

纳米晶稀土六硼化物： 从制备到物理性质

潮洛蒙 尚涛 著

 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

纳米晶稀土六硼化物： 从制备到物理性质

潮洛蒙 尚 涛 著

 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

稀土元素化合物通常具有丰富的物理内涵以及优异的物理性能,在很多高科技领域有着广泛的应用。其中纳米晶稀土六硼化物 RB_6 具有优异的透明隔热性能,在智能窗领域有很好的应用前景。本书重点阐述了纳米晶 RB_6 ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$) 的制备方法及其物理性质。全书共设9章。第1章主要介绍 RB_6 的结构以及特点;第2章介绍了纳米材料的概念及特点;第3章中对 RB_6 的制备方法进行了一个概述;第4章详细介绍了立方纳米晶 RB_6 的制备及表征;第5章介绍了纳米晶 RB_6 的光学性质;第6章中介绍了 RB_6 光学性质的第一性原理研究结果;第7章介绍了纳米晶 RB_6 的磁性;第8章中介绍了纳米晶 RB_6 的场发射特性;第9章对纳米晶 RB_6 的研究方向进行了展望。

本书适合从事材料科学研究,尤其稀土材料研究的科研人员、教育工作者、研究生参考使用。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

纳米晶稀土六硼化物:从制备到物理性质 / 潮洛蒙, 尚涛著. —北京:北京理工大学出版社, 2021. 2

ISBN 978 - 7 - 5682 - 7928 - 4

I. ①纳… II. ①潮… ②尚… III. ①稀土金属-硼化物-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2021)第023265号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 保定市中华美凯印刷有限公司

开 本 / 710毫米×1000毫米 1/16

印 张 / 8

彩 插 / 1

字 数 / 146千字

版 次 / 2021年2月第1版 2021年2月第1次印刷

定 价 / 42.00元

责任编辑 / 张海丽

文案编辑 / 张海丽

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 李志强

图书出现印装质量问题,请拨打售后服务热线,本社负责调换

前言

稀土元素和硼元素可以组成结构稳定的二元或二元以上的化合物——稀土硼化物。而在众多稀土硼化物家族中，稀土六硼化物 (RB_6 ，其中 R 为稀土元素) 作为最著名的阴极材料，几十年以来一直是被广泛研究的金属间化合物之一。由于 RB_6 晶体结构以及电子结构的特殊性，它具有熔点高、电子逸出功低等诸多优异的物理特性，因此在民用及国防相关的高技术领域有广泛的应用。进入 21 世纪之后，人们在 RB_6 系列材料中相继发现了更多有趣的新现象，如金属-绝缘体转变、拓扑绝缘体、重费米子行为、巨磁阻、超导等，这些丰富的物理现象使 RB_6 成为凝聚态物理前沿领域的一个研究热点。而在 2003 年，澳大利亚研究人员发现纳米颗粒的 LaB_6 具有非常好的可见光透过率以及近红外阻挡率，可成为较理想的智能窗用透明隔热材料，至此纳米晶 RB_6 的制备及性能研究变成了材料科学领域的又一个热点。目前虽已出版过一些 RB_6 方面的书籍材料，但内容各有侧重点，而关注点不外乎都在 RB_6 的体材料上，关于纳米晶 RB_6 的新颖观点尚未包含在这些书籍材料中。因此，编著一本内容新颖的纳米晶 RB_6 方面的专著，是作者长久以来的梦想。

本书不过多阐述 RB_6 体材料几十年以来的研究情况，而把内容聚焦在 RB_6 的纳米材料上，重点介绍纳米晶 RB_6 的制备方法及其物理性质。本书的内容多为作者近些年的学习心得和研究成果，此外还吸收了国内外同行的研究成果。本书对纳米晶 RB_6 材料的总结除可为材料科学界同行提供一个较好的参考之外，书中介绍的实验分析手段以及理论计算方法也可为高校学生提供一个较好的参考材料。内蒙

古科技大学包金小教授参与了本书部分内容的编写工作，并对我们的撰写工作提供了帮助与指导，作者在此表示深深的感谢。

因作者水平及能力有限，书中难免有不妥当处及疏漏，殷切希望读者批评指正。

潮洛蒙

2020年6月30日

目 录

CONTENTS

第 1 章 绪论	001
1.1 稀土六硼化物的特点及应用研究现状	001
1.2 稀土六硼化物的结构	003
1.3 稀土六硼化物的电子结构	004
参考文献	006
第 2 章 纳米材料概述	014
2.1 纳米材料的概念及发展史	014
2.2 纳米材料的特性	015
2.3 纳米材料的分类	015
2.4 纳米材料的主要制备方法	016
2.5 纳米材料的发展前景	017
2.6 纳米晶稀土六硼化物	018
参考文献	020
第 3 章 纳米晶稀土六硼化物的制备方法	025
3.1 化学气相沉积法	026
3.1.1 催化剂辅助化学气相沉积	027
3.1.2 无催化剂辅助化学气相沉积	027
3.2 高温自生压反应	027
3.3 固相反应法	028
3.3.1 高温固相反应法	028
3.3.2 低温固相反应法	028

参考文献	029
第4章 纳米晶稀土六硼化物的制备及表征	032
4.1 立方形貌纳米晶稀土六硼化物颗粒的制备	032
4.1.1 实验原料	032
4.1.2 实验装置	033
4.1.3 实验过程	033
4.2 立方形貌纳米晶稀土六硼化物颗粒的表征	034
4.2.1 物相分析	034
4.2.2 表面形貌分析	040
4.2.3 微观结构分析	046
参考文献	053
第5章 纳米晶稀土六硼化物的光学性质	054
5.1 吸收光谱测量基本原理	055
5.1.1 吸收光谱	055
5.1.2 紫外-可见分光光度计的结构和工作原理	055
5.2 二元纳米晶稀土六硼化物的基本光学性质	057
5.3 赝二元纳米晶稀土六硼化物的可调控光学性质	058
5.4 纳米颗粒大小及形状对光学性质的影响	060
5.4.1 离散偶极近似法基础	060
5.4.2 颗粒大小对 RB_6 光学性质影响的实验研究	062
5.4.3 形状尺寸对 RB_6 光学性质影响的理论研究	063
参考文献	071
第6章 稀土六硼化物光学性质的第一性原理研究	073
6.1 第一性原理理论基础	073
6.1.1 近似方法	074
6.1.2 密度泛函理论	074
6.1.3 赝势	075
6.1.4 交换关联能	076
6.1.5 CASTEP 软件介绍	077
6.2 赝二元 RB_6 光学性质的第一性原理研究	078
6.3 高压下 LaB_6 的光学性质	086
参考文献	096
第7章 纳米晶稀土六硼化物的磁性	100
7.1 LaB_6 的磁性	102
7.2 CeB_6 的磁性	103

7.3 PrB ₆ 的磁性	104
7.4 NdB ₆ 的磁性	106
7.5 SmB ₆ 的磁性	107
7.6 EuB ₆ 的磁性	108
参考文献	109
第 8 章 纳米晶稀土六硼化物的场发射特性	114
参考文献	116
第 9 章 纳米晶稀土六硼化物的展望	119

第 1 章

绪 论

1.1 稀土六硼化物的特点及应用研究现状

稀土元素一般是化学周期表中镧、铈等 15 种镧系元素加上钪、钇共 17 种金属元素的总称。1794 年，芬兰化学家加多林（John Gadolin）在瑞典旅行的时候注意到了采石场的一种矿石，于是对其进行了实验后认为该矿石含有一种之前没发现过的新“土”。这种新“土”要比常见的那些“土”稀少得多，因此人们把它称为“稀土”^[1]。大概过了一个世纪后，人们发现这种“稀土”中含有十多种元素，这就是现在的稀土元素。

根据稀土元素原子的电子层结构、离子半径以及其物理化学性质等特征，稀土元素一般可分为轻稀土和重稀土。轻稀土包括镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钷（Pm）、钐（Sm）以及铕（Eu）等元素，重稀土包括钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）、镱（Lu）、钪（Sc）以及钇（Y）等。由于其独特的电子结构，稀土元素具有优良的磁光电等物理特性，能与其他元素组成新型化合物，常常被称为“工业黄金”。此类化合物品种繁多、性能各异，可以显著提高产品的性能和质量，被广泛应用于民用及军事领域，成为激光、电子、超导、核工业、冶金、石油、陶瓷等行业诸多高科技中的润滑剂。

稀土六硼化物（ RB_6 ，R 代表稀土元素）就是众多稀土化合物中的一种，是稀土元素与硼元素组成的结构稳定、化学计量比固定的二元或赧二元化合物。二元稀土六硼化物常见的有 LaB_6 、 CeB_6 、 PrB_6 、 NdB_6 、 SmB_6 、 EuB_6 、 Yb_6 等的单晶、多晶块体和粉末；赧二元稀土六硼化物常见的有 $La_xEu_{1-x}B_6$ 和 $La_xSm_{1-x}B_6$ 等三价 La 元素与其他混合价或二价稀土元素组成的化合物。与其他稀土化合物一样， RB_6 在很多方面表现出了优良的物理性能，这源于稀土原子特殊的 4f 轨道、丰富的电子结构以及硼原子的缺电子特性。

1951年, Lafferty发现 LaB_6 是一种优异的阴极材料, 其发射性能比其他 ThO 、 Th-W 、 Nb 、 Ta 、 W 、 Mo 等阴极材料更好^[2]。他认为 RB_6 表面的稀土金属原子层非常活跃, 这将导致壁垒能量较低, 使电子能较容易地逸出 RB_6 的表面。当温度上升到足够高时, RB_6 表面上的稀土原子被蒸发掉, 而晶体内部的稀土原子立即扩散到表面填补出现的空位, 同时硼的八面体框架不会被蒸发, 保持了结构的稳定性, 因此 RB_6 能够保持其表面的持续活跃性, 能连续不断地向外发射电子。自此, RB_6 引起了世界上众多科学家的兴趣, 开启了 RB_6 的研究热潮。但由于 RB_6 属于国防军工领域的重要材料, 直到20世纪80年代前, 各个国家对其进行技术封锁, 很少见公开研究报道。到了80年代, RB_6 的研究转向民用后公开研究才多了起来, 现已成为材料物理化学的一个研究热点。经过多年的研究, 人们已发现 RB_6 一些特有的性质^[3-8], 如电子逸出功低(如 LaB_6 的功函数大约2.66 eV, 发射常数为 $29 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$)、蒸发速率低、熔点高(如 LaB_6 的熔点约为 $2715 \text{ }^\circ\text{C}$)、硬度高(如 LaB_6 维氏硬度大约为27.7 GPa)、热膨胀率低(在一定温度范围内热膨胀系数为零)、化学稳定性好(在常规环境中不易氧化)、导热性能优良、导电性好(如 LaB_6 的室温电阻率大约为 $27 \mu\Omega \cdot \text{m}$)、耐离子轰击能力强(可在100 MPa的环境下正常工作)、抗辐射性能强(能吸收中子), 因此在电子工业、雷达、仪器仪表、航空航天、冶金、家电、医疗器械、环保等高技术领域都能见到其身影^[9]。例如 LaB_6 是大功率电子管阴极材料的最佳候选, 被广泛应用在雷达、电子雕刻、集成电路加工、电子焊接、载粒子加速器以及电子束加热源等相关领域; RB_6 具有耐高温特性, 因此在气象卫星、航空航天等领域中许多重要器件的关键材料由它们制成; RB_6 具有强悍的抗辐射特性, 因此在核工业领域中常常被用作各种包装材料或建筑用砖; RB_6 在中低温下即可展现出高亮度和高电流密度, 因此可用于电子显微镜和电子探针仪的点光源, 在超薄等离子电视显像管、X射线单色器、选择性光学过滤器等领域都有其身影; 用 RB_6 做成阴极能产生氩等离子体, 因此可用于等离子体医疗手术仪, 能切割和凝结细胞组织, 对咽喉、腹腔、肿瘤等手术有很大的帮助。

此外, 用 RB_6 做的复合材料在国防和民用领域发挥着重要作用。例如, $\text{LaB}_6-\text{ZrB}_2$ 复合材料可作为飞机涡轮叶片的高温结构材料; LaB_6 与ITO(氧化铟锡)等的复合材料可制作透明有机发光二极管(transparent organic light emitting diode, TOLED), 用于高分辨率、全色彩的平板显示器; 将纳米尺寸的 LaB_6 晶粒分散在PVB(聚乙烯醇缩丁醛)等材料中形成薄膜贴在玻璃上做成新型隔热玻璃, 可以有效阻挡太阳光中的红外线, 同时还能保证可见光的高透射, 在保证采光度的情况下把大部分热量拒之窗外。综上所述, RB_6 的

应用价值非常高,有极大的社会效益和经济效益。鉴于以上原因, RB_6 成了近年来各国研究人员高度关注的一种材料。乌克兰国家科学院材料研究所经过多年的精心研究,采用定向凝固或区域提纯等难度较高的方法制备出了性能优异的高质量 RB_6 单晶、多晶和粉末样品,技术处于国际领先水平^[10-12]。近年来,美国在 RB_6 纳米材料的制备及应用方面取得了一些进展,制备出了一系列纳米线及纳米管,并对其场发射性能进行了研究^[13-18]。在单晶 RB_6 的应用方面,日本已将其用于各类电子显微镜阴极,如东芝公司的新一代彩色电视机显像管阴极等。

我国对 RB_6 的研究也经历了几十年的时间,取得了不错的成果。包头稀土研究院从 20 世纪 60 年代起开始研究二元及三元 RB_6 粉末的制备工艺,并在 80 年代初自行设计成功用于生产 RB_6 单晶的双电弧加热悬浮区熔炉,其生产的 LaB_6 单晶质量达到国际水平。近年来,山东大学、北京工业大学、中南大学、东北大学、内蒙古师范大学、吉林大学等单位先后开展了 RB_6 微粉、纳米晶、多晶及单晶样品的制备工艺研究,取得了很好的成果^[19-28]。在今后的工作中,我们应再加强对 RB_6 的基础研究以及相关产品的开发工作,进一步探索和扩大新的应用领域。

1.2 稀土六硼化物的结构

在 1932 年的时候, Allard 及 Stackelberg 等人发现了稀土六硼化物独特的晶体结构^[29-30]。 RB_6 的晶体结构属于 CsCl 型的立方晶系,如图 1.1 所示(空间群为 $Pm\bar{3}m$)。稀土原子 R 位于立方体的 8 个顶角上,在立方体的中心位置 B 原子形成八面体,也可以看成稀土原子 R 位于立方体中心位置,立方体 8 个顶角上 B 八面体形成稳定的骨架。B 原子与 B 原子之间有两种类型的键,如图 1.1 所示, BB1 为相邻两个 B 八面体间的键, BB2 为 B 八面体中相邻两个 B 原子间的键。这种独特的笼状构架决定了 RB_6 的热力学行为。B 与 B 之间形成共价键,有很强的结合力,这种稳固的共价键作用使得 RB_6 的热稳定性、化学稳定性、硬度及熔点都非常高^[31-33]。在 RB_6 系列化合物中,有些稀土元素的价电子为 3,有些稀土元素的价电子为 2,而还有些 RB_6 中的稀土元素以二价和三价共存的形式存在。稀土元素与 B 元素间成键时参与电子数为 2,因此三价稀土元素六硼化合物中的自由电子数多于混合价和二价稀土元素六硼化合物中的自由电子数,这对其导电性和光学性质等产生比较明显的影响。

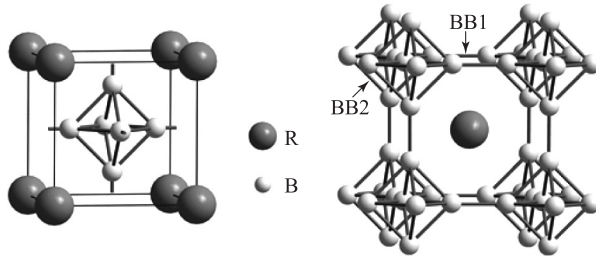


图 1.1 RB_6 的晶体结构

1.3 稀土六硼化物的电子结构

除了在军用及民用领域的广泛实际应用之外， RB_6 本身的物理内涵及奇特的性质同样引起了大量基础物理学研究者的兴趣。众所周知，稀土元素有着独特的 f 电子层。在 f 电子化合物里，轨道角动量与自旋有着很强的自旋-轨道耦合作用，晶场效应也起着重要的作用。由于这些作用的同时存在， f 电子化合物有多种有趣的序态，如反铁电四极矩态 (antiferroquadrupolar) 等。研究发现抗磁性的 LaB_6 具有金属性质^[34]，并且当温度下降到 0.45 K 时显示超导序^[35]。对 LaB_6 单晶样品的德哈斯-范阿尔芬效应实验结果表明， LaB_6 的费米面由连在一起的几个近似椭圆体面构成，其大部分聚集在简约布里渊区的高对称点 X 上^[36-38]。 CeB_6 具有丰富的相结构，三价 Ce 离子的 $4f$ 电子与导带 $5d$ 电子的强相互作用，导致了 CeB_6 的近藤效应、重费米行为以及非寻常的磁相图^[39-42]。很多研究者对 CeB_6 进行了输运性质^[39,43-44]、磁性^[41,43-44]、弹性^[45-46]、比热^[40,43,47] 以及中子衍射^[48-49] 的测量。这些实验显示了 CeB_6 在零场下有两个磁转变温度，分别为 $T_N \approx 2.3$ K 和 $T_Q \approx 3.2$ K。 CeB_6 在 19 K 时出现类近藤行为，并且高温下存在局域磁矩。当温度下降到 3.2 K 时顺磁态的 CeB_6 (相 I) 转变成反铁电四极矩态 (相 II)，而当温度低于 2.3 K 时变成常规的偶极反铁磁态 (相 III)。随着磁场的加大， T_Q 上升而 T_N 下降^[50]。Goodrich 等人的研究结果显示，加大外磁场直到破坏偶极和四极矩间的时间反演对称性时零场存在的相 II 将变成磁有序态^[51]。 PrB_6 和 NdB_6 属于反铁磁金属，其磁性由通过传导电子相互作用的稀土离子局域磁矩决定。当温度下降到 $T_N \approx 6.9$ K 左右时 PrB_6 经历一个从顺磁态到反铁磁态的非公度相变^[52]。此相源于长程 RKKY 交换作用，产生非共线磁结构^[53-54]。比热、热膨胀、电阻及磁性测量表明 PrB_6 的又一个二级相变发生在 $T_Q \approx 4.2$ K 时^[55-56]。Lazukov 等人对 PrB_6 进行了非弹性中子衍射的研究，发现 Γ_5 三重态是 PrB_6 顺磁相的基态^[57]，7 K 时到磁有序相的转变导致 Γ_5 三重态的分裂，而

4 K 时的二次相变为基态分裂提供了一个额外的贡献。NdB₆ 在 $T_N \approx 8$ K 以下显示 A 型共线反铁磁序^[58]。NdB₆ 里 Nd³⁺ ($J = 9/2$) 的晶场基态是 $\Gamma_8^{(2)}$ 四重态^[59-60], 并且 $\Gamma_8^{(2)}$ 基态里偶极矩的易轴方向沿 $\langle 111 \rangle$ 方向^[61]。NdB₆ 在低磁场下的磁晶各向异性可能来源于晶场效应和铁电四极矩效应间的竞争, 各向异性能量远弱于各向同性的磁交换相互作用^[62]。对 SmB₆ 的大量研究结果表明, 它是典型的混合价态化合物, 在 50 K 左右有一个从金属到绝缘体的转变, 符合由近藤行为带来的带隙打开^[63-65]。在低温下 (< 5 K), SmB₆ 的电阻趋于饱和, 不像其他金属一样电阻上升。根据稍早些的研究结果, SmB₆ 电子能谱显示它是一个带隙 $E_g \approx 19$ meV 的窄能带半导体, 而此能隙被认为来源于窄能带里的 f 电子与宽能带里的 s 、 p 、 d 电子的杂化^[66-67]。而根据 Dzero 等人的理论研究结果^[68-72], 很多研究者认为 SmB₆ 是展现拓扑表面性质的拓扑近藤绝缘体, 从而 SmB₆ 重新引起了研究者们极大的兴趣。Lu 等人从第一性原理出发, 采用 LDA + Gutzwiller 方法研究了 SmB₆ 的拓扑相, 发现 SmB₆ 是个强关联 3D 拓扑绝缘体, 具有独特的受时间反演对称性保护的表面态, 其 (001) 面上包含三个狄拉克锥^[73]。此表面态又被输运性质及 ARPES (角分辨光电子能谱) 实验所证实^[74-77]。这种表面态在无磁扰动下仍然存在^[78], 但是当磁性掺杂破坏时间反演对称性时不存在^[79]。EuB₆ 是个庞磁电阻强关联化合物, 被认为是半金属, 在低温下有个从半金属到金属、从顺磁态到铁磁态的相变^[80-83]。很多实验表明其居里温度 T_c 对成分非常敏感。在 T_c 以上, EuB₆ 展现庞磁电阻特性, 而在 T_c 以下其电阻急剧下降, 并显示铁磁性。早期的研究结果显示 EuB₆ 的单晶样品仅在 $T_c \approx 13$ K 有个从顺磁态到铁磁态的相变^[84-85]。而之后的比热、电阻、磁性等的测量结果显示 EuB₆ 的单晶样品在 $T_{c1} \approx 15$ K 和 $T_{c2} \approx 12$ K 附近分别有两次铁磁相变^[82-83, 86]。Süllow 等人认为 EuB₆ 的磁性可能主要起源于局域化的 Eu²⁺ 离子所拥有的有效磁矩 ($\mu_{\text{eff}} \approx 7.9\mu_B$), 15 K 左右发生的金属化是由于磁极子的叠加而导致的^[83]。而 Semeno 等人的实验结果显示 EuB₆ 的电子自旋共振与自旋极化子的相互作用或磁性相的分离并无多大关系, 而仅仅反映 Eu²⁺ 的局域磁矩振荡^[81]。

作为研究物质电子状态的重要手段之一, 第一性原理计算被众多学者用于研究 RB₆ 的电子态。早期, Hasegawa 和 Yanase 采用对称的非相对论自洽缀加平面波法, 计算了 LaB₆ 的费米面和能带, 发现在布里渊区高对称点 Γ 、M 之间有一条能带穿过费米能级^[87]。Hossain 等人采用基于密度泛函理论的 CASTEP (Cambridge sequential total energy package) 软件包计算了 LaB₆ 的电子结构, 并且得出在 LaB₆ 晶体中共价键、离子键及金属键同时存在^[88]。Kitamura 采用基于 muffin-tin 势近似的正交平面波 (MOPW) 方法, 计算了 RB₆ ($R = \text{La}$ 到 Lu) 系列材料的电子能带。Suvasini 等人采用全相对论自旋极化线

性 muffin - tin 势 (LMTO) 方法研究了 CeB_6 ，发现自旋极化和自旋轨道耦合在费米面的计算中具有很重要的作用^[89]。Langford 等人采用基于密度泛函理论的 LMTO - ASA (线性糕模轨道——原子球形近似) 方法研究了顺磁态 LaB_6 、 CeB_6 、 PrB_6 、 NdB_6 和铁磁态 CeB_6 、 PrB_6 及 NdB_6 的电子结构，发现得到的 RB_6 费米面的相关结果与实验值符合，通过常规局域密度计算得到了较准确的重费米化合物的费米面^[90]。Min 和 Jang 采用相同的方法研究了顺磁和反铁磁 NdB_6 的电子结构，发现 NdB_6 在顺磁状态下的电子结构与没有 $4f$ 电子的 LaB_6 类似，而 NdB_6 在反铁磁状态下的能带结构给其他顺磁体的能带交叠机制提供了很好的参考^[91]。Massidda 等人基于局域密度近似，采用全势线性缀加平面波方 (FLAPW) 法研究了 EuB_6 的电子结构，发现导带与价带在布里渊区的高对称点 X 上交叠^[92]。而 Kunes 和 Pickett 采用 LDA (local density approximation, 局域密度近似) + U 方法计算了 EuB_6 的电子结构，结果显示 EuB_6 的基态为半金属^[93]。Antonov 等人在 LSDA (局域自旋密度近似) + U 下采用全相对论 LMTO 方法研究了 SmB_6 的电子结构，发现其费米面附近被高度局域化的 $4f$ 态占据^[94]。Kubo 等人采用局域密度近似下的 Korringa - Kohn - Rostoker (KKR) 方法研究了顺磁和反铁磁 NdB_6 的能带结构，很好地解释了 dHvA 实验结果^[95]。Ghosh 等人采用全势 LMTO 方法计算了 EuB_6 的磁光性质，指出自旋轨道耦合与强等离子共振能够解释实验上观察到的磁光克尔效应 (MOKE)^[96]。

从以上对前人工作的总结中可看出， RB_6 材料为新奇基础物理现象的研究提供了一个非常好的体系。

参考文献

- [1] 闫鹏飞. 精细化学品化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] LAFFERTY J M. Boride cathodes [J]. Journal of applied physics, 1951, 22: 299 - 309.
- [3] JHA M, PATRA R, GHOSH S, et al. Vertically aligned nanorods of lanthanum hexaboride with efficient field emission properties [J]. Solid state communications, 2013, 153: 35 - 39.
- [4] MANDRUS D, SALES B C, JIN R. Localized vibrational mode analysis of the resistivity and specific heat of LaB_6 [J]. Physical review B, 2001, 64: 012302.
- [5] NISHITANI R, AONO M, TANAKA T, et al. Surface states on the LaB_6 (100), (110) and (111) clean surfaces studied by angle - resolved UPS

- [J]. Surface science, 1980, 95: 341 – 358.
- [6] FUTAMOTO M, NAKAZAWA M, KAWABE U. Thermionic emission properties of hexaborides [J]. Surface science, 1980, 100: 470 – 480.
- [7] ROKUTA E, YAMAMOTO N, HASEGAWA Y, et al. Deformation of boron networks at the LaB_6 (111) surface [J]. Surface science, 1998, 416: 363 – 370.
- [8] CHEN C H, AIZAWA T, IYI N, et al. Structural refinement and thermal expansion of hexaborides [J]. Journal of alloys and compounds, 2004, 366: L6 – L8.
- [9] 张小琴, 郝占忠, 张海玲. 稀土元素硼化物的研究进展 [J]. 稀土, 2013, 34 (2): 74 – 80.
- [10] PADERNO V N, PADERNO Y B, PILYANKEVICH A N, et al. The Micro – mechanical properties of melted boride of rare earth metals [J]. Journal of the less – common metals, 1979, 67 (2): 431 – 436.
- [11] ORDAN'YAN S S, PADERNO Y B, KHOROSHILOVA I K, et al. Interaction in the LaB_6 – HfB_2 system [J]. Soviet powder metallurg & metal ceramics, 1984, 23 (2): 157 – 159.
- [12] ORDAN'YAN S S, PADERNO Y B, KHOROSHILOVA I K, et al. Interaction in the LaB_6 – ZrB_2 system [J]. Soviet powder metallurg & metal ceramics, 1983, 22 (11): 946 – 948.
- [13] XU J, ZHAO Y, ZOU C. Self – catalyst growth of LaB_6 nanowires and nanotubes [J]. Chemical physics letters, 2006, 423 (1): 138 – 142.
- [14] ZHANG H, ZHANG Q, TANG J, et al. Single – crystalline LaB_6 nanowires [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127 (9): 2862 – 2863.
- [15] ZHANG H, ZHANG Q, TANG J, et al. Single – crystalline CeB_6 nanowires [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127 (22): 8002 – 8003.
- [16] ZHANG H, ZHANG Q, ZHAO G P, et al. Single – crystalline GdB_6 nanowire field emitters [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127 (38): 13120 – 13121.
- [17] XU J, CHEN X, ZHAO Y, et al. Single – crystalline PrB_6 nanowires and their field – emission properties [J]. Nanotechnology, 2007, 18 (11): 4473 – 4476.
- [18] XU J, CHEN X, ZHAO Y, et al. Self – catalyst growth of EuB_6 nanowires and nanotubes [J]. Journal of crystal growth, 2007, 303 (2): 466 – 471.
- [19] 郑树起, 闵冠辉, 于化顺, 等. LaB_6 功能陶瓷材料的研究现状 [J]. 材

- 料导报, 2000, 14 (3): 50 - 51.
- [20] 郑树起, 闵光辉, 邹增大, 等. 硼热还原法制备 LaB_6 粉末 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29 (2): 128 - 131.
- [21] 郑树起, 闵冠辉, 邹增大, 等. $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_4\text{C}$ 系反应合成 LaB_6 粉末 [J]. 金属学报, 2001, 37 (4): 419 - 422.
- [22] 苏玉长, 张鹏飞, 肖立华, 等. 微波固相合成纳米 LaB_6 的组织结构及其透光特性 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2011, 42 (10): 3015 - 3019.
- [23] 张宁, 张久兴, 包黎红, 等. 悬浮区域熔炼法制备 REB_6 (LaB_6 , CeB_6) 单晶体及其表征 [J]. 功能材料, 2012, 43 (2): 178 - 180.
- [24] 周身林. 放电等离子烧结 (SPS) 技术制备 LaB_6 多晶纳米块体阴极材料的研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2007.
- [25] 高瑞兰, 于化顺, 于普涟, 等. LaB_6 多晶材料的制备工艺研究 [J]. 山东大学学报 (工业版), 2002, 32 (6): 593 - 596.
- [26] 张延安, 豆志河, 杨欢. 自蔓延高温合成 LaB_6 微粉的制备及表征 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2005, 26 (1): 271 - 273.
- [27] 张茂峰. 稀土氟化物和硼化物纳米材料的合成、表征及性能研究 [D]. 合肥: 中国科技大学, 2008.
- [28] 赵晓华. 单晶硅基 LaB_6 薄膜的磁控溅射制备工艺及生长机制 [D]. 济南: 山东大学, 2011.
- [29] ALLARD G, X - ray Study of some borides [J]. Bulletin de La Societe Chimique de France, 1932, 51: 1213 - 1215.
- [30] STACKELBERG M, NEUMAN F. , Crystal structure of borides of composition MB_6 [J]. Zeitschrisf fur physikalische chemie, 1932, B19: 314 - 320.
- [31] TAKEDA M, FUKUDA T, KURITA Y. Thermoelectric properties of divalent hexaborides [C] //22nd International Conference on Thermoelectric, 2003, 179 (9): 2823 - 2826.
- [32] TANAKA T, NISHITANI R, OSHIMA C, et al. The preparation and properties of CeB_6 , SmB_6 , and GdB_6 [J]. Journal of applied physics, 1980, 51 (7): 3877 - 3880.
- [33] ETOURNEAU J, HAGENMULLER P. Structure and physical features of the rare - earth borides [J]. Philosophical magazine B, 1985, 52 (3): 589 - 610.
- [34] LIPSCOMB W N, BRITTON D. Valence structure of higher borides [J]. The Journal of chemical physics, 1960, 33 (1): 275 - 280.

- [35] VANDENBERG J M, MATTHIAS B T, CORENZWIT E, et al. Superconductivity of some binary and ternary transition metal borides [J]. *Materials research bulletin*, 1975, 10 (9): 889 – 894.
- [36] ISHIZAWA Y, TANAKA T, BANNAI E, et al. De Haas – van Alphen effect and Fermi surface of LaB_6 [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1977, 42 (1): 112 – 118.
- [37] ISHIZAWA Y, NOZAKI H, TANAKA T, et al. Low – field de Haas – van Alphen effect in LaB_6 [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1980, 48 (5): 1439 – 1442.
- [38] ARKO A J, CRABTREE G, KARIM D, et al. De Haas – van Alphen effect and the Fermi surface of LaB_6 [J]. *Physical review B*, 1977, 13: 5240 – 5247.
- [39] TAKASE A, KOJIMA K, KOMATSUBARA T, et al. Electrical resistivity and magnetoresistance of CeB_6 [J]. *Solid state communications*, 1980, 36 (5): 461 – 464.
- [40] FUJITA T, SUZUKI M, KOMATSUBARA T, et al. Anomalous specific heat of CeB_6 [J]. *Solid state communications*, 1980, 35 (7): 569 – 572.
- [41] DEMISHEV S V, SEMENO A V, BOGACHA A V, et al. Antiferro – quadrupole resonance in CeB_6 [J]. *Physica B – condensed matter*, 2005, 378: 602 – 603.
- [42] SLUCHANKO N E, BOGACH A V, GLUSHKOV V V, et al. Magnetic anisotropy in the AFM and SDW phases of CeB_6 [J]. *Journal of physics: conference series*, 2010, 200: 012189.
- [43] KOMATSUBARA T, SUZUKI T, KAWAKAMI M, et al. Magnetic and electronic properties of CeB_6 [J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1980, 15 – 18: 963 – 964.
- [44] KOMATSUBARA T, SATO N, KUNII S, et al. Dense Kondo behavior in CeB_6 and its alloys [J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1983, 31 – 34: 368 – 372.
- [45] GOTO T, SUZUKI T, OHE Y, et al. Observation of acoustic de Haas – van Alphen effect in heavy electron compound CeB_6 [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1988, 57 (9): 2885 – 2888.
- [46] GOTO T, SUZUKI T, OHE Y, et al. Magneto – acoustic effects of heavy electron and valence fluctuation compounds [J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1988, 76 – 77: 305 – 311.