

多元稀土硼化物 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 纳米粉末的制备及光学性能研究

赵瑞山^{1,2}, 黄美松^{1,2}, 刘 华^{1,2}, 杨露辉^{1,3}, 罗天纵^{1,2}, 郭利平^{1,2}, 刘 维^{1,2}

(1. 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410126)

(2. 稀土功能材料湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410126)

(3. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 本研究首次采用钙热还原-酸浸法 (CTR & AL) 成功制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 纳米粉末, 研究了 Eu 掺杂对 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 结构、光学性能的影响规律及作用机理。XRD、FE-SEM 及 TEM 分析结果确认纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 为 CsCl 型简单立方单晶结构, 结晶性良好, 粉末颗粒具有立方形貌, 平均晶粒尺度为 40 nm。光吸收结果表明随着 Eu 含量的增加, 纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 透射光波长从 595 nm 增大至 825 nm, 产生“红移”现象, 且 Eu 掺杂引起 LaB_6 近红外区吸收光谱的增强与展宽。第一性原理计算结果揭示了 Eu 掺杂引起 LaB_6 近费米能级能带局域性加强, 导带中的传导电子数量减少, 进而导致其等离子共振频率能量降低, 定性解释了纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 透射光波长连续可调谐性。

关键词: $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$; 纳米粉末; 结构; 光学性能

中图分类号: TQ174.75+8.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0153-07

通常 Au、Ag、Cu 等纳米粒子对紫外/可见光区 (200~720 nm) 光子有强捕获能力, 在粒子表面等离子体激发将光子能量最终转换为高能电荷载流子, 即电子激发跃迁产生光子的再发射 (发光) 或热电子的形式来释放能量^[1-2]。像等离子体金属纳米粒子一样, 稀土六硼化物 (REB_6) 纳米粒子表面富有自由电子, 通过局域表面等离子体共振效应 (LSPR) 对近红外区 (720~2500 nm) 光子有强烈的吸收, 是一种近红外区优异的光捕材料^[3-4]。研究显示, 等离子体纳米粒子的发光量子产率低于 1%, 所以可以假设所吸收的能量都转化为热能, 并进一步转移至周围环境介质^[2]。利用这种光热效应, Chen 等^[5-6]通过搅拌球磨工艺制备不同粒径分布的 LaB_6 纳米粉末, 并进行了肿瘤治疗的应用研究。Zhang 等^[7]将 LaB_6 纳米颗粒与三聚氰胺海绵复合形成高效太阳能蒸汽器, 在海水淡化和污水净化中起到重要作用。同时, 理论和实验研究发现 REB_6 纳米粒子在可见光区保持较高的穿透率, 这使 REB_6 作为一种优异的隔热防护材料在建筑车窗玻璃进行广泛应用^[8]。

研究表明, 通过调控 REB_6 等离子体纳米颗粒的组分、形状和尺寸, 可实现对 LSPR 吸收波长和强度的调节, 可以设计出与整个太阳光谱及更宽光谱相互

作用的纳米结构^[1,9]。Bao 等^[10-11]研究显示 Sm、Eu 掺杂 LaB_6 可引起 LSPR 波长产生“红移”现象, 且在近红外波段 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 比 $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_6$ 保持更好的吸收特性。同时, 通过 DFT (密度泛函理论) 计算获得在 10~100 nm 范围内随着颗粒尺寸增大, LSPR 吸收波长向长波方向移动, 而实验结果发现颗粒尺寸小于 5 nm 时颗粒尺寸对 LSPR 吸收波长位置影响很小, 大尺寸颗粒 (150 nm) 的消光效率低于小尺寸颗粒 (20 nm), 且大尺寸颗粒 (150 nm) 表现出更强的近红外消光特性, 立方颗粒比球形颗粒对应的 LSPR 波长更大, 消光效率也更高^[9,12-13]。在光学响应设计方面, 可增加椭球体的纵横比增强 LaB_6 在近红外的 LSPR 特性, 在扁球状体中, 可降低纵横比使 LSPR 波长“红移”, 增大吸收峰展宽^[14]。

在理论及合成工艺方面, 国外 Singh 等^[15]采用第一性原理计算二元 REB_6 的电子结构与光学性质, 分析 RE4f 占据态对其光学性质的影响。Ağaoğulları 等^[16-17]采用机械力化学法 (Mg/Ca 作为还原剂) 合成了 SmB_6 和 LaB_6 纳米粉体, 对比发现 Ca 作为还原剂可降低 REBO_3 化合物的形成几率, 缩短整体反应时间。中国肖立华等^[18]通过理论计算分析发现 LaB_6 可见光高透性归因于载流子电子集体振荡, 近红外强吸

收稿日期: 2022-01-10

基金项目: 湖南省科技创新计划项目 (2017TP1031)

作者简介: 赵瑞山, 男, 1992 年生, 硕士, 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410126, E-mail: zrs1750@163.com

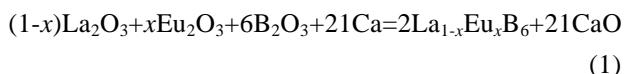
收特性源于等离子振荡的偶极子模式，而 REB_6 ($RE=Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Lu$) 均在低能红外区具有较强的反射性，并显示微弱的体等离子激元，作为窗用透明隔热材料防护效果有限。王乾龙等^[19]采用镁热还原盐助燃合成超细 CeB_6 粉体，随着成型压力增大，浸出产物平均颗粒尺寸略有增加，平均颗粒尺寸为 $0.83\sim 0.93\ \mu\text{m}$ 。包黎红等^[10-11, 20-22]采用固相反应法制备了 LaB_6 基多元硼化物纳米粉体，并研究其光吸收特性变化规律及机制，而近年来采用蒸发冷凝法新方法制备的纳米 CeB_6 、 SmB_6 、 $Sm_{1-x}Eu_xB_6$ 等粉体相比于固相反应法颗粒尺寸更小，分布均匀性更好，但此工艺对设备要求高。

针对 REB_6 纳米粉末各国研究现状，为进一步深化纳米 REB_6 粉末的光学应用，如纳米光热转换材料的设计及光热驱动催化系统的开发，本工作提出一种钙热还原-酸浸集成新策略 (CTR & AL) 合成制备纳米 LaB_6 、 EuB_6 粉末，并通过 Eu 掺杂 LaB_6 制备了多元 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 纳米粉末，系统研究 Eu 掺杂对 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 结构、微观形貌及光学性能的影响规律。在此基础上，结合密度泛函第一性原理计算能带结构、态密度和光学性质，进一步揭示 Eu 掺杂 LaB_6 的构效机制。

1 实验

1.1 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 纳米粉末的合成制备

将 La_2O_3 (99.9%)、 Eu_2O_3 (99.9%)、 B_2O_3 (99.5%) 和钙粒 (99%) 为原料，采用钙热还原-酸浸法制备 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 纳米粉末，其合成路线如下：



按化学计量比计算并称量各原料，其中 Ca 乘以 1.3 的过量系数， $0 \leq x \leq 1$ ，研磨混匀后压制成块状坯料放置于真空电炉内。在 LaB_6 纳米粉末合成工艺前期研究显示，在钙熔点附近合成的粉末颗粒尺寸较小，同时保持较高的粉末收率。于是，在真空度低于 1×10^{-2} Pa 时开始加热，升温速率 $8\ \text{°C}/\text{min}$ ，于 $800\ \text{°C}$ 下烧结 1 h。对反应产物依次用热盐酸、纯水、无水乙醇反复清洗，经真空干燥获得 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 纳米粉末。

1.2 结构与性能表征

采用日本理学 DMAX-2500 型 X 射线衍射仪分析粉末物相结构，采用 Zeiss Sigma 300 型场发射扫描电镜分析粉末颗粒形貌、尺寸特征，采用 FEI Tecnai F20 200 kV 型透射电镜分析粉末微观结构及单颗粒能谱。采用 PerkinElmer Lambda 750 型紫外/可见/近红外分光光度计测定粉末样品的吸收光谱，测试光源波长为 $200\sim 2500\ \text{nm}$ 。

1.3 理论计算

采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势的方法，通过 CASTEP 程序包计算 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 的电子结构和光学性质。如图 1 所示， LaB_6 为 CsCl 型简单立方结构 (空间群为 Pm-3m)，建立 $2 \times 2 \times 2$ 的 LaB_6 超胞，通过 Eu 替换 La 原子建立 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 晶体结构。以 $La_{0.625}Eu_{0.375}B_6$ 为例，计算中采用广义梯度近似 GGA 下的 PBE 泛函描述交换关联能，计算采用 LSDA+U 近似方法可很好描述稀土原子 4f 电子间的相互作用，选用 La 5s5p5d6s 态、Eu 4f5s5p6s 态及 B 2s2p 态为外层电子参与计算过程，电子平面波截断能取 $450\ \text{eV}$ ，自洽精度设为 $1 \times 10^{-6}\ \text{eV}/\text{atom}$ ，结构优化结束时，实现总能量收敛阈值到 $2 \times 10^{-5}\ \text{eV}/\text{atom}$ 。Brillouin 区积分采用 Monkhorst-Pack 型高对称 k 点网格法，在计算电子结构时设置为 $8 \times 8 \times 8$ ，电子结构计算结束后 k 点网格进一步增加到 $12 \times 12 \times 12$ 计算其光学性质，光学性能计算时高斯展宽设置为 $0.5\ \text{eV}$ 。为便于对比分析，在相同参数条件下 LaB_6 和 EuB_6 的电子结构和光学性质也相应被计算。

2 结果与讨论

2.1 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 纳米粉末的物相结构

图 2 是所制备不同 Eu 掺杂浓度下 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 纳米粉末的 XRD 图谱。从图可看出，所制备 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 纳米粉末均为 CsCl 型简单立方单相结构，无杂峰出现。各衍射峰尖锐清晰，表明其结晶性良好。随着 Eu 掺杂浓度增大，各衍射峰位向低角度方向偏移，这归因于 Eu 原子半径大于 La 原子，Eu 替换 La 后造成 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 晶面间距增大，根据布拉格方程，晶面间距变大使得 2θ 减小。

2.2 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 纳米粉末的形貌及微观结构

图 3 给出了不同 Eu 掺杂浓度下 $La_{1-x}Eu_xB_6$ 纳米粉末的 FE-SEM 形貌。从图 3a 可看出，在此反应条件下

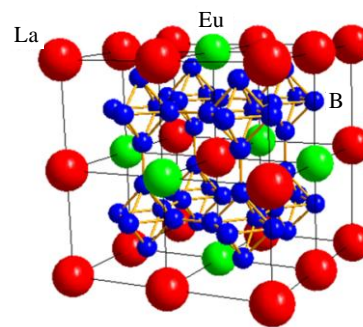


图 1 $2 \times 2 \times 2$ $La_{0.625}Eu_{0.375}B_6$ 超胞结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of $2 \times 2 \times 2$ supercell structure of $La_{0.625}Eu_{0.375}B_6$

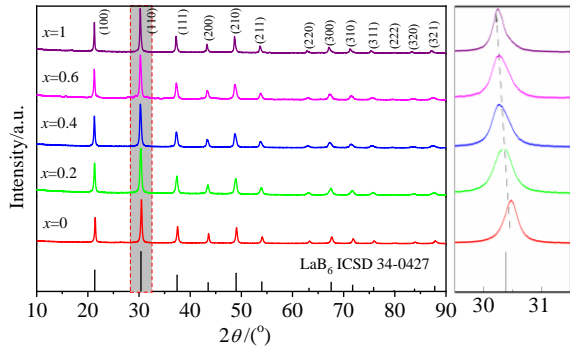


图 2 纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ nanocrystalline

LaB_6 纳米颗粒呈立方形貌特征, 部分出现由多颗粒形成的团簇结构, 这种团聚现象可能是由于净化步骤中真空干燥条件引起的^[23-24]。比较图 3b、3c 和 3d 可发现 Eu 掺杂 LaB_6 对 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 纳米颗粒的立方形貌特征和晶粒尺寸影响很小。通过 ImageJ 软件统计分析获得图 3e EuB_6 平均晶粒尺寸为 46 ± 10 nm (图 3f)。从

图 3g~3i 纳米 $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$ 粉末的元素分布可知, La、Eu、B 3 种元素整体均匀分布在颗粒表面。

为进一步分析所制备纳米粉末的微观结构, 采用高分辨透射电镜 (HRTEM) 对纳米 $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$ 粉末进行微观结构表征和元素分析。图 4a, 4b 明场像显示粉末颗粒呈立方形貌, 颗粒尺寸分布均匀, 平均晶粒尺寸为 40 nm。图 4c 为局部放大的高分辨照片, 晶面族平行排列, 未发现位错、层错或孪晶等缺陷, 表明结晶度良好, 平均晶面间距 $d=0.302$ nm 和 $d=0.417$ nm 分别对应 (110) 和 (100) 晶面, 表明该颗粒为单晶纳米结构。图 4d 快速傅里叶变换结果再次说明该单晶体的简立方结构属性。图 4e 单晶颗粒的能谱分析结果确认了 Eu 元素成功掺入 LaB_6 晶格中。

2.3 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 纳米粉末的光学特性

图 5 是不同 Eu 掺杂量下纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 粉末的吸收光谱。图中波长 300 和 875 nm 附近处的曲线躁动分别是由可见到紫外仪器换灯和红外到可见换检测器所致。可以看出, 纳米 LaB_6 在 350 nm 附近的紫外区域和 1000 nm 附近的近红外区域表现出强烈吸收, 而在

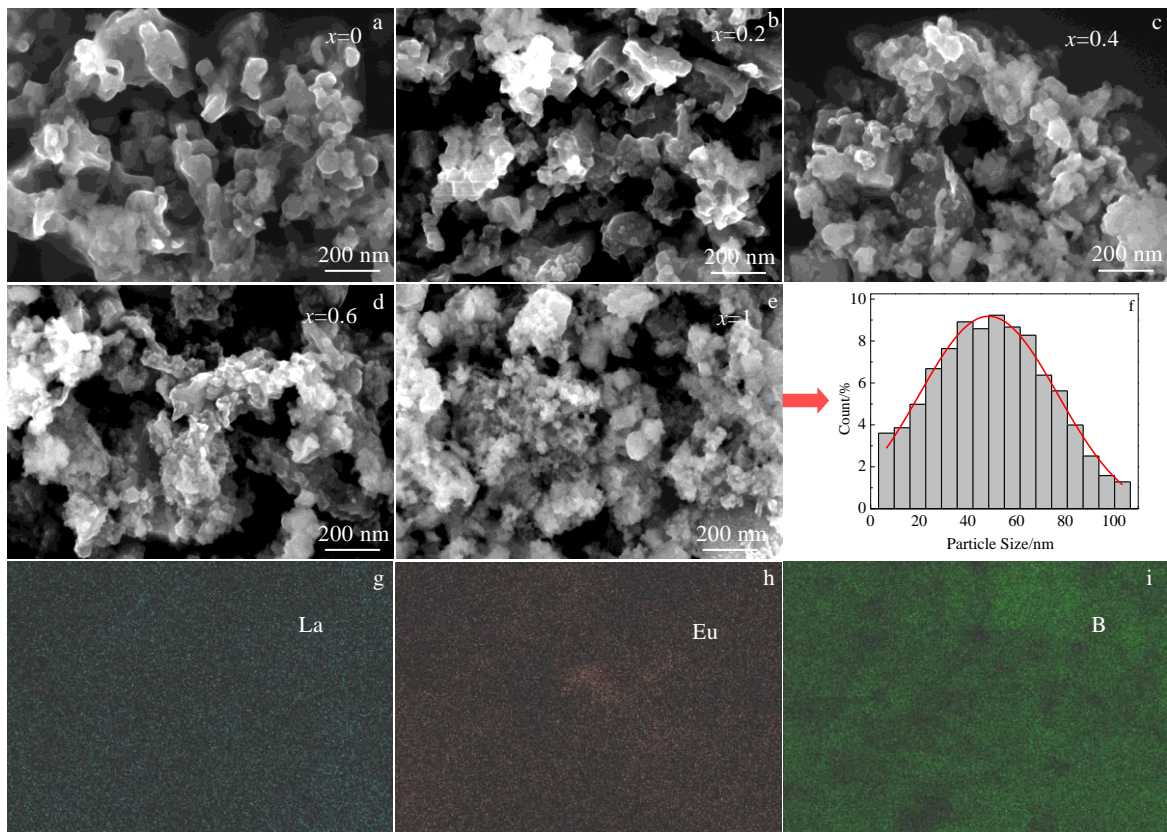


图 3 纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 的 FE-SEM 形貌, 粒度分布和纳米 $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$ 的 EDS 元素分布

Fig.3 FE-SEM morphologies of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 1$) (a-e); particle size distribution corresponding to Fig.3e (f); EDS element mappings of nanocrystalline $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$ (g-i)

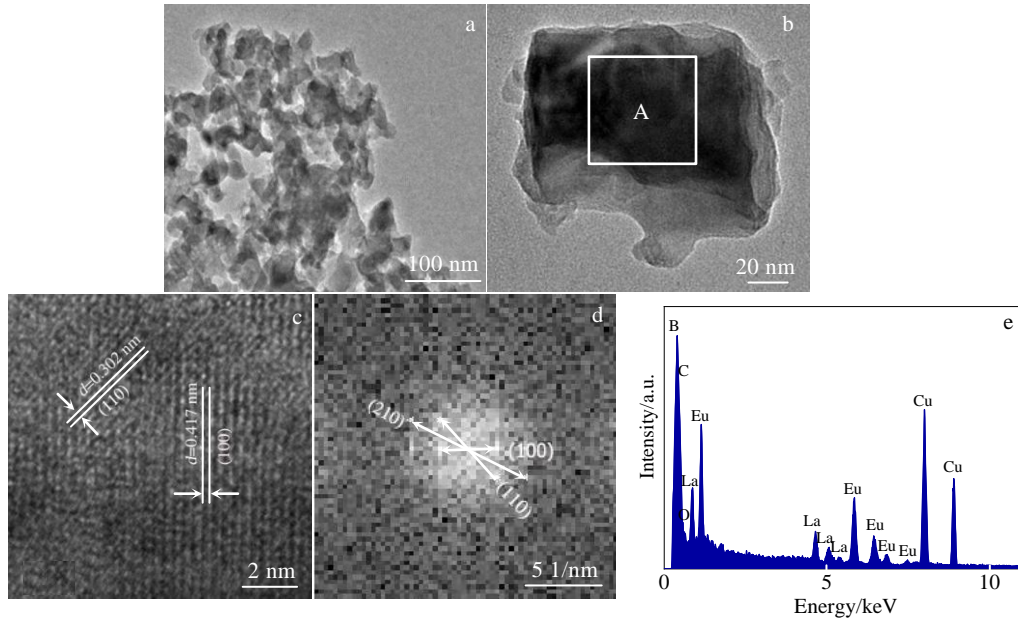


图 4 纳米 $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$ 的 TEM 像和单颗粒的 TEM 形貌，高分辨像，傅里叶变换和能谱分析

Fig.4 TEM image of nanocrystalline $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{B}_6$ (a), single grain morphology (b); HRTEM image of region A marked in Fig.4b (c); the indexing FFT patterns corresponding to Fig.4c (d); EDS spectrum corresponding to Fig.4b (e)

可见光区域 595 nm 处出现吸收谷（吸收最小值），对应透射光波长的最大值，与前人的研究结果相一致^[11,25]。在 Eu 掺杂量为 $x=0.2$ 时，纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 的透射光波长从 595 nm 增大至 655 nm，随着 Eu 掺杂量逐渐增加，其透射光波长向长波方向移动，当 Eu 掺杂量为 $x=0.4, 0.6$ 时，纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 的透射光波长分别线性增大至 720 和 825 nm，表明 Eu 掺杂 LaB_6 引起 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 透射光波长产生“红移”现象，并实现透射光波长连续可调特性。

正如前述纳米 LaB_6 在近红外区具有强烈的 LSPR 效应，LSPR 吸收波长和强度决定了纳米 LaB_6 对近红外区光子的吸收和转换（光热转换）效率。图 6 对比分析了 LaB_6 基多元硼化物纳米粉末在近红外区的吸收特性，除 Ce 掺杂 LaB_6 引起 LSPR 波长“蓝移”外，Ba、Sm、Eu 掺杂 LaB_6 均引起 LSPR 波长“红移”，且除 Eu 掺杂外，Ce、Ba、Sm 掺杂 LaB_6 后在近红外区随着波长增大其吸收呈衰减趋势。这些多元硼化物纳米颗粒基本呈立方形貌， $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ ^[26]、 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{B}_6$ ^[27] 和 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ ^[11] 纳米粉末颗粒的平均晶粒尺寸分别为 200、20 和 40 nm，而纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_6$ ^[10] 的粉末颗粒晶粒尺寸为 50~200 nm。由此分析可知，同等条件下颗粒尺寸对 LSPR 吸收波长和强度起到重要贡献，本研究制备的 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 纳米粉末颗粒平均晶粒尺寸为 40 nm，且在近红外区整体保持较大的吸收展宽，这对于其在光热转换应用中大有裨益。

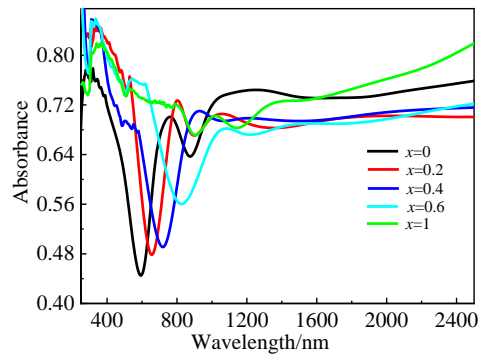


图 5 纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 的吸收光谱

Fig.5 Absorption spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ nanocrystalline

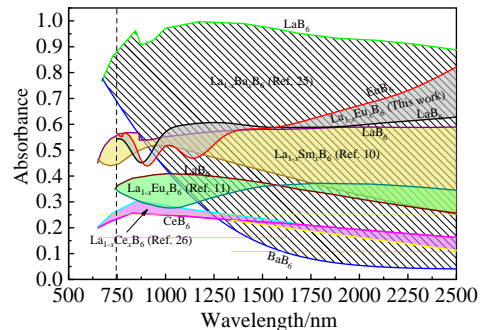


图 6 近红外区纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 吸收光谱与先前报道结果对比
Fig.6 Comparison of the absorption spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ nanocrystalline with the previously reported results in the near-infrared region

2.4 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 光吸收机理分析

针对图 5 Eu 掺杂 LaB_6 引起透射光波长产生“红移”现象,从理论角度进一步定性分析 Eu 掺杂对 LaB_6 透射光波长的影响机制,采用第一性原理分别计算了 LaB_6 、 $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$ 和 EuB_6 的电子结构和光学性质。图 7 是计算的 LaB_6 、 EuB_6 和 $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$ 自旋向上和自旋向下能带结构图以及态密度分布图,费米能级 (E_F) 位于能量 0 eV 处。从图 7a 可看出, LaB_6 自旋向上 (majority spin) 和自旋向下 (minority spin) 能带重叠,对外不显示磁性,跟文献计算结果相符合^[15]。结合图 7b 态密度分布可知价带顶 (VBs) 和导带底 (CBs) 主要由 B 2p 态和 La 5d 态电子杂化贡献,反映在图 7a 中高对称点 X 附近有电子带 (导带) 穿过 LaB_6 费米能级,源于 5d 带电子贡献,表明 LaB_6 具有金属特性。相类似, EuB_6 4f 轨道电子处于半填充状态,电子的自旋极化使图 7c 中自旋向上和向下能带区别开,而 E_F 与 majority spin 的能带相交而处于 minority spin 的能隙中,表明 EuB_6 具备半金属特性,且费米能级处 Eu 4f 带较窄,电子的局域性很强,有效质量相对较大。结合态密度分布图 7d 可知价带顶和导带低分别主要由 B 2p

态和 Eu 4f 态电子贡献。在 Eu 掺杂 LaB_6 后, La & Eu 协同作用下近费米能级处能带 (图 7e) 表现出更为复杂的特征,结合态密度分布图 7f 可知价带顶和导带底分别主要由 B 2p 态和 La 5d 态、Eu 4f 态电子贡献。

通常晶体的光学性质可由跟频率相关的介电函数表示为:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

其中, $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电函数实部,描述了材料相对于波长的极化特性, $\varepsilon_2(\omega)$ 为介电函数虚部,与材料在特定波长的光子吸收的概率直接相关。其他宏观光学常数如反射系数 $R(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、电子能量损失谱 $L(\omega)$ 等可由 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 推算获得^[28]。

LaB_6 、 $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$ 和 EuB_6 的介电函数和电子能量损失谱较为相似。以 $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$ 为例,图 8a $\varepsilon_2(\omega)$ 曲线中峰 A 归因于电子从价带顶到导带底的跃迁,峰 B 和峰 C 归因于 B 2p 带与稀土 4f 带、5d 带间电子的跃迁^[10],随着能量的持续增加, $\varepsilon_2(\omega)$ 逐渐趋于 0。一般电子能量损失谱低能量端峰值表示等离激元共振频率能量 $\hbar\omega_p$ (近费米能级导带电子集体激发),与之相对应的是吸收光谱中急剧下降的谷底,即透射光

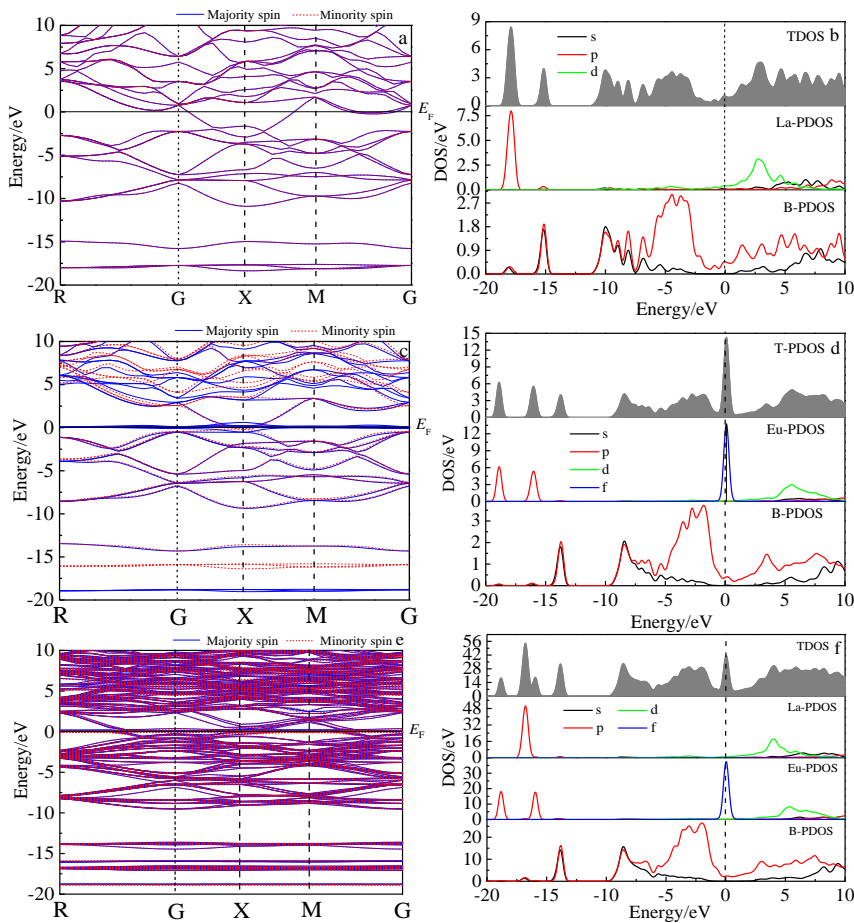


图 7 LaB_6 、 EuB_6 和 $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$ 的能带结构图和态密度图

Fig.7 Band structures (a, c, e) and density of states (b, d, f): (a, b) LaB_6 , (c, d) EuB_6 , and (e, f) $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$

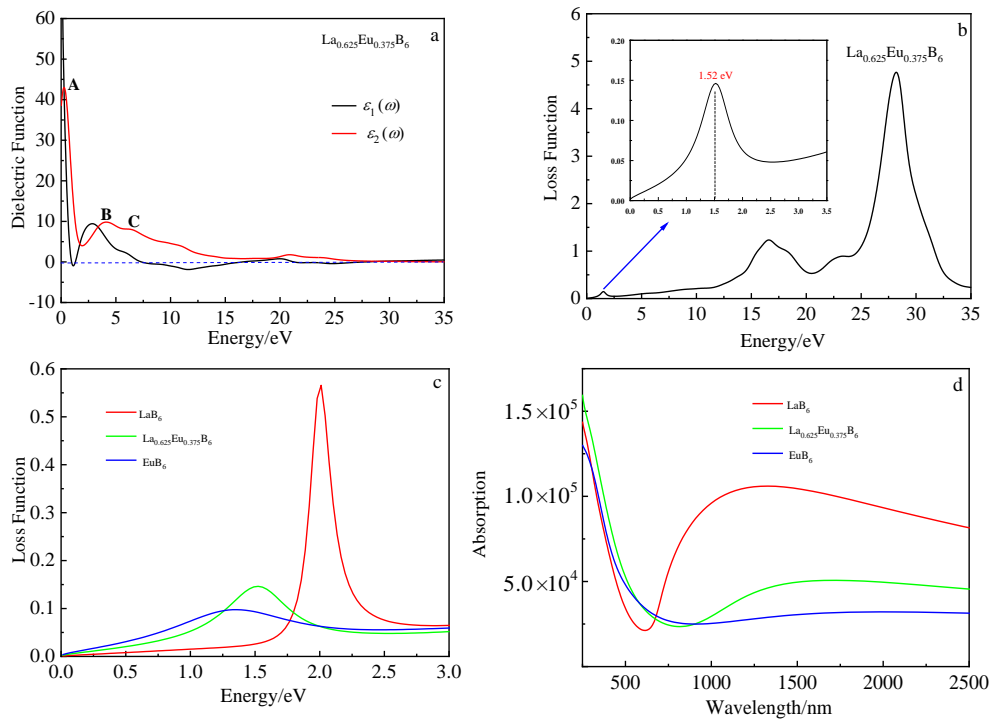


图 8 $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$ 的介电函数和电子能量损失谱以及 LaB_6 、 $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$ 和 EuB_6 的低能量区 $L(\omega)$ 和吸收光谱

Fig.8 Dielectric function (a) and electron energy loss spectra (EELS) (b) of $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$; $L(\omega)$ in low energy region (c) and absorption spectra (d) of LaB_6 , $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$ and EuB_6 ($L(\omega)=-\text{im}(1/\epsilon)=-\epsilon_2(\omega)/[\epsilon_1^2(\omega)+\epsilon_2^2(\omega)]$)

波长的能量。从图 8b 可看出 $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$ 的 $\hbar\omega_p$ 为 1.52 eV, LaB_6 和 EuB_6 的则分别为 2.01 和 1.36 eV (图 8c), 表明 Eu 掺杂 LaB_6 后引起等离激元共振频率能量降低。根据透射光波长与等离激元共振频率能量的关系 $\lambda=1240/E$, 可推算出 LaB_6 、 $\text{La}_{0.625}\text{Eu}_{0.375}\text{B}_6$ 和 EuB_6 的最大透射光波长分别为 617、817 和 909 nm, 这与图 8d 计算的吸收光谱中吸收谷波长相吻合, 但与实验测得最大透射光波长数值上有一定误差 (图 5), 这归因于第一性原理是在 0 K 下计算基态物理性能, 且未考虑磁性对光学性能的影响^[21]。因此, 结合图 7 和图 8 的分析结果可知, Eu 掺杂 LaB_6 后, 一方面 Eu 4f 态电子在 LaB_6 近费米面有贡献, 其中 $4f_{5/2}$ 态电子与价带中 B 2p 态电子杂化, $4f_{7/2}$ 态电子与导带中 La & Eu 5d 态电子杂化, 导致近费米能级电子局域性加强, 电子总动能减小; 另一方面 Eu^{2+} 替代 La^{3+} 后引起 LaB_6 导带传导电子数量减少, 导致 LaB_6 近费米能级导带电子集体激发程度减弱。这使等离激元共振频率能量降低, 进而引起吸收谷波长“红移”, 定性解释了图 5 的实验结果。因此, 理论计算和实验结果都表明纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 可见光波段透射光波长可调谐性将对智能窗玻的应用提供选择, 而且 Eu 掺杂 LaB_6 引起了纳米 LaB_6 在近红外区吸收光谱的增强与展宽, 为纳米

$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 在太阳能收集、光热诊疗、光热致动及光催化驱动系统设计应用奠定基础。

3 结 论

- 1) 采用钙热还原-酸浸法成功制备出 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 纳米粉末, XRD、FE-SEM 及 TEM 分析确认了 Eu 替代 La 原子晶格位形成单相 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 固溶体结构, 粉末颗粒呈立方形貌, 结晶度较高, 平均晶粒尺寸为 40 nm。
- 2) 随着 Eu 含量的增加, 纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 透射光波长向长波方向移动, 产生“红移”现象, 且 Eu 掺杂引起 LaB_6 近红外区吸收光谱的增强与展宽。
- 3) Eu 掺杂引起 LaB_6 近费米能级能带局域性加强, 导带中的传导电子数量减少, 进而导致其等离激元共振频率能量降低, 定性解释了纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ 透射光波长连续可调谐性, 是优异的光学应用候选材料。

参考文献 References

[1] Linic S, Christopher P, Ingram D B. *Nature Materials*[J], 2011, 10(12): 911
 [2] Chen J X, Ye Z Y, Yang F *et al.* *Small Science*[J], 2020, 1(2): 2 000 055
 [3] Schelm S, Smith G B, Garrett P D *et al.* *Journal of Applied*

- Physics*[J], 2005, 97: 124 314
- [4] Takeda H, Kuno H, Adachi K. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 91(9): 2897
- [5] Chen C J, Chen D H. *Chemical Engineering Journal*[J], 2012, 180: 337
- [6] Lai B H, Chen D H. *Acta Biomaterialia*[J], 2013, 9(7): 7573
- [7] Zhang C F, Yuan B H, Yang L X *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2020, 103(6): 3466
- [8] Chao L M, Bao L H, Wei W *et al.* *Solar Energy*[J], 2019, 190: 10
- [9] Mattox T M, Urban J J. *Materials*[J], 2018, 11(12): 2473
- [10] Chao L M, Bao L H, Shi J J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 622: 618
- [11] Bao L H, Chao L M, Wei W *et al.* *Materials Letters*[J], 2015, 139: 187
- [12] Hong Y, Zhang X S, Li B *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2013, 31(11): 1096
- [13] Chao L M, Bao L H, Wei W *et al.* *Plasmonics*[J], 2016, 11, 697
- [14] Machida K, Adachi K. *Journal of Applied Physics*[J], 2015, 118(1): 13 103
- [15] Singh N, Saini S M, Nautiyal T *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2007, 19(34): 346 226
- [16] Ağaogulları D, Balcı Ö, Öveçoğlu M L *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(15): 4121
- [17] Ağaogulları D, Balcı Ö, Öveçoğlu M L *et al.* *KONG Powder and Particle Journal*[J], 2016, 33: 203
- [18] Xiao Lihua(肖立华). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2013
- [19] Wang Qianlong(王乾龙), Ou Yujing(欧玉静), La Peiqing(喇培清) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 662
- [20] 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): 140
- [21] Cheng Dawei(程大伟), Bao Lihong(包黎红), Zhang Hongyan(张红艳) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2019, 68(24): 221
- [22] Cheng Dawei(程大伟). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Baotou: Inner Mongolia Normal University, 2020
- [23] Hasan M, Sugo H, Kisi E. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 578: 176
- [24] Ağaogulları D, Duman İ, Öveçoğlu M L. *Ceramics International*[J], 2012, 38(8): 6203
- [25] Yuan Y F, Zhang L, Hu L J *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2011, 184(12): 3364
- [26] Bao Lihong(包黎红), Chao Luomeng(潮洛蒙), Wei Wei(王伟) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2015, 64(9): 445
- [27] Bao L H, Qi X P, Tana *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2016, 18: 19 165
- [28] Li Y L, Fan W L, Sun H G *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2010, 107(9): 93 506

Fabrication and Optical Properties of Nanocrystalline Multi Rare Earth Hexaborides $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ Powder

Zhao Ruishan^{1,2}, Huang Meisong^{1,2}, Liu Hua^{1,2}, Yang Luhui^{1,3}, Luo Tianzong^{1,2}, Guo Liping^{1,2}, Liu Wei^{1,2}

(1. Hunan Institute for Rare Earth Metal Materials Research Co., Ltd, Changsha 410126, China)

(2. Hunan Key Laboratory for Rare Earth Functional Materials, Changsha 410126, China)

(3. Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this study, nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ powders were successfully fabricated using a novel calcium thermal reduction and acid leaching technique (CTR & AL) for the first time, and the effect of Eu-doping on the structure and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ and the mechanism were also investigated. XRD, FE-SEM and TEM analyses all confirm that the nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ exhibits a single-phase CsCl-type cubic structure, good crystallinity and a cubic morphological characterization with an average grain size of 40 nm. The results of optical absorption show that the transmission light wavelength of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ shifts from 595 nm to 825 nm with increasing Eu-doping content, indicating that a “red shift” phenomenon of transmission light occurs. And the Eu doping causes the enhancement and broadening of absorption spectrum of LaB_6 in the near-infrared region. Furthermore, the first principle calculations reveal that the Eu-doping strengthens the localization of energy bands at near Fermi level of LaB_6 and reduces the number of conduction electrons in the conduction band, which in turn decreases its plasmon resonance frequency energy, which qualitatively explains the continuous tunable characteristic of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ transmission light.

Key words: $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$; nanocrystalline powder; structure; optical properties

Corresponding author: Zhao Ruishan, Master, Hunan Institute for Rare Earth Metal Materials Research Co., Ltd, Changsha 410126, P. R. China, E-mail: zrs1750@163.com