

[100]、[110]、[111] CeB₆ 单晶区熔生长与 热电子发射性能研究

王 衍, 张久兴, 杨新宇, 赵晶晶, 宁舒羽, 李 志

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 结合放电等离子烧结技术和光学区熔法成功制备了 CeB₆ 单晶, 采用 X 射线劳埃定向系统对单晶的晶向进行分析并精密切割, 获得了[100]、[110]、[111] 取向的 CeB₆ 单晶, 重点对[100] CeB₆ 单晶的结构和晶体质量进行系统表征和分析, 结果表明获得的[100] CeB₆ 单晶晶体质量高, 完整性好, 半高宽仅为 0.24°。热电子发射性能测试结果表明, 随着阴极温度从 1773 K 增加到 1973 K, [100]、[110]、[111] 单晶的最大发射电流密度分别增加了 2.6、3.2、1.5 倍。[100] CeB₆ 单晶具有最好的热发射性能, 在阴极加热温度 $T=1973$ K、外加电压 4 kV 时, 最大发射电流密度达到 $64.77 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 有效逸出功为 2.821 eV, 其最大发射电流密度值高于目前文献已报道水平。实验结果显示, 实验制备得到的[100] CeB₆ 单晶的热电子发射性能非常优异, 具有良好的应用前景。

关 键 词: 光学区熔法; CeB₆ 单晶; 热电子发射性能; [100] CeB₆ 单晶

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Floating Zone Growth and Thermionic Emission Property of [100], [110], [111] CeB₆ Single Crystal

WANG Yan, ZHANG Jiu-Xing, YANG Xin-Yu, ZHAO Jing-Jing, NING Shu-Yu, LI Zhi

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

Abstract: High-quality CeB₆ single crystal was successfully prepared by optical floating zone method combining spark plasma sintering. [100], [110], [111] CeB₆ single crystals were obtained by X-ray Laue directional system equipped with precision cutting system. The structure and crystal quality of [100] CeB₆ single crystal was given emphasis to analyze and characterize. The results show that [100] CeB₆ single crystal exhibits good quality with the full width at half-maximum (FWHM) of 0.24°. With the increase of the cathode temperature from 1773 K to 1973 K, the maximum emission current density of [100], [110], [111] single crystal improved by 3.6, 4.2 and 2.5 times, respectively. [100] CeB₆ single crystal possesses the best thermionic emission performance: the maximum emission current density reaches $64.77 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 1973 K and applied voltage of 4 kV, which is larger than that of reported values in the literature up to now, and the effective work function is 2.821 eV. Therefore, [100] CeB₆ single crystal with excellent thermionic emission properties will have promising application prospects.

Key words: optical floating zone method; CeB₆ single crystal; thermionic emission properties; [100] CeB₆ single crystal

收稿日期: 2017-11-13; 收到修改稿日期: 2018-03-16

基金项目: 装备预研教育部联合基金(JD2017XAZC0002)

The Joint Foundation of Ministry of Education and Equipment Pre-research of China (JD2017XAZC0002)

作者简介: 王 衍(1992-), 男, 博士研究生. E-mail: 13855150682@163.com

通讯作者: 杨新宇, 讲师. E-mail: xyyinuang@hfut.edu.cn

稀土六硼化物(ReB_6)具有典型的 CaB_6 立方结构特点, 金属 Re 原子位于 6 个硼原子构成的硼八面体三维框架内, Re 原子与周围 B 原子间没有价键关系^[1-3]。这种特殊的晶体结构使得 ReB_6 具有硬度大、熔点高、逸出功低、化学稳定性好和耐离子轰击能力强等特点^[4-6], 是一种非常理想的热阴极材料。稀土六硼化物的典型代表是六硼化镧(LaB_6)和六硼化铈(CeB_6)。与 LaB_6 相比, CeB_6 具有更低的蒸发率以及更高的电阻率, 更适合作为一种直热式阴极材料^[7-8], 在真空微电子器件以及平板显示等领域都具有良好的应用前景。

目前, 国内外对 CeB_6 的研究主要集中在高致密多晶体的制备和高性能单晶材料的研制。由于稀土六硼化物粉末之间存在很强的屈服强度^[9], 传统烧结工艺很难制备得到高致密的多晶块体, 这直接影响了材料的性能^[10]。放电等离子烧结(SPS)技术是一种新型快速烧结方法, 具有烧结温度低、升温速率快、保温时间短、生产效率高等一系列优点^[11], 可应用于高致密 CeB_6 多晶块体烧结。周身林等^[12]利用 SPS 反应液相烧结技术, 以 CeH_2 和微米 B 粉为原料在真空环境中制备得到高致密 CeB_6 多晶体, 致密度达到 99.61%。但是研究发现 CeB_6 多晶的热电子发射性能存在很大的局限性, 发射电流密度偏小, 无法满足实际应用需求。在稀土六硼化物单晶的制备方法上, 主要有气相沉积法、铝溶剂法、熔盐电解法、区域熔炼法^[13-14]。气相沉积法主要用于制备一维纳米线和二维薄膜材料, Zhang 等^[15]利用气相沉积法, 将 CeCl_3 粉末蒸发与 BCl_3 和 H_2 混合气体反应合成 CeB_6 纳米线, 但这种方法存在一定缺陷, 如 BCl_3 在反应过程中极易与水反应生成硼酸, 这直接影响反应速度和反应产物。铝溶剂法制备出的单晶体尺寸较小, 只有 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 且制备过程中难以避免引入铝杂质, 得到的单晶纯度低, 这直接导致其热发射电流密度值较低^[16]。熔盐电解法制备周期较长, 得到的单晶易含有其他杂质, 仅适用于制备对单晶纯度要求不高的小尺寸单晶^[13]。区域熔炼法, 是获得高纯材料的提纯技术, 是迄今为止制备高质量、高纯度、大尺寸稀土六硼化物单晶的最佳方法^[17]。Otani 等^[18]通过 RF(Radio Frequency)加热浮区法在 0.5 MPa 气体压强条件下制备得到 ReB_6 (LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 和 SmB_6)单晶体, 但进一步研究发现 CeB_6 单晶内部存在大量亚晶界, 严重影响晶体质量。包黎红等^[19]采用悬浮区熔法制备了 CeB_6 单晶, 对单晶的结构进行初步探索, 但 CeB_6 单晶的晶体质量、晶向等未见报道。由于单晶各个晶面的原子密度不同, 其逸出功也有所不同,

从而导致其热电子发射性能存在差异^[20]。Uijtewaai 等^[21]研究发现 LaB_6 单晶不同晶面逸出功大小顺序为 $\Phi_{(210)} < \Phi_{(100)} < \Phi_{(110)} < \Phi_{(111)} < \Phi_{(211)}$, 理论上(210)晶面热发射性能最优。但 Yamamoto 等^[22]研究表明 LaB_6 (100)晶面发射稳定性最好, 不吸附 O_2 或 CO_2 等残余气体。目前关于 CeB_6 单晶不同晶面逸出功以及热电子发射性能的研究报道甚少。基于以上研究, 本工作结合放电等离子烧结技术和光学区熔法制备不同晶向的 CeB_6 单晶, 对 CeB_6 单晶的晶体质量和晶向等特征进行表征和分析, 最后对[100]、[110]、[111] CeB_6 单晶的热电子发射性能和逸出功进行系统研究。

1 实验方法

以纯度为 99%、粒径为 30~40 μm 的 CeB_6 粉末为原料, 氩气氛围中高能球磨 3 h, 球粉比为 7:1。将球磨好的 CeB_6 粉末装入内径为 20 mm、高度为 60 mm 的石墨模具中进行真空放电等离子烧结(SPS)(LABOX-350)。烧结工艺参数如下: 烧结温度为 1600~1650 $^{\circ}\text{C}$, 烧结压力为 40~50 MPa, 保温时间为 5 min。将烧结后的多晶棒切割成直径为 6~7 mm 的料棒, 以[100] CeB_6 单晶作为籽晶, 在以四个 5 kW 氙灯(Xe)作为热源的光学区熔炉(FZ-T-2000-X-I-VPO-PC)中两次区熔得到 CeB_6 单晶, 一次区熔速度为 15~20 mm/h, 二次区熔速度为 8~10 mm/h, 二次区熔的目的是为了提高晶体纯度, 消除孪晶, 改善晶体质量。

单晶的制备过程如图 1 所示: 首先将料棒和籽晶上下两端置于 Xe 灯聚焦中心, 在加热过程中, 料棒的下端和籽晶的上端开始逐渐熔化(图 1(a)), 当上下两端充分熔化并连成一体时, 调整工艺参数使熔区稳定(图 1(b)), 然后运行抽拉系统, 实现晶体的定向生长(图 1(c)), 在晶体生长末期, 停止送料, 熔区在抽拉系统的作用下逐渐变细(图 1(d)), 直到熔区拉断, 完成晶体生长。整个 CeB_6 单晶生长过程在密闭的石英管中进行, 石英管内通入流动氩气, 气体压强为 0.15~0.2 MPa, 气体流速为 4~6 L/min。为使熔区更加均匀, 籽晶和料棒应反向旋转, 转动速度为 15~30 r/min。整个晶体生长过程通过光学区熔炉自带的 CCD 相机进行观察和调控。

采用单晶 X 射线衍射仪(Rigaku, Gemini S Ultra)对样品进行单晶测试和结构表征; 采用 X 射线衍射仪(Smartlab Rigaku 和 Panalytical χ' pert PRO MPD)确定 CeB_6 单晶物相和摇摆曲线。利用 JF-3 型 X 射线劳埃定向系统对 CeB_6 单晶的晶向进行分析并精

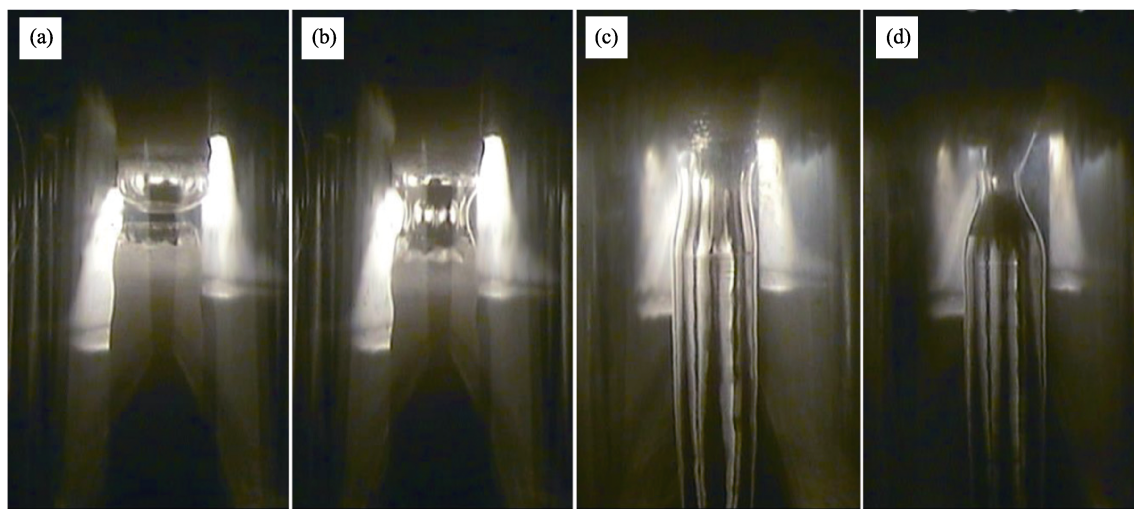


图1 熔区状态照片

Fig. 1 Photograph of molten zone state

(a) Feed and seed rod began to melt; (b) Stable molten zone formed; (c) Orientated growth of CeB₆ single crystal; (d) Molten zone narrowed down

密切切割, 从而获得不同取向的单晶。采用 STX-202A 型金刚石线切割设备加工出 2 mm×0.5 mm×3 mm 的长方体样品, 对样品依次进行磨抛处理、高温酸碱洗去除表面油污及氧化层、酒精超声振荡并干燥。同时实验中为了避免 CeB₆ 单晶发射体非发射面的电子发射带来测量误差, 对 CeB₆ 单晶发射体的非发射面进行屏蔽处理。热电子发射实验是在自制的电子发射材料测试系统(QX-350)中进行, 测试时真空度优于 8×10^{-6} Pa, 阳极电压为脉冲电压, 频率为 1000 Hz, 脉冲宽度为 10 μ s, 阴阳极间距为 1 mm, 单晶阴极发射面积为 1 mm²。采用隐丝式光学高温计(WGG2-201)测试阴极温度。

2 结果与讨论

2.1 CeB₆ 单晶表征

图2为CeB₆单晶实物照片, 从图中可以看出二次区熔得到的单晶样品直径均匀, 表面光滑, 没有宏观缺陷, 颜色呈蓝紫色, 长度为 40 mm, 直径为 5 mm。采用单晶 X 射线衍射仪对制备的 CeB₆ 晶体进行表征, 结果如图 3 所示。图 3(a)显示晶体衍射

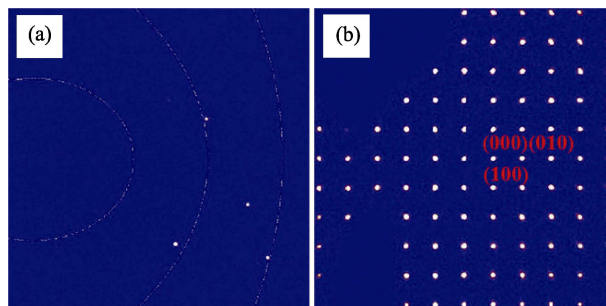
图2 CeB₆单晶实物照片Fig. 2 Photograph of CeB₆ single crystal

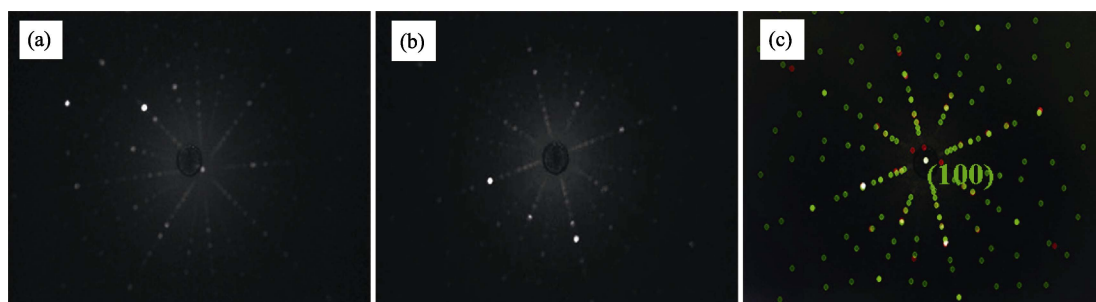
图3 单晶 X 射线衍射图谱

Fig. 3 Single crystal X-ray diffraction photographs

(a) Typical diffraction pattern; (b) Diffraction pattern along the <001> direction

斑点清晰、相互独立、没有劈裂, 可确认样品为单晶。样品沿<001>方向的衍射图见图 3(b), 可以判断单晶为立方结构, 晶格参数为 0.4141 nm。

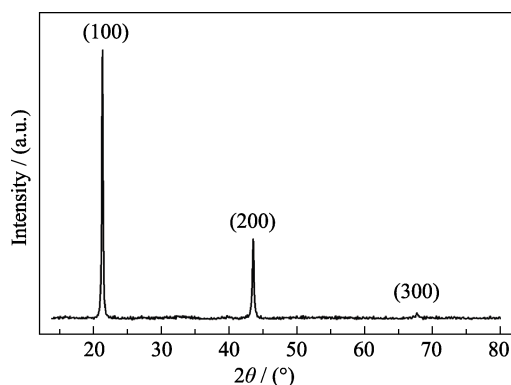
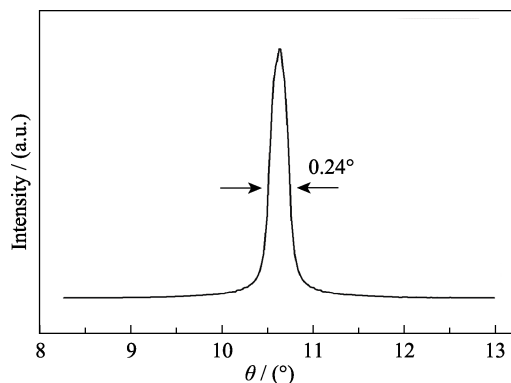
为了确定 CeB₆ 单晶的实际晶向, 借助 X 射线劳埃定向系统, 获得衍射斑点的分布特征与晶体取向的相关性, 从而确定被测晶体的晶向, 结果如图 4 所示。图 4(a)为 CeB₆ 单晶生长晶面的劳埃衍射斑点, 其中黑色的光斑中心对应(100)晶面, 灰白色呈米字形排列的斑点是 CeB₆ 单晶衍射斑点, 可以看出米字形斑点中心不在黑色光斑中心, 而是呈一定夹角, 最大夹角为 7.152°, 说明制备的 CeB₆ 单晶并不是严格意义上的[100]单晶; 定向切割后, CeB₆ 单晶衍射斑点如图 4(b) 所示, 可以看出切割后的 CeB₆ 单晶衍射斑点中心位于黑色光斑中心。图 4(c) 是切割后的[100] CeB₆ 单晶衍射斑点与标准的[100] CeB₆ 单晶衍射斑点(绿点)对比结果, 两者完全重合, 说明通过定向切割后获得了严格意义上的[100] CeB₆ 单晶。

图 4 CeB_6 单晶劳埃衍射照片Fig. 4 Laue diffraction patterns of CeB_6 single crystal

(a) Laue diffraction spots of growth plane; (b) Laue diffraction spots of [100] CeB_6 single crystal; (c) Comparison diagram of [100] CeB_6 single crystal with standard diffraction spots

对定向切割后的[100]单晶样品进行 XRD 物相分析, 结果如图 5 所示: 只有(100)、(200)、(300)一组平行衍射峰, 没有杂质峰和其它晶向的峰, 再一次证明该样品为单晶, 且沿<100>晶向生长。

为进一步表征单晶质量, 对[100] CeB_6 单晶进行摇摆曲线分析, 结果如图 6 所示: CeB_6 单晶摇摆曲线的衍射峰尖锐, 曲线光滑, 对称性好, 没有劈裂, 半高宽较小为 0.24° , 表明[100] CeB_6 单晶晶体质量高, 完整性好。

图 5 [100] CeB_6 单晶 XRD 图谱Fig. 5 XRD pattern of [100] CeB_6 single crystal图 6 [100] CeB_6 单晶摇摆曲线图Fig. 6 X-ray rocking curve of [100] CeB_6 single crystal

通过光学区熔和定向切割的方法, 制备得到 [110]和[111] CeB_6 单晶, 借助 X 射线劳埃定向系统分析(如图 7 所示), 可以看出同样获得了严格意义上的[110]和[111] CeB_6 单晶。

2.2 热电子发射性能

在以稀土六硼化物为阴极的真空电子器件中, 阴极材料的工作温度一般在 1773~1973 K 之间, 为了真实反映出 CeB_6 单晶材料的热发射特性, 本文对应测量了 1773、1873、1973 K 三个温度点的热电子发射电流密度, 并进行深入分析。[100]、[110]、[111] CeB_6 单晶的热电子发射电流密度随阴极温度、外加电压的变化曲线如图 8 所示, 当单晶取向不变时, 随着阴极温度或外加电压的升高, 电流密度都逐渐升高。从图 8 可以看出, 在外加电压 U 较高区域, 发射电流随电压增加仍然略有增长, 不存在完全饱和现象, 这是由于阴极表面存在的加速电场除

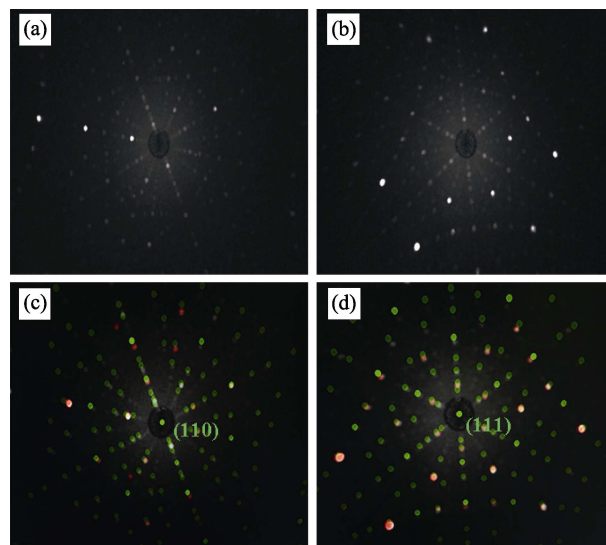
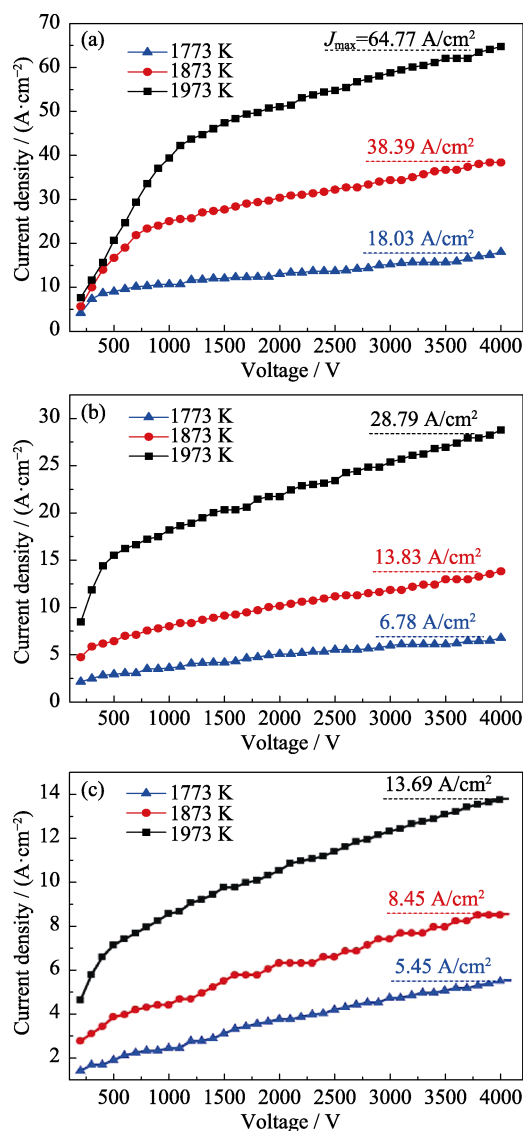
图 7 [110](a)和[111](b) CeB_6 单晶的劳埃衍射照片

Fig. 7 Laue diffraction patterns of [110] (a) and [111] (b) CeB_6 single crystal; (c) Comparison diagram of [110] single crystal; (d) Comparison diagram of [111] single crystal

图8 [100]、[110]和[111] CeB₆ 单晶的 J - U 曲线图Fig. 8 J - U curves of CeB₆ single crystal

(a) [100]; (b) [110]; (c) [111]

了加速电子使阳极收集外, 还将帮助电子从阴极逸出。对于[100] CeB₆ 单晶(图 8(a)), 随着阴极温度从 1773 K 升高到 1973 K, 在外加电压 $U=4$ kV 时, 最大发射电流密度从 18.03 增加到 64.77 A·cm⁻², 增加了 2.6 倍; 对于[110] CeB₆ 单晶, 最大发射电流密度值虽有降低(28.79 A·cm⁻²), 但发射电流密度随阴极温度升高的幅度较大, 其最大发射电流密度增加了 3.2 倍; 而[111] CeB₆ 单晶, 不仅最大发射电流密度最低(13.69 A·cm⁻²), 而且随着阴极温度的增加, 最大电流密度仅增加了 1.5 倍。本研究中[100] CeB₆ 单晶最大发射电流密度要高于目前文献已报道的值^[16, 23]。

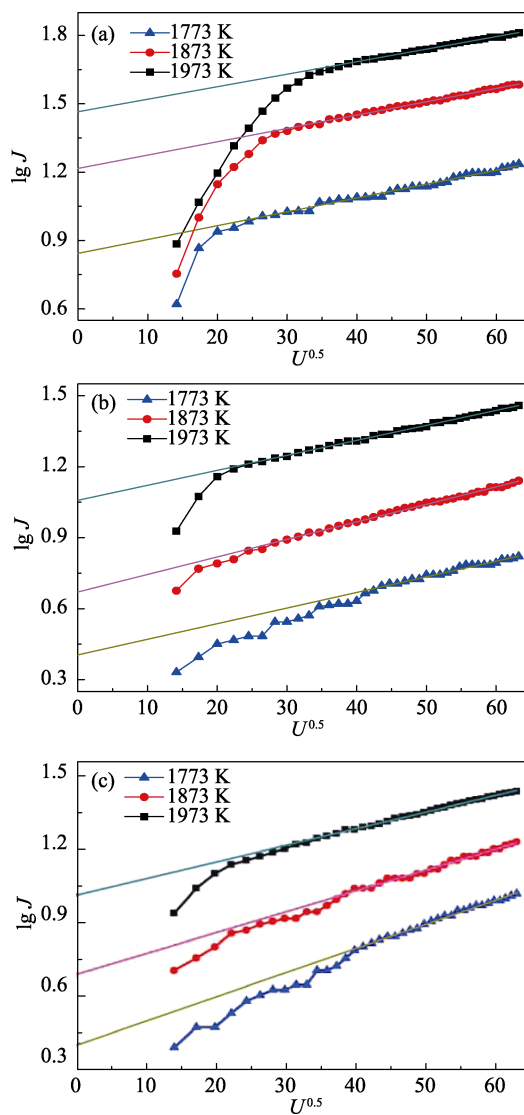
通常用有效逸出功(Φ_{eff})来衡量材料的热电子发射能力。对于不同取向的 CeB₆ 单晶, Φ_{eff} 值由 Richardson-Dushman 公式^[24-26]计算获得, 即:

$$\Phi_{\text{eff}} = kT \ln(AT^2/J_0) \quad (1)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数($k=8.62 \times 10^{-5}$ eV/K), T 为阴极温度, A 为阴极理论发射常数($A=120.4$ A/(cm²·K)), J_0 为零场发射电流密度。另外在加速场下热阴极的发射电流存在肖特基效应, 其发射电流密度公式^[27]为:

$$\lg J = \lg J_0 + 0.191(\alpha^{0.5}/T)U^{0.5} \quad (2)$$

式中 α 为实验常数, 取决于电极系统的结构形状和距离。根据肖特基公式, 获得[100]、[110]、[111] CeB₆ 单晶的肖特基曲线如图 9 所示, 通常在外加电压 U 较高区域, 可以认为 $\lg J$ 与 $U^{0.5}$ 成线性关系, 因此为了得到 J_0 , 延长直线到 $U=0$, 即与纵轴相交, 纵轴截距即为 $\lg J_0$ (图 9), 从而计算出零场发射电流密度, 再根据公式(1)即可求得[100]、[110]、[111] CeB₆ 单晶在不同温度下的有效逸出功, 其值如表 1 所示。

图9 [100]、[110]、[111] CeB₆ 单晶的 $\lg J$ - $U^{0.5}$ 曲线图Fig. 9 $\lg J$ - $U^{0.5}$ curves of CeB₆ single crystal

(a) [100]; (b) [110]; (c) [111]

表 1 [100]、[110]、[111] CeB₆ 单晶不同阴极温度时的零场发射电流密度 J_0 和有效逸出功 Φ_{eff} 值
Table 1 Zero emission current density J_0 and effective work function Φ_{eff} of [100], [110], [111] CeB₆ single crystal at different temperatures

T/K	$\lg J_0$			$J_0/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$			$\Phi_{\text{eff}}/\text{eV}$		
	[100]	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]
1773	0.844	0.405	0.143	6.975	2.540	1.389	2.721	2.875	2.968
1873	1.216	0.671	0.419	16.455	4.683	2.626	2.754	2.956	3.050
1973	1.465	1.058	0.730	29.182	11.428	5.373	2.821	2.980	3.109

在单晶取向一致时, Φ_{eff} 值随着温度升高而增大, [100]单晶的有效逸出功最低。结合以上结果, 可以看出本研究获得的[100] CeB₆ 单晶具有非常优异的热电子发射性能, 具有很好的应用前景。

3 结论

结合光学区熔和定向切割技术, 获得了严格意义上的 [100]、[110]、[111] 取向 CeB₆ 单晶, 重点对[100] CeB₆ 单晶的结构和晶体质量进行表征和分析, 结果表明获得的[100] CeB₆ 单晶晶体质量高, 完整性好, 半高宽仅为 0.24°。当单晶取向不变时, 随着阴极温度或外加电压的升高, 热电子发射电流密度都呈逐渐升高趋势。随着阴极温度从 1773 K 升高到 1973 K, [100]、[110]、[111] CeB₆ 单晶的最大电流密度分别增加了 2.6、3.2、1.5 倍。在阴极加热温度 $T=1973\text{ K}$ 、外加电压 4 kV 时, [100] CeB₆ 单晶具有最好的热发射性能, 最大热发射电流密度达到 $64.77\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 有效逸出功为 2.821 eV。相同阴极温度下, [111] CeB₆ 单晶的热发射电流密度最小, 逸出功最大, 分别为 $13.69\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 3.109 eV。

参考文献:

[1] LAFFERTY J M. Boride cathodes. *Journal of Applied Physics*, 1951, **22**(3): 299–309.
[2] MANDRUS D, SALES B C, JIN R. Localized vibrational mode analysis of the resistivity and specific heat of LaB₆. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**(1): 012302–1–4.
[3] BAI L, MA N, LIU F. Structure and chemical bond characteristics of LaB₆. *Physical B Condensed Matter*, 2009, **404**(21): 4086–4089.
[4] MONNIER R, DELLEY B. Properties of LaB₆ elucidated by density functional theory. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(19): 193403–1–4.
[5] WANG P, ZHANG J, YANG X, *et al.* Preparation and properties of (Ce_{0.4}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2})B₆ single-crystal by the optical float-zone traveling solvent technique. *Crystal Research & Technology*, 2017, **52**(11): 1700159–1–5.
[6] OGITA N, NAGAI S, UDAGAWA M, *et al.* Raman scattering study of rare-earth hexaboride. *Physica B Physics of Condensed Matter*, 2005, **359**(361): 941–943.
[7] TANAKA Y, STAUB U, NARUMI Y, *et al.* Non-resonant X-ray Bragg diffraction by CeB₆. *Physica B Condensed Matter*, 2004, **345**: 78–81.
[8] BAKR M, KAWAI M, KII T, *et al.* CeB₆: emission performance and uniformity compared with LaB₆ for thermionic RF guns. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2016, **63**(3): 1326–1332.
[9] ZHANG FAN-XING, ZHANG XIN, ZHANG JIU-XING, *et al.*

Synthesis and properties of single crystal Ce_{1-x}Pr_xB₆ by floating zone melting. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(10): 1073–1076.
[10] GAO RUI-LAN, YU HUA-SHUN, YU PU-LIAN, *et al.* Preparation of LaB₆ polycrystalline materials. *Journal of Shandong University (Engineering Science)*, 2002, **32**(6): 593–596.
[11] KARTHISELVA N S, MURTY B S, BAKSHI S R. Low temperature synthesis of dense and ultrafine grained zirconium diboride compacts by reactive spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 2016, **110**: 78–81.
[12] ZHOU SHEN-LIN, ZHANG JIU-XING, LIU DAN-MIN, *et al.* Properties of CeB₆ cathode fabricated by spark plasma reactive liquid phase sintering method. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 793–797.
[13] LI LU-LU, ZHANG XIN, LIU HONG-LIANG, *et al.* Synthesis and thermionic emission performance of single crystal La_{1-x}Nd_xB₆. *Mater. Rev.*, 2017, **31**(18): 21–24.
[14] LU QING-LIANG, MIN GUANG-HUI, YU HUA-SHUN, *et al.* Development and character of preparation methods of LaB₆ single crystal. *Mater. Rev.*, 2005, **19**(9): 5–7.
[15] ZHANG H, ZHANG Q, TANG J, *et al.* Single-crystalline CeB₆ nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(22): 8002–8003.
[16] FUTAMOTO M, NAKAZAWA M, KAWABE U. Thermionic emission properties of hexaborides. *Surface Science*, 1980, **100**(3): 470–480.
[17] HOHN F J, CHANG T H P, BROERS A N, *et al.* Fabrication and testing of single-crystal lanthanum hexaboride rod cathodes. *Journal of Applied Physics*, 1982, **53**(3): 1283–1296.
[18] OTANI S, NAKAGAWA H, NISHI Y, *et al.* Floating zone growth and high temperature hardness of rare-earth hexaboride crystals: LaB₆, CeB₆, PrB₆, NdB₆ and SmB₆. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **154**(1): 238–241.
[19] BAO L H, ZHANG J X, ZHOU S L, *et al.* Floating zone growth and thermionic emission property of single crystal CeB₆. *Chinese Physics Letters*, 2011, **28**(8): 1–4.
[20] SCHMIDT P H, JOY D C. Low work function electron emitter hexaborides. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1978, **15**(6): 1809–1810.
[21] UIJTTEWAAL M A, DE WIJS G A, DE GROOT R A. Ab initio and work function and surface energy anisotropy of LaB₆. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(37): 18459–18465.
[22] YAMAMOTO N, ROKUTA E, HASEGAWA Y, *et al.* Oxygen adsorption sites on the PrB₆ (100) and LaB₆ (100) surfaces. *Surface Science*, 1996, **348**: 133–142.
[23] OTANI S, ISHIZAWA Y. Thermionic emission properties of boron-rich LaB₆ and CeB₆ crystal cathodes. *Journal of Alloys & Compounds*, 1996, **245**: L18–L20.
[24] SMITH A L, BREIWIESER R. Richardson-Dushman equation monograph. *Journal of Applied Physics*, 1970, **41**(1): 436–437.
[25] BACK T C, SCHMID A K, FAIRCHILD S B, *et al.* Work function characterization of directionally solidified LaB₆-VB₂ eutectic. *Ultramicroscopy*, 2017, **183**: 67–71.
[26] CHEN X, SANAMARTIN J R. Low work-function thermionic emission and orbital-motion-limited ion collection at bare-tether cathodic contact. *Physics of Plasmas*, 2015, **22**(5): 053504–1–10.
[27] YAO JIAN-FENG, CHEN XU, JIANG JIAN-PING, *et al.* Experimental study on the emission property of the monocrystal and polycrystal LaB₆ cathodes. *Vacuum Electronics*, 2002, **1**: 1–4.