

# Ce 元素固溶掺杂对 LaB<sub>6</sub> 阴极材料电子逸出功的影响

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:** 采用稀土金属 Ce 元素固溶掺杂改性 LaB<sub>6</sub> 以降低其电子逸出功的策略, 先通过熔盐法制备出 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> (x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8) 固溶体纳米粉体, 后经热压烧结得到 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料。利用 XRD、SEM 等技术表征 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的组成结构, 并研究了 Ce 元素固溶掺杂对 LaB<sub>6</sub> 阴极材料电子逸出功的影响。结果表明, 所制备的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料为单相固溶体, 致密度高, 相对密度介于 98.49%~98.98% 之间。相对于未掺杂 LaB<sub>6</sub> 阴极材料, La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的电子逸出功更低, 且随着 Ce 掺杂含量的增加电子逸出功先减小后增大, 整体介于 1.85~2.54 eV 之间, 其中 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的电子逸出功最低, 仅为 1.85 eV。固溶掺杂 Ce 是降低 LaB<sub>6</sub> 阴极材料电子逸出功的有效途径。

**关键词:** 六硼化镧; 固溶掺杂; 电子逸出功

**中图分类号:** TB34

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)06-2201-07

随着空间电推进技术不断往大功率方向发展, 其作为电推力器“心脏”的阴极材料提出了发射电流密度更大的新要求<sup>[1-4]</sup>。在传统的电推进用候选阴极材料(六硼化镧、钨钨阴极及难熔金属等)中, 六硼化镧(LaB<sub>6</sub>)由于具有高熔点、高硬度、耐离子轰击及抗化学中毒等特性, 已被广泛应用于各类电推力器<sup>[5-7]</sup>。LaB<sub>6</sub>的热电子发射遵从 Richardson 定理<sup>[8]</sup>, 根据其可知提高 LaB<sub>6</sub>的热发射电流密度有 2 种途径: 一是提高工作温度(*T*); 二是降低电子逸出功( $\Phi$ )。其中提高工作温度会增加整个电推进系统的复杂性和能量损耗, 还会带来系列热管理问题, 而降低电子逸出功则可以在工作温度不变的情况下大幅提高材料的热发射电流密度<sup>[9, 10]</sup>。因此, 降低电子逸出功被认为是 LaB<sub>6</sub>提高热发射电流密度而满足大功率电推进技术要求的极佳途径。

早在 20 世纪 60 年代末, 国外有研究者将 BaB<sub>6</sub>或 SrB<sub>6</sub>与 LaB<sub>6</sub>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 LaB<sub>6</sub>的 2~300 倍<sup>[11]</sup>。后来 Schmidt 等<sup>[12]</sup>人采用区熔法制备出了 La<sub>0.3</sub>Pr<sub>0.7</sub>B<sub>6</sub>和 La<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.7</sub>B<sub>6</sub>固溶体, 并测得两者的电子逸出功分别为 2.3 和 1.9 eV, 均低于 LaB<sub>6</sub>理论电子逸出功 2.76 eV。基于此, 采用其他稀土元素固溶掺杂改性被认为是降低 LaB<sub>6</sub>电子逸出功的可能途径而逐渐成为研究热点。截止目前, 已报道的其他稀土元素固溶掺杂改性 LaB<sub>6</sub>阴极材料的制备方法主要有 2 种: 一种是将不同其他

稀土六硼化物粉体与 LaB<sub>6</sub>粉体混合烧结得到其他稀土元素改性 LaB<sub>6</sub>阴极材料<sup>[11, 13]</sup>; 另一种是以其他稀土金属氢化物、LaH<sub>2</sub>及 B 粉为原料经反应烧结制备得到其他稀土元素改性 LaB<sub>6</sub>阴极材料<sup>[14-16]</sup>。这 2 种方法各具优势, 但由于以 LaB<sub>6</sub>为代表的稀土六硼化物中 B 原子间的强共价键作用, 原子难以相互扩散, 导致上述 2 种方法制备的其他稀土元素改性 LaB<sub>6</sub>阴极材料中易存在固溶不充分, 甚至出现分相等不足, 最终影响材料的热电子发射性能<sup>[17, 18]</sup>。

为此, 本研究选择以稀土金属 Ce 作为固溶掺杂改性元素, 提出了“固溶体粉体-固溶体材料”的策略, 即先制备 Ce 元素固溶掺杂改性的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub>固溶体粉体, 再经烧结致密化得到 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub>阴极材料。系统表征 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub>阴极材料的组成与结构, 研究不同 Ce 元素掺杂含量对 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub>阴极材料电子逸出功的影响规律, 并分析 Ce 元素固溶掺杂对 LaB<sub>6</sub>电子逸出功的作用机制。

## 1 实验

以 LaCl<sub>3</sub>、CeCl<sub>3</sub>及 NaBH<sub>4</sub>为反应物, 以 LiCl-KCl 共晶盐为熔盐介质, 经熔盐法制备出不同稀土 Ce 元素固溶掺杂含量的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> (x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8) 固溶体纳米粉体, 详细过程见文献<sup>[19]</sup>。以所得 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub>固溶体纳米粉体为原料, 装入石墨模具, 经热压烧结制备 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub>多晶材料, 具体工艺条件为烧结温度 1800

收稿日期: 2020-06-15

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, 讲师, 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: beijingyuyiping@163.com

℃，压力 50 MPa，烧结时间 30 min，气氛为真空。

采用 Bruker Model D8 ADVANCED 型 X 射线衍射分析仪测试材料的物相组成与晶体结构，具体测试条件为：Cu K $\alpha$  射线，管电压 40 kV，管电流 40 mA， $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ ，测试速度  $6^\circ/\text{min}$ 。采用 MAIA 3 XMH 型场发射扫描电镜表征材料的微观组织结构与元素组成分布，其中断口形貌由材料弯曲强度测试时断裂失效而产生。采用阿基米德排水法测量材料的密度和孔隙率，并由材料的实际密度与理论密度的比值得到材料的相对密度。采用理想二极管方式测试材料的热电子发射性能，测试样品尺寸为  $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ ，其中  $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$  面为热电子发射面，以直流方式测定在不同温度下二极管的电压 ( $U_a$ ) - 电流 ( $I_a$ ) 数据，根据电流 ( $I_a$ ) 可计算得到热发射电流密度 ( $J_a$ )，如式 (1) 所示：

$$J_a = I_a / S \quad (1)$$

式中， $J_a$  为热发射电流密度， $I_a$  为电流， $S$  为发射面的面积，即  $1\text{ mm}^2$ 。然后采用肖特基外延法，根据不同温度下的  $\lg J_a - U_a^{1/2}$  关系曲线求出零场热发射电流密度 ( $J_0$ )。将不同温度的 ( $J_0$ ) 代入两边取对数的式 (1) 中，如式 (2)：

$$\lg(J_0/T^2) = \lg A - 5040\Phi/T \quad (2)$$

绘制出  $\lg(J_0/T^2) - T^{-1}$  曲线，即 Richardson 直线，由该直线的斜率即可求出材料的电子逸出 ( $\Phi$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀土 Ce 元素固溶掺杂 LaB<sub>6</sub> 阴极材料的组成结构

图 1 为 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的 XRD 图谱。由图可知，不同 Ce 元素掺杂含量 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的 XRD 衍射峰峰形尖锐，且位置均与 LaB<sub>6</sub>、CeB<sub>6</sub> 的标准 PDF

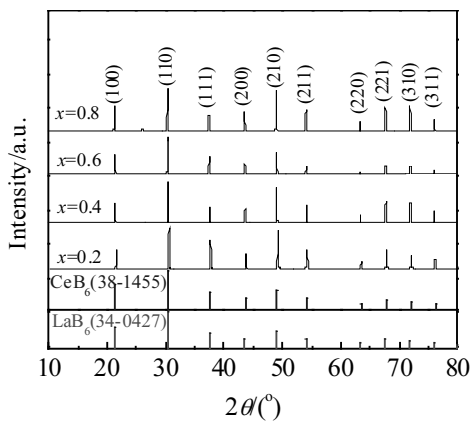


图 1 不同 Ce 元素掺杂 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> polycrystalline cathode materials with different Ce contents

卡片 (卡片号分别为 34-0427、38-1455) 相吻合，无其他杂质衍射峰，表明所制备的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料为纯稀土六硼化物，具有简单立方晶体结构 (Pm-3m)，无其他杂质相。但由于 LaB<sub>6</sub> 与 CeB<sub>6</sub> 的标准衍射谱图非常接近，仅依靠 XRD 结果无法判断所制备的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料是否为单相固溶体，后面将结合 SEM 分析结果加以进一步验证。

图 2 为 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的密度与相对密度，其中 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的理论密度根据混合定律计算得到<sup>[20]</sup>。由图 2a 可知，La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的理论密度和实际密度都随着 Ce 含量的增加而增大，但实际密度均小于理论密度，介于  $4.679\sim 4.705\text{ g/cm}^3$  之间。进一步，由图 2b 可知，La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的相对密度随着 Ce 含量的增加有减小趋势，但减小幅度非常小，所有材料的相对密度介于  $98.49\%\sim 98.98\%$  之间，均高于传统热压烧结制备的 LaB<sub>6</sub> 阴极材料 ( $<95\%$ )<sup>[21]</sup>。这是由于熔盐法所制备的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 固溶体纳米粉体表面活性高，在烧结过程中原子易扩散，有利于促进烧结致密化。

图 3 为 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的断口形貌。所有 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料均较致密，没有明显的大孔或者微裂纹，但晶粒间存在一些孤立的微孔 (如图中白色箭

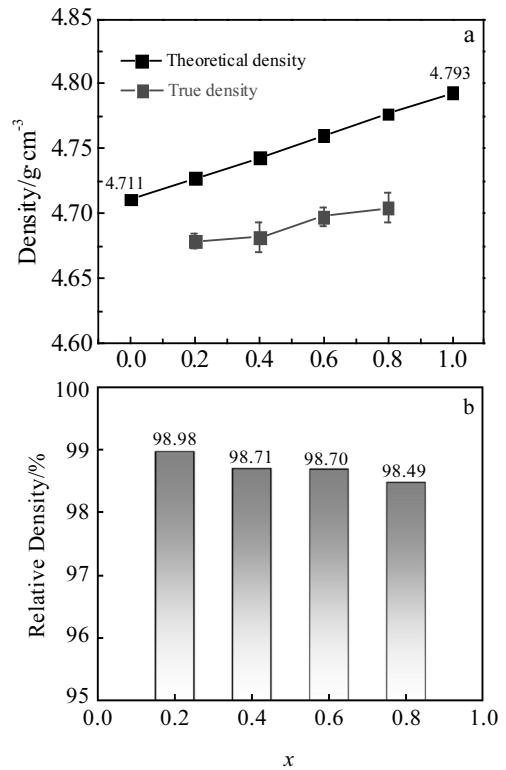


图 2 不同 Ce 元素掺杂 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的密度与相对密度  
Fig.2 Density (a) and relative density (b) of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> polycrystalline cathode materials with different Ce contents

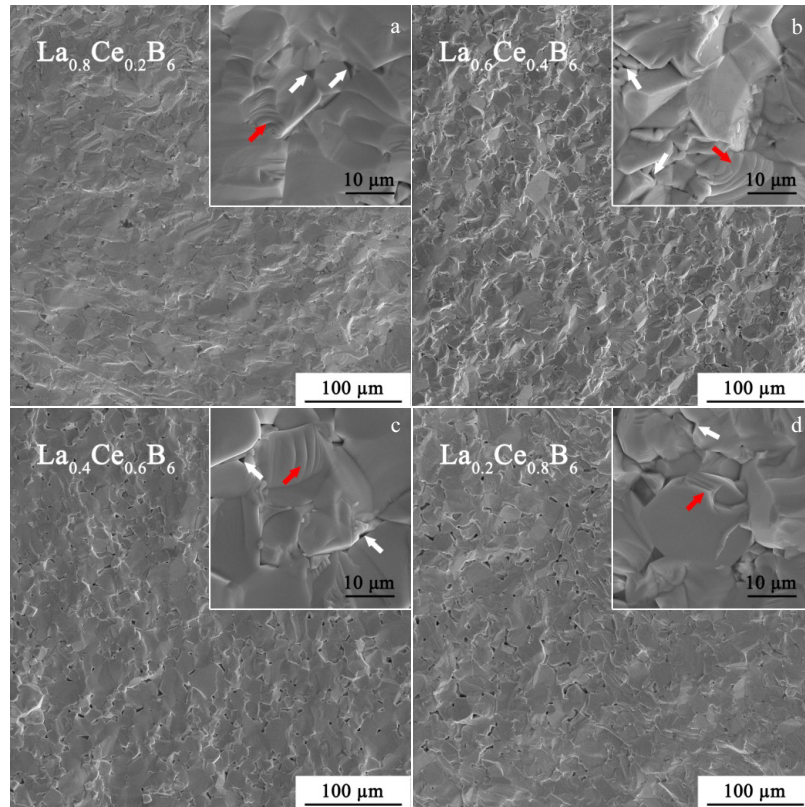


图 3  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料的断口形貌

Fig.3 Fracture surface morphologies of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  polycrystalline cathode materials: (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.4$ , (c)  $x=0.6$ , and (d)  $x=0.8$

头所指), 而且随着 Ce 含量的增加, 这些微孔的数量逐渐增多、孔径逐渐增大, 这与前面  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料的相对密度随着 Ce 含量的增加而减小是一致的。产生这种现象的原因可能是, 随着 Ce 元素含量的增多,  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  固溶体的晶格常数逐渐减小<sup>[19]</sup>, 而原子间的扩散阻力更大, 因此导致材料更难烧结。此外,  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料断口上的大部分晶粒表面光滑平整, 但部分晶粒表面有解理台阶 (如图中红色箭头所指), 表明  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料的断裂方式包含沿晶断裂和穿晶断裂。

为探索  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  纳米粉体中的 Ce 元素在烧结致密化过程中是否会发生固溶析出而形成分相, 本研究以  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  阴极材料为研究对象, 对其元素分布进行了表征, 结果如图 4 所示。首先, 由图 4a 可知, 抛光后的  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  阴极材料组织结构紧密, 仅有极少量的孤立闭孔存在。其次, 由图 4b 可知,  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  阴极材料中除含有 La、Ce 及 B 元素外, 还含有微量的 O 元素, 这可能是由于原料粉体中所含有的微量 O 元素残留或测试样品表面吸附了氧元素所导致的。另外, La 和 Ce 的摩尔比为 1.45, 接近于理论设计比 1.50,

表明  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  阴极材料的元素组成与设计值基本相符。最后, 由图 4c 和图 4d 可知,  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  阴极材料中 La 和 Ce 元素都分布均匀, 没有出现明显的偏聚现象, 这表明  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  纳米粉体中的 Ce 元素在烧结致密化过程中没有固溶析出。进一步地, 结合前面图 1 的 XRD 结果可知,  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  阴极材料为单相固溶体, 即 Ce 元素实现了对  $\text{LaB}_6$  阴极材料的固溶掺杂改性。

## 2.2 稀土 Ce 元素固溶掺杂对 $\text{LaB}_6$ 电子逸出功的影响

图 5 为  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料在不同温度下的热发射电流密度随电压变化曲线。由图可知, 所有  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料的热发射电流密度随着电压的增加和温度的升高而增大。同时对比 4 种  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料在相同温度下的最大热发射电流密度可以发现,  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  阴极材料的热发射电流密度相对最大, 其在温度为 1723、1673 及 1623 K, 电压为 500 V 下的最大热发射电流密度分别达到 6.46、4.17 及 2.96  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 然后依次是  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{B}_6$ 、 $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{B}_6$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{B}_6$  阴极材料。这是由于在温度一定的情况下, 材料的热发射电流密度和材料的电子逸出功密切相关<sup>[8]</sup>, 而不同

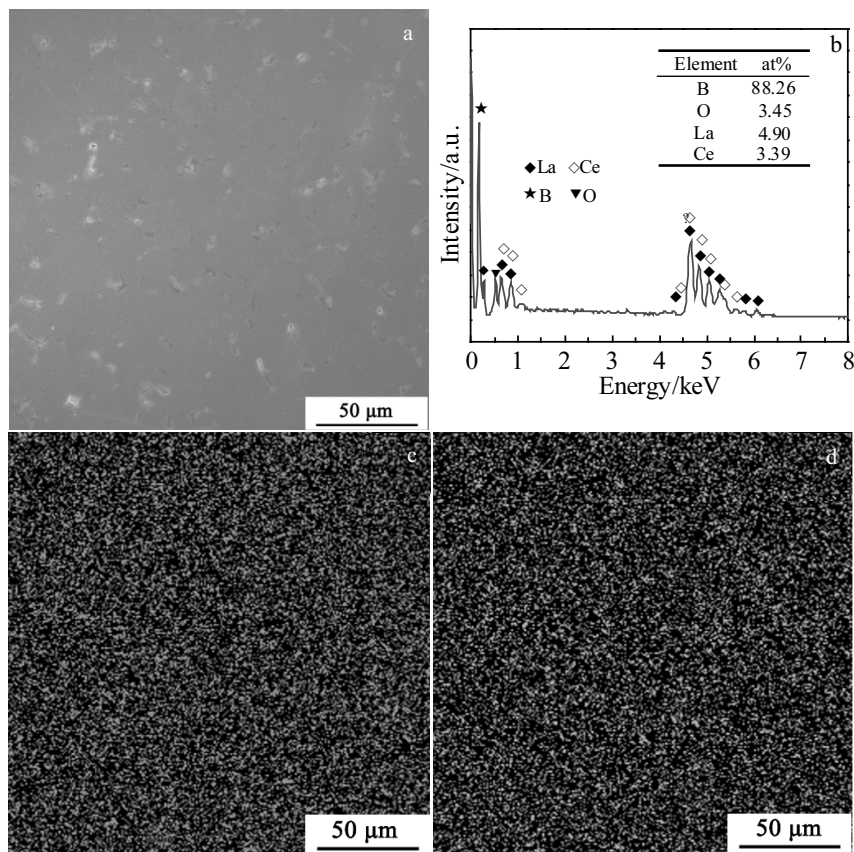


图 4  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  阴极材料的 SEM 照片及 EDS 元素面分布

Fig.4 SEM image (a) and EDS spectrum (b), and EDS element mapping of La (c) and Ce (d) of  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  polycrystalline cathode material

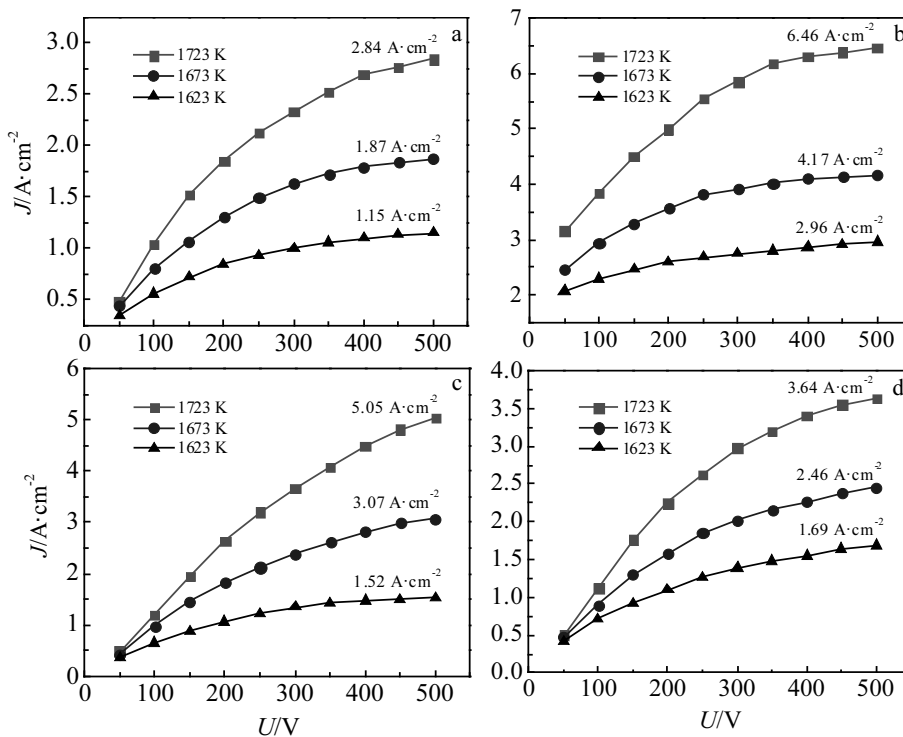


图 5  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料的热发射电流密度随电压的变化曲线

Fig.5 Current density as a function of voltage of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  polycrystalline cathode materials: (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.4$ , (c)  $x=0.6$ , and (d)  $x=0.8$

Ce 掺杂含量可能对 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的电子逸出功有不同影响, 从而造成 4 种 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的热发射电流密度有差异, 这在后面的分析中得到了验证。

根据图 5 中的热发射电流密度与电压数据得到了 4 种 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的 lgJ<sub>a</sub>-U<sub>a</sub><sup>1/2</sup> 曲线, 如图 6 所示。由图可见, 4 种 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的 lgJ<sub>a</sub>-U<sub>a</sub><sup>1/2</sup> 曲线均为抛物线, 这与理想二极管的伏安特性曲线相

符。另外, 对抛物线顶部做外切线延长至纵坐标 (即 U<sub>a</sub><sup>1/2</sup>=0) 可求得 lgJ<sub>0</sub>, 如图中紫色虚线所示, 再由 lgJ<sub>0</sub> 求出 4 种 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料在不同温度下的零场热发射电流密度 J<sub>0</sub>, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 4 种材料的零场热发射电流密度从大至小依次为 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub>>La<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>B<sub>6</sub>>La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>B<sub>6</sub>>La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>B<sub>6</sub>, 这与前面 4 种材料的最大热发射电流密度的大小排序是一致的。

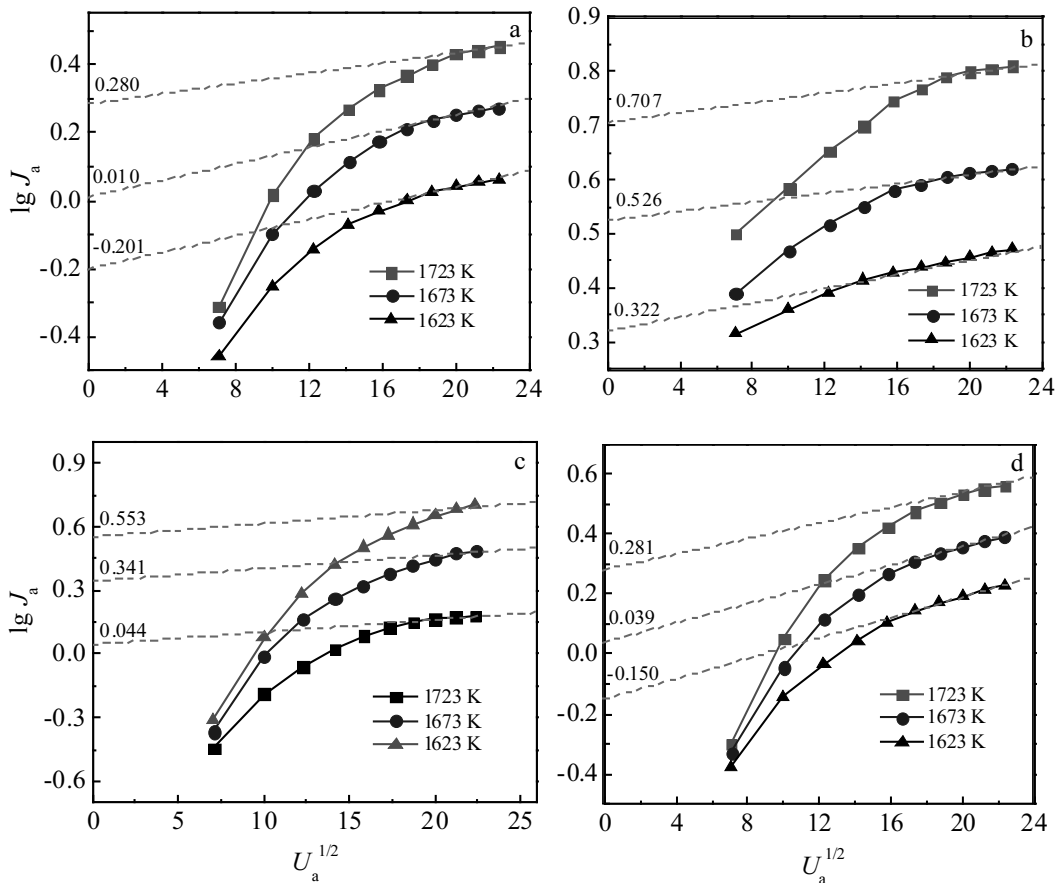


图 6 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的 lgJ<sub>a</sub>-U<sub>a</sub><sup>1/2</sup> 曲线

Fig.6 lgJ<sub>a</sub>-U<sub>a</sub><sup>1/2</sup> curves of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> polycrystalline cathode materials: (a) x=0.2, (b) x=0.4, (c) x=0.6, and (d) x=0.8

表 1 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的零场热发射电流密度与电子逸出功

Table 1 Zero field emission current and work function of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> polycrystalline cathode materials

Materials	Zero field emission current/ A·cm <sup>-2</sup>			Work function/ eV
	1623 K	1673 K	1723 K	
La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> B <sub>6</sub>	0.63	1.02	1.91	2.54
La <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.4</sub> B <sub>6</sub>	2.10	3.36	5.09	1.85
La <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub> B <sub>6</sub>	1.11	2.19	1.09	2.10
La <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> B <sub>6</sub>	0.71	1.09	1.91	2.38

将表 1 中零场热发射电流密度数据代入式 (2) 可计算得到 4 种 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的电子逸出功。由表 1 可知, 4 种 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的电子逸出功均低于未掺杂 LaB<sub>6</sub> 单晶材料的电子逸出功(2.66~2.78 eV)<sup>[22]</sup>, 这表明固溶掺杂 Ce 元素能够起到降低 LaB<sub>6</sub> 多晶材料电子逸出功的效果。而且, 随着 Ce 含量的增加, La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的电子逸出功先减小后增大, 其中 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的电子逸出功最小, 仅为 1.85 eV, 而 La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的电子逸出功最大, 为 2.54 eV, La<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>B<sub>6</sub>、La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>B<sub>6</sub> 阴极材料的电子逸

出功介于前两者之间。分析认为, 导致上述现象的可能原因是  $\text{LaB}_6$  阴极材料的电子逸出功可看作是材料表面势垒与费米能级之差<sup>[8]</sup>, 而 Ce 原子的最外层电子排布为  $4f^1 5d^1 6s^2$ , 其 4f 轨道可能会使得  $\text{LaB}_6$  的费米能级上升, 在表面势垒一定的情况, 费米能级上升, 材料的电子逸出功函数必然减小。但至于为何  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  阴极材料的电子逸出功最小还有待后续采用第一性原理, 从材料的晶体结构、电子结构、能带结构等方面进行深入研究分析。

### 3 结 论

1) 以熔盐法  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  固溶体纳米粉体为原料, 经热压烧结可制备得到高致密、单相固溶的  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料, 其各元素分布均匀, 相对密度在 98.49%~98.98% 之间。

2)  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料的电子逸出功随着 Ce 含量的增加呈先减小后增加趋势, 整体介于 1.85~2.54 eV 之间, 其中  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$  阴极材料的电子逸出功最小, 仅为 1.85 eV。固溶掺杂稀土 Ce 元素是降低  $\text{LaB}_6$  阴极材料电子逸出功的有效途径。

#### 参考文献 References

- [1] Yu Daren(于达仁), Qiao Lei(乔磊), Jiang Wenjia(蒋文嘉) *et al.* *Journal of Propulsion Technology*(推进技术)[J], 2020, 41(1): 1
- [2] Kang Xiaolu(康小录), Zhang Yan(张岩), Liu Jia(刘佳) *et al.* *Journal of Propulsion Technology*(推进技术)[J], 2019, 40(1): 1
- [3] Tian Licheng(田立成), Wang Xiaoyong(王小永), Zhang Tianping(张天平). *Journal of Rocket Propulsion*(火箭推进)[J], 2015, 41(3): 7
- [4] Lev D R, Mikellides I G, Pedrini D *et al.* *Reviews of Modern Plasma Physics*[J], 2019, 3(1):6
- [5] 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
- [6] Ning Z X, Zhang H G, Zhu X M *et al.* *Journal of Propulsion and Power*[J], 2019, 35(1): 87
- [7] Goebel D M, Chu E. *Journal of Propulsion and Power*[J], 2014, 30(1): 35
- [8] Lin Zulun(林祖伦), Wang Xiaoju(王小菊). *Cathode Electronics*(阴极电子学)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2013
- [9] Sun Mingming(孙明明), Gu Zuo(顾佐), Guo Ning(郭宁) *et al.* *Vacuum and Cryogenics*(真空与低温)[J], 2010, 16(2): 113
- [10] Wang Yang(王杨), Zhang Xin(张忻), Zhang Jiuxing(张久兴) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2016, 31(8): 797
- [11] Xu Guangxian(徐光宪). *Rare Earth*(稀土)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995
- [12] Schmidt P H, Joy D C. *Journal of Vacuum Science and Technology*[J], 1978, 15(6): 1809
- [13] Bao L H, Tegus O, Zhang J X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 558: 39
- [14] 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
- [15] Bao Lihong(包黎红), Narengerile(那仁格日乐), Tegusi(特古斯) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(19): 196 105
- [16] 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
- [17] Zhou S L, Zhang J X, Bao L H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 611: 130
- [18] 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
- [19] Yu Y P, Wang S, Li W. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101: 4498
- [20] Makeev K M, Gurin V N, Derkachenko L I *et al.* *Technical Physics Letters*[J], 2016, 42(1): 1
- [21] Cheng Wei(成维), Huang Meisong(黄美松), Su Zhengfu(苏正夫) *et al.* *Journal of the Chinese Rare Earths Society*(中国稀土学报)[J], 2015, 33(3): 323
- [22] Liu H L, Zhang X, Ning S Y *et al.* *Vacuum*[J], 2017, 143: 245

## Effect of Ce Solid Solution Doping on Work Function of LaB<sub>6</sub> Cathode Material

Yu Yiping, Wang Song, Li Wei

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

**Abstract:** Rare earth Ce was selected as doping element to reduce work function of LaB<sub>6</sub>. Firstly, La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) solid solution nanopowders were prepared by a molten salt route, and then they were used as raw materials to fabricate La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> cathode materials by hot pressing sintering. XRD and SEM technology were used to investigate microstructures of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> cathode materials. The effect of Ce doping on work function of LaB<sub>6</sub> cathode material was studied. The results show that the La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> cathode materials fabricated by hot pressing sintering of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> nanopowders are single phase solid solution, and their relative densities range from 98.49%~98.98%. The work functions of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> cathode materials are between 1.85 and 2.54 eV, all lower than that of LaB<sub>6</sub> without Ce doping. Besides, work function of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>B<sub>6</sub> cathode materials decreases at first and then increases with the increase of the Ce content. La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> cathode material has the lowest work function of 1.85 eV. Solid solution doping of rare earth Ce is an effective way to reduce work function of LaB<sub>6</sub> cathode material.

**Key words:** lanthanum hexaboride; solid solution doping; work function

---

Corresponding author: Yu Yiping, Ph. D., Lecturer, Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composite Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-87007664, E-mail: beijingyuyiping@163.com