

# 多元镧基六硼化物固溶体材料研究进展

余艺平, 王松, 李伟

(国防科技大学 空天科学学院 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)

**摘要:** 多元镧基六硼化物固溶体是异质金属元素进入六硼化镧 ( $\text{LaB}_6$ ) 晶格中取代部分 La 原子而形成含 3 种及以上元素的化合物。相比于单一  $\text{LaB}_6$ , 多元镧基六硼化物固溶体具有更低的电子逸出功和可调节的光吸收性能, 在电子和光学领域应用前景广阔, 受到了众多研究者的关注。由于异质金属元素种类繁多, 且组合方式多样, 导致多元镧基六硼化物固溶体材料体系种类庞大且复杂多变。为此, 本文系统梳理了近年来多元镧基六硼化物固溶体材料在晶体结构、制备工艺及光电性能 3 个方面的研究进展情况, 分析了当前多元镧基六硼化物固溶体材料所面临的难题, 并从理论、技术及应用 3 个方面对多元镧基六硼化物固溶体材料的未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 六硼化镧; 固溶体; 电子逸出功; 光吸收

**中图分类号:** TB321

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)05-1954-09

六硼化镧 (lanthanum hexaboride,  $\text{LaB}_6$ ) 具有熔点高、电子逸出功低及化学稳定性好等优点, 是一种传统的阴极电子发射材料, 在空间电推进、大功率电子管、电子显微镜等军民领域已广泛应用<sup>[1-3]</sup>。近年来,  $\text{LaB}_6$  纳米颗粒还被发现具有可见光穿透和近红外光吸收性能, 是一种新型的光学材料, 可用于汽车玻璃、建筑玻璃、生物医学等领域<sup>[4-8]</sup>。但随着科技的进步, 一方面以空间电推进为例, 其要求  $\text{LaB}_6$  具备更低的电子逸出功, 以发射更大的电子束流<sup>[9-11]</sup>; 另一方面以光学滤光器为例, 其需要  $\text{LaB}_6$  调节对不同波段的光吸收选择性, 以实现某种特定光吸收或透过的功能<sup>[12-13]</sup>。因此, 进一步降低电子逸出功和调节光吸收选择性成为  $\text{LaB}_6$  面临的 2 个重要难题。

采用异质金属元素对  $\text{LaB}_6$  进行固溶掺杂而得到多元镧基六硼化物固溶体材料, 被认为是降低电子逸出功和调节光吸收选择性的共同有效路径<sup>[14-17]</sup>。在降低电子逸出功方面, 20 世纪 60 年代国外有研究者将  $\text{BaB}_6$  或  $\text{SrB}_6$  与  $\text{LaB}_6$  混合得到了多元镧基六硼化物材料, 发现其热发射电流密度是单一  $\text{LaB}_6$  的 2~200 倍<sup>[18]</sup>, 这启示人们多元镧基六硼化物的电子逸出功可能低于  $\text{LaB}_6$ 。此后 Schmidt 等<sup>[19]</sup> 人制备出了  $\text{La}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{B}_6$  和  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{B}_6$  固溶体, 测得两者的电子逸出功分别为 2.3 和 1.9 eV, 均低于  $\text{LaB}_6$  的电子逸出功 2.76 eV, 验证了上述猜想。在调节光吸收选择性方面, 包黎红等<sup>[20]</sup> 人发现掺杂 Ce 元素后的  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  纳米粉

体的吸收谷波长明显往高波段方向移动, 产生了红移现象。类似地, 研究者采用  $\text{Sm}^{[21]}$ 、 $\text{Eu}^{[22]}$  等元素对  $\text{LaB}_6$  纳米粉体进行固溶掺杂也实现了光吸收选择性调节。因此, 低电子逸出功和光吸收可调节的多元镧基六硼化物固溶体材料吸引了众多研究者的关注。

截止目前, 一方面已报道多元镧基六硼化物固溶体中的异质金属元素种类繁多, 其中大部分为 La 系其他稀土元素如 Ce、Nd 等; 另一方面多元镧基六硼化物固溶体的组合方式多样, 如三元  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ <sup>[20]</sup>, 四元  $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Pr}_{1-x-y}\text{B}_6$ <sup>[23]</sup>, 六元  $\text{Ce}_x\text{La}_y\text{Pr}_y\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ <sup>[24]</sup>, 七元  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{B}_6$ <sup>[25]</sup> 及共晶  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.1}\text{B}_6\text{ZrB}_2$ <sup>[26]</sup> 等。但目前影响多元镧基六硼化物固溶体电子逸出功和光吸收选择性能的作用机制尚不清楚, 大部分多元镧基六硼化物固溶体均是以试错法进行优化探索。此外, 鲜有文献报道多元镧基六硼化物固溶体材料的研究进展状况。基于此, 本文将对多元镧基六硼化物固溶体材料的晶体结构、制备工艺及性能的研究进展进行系统梳理, 分析其中存在的疑难点, 并对未来研究方向进行展望, 以期对多元镧基六硼化物固溶体材料的研究与发展提供参考。

## 1 多元镧基六硼化物固溶体晶体结构

$\text{LaB}_6$  与其他稀土六硼化物 ( $\text{ReB}_6$ ) 均为 CsCl 型简单立方晶体结构, 因此理论上  $\text{LaB}_6$  与其他  $\text{ReB}_6$  可无限互溶而形成不同元素组成、不同元素含量的多元

收稿日期: 2022-07-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51902342)

作者简介: 余艺平, 男, 1990 年生, 博士, 国防科技大学空天科学学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-87007664, E-mail: yuyiping12@nudt.edu.cn

镧基六硼化物固溶体,并继续保持简单立方晶体结构,如图 1 所示。但不同稀土金属元素原子半径不同,会导致多元镧基六硼化物固溶体的晶格常数发生改变。梁超龙等<sup>[27]</sup>人采用 XRD 技术表征三元  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$  固溶体材料时,发现随着 Nd 含量增加, XRD 衍射峰往高角度偏移,即晶格常数逐渐变小,这是由于 Nd 原子半径 (0.182 nm) 小于 La 原子半径 (0.188 nm) 所导致的。Yu 等<sup>[28]</sup>人在三元  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  固溶体材料中也观察到此类现象,且进一步计算结果表明  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  固溶体的晶格常数与 Ce 含量呈负线性相关,如图 2。总体而言,多元镧基六硼化物固溶体的晶格常数变化遵从 Vegard 定律,即当固溶异质金属原子半径小于 La 原子时,固溶体的晶格常数会随着固溶异质金属元素含量的增加而线性减小,当固溶异质金属原子半径大于 La 原子半径时则相反。

值得指出的是,Storms 等<sup>[29]</sup>人曾报道稀土六硼化物的晶格常数会影响其电子逸出功,晶格常数越大,电子逸出功越小。周身林等<sup>[30]</sup>人研究发现  $\text{La}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{B}_6$  固溶体的理查生电子逸出功为 2.66 eV,比  $\text{LaB}_6$  的理论电子逸出功降低了 1.5%,分析其原因是 Sm 原子固溶进入  $\text{LaB}_6$  晶格中,使得晶格常数增大所致。但目前在其他许多研究报道中,大多数实验现象却是稀土六硼化物固溶体的晶格常数越小,电子逸出功越低。如 Wang 等<sup>[31]</sup>人采用光学区熔法制备了  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{B}_6$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.3}\text{B}_6$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{B}_6$  及  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.1}\text{B}_6$  4 种单晶材料,其晶格常数和电子逸出功均小于  $\text{LaB}_6$ 。余艺平等<sup>[32]</sup>人在  $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{B}_6$  固溶体多晶材料中也发现同类现象。可见,晶格常数对电子逸出功的影响规律并不一致,未来需要进一步研究两者的相互关系。

## 2 多元镧基六硼化物固溶体制备工艺

不同于制备  $\text{LaB}_6$  材料,多元镧基六硼化物固溶体除了要实现镧元素与硼元素结合外,还要实现不同异

质金属元素与 La 元素在原子级别的相互取代而形成固溶体,制备难度相对更大。下面从粉体、块体材料两方面总结多元镧基六硼化物固溶体的制备工艺研究进展。

### 2.1 固溶体粉体的制备工艺

高质量的多元镧基六硼化物固溶体粉体不仅可以应用于光电、生物医学等领域,也是制备块体材料的关键原料。截止目前,已报道的多元镧基六硼化物固溶体粉体的制备工艺主要包括:硼/碳热还原法、硼氢化钠热还原法及熔盐法。

#### 2.1.1 硼/碳热还原法

硼/碳热还原法是利用单质硼、碳或碳化硼作为还原剂,将 2 种或以上镧系稀土金属化合物(一般是稀土氧化物)的混合物还原成多元镧基六硼化物的一种方法,其涉及的反应原理如式(1)~式(3)所示<sup>[33-37]</sup>。柳术平等<sup>[33]</sup>人将  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  及 B 粉按一定比例混合均匀后,在 1400~1800 °C 还原 1~3 h,获得了系列  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  粉体。当反应温度过低时,产物中会残留  $\text{B}_4\text{C}$  与 B 粉,而反应温度过高则会导致产物粉体

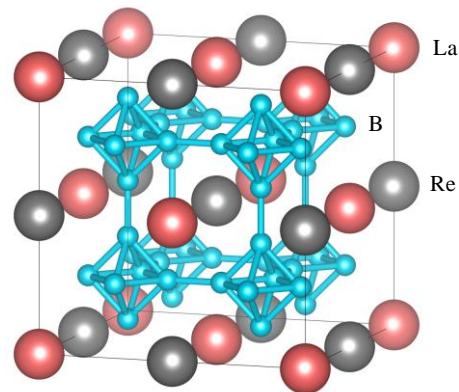


图 1 多元镧基六硼化物固溶体的晶体结构示意图

Fig.1 Crystal structure of multicomponent lanthanum based hexaboride solid solutions

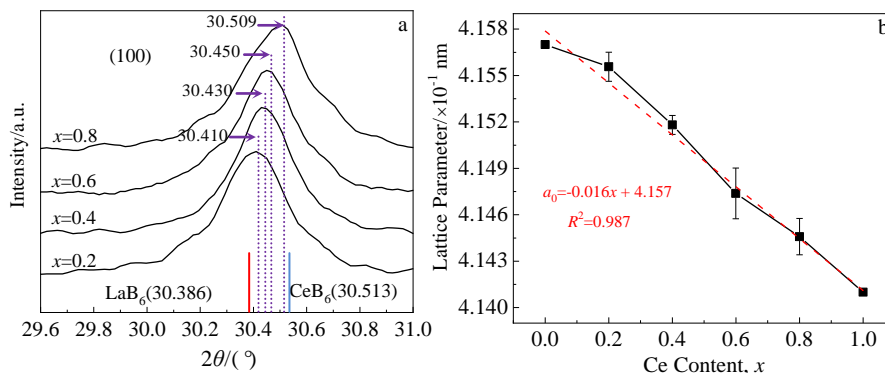
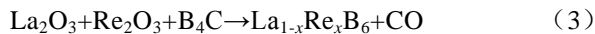
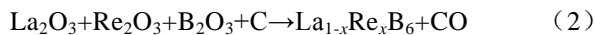
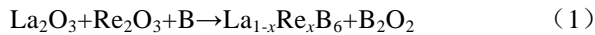


图 2  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  固溶体材料的(110)晶面衍射峰和晶格常数随 Ce 含量的变化

Fig.2 XRD patterns of (110) crystal plane (a) and variation of lattice constant of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  solid solutions with Ce content (b)<sup>[28]</sup>

粒径增大且团聚成块。Menaka 等<sup>[34]</sup>人则采用水热合成的  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{OH})_3$  为金属源，以单质 B 为硼源兼还原剂，在 1300 °C 保温 6 h 之后得到了系列  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  粉体，且发现随着 Ce 含量的增加，粉体的形貌逐渐由立方状向长棒状、锥体状转变，平均尺寸介于 200~600 nm 之间。总体而言，硼/碳热还原法原材料来源广，工艺简单，易实现规模化生产，但也存在一定不足，如反应温度高，反应不完全，得到的产物需要进行提纯处理等<sup>[38]</sup>。



### 2.1.2 硼氢化钠热还原法

硼氢化钠热还原法是目前文献报道较多的方法，其通过借助硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ ) 的高还原活性，又兼作硼源的特性，将多种稀土金属化合物还原成多元稀土金属六硼化物，具体的反应原理如式 (4)、式 (5) 所示<sup>[39-41]</sup>。包黎红等<sup>[20]</sup>人以  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  为稀土源，以  $\text{NaBH}_4$  为硼源，在 1200 °C 真空条件下反应 2 h 制备出了单相固溶的  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  粉体，且不同组成粉体的微观结构基本一致，形貌为立方状，平均粒度约为 200 nm。Mattox 等<sup>[40]</sup>人以  $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{EuCl}_3$  及  $\text{NaBH}_4$  为原料，在 450 °C 氩气条件下反应 1 h 制备得到了粒度仅约为 17 nm 的  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  纳米粉体，而且发现随着 Eu 含量的增加， $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  纳米粉体的晶格常数和金属空位都逐渐减小。相比于硼/碳热还原法，硼氢化钠热还原法充分利用了  $\text{NaBH}_4$  的强还原性，可在较低温度和较短时间内制备出多元镧基稀土六硼化物，但由于此反应是在固相环境中进行的，生成的产物易团聚。



### 2.1.3 熔盐法

熔盐法是通过利用反应物在液态熔盐介质中反应

而生成目标产物的方法<sup>[42-46]</sup>。早期，Portehault 等<sup>[43]</sup>人报道以  $\text{NbCl}_5$  或  $\text{HfCl}_4$  等为金属源，以  $\text{NaBH}_4$  为硼源，以  $\text{LiCl-KCl}$  共晶盐为熔盐介质，将三者按一定比例混合后，加热至 700~900 °C 并保温，制备出了  $\text{NbB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$  等系列单一金属硼化物。随后，Yu 等<sup>[28]</sup>人将  $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{CeCl}_3$  同时作为金属源引入反应体系中，借助液态熔盐介质，在 600~1000 °C 制备出了不同 Ce 含量的  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  纳米粉体，并通过 XRD、TEM 技术发现  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  纳米粉体中 La、Ce、B 3 种元素分布均匀，如图 3 所示，即 Ce 元素实现了对  $\text{LaB}_6$  的固溶掺杂。相比于前面 2 种方法（属于固相法范畴），熔盐法属于液相法范畴，在液态熔融盐中，反应物可以达到原子级或分子级别的混合，从而缩短反应距离、反应时间，而产物的粒径也更小，分散性更好，但不足的是后期需要将目标产物与熔盐进行分离处理。

## 2.2 固溶体块体的制备工艺

作为一种性能优异的阴极材料，多元镧基六硼化物固溶体材料主要是以结构件的形式应用于实际工程中，如空间电推进用空心阴极、医用 CT 的 X 光管等，因此高质量块体材料的制备是实现其工程应用的关键。目前，多元镧基六硼化物固溶体块体材料的制备方法主要包括热压/放电等离子烧结法、反应烧结法及光学区熔法等。

### 2.2.1 热压/放电等离子烧结法

热压/放电等离子烧结法通常以多种稀土六硼化物混合粉体或一种多元稀土六硼化物固溶体粉体为原料，经热压或放电等离子烧结得到多元镧基六硼化物固溶体块体材料。柳术平等<sup>[33]</sup>人以硼/碳热还原法制备的多元镧基六硼化物粉体为原料，经热压烧结制备得到了系列  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{B}_6$  与  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  块体材料，并以致密度作为衡量指标，探索出较优热压烧结工艺条件为：温度 1850~2200 °C，压力为 30~75 MPa，保压时间为 10~15 min。张宁等<sup>[46]</sup>人则以高能球磨法所制备的

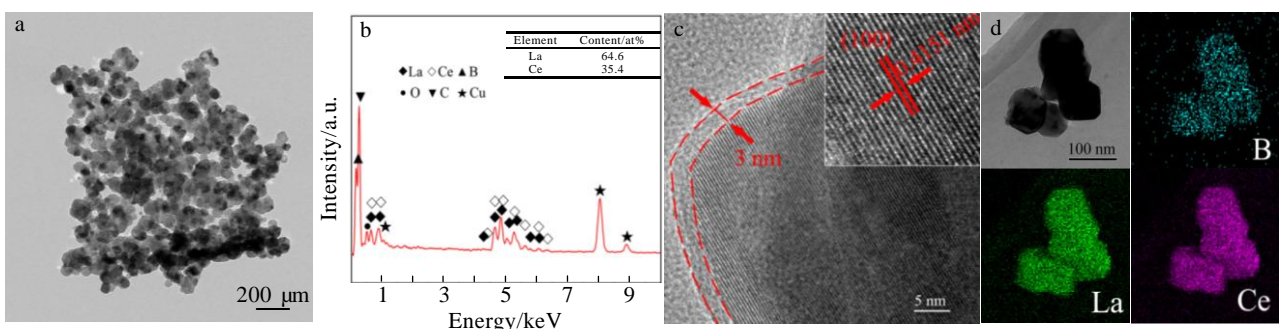


图 3 熔盐法  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  固溶体纳米粉体的微观结构与元素组成分布

Fig.3 Microstructure and chemical composition of  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  solid solution nanopowders synthesized by molten salt method: (a) TEM image, (b) EDS analysis results, (c) HRTEM image, and (d) EDS elements distribution<sup>[28]</sup>

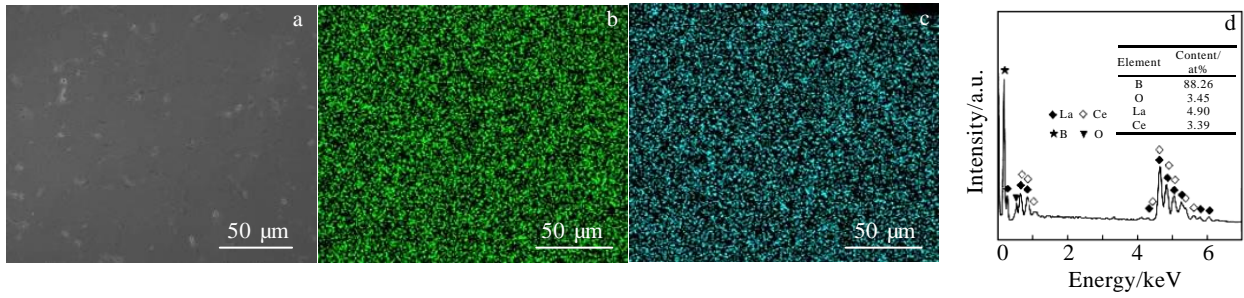


图 4 热压法 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> 多晶材料微观结构与元素分布

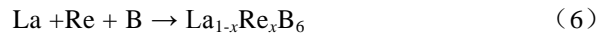
Fig.4 SEM image (a), element distribution of La (b), Ce (c), and EDS analysis results (d) of La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> polycrystalline fabricated by hot pressing sintering<sup>[47]</sup>

La<sub>0.6</sub>Eu<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> 纳米粉体为原料，经放电等离子烧结，在 1450 °C、60 MPa 下制备得到了高致密的 La<sub>0.6</sub>-Eu<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> 多晶块体材料，且发现随着粉末粒度的减小，材料的密度、强度及热电子发射性能都会提升。此外，余艺平等<sup>[47]</sup>人以熔盐法制备的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 固溶体纳米粉体为原料，经热压烧结制备得到了相对密度约 98% 的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 多晶材料，并通过元素分布表征，验证了纳米粉体中的 Ce 元素在烧结致密化过程中没有固溶析出而分相，如图 4 所示。但截至目前，尚不见有关多元镧基六硼化物块体材料的烧结机理报道，而这是决定其烧结致密化过程的关键，未来有待进一步研究。

2.2.2 反应烧结法

反应烧结法是以金属或金属氢化物与单质硼粉体为原料，在高温下同步发生反应和烧结致密化而获得多元镧基六硼化物固溶体块体材料的一种方法，具体的反应原理如式 (6)、式 (7) 所示<sup>[48-50]</sup>。相对于直接以稀土六硼化物粉体进行烧结，反应烧结法由于反应物之间的反应会释放热量，同时界面受到化学反应驱动力作用更易结合，因而制备的固溶体块体材料致密度更高。马汝广等<sup>[48]</sup>人首先利用氢直流电弧法制备了 LaH<sub>2</sub>、PrH<sub>2</sub> 纳米粉体，然后将其与硼粉混合经放电等离子烧结在 1450 °C 制备得到了致密的多晶 La<sub>0.4</sub>-Pr<sub>0.6</sub>B<sub>6</sub> 固溶体块体材料，其抗弯强度达到 225 MPa，是传统热压烧结 LaB<sub>6</sub> 陶瓷的 2 倍。梁超龙等<sup>[27]</sup>人以同样工艺制备了相对密度为 93.8%~96.6% 的 La<sub>1-x</sub>-Nd<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 固溶体块体。研究发现在反应烧结过程中金属变成了液态，为烧结过程中的传质提供了通道，进而提高了烧结致密化程度。此外，Zhou 等<sup>[49]</sup>人在以 LaH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub> 及 B 粉为原料经放电等离子烧结制备 La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> 陶瓷时，发现所得陶瓷并不是 La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> 固溶体，而是包含 LaB<sub>6</sub> 与 BaB<sub>6</sub> 两相，且两相在微观

结构上呈分散状，如图 5 所示。导致这种现象的原因是 La 离子的价态、半径分别为+3 价、0.106 nm，而 Ba 离子的价位、半径分别为+2 价、0.134 nm，两者在六硼化物简单立方晶胞中无法相互替代。因此，在采用反应烧结法制备多元镧基六硼化物固溶体块体材料时，需要重点关注反应烧结过程中的分相问题。



2.2.3 光学区熔法

光学区熔法通过借助特定光源在复相稀土六硼化物陶瓷块体或多元稀土六硼化物固溶体陶瓷块体局部加热熔融，基于有序调控籽晶与熔融区的温度梯度差，并不断移动样品或光源实现定向凝固冷却而得到单晶的多元稀土六硼化物固溶体块体材料。由于单晶材料内部缺陷少，其性能比多晶材料更为优异，因此这种方法以前一直被国外视为核心技术而加以保护，鲜有文献报道。近年来，国内在以张久兴教授团队为代表的研究人员共同努力下，已在光学区熔法制备多元稀土六硼化物固溶体单晶块体材料方面取得许多进步，

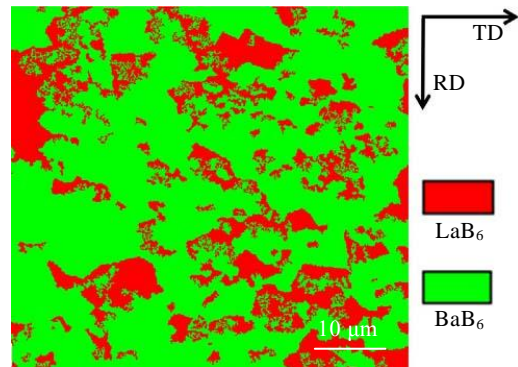


图 5 反应烧结法 La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> 块体材料的物相分布  
Fig.5 Grains distribution of La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> bulk material<sup>[49]</sup>

先后制备出三元  $\text{La}_{1-x}\text{Re}_x\text{B}_6$ <sup>[51-52]</sup>, 四元  $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Pr}_{1-x-y}\text{B}_6$ <sup>[23]</sup>, 甚至六元  $\text{Ce}_x\text{La}_y\text{Pr}_z\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ <sup>[24]</sup>等固溶体单晶块体材料, 其直径 4~6 mm, 长度 30~50 mm, 如图 6 所示。

在光学区熔法过程中生长速度、熔区温度等工艺条件对单晶质量有重要影响。包黎红在采用光学区熔法制备  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  单晶时, 发现当生长速度为 12 mm/h 时, 产物在生长方向上为孪晶, 只有当生长速度为 7~8 mm/h 时, 才能消除孪晶而得到高质量的单晶<sup>[53]</sup>。Wang 等<sup>[54]</sup>人通过 X 射线衍射分析不同生长速度下 (5~9 mm/h) 制备的单晶  $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{B}_6$  的 (100) 晶面摇摆曲线, 发现仅在生长速度 7 mm/h 下, 摇摆曲线才未出现分峰, 表明此时的晶体质量好, 内部缺陷少。此外, 李录录在制备  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$  单晶时还发现, 在 Gd 元素含量较小时, 由于熔区温度高, 样品中 Gd 元素挥发严重, 因此无法制备 Gd 元素含量较小的  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$  单晶<sup>[55]</sup>。可见, 光学区熔法虽然能制备出高质量的多元稀土六硼化物固溶体单晶块体材料, 但其技术要求高, 控制难度大, 而且难以获得大尺寸样品, 未来需要进一步细化研究。

### 3 多元镧基六硼化物固溶体性能

鉴于多元镧基六硼化物固溶体材料主要应用于电子发射和光吸收两个领域, 下面主要对其电子逸出功和光吸收特性的研究进展进行梳理。

#### 3.1 电子逸出功

根据 Richardson 热电子发射公式:

$$J = AT^2 \exp(-\Phi/KT) \quad (8)$$

式中  $J$  为热发射电流密度,  $A$  为 Richardson 常数,  $K$  为 Boltzman 常数,  $T$  为温度,  $\Phi$  为材料的电子逸出功。由式(8)可知, 电子逸出功是影响热发射电流密度的材

料因素, 材料电子逸出功越小, 热发射电流密度越大。表 1 统计了近年来国内外报道的多元镧基六硼化物固溶体的有效电子逸出功。由表可知, 不同元素种类或含量的多元镧基六硼化物固溶体的电子逸出功均有一定差异, 其中四元  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.1}\text{B}_6$  单晶材料表现出相对较低的电子逸出功 2.56 eV。但总体来看, 多元镧基六硼化物固溶体电子逸出功随元素组成或含量的变化规律不明显。而且, 相对于单一  $\text{LaB}_6$  材料, 多元镧基六硼化物固溶体的电子逸出功没有显著降低, 均在 2.5~2.9 eV 之间, 有的固溶体系如  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{B}_6$  甚至高于  $\text{LaB}_6$ <sup>[52]</sup>。此外, 即使掺杂元素和含量相同, 不同研究者报道的多元镧基六硼化物固溶体的电子逸出功也有较大差异, 如李录录等<sup>[52]</sup>人报道的  $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{B}_6$  单晶 (100) 晶面的电子逸出功为 2.88 eV, 而张繁星等<sup>[61]</sup>人报道的相同组成和晶面  $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{B}_6$  单晶的电子逸出功则为 2.71 eV。对比文献[27]和[52], 甚至还可发现  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{B}_6$  单晶的电子逸出功 (2.95 eV) 高于  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{B}_6$  多晶 (2.93 eV), 这与传统单晶材料热电子发射性能优于多晶材料不相符。导致这种现象的原因, 一方面是现有阴极材料热电子发射性能测试方法不一致所引起的测量误差, 另一方面是电子逸出功是经多次数据近似拟合后推导得到的数据值而非直接测量值, 因而存在一定的数据处理误差。为此, 未来迫切需要建立多元镧六硼化物固溶体材料电子逸出功的测试标准。在统一的测试标准下, 不同组成多元镧基六硼化物固溶体的电子逸出功即可进行横向对比, 最终得到较优的材料组成体系。

进一步, 研究者采用理论推断和理论计算的方式对多元镧基六硼化物固溶体电子逸出功不同于单一  $\text{LaB}_6$  的原因进行了分析。其中, 周身林等<sup>[30, 49]</sup>人认为 Sm 掺杂进入  $\text{LaB}_6$  晶格后导致固溶体的晶格常数变

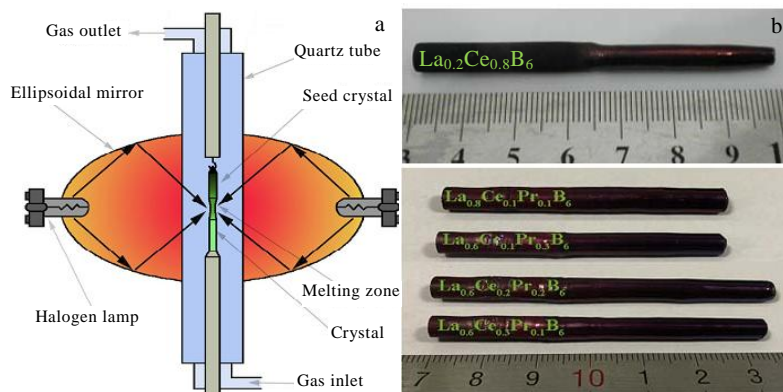


图 6 光学区熔法制备多元镧基六硼化物固溶体单晶材料示意图与单晶实物照片

Fig.6 Schematic of optical floating zone method (a) and multicomponent lanthanum based hexaboride single crystals (b)<sup>[23, 51]</sup>

大, 进而降低了电子逸出功, 但晶格常数影响电子逸出功的作用机制没有进一步明确。而对于  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$  体系, 其提出两关键原因: 一是 Ba 原子取代 La 原子, 在表面产生偶极层, 降低了电子逸出表面的势垒; 二是 Ba 原子进入晶格后会导致费米能级的电子密度减小而降低电子逸出功。李录录等<sup>[52]</sup>人对  $\text{La}_x\text{Nd}_{1-x}\text{B}_6$  电子逸出功大于  $\text{LaB}_6$  的原因进行了理论分析, 认为 Nd 掺杂会导致固溶体晶格排列破坏加剧, 使得表面势垒增加, 最终导致电子逸出功增大。Liu 等<sup>[59]</sup>人通过第一性原理计算, 发现  $\text{LaB}_6$  的电子逸出功与费米能级位置、电子态密度以及费米能级附近的价电子密切相关, 固溶掺杂 d 轨道电子活跃的其他稀土元素 (如 Ce、Gd 等) 可改变电子态密度和费米能带位置, 最终使得电子逸出功降低。这从一定程度上揭示了影响电子逸出功的材料本质因素, 可为多元镧基六硼化物固溶体的优化提供指导。因此可以预见, 采用第一性原理计算分析方法将不仅有助于提升对多元镧基六硼化物固溶体电子逸出功的认识, 而且可快速获得较优的多元镧基六硼化物固溶体材料体系, 是未来亟待发展的方向之一。

此外研究还发现, 多元镧基六硼化物的电子逸出功与致密度、晶面取向密切相关。一般而言, 材料致密度越高, 其内部电子自由运动受到的阻碍越小, 因而材料的电子逸出功越低, 如有研究者对比不同致密度的  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$  多晶材料, 发现随着致密度的升高, 多晶材料的电阻率不断减小, 而电子逸出功也随之降低<sup>[55]</sup>。鲁新等<sup>[62]</sup>人通过控制放电等离子烧结温度制备得到了致密度介于 78.84%~93.47% 的系列  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{B}_6$  多晶阴极材料, 并表征了它们的热电子发射性能, 结

果同样显示, 随着致密度的提高,  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{B}_6$  多晶阴极材料的电子逸出功可由 2.93 eV 降至 2.75 eV。而对于晶面取向而言, 早前研究者们在对单一  $\text{LaB}_6$  进行研究时就发现, 由于各晶面原子密度不同, 其电子逸出功也不同, 其中  $\Phi(100) < \Phi(110) < \Phi(111) < \Phi(211)$ <sup>[63]</sup>。随后这种现象也在多元镧基六硼化物固溶体材料中被发现。包黎红等<sup>[64]</sup>人对比了  $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{B}_6$  单晶的(110)晶面和(310)晶面的平均有效逸出功, 其分别为 2.85 和 2.80 eV, 这可能是由于不同晶面方向上稀土金属原子核硼原子的占位及结合能的不同, 进而导致原子对电子束缚能 (势垒) 不同所造成的。另外, 也有研究者指出由于镧基六硼化物具有简单立方晶体结构, 其晶体在生长过程中会发生(100)晶面择优取向生长, 进而使得(100)晶面较其他晶面的缺陷密度少, 电子更容易逸出, 因而(100)晶面的电子逸出功更低, 如张繁星等<sup>[61]</sup>人发现相同工艺条件制备出来的  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6(x=0.1, 0.3)$  单晶, 其(100)晶面的电子逸出功均低于或等于(310)晶面。总体而言, 为获得电子逸出功更低的多元镧基六硼化物固溶体, 一方面应优化固溶体的元素组成和含量, 另一方面应尽可能提高固溶体的致密度和选取(100)晶面作为热电子发射表面。

### 3.2 光吸收特性

自 21 世纪初澳大利亚学者报道  $\text{LaB}_6$  纳米粒子具有优异的可见光穿透而近红外光吸收性能以来, 多元镧基六硼化物固溶体由于具有比单一  $\text{LaB}_6$  更丰富的电子结构, 其光吸收特性也收到了广大研究者关注<sup>[4]</sup>。图 7 总结了已报道的几种三元镧基六硼化物固溶体纳米颗粒光吸收谱图的吸收谷位置随元素组成的变化<sup>[16, 20, 22, 65]</sup>。由图 7 可知, 当元素种类的情况下相同时,

表 1 多元镧基六硼化物固溶体的有效电子逸出功

Table 1 Effective work function of multicomponent lanthanum based hexaboride solid solutions

Materials	Preparation method	Crystal structure	Effective work function/eV
$\text{LaB}_6$ <sup>[56-58]</sup>	-	Single crystal/ polycrystalline	2.59-2.86
$\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{B}_6$ <sup>[49]</sup>	Spark plasma sintering	Polycrystalline	2.62
$\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{B}_6$ <sup>[48]</sup>	Spark plasma sintering	Polycrystalline	2.84
$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$ <sup>[42]</sup>	Spark plasma sintering	Polycrystalline	2.76
$\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{B}_6$ <sup>[51]</sup>	Optical floating zone technique	Single crystal	2.61
$\text{La}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{B}_6$ <sup>[50]</sup>	Spark plasma sintering	Polycrystalline	2.66
$\text{La}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{B}_6$ <sup>[59]</sup>	Optical floating zone technique	Single crystal	2.84
$\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{B}_6$ <sup>[59]</sup>	Optical floating zone technique	Single crystal	2.79
$\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{B}_6$ <sup>[52]</sup>	Optical floating zone technique	Single crystal	2.95
$\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$ <sup>[27]</sup>	Spark plasma sintering	Polycrystalline	2.72
$\text{La}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{B}_6$ <sup>[60]</sup>	Spark plasma sintering	Polycrystalline	2.79
$\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.1}\text{B}_6$ <sup>[31]</sup>	Optical floating zone technique	Single crystal	2.56
$\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.2}\text{B}_6$ <sup>[23]</sup>	Optical floating zone technique	Single crystal	2.62
$\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{B}_6$ <sup>[54]</sup>	Optical floating zone technique	Single crystal	2.61
$\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ <sup>[24]</sup>	Optical floating zone technique	Single crystal	2.62

随着其他金属元素含量的增多，三元镧基六硼化物固溶体纳米颗粒的光吸收谷位置往高波段偏移，即发生了红移现象。而对比不同掺杂金属元素则可发现，除第二主族元素 Sr 掺杂的体系外，当掺杂量相同时，随着掺杂稀土元素原子序数增加 (Ce < Sm < Eu)，三元镧基六硼化物固溶体纳米颗粒的光吸收谷位置更偏向于高波段。此外，Li 等<sup>[66]</sup>人还研究了三元  $La_{1-x}Sm_xB_6$  固溶体纳米线的光吸收特性，同样也发现随着 Sm 含量的增多，其光吸收谷位置会发生红移，但偏移量低于纳米粉体。

关于三元镧基六硼化物固溶体纳米颗粒的光吸收谷位置红移的原因，大部分研究报道分析认为这主要与固溶体的表面等离子共振频率能量有关， $LaB_6$  的表面等离子共振频率能量为 2.0 eV，对应于透射光波长 610 nm 左右，而当掺杂稀土元素后其表面等离子共振频率会下降，如  $La_{0.875}Sm_{0.125}B_6$  为 1.92 eV<sup>[21]</sup>，相应地透射光波长会增大。Chao 等<sup>[21]</sup>人进一步采用第一性原理计算分析了三元  $La_{1-x}Sm_xB_6$  固溶体的电子态密度分布，发现相比于  $LaB_6$ ， $La_{1-x}Sm_xB_6$  固溶体近费米能级表面 4f 轨道电子分布发生了变化，最终导致表面等离子共振频率能量改变。此外，部分研究者发现固溶体表面等离子共振频率通常对应于固溶体能量损失光谱的峰位，如程大伟等<sup>[67]</sup>人采用第一性原理计算了三元  $Sm_{0.875}Eu_{0.125}B_6$  固溶体的能量损失谱，其在低能量区的谱峰位置为 1.25 eV，与表面等离子共振频率相一致。进一步，由于能量损失谱可由物质的介电函数转化得到，也即表面等离子共振频率与介电函数密切相关。Yoshio 等<sup>[68]</sup>人使用 HSE06 泛函计算了  $Ca_xLa_{1-x}B_6$  的介电函数，发现介电函数、表面等离子共振频率随 Ca 含量的变化规律一致，最后建立了介电函数-表面等离子共振频率-可见光吸收的相互关系，并得到在可

见光区域，随着 Ca 含量的增多 (不超过 20%)，介电函数虚部数值减少，表面等离子共振频率增大，可见光穿透率更大。可见，介电函数在多元镧基六硼化物固溶体的光学特性分析中是一个非常有效的判断依据，可为未来光吸收特性可调的多元镧基六硼化物固溶体的筛选提供有效参考。

### 4 总结与展望

多元镧基六硼化物固溶体具有较低电子逸出功和可调节的光吸收选择性，是一种极具发展潜力的新型光电功能结构材料。但目前影响多元镧基六硼化物固溶体材料电子逸出功和光吸收特性的关键因素尚不明确，相应固溶体粉体与块体材料的制备工艺存在成本高或技术难度大等不足。未来可从以下三方面开展进一步研究：

1) 从理论上揭示影响多元镧基六硼化物固溶体材料电子逸出功和光吸收的本质机制。可借助第一性原理建立材料组成、结构与性能之间的相互关系，找出影响材料电子逸出功和光吸收性能的关键因素，并在此基础上开发出高通量计算方法，快速优化多元镧基六硼化物固溶体材料的组成，为后续材料的制备提供理论指导。

2) 从技术上发展多元镧基六硼化物固溶体材料的高质量、低成本制备方法。现有固溶体粉体制备工艺均存在一定不足，不适宜大规模生产，而固溶体块体制备工艺虽然成熟，但如何实现特定晶面取向或功能作用材料的制备还有待进一步研究。未来可综合利用各种制备工艺优点，开展粉体到块体全流程制备工艺设计，以获得质量好、性能优异的多元镧基六硼化物固溶体材料。

3) 从应用上推进多元镧基六硼化物固溶体材料在电子、光学领域的考核评估。建立多元镧基六硼化物固溶体材料电子发射与光吸收特性的测试标准，指导不同材料体系的性能对比与筛选。开展实际阴极器件或光吸收器件的制备，考核实际器件在工作条件下的服役性能，并表征其失效模式，进而为多元镧基六硼化物固溶体材料的应用与优化提供依据。

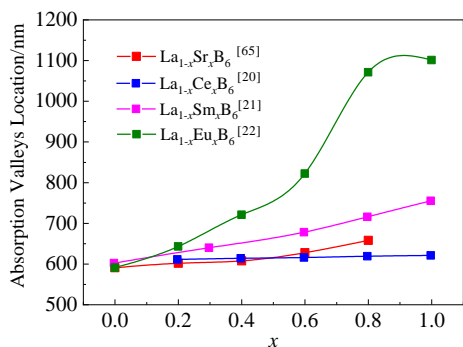


图 7 多元镧基六硼化物固溶体光吸收谷位置随掺杂元素含量变化

Fig.7 Change of light absorption valley position of multicomponent lanthanum based hexaboride solid solutions with doped elements content

### 参考文献 References

[1] Jia Yanhui(贾艳辉), Zhang Tianping(张天平). *Chinese Journal of Vacuum Science and technology*(真空科学与技术学报)[J], 2016, 36(6): 690

[2] Zhang H, Tang J, Yuan J S et al. *MRS Bulletin*[J], 2017, 42(7): 511

[3] Goebel D M, Chu E. *Journal of Propulsion and Power*[J], 2014, 30(4): 893

[4] Schelm S, Smith G B. *Applied Physics Letters*[J], 2003, 82(24):

- 4346
- [5] Hang C L, Yang L X, Liang Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44: 8427
- [6] Sani E, Mercatelli L, Meucci M *et al.* *Scientific Reports*[J], 2017, 7: 718
- [7] Wang Y, Fang C, Li X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 803: 757
- [8] Chen M C, Lin Z W, Ling M H *et al.* *ACS Nano*[J], 2016, 10: 93
- [9] Kubota K, Oshio Y, Watanabe H *et al.* *The Japan Society for Aeronautical and Space Sciences*[J], 2019, 62(1): 11
- [10] Becatti G, Goebel D M, Polk J E *et al.* *Journal of Propulsion and Power*[J], 2018, 34(4): 893
- [11] Chen Xing(陈兴), Zhang Yan(张岩), Kang Xiaolu(康小录). *Vacuum Electronics(真空电子技术)*[J], 2021, 353(4): 1
- [12] Chao L M, Bao L H, Wei W *et al.* *Solar Energy*[J], 2019, 190: 10
- [13] Li Yishan(李奕杉), Zhong Nianbing(钟年丙), Liao Qiang(廖强) *et al.* *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*[J], 2017, 38(8): 1021
- [14] Takeda M, Terui M, Takahashi N *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2006, 179: 2823
- [15] Bao L H, Zhang J X, Zhou S L. *Journal of Inorganic Materials*[J], 2011, 26(10): 1116
- [16] Zhukova E S, Gorshunov B P, Komandin G A *et al.* *Physical Review B*[J], 2019, 100: 104 302
- [17] Mattox T M, Urban J J. *Materials*[J], 2018, 11: 2473
- [18] Xu Guangxian(徐光宪). *Rare Earths(稀土)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995
- [19] Schmidt P H, Joy D C. *Journal of Vacuum Science and Technology*[J], 1978, 15(6): 1809
- [20] Bao Lihong(包黎红), Chao Luomeng(朝洛蒙), Wei Wei(伟伟) *et al.* *Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2015, 64(9): 096 104
- [21] Chao L M, Bao L H, Shi J J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 622: 618
- [22] Bao L H, Chao L M, Wei W *et al.* *Materials Letters*[J], 2015, 139: 187
- [23] Wang Y, Yang X Y, Ning S Y *et al.* *Vacuum*[J], 2019, 165: 157
- [24] Ning S Y, Iitaka T, Xu D D *et al.* *Physica Status Solidi A*[J], 2019, 216: 1 800 706
- [25] Makeev K M, Gurin V N, Derkachenko L I *et al.* *Technical Physics Letters*[J], 2016, 42(1): 1
- [26] Wang Y, Yang X Y, Ning S Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 818: 152 924
- [27] Liang Chaolong(梁超龙), Zhang Xin(张忻), Zhang Jiuxing(张久兴) *et al.* *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2015, 30(4): 363
- [28] Yu Y P, Wang S, Li W. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101: 4498
- [29] Storms E K. *Journal of Applied Physics*[J], 1981, 52(4): 2961
- [30] Zhou Shenlin(周身林). *Research on Preparation, Structure and Properties of Polycrystalline Rare Earth Hexaboride Cathodes(多晶稀土六硼化物阴极的制备、结构与性能研究)*[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011
- [31] Wang Y, Zhang J X, Yang X Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 769: 706
- [32] Yu Yiping(余艺平), Wang Song(王松), Li Wei(李伟). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(6): 2201
- [33] Liu Shuping(柳术平), Yang Qingshan(杨庆山), Chen Weiping(陈卫平) *et al.* *Rare Metals & Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金)*[J], 2006, 34(3): 8
- [34] Menaka, Patra R, Ghosh S *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2012, 194: 173
- [35] Carlsson M, Garcia F J, Johnsson M *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2005, 40: 2991
- [36] Takeda H, Kuna H, Adachi K. *Journal of American Ceramic Society*[J], 2008, 91(9): 2897
- [37] Yilmaz D, Koc N. *Journal of the Australian Ceramic Society*[J], 2022, 58(1): 259
- [38] Huang Meisong(黄美松), Chen Yunzhi(陈云志), Zhang Yaobin(张耀斌) *et al.* *Rare Metals & Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金)*[J], 2011, 39(4): 17
- [39] Bao L H, Wurentuya B, Wei W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 617: 235
- [40] Mattox T M, Coffman D K, Roh I *et al.* *Materials*[J], 2018, 11: 226
- [41] Tao Ruyu(陶如玉), Bao Lihong(包黎红), Hong Lian(红莲) *et al.* *Journal of Inner Mongolia Normal University(内蒙古师范大学学报)*[J], 2018, 47(3): 217
- [42] Bao L H, Qi X P, Bao T N *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 731: 332
- [43] Portehault D, Devi S, Beaunier P *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2011, 123: 3320
- [44] Li Z N, Ou Y J, La P Q *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2018, 36: 623
- [45] Bao K, Liu C, Damavandi B Y *et al.* *Journal of Ceramic Science and Technology*[J], 2016, 7(4): 403
- [46] Zhang Ning(张宁), Zhang Jiuxing(张久兴), Bao Lihong(包黎红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(2): 311
- [47] Yu Yiping(余艺平). *Preparation and Modification of LaB<sub>6</sub>*



- Polycrystalline Cathode Material*(LaB<sub>6</sub>多晶阴极材料的制备及掺杂改性研究)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2018
- [48] Ma Ruguang(马汝广), Liu Danmin(刘丹敏), Zhou Shenlin(周身林) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2010, 25(7): 743
- [49] Zhou S L, Zhang J X, Bao L H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 611: 130
- [50] Zhou S L, Zhang J X, Liu D M *et al.* *Physica Status Solidi A*[J], 2014, 211(3): 555
- [51] Ning S Y, Iitaka T, Yang X Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 760: 1
- [52] Li Lulu(李录录), Zhang Xin(张忻), Liu Hongliang(刘洪亮) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2017, 31(18): 21
- [53] Bao Lihong(包黎红). *Research on Preparation, Structure and Properties of Polycrystalline and Single crystal Rare Earth Hexaboride Cathode Materials*(稀土六硼化物多晶和单晶阴极材料的制备、结构与性能研究)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2012
- [54] Wang P, Zhang J X, Yang X Y *et al.* *Crystal Research and Technology*[J], 2017, 52(11): 1 700 159
- [55] Li Lulu(李录录). *Research on Preparation and Properties of Cathode Materials (La<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>)B<sub>6</sub>* ((La<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>)B<sub>6</sub> 阴极材料的制备及性能研究)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2017
- [56] Uijtewaal M A, Wijs G A, Groot R A. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2006, 110: 18 459
- [57] Pelletier J, Pomot C. *Applied Physics Letter*[J], 1979, 34(4): 249
- [58] Bao Lihong(包黎红), Zhang Jiuxing(张久兴), Zhou Shenlin(周身林) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2011, 60(10): 16501
- [59] Liu H L, Zhang, Xiao Y X *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 434: 613
- [60] Wei Yongfeng(魏永峰). *Research on Preparation and Properties of DyB<sub>6</sub> and La<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>B<sub>6</sub> Polycrystalline by Spark Plasma Sintering*(放电等离子烧结制备 DyB<sub>6</sub>、La<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>B<sub>6</sub>多晶块体及其性能研究)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011
- [61] Zhang Fanxing(张繁星). *Research on Preparation and Properties of Cathode Materials La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>B<sub>6</sub>*(La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>B<sub>6</sub>阴极材料制备及性能研究)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2014
- [62] Lu Xin(鲁新). *Research on Preparation and Properties of Ca-doped La-based Compound Hexaboride Cathode Materials*(钙掺杂镧基复合六硼化物阴极材料制备与性能研究)[D]. Tianjing: Hefei University of Technology, 2021
- [63] Uijtewall M A, De Wijs G A, De Groot R A. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2006, 110(37): 18 459
- [64] Bao Lihong(包黎红), Tao ruyi(陶如玉), Tegus(特古斯). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2018, 49(4): 04 094
- [65] Zhang Hongyan(张红艳), Bao Lihong(包黎红), Chao Luomeng(潮洛蒙) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2021, 70(21): 214 204
- [66] Li Q D, Zhao Y M, Fan Q H *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43: 10 715
- [67] Cheng Dawei(程大伟). *Preparation, Characterization and Optical Absorption Properties of Nanocrystalline Multiple Rare-Earth Hexaborides Sm<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>B<sub>6</sub>*(多元稀土六硼化物 Sm<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 纳米粉末制备、表征及光吸收性能研究)[D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2020
- [68] Yoshio S, Adachi K. *ACS Omega*[J], 2020, 5: 2214

## Research Progress on Multicomponent Lanthanum Based Hexaboride Solid Solutions

Yu Yiping, Wang Song, Li Wei

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Multicomponent lanthanum based hexaborides are formed by solid solution of heterometallic elements entering into the lattice of lanthanum hexaboride (LaB<sub>6</sub>) to replace La atoms, which have great application prospects in electronics and optics due to their low work function and adjustable light absorption, and attract an increasing attention in recent years. However, multicomponent lanthanum based hexaborides have great varieties and complex change because of various kinds and countless combinations of heterometallic elements to replace La atoms. Herein, research progress on crystal structure, preparation technology and photoelectric performance of multicomponent lanthanum based hexaboride solid solutions were reviewed. Meanwhile, current challenges faced by multicomponent lanthanum based hexaboride solid solutions were analyzed. Lastly, future development directions of multicomponent lanthanum based hexaboride solid solutions were prospected in terms of theory, technology and application.

**Key words:** lanthanum hexaboride; solid solutions; work function; light absorption

Corresponding author: Yu Yiping, Ph. D., Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-87007664, E-mail: yuyiping12@nudt.edu.cn