
- [17] Olsen G H, Cafiero A V 1978 *J. Cryst. Growth.* **44** 287
- [18] Weng H M, Zhao J Z, Wang Z J, Fang Z, Dai X 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 016403
- [19] Lu F, Zhao J Z, Weng H M, Fang Z, Dai X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 096401
- [20] Qin X, Liu X, Huang W, Bettinelli M, Liu X 2017 *Chem. Rev.* **117** 4488
- [21] Elkelany K E, Ravoux C, Desmarais J K, Cortona P, Pan Y, Tse J S, Erba A 2018 *Phys. Rev. B* **97** 245118

- [22] 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]
- [23] Liu H, Zhang X, Ning S, Xiao Y, Zhang J 2017 *Vacuum* **143** 245
- [24] Liu H L, Zhang X, Wang Y, Xiao Y X, Zhang J X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 048101 (in Chinese) [刘洪亮, 张忻, 王杨, 肖怡新, 张久兴 2018 物理学报 **67** 048101]

Electronic structures and emission properties of typical binary single crystal REB_6 *

Liu Hong-Liang^{1)2)†} Guo Zhi-Ying¹⁾ Yuan Xiao-Feng¹⁾ Gao Qian-Qian¹⁾
Duan Xin-Yu¹⁾ Zhang Xin²⁾ Zhang Jiu-Xing²⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

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

(Received 8 October 2021; revised manuscript received 15 December 2021)

Abstract

Binary rare earth hexaborides (REB_6) have different rare earth elements with different valence electron distributions, which lead to different strange physical properties and different emission properties. However, in the electron emission properties, whether PrB_6 , NdB_6 , SmB_6 and GdB_6 all have excellent emission properties remains to be further studied, and the physical mechanism affecting their emission properties needs investigating. In this paper, the electronic structures, work functions of typical binary single crystal REB_6 (LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , SmB_6 , GdB_6) are studied by first principles calculations. The single crystal REB_6 are prepared by optical zone melting method, and their thermionic electron emission properties are tested experimentally. The theoretical calculation results show that the typical binary REB_6 have large densities of states near the Fermi level. The d-orbitals with broad distributions in conduction bands are beneficial to electron emission. The localized f-orbital electrons in valence bands are not conducive to their electron emission. The theoretical calculations of work functions of typical binary single crystal REB_6 (100) surface are consistent with the analyses of their electronic structures. The theoretical calculation values of work functions are ordered as GdB_6 (2.27 eV) < CeB_6 (2.36 eV) < LaB_6 (2.40 eV) < PrB_6 (2.58 eV) < SmB_6 (2.63 eV) < NdB_6 (2.91 eV). The experimental test results of thermionic electron emission of single crystal show that the experimental thermionic electron properties are consistent with the theoretical ones. The LaB_6 and CeB_6 both have good thermionic and field emission properties, and the GdB_6 has excellent field emission properties.

Keywords: single crystal REB_6 , first principles, work function, thermionic emission

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

DOI: 10.7498/aps.71.20211870

* Project supported by the Doctoral Foundation of Anyang Institute of Technology, China (Grant No. BSJ2021004), the Key Technology Project of Anyang City, China (Grant No. 2021C01GX007), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11804005).

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