

SmB₆ 单晶纳米结构的可控制备及场发射特性研究

张彤, 黎子娟, 郭泽堃, 田颜, 林浩坚, 许宁生, 陈军, 邓少芝, 刘飞

(中山大学电子与信息工程学院, 光电材料与技术国家重点实验室, 广东省显示材料与技术重点实验室, 广州 510275)

摘要: 作为一种典型的近藤拓扑绝缘体, 近年来六硼化钐(SmB₆)材料受到了凝聚态物理和材料科学领域研究者的广泛关注。与块体材料相比, SmB₆ 纳米材料由于具有更大的比表面积而拥有更为丰富的表面电子态, 因此被认为是一个研究表面量子效应和物理机制的理想平台。由于场发射电流主要来源于纳米材料的表面态, 所以研究 SmB₆ 纳米材料的场发射特性可以为研究其表面量子特性提供有益的参考。本研究利用化学气相沉积法, 通过控制实验条件在硅衬底上分别实现了 SmB₆ 纳米带和纳米线薄膜的生长。研究结果表明: 所制备的 SmB₆ 纳米线和纳米带分别为沿着[100]和[110]方向生长的立方单晶结构。场发射特性的测试结果发现: SmB₆ 纳米带薄膜的开启电场为 3.24 V/μm, 最大电流密度达到了 466.16 μA/cm², 其场发射性能要优于纳米线薄膜。同时考虑到 SmB₆ 拥有很低的电子亲和势、高电导率和丰富的表面电子态, 所以若可以进一步提高其场发射特性, 那么很可能在冷阴极电子源领域有潜在应用。

关键词: 六硼化钐; 近藤拓扑绝缘体; 纳米线; 纳米带; 场致电子发射

中图分类号: O462 文献标识码: A

Single Crystalline SmB₆ Nanostructure Arrays: Controllable Synthesis and Field Emission Property

ZHANG Tong¹, LI Zi-Juan², GUO Ze-Kun, TIAN Yan, LIN Hao-Jian,
XU Ning-Sheng, CHEN Jun, DENG Shao-Zhi, LIU Fei

(Guangdong Key Laboratory of Display Materials and Technologies, State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology, School of Electronics and Information Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Being a typical Kondo topological insulator, samarium hexaboride (SmB₆) attracts much interest in condensed physics and material sciences in recent years. In comparison with their bulk counterparts, SmB₆ nanostructures have more abundant surface electron states due to larger specific surface area, which are believed as idea platforms for studying surface quantum properties and physic mechanism. Through chemical vapor deposition (CVD), SmB₆ nanobelt and nanowire films were respectively prepared on Si substrate. Both SmB₆ nanowires and nanobelts are proven as the cubic single crystals, and their growth directions are, along [100] and [110], respectively. Field emission (FE) results show that SmB₆ nanobelts have a turn-on field of 3.24 V/μm and their maximum current density arrives at 466.16 μA/cm², which are better than SmB₆ nanowires. Considering that SmB₆ nanostructures have lower electron affinity, higher electron conductivity and more abundant surface states, they are regarded as excellent cold cathode nanomaterials if their FE performances can be further improved.

Key words: samarium hexaboride (SmB₆); topological Kondo insulator; nanowires; nanobelts; field emission (FE)

收稿日期: 2019-02-14; 收到修改稿日期: 2019-03-22

基金项目: 科技部重大科学仪器研发专项(2013YQ12034506); 国家自然科学基金(51872337); 国家重大科学研究计划(2013CB933601)

National Project for the Development of Key Scientific Apparatus of China (2013YQ12034506); National Natural Science Foundation of China (51872337); National Key Basic Research Program of China (2013CB933601)

作者简介: 张彤(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: 423109972@qq.com

ZHANG Tong (1995-), female, Master candidate. E-mail: 423109972@qq.com

通讯作者: 刘飞, 教授. E-mail: liufei@mail.sysu.edu.cn; 邓少芝, 教授. E-mail: stdsdz@mail.sysu.edu.cn

LIU Fei, professor. E-mail: liufei@mail.sysu.edu.cn; DENG Shao-Zhi, professor. E-mail: stdsdz@mail.sysu.edu.cn

2016 年,在戴维·索利斯(David Thouless),邓肯·霍尔丹(Duncan Haldane)和迈克尔·科斯特利茨(Michael Kosterlitz)引入拓扑学的数学方法来解释超导体、超流体或者薄层磁性物质等特殊物质状态体系中的奇特属性而荣获诺贝尔物理学奖以后,拓扑绝缘体更是成为了科技界所关注的焦点。与一般的拓扑绝缘体相比,拓扑近藤绝缘体(Topological Kondo insulator, TKI)作为强关联电子体系,不仅具有丰富的表面电子态,而且表面电子态不受缺陷和杂质的影响而体现出显著的表面量子特性,因此更加引人关注。作为典型的拓扑近藤绝缘体材料,六硼化钐(Samarium hexaboride, SmB_6)不仅拥有显著的表面量子特性,而且还拥有优良的发射特性,更被认为是凝聚态物理和材料科学领域研究的理想平台^[1-2]。近来,国内外研究者针对 SmB_6 材料的物理特性开展了一系列的研究,如角分辨光电子能谱^[3]、表面霍尔效应^[4]、低温表面电导^[5]、厚度依赖的输运测试^[6]、磁转矩的量子振荡^[7]以及磁致电阻等^[8]。虽然 SmB_6 纳米材料具有显著的表面量子特性,但是它们的表面输运或磁阻特性研究通常都需要强磁场、极低温的测试系统,因此很多研究小组都缺乏必要的实验条件来开展相关研究。而纳米材料的场发射电流主要来源于其表面态,因而研究 SmB_6 纳米材料的场发射特性可以为从另一个角度研究其表面量子特性提供有益的参考。

作为稀土金属六硼化物^[9], SmB_6 的晶胞是由两个简单立方晶格相互嵌套而形成的特殊的 CsCl 型简单立方结构。在其结构中,八个 B_6 八面体构成一个简单立方晶格,而 Sm 原子则占据 B_6 八面体所组成的简单立方晶格的体心位置构成另外一个简单立方晶格。 SmB_6 等稀土金属六硼化物材料由于这种独特的晶格结构而具有低功函数、高电导率、高熔点以及优良的化学稳定性等优点,因此被认为是理想的冷阴极电子发射材料。与其对应的块体材料相比,稀土金属六硼化物纳米材料由于拥有更大的场增强因子而可能具有更为优异的场发射表现,所以近年来受到了国内外研究者的普遍关注^[10]。Sachin 等^[11]在钨尖锥上原位沉积 GdB_6 纳米颗粒,在 $6.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 电场强度下获得了 $3.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的高电流密度。利用化学气相沉积法,Zhao 等^[12]制备了 CeB_6 纳米线同样具有优良的发射特性,其开启和阈值电场分别为 7.6 和 $13.54 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。利用 LaB_6 纳米线作为冷阴极的电子显微镜(SEM)也表现出十分优异的性能^[13],其尖端电流密度比商用的 W(310)尖端大 1000 倍左右,并且经过数十小时的运行周期后仍没有出现明显的衰减。Yang 等^[14]利用磁控溅射结合 CVD 技术,分别制备出

SmB_6 纳米线和纳米铅笔薄膜,而且所制备的两种薄膜样品的最大电流密度均达到了数百毫安每平方厘米; Xu 等^[15]使用 B_2H_6 和 H_2 作为反应气源,制备了 SmB_6 纳米线薄膜并研究了它们的变温场发射性能。他们发现:当温度从室温升高到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, SmB_6 纳米线的开启电场将从 $4.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 降低至 $2.7 \text{ V}/\mu\text{m}$,而最大发射电流密度从 0.08 增加至 $2.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。虽然 SmB_6 纳米结构的研究取得了一些进展,但是由于它们的结晶性、缺陷密度以及形貌特征会直接影响表面输运特性,因此如何利用简单而安全的生长技术实现高质量的 SmB_6 纳米材料的制备,并通过研究其场发射特性以掌握其本征的表面量子特性及物理机制对于广大研究者仍然是艰巨的挑战。

本工作利用简单、安全的化学气相沉积工艺,在硅衬底上分别成功制备了 SmB_6 纳米带和纳米线薄膜。随后,又研究了两种形貌的 SmB_6 纳米材料的晶格结构和生长机制。最后,利用透明阳极法对比分析了 SmB_6 纳米带和纳米线薄膜的场发射性能及其物理机制。

1 实验方法

1.1 SmB_6 纳米材料薄膜的 CVD 制备方法

首先,利用精确镀膜仪在 p 型 Si 衬底上沉积了 20 nm 镍膜作为生长纳米材料的催化剂;随后,将环境友好型的硼粉(99.9%)、三氧化二硼粉末($\geq 98.0\%$)和氯化钐(99.9%)粉末装载入石英舟中作为反应原料;最后在 Ar 和 H_2 的气氛中, $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温生长 $0.5\sim 1 \text{ h}$,就可以在 Si 衬底上获得一层暗灰色的薄膜。

1.2 样品结构表征与场发射性能测试

利用 ZEISS SUPRATM 60 型场发射扫描电子显微镜来观察 SmB_6 纳米材料的表面形貌。同时,分别利用 D-MAX 2200 VPC X 射线衍射仪、Renishaw inVia 显微共焦拉曼光谱仪(激发波长为 532 nm ,测试范围为 $500\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$)和透射电子显微镜(TEM)来分析样品的晶格结构和化学组分;最后,在实验室自主搭建的场发射综合分析仪中,利用透明阳极法来研究两种纳米结构薄膜样品的场发射特性。

2 结果与讨论

2.1 SmB_6 形貌与结构表征

通过改变生长条件,分别在 Si 衬底上成功生长出六硼化钐(SmB_6)单晶纳米带和纳米线结构。图 1 给出了 SmB_6 纳米线和纳米带的典型形貌。从图 1(a~b)

中, 发现纳米线的表面十分光滑, 而且顶端存在球型的催化剂。纳米线的平均长度约为 $47.8 \mu\text{m}$, 顶端平均直径为 108 nm 左右。从图 1(c-d)中, 可以看到 Si 衬底上所生长的 SmB_6 纳米带具有均匀的生长形貌。 SmB_6 纳米带的长度分布在 $10\sim 90 \mu\text{m}$, 厚度则分布在 $50\sim 150 \text{ nm}$ 。纳米带的表面也十分光滑, 而且从根部到底部的宽度基本相同, 平均为 $1 \mu\text{m}$ 左

右。同时, 还对纳米带和纳米线的生长形貌进行了对比, 结果如表 1 所示。可以看到, 纳米线的生长密度为 $5\times 10^7/\text{cm}^2$, 要略高于纳米片的生长密度 $4\times 10^7/\text{cm}^2$ 。图 2(a)给出了所制备的纳米线和纳米带样品的 XRD 图谱。可以看到, 纳米线和纳米带薄膜的衍射峰与标准卡片 SmB_6 (JCPDS No.36-1326)的数据吻合, 而且不存在任何其他杂峰, 表明所制

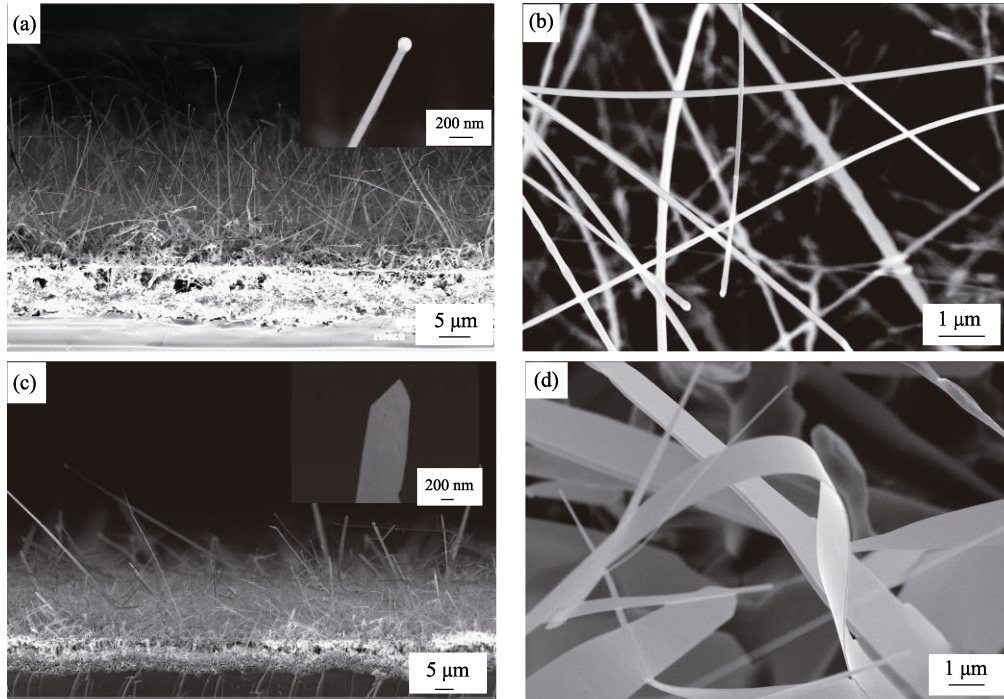


图 1 (a, b) SmB_6 纳米线薄膜的俯视和剖面图, (c, d)纳米带薄膜的俯视和剖面图; 插图为 SmB_6 纳米线/纳米带放大像
Fig. 1 (a, b) Typical low- and high-resolution SEM images of the SmB_6 nanowires with inset showing typical side-view image of SmB_6 nanowires, and (c, d) side- and top-view images of the SmB_6 nanobelts with inset in (c) showing representative high-magnification SEM image of the SmB_6 nanobelt

表 1 SmB_6 纳米线和纳米带薄膜的形貌对比
Table 1 Morphological parameters of the SmB_6 nanowires and nanobelts

Morphology	Density/ cm^{-2}	Length/ μm	Mean length/ μm	Mean top diameter/nm	Aspect ratio	Specific surface area/ μm^{-1}
SmB_6 nanowires	5×10^7	20–120	47.8	108	442	18.5
SmB_6 nanobelts	4×10^7	10–90	36.3	76	477	39.6

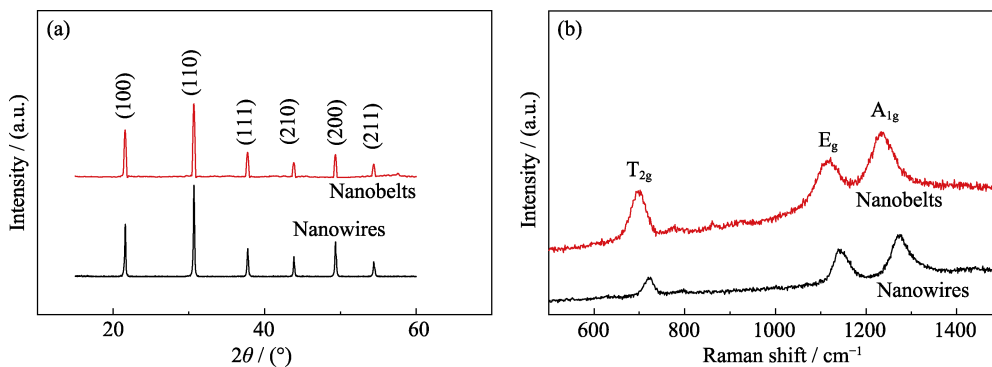


图 2 纳米带和纳米线样品的(a)典型 XRD 图谱和(b) Raman 光谱图
Fig. 2 (a) Typical XRD patterns and (b) Raman spectra of SmB_6 nanobelts and nanowires

备的两种样品都是 SmB_6 单晶材料。此外,从两种样品薄膜的 Raman 谱图(图 2(b))中可以看到, SmB_6 纳米带和纳米线薄膜都存在 $697, 1137$ 和 1224 cm^{-1} 三个特征峰,分别对应于 A_{1g}, E_g 和 T_{2g} 振动模式^[16]。其中, T_{2g} 和 A_{1g} 应来自于 B-B 键的拉伸振动模式, E_g 则是来源于 B-B-B 键角弯曲振动模式。 SmB_6 纳米带和纳米线薄膜尖锐的拉曼峰同样说明所制备的 SmB_6 纳米材料的结晶性良好。

图 3(a, b) 分别是纳米带样品的低倍和高倍 TEM 照片。沿着生长方向, 毗邻晶面的间距为 0.29 nm 。根据 JCPDS 标准数据卡片(No.36-1326)可以判定纳米带为沿着 $[110]$ 方向生长的单晶立方 SmB_6 。同时, 还发现纳米带表面存在厚度约 4 nm 左右的非晶层, 这很可能来自于纳米带样品在拿出真空室后的表面氧化层。纳米线的低倍和高倍的 TEM 照片如图 3(c, d) 所示。发现沿纳米线的生长方向, 其毗邻晶面间距为 0.41 nm 。同样根据 JCPDS 卡片(No.36-1326), 可以判定纳米线是沿着 $[100]$ 立方 SmB_6 单晶。与纳米带结构相似, 纳米线表面也存在厚度约为 2 nm 的非晶氧化层。并且, 还发现纳米带和纳米线的电子衍射斑点十分尖锐和清晰, 这说明它们都是结晶性良好的单晶结构。这些结果与前面的 XRD 和 Raman 测试结果也十分吻合。

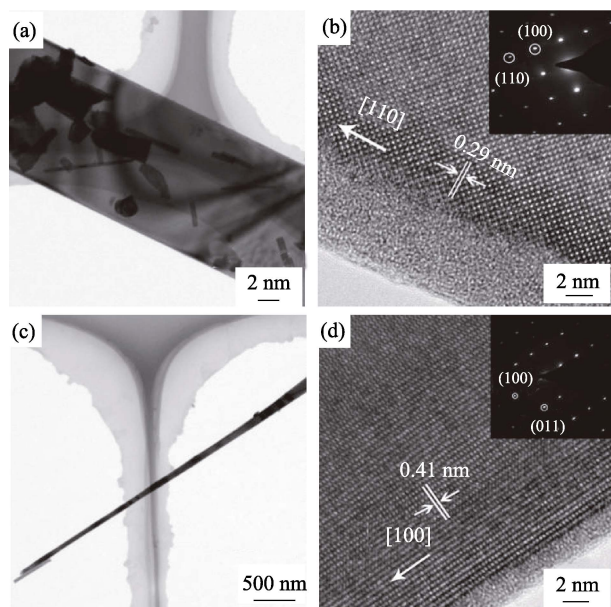


图 3 (a, b) SmB_6 纳米带低倍和高倍的 TEM 照片, 图(b)中插图是其对应的 SAED 照片; (c, d) SmB_6 纳米线低倍和高倍的 TEM 照片, 图(d)中插图是其对应的 SAED 照片

Fig. 3 (a, b) Low- and high-resolution TEM images of the SmB_6 nanobelt with inset in (b) showing the corresponding SAED pattern, and (c, d) low- and high-magnification TEM images of the SmB_6 nanowire with inset in (d) showing the corresponding SAED pattern

由于纳米线顶端存在催化剂(图 1(a)插图), 所以推测 SmB_6 纳米线的形成应遵循 VLS 生长机制, 其具体的生长过程如下: 首先, 从原材料端运输过来的 SmCl_3 与 B_2O_2 蒸气发生反应生成 SmB_6 分子, 并不断融入高温反应区的催化剂液滴之中; 其次, 随着反应的进行, SmB_6 分子在催化剂液滴中的溶解度达到过饱和, SmB_6 颗粒沿能量最低 $[100]$ 方向析出^[17]。而由于催化剂与衬底的作用力较弱, 此时催化剂一直存在于其颗粒的前端; 最后, 随着后面分子的不断溶入和析出, 形成了 SmB_6 纳米线结构。而对于纳米带结构, 可以认为是 VLS 与 VS 协同作用的机制, 具体生长过程如下: SmB_6 纳米带在起始阶段的生长与纳米线一样是遵循 VLS 机制, 由于获得纳米带要比纳米线样品的衬底更加靠近蒸发原材料, 所以纳米带衬底上方的 SmCl_3 与 B_2O_2 的蒸汽浓度会更高, 最终形成过量的 SmB_6 分子。这些过量生成的 SmB_6 分子从催化剂液滴中大量析出并完全包裹住液滴, 从而取代其形成新的成核点; 最终, 后面溶入的分子沿能量最优方向 $[100]$ 和 $[010]$ 同时等速率析出, 形成了沿 $[110]$ 方向的 SmB_6 纳米带结构(图 3(b))。

为了同时获得纳米结构薄膜的场发射图像和 I - V 特性, 利用透明阳极法研究了 SmB_6 纳米带和纳米线薄膜的场发射特性。场发射测试系统的本底真空度为 $2.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 两种纳米材料测试面积均为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。实验中, 将镀有荧光粉的 ITO 导电玻璃作为阳极, 而对于纳米带和纳米线薄膜, 阴、阳极之间的距离分别为 380 和 $400 \mu\text{m}$ 。如图 4(a)所示, 与纳米线薄膜 ($5 \text{ V}/\mu\text{m}$) 相比, 纳米带薄膜的开启电场 E_{on} (电流密度为 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电场强度) 要更低, 仅为 $3.24 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。此外在 $5.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场下, 纳米带薄膜的最大电流密度 J_{max} 可达到 $466.16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这也要高于纳米线 ($65.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。图 4(b) 给出了 SmB_6 纳米带和纳米线薄膜所相对应的 FN 曲线。利用经典的 FN 场发射理论来研究两种纳米薄膜的场发射特性, 如下所示:

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\phi}\right) - \frac{B\phi^{3/2}}{\beta E} \quad (1)$$

其中, $A=1.54 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{eV}/\text{V}^2$, $B=6.83 \times 10^3 \text{ V}/(\mu\text{m} \cdot \text{eV}^{3/2})$, J 为场发射电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), E 为表面电场强度 ($\text{V}/\mu\text{m}$), ϕ 为 SmB_6 纳米线的功函数 (4.2 eV ^[18]), β 是场增强因子。根据式(1), 可计算出 SmB_6 纳米线和纳米带薄膜的场增强因子 β 分别为 1461 和 1921 。

从上面比较可以发现 SmB_6 纳米带的发射特性要优于纳米线薄膜, 推测其可能的物理机制如下:

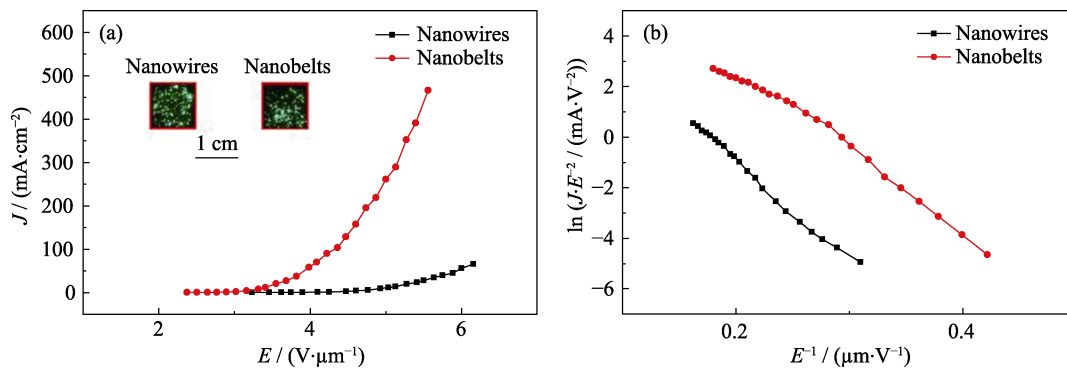


图 4 SmB₆ 纳米线和纳米带的(a)*J-E* 曲线及其对应的(b)FN 曲线

Fig. 4 (a) *J-E* characteristics of the SmB₆ nanowires and nanobelts and their corresponding (b) FN plots

(1) SmB₆ 纳米线和纳米带的表面功函数不同。由于稀土金属六硼化物具有相同的晶格结构, 可认为其表面功函数的分布特征也相似。LaB₆ 的(100)晶面的表面功函数一般要略低于(110)晶面^[17], 因此推测沿[110]方向生长的 SmB₆ 纳米带的功函数应该略大于沿[110]方向生长的纳米线结构。但是, 与纳米带相比, SmB₆ 纳米线尖端存在 Ni 催化剂颗粒, 而 Ni 的功函数(5.15 eV^[19])要远大于 SmB₆ 的功函数(4.2 eV), 因此顶端 Ni 催化剂对于 SmB₆ 的表面功函数的影响要远大于生长平面的影响。表面功函数的提高在一定程度上抑制了 SmB₆ 纳米线的表面电子发射, 因此顶端不存在催化剂的 SmB₆ 纳米带的发射特性会更加优异;

(2) 由于纳米带(477)长径比要略大于纳米线(442), 因此纳米带薄膜的场增强因子(1921)要大于纳米线薄膜(1461), 这也可能导致其具有更低的开启电场;

(3) SmB₆ 纳米线的长度分布范围(20~120 μm)也要大于纳米带(10~90 μm), 而在场发射过程中, 较长的纳米线会在前期的老化处理过程中首先被击穿烧毁, 因此在后面的测试过程中实际参与场发射

的纳米线数量可能要低于纳米带, 这就导致纳米带薄膜的发射电流要高于纳米线薄膜;

(4) 考虑到 SmB₆ 丰富的表面电子态是场发射电子的主要来源, 而纳米带材料的比表面积(表面积/体积)为 39.6 μm, 也要远大于纳米线的比表面积(18.5 μm), 因此纳米带的场发射特性要优于纳米线。紧接着, 利用发射址分布均匀性因子 γ 来评价两种薄膜的场发射址的分布均匀性^[20], 即把发射像平均地分成 n 个区域, 逐一统计每个区域有效发射的像素点数目, 记为 a_1, a_2, \dots, a_n , 接着求出 a_1, a_2, \dots, a_n 的平均值 a_0 以及标准偏差 s , 最后 γ 可根据式(2)计算得到:

$$\gamma = 1 - \frac{s}{a_0} \quad (2)$$

其中, $a_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$, $s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (a_i - a_0)^2 \right]^{1/2}$ 。实验中, 将场发射像平均分成 9 个区域($n=9$), 计算得到纳米线和纳米带薄膜的场发射址的分布均匀性分别为 75.7%和 61.1%。推测其原因很可能是 Si 衬底纳米线生长形貌的整体分布比纳米带更为均匀。表 2

表 2 SmB₆ 纳米材料与其他典型场发射阴极材料的场发射性能对比

Table 2 Comparison of field emission properties of some excellent cathode nanostructures

Material	Measurement	Areas of samples/cm ²	$E_{on}/(V \cdot \mu m^{-1})$	$J_{max}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	Field enhancement factor, β
SmB ₆ nanowires	Transparent anode method	1	5	65.7	1461
SmB ₆ nanobelts	Transparent anode method	1	3.24	466.16	1921
SmB ₆ nanowires ^[14]	Transparent anode method	0.49	6.5	306	996
SmB ₆ nanopencils ^[14]	Transparent anode method	0.2	6.9	237	1150
SmB ₆ nanowires ^[15]	Transparent anode method	0.785	2.7-4.2	-	2207-4741
LaB ₆ nanowires ^[8]	Transparent anode method	-	1.82	5700	1072
Carbon nanotubes ^[21]	Transparent anode method	0.0038	3.2	2.184×10^6	768-956
ZnO nanobelts ^[22]	Anode probe method	-	6.6	40170	700

对比了一些优良阴极材料的场发射特性。可以看到所制备的 SmB_6 纳米结构的发射特性虽然无法与碳纳米管相比, 但是其可以与很多具有优良发射特性的纳米材料相比拟, 因此它们在场发射领域具有潜在的应用前景。

3 结论

采用一种简单、环境友好型的化学气相沉积方法成功实现了 SmB_6 纳米带和纳米线薄膜在硅衬底上的可控生长。研究结果发现: 所制备的纳米带和纳米线都是立方单晶 SmB_6 结构, 它们的生长方向分别是 [110] 和 [100]。我们推测 SmB_6 纳米带和纳米线的生长机制应分别为 VLS 和 VLS-VS 机制。场发射测试结果表明: SmB_6 纳米带材料的场发射性能要优于纳米线材料, 其开启电场为 $3.24 \text{ V}/\mu\text{m}$, 最大电流密度可达到 $466.16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。如果利用湿法或干法工艺去除 SmB_6 纳米结构的表面非晶层来进一步提高其表面电导率, 就能有效提高其场发射特性。经过上述的处理过程之后, 具有丰富表面电子态的 SmB_6 纳米结构很可能在未来成为一种优良的冷阴极电子源材料。

参考文献:

- [1] DZERO MAXIM, SUN KAI, GALITSKI VICTOR, *et al.* Topological Kondo insulators. *Physics Review Letters*, 2010, **104**(10): 2909–2915.
- [2] LU FENG, ZHAO JIAN-ZHOU, WENG HONG-MING, *et al.* Correlated topological insulators with mixed valence. *Physical Review Letters*, 2013, **110**(9): 096401.
- [3] JIANG J, LI S, ZHANG T, *et al.* Observation of possible topological in-gap surface states in the Kondo insulator SmB_6 by photoemission. *Nature Communications*, 2013, **4**(4): 3010.
- [4] KIM D J, THOMAS S, GRANT T, *et al.* Surface hall effect and nonlocal transport in SmB_6 : evidence for surface conduction. *Sci. Rep.*, 2013, **3**(11): 3150.
- [5] ZHANG XIAO-HANG, BUTCH N P, SYERS P, *et al.* Hybridization, inter-ion correlation, and surface states in the Kondo insulator SmB_6 . *Phys. Rev. X*, 2013, **3**(1): 582–586.
- [6] KIM D J, XIA J, FISK Z. Topological surface state in the Kondo insulator samarium hexaboride. *Nature Materials*, 2014, **13**(5): 466–470.
- [7] LI G, XIANG Z, YU F, *et al.* Two-dimensional Fermi surfaces in Kondo insulating SmB_6 . *Science*, 2014, **346**(6214): 1208–1212.
- [8] XU JUN-QI, HOU GUANG-HUA, LI HUI-QIAO, *et al.* Fabrication of vertically aligned single-crystalline lanthanum hexaboride nanowire arrays and investigation of their field emission. *NPG Asia Materials*, 2013, **5**(7): e53.
- [9] JI X H, ZHANG Q Y, XU J Q, *et al.* Rare-earth hexaborides nanostructures: recent advances in materials, characterization and investigations of physical properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 2011, **39**(2): 51–69.
- [10] ZHANG HAN, TANG JIE, ZHANG QI, *et al.* Field emission of electrons from single LaB_6 nanowires. *Advanced Materials*, 2010, **18**(1): 87–91.
- [11] SURYAWANSHI SACHIN R, KANHE NILESH, MATHE VIKAS L, *et al.* Extraction of the very high tunneling current and extremely stable emission current from GdB_6/W - tip source synthesized using arc plasma. *Chemistryselect*, 2017, **2**(1): 562–566.
- [12] ZHAO YAN-MING, OUYANG LIU-SHENG, ZOU CHUN-YUN, *et al.* Field emission from single-crystalline CeB_6 nanowires. *Journal of Rare Earths*, 2010, **28**(3): 424–427.
- [13] ZHANG HAN, TANG JIE, YUAN JIN-SHI, *et al.* An ultrabright and monochromatic electron point source made of a LaB_6 nanowire. *Nature Nanotechnology*, 2016, **11**(3): 273–279.
- [14] YANG XUN, GAN HAI-BO, TIAN YAN, *et al.* An easy way to controllably synthesize one-dimensional SmB_6 topological insulator nanostructures and exploration of their field emission applications. *Chinese Physics B*, 2017, **26**(11): 503–509.
- [15] XU J Q, ZHAO Y M, JI X H, *et al.* Growth of single-crystalline SmB_6 nanowires and their temperature-dependent electron field emission. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2009, **42**(13): 135403.
- [16] OGITA NORIO, NAGAI SHIINJI, OKAMOTO NAOKI, *et al.* Raman scattering investigation of RB_6 ($R = \text{Ca, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, and Yb}$). *Phys. Rev. B*, **2003**, **68**(22): 224305.
- [17] UIJTTEWAAL M A, WIJS G A DE, GROOT R A DE. *Ab initio* and work function and surface energy anisotropy of LaB_6 . *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(37): 18459–18465.
- [18] AONO M, NISHITANI R, OSHIMA C, *et al.* LaB_6 and SmB_6 (001) surfaces studied by angle-resolved XPS, LEED and ISS. *Surface Science*, 1979, **86**(JUL): 631–637.
- [19] MICHAELSON HERBERT B. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 1977, **48**(11): 4729–4733.
- [20] LIU FEI, GUO TONG-YI, XU ZHUO, *et al.* Controlled synthesis of patterned $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowire vertical-arrays and improved field emission performance by *in situ* plasma treatment. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**(19): 3217–3225.
- [21] SUN YUN-NING, YUN KI-NAM, LETI GUILLAUME, *et al.* High-performance field emission of carbon nanotube paste emitters fabricated using graphite nanopowder filler. *Nanotechnology*, 2017, **28**(6): 065201.
- [22] XING G Z, FANG X S, ZHANG Z, *et al.* Ultrathin single-crystal ZnO nanobelts: Ag-catalyzed growth and field emission property. *Nanotechnology*, 2010, **21**(25): 255701.