

# 蒸发冷凝法制备超细 $CeB_6$ 和 $SmB_6$ 纳米粉末及可见光穿透特性\*

程大伟<sup>1)</sup> 包黎红<sup>1)2)†</sup> 张红艳<sup>1)</sup> 潘晓剑<sup>1)</sup> 那仁格日乐<sup>1)</sup>  
赵凤岐<sup>1)</sup> 特古斯<sup>1)2)</sup> 朝洛濛<sup>3)</sup>

1) (内蒙古师范大学物理与电子信息学院, 呼和浩特 010022)

2) (内蒙古师范大学, 功能材料物理与化学重点实验室, 呼和浩特 010022)

3) (内蒙古科技大学理学院, 包头 014010)

(2019年8月30日收到; 2019年10月7日收到修改稿)

采用蒸发冷凝法成功制备出了纳米稀土六硼化物  $CeB_6$  和  $SmB_6$  超细粉末. 对所制备粉末物相、晶粒形貌、微观结构及光吸收性能进行了系统研究. 结果表明, 纳米  $CeB_6$  和  $SmB_6$  粉末主相为  $CaB_6$ -型立方晶体结构, 球型形貌, 平均晶粒尺度为 50 nm. 高分辨透射电镜观察结果表明, 在冷凝(结晶)过程中由于稀土元素 Sm 具有易挥发特性导致纳米  $SmB_6$  结晶过程中存在大量的晶体缺陷. 光吸收结果表明, 纳米  $CeB_6$  透射光波长为 599 nm, 纳米  $SmB_6$  透射光波长为 632 nm, 均表现出了可见光穿透的特点. 为进一步定性解释光吸收机理, 采用第一性原理计算了能带、态密度及等电子共振频率能量.

**关键词:** 蒸发冷凝法, 稀土六硼化物, 纳米材料, 光吸收

**PACS:** 61.66.Fn, 63.20.dk, 71.20.Eh, 71.35.Cc

**DOI:** 10.7498/aps.68.20191312

## 1 引言

稀土六硼化物  $RB_6$  ( $R$  为稀土) 具有奇特的电子结构而展现出有趣的物理和化学特性. 在过去的几十年中, 对稀土六硼化物的研究主要集中于单晶体的热电子发射性能方面, 相比于其他阴极材料, 该系列硼化物具有逸出功低、发射电流密度大、发射强度高和优异的化学稳定性等优点而成功应用于扫描电子显微镜、透射电子显微镜及其他高精密度光学仪器的电子源中<sup>[1-5]</sup>.

随着纳米科学技术的迅速发展, 研究者们将目光转向纳米稀土六硼化物上, 惊奇地发现当晶粒尺度减小至百纳米时, 纳米稀土六硼化物对可见光

400—700 nm 具有很强的穿透性, 在近红外区域具有很强的吸收特性<sup>[6-10]</sup>. 工业上该光学特性很好地满足了汽车和工业建筑领域通过窗户减少太阳热量的应用要求. 医学上利用吸收近红外光产生热量的特点, 将其利用在光热治疗癌细胞方面, 并取得了很好的疗效<sup>[11-12]</sup>. 此外, 相比于价格昂贵的光吸收材料 Au 和 Ag 纳米颗粒<sup>[13,14]</sup>, 纳米稀土六硼化物具有成本低廉的优势. 因此纳米稀土六硼化物的光吸收性能受到了研究者的广泛关注, 有望成为新一代的光吸收材料. 然而, 纳米稀土六硼化物粉末通常是将粗晶粉末通过球磨的方法获得. 由于稀土硼化物粗晶粉末本身硬度大、熔点高等特点, 导致在球磨过程中很容易引入其他杂质, 例如 Fe 等<sup>[15]</sup>. 同时, 球磨过程中由于磨球与粉末之间存在很强的

\* 国家自然科学基金(批准号: 51662034, 21663018) 和内蒙古师范大学研究生科研创新基金(批准号: CXJJS19113) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: baolihong@imnu.edu.cn

剪切效应及碰撞, 很容易破坏其立方形貌, 这对于研究该纳米硼化物粉末的本征光吸收带来了困难. 因此, 寻找一种合适的制备方法极为重要.

基于上述研究思路, 本文采用一种简单、新颖的制备纳米稀土六硼化物粉末的方法——蒸发冷凝法, 制备出了纳米  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  超细粉末, 并对其可见光穿透特性实验结合理论方式进行了系统研究.

## 2 实验

### 2.1 超细 $\text{CeB}_6$ 和 $\text{SmB}_6$ 纳米粉末制备

纯度均为 99.9% 的  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  粗晶粉末烧结制成直径约为 6 mm, 长度为 30 mm 的多晶棒, 放入光学区域熔炼炉中进行蒸发冷凝实验, 光学炉型号为: FZ-T-12000-X-VII-VPO-MC-PC. 图 1(a) 给出了蒸发冷凝实验示意图. 可以看出, 整个实验过程是在流动氩气保护的石英管中进行, 气体流速为 5 L/min. 上下两个多晶棒相向转动, 转速为 25—30 r/min. 由四个氙灯从四个角对多晶棒进行加热, 氙灯的最大加热功率可达到 12 kW (约 3000 °C). 如图 1(b) 所示, 多晶棒加热形成稳定熔区后, 气态稀土六硼化物随着自下而上的流动氩气, 在上金属杆的低温端沉积成纳米  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  超细粉末.

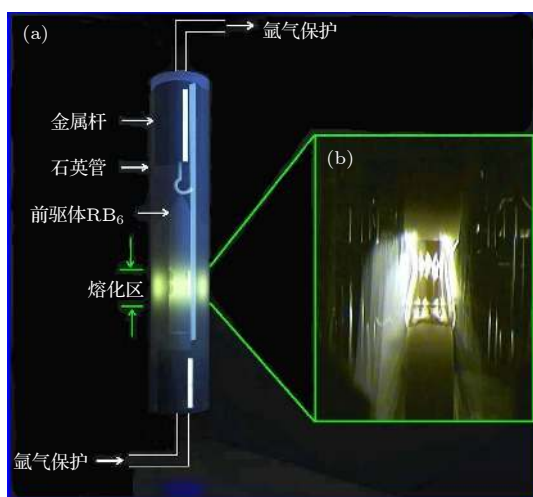


图 1 (a) 蒸发冷凝实验示意图; (b) 形成稳定熔区照片  
Fig. 1. (a) Sketch of evaporation-condensation method; (b) photo of stable molten zone.

### 2.2 表征及性能测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD,  $\text{Cu K}_\alpha$  射线, Philips

PW1830) 进行了相鉴别.  $2\theta$  角采用每步  $0.05^\circ$ , 从  $20^\circ$  扫描到  $80^\circ$ , 每步时间 2 s. 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM: HITACHI SU-8010) 对纳米晶形貌进行表征, 透射电子显微镜 (TEM: FEI-Tecnai F20 S-Twin 200 kV) 对纳米晶微观组织进行表征. 采用紫外-可见-近红外分光光度计 (PerkinElmer, Lambda35) 测量光吸收性能.

### 2.3 计算方法

稀土六硼化物 (空间点群为  $Pm-3m$ ) 属于  $\text{CsCl}$  型立方结构. 此晶系结构中由 B 原子组成一个正八面体占据立方体的体心位置, 稀土 R 原子处在 8 个顶角位置. 计算电子结构及光学性质时, 采用了基于密度泛函理论框架的 CASTEP 软件包计算了无限大晶体 (体材料). 为了更好地计算稀土 4f 外层电子的强关联作用, 采用局域自旋密度近似+有效库仑相关能 (LSDA+U) 方法进行计算. LSDA+U 方法是稀土化合物比较合适的近似方法, 计算时  $\text{CeB}_6$  的 U 值选取为 5 eV,  $\text{SmB}_6$  的选取为 7 eV. 通过将平面波截断能设置为 550 eV, 实现了总能量的收敛. 自洽计算过程中的收敛标准为  $10^{-6}$  eV/原子, 作用在电子上的力不大于  $0.03 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ . 采用 Monkhor-Pack 型高对称特殊 K 点方法进行全布里渊区域的求和, 电子结构计算时 K 点取  $8 \times 8 \times 8$ , 光学性质计算进一步增加到  $12 \times 12 \times 12$ . 在光学性质计算中, 采用了 0.5 eV 的高斯展宽法.

## 3 结果与讨论

### 3.1 纳米 $\text{CeB}_6$ 和 $\text{SmB}_6$ 粉末形貌及微观结构分析

图 2(a) 和图 2(b) 给出了原料粉末  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  粗晶的 FESEM 照片, 可看出, 原料粉末平均晶粒尺度均为  $50 \mu\text{m}$  左右, 无规则形貌, 存在团聚现象. 相较于图 2(c) 和图 2(d) 可发现, 蒸发冷凝制备的纳米  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  粉末晶粒尺度明显从  $50 \mu\text{m}$  减小至  $50 \text{ nm}$ , 并且粉末粒径分布均匀, 具有良好的分散性. 表明对原料粉末进行蒸发冷凝后可有效地减小晶粒度从微米范围至纳米范围. 稀土六硼化物具有立方结构, 空间群为  $Pm-3m$ . 但从图 2(c) 和图 2(d) 可知, 蒸发冷凝法制备出的粉末为球形形貌, 与立方形貌完全不同. 分析认为, 球形形貌形成的主要原因在于蒸发冷凝过程中气态

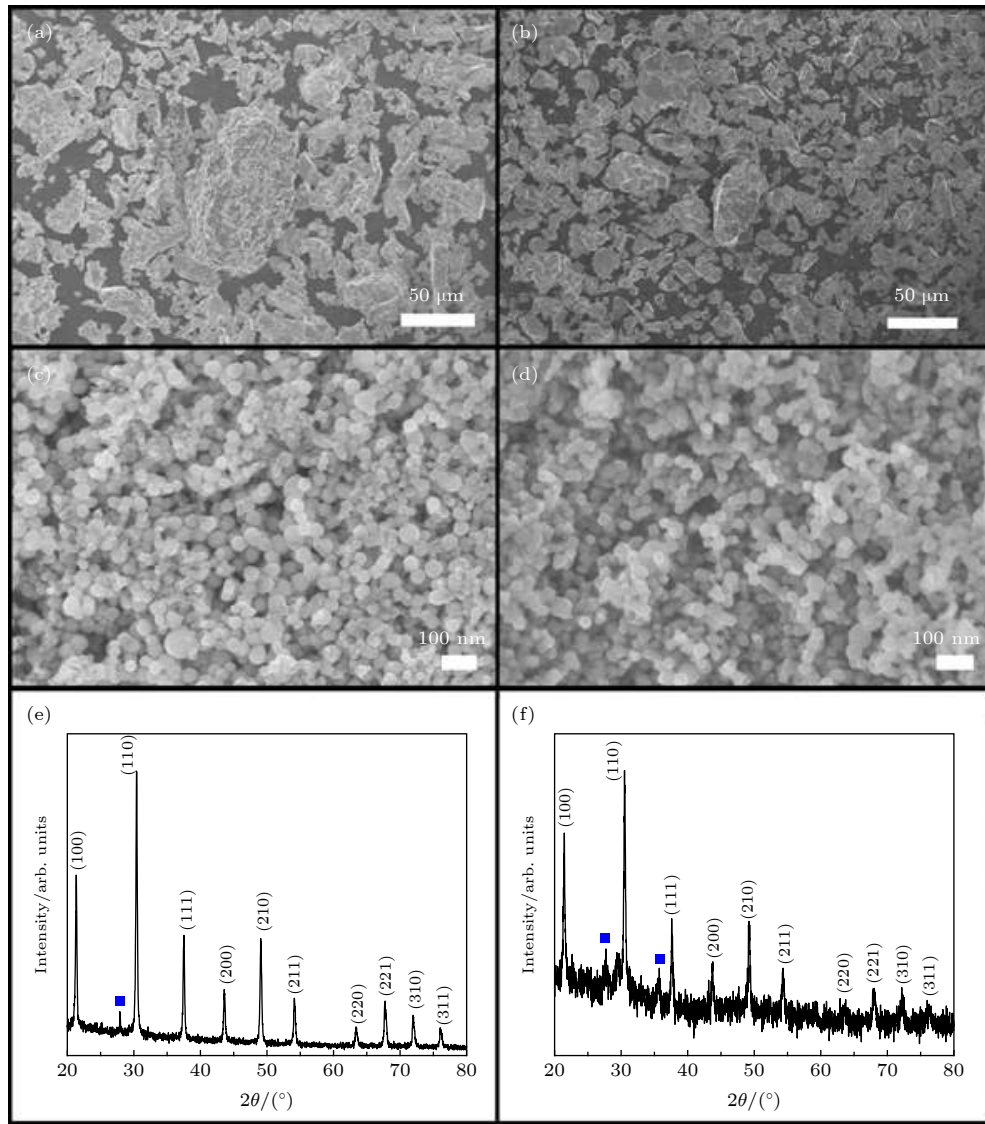


图 2 (a) 和 (b) 原料  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  粗粉的 FESEM 照片; (c) 和 (d) 蒸发冷凝法制备的纳米  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  的 FESEM 照片; (e) 和 (f) 为纳米  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  的 XRD 图谱

Fig. 2. (a), (b) FESEM image of precursor powder  $\text{CeB}_6$  and  $\text{SmB}_6$ ; (c), (d) FESEM image of  $\text{CeB}_6$  and  $\text{SmB}_6$  nanocrystals prepared by evaporation condensation; (e), (f) XRD spectra of  $\text{CeB}_6$  and  $\text{SmB}_6$  nanocrystals prepared by evaporation condensation.

稀土六硼化物在低温端冷凝时间过短, 没有充足的时间结晶成立方形貌所致. 为了进一步表征蒸发冷凝过程中是否引入杂质相, 对纳米  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  粉末进行了物相分析. 从图 2(e) 和图 2(f) 可以看出, 纳米  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  粉末晶体结构均为 CsCl-型立方结构, 衍射峰与立方结构中的 (100), (110), (111), (210), (211), (220), (310) 和 (311) 晶面标定. 衍射峰中出现了少量的  $\text{CeB}_4$  和  $\text{SmB}_4$  的杂质相, 分析认为这主要是冷凝过程中四硼相为低温相, 冷凝时间过短而保存至室温.

为了进一步表征蒸发冷凝法制备纳米粉末微观结构, 对纳米  $\text{CeB}_6$  进行了高分辨透射电子显微

镜 HRTEM 分析. 图 3(a) 为纳米  $\text{CeB}_6$  低倍透射电子显微镜形貌照片, 可看出粉末形貌为球形, 平均晶粒尺寸为 50 nm 与 FESEM 观察结果一致. 图 3(b) 为单颗粒纳米  $\text{CeB}_6$  局部放大 HRTEM 照片, 图中清晰、平行的晶格相证明选择单颗粒纳米  $\text{CeB}_6$  为单晶体, 具有良好的结晶质量. 晶面间距  $d = 0.29$  nm,  $d = 0.19$  nm 和  $d = 0.24$  nm 表明纳米晶  $\text{CeB}_6$  是由 (110), (021) 和 ( $\bar{1}\bar{1}$ ) 晶面构成. 图 3(d)–(f) 给出了单颗粒纳米  $\text{CeB}_6$  的扫描透射高角度环形暗场像 (HAADF-STEM) 照片及相应的元素分析. 该结果充分证明了选择单颗粒为单相纳米晶.

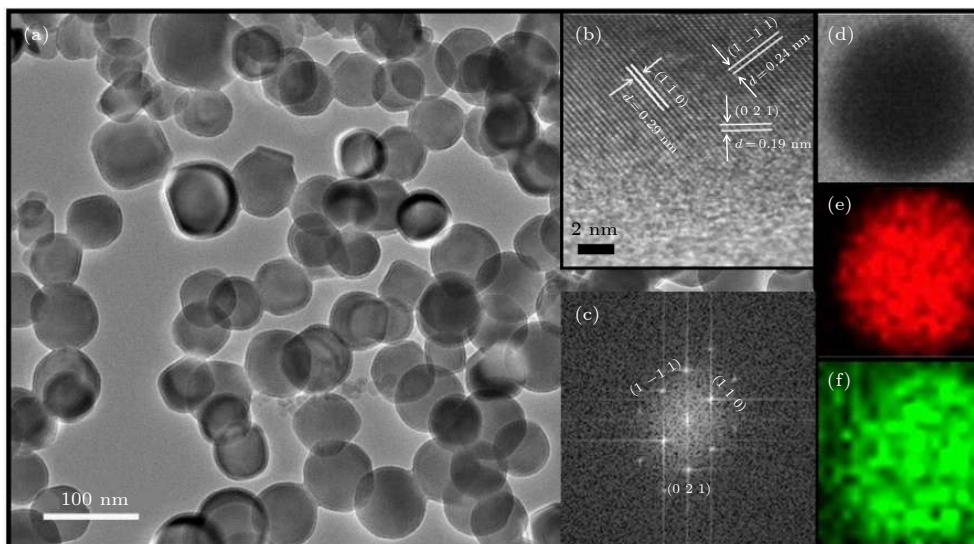


图 3 (a) 纳米 CeB<sub>6</sub> 的 TEM 照片; 单颗粒纳米 CeB<sub>6</sub> 的 (b) HRTEM 照片、(c) 快速傅里叶变换照片、(d) HAADF-STEM 分析, 以及相应 (e), (f) Ce 和 B 的元素分布照片

Fig. 3. (a) TEM image of nanocrystalline CeB<sub>6</sub>; (b) HRTEM image, (c) fast Fourier transform pattern, (d) HAADF-STEM, and (e), (f) elemental distribution of Ce and B for single particle of nanocrystalline CeB<sub>6</sub>.

蒸发冷凝过程中还发现, 原料粉末 SmB<sub>6</sub> 相比于 CeB<sub>6</sub> 具有更强的挥发特性和更快的挥发速度. 因此不同的挥发速度是否会导致纳米 SmB<sub>6</sub> 微观结构不同于纳米 CeB<sub>6</sub>, 基于这个问题对纳米 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 进行了晶体缺陷的分析. 图 4(a) 为纳米 CeB<sub>6</sub> 局部 HRTEM 照片, 图中清晰的晶面间距  $d = 0.29$  nm 表明该区域由 (110) 晶面构成. 图 4(b)

中的反傅里叶变化证明, 纳米 CeB<sub>6</sub> 沿 (110) 晶向具有良好的结晶质量. 然而纳米 SmB<sub>6</sub> 却截然不同, 结合图 4(c) 和图 4(d) 可看出纳米 SmB<sub>6</sub> 沿着 (110) 晶向存在大量的晶格畸变及位错现象, 其由符号“T”表示并用黄色框标记. 这意味着蒸发-冷凝法制备的纳米晶 SmB<sub>6</sub> 具有更多的晶体缺陷.

### 3.2 纳米 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 光吸收研究

图 5 给出了纳米 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 粉末在测量波长为 400—1000 nm 范围光吸收图谱. 从图 5(a) 可看出, 纳米 CeB<sub>6</sub> 在紫外和近红外区域具有很强的吸收, 在可见光区域的 599 nm 处具有吸收最小值. Sato 等 [16] 对纳米 LaB<sub>6</sub> 光吸收实验测量结果表明, 由于表面电子等离子共振效应而导致纳米 LaB<sub>6</sub> 在近红外区域具有很强的吸收特性, 由体等离子共振效应而在可见光区域有很好的穿透特性. 从实际应用角度而言, 我们更加关注其可见光穿透的特性. 因为该光吸收特性有望应用于有机物太阳能电池中, 能够使太阳光中的可见光部分进行有效的通过, 从而提高转化效率. 文献 [17—19] 采用第一性原理计算很好地解释了体等离子共振频率与可见光穿透波长之间的关系, 发现可见光穿透最大波长与反射光和吸收光最小波长对应. 因此, 可以判断图 5(a) 中纳米 CeB<sub>6</sub> 的吸收谷对应于透射光的最大波长. 基于相同原理, 从图 5(b) 可知, 纳米 SmB<sub>6</sub> 的最大透射光波长仍在可见光的 632 nm, 表明在

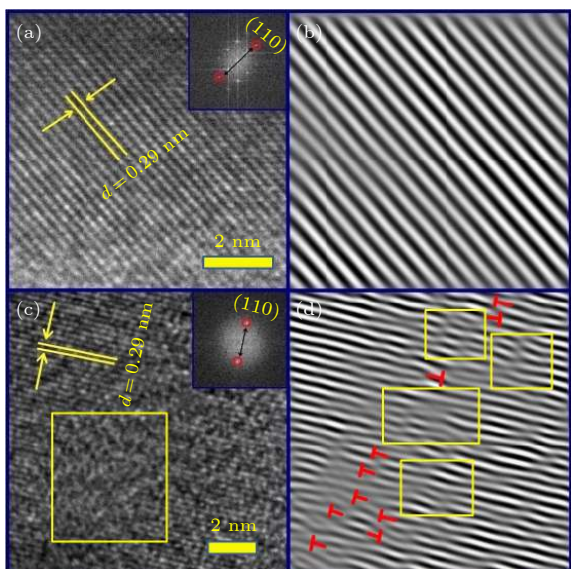


图 4 (a), (c) 纳米 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 的 HRTEM 照片; (b), (d) 反快速傅里叶照片

Fig. 4. (a), (c) HRTEM images of nanocrystalline CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub>; (b), (d) inverse fast Fourier transform image of nanocrystalline CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub>.

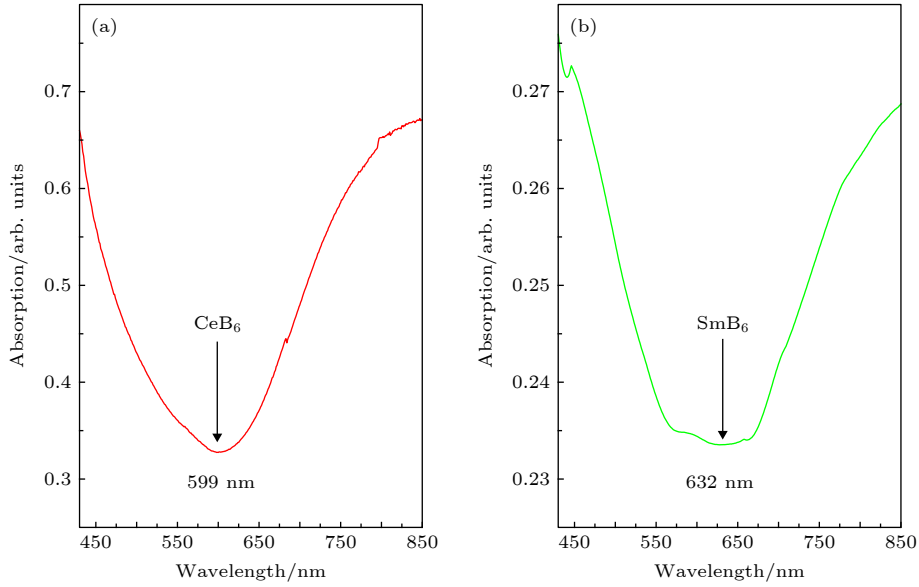


图 5 纳米 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 光吸收图谱

Fig. 5. Optical absorption spectra of nanocrystalline CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub>.

可见光 600—630 nm 范围纳米 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 具有很好的光穿透特性。

### 3.3 纳米 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 光吸收机理分析

相比图 5 中纳米 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 光吸收曲线可知, 虽然其在可见光区域具有很好的光穿透特性, 但透射光波长却分别为 599 nm 和 632 nm, 有着较大的差别. 为了进一步定性分析纳米 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 透射光波长的不同, 采用第一性原理分别计算了能带、态密度及能量损失谱等物理量, 并进行了比较. 计算中对 CeB<sub>6</sub> 进行 LSDA+*U* 优化后得到的晶格常数为 4.0961 Å (与实验值晶格常数

4.1397 Å 的偏差为 1%), 对 SmB<sub>6</sub> 进行 LSDA+*U* 优化后得到的晶格常数为 4.1025 Å (与实验值晶格常数 4.1414 Å 的偏差为 0.9%). 图 6 给出了 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 自旋向上和自旋向下能带结构计算结果, 费米能级位于 0.0 eV 处. 结合图 6(a) 和图 6(b) 可知均有一条能带 (导带) 穿过费米面, 说明 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 属于金属性化合物, 具有导电性能与实验结果相符<sup>[20]</sup>.

图 7 为 CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 分态密度和总态密度计算结果. 从图 7 可知, CeB<sub>6</sub> 和 SmB<sub>6</sub> 导带部分主要是由稀土 Ce-4f, Ce-5d, Sm-4f, Sm-5d 电子与 B-2p 和 2s 杂化提供, 价带主要是由 B-2p 和 B-2s 电子

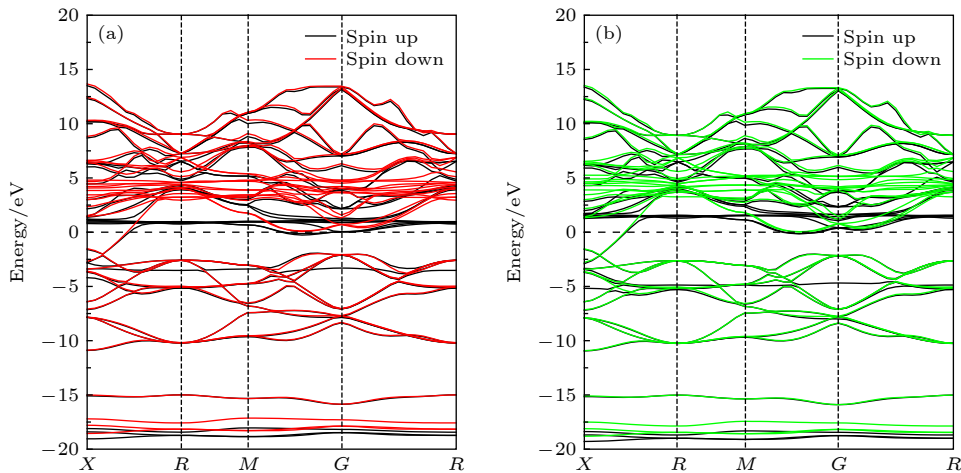


图 6 第一性原理计算能带结构图 (a) CeB<sub>6</sub>; (b) SmB<sub>6</sub>

Fig. 6. First-principle calculation results of band structure: (a) CeB<sub>6</sub>; (b) SmB<sub>6</sub>.

贡献. 在入射光的照射下, 纳米颗粒微结构或缺陷中很容易形成局域化表面等离子体共振现象. 由于费米能级附近导带上的自由电子在电磁场的作用下发生集体振荡, 共振状态下电磁场的能量有效转换为金属自由电子的集体振动, 纳米颗粒在可见光范围内表现出强宽带光吸收特征. 而纳米稀土六硼化物也恰恰表现出了紫外和近红外吸收的特点, 同时对可见光穿透的特点, 其透射光波长与等离子体共振频率能量之间存在  $\lambda = 1240/E$  关系. 因此, 如果分别计算出  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  体等离子体共振频率能量, 就能够定性的解释透射光波长的不同. 图 8 给出了  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  能量损失函数随能量的变化规律, 此变化关系中低能量端的能量损失峰对应其等离子体共振频率能量. 从图 8(a) 和图 8(b) 的放大图可知,  $\text{CeB}_6$  等离子体共振频率能量为 1.96 eV, 而

$\text{SmB}_6$  的等离子体共振频率能量为 1.50 eV, 这也很好地定性解释  $\text{SmB}_6$  的透射光波长相比于  $\text{CeB}_6$  向长波方向移动, 产生了“红移”现象.

图 9(a) 和图 9(b) 分别为第一性原理计算  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  光吸收曲线图. 从图 9 可以看出,  $\text{CeB}_6$  吸收谷出现在 639 nm,  $\text{SmB}_6$  的吸收谷出现在 800 nm, 表明在对应的波长具有最大光穿透性. 上述最大透光波长与理论计算的等离子体共振频率能量 (图 8) 所对应波长非常吻合. 但与实验测得最大透光波长数值上有一定的误差 (图 5), 分析认为主要原因如下: 1) 通常第一性原理计算在 0 K 下的基态物理性能, 而本文中的纳米  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  光吸收是在室温 300 K 左右测量的, 因此第一性原理计算等离子体共振频率能量时会有一定的误差; 2) 采用第一性原理计算  $\text{CeB}_6$  和  $\text{SmB}_6$  光学

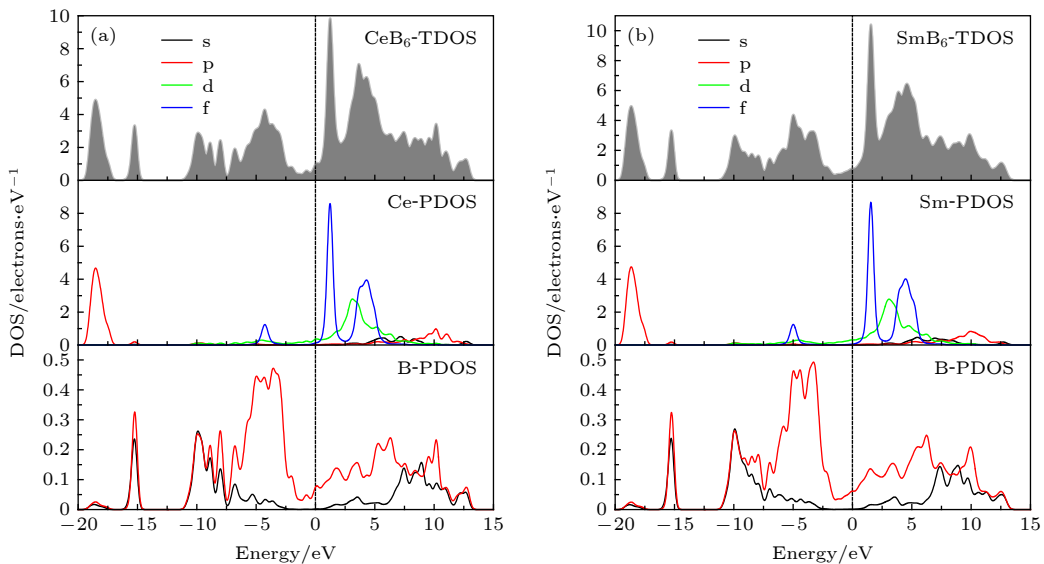


图 7 第一性原理计算态密度曲线 (a)  $\text{CeB}_6$ ; (b)  $\text{SmB}_6$

Fig. 7. First-principle calculation results of total density of states (TDOS) and partial density of states (PDOS) curves: (a)  $\text{CeB}_6$ ; (b)  $\text{SmB}_6$ .

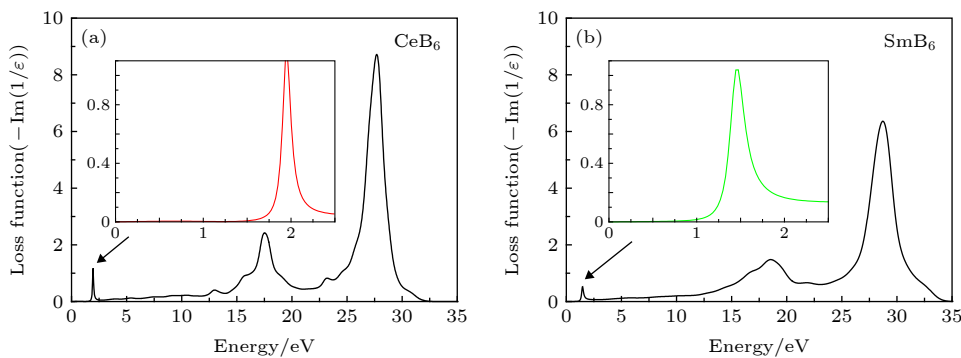
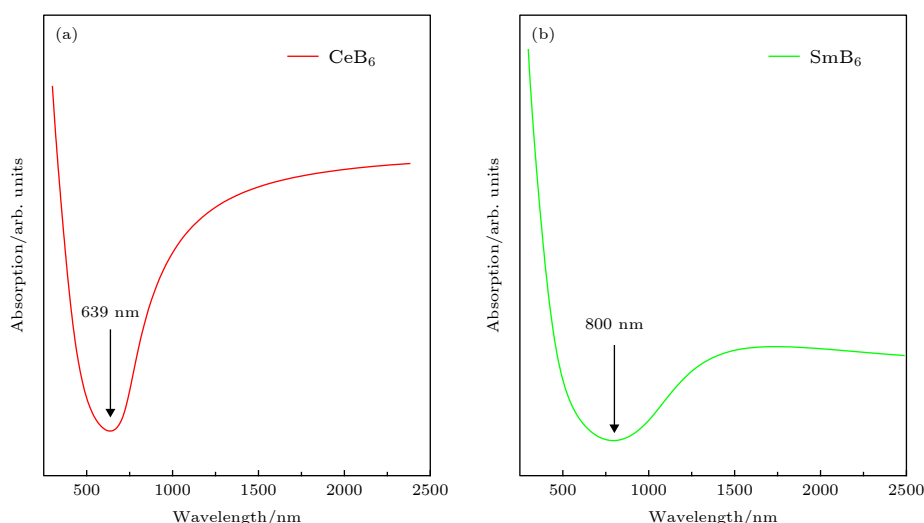


图 8 (a)  $\text{CeB}_6$  和 (b)  $\text{SmB}_6$  的能量损失函数曲线

Fig. 8. Energy loss function curves of (a)  $\text{CeB}_6$  and (b)  $\text{SmB}_6$ .

图9 第一性原理计算光吸收曲线 (a) CeB<sub>6</sub>; (b) SmB<sub>6</sub>Fig. 9. First principle calculation results of optical absorption curves: (a) CeB<sub>6</sub>; (b) SmB<sub>6</sub>.

性能时,其磁性是必须考虑的,这也会对光学性能的计算带来一些误差,但对于定性解释透射光波长的变化规律是非常正确的。

## 4 结 论

采用蒸发冷凝法成功地制备出了粒径均匀的CeB<sub>6</sub>和SmB<sub>6</sub>超细纳米粉末.扫描电镜观察结果表明,平均晶粒尺度为50 nm,具有球形形貌.HRTEM观察结果表明,纳米晶CeB<sub>6</sub>结晶度较高,而纳米晶SmB<sub>6</sub>存在大量的晶体缺陷,如晶格畸变和位错等.光吸收结果表明,纳米CeB<sub>6</sub>和SmB<sub>6</sub>透射光波长分别为599 nm和632 nm,在可见光范围具有良好的穿透性.第一性原理计算结果表明,CeB<sub>6</sub>和SmB<sub>6</sub>等离子体共振频率能量分别为1.95 eV和1.50 eV,从而定性地解释了纳米CeB<sub>6</sub>和SmB<sub>6</sub>透射光波长的不同。

## 参考文献

- [1] Bao L H, Chao L M, Wei W, Tegus O 2014 *Mater. Lett.* **139** 187
- [2] 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]
- [3] 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]
- [4] Wang Y, Zhang X, Zhang J X, Liu H L, Jiang H, Li L L 2016 *J. Inorg. Mater.* **31** 797 (in Chinese) [王杨, 张忻, 张久兴, 刘洪亮, 江浩, 李录录 2016 *无机化学学报* **31** 797]
- [5] Bao L H, Zhang J X, Zhou S L, Zhang N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 106501 (in Chinese) [包黎红, 张久兴, 周身林, 张宁 2011 *物理学报* **60** 106501]
- [6] Bao L H, Chao L M, Wei W, Tegus O 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 096104 (in Chinese) [包黎红, 朝洛蒙, 伟伟, 特古斯 2015 *物理学报* **64** 096104]
- [7] Han W 2017 *Ph. D. Dissertation* (Guangzhou: South China University of Technology) (in Chinese) [韩伟 2017 博士学位论文 (广州: 华南理工大学)]
- [8] Wu J L, Liu S 2003 *Precious Metals* **24** 1 (in Chinese) [吴锦雷, 刘盛 2003 *贵金属* **24** 1]
- [9] Zhou A Q, Xu X H, Yao W F, Zeng F L, Song B Q 2004 *Chin. J. Chem. Phys.* **3** 305 (in Chinese) [周爱秋, 许效红, 姚伟峰, 曾凡亮, 宋邦强 2004 *化学物理学报* **3** 305]
- [10] Chao L M, Bao L H, Shi J J, Wei W, Tegus O, Zhang Z D 2015 *J. Alloys Compd.* **622** 618
- [11] Chen M C, Lin Z W, Ling M H 2016 *ACS Nano* **10** 93
- [12] Bai L, Ma N, Liu F L 2009 *Physica B* **404** 4086
- [13] Kim S S, Na S I, Jo J, Kim D Y, Nah Y C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 073307
- [14] Nedyalkov N N, Nakajima Y, Takami A, Koleva M, Karashanova D, Terakawa M 2016 *Opt. Laser Technol.* **79** 179
- [15] Takeda H, Kuno H, Adachi K 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2897
- [16] Sato Y, Terauchi M, Mukai M, Kaneyama T, Adachi K 2011 *Ultramicroscopy* **111** 1381
- [17] Xiao L H, Su Y C, Liu Y K, Ran J Y, Yang T, Peng P 2017 *Func. Mate. Info.* **3** 19 (in Chinese) [肖立华, 苏玉长, 刘仪柯, 冉景榆, 杨涛, 彭平 2017 *功能材料信息* **3** 19]
- [18] Zeng X S, Ye Y X, Zou S L, Gou Q D, Wen Y F, Ou P 2017 *Crystals* **7** 320
- [19] Kimura S, Nanba T, Kumii S, Suzuki T, Kasuya T 1990 *Solid State Commun.* **75** 717
- [20] Bao L H, Tao R Y, Tegus O, Huang Y K, Leng H Q, Anne de Visser 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 186102 (in Chinese) [包黎红, 陶如玉, 特古斯, 黄颖楷, 冷华倩, Anne de Visser 2017 *物理学报* **66** 186102]

# Nanocrystalline CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub> powder prepared by evaporative condensation method and their visible light transparency\*

Cheng Da-Wei<sup>1)</sup> Bao Li-Hong<sup>1)2)†</sup> Zhang Hong-Yan<sup>1)</sup> Pan Xiao-Jian<sup>1)</sup>  
Narengerile<sup>1)</sup> Zhao Feng-Qi<sup>1)</sup> O. Tegus<sup>1)2)</sup> Chao Luo-Meng<sup>3)</sup>

1) (*College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China*)

2) (*Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China*)

3) (*College of Science, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China*)

(Received 30 August 2019; revised manuscript received 7 October 2019)

## Abstract

In the present work, the nanocrystalline CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub> powder are successfully prepared by evaporative condensation method. The phase composition, grain morphology, microstructure and optical absorption properties for each of the prepared powders are studied systematically. The results show that the main phase of nanocrystalline CeB<sub>6</sub> powder and SmB<sub>6</sub> powder are both composed of CaB<sub>6</sub>-type cubic structure with space group of *Pm-3m*. The scanning electron microscope results show that the synthesized CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub> nanoparticles display a spherical morphology with an average grain size of 50 nm. The high resolution transmission electron microscopy observation results show that there exist many intrinsic crystal defects in nanocrystalline SmB<sub>6</sub>, such as lattice distortions or edge dislocations, due to the high volatility characteristic of Sm atom in the condensation (crystallization) process. The optical absorption results show that the absorption valley of nanocrystalline CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub> are respectively located at 599 nm and 632 nm, indicating the high transparency characteristic of visible light. To further qualitatively explain the difference in optical absorption mechanism between CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub>, the first principle calculations are employed to calculate their band structures, densities of states, optical absorption energy, and plasma resonance frequency energy. The calculation results show that there is an electron band crossing the Fermi energy for both CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub>, indicating their typical conductor behaviors. The upmost valence band of CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub> are composed of B-2p and B-2s states, and their bottommost conduction bands are mainly composed of Ce-4f, Ce-5d, Sm-4f, Sm-5d, B-2p and B-2s states. In addition, the volume plasma of carrier electrons can be described in the electron energy-loss function. The peak position in the low energy region of the loss function corresponds to the relevant plasma frequency. As a result, the calculated low energy loss function of CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub> are 1.96 eV and 1.5 eV, respectively. Moreover, the calculated absorption valley of CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub> respectively appear at 639 nm and 800 nm, which are in good accordance with the experimental results. Therefore, as an efficient optical absorption materials, the nanocrystalline CeB<sub>6</sub> and SmB<sub>6</sub> should open the way to extending the optical applications of rare-earth hexaborides.

**Keywords:** evaporative condensation method, rare earth hexaboride, nanocrystalline material, optical absorption

**PACS:** 61.66.Fn, 63.20.dk, 71.20.Eh, 71.35.Cc

**DOI:** 10.7498/aps.68.20191312

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51662034, 21663018) and the Inner Mongolia Normal University Graduate Research Innovation Fund, China (Grant No. CXJJS19113).

† Corresponding author. E-mail: [baolihong@imnu.edu.cn](mailto:baolihong@imnu.edu.cn)