

稀土六硼化物的研究进展

许少文^{1,2}, 贾帆豪^{1,2}, 乔磊^{1,2}, 任伟^{1,2}

(1. 上海大学 量子与分子结构国际研究中心, 上海 200444)

(2. 上海大学物理系, 上海 200444)

摘要: 作为著名的阴极材料, 稀土六硼化物(RB_6)在实验和理论上已经被研究了几十年。在 RB_6 中, 金属原子被嵌入通过 B—B 共价键相互连接的硼笼网络。这种独特的笼状结构、稀土元素特殊的 4f 轨道和硼元素的缺电子特性, 使该材料表现出很多优异的性质: 功函数低、电导率高、发射电流密度大、硬度大、杨氏模量高、熔点高、化学稳定性高、抗热辐射性强等。 RB_6 材料用途广泛, 已成功应用于雷达、航空航天、消费电子、仪表器械、核电等多个领域。从若干 RB_6 的结构和性质出发, 综述了其实验制备方法和密度泛函理论(DFT)研究的进展, 总结了其在多个领域的应用进展, 最后给出研究展望。

关键词: 阴极材料; 稀土六硼化物; 实验制备; 密度泛函理论

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)02-0124-09

Research Progress on Rare Earth Hexaboride

XU Shaowen^{1,2}, JIA Fanhao^{1,2}, QIAO Lei^{1,2}, REN Wei^{1,2}

(1. International Centre for Quantum and Molecular Structures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2. Physics Department, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: As a well-known cathode material, rare earth hexaboride (RB_6) has been studied experimentally and theoretically for decades. In RB_6 , metal atoms are embedded in a network of boron cages connected by B—B covalent bonds. This unique boron cage, the special 4f orbital and boron-deficient properties of rare earth elements make RB_6 exhibit many excellent properties, such as low work function, high electrical conductivity, high emission current density, high hardness, high Young's modulus, high melting point, high chemical stability and strong resistance to heat radiation. RB_6 materials are widely used in radar, aerospace, consumer electronics, instrumentation, nuclear power and other fields. Based on the structure and properties of RB_6 , this review describes the progress of its experimental preparation methods and theoretical density functional (DFT) research, summarizes its application in various fields, and finally gives our prospects.

Key words: cathode material; rare earth hexaboride; experimental preparation; density functional theory

1 前言

在稀土硼化物家族(主要为 RB_2 、 RB_4 、 R_2B_5 、 RB_6 、 RB_{12} 和 RB_{66} 等, 其中 R 为稀土金属元素, B 为非金属元素硼)中, 稀土六硼化合物 RB_6 是被广泛研究的金属间化合物之一。过去几年, 人们已经对 RB_6 进行了详细的研

究, 发现了很多有趣的新现象, 包括拓扑绝缘体^[1-3]、巨磁阻^[4, 5]、金属-绝缘体转变^[6-8]、重费米子行为^[3]、高效热电子发射能力^[9-11]和超导^[12-14]等。特别是, 最近几年的理论计算和许多实验测量均在 Kondo 绝缘体六硼化钐(SmB_6)中发现不寻常的金属表面态和绝缘体状态共存, 在凝聚态物理前沿领域引起了广泛兴趣^[15]。因此, RB_6 化合物得到了理论和实验科研工作者的重视。

早期人们的关注点主要在 RB_6 的合成工艺、方法、组成、结构、性能及其宏观物理化学性质等, 现在则重点研究新效应、新功能、新型复合材料以及 RB_6 纳米材料的合成与应用, 而且逐步将理论研究和应用开发结合起来^[15]。

本文拟对 RB_6 的研究进展, 特别是实验制备和理论计算研究进展进行总结和展望。文中系统讨论了 RB_6 的结构及特性, 简要介绍了其制备方法, 随后对 RB_6 , 特

收稿日期: 2019-06-07 修回日期: 2019-08-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51672171, 51861145315, 51911530124); 凝固技术国家重点实验室开放课题项目(SKISP201703); 国家重大科学研究计划青年科学家项目(2015CB921600)

第一作者: 许少文, 女, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 任伟, 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: renwei@shu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201906011

别是 SmB_6 、六硼化钐 (GdB_6) 和六硼化铕 (EuB_6) 3 种稀土六硼化物的密度泛函理论 (DFT) 研究进展进行了总结。此外, 还概述了 RB_6 在各个领域的应用进展。最后, 进行了总结和展望。

2 稀土六硼化物

2.1 稀土六硼化物的结构及特性

RB_6 具有特殊的 CaB_6 型晶体结构 (也可以看作是 CsCl 型晶格结构), 其空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 。稀土原子 (R) 位于 Wyckoff 位置 $1a(0, 0, 0)$, 而八面体硼框架 (B_6) 位于 Wyckoff 位置 $6f$, 相对坐标为 $(1/2, 1/2, x)$, x 为位置参数^[16]。晶体结构如图 1 所示^[17], B 八面体由 6 个 B 原子和 12 个 $\text{B}-\text{B}$ 共价键组成, 构成一个简立方结构, R 原子位于立方晶格的中心。 $\text{B}-\text{B}$ 键之间具有较强的 sp^3 杂化, 表明形成的 B 八面体结构相对稳定。 RB_6 中这种独特的笼状结构对其点阵动力学性质具有很大的影响, 因此

决定了其热力学行为。除此之外, B 八面体结构还和稀土离子半径共同决定了其晶格常数。实验和理论计算均表明^[18], 从 La 到 Lu , RB_6 的晶格常数变化不到百分之一, 如表 1 所示^[19]。总而言之, 独特的 B 八面体结构使得 RB_6 具有一系列其他材料无法比拟的优良特性^[17, 19-22], 如功函数低、熔点高、导电率高和硬度大等。

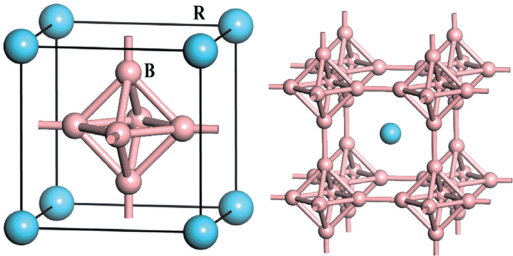


图 1 RB_6 晶体的几何结构^[17] (R 代表稀土元素, B 指硼元素)

Fig. 1 The crystal structure of RB_6 ^[17], where R represents rare earth elements, and B indicates boron element

表 1 稀土六硼化物的物理性质^[19]

Table 1 Physical properties of a series of rare earth hexaborides^[19]

RB_6	Lattice constant / \AA	Density / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Melting point / $^{\circ}\text{C}$	Resistivity / $(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	Work function / eV	Emission constant / $(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2})$
LaB_6	4.145	4.72	2210	17.4	2.68	29
CeB_6	4.137	4.80	2190	60.5	2.59	3.6
SmB_6	4.134	5.08	2580	388	4.40	—
PrB_6	4.129	4.53	—	31.7	3.46	300
NdB_6	4.126	4.94	2540	28.0	3.97	420
GdB_6	4.130	5.27	2510	51.5	2.05	0.84
EuB_6	4.184	4.95	2600	85	4.90	—
DyB_6	4.098	—	—	—	3.53	25.1
YbB_6	4.140	5.57	2370	36.5	3.13	2.5
YB_6	4.100	3.76	2300	40.4	2.22	—
LuB_6	4.110	—	—	—	3.00	0.36

RB_6 具有多种独特的物理性质, 例如 LaB_6 和 CeB_6 具有较低的功函数, 是优异的热电子和场发射阴极材料。 LaB_6 在 0.45 K 以下可变为超导体^[12, 13]。 CeB_6 表现出多种性质如超导、磁有序和重费米子 (heavy Fermion) 行为^[3]。 PrB_6 在低温下具有反铁磁行为^[20]。 NdB_6 不仅具有优异的场发射性能而且具有复杂的磁输运特性^[11, 21]。在低温下, GdB_6 有两个连续的反铁磁相变^[23]。在 15 K 左右时, EuB_6 经历从半导体到半金属的相变^[6]。近年来, SmB_6 ^[3] 和 YbB_6 ^[24] 作为拓扑绝缘体材料引起了相当大的关注和兴趣。这种丰富的物理现象与晶体学的对称性相

结合, 使 RB_6 成为研究金属间化合物电子性质和磁性能的理想模型体系。

此外, RB_6 电子结构^[25] 的理论研究表明, 每个 B 八面体需要 20 个价电子才能稳定三维硼骨架。而 6 个 B 原子只贡献 18 个价电子, 所以缺失的两个电子应该是由金属原子贡献。因此, 可以预测, RB_6 的电学性质基本上取决于金属原子的化合价。

2.2 稀土六硼化物的实验制备方法

自 1951 年 Lafferty^[26] 发现 LaB_6 具有优异的热发射性能以来, 如何进一步制备高质量的 RB_6 晶体并发掘其新

奇性质一直是研究者们关注的热点。目前, RB_6 单晶的制备技术已经比较成熟, 尤其是在乌克兰、日本、美国和中国等国家^[15]。

早期, 人们研究的兴趣主要集中在 RB_6 的合成工艺、制备方法、结构性能及其物理化学性质上。近年来, 由于 RB_6 纳米材料被视为光子和电子应用中有前景的材料, RB_6 纳米材料的合成与应用成为了备受关注的问题。21 世纪初, Zhang^[9, 27] 和 Brewer 等^[28] 通过化学气相沉积法制备了 GdB_6 、 LaB_6 和 CeB_6 纳米线; Xu 等^[29] 首次用自催化法成功制备了 EuB_6 纳米线和纳米管; Li 等^[30] 首次研究了 RB_6 ($R=La, Ce, Pr, Nd$ 和 Sm) 纳米结构的固态合成和光学性质。总而言之, RB_6 纳米线^[9, 27-30] 或纳米棒 (LaB_6)^[31] 具有低的功函数和优异的场发射性质, 有望被应用于高级电子场发射器。然而, 人们对 RB_6 纳米结构的理解仍然非常有限, 提高合成质量和进一步发掘其应用领域, 依然是值得探索的问题。以下简要归纳了几种形态的 RB_6 常用的制备方法。

2.2.1 单晶 RB_6 的制备方法

RB_6 单晶不仅用途广泛, 而且使用寿命长。目前, 国内外 RB_6 单晶的制备主要有 4 种方法, 即助熔剂法^[32]、区熔法^[33]、熔盐电解法和气相沉积法^[34]。

助熔剂法是制备 RB_6 单晶常用的方法之一。助熔剂通常有 Al 助熔剂^[32] 和稀土助熔剂两种。Al 助熔剂已经成功应用于整个 RB_6 家族的实验制备。Al 助熔剂法的特点是设备及工艺简单、操作方便, 但制备的 RB_6 单晶尺寸小, 边缘长度通常只有几毫米, 杂质含量较高, 无法避免杂质 Al 的存在, 且生产效率低, 仅适用于生产小型针状 RB_6 阴极。

另一种常用的 RB_6 单晶制备方法是区熔法。 RB_6 材料具有非常高的熔化温度 (2773 K 及以上), 因此需要使用氩弧灯 (或者激光) 来达到熔点。区熔法有很多不可替代的优点, 如生产效率高, 制备出的 RB_6 单晶尺寸大、纯度高、质量好。当然, 区熔法也有其不可避免的缺点。比如, 区熔法很适合制备大型耐火晶体, 但陡峭的温度梯度, 使之很容易在热应力下形成亚晶界。区熔法对区熔设备也有特别高的要求, 在区熔过程中的技术控制难度很高。

此外, 熔盐电解法和气相沉积法也是制备 RB_6 单晶的可行方法。使用熔盐电解法制备 RB_6 单晶体的周期较长, 且得到的单晶纯度较低, 容易混入其它杂质, 所以熔盐电解法常用来制备纯度不高的小尺寸 RB_6 单晶。而由于反应控制难度大、生长速度慢等原因, 气相沉积法主要用于 RB_6 单晶薄膜或纳米管的制备, 制得的薄膜与基体间附着力较低, 容易脱落, 可能会限制 RB_6 单晶的

实际应用。

2.2.2 多晶 RB_6 的制备方法

RB_6 多晶制备的关键环节是烧结。多晶 RB_6 块体材料的制备方法主要有热压烧结、放电等离子烧结 (SPS)^[19, 35, 36] 等。

热压烧结是最常见的一种烧结方法。这种方法简单易操作、成本低廉、技术成熟, 可以得到晶粒细小、致密度高和机械、电学性能良好的产品。但是该工艺过程及设备复杂, 所需的烧结温度较高、烧结时间长、能耗大、生产成本低、生产效率低, 只能制备形状不太复杂的样品。

为了克服 RB_6 传统烧结制备方法中的缺点, 人们通常采用 SPS 法来制备高致密度、细晶粒的 RB_6 多晶。该方法不仅降低了烧结温度、提高了致密度, 而且烧结快速, 降低了烧结的难度。此外, SPS 消耗的电能只是热压或热等静压的 1/3~1/5, 是一种节能环保的材料制备技术。因此, 采用 SPS 技术比采用常规烧结技术制备 RB_6 多晶材料更有优势^[19]。

2.2.3 粉末 RB_6 的制备方法

目前, 用于工业化生产合成 RB_6 粉末的方法主要有: 硼热还原法、碳热还原法、自蔓延高温合成 (SHS) 法和熔盐电解法等^[37]。其中, 硼热还原法和碳热还原法是生产中常用的两种方法。

硼热还原法是用纯硼还原 RB_6 的化合物来制备 RB_6 粉末的一种方法, 这种方法的优点是可以制得纯度较高的 RB_6 粉末, 缺点是高纯度的硼粉价格昂贵, 不适用于工业化大规模生产。

相比之下, 碳热还原法克服了硼热还原法中成本高的缺点, 但其突出的缺点是反应不够完全, 产物中含碳量比较高。但综合而言, 碳热还原法是一种能降低生产成本和颗粒大小, 提高产物纯度和电导率的新型制备方法。

2.2.4 薄膜 RB_6 的制备方法

目前, 人们主要使用 4 种方法制备 RB_6 薄膜, 分别是分子束外延法^[38]、电子束蒸发法、磁控溅射法和化学气相沉积法。几种方法各有优缺点, 一般认为电子束蒸发法制备的 RB_6 薄膜成膜均匀, 制备过程对基底的要求低, 易于制备大面积、均匀性好的 RB_6 薄膜。

2.2.5 纳米 RB_6 的制备方法

用于合成 RB_6 纳米材料最常见的 3 种方法分别为: 化学气相沉积、固态反应和高温自生压力下的反应 (RAPET)^[9, 27, 28]。其中, 化学气相沉积法是用于合成 RB_6 纳米材料较为成熟可靠的方法。

综上所述: ① 实际应用需要的 RB_6 晶体产品因为制备困难、价格昂贵、尺寸小等问题导致它不能适应要求大尺寸、大发射面的场合。目前尚未掌握成熟的生产技

术来合成大量的 RB_6 多晶或单晶，且现有技术合成成本高、晶体质量差的问题依然存在。因此，需要开发更新的技术来获得高致密度的 RB_6 块体样品以适应工业化大生产。② SPS 法是制备多晶 RB_6 最优秀的方法之一。SPS 升温速度快、烧结温度低、保温时间短、烧结压力高，由此可制得致密的细晶粒材料。使用这种方法不仅可以使样品致密，还可以使晶粒保持在较小的尺寸范围内，是粉末烧结法中最适合制备块状细小晶粒材料的方法。③ 纳米材料具有很多超越传统块体材料的优势，如更快的器件激活时间、紧凑性和可持续性^[39]。研究 RB_6 纳米材料的制备技术以及其高端应用对科技发展也有重要意义。

2.3 稀土六硼化物的 DFT 研究

第一性原理密度泛函理论计算对于理解 RB_6 体系的物理特性有巨大帮助，它在描述材料的几何结构、电子结构、磁性结构等方面都取得了许多进展。从图 2a 所示的 DFT 计算电子态密度图中可以看出，在不引入 RB_6 体系的 f 电子贡献的情况下，所有体系都表现出明显的金

属性^[18]。总电子态密度 (DOS) 分布，除 LaB_6 、 EuB_6 和 YbB_6 体系外，具有非常相似的特征。

当考虑具有电子关联效应的 f 轨道电子和自旋劈裂之后，不同体系的投影态密度 (PDOS) 会出现非常明显的差异，如图 2b 所示^[40]。通过分析电子态的成分，可以发现费米能级附近主要由稀土元素的 5d、4f 轨道和 B 元素的 2p 轨道贡献。除了 LaB_6 体系，其它体系都具有部分占据的 f 轨道，这些 f 轨道的相对位置正是体系态密度差异的最大来源。在 DFT 计算中，f 轨道的相对位置对于修正库伦排斥效应的 Hubbard U (U 是电子之间的库伦排斥作用的修正项) 参数非常敏感，当计算考虑 Hubbard U 效应时，占据态和非占据态的 f 轨道分布都会远离费米面，对于占据态的 f 轨道，这一效应会更明显。事实上，这些局域的占据态 4f 电子远离费米面，因此很少参与电子发射，有效电子发射的主要贡献者来自于 d 轨道和 p 轨道电子^[41]。从电子能带上可以看出，这些 d 轨道和 p 轨道电子具有较大的能带色散关系，正好对应于实验上测量稀土六硼化物的较高迁移率^[42]。

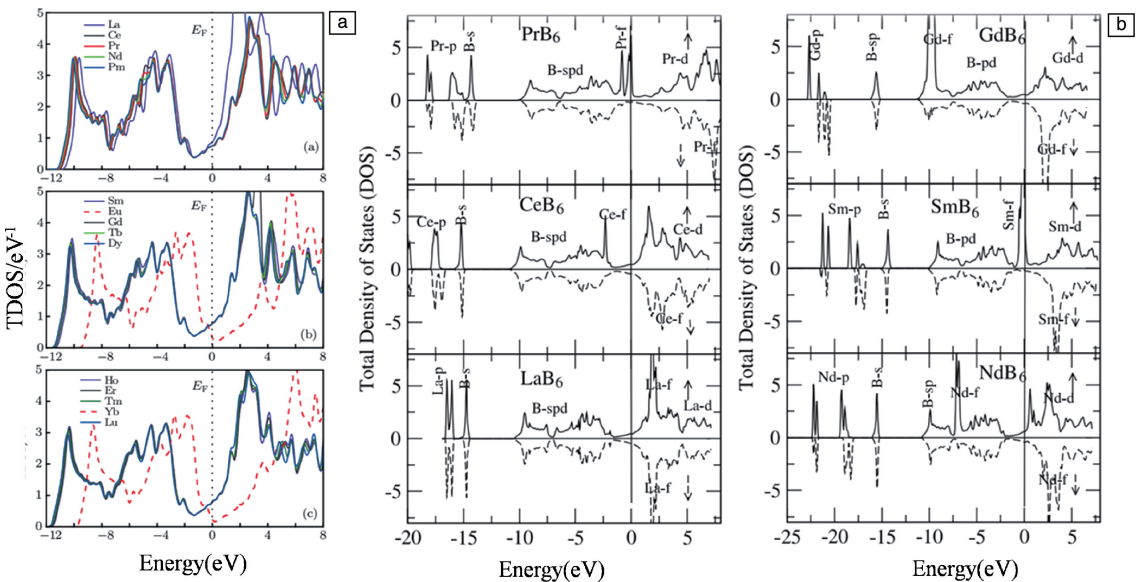


图 2 RB_6 的总电子态密度：(a) $R=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ^[18]；(b) $R=Pr, Ce, La, Gd, Sm$ 和 Nd ^[40]

Fig. 2 Total electronic density of states of RB_6 : (a) $R=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ^[18]；(b) $R=Pr, Ce, La, Gd, Sm$ and Nd ^[40]

除了 LaB_6 体系之外，其它 RB_6 体系都具有明显的 4f 电子强关联特性，比如 SmB_6 体系具有拓扑 Kondo 绝缘体特性。本文主要对 SmB_6 、 GdB_6 和 EuB_6 的 DFT 计算结果进行系统总结。

2.3.1 六硼化钐 (SmB_6)

SmB_6 是典型的混合价态重费米子 Kondo 绝缘体。与

传统的 d 轨道金属 LaB_6 不同， SmB_6 含有部分填充的局域 f 电子能级，这些能级位于费米面附近且与 d 电子产生杂化，从而在低温下出现一个窄带隙的绝缘体态，通常这类绝缘体被称为近藤 Kondo 绝缘体^[43]。除此之外， SmB_6 也是重费米子体系，其费米能级附近的能带电子的有效质量很大，是普通化合物的 100 倍。

早在 1992 年, Yanase 和 Harima^[44] 就开始了 对 SmB_6 的研究。他们用局域自旋密度近似(LSDA), 考虑自旋轨道耦合(SOC)效应, 首次对该体系的能带结构进行计算。计算发现如果不考虑 4f 能带电子, SmB_6 的能带结构与 LaB_6 非常相似, 但 SmB_6 体系在费米能级附近具有约 14 meV 的能隙。随后, Antonov 等^[45] 用 LSDA+ U 的方法计算了 SmB_6 的能带结构和光学性质, 并且考虑了 Sm 正二价和正三价的情况, 对应于 X 射线衍射实验上可测得的 Sm^{3+} 和 Sm^{2+} 的比例为 7 : 3 或 6 : 4^[46]。虽然 LSDA+ U 方法提升了对 4f 能级平均位置的描述, 但仍然无法精确描述费米能级以下 5 eV 能量区域中占据的 f 轨道的态密度, 且该方法依赖于 U 的选取。为此, Gmitra 等^[47] 使用杂化泛函 PBE0 的方法对该体系的电子结构进行了计算, 如图 3a 所示。他们算得该体系 f 电子占据态和非占据态的间隙约为 7 eV, 与角分辨光电子谱实验结果吻合。PBE0 泛函可以较好地描述 Sm 的 4f 电子态, 但是由于其在费米能级附近的局域化能带在倒空间 M 点处向上弯曲并且达到最大值从而关闭能隙, 因此 PBE0 方法对理解该体系中 Kondo 诱导的输运性质还尚显不足。尽管在理论和实验上进行了 30 多年的努力, 人们对该体系的理解仍然十分有限。

物理学家预言了拓扑 Kondo 绝缘体这类不同于传统“金属”和“绝缘体”的材料, 其体内是有能隙的绝缘态,

而表面则是无能隙的金属态。这些存在于能隙中的金属态是受拓扑或时间反演对称性保护的, SmB_6 具有拓扑非平庸无能隙的表面态, 其存在的强自旋轨道耦合作用是产生能带反转并打开能隙的重要原因。这些拓扑表面态具有线性色散关系, 因此表现出较高的迁移率 and 不受非磁性杂质散射影响等特殊输运性质。Kim 等^[48] 基于 DFT 的能带结构分析, 研究了潜在的混合价拓扑绝缘体 SmB_6 的表面态, 随后很多理论计算^[2, 48-53] 都在体材料能隙区域获得了金属表面态。 SmB_6 中金属表面态的存在已经得到了一系列实验的证实^[2, 50, 52, 54]。这些丰富的表面电子态和关联效应使其在场发射应用方面有着较大的优势, 特别是将自旋轨道耦合效应引入进来。进一步细分, 根据狄拉克点的数目可以将体系分为强拓扑绝缘体和弱拓扑绝缘体。对于强拓扑绝缘体, 其狄拉克点数目为奇数, 而弱拓扑绝缘体则为偶数或零。Takimoto^[2] 计算表明 SmB_6 有 3 个狄拉克点, 因此该体系为强拓扑绝缘体, 如图 3b 所示。反铁磁有序会破坏时间反演对称性, 但是如果保持某些特定的对称性, 仍然可以归类为 Z_2 拓扑绝缘体^[2]。最近的理论计算^[55] 表明, 在不加压 (0 GPa) 时, SmB_6 体系为无磁状态, 加压 8 GPa 后体系表现为 A 型反铁磁态, 因此 SmB_6 体系可以作为反铁磁拓扑体系的一个候选材料。

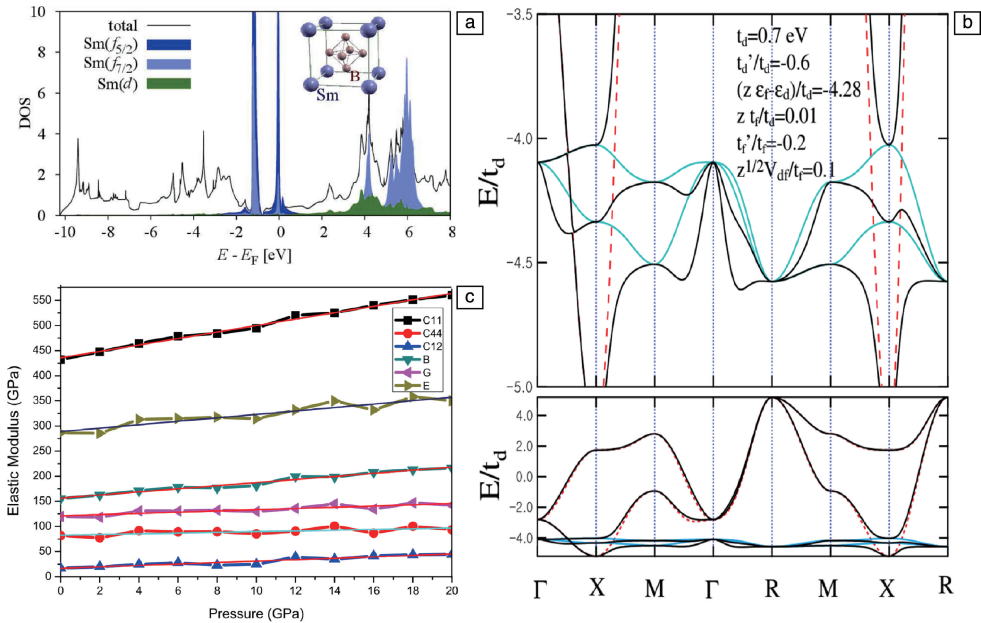


图 3 使用 PBE0 杂化泛函计算的 SmB_6 的态密度, E_F 为费米能级, 插图为 SmB_6 的晶体结构 (a)^[47]; SmB_6 的能带结构图, 其中红色代表 5d 电子的能带, 蓝色表示 4f 电子的能带, 黑色表示其杂化状态的能带 (b)^[2]; SmB_6 的弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{44} , 体模量 (B), 剪切模量 (G) 和杨氏模量 (E) 随着压强 (0~20 GPa) 的变化关系 (c)^[57]

Fig. 3 Density of states of SmB_6 calculated using PBE0 hybrid functional, the energy is measured with respect to the Fermi level E_F , the inset shows the crystal structure of SmB_6 (a)^[47]; Energy bands of 5d (red), 4f (blue) and hybridized states (black) (b)^[2]; Calculated elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} , bulk modulus (B), shear modulus (G) and Young's modulus (E) of SmB_6 with the fitted lines from 0 to 20 GPa (c)^[57]

当前 SmB_6 在理论凝聚态物理领域仍广受关注^[49, 56]。以其可用作功能电子材料作为出发点，人们用 DFT 对 SmB_6 的性质进行研究并报道了 SmB_6 的力学、光学和电子学等性质^[57, 58]，提供了 SmB_6 材料设计和应用开发所需的理论数据。计算结果表明， SmB_6 具有半导体属性且比较脆，它吸收近红外光和可见光并且可被用作吸热涂层，以保护物体免受太阳热辐射。此外，Li 等^[57] 利用 DFT 研究了极端条件下的 SmB_6 体系性质，他们发现该体系的弹性系数对外部压强具有强烈的响应 (图 3c)，并且体系在 5.5 GPa 时候会出现绝缘体到金属的相变。由于 SmB_6 是混合价化合物，Sm 离子的价态对压力、温度和掺杂非常敏感^[1]。因此，压力或其它条件诱导的价态变化、能隙的演化和磁有序等问题需要进一步的实验和理论研究跟进。

2.3.2 六硼化钐 (GdB_6)

早在 20 世纪 80 年代，人们就从电阻率和磁力矩的研究中发现 GdB_6 在奈尔温度 $T_N = 15 \text{ K}$ 和 $T^* = 8 \text{ K}$ 会经历两个连续的反铁磁相变^[22]。由于 Gd 和 B 元素存在较高的中子吸收横截面和复杂的电子和磁学性质，传统的中子衍射方法很难研究这些相的磁结构，所以 GdB_6 的反铁磁基态一直是一个尚未解决的问题。Galera 等^[23] 在 1988 年进行了 X 射线散射实验，观察到奈尔温度 T_N 和 T^* 之间存在 $(0, 0, 1/2)$ 反射，在 $T < T^*$ 时，他们在 $(1/2, 1/2, 0)$ 处观察到第二种反射，该反射与第一种反射共存。然而，他们不能确定 $(1/2, 1/2, 0)$ 的反射是来自 C 型反铁

磁还是晶体畸变。Kasuya^[59] 认为，该反射来自电偶极矩有序，并且将其归因于 exchange-pair Jahn-Teller 效应，但是 GdB_6 基态磁构型的问题依然没有定论。直到 21 世纪初，Luca 等^[60] 首次报道了低温下 GdB_6 的粉末中子衍射研究。在 $T = 2$ 和 12 K 都观察到该体系具有传播矢量 $(1/4, 1/4, 1/2)$ 和 $(0, 0, 1/2)$ ，即 E 型反铁磁。然而，在他们的实验中没有观察到 T^* 附近的反铁磁相。一年后，Amara 等^[61] 采用平均场模型结合 X 射线散射实验对 GdB_6 进行研究，结果表明磁场和位移波共存。在低温相，他们观察到由 $(1/4, 1/4, 1/2)$ 、 $(0, 0, 1/2)$ 和 $(1/2, 1/2, 0)$ 反射，这与由 $(1/4, 1/4, 1/2)$ 磁性结构所施加的位移波一致。但是 T^* 附近的反铁磁相依然无法得知。

GdB_6 的 DFT 研究主要集中在铁磁状态的电子结构和光学性质上 (图 4)^[40, 62]。Li 等^[62] 的 DFT 计算表明， GdB_6 是一种理想的近红外吸收/反射材料，可用作具有高可见光透射率窗户的太阳辐射屏蔽材料。计算结果表明，Gd 的磁性 4f 电子与 GdB_6 的重要光学性质无关。然而，以上研究既忽略了 GdB_6 的反铁磁本质，又没有考虑电子关联作用，使得结果有待进一步讨论。Singh 等^[40] 用 LSDA + U 的方法计算了铁磁 GdB_6 的电子结构和光学性质，并计算了该体系的反射率和光电导谱，但是从之前 Gd_2O_3 的研究中直接借鉴来的 U 值的可靠性值得进一步验证。更重要的是，他们未考虑到 GdB_6 的反铁磁本质。Grechnev 等^[63] 结合实验用 DFT 就压强对 EuB_6 和 GdB_6 的磁性能和电子结构的影响进行了研究。

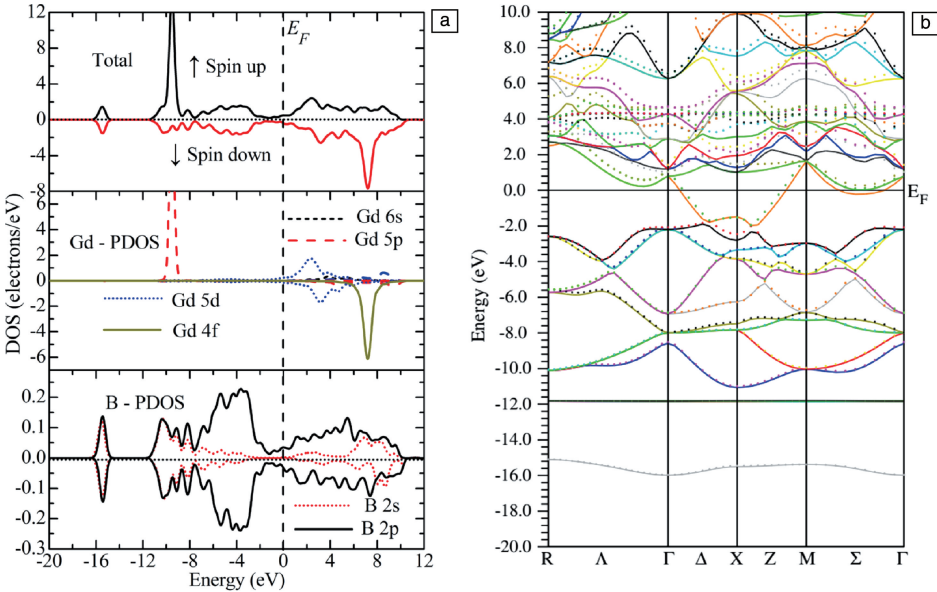


图 4 利用密度泛函理论广义梯度近似 (GGA) 方法得到的 GdB_6 电子态密度 (a)^[62]；利用 GGA+ U 方法得到的 GdB_6 能带结构，自旋向上和自旋向下的能带分别用实线和虚线表示 (b)^[40]

Fig. 4 Spin-projected densities of states of GdB_6 from DFT GGA method (a)^[62]；Spin polarized band structure of GdB_6 , majority spin (solid lines) and minority spin (dotted lines) from GGA+ U method (b)^[40]

综上所述可以发现,文献中的 DFT 理论研究目前较少且不系统,特别是缺乏确定磁性基态研究。于是,作者课题组对 GdB_6 进行了系统的 DFT 计算^[64]。研究发现:4f 电子态,结构性质和磁性对 U 值有显著的依赖性。具体而言,当 $0 \text{ eV} \leq U \leq 3 \text{ eV}$ 时,该体系磁矩、体积和体模量值与实验结果吻合很好,此时基态磁构型是 C 型反铁磁,次基态为 E 型反铁磁。E 型反铁磁和实验上观察到的 $(1/4, 1/4, 1/2)$ 磁结构相吻合。然而,当 $5 \text{ eV} \leq U \leq 10 \text{ eV}$ 时,基态磁构型变成 A 型反铁磁。因此,结合小 U 值范围的 DFT 计算和先前的实验,作者课题组认为可能确实存在比 E-AFM 更低能量的磁状态,即 C-AFM。这种 C-AFM 磁结构与散射实验中观测到 $(1/2, 1/2, 0)$ 的磁结构一致。

2.3.3 六硼化铕 (EuB_6)

作为 RB_6 家族中唯一的铁磁半金属, EuB_6 在自旋电子学等领域具有潜在的应用价值。 EuB_6 的电子结构由于半填充的 f 轨道和其它 RB_6 不同。Massidda^[65] 和 Kuneš^[66] 等分别用局域宽度近似 (LDA) 和 LSDA+ U 的方法研究了该体系的电子能带结构,发现体系在高对称点 X 附近的导带底和价带顶出现重叠并表现为半金属特征,这一理论预测被德哈斯-范阿尔芬通过实验验证^[67]。之后, Kim 等^[68] 也使用 DFT 计算结合非弹性 X 射线散射数据,再次表明低温下的 EuB_6 的确出现了部分自旋极化的半金属特征。如图 5 所示,他们还发现该体系的自旋极化的电子结构表现出对栅极电压、双轴应变和外磁场的可调性,由此提出了 EuB_6 自旋半金属化 (half-metal) 的实现途径。众所周知,对于过渡金属和稀土化合物等强关联体系,简单的 LDA 是不足以较好地描述能隙等重要物理量的。考虑到电子结构与磁的相互作用, Ghosh 等^[69] 使用全电子方法计算该体系的光学和磁光性质,结果认为磁矩和自旋轨道耦合效应对于解释该体系的磁光克尔效应 (MOKE) 是至关重要的。 Shim 等^[70] 用 LDA+ U 的方法研究了压强和掺杂对 EuB_6 电子结构和磁结构的影响,发现与 SmB_6 体系类似,压力对电子结构和磁基态调节作用明显。随着压力的增加, X 点处的带重叠增加,铁磁相的稳定性增强。而电子掺杂可以增强 Eu 原子之间的铁磁相互作用,相反地,空穴掺杂则会抑制铁磁。 Grechnev 等^[63] 的 DFT 研究同样得到了压力使铁磁相稳定性增强的结果。

对于 EuB_6 体系的磁性来源,存在多种解释且一直颇具争议。实验上,该体系在居里温度 $T_{c1} = 15.3 \text{ K}$ 和 $T_{c2} = 12.5 \text{ K}$ 处发生铁磁相变,自旋方向从与 $[100]$ 方向平行转变到与 $[111]$ 方向同向^[71],其铁磁相变伴随有显著的光学、电学和输运性质的明显变化。当磁矩沿 $[001]$ 方向

排列时, EuB_6 是一种拓扑型的 nodal-line 半金属,当磁矩旋转到 $[111]$ 方向时, EuB_6 变为具有 3 对 Weyl 点的 Weyl 半金属。有趣的是,当磁矩沿 $[110]$ 方向时, nodal-line 和 Weyl 点共存^[72]。 Cooley 等^[73] 在加压条件下 ($0 \sim 16.9 \text{ GPa}$) 测量单晶 EuB_6 从 1.2 至 300 K 温度范围内的电阻率,发现室温电阻率随着压力的增加而急剧下降,同时铁磁有序的转变温度也大大增强。因此,他们认为该体系铁磁性是由局域 Eu 磁矩与非常稀少的传导电子之间的 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 相互作用所驱动产生的。不过,也有人认为其铁磁相变来自于自旋重取向^[70] 或自旋密度的长波长调制^[71]。 Kuneš 等^[66] 认为用双带 Kondo 晶格模型描述 EuB_6 的铁磁起源问题可能更为合适。因此, EuB_6 的磁性来源仍然是一个值得研究的问题。

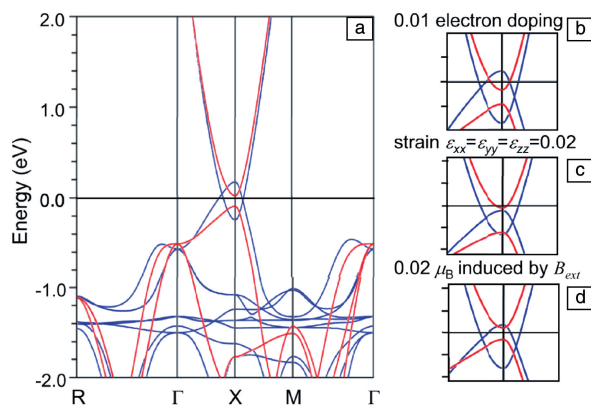


图 5 LDA+ U ($U=0.5 \text{ eV}$) 方法计算的 EuB_6 电子结构,蓝色和红色分别代表自旋向上和自旋向下 (a); 每个原胞掺杂 0.01 电子情况下 X 点附近的能带结构 (b). 施加栅极电压可以将体系驱动到图 5a 所示的半金属状态,类似地,应力 (c) 和外加磁场 (d) 可用于调控 EuB_6 的电子结构^[68]

Fig. 5 The metallic spin-majority and gapped spin-minority bands are colored blue and red, respectively (a); Band structures near the X point under 0.01 electron doping per formula unit, which represents the realistic band structure of our sample at low temperatures (b). Applied gate voltage could drive the system into the half-metallic state shown in Fig. 5a, likewise, the effects of stress (c) and external magnetic field (d) can be used to tune the electronic structure of EuB_6 . All tick marks in (a~d) are at every 0.2 eV step^[68]

3 稀土六硼化物的应用

RB_6 用途十分广泛,已成功应用于雷达、航空航天、消费电子、仪表器械、核电等多个领域。例如,在军事领域中, LaB_6 单晶是雷达中大功率电子管的首选阴极材料;在航空航天领域,用 LaB_6 制成的耐高温喷嘴和电子焊机被广泛应用^[74];在消费电子领域, LaB_6 单晶可作为等离

子体超薄型电视机显像管的阴极材料^[15]; 在医疗环保领域里, 具有强近红外辐射吸收的 GdB_6 纳米颗粒可应用于透明隔热窗、癌症光热治疗^[75-78]; 在器械仪表领域, LaB_6 可作为大功率电子管的阴极材料^[15], 被广泛用于等离子体发生器、强流离子源、电子显微镜、质谱仪、电子器件(真空规管、热电离变换器等)以及一些需要获得精密可控电子束的微细加工设备中^[19, 79]; 在核电领域, SmB_6 和 GdB_6 可用于反应堆中的辐射防护屏和控制棒中^[80]。

4 结 语

如今, RB_6 材料已经应用到了很多高科技领域, 其广泛应用的重要性不可低估。本文总结了 RB_6 的制备方法, 着重讨论了 RB_6 家族中 SmB_6 , EuB_6 和 GdB_6 表现出的新奇物理性质。特别是近年来, SmB_6 作为拓扑绝缘体的提出为推动量子材料的研发注入了活力。此外, 由于含稀土元素的化合物往往会表现新奇的电学和磁学性质, 所以对拓扑 Kondo 绝缘体的研究有望获得丰富的研究成果。因此, 继续探索 RB_6 体系中新奇的物理性质是一个有趣而重要的课题。

参考文献 References

- [1] SUN L, WU Q. Reports on Progress in Physics [J], 2016, 79 (8): 084503.
- [2] TAKIMOTO T. Journal of the Physical Society of Japan [J], 2011, 80 (12): 123710.
- [3] KOMATSUBARA T, SATO N, KUNII S, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials [J], 1983, 31: 368-372.
- [4] ANISIMOV M, BOGACH, GLUSHKOV V, *et al.* Journal of Physics: Conference Series [J], 2012, 400(3): 032003.
- [5] SÜLLOW S, PRASAD I, ARONSON M, *et al.* Physical Review B [J], 2000, 62(17): 11626.
- [6] FISK Z, JOHNSTON D, CORNUT B, *et al.* Journal of Applied Physics [J], 1979, 50(B3): 1911-1913.
- [7] KASUYA T. Le Journal de Physique Colloques [J], 1976, 37(C4): 261-265.
- [8] NYHUS P, YOON S, KAUFFMAN M, *et al.* Physical Review B [J], 1997, 56(5): 2717.
- [9] ZHANG H, ZHANG Q, ZHAO G, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2005, 127(38): 13120-13121.
- [10] XU J, HOU G, LI H, *et al.* NPG Asia Materials [J], 2013, 5(7): e53-e53.
- [11] XU J, HOU G, MORI T, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2013, 23(40): 5038-5048.
- [12] HAGIWARA H, HIRAOKA H, TERASAKI R, *et al.* Scanning Electron Microscopy [J], 1982(2): 473-483.
- [13] QI K, LIN Z, CHEN W, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2008, 93 (9): 093503.
- [14] MATTHIAS B, GEBALLE T, RES K, *et al.* Science [J], 1968, 159 (3814): 530.
- [15] 张小琴, 郝占忠, 张海玲. 稀土 [J], 2013, 34(2): 74-80.
ZHANG X Q, HAO Z Z, ZHANG H L. Chinese Rare Earth [J], 2013, 34(2): 74-80.
- [16] WYCKOFF R W, DAVIDSON F D. Journal of Applied Physics [J], 1965, 36(6): 1883-1885.
- [17] TAKEDA M, FUKUDA T, KURITA Y. Thermoelectric Properties of Divalent Hexaborides [C]//Proceedings ICT'03. 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat. No. 03TH8726). France: IEEE, 2003: 259-262.
- [18] JIE D, TONG Z, LI Z, *et al.* Chinese Physics B [J], 2015, 24 (9): 096201.
- [19] 周身林. 多晶稀土六硼化物阴极的制备、结构与性能研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2011.
ZHOU S L. Research on Preparation, Structure and Properties of Polycrystalline Rare Earth Hexaboride Cathodes [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011.
- [20] SERA M, KIM M S, TOU H, *et al.* Journal of the Physical Society of Japan [J], 2004, 73(12): 3422-3428.
- [21] KUBO Y, ASANO S, HARIMA H, *et al.* Journal of the Physical Society of Japan [J], 1993, 62(1): 205-214.
- [22] MCCARTHY C M, TOMPSON C W. Journal of Physics and Chemistry of Solids [J], 1980, 41(12): 1319-1321.
- [23] GALERA R, OSTERMAN D, AXE J, *et al.* Journal of Applied Physics [J], 1988, 63(8): 3580-3582.
- [24] NEUPANE M, XU S Y, ALIDOUST N, *et al.* Physical Review Letters [J], 2015, 114(1): 016403.
- [25] GRUSHKO Y S, PADERNO Y B, MISHIN K YA, *et al.* Physica Status Solidi (B) [J], 1985, 128(2): 591-597.
- [26] LAFFERTY J. Journal of Applied Physics [J], 1951, 22(3): 299-309.
- [27] XU J, ZHAO Y, ZOU C. Chemical Physics Letters [J], 2006, 423(1-3): 138-142.
- [28] ZHANG H, ZHANG Q, TANG J, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2005, 127(9): 2862-2863.
- [29] XU J, CHEN X, ZHAO Y, *et al.* Journal of Crystal Growth [J], 2007, 303(2): 466-471.
- [30] LI Q, ZHAO Y, FAN Q, *et al.* Ceramics International [J], 2017, 43 (14): 10715-10719.
- [31] BREWER J R, DEO N, WANG Y MORRIS, *et al.* Chemistry of Materials [J], 2007, 19(26): 6379-6381.
- [32] BALAKRISHNAN G, LEES M, PAUL D M. Journal of Crystal Growth [J], 2003, 256(1/2): 206-209.
- [33] TANAKA T, NISHITANI R, OSHIMA C, *et al.* Journal of Applied Physics [J], 1980, 51(7): 3877-3883.
- [34] DAVIS P R, SWANSON L W, HUTTA J J, *et al.* Journal of Materials Science [J], 1986, 21(3): 825-836.
- [35] 魏永峰. 放电等离子烧结制备 DyB_6 、 $(\text{La}_x\text{Dy}_{1-x})\text{B}_6$ 多晶块体及其性能研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2011.

- WEI Y F. Fabrication and Properties of Polycrystalline DyB₆ and (La_xDy_{1-x})B₆ Bulk Prepared by Spark Plasma Sintering[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011.
- [36] BAO L H, ZHANG J X, ZHOU S L, *et al.* Chinese Physics Letters [J], 2010, 27(10): 107901.
- [37] 郑树起, 闵光辉, 邹增大, 等. 金属学报[J], 2001, 37: 419.
ZHENG S Q, MIN G H, ZOU Z D, *et al.* Acta Metallurgica Sinica [J], 2001, 37: 419.
- [38] SHISHIDO H, KAWAI K, FUTAGAMI A, *et al.* Thin Film Growth of Rare-Earth Hexaboride [C]//Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013). Tokyo, Japan: Journal of the Physical Society of Japan, 2014: 011045.
- [39] JI X, ZHANG Q, XU J, *et al.* Progress in Solid State Chemistry[J], 2011, 39(2): 51–69.
- [40] SINGH N, SAINI S M, NAUTIYAL T, *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter[J], 2007, 19(34): 346226.
- [41] LIU H, ZHANG X, XIAO Y, *et al.* Applied Surface Science[J], 2018, 434: 613–619.
- [42] HOSSAIN F M, RILEY D P, MURCH G E. Physical Review B[J], 2005, 72(23): 235101.
- [43] NICKERSON J, WHITE R, LEE K, BACHMANN R, *et al.* Physical Review B[J], 1971, 3(6): 2030.
- [44] YANASE A, HARIMA H. Progress of Theoretical Physics Supplement [J], 1992, 108: 19–25.
- [45] ANTONOV V, HARMON B, YARESKO A. Physical Review B[J], 2002, 66(16): 165209.
- [46] CHAZALVIEL J N, CAMPAGNA M, WERTHEIM G K, *et al.* Physical Review B[J], 1976, 14(10): 4586.
- [47] GMITRA M, ČEN ČARIKOVÁ H, FARKAŠOVSKÝ P. Acta Physica Polonica A[J], 2014, 126(1): 298–299.
- [48] KIM J, KIM K, KANG C J, *et al.* Physical Review B[J], 2014, 90(7): 075131.
- [49] LU F, ZHAO J, WENG H, *et al.* Physical Review Letters[J], 2013, 110(9): 096401.
- [50] DZERO M, SUN K, GALITSKI V, *et al.* Physical Review Letters[J], 2010, 104(10): 106408.
- [51] ZHU Z H. Physical Review Letters[J], 2013, 111(21): 216402.
- [52] DZERO M, SUN K, COLEMAN P, *et al.* Physical Review B[J], 2012, 85(4): 045130.
- [53] ALEXANDROV V, DZERO M, COLEMAN P. Physical Review Letters [J], 2013, 111(22): 226403.
- [54] 何珂, 王亚愚, 薛其坤. 科学通报[J], 2014, 59(35): 3431.
HE K, WANG Y Y, XUE Q K. Chinese Science Bulletin[J], 2014, 59(35): 3431.
- [55] CHANG K W, CHEN P J. Physical Review B [J], 2018, 97(19): 195145.
- [56] RÖBLER S, JANG T H, KIM D J, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences[J], 2014, 111(13): 4798–4802.
- [57] LI L, HU C E, TANG M, *et al.* Philosophical Magazine[J], 2017, 97(14): 1144–1156.
- [58] XIAO L, SU Y, PENG P, *et al.* First-Principles Study of Electronic, Mechanical and Optical Properties of Mixed Valence SmB₆[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Yunman: IOP Publishing, 2017, 207(1): 012084.
- [59] KASUYA T. Journal of Magnetism and MAGNETIC MATERIALS[J], 1997, 174(1/2): L28–L32.
- [60] LUCA S, AMARA M, GALÉRA R, *et al.* Physica B: Condensed Matter[J], 2004, 350(1–3): E39–E42.
- [61] AMARA M, LUCA S E, GALÉRA R M, *et al.* Physical Review B[J], 2005, 72(6): 064447.
- [62] XIAO L, SU Y, RAN J, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2016, 119(16): 164903.
- [63] GRECHNEV G, LOGOSHA A, PANFILOV A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2012, 511(1): 5–8.
- [64] XU S W, JIA F H, YANG Y L, *et al.* Physical Review B[J], 2019, 100(10): 104408.
- [65] MASSIDDA S, CONTINENZA A, PASCALE T DE, *et al.* Zeitschrift für Physik B Condensed Matter[J], 1996, 102(1): 83–89.
- [66] KUNEŠ J, PICKETT W. Physical Review B [J], 2004, 69(16): 165111.
- [67] ARONSON M, SARRAO J, FISK Z, *et al.* Physical Review B[J], 1999, 59(7): 4720.
- [68] KIM J, KU W, LEE C C, *et al.* Physical Review B[J], 2013, 87(15): 155104.
- [69] GHOSH D, DE S, DE M. Physical Review B [J], 2004, 70(11): 115211.
- [70] SHIM J, YU U, MIN B. Journal of Magnetism and Magnetic Materials [J], 2006, 304(1): e346–e348.
- [71] SÜLLOW S, PRASAD I, ARONSON M C, *et al.* Physical Review B [J], 1998, 57(10): 5860.
- [72] NIE S, SUN Y, PRINZ F B, *et al.* Physical Review Letters[J], 2020, 124(7): 076403.
- [73] COOLRY J C, ARONSON M C, SARRAO J L, *et al.* Physical Review B[J], 1997, 56(22): 14541.
- [74] KORENBLIT I Y. Physical Review B[J], 2001, 64(10): 100405.
- [75] 刘然, 薛向欣, 姜涛, 等. 材料导报[J], 2006, 20(6): 1.
LIU R, XUE X X, JIANG T, *et al.* Materials Review[J], 2006, 20(6): 1.
- [76] TAKEDA H, KUNO H, ADACHI K. Journal of the American Ceramic Society[J], 2008, 91(9): 2897–2902.
- [77] XIAO L, SU Y, ZHOU X, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2012, 101(4): 041913.
- [78] LAI B H, CHEN D H. Acta Biomaterialia [J], 2013, 9(7): 7556–7563.
- [79] ZHANG H, TANG J, YUAN J, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2016, 11(3): 273.
- [80] 高雅君. 稀土[J], 1980(1): 15.
GAO Y J. Chinese Rare Earth[J], 1980(1): 15.