

# [Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(4e<sup>-</sup>) 电子化合物的直接合成及热发射性能\*

李凡<sup>1)</sup> 张忻<sup>1)†</sup> 张久兴<sup>2)</sup>

1) (北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

2) (合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

(2019年5月8日收到; 2019年8月6日收到修改稿)

[Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(4e<sup>-</sup>) 电子化合物是一种具有高载流子密度、低逸出功的透明导电氧化物, 但是繁琐的制备步骤、苛刻的工艺条件极大地限制了其实际应用. 本文以特定化学计量比的 Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>+CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 两相为前驱体, 在放电等离子烧结系统里通过原位钙热反应成功制备了多晶 C12A7:e<sup>-</sup>. 在烧结温度为 1100 °C, 保温时间为 10 min 的条件下, 其电子浓度基本达到理论最大值  $\sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 在 2.5 eV 处出现明显的紫外吸收峰, 致密度可达 99% 以上. 同时用顺磁共振谱仪分析了其电子结构, 结果呈 Dyson 特性, 这些结果充分证明了电子有效地注入到笼腔结构中. 热电子发射测试结果显示: 在阴极温度为 1373 K, 外加电场为 35000 V/cm 的条件下, C12A7:e<sup>-</sup> 的热发射电流密度为 1.75 A/cm<sup>2</sup>, 有效逸出功为 2.07 eV. 该工艺提供了一种新型的电子注入方法, 大幅度缩短了制备周期使大规模生产成为可能.

**关键词:** C12A7:e<sup>-</sup>, 钙热反应, 热发射

**PACS:** 68.37.Hk, 81.16.Be, 72.25.Hg, 68.37.Vj

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190070

## 1 引言

钙铝石电子化合物 [Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(e<sup>-</sup>)<sub>4</sub>(C12A7:e<sup>-</sup>) 是第一种可以在空气中稳定存在的无机电子化合物, 它是其前驱体七铝酸十二钙 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7:O<sup>2-</sup>) 的稳定贫氧形式<sup>[1,2]</sup>, 其单胞由 12 个三维互连的亚纳米笼腔和束缚于笼腔内部的 4 个 e<sup>-</sup> 组成<sup>[3]</sup>. 这些笼腔通过 Ca-O-Al-O-Al-O 结构共面连接<sup>[4]</sup>, 笼腔电子可以跳跃到近邻笼腔或次近邻笼腔形成跳跃导电或变程跳跃导电即类似于小极化子<sup>[5]</sup>, 这极大地增强了其电传导能力 (1500 S/cm)<sup>[6]</sup>. 同时足够大的笼腔密度 ( $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) 和阴离子电子密度 ( $2.33 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) 在框架导带 (FCB) 底部形成一个被部分占满的笼腔导带 (CCB), 提

高了其费米能级的位置<sup>[7-9]</sup>. 类似于碱金属氧化物 (CaO, MgO) 中束缚于氧空位中的电子, 这些定域态的电子形成一种类 F 心结构<sup>[10-12]</sup>. 然而每个笼腔仅拥有 1/3 个正电荷, 远远低于典型 F 心周围原子所提供的电荷量<sup>[13]</sup>, 同时笼腔内径较大 (0.5 nm), 且随着电子浓度提高而弛豫增大, 即正电框架提供的马德隆势与典型 F 心相比是相当小的, 这就导致了电子处于弱束缚态易发生能级跃迁或者极化跳跃<sup>[14-17]</sup>. C12A7:e<sup>-</sup> 的这种独特的晶体结构与电子结构使其具备了相当低的本征逸出功 2.4 eV, 这个数值远低于 ReB6 和半导体氧化物, 与碱金属 Na 相当<sup>[18]</sup>, 但它却具有良好的化学惰性. 较高的费米能级位置、较小的逸出功与良好的稳定性使 C12A7:e<sup>-</sup> 在低温催化与电子发射领域有着良好的应用前景.

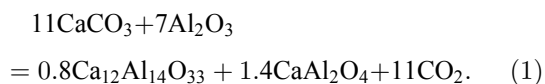
\* 国家自然科学基金 (批准号: 51371010, 51572066, 50801002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhxin@bjut.edu.cn

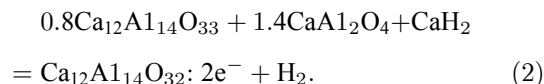
显然,简单高效的制备高质量的 C12A7:e 极具研究价值. 目前, C12A7:e 的制备方法主要包括: 高温金属蒸汽还原 (e.g. Ca, Ti, V)<sup>[19,20]</sup>、碳还原<sup>[21]</sup>、氢气气氛处理结合 UV 辐照<sup>[22]</sup>、活性气氛还原 (CO)<sup>[23]</sup>. 但是这些制备工艺都需要繁琐的步骤、苛刻的工艺条件与较长的制备周期. 例如: 金属蒸汽处理虽然可以得到接近理论值的电子浓度,但需要在高真空 ( $10^{-5}$  Pa) 环境下封管退火数十个小时; 碳还原需要预结晶或者玻璃化过程,且得到的电子浓度偏低 ( $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>); 氢气气氛处理结合 UV 辐照和 CO 还原也都存在电子浓度低 ( $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) 的问题. 金属蒸汽还原效果较好,但会给 C12A7:e 表面带来金属氧化层,由于 C12A7 对水溶剂敏感<sup>[24]</sup>,因此存在后净化困难的问题以致难以获得干净的表面. 此外,以上所有方法都需要引入外来的还原剂,这将不可避免地引入杂质;同时这些工艺都对前驱体 C12A7 的尺寸有着严格的限制,因此无法实现大规模生产,实际应用受阻. 本文以 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ca 为原料,在不引入外来元素的条件下利用原位钙热反应在放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 系统里直接合成了致密的多晶 C12A7:e 块体,电子浓度接近理论值,制备周期大幅度缩短 (10 min),同时对其电子结构与热电子发射性能做了系统的研究.

## 2 实验方法

以 11:7 的化学计量比将 CaCO<sub>3</sub> (99.99 wt.%) 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99 wt.%) 粉末高能球磨 20 min,将混合均匀的粉末置于高温炉中,在 1200 °C 下煅烧 12 h,得到化学计量比为 4:7 的 C12A7+CA 的两相混合物前驱体,反应过程如下:



将上述前驱体破碎研磨,装入真空石英管退火处理,以去除吸附的超氧离子,真空度为  $10^{-5}$  Pa. 然后从手套箱中取出,加入标准计量比的 CaH<sub>2</sub> (纯度为 99.9 wt.%) 粉末,在氩保护气氛下球磨后装入  $\phi 20$  mm 的石墨模具中,放入 SPS 系统中进行烧结. 烧结温度为 1100 °C,保温时间为 10 min. 烧结过程中发生的反应如下:



烧结参数如下:腔体真空度低于 8 Pa,烧结压强 50 MPa,烧结温度 1000 °C,升温速率 80 °C/min,保温时间 10 min,随炉冷却. 在烧结的同时发生原位钙热反应,直接得到致密的 C12A7:e 多晶体.

使用 X 射线衍射仪 (XRD, DMAX-III B) 分析样品的物相,借助扫描电子显微镜 (SEM, FEI-NANOSEM 200) 观察试样微结构,利用阿基米德排水法计算样品的相对密度,利用电子顺磁共振谱仪 (Bruker E500 X-band) 分析电子结构,利用紫外分光光度计评价电子浓度. 采用电子发射测试平台评价热电子发射性能,测试条件:真空度为  $6 \times 10^{-5}$  Pa,测试温度为 973—1373 K,引出电场为 35000 V/cm,样品尺寸为 1 mm  $\times$  1 mm  $\times$  3 mm,对发射面进行机械抛光以及后净化处理已得到洁净的平面. 从 *I-V* 特性曲线中推出零场发射电流密度,从而计算得到有效理查生逸出功以及发射常数.

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相组成及微结构

图 1 为前驱体与烧结产物的 XRD 与对应的实物照片. 从图中可以看出前驱体为 C12A7 与 CA 两相共存. 加入化学计量比的 CaH<sub>2</sub> 粉末烧结后,CA 相消失,表现为 C12A7 单相,无杂相出现,这表明 SPS 工艺有助于快速形成 C12A7 结构,且

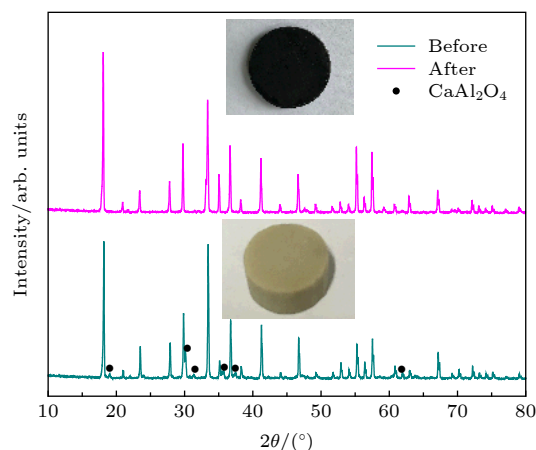


图 1 C12A7+CA 混合前驱体烧结前后 XRD 与实物照片  
Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of precursor before and after SPS process, insets are digital pictures of the precursor and the obtained electride.

不会引入杂相. 前驱体在烧结前为暗黄色, 烧结后转变为亮黑色, 颜色的变化是由于笼腔电子吸收波长为 2.5 eV 左右的光子能量从 1s 基态跃迁到 1p 激发态造成的 [25], 这表明在烧结过程中既引入了未配对电子又形成了 C12A7 纯相. 此外, 借助 X 射线光谱分析仪 (XRF) 分析了所制备样品的元素比例, 得到的结果为 Ca:Al:O = 12.0:14.1 ± 0.1:31.7 ± 0.2, 可以看出 Ca/Al 的值完美地符合理论值, 显然 O 元素的含量被低估了, 这是由于 XRF 对轻元素的评价不准造成的. 以上结果初步说明了 C12A7:e<sup>-</sup> 电子化合物的形成.

更进一步, 使用 SEM 对抛光热腐蚀处理后的样品进行了微结构分析. 如图 2 所示, 晶粒尺寸大小分布范围为 5—40 μm, 且晶界清晰可见, 有明显的三叉晶界存在, 这可能对相变形核及晶粒的长大有着显著的影响. 此外, 所有的晶粒被致密地烧结在一起, 在晶界及其邻近区域处没有气孔、微裂纹或者第二相出现, 也没有非晶或者微结构缺陷在相界面处出现. 用阿基米德排水法测试了样品的相对

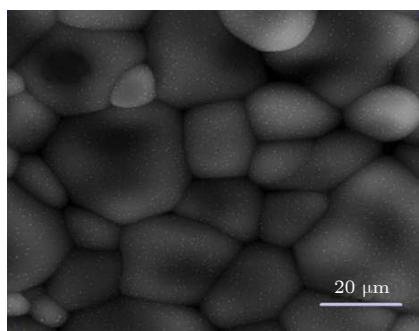


图 2 C12A7:e<sup>-</sup> 扫描照片

Fig. 2. SEM images of the sintered C12A7:e<sup>-</sup> ceramic.

密度为 99.2%, 较高的密度也与得到的微结构结果是完全一致的. 这些结果说明: C12A7+CA 前驱体可烧结性良好, SPS 工艺是制备高质量致密 C12A7:e<sup>-</sup> 的有效途径.

### 3.2 电子结构与电子浓度

通过 XRD, XRF 与样品的颜色初步确定了 SPS 工艺合成了 C12A7:e<sup>-</sup>. 进一步使用电子顺磁共振 (EPR) 分析样品的电子结构, 通过紫外分光光度计准确的评价样品电子浓度. 图 3(a) 为 C12A7:e<sup>-</sup> 的 EPR 一次微分吸收谱, 只有自旋可以任意取向的未配对电子才能吸收磁场能量, 出现共振吸收. 可以看出, 样品在磁场强度为 352 mT 左右出现强烈的吸收峰, 线型为洛伦兹型, 这表明样品内部存在高密度的未配对电子, 这和 C12A7:e<sup>-</sup> 中笼腔结构限域的电子的属性是一致的. 吸收峰的最大值 (A) 与最小值 (B) 的比值为 2.69, 这个比值的意义在于可以对顺磁性杂质 (如未配对电子) 的分布情况做出判断. 根据 Dyson 理论, 当比值接近 2.7 时, 说明未配对电子均匀分布在整体块体内 [26]. 即该 EPR 曲线呈 Dyson 特性, 说明烧结制得的样品是一个良好的电子导体. 对吸收曲线进行积分可以得到自旋浓度为  $6.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 这个值几乎与用 Ca 蒸汽还原制得的 C12A7:e<sup>-</sup> 中观察到的自旋浓度相同. 以上结果充分地证明了 SPS 工艺成功地合成了 C12A7:e<sup>-</sup>. 由于电子浓度超过一定值时笼腔电子会发生反平行自旋耦合, 生成饱和的抗磁性电子对, 因此无法用 EPR 准确地评价电子浓度 [27].

通过紫外吸收光谱准确的计算了样品中的电子浓度, 图 3(b) 为样品的紫外吸收光谱, 可以看

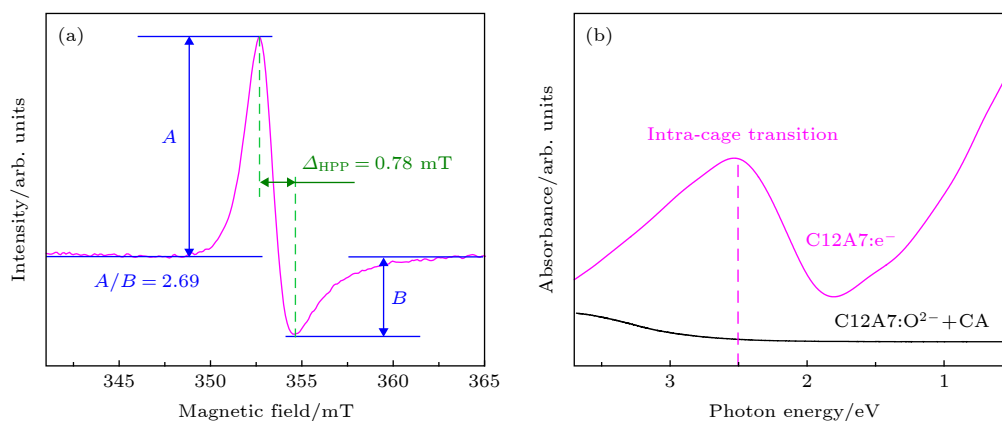


图 3 (a) 样品的顺磁共振图谱; (b) 样品的紫外吸收光谱

Fig. 3. (a) EPR spectra of the sintered C12A7 bulk; (b) optical absorption spectra of the sintered C12A7:e<sup>-</sup> powders.

到, 前驱体 C12A7+CA 无明显的吸收现象, 这是因为 C12A7 的带隙宽度为 7 eV, 在该波长范围内无法提供这样高的能量. 而 C12A7:e 在 2.5 eV 左右出现明显的吸收峰, 该吸收峰对应于笼腔电子吸收光子能量由 1S 基态跃迁至 1P 激发态 (intra-cage transition), 该吸收峰反映了 CCB 到 FCB 的能量差, 可以通过该吸收峰值的横坐标计算样品的电子浓度. 具体利用以下等式进行计算:

$$N_e = [- (E_{SP} - E_{SP}^0) / 0.119]^{0.782}, \quad (3)$$

这里,  $N_e$  为电子浓度;  $E_{SP}$  为电子从 1s 态到 1p 态所需要的能量;  $E_{SP}^0 = 2.83$  eV,  $E_{SP}^0$  对应于电子浓度  $N_e = 1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  时跃迁所需能量, 其值为 2.83 eV<sup>[28]</sup>. 计算可得, 样品的电子浓度为  $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 基本达到理论值 ( $2.33 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ).

### 3.3 热电子发射性能

我们对制备的 C12A7:e 的热电子发射性能进行了测试, Schottky 效应对热发射电流密度的影

响可以用如下 Richardson 等式进行描述<sup>[29]</sup>:

$$J_s = AT^2 e^{-11605\varphi/T} e^{4.4\sqrt{E}/T}, \quad (4)$$

其中,  $J_s$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) 是发射电流密度的饱和值,  $\varphi$  (eV) 是逸出功,  $A$  ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$ ) 是有效 Richardson 常数,  $T$  (K) 是阴极温度,  $E$  (V/cm) 是引出电场强度.

如图 4(a) 所示, 当阴极温度分别为 973, 1073, 1173, 1273 和 1373 K, 引出电场为 35000 V/cm 时, 最大热发射电流密度为 0.39, 0.80, 0.92, 1.48 和 1.75  $\text{A}/\text{cm}^2$ . C12A7:e 由于具有较低的逸出功而广受关注, 可以通过肖特基外延法对本实验制备的 C12A7:e 的逸出功进行计算. 当引出电场  $E$  为 0 时, 可以得到零场发射电流密度如下<sup>[30]</sup>:

$$J_0 = AT^2 e^{-11605\varphi/T}. \quad (5)$$

将图 4(a) 中饱和热发射电流密度区域外推到  $x$  轴, 直线在  $y$  轴上的截距即为  $\ln J_0$ . 即将 (5) 式代入 (4) 式<sup>[31,32]</sup> 得

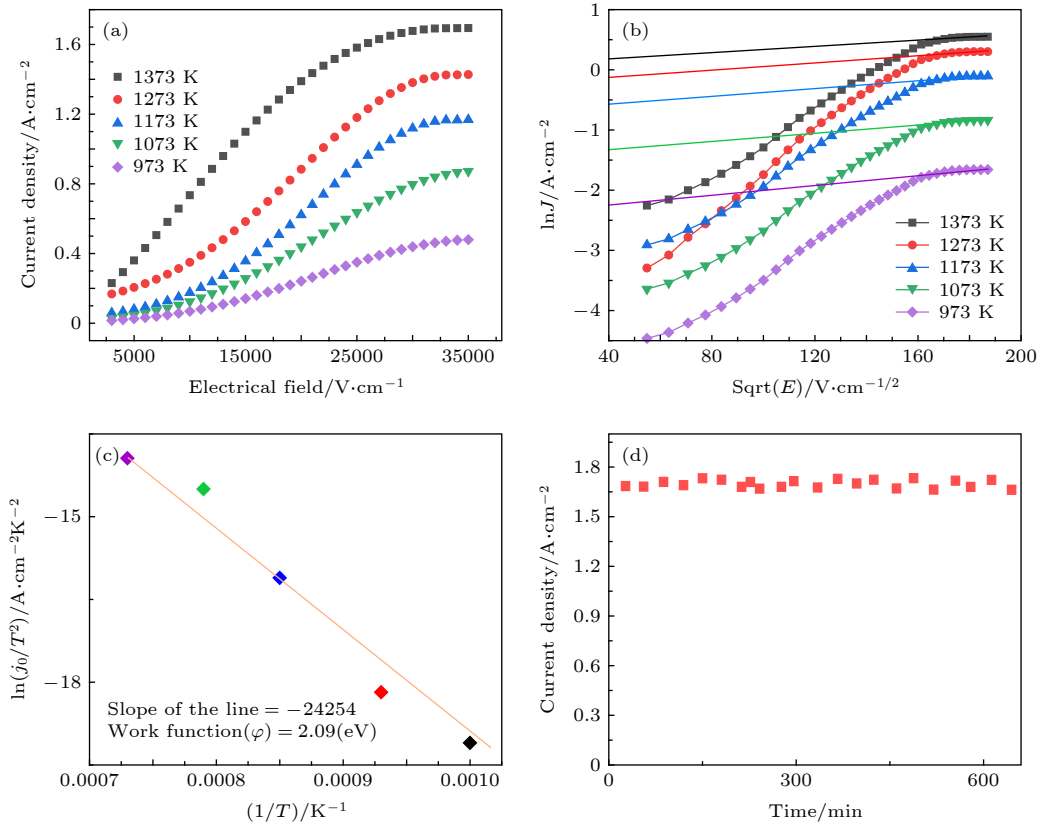


图 4 (a) 不同温度下发射电流密度随电场强度的变化; (b) 零场电流密度的拟合直线; (c) Richardson 直线; (d) 发射稳定性曲线  
 Fig. 4. (a) Emission current density as a function of electric field at various temperatures in the range of 973 to 1373 K; (b) Schottky plots at various temperatures, fitting of the curves results in zero field emission current density at each temperature; (c) Richardson plot of the sample; (d) scatter plot of the emission current density versus time.

$$\ln J_s = \ln J_0 + 4.4 \frac{\sqrt{E}}{T}. \quad (6)$$

如图 4(b) 所示, C12A7:e<sup>-</sup> 在 973, 1073, 1173, 1273 和 1373 K 下零场发射电流密度分别为 0.09, 0.17, 0.49, 0.89 和 1.15 A/cm<sup>2</sup>. 对等式 (5) 两边同时除以  $T^2$  并取自然对数可以得到逸出功与有效发射常数分离的直线方程, 从而可以计算得到 C12A7:e<sup>-</sup> 的有效逸出功与发射常数.

$$\ln \frac{J_0}{T^2} = -11605 \frac{\varphi}{T} + \ln A. \quad (7)$$

图 4(c) 是  $\ln J_0/T^2$  的位置随着  $1/T$  变化的分布图, 可以看出这些点近似分布在一条直线上, 符合 (7) 式的线性特征. 同时, 这条直线的斜率对应着  $-11605\varphi$ , 简单计算即可得到有效逸出功为 2.09 eV; 直线的斜率对应着  $\ln A$ , 计算可得有效发射常数为  $1.03 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$ . 本实验得到的逸出功 (2.09 eV) 略低于文献 [33–36] 通过热场发射得到的逸出功 2.14 eV. 图 4(d) 是在阴极温度为 1373 K, 引出电场为 35000 V/cm 的条件下得到的发射电流密度随时间的变化关系. 在 10 h 的稳定性测试中, C12A7:e<sup>-</sup> 的热发射电流密度保持在 1.7 A/cm<sup>2</sup> 左右, 未出现明显衰减. 较低的逸出功与较好的稳定性表明 C12A7:e<sup>-</sup> 在热发射领域有着较高的应用潜力.

## 4 结 论

以 C12A7+CA 为前驱体、以 CaH<sub>2</sub> 为原位还原剂, 通过原位钙热反应与 SPS 工艺相结合的方法, 在烧结温度为 1100 °C、保温时间为 10 min 的工艺条件下成功制备了高电子浓度 ( $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) 且致密的 C12A7:e<sup>-</sup> 多晶体. C12A7:e<sup>-</sup> 的制备周期由数十个小时大幅度缩短至 10 min, 且不需要外来还原剂, 避免了杂质的引入, 也不需要后净化处理, 与传统还原的方法相比具有显著的优势. 热电子发射测试结果表明, C12A7:e<sup>-</sup> 在温度为 1373 K、引出电场为 35000 V/cm 的条件下, 最大热发射电流密度为 1.75 A/cm, 零场电流密度为 1.15 A/cm<sup>2</sup>, 有效逸出功仅为 2.09 eV, 且在 10 h 热发射测试中稳定性良好, 这表明 C12A7:e<sup>-</sup> 是一种极具发展潜力的阴极材料. 此外, C12A7:e<sup>-</sup> 表面笼腔结构的缺失导致 CCB 的缺失, 这极大地增加了逸出功, 优化 C12A7:e<sup>-</sup> 的表面状态 (如修复表面笼腔结构) 将有望进一步降低有效逸出功、提高电子发射性能.

## 参考文献

- [1] Dye J L 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1564
- [2] Kim S W, Hosono H 2012 *Philos. Mag.* **92** 2596
- [3] Jiang D, Zhao Z Y, Mu S L, Qian H J, Tong J H 2018 *Inorg. Chem.* **58** 960
- [4] Khan K, Tareen A K, Elshahat S, Yadav A, Khan U 2018 *Dalton Trans.* **47** 3819
- [5] Matsuishi S, Toda Y, Miyakawa M 2003 *Science* **301** 626
- [6] Liu H L, Zhang X, Wang Y, Xiao Y X, Zhang J X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 048101 (in Chinese) [刘洪亮, 张忻, 王杨, 肖怡新, 张久兴 2018 物理学报 **67** 048101]
- [7] Kitano M, Inoue Y, Yamazaki Y, Fumitaka H, Shinji K, Satoru M, Toshiharu Y, Sung W K, Michikazu H, Hideo H 2012 *Nat. Chem.* **4** 934
- [8] Kim S W, Hayashi K, Hirano M, Hosono H, Tanaka I 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 3294
- [9] Kitano M, Kanbara S, Inoue Y, Kuganathan N, Sushko P V, Yokoyama T, Hara M, Hosono H 2015 *Nat. Commun.* **6** 6731
- [10] Hara M, Masaaki K, Hosono H 2017 *ACS Catal.* **7** 2313
- [11] Ding Y F, Zhao Q Q, Yu Z L, Zhao Y Q, Liu B, He P B, Zhou H, Li K L, Yin S F, Cai M Q 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7433
- [12] Zhao Y Q, Wang X, Liu B, Yu Z L, He P B, Wan Q, Cai M Q, Yu H L 2018 *Org. Electron.* **53** 50
- [13] Dye J L 2003 *Science* **301** 607
- [14] Toda Y, Kim S W, Hayashi K, Hirano M, Kamiya T, Hosono H, Yasuda H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 254103
- [15] Yu Z L, Ma Q R, Liu B, Zhao Y Q, Wang L Z, Zhou H, Cai M Q 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 465101
- [16] Zhao Y Q, Ma Q R, Liu B, Yu Z L, Yang J L, Cai M Q 2018 *Nanoscale* **10** 8677
- [17] Deng X Z, Zhao Q Q, Zhao Y Q, Cai M Q 2019 *Current Appl. Phys.* **19** 279
- [18] Kim K B, Kikuchi M, Miyakawa M, Yanagi H, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 8403
- [19] Kou X C, Kronmüller H, Givord D, Rossignol M F 1994 *Phys. Rev. B* **50** 3849
- [20] Matsuishi S, Nomura T, Hirano M, Kodama K, Shamoto S I, Hosono H 2009 *Chem. Mater.* **21** 2589
- [21] Kim S W, Matsuishi S, Nomura T, Kubota Y, Takata M, Hayashi K, Hosono H 2007 *Nano Lett.* **7** 1138
- [22] Hosono H, Hayashi K, Hirano M 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 1872
- [23] Sushko P V, Shluger A, Hayashi K, Hirano M, Hosono H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **9** 126401
- [24] Miyakawa M, Toda Y, Hayashi K, Hirano M, Kamiya T, Matsunami N, Hosono H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 023510
- [25] Woomer A H, Druffel D L, Sundberg J D, Pawlik J T, Warren S C 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **141** 10300
- [26] Feng Q, Zhang X, Liu H L, Zhao J P, Xiao Y X, Li F, Zhang J X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 047102 (in Chinese) [冯琦, 张忻, 刘洪亮, 赵吉平, 李凡, 张久兴 2018 物理学报 **67** 047102]
- [27] Duan J, Zhou T, Zhang L, Du J G, Jiang G, Wang H B 2015 *Chin. Phys. B* **24** 096201
- [28] Yu Z, Okoronkwo M U, Sant G N, Mixture S T, Wang B 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 11982
- [29] Matsuishi S, Kim S W, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 4753
- [30] Li F, Zhang X, Liu H L, Zhao J P, Xiao Y X, Zhang J X 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 884
- [31] Li F, Zhang X, Liu H L, Zhao J P, Xiao Y X, Zhang J X 2018 *Vacuum* **158** 152
- [32] Bao L H, Narengerile, Tegus O, Zhang X, Zhang J X 2013

*Acta Phys. Sin.* **62** 196105 (in Chinese) [包黎红, 那仁格日乐, 特古斯, 张忻, 张久兴 2013 物理学报 **62** 196105]

[33] Konovalov S, Zagulyaev D, Chen X Z, Gromov V, Ivanov Y 2017 *Chin. Phys. B* **26** 126203

[34] Xue J J, Cai Q, Zhang B H, Gei M, Chen D J, Zhi T, Chen J W, Wang L H, Zhang R, Zhen Y D 2017 *Chin. Phys. B* **26**

116801

[35] Zhou S, Zhang J, Liu D, Lin Z, Huang Q, Bao L, Ma R, Wei Y 2010 *Acta Mater.* **58** 4978

[36] Zhao G P, Zhao M G, Lim H S, Feng Y P, Ong C K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 162513

## Direct synthesis of $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ electride and its thermionic emission performance\*

Li Fan<sup>1)</sup> Zhang Xin<sup>1)†</sup> Zhang Jiu-Xing<sup>2)</sup>

1) (College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(Received 8 May 2019; revised manuscript received 6 August 2019)

### Abstract

$[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$  electride, as the first room-temperature stable inorganic electride, has attracted intensive attention because of its fascinating chemical, electrical, optical, and magnetic properties. However, it usually needs synthesizing through a complicated multistep process involving high temperature (e.g., 1350 °C), severe reduction (e.g., 700–1300 °C for up to 240 h in Ca or Ti metal vapor atmosphere) and post-purification. Owing to the  $\text{H}_2\text{O}$  sensitivity of mayenite, the post-purification is quite troublesome once impurities are introduced. High-density, loosely bound encaged electrons with a low work function make it promise to possess practical applications. Therefore the facile method of massively producing the high-quality  $\text{C12A7:e}^-$  with high Ne is extremely desired. In this work,  $\text{C12A7:e}^-$  bulks are for the first time synthesized by simple spark plasma sintering process directly from a mixture of  $\text{C12A7}$ ,  $\text{CA}$  and  $\text{Ca}$  powders under milder conditions (e.g., sintered at 1070 °C for 10 min in a vacuum). The obtained electride, which exhibits a relative density of 99%, an electron concentration of  $\sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  and an obvious absorption peak at 2.5 eV, is obtained via SPS process at 1100 °C for 10 min. Electronic structure is also investigated by electron paramagnetic resonance. The occurrence of Dysonian characteristic, a typical feature of good electronic conductors, strongly suggests that the electrons are trapped in mayenite cavities. Furthermore, the obtained  $\text{C12A7:e}^-$  exhibits good sinterability on a crystal scale of 5–40  $\mu\text{m}$ . Thermionic emission test results show that the thermionic emission begins to occur at 700 K and a large current density of 1.75 A/cm<sup>2</sup> is obtained in the electron thermal emission from a flat surface of the polycrystalline  $\text{C12A7:e}^-$  with an effective work function of 2.09 eV for a temperature of 1373 K with an applied electric field of  $\sim 35000 \text{ V/cm}$  in a vacuum. Owing to no external reductant is needed, this developed route exhibits notable superiority over the conventional reduction method for phase-pure  $\text{C12A7:e}^-$ . Therefore, these results not only suggest a novel precursor for fabricating mayenite electride but also make it possible to produce efficiently the electride in large volume.

**Keywords:**  $\text{C12A7:e}^-$ , calciothermic reaction, thermionic emission

**PACS:** 68.37.Hk, 81.16.Be, 72.25.Hg, 68.37.Vj

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190070

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51371010, 51572066, 50801002).

† Corresponding author. E-mail: zhxin@bjut.edu.cn