

低逸出功 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体的制备及其热发射性能

王 杨¹, 张 忻¹, 张久兴^{1,2}, 刘洪亮¹, 江 浩¹, 李录录¹

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124; 2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 以三元稀土硼化物 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 为研究对象, 系统研究 Gd 掺杂对 CeB_6 阴极材料热发射性能的影响规律。采用放电等离子烧结结合光学区域熔炼法成功制备了高质量的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ ($x=0\sim 0.3$) 单晶体。借助 360 度 Φ 扫描单晶衍射仪对生长后的单晶进行了测试, 结果显示单晶质量良好。采用劳埃定向仪确定出(100)晶面, 并测试了该晶面在 1673 K、1773 K、1873 K 下的热电子发射电流密度。测试结果表明, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{B}_6$ 成分单晶体具有最优异的热发射性能, 在 1873 K 工作温度下, 4000 V 电压条件下发射电流密度达到 82.3 A/cm^2 , 零场电流发射密度为 24.70 A/cm^2 , 平均有效逸出功为 2.30 eV, 与相同条件下 CeB_6 单晶体热发射性能(热发射电流密度为 78.2 A/cm^2 , 零场电流发射密度为 13.32 A/cm^2)相比, 其具有更大的发射电流密度和更低的逸出功。因此, 采用该制备技术获得的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体具有良好的发射性能, 作为热阴极材料将会有更好的应用前景。

关 键 词: 光学区域熔炼法; $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体; 热发射性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Excellent Thermionic-emission Performances of $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{B}_6$ with Ultra-low Work Functions

WANG Yang¹, ZHANG Xin¹, ZHANG Jiu-Xing^{1,2}, LIU Hong-Liang¹, JIANG Hao¹, LI Lu-Lu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing 100124, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: CeB_6 with simple cubic CaB_6 -type structure has attracted much interest owing to its promising scientific and technological characteristics like high brightness, high melting point, low vapor pressure, long service life, and low work function. High-quality $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ ($x=0\sim 0.3$) single crystals with ultra-low work function are successfully synthesized via the spark plasma sintering combining floating zone technique. The quality, chemical composition and thermionic emission properties of the $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ single crystals were systematically investigated by 360° ϕ scanning X-ray single crystal diffraction, X-ray fluorescence and emission measurements. Based on the testing results, the prepared single crystals exhibit good quality. The emission current density of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{B}_6$ on (100) crystal surface is up to 82.3 A/cm^2 higher than that of CeB_6 under 4000 V at 1873 K, while the current density under zero voltage condition is 24.70 A/cm^2 , about two-fold higher than that of CeB_6 . The average value of effective work functions at different temperatures is reduced to 2.30 eV lower than 2.93 eV of CeB_6 . Such excellent performances suggest that the ternary hexaborides can be used as a promising cathode emitter source for exploration and research in the electron emitter field.

收稿日期: 2015-11-30; 收到修改稿日期: 2016-01-30

基金项目: 国家自然科学基金(51371010); 北京市教育委员会科技计划面上项目(KM201510005001)

National Natural Science Foundation of China (51371010); Beijing Education Commission Project on Science and Technology (KM201510005001)

作者简介: 王 杨(1988—), 女, 硕士研究生. E-mail: wangyang132@emails.bjut.edu.cn

通讯作者: 张 忻, 副研究员. E-mail: zhixin@bjut.edu.cn

Key words: floating zone method; $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{B}_6$ single crystal; thermionic emission property

稀土六硼化物因其特有的八面体框架结构而具有硬度高、熔点高、蒸发率低、使用寿命长、逸出功低和发射电流密度大等优异的性能,可作为理想的热阴极材料广泛应用于国防和民用领域^[1-3]。自 1960 年 Lafferty^[4]发现 LaB_6 具有优异的热发射性能以来,如何进一步提高稀土六硼化物的发射性能一直是研究者们关注的热点。Schmidt 等^[5]研究发现稀土六硼化物 $\text{La}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{B}_6$ 和 $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{B}_6$ 平均有效逸出功低于未掺杂的 LaB_6 、 PrB_6 和 NdB_6 。Futamoto 等^[6]采用铝溶剂法制备出多元稀土六硼化物单晶体,并在 1250~1700℃ 范围内进行热发射性能的测试,发现多元稀土六硼化物比二元稀土六硼化物具有更大的发射电流密度。由此可见,掺杂适当比例稀土元素是提高稀土六硼化物热发射性能的有效方法之一。

稀土六硼化物的制备主要有熔盐电解法、铝溶剂法、气相沉积法和区域熔炼法四种^[7-10],其中,熔盐电解法和铝溶剂法制备的单晶体尺寸小,而且杂质含量较高,严重影响了材料的热发射性能;气相沉积法仅适用于制备薄膜,且制得的薄膜与基体间附着力较低,容易脱落,这些都限制了稀土六硼化物单晶体的实际应用。Otani 等^[7, 11]采用区域熔炼法成功制备出大尺寸的 LaB_6 单晶体。包黎红等^[12-14]采用悬浮区域熔炼法已成功制备出大尺寸高质量的 CeB_6 、 LaB_6 、 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{B}_6$ 单晶体,张繁星等^[15]采用此法也成功制备出 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{B}_6$ 单晶体。由此可知,区域熔炼法作为提纯的一种手段可以减少单晶体中的杂质,并通过区熔有效减少晶体中的各种缺陷,制备出大尺寸高质量单晶体。

近期研究发现^[16-17], CeB_6 和 GdB_6 与 LaB_6 相比具有更低的逸出功,且 CeB_6 具有更好的抗碳污染能力,1800K 以下的蒸发率比 LaB_6 低 40%,因而作为热阴极具有更长的使用寿命,有望获得比 LaB_6 更高的电流发射密度。而适当比例的掺杂是降低逸出功,提高电流发射密度的有效方法。基于以上研究,本工作采用放电等离子烧结结合悬浮区域熔炼制备三元稀土六硼化物 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ ($x=0\sim0.3$) 单晶体,并系统研究 Gd 元素的掺杂对 CeB_6 热电子发射性能的影响。

1 实验方法

以商用粉末 GdB_6 (纯度为 95.5%,购自江苏姜堰市清森化工有限公司)和 CeB_6 (纯度为 94.8%,购自江苏姜堰市清森化工有限公司)为原料按 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 化学计量比 ($x=0$ 、0.1、0.2、0.3) 配料、

球磨混合后装入 $\phi 15\text{ mm}$ 的石墨磨具中进行真空放电等离子烧结 (SPS-3.20MK-V)。烧结参数为:烧结温度 1250℃,烧结压强 20 MPa,保温时间 5 min,升温速率 110~120℃/min。将烧结后的多晶棒切割打磨成 $\phi 6\text{ mm}$ 的圆柱体多晶料棒后在光学区熔炉 (FZ-T-12000-S-BU-PC) 中生长 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体。晶体生长是在密闭的高压流动氩气氛石英管中进行的,能够有效地抑制 Ce 和 Gd 元素的挥发和氧化。为了使熔区更加稳定均匀,籽晶和料棒反向旋转,转速为 30 r/min,生长速度为 7~15 mm/h。通过光学区熔炉自带的 CCD 相机和 CRT 观察系统来观察和调控晶体的生长过程。

采用 360° phi 扫描 X 射线单晶衍射仪判定区熔后的晶体是否为单晶结构以调整晶体生长参数,制备大尺寸高质量单晶体。采用扫描电镜观察单晶体断面,劳埃定向仪标定单晶体 (100) 晶面,在电子科技大学的电子发射性能测试仪上测试该晶面在 1673 K、1773 K、1873 K 下的热电子发射电流密度。测试条件:真空度为 $5\times 10^{-5}\text{ Pa}$,发射面积为 $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$,阳极电压为脉冲电压,频率为 120 Hz,脉冲宽度为 20 μs 。使用 Cathode Curve ($U^{1/2}-\lg j$) 软件根据下列公式绘制 $U^{1/2}-\lg j$ 曲线,

$$\lg j_a = \lg j_0 + 0.191 \frac{\sqrt{a}}{T} \sqrt{U_a} \quad (1)$$

式中, a 为二极管的结构常数, j_a 为实际电流密度, j_0 为零场发射电流密度, U_a 为阳极电压, T 是阴极表面绝对温度。从测得的 j_a-U_a 数据中获得 $\lg j_a-U_a^{1/2}$ 曲线后,用软件将曲线拟合并外延至 $\lg j_a$ 坐标轴上 ($U_a^{1/2}=0\text{ V}$),得到交点即为阴极的零场发射电流 $\lg j_0$,计算零场发射电流密度 j_0 。

将求得的零场电流发射密度,带入 (2) 式计算得到平均有效逸出功 ϕ_e 。

$$\phi_e = kT \ln \left(\frac{AT^2}{j_0} \right) \quad (2)$$

式中, k 为 Boltzmann 常数, $k=8.62\times 10^{-5}\text{ eV/K}$,发射常数 A 设定为理论值 $19.1\text{ A}/(\text{cm}^2\cdot\text{K}^2)$ ^[18]。有效逸出功 ϕ_e 是阴极材料实际发射本领的一种有效表征。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体的制备

一次区熔以烧结后的两根多晶棒为籽晶和料棒,晶体生长速度为 15~20 mm/h,籽晶和料棒反向转速

为 30 r/min, 高纯氩保护气压为 0.4~0.6 MPa, 氩气流速为 1.5~2.0 L/min。二次区熔以制备的多晶棒为籽晶, 以一次区熔过的晶体为料棒, 晶体生长速度减小为 6~8 mm/h。图 1 为 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{B}_6$ 单晶体实物照片, 从图中可以看出晶体粗细均匀, 表面光滑, 没有气体和杂质溢出的痕迹, 表明晶体生长均匀。晶体直径为 5 mm, 长度为 30 mm。由此可见, 区熔法可以制备大尺寸的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6(x=0\sim0.3)$ 单晶体。

2.2 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体断口形貌及物理性能

图 2 为 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{B}_6$ 单晶体的断口扫描电镜照片, 图中没有出现亚晶界, 单晶质量良好。亚晶界是单晶体中很容易出现的缺陷, 它严重影响阴极的发射性能, 区域熔炼法没有容器壁等对晶体形核和长大的影响, 依靠料棒和籽晶之间反向旋转力阻碍亚晶界的形成和长大, 可以有效地避免亚晶界的出现。

表 1 为单晶体的 XRF 测试的实际成分及物理性能, 可以看到在区熔制备的过程中存在挥发现象, 部分掺杂到 CeB_6 基体中, 同时单晶体有较高的硬度和致密度, 与 SEM 照片显示结果一致, 这可以有效防止热阴极材料在高温环境工作过程中发生发脆、变形、下垂或开裂现象。随着 Gd 掺杂量的增加, $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 的晶格常数逐渐减小, 晶格畸变程度增大, 表明 Gd 原子的替代导致晶格的收缩。

2.3 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体的质量表征

图 3 (a)为 360°Phi 扫描 X 射线单晶衍射仪对 $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ 晶体的快扫结果, 从图中可以看出, 衍射斑点清晰、相互独立、没有发生劈裂现象, 且具有良好轴对称性, 初步判定 $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ 晶体为单晶。图 3 (b)



图 1 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{B}_6$ 单晶的实物照片
Fig. 1 Photograph of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{B}_6$ single crystal

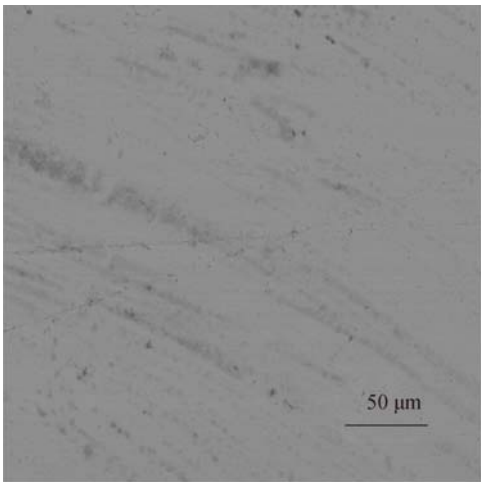


图 2 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{B}_6$ 单晶的断口 SEM 照片
Fig. 2 Fracture SEM image of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{B}_6$ single crystal

为单晶衍射仪沿[001]方向慢速扫描衍射图谱, 也可以看出衍射斑点清晰、无劈裂现象, 整套点阵完整与拟合的点阵完全匹配, 证明 $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ 晶体为单晶。

图 4 (a)为单晶 $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ (100)晶面切割面劳埃照片, 可看出切割面与(100)晶面吻合的很好, 切割误差在允许的范围内。图 4 (b)为 $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ 单晶定向切割后(100)晶面摇摆曲线, 从图中可以看出(100)晶面衍射峰强度高, 曲线光滑、对称性好, 其半峰宽仅为 0.238°, 说明 $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ 晶体中缺陷密度小, 结晶质量好。

2.4 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体的热发射性能

在热发射测试中, 使阴极电压保持温度恒定并不断变化阳极电压, 可以得到对应的阳极电流密度 j 。将 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体(100)晶面在不同工作温度、工作电压下的发射电流密度使用 Cathode Curve($U^{1/2}-\lg j$)软件根据公式(1)绘制 $U^{1/2}-\lg j$ 曲线, 并采用肖特基外延法求得零场电流发射密度 j_0 , 带入公式(2)中计算得到平均有效逸出功 ϕ_e 。从图 5 可以看出单晶体在 1400℃、1500℃、1600℃下的零场发射电流密度最大, 分别为 12.69、17.53、24.7 A/cm², 而相同条件下的单晶体的零场发射电流密度为 4.48、7.73、13.32 A/cm²。由此可以看出, 掺杂适当 Gd 元素能够有效地提高二元稀土六硼化物 CeB_6 单晶体的零场电流发射密度。

表 1 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体的成分及物理性能

Table 1 Component and physical properties of the single crystal $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$

Theory component	Actual component	Lattice constant/nm	Vickers hardness/GPa	Ralative density/%
CeB_6	CeB_6	4.140	26.4	99.98
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{B}_6$	$\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$	4.137	26.7	99.99
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_6$	$\text{Ce}_{0.92}\text{Gd}_{0.08}\text{B}_6$	4.131	26.5	99.99
$\text{Ce}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{B}_6$	$\text{Ce}_{0.88}\text{Gd}_{0.12}\text{B}_6$	4.099	26.0	99.98

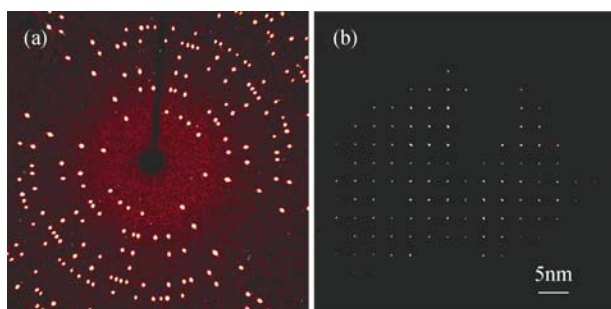
图 3 二次区熔 $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ 晶体的衍射图谱

Fig. 3 Diffraction photographs of second zone melting crystal $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$

(a) 360° rapid scanning; (b) slow scanning along the [001] direction

表 2 给出区域熔炼法制备的各种 RB_6 单晶阴极 (100) 晶面的电流发射密度和平均有效逸出功, 从表中可以看出三元稀土六硼化物均优于二元稀土六硼化物, 在本实验室前期工作中, 包黎红等^[19]通过悬浮区域熔炼法制备的 $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{B}_6$ 单晶体在 1673 K、1773 K、1873 K 下的零场发射电流密度为 8.13、12.80、18.34 A/cm^2 , 平均有效逸出功为 2.67 eV; 张繁星等^[15]制备的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{B}_6$ 单晶体在 1673 K、1773 K、1873 K 下的零场发射电流发射密度为 6.28、18.36、24.55 A/cm^2 , 平均有效逸出功为 2.61 eV。本实验在 CeB_6 中掺杂具有较低逸出功的 GdB_6 所得到的实际成分为 $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ 的单晶体在 1673 K、1773 K、1873 K 下的零场电流密度为 12.69、17.53、

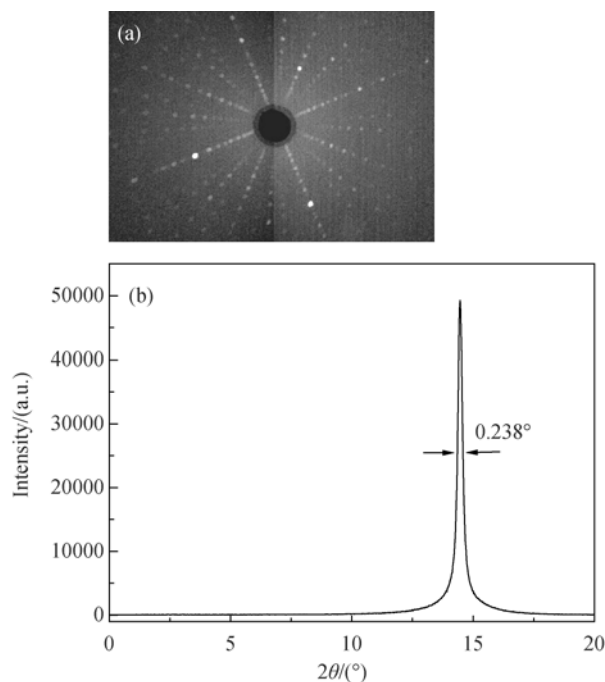


图 4 (a) $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ 单晶切割后的 (100) 晶面劳埃照片和 (b) $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ 单晶摇摆曲线

Fig. 4 (a) Laue pattern of cutting (100) plane and (b) rocking curves of $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ single crystal

24.70 A/cm^2 , 平均有效逸出功为 2.30 eV, 与前期制备的二元 LaB_6 和 CeB_6 单晶体相比有了大幅度的提高, 这可能是由于在 CeB_6 中掺杂适当比例 Gd 元素改变了发射面的原子密度、原子排列和化学组成,

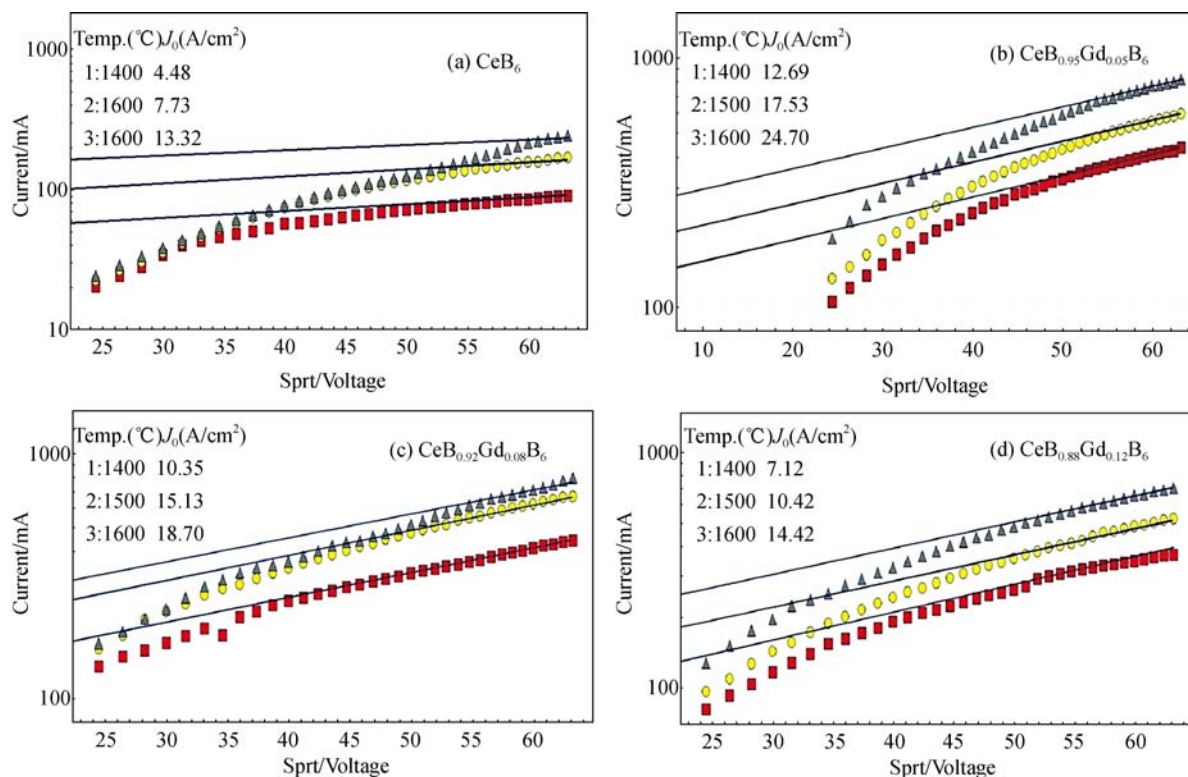
图 5 肖特基直线外延法计算 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体零场电流密度

Fig. 5 Calculate J_0 of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ single crystal by method of Schottky line

表 2 ReB_6 单晶体(100)晶面的电流发射密度和平均有效逸出功
Table 2 Thermionic emission current density and average effective work functions of ReB_6 single crystal (100) plane

Component	$j_0/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$			Average work function/eV	Reference
	1673 K	1773 K	1873 K		
LaB_6	8.13	12.80	18.34	2.67	[13]
CeB_6	4.48	7.73	13.32	2.42	This work
PrB_6	2.56	7.79	11.16	2.74	—
GdB_6	5.28	6.33	7.58	2.45	—
$\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{B}_6$	4.89	12.30	36.30	2.66	[19]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{B}_6$	6.28	18.36	24.55	2.61	[15]
$\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$	12.69	17.53	24.70	2.30	This work
$\text{Ce}_{0.92}\text{Gd}_{0.08}\text{B}_6$	10.35	15.13	18.70	2.36	This work
$\text{Ce}_{0.88}\text{Gd}_{0.12}\text{B}_6$	7.12	10.42	14.42	2.37	This work

并且 Ce ($3+, 0.1032\text{ nm}$)与 Gd ($3+, 0.0938\text{ nm}$) 离子半径之间的差距使得发射面的电子分布状态发生了变化, 有效地降低了三元 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 单晶体的平均有效逸出功, 进而提高了单晶体的零场发射电流密度。当掺杂量增加时, 晶格常数发生明显变化, 可能引发晶格畸变, 而且 GdB_6 在高温下会发生分解形成 GdB_4 ^[20], 影响单晶体的晶体结构, 降低单晶的结晶质量, 从而降低单晶体的热发射性能。

3 结论

采用放电等离子烧结结合区域熔炼法成功制备高质量、大尺寸和性能良好的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ ($x=0\sim0.3$)单晶体阴极材料, 其中 $\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{B}_6$ 成分的单晶体性能最佳, (100)晶面电流发射密度为 82.3 A/cm^2 , 在 1673 K 、 1773 K 、 1873 K 下的零场电流发射密度为 12.69 、 17.53 、 24.7 A/cm^2 , 逸出功为 2.30 eV 。适当比例的 Gd 元素替代 Ce 后, 有效地提高了二元 CeB_6 单晶的发射电流密度, 并降低了平均有效逸出功。 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ 与二元单晶体相比具有更大的发射电流密度和更低的逸出功, 作为热阴极材料将有更好的应用前景。

参考文献:

[1] JOSEPH R B, ROBERT M J, DAVID R D, *et al.* Rare earth hexaboride nanowires: general synthetic design and analysis using atom probe tomography. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(10): 2606–2610.

[2] SONBER J K, SAIRAM K, MURTHY, *et al.* Synthesis, densification and oxidation study of lanthanum hexaboride. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34**(5): 1155–1160.

[3] DATATRAY J LATE, SOUMEN KARMAKAR, MAHENDRA A, *et al.* Arc plasma synthesized LaB_6 nanocrystallite film on various substrates as a field emitter. *Journal of Nanopartical Reserch*, 2010, **12**(7): 2393–2403.

[4] LAFFERTY J M. Boride cathode. *Journal of Applied Physics*. 1951 **22**(3): 299–302.

[5] SCHMIDT P H, JOY D C. Low work function electron emitter hexaborides. *Journal of Vacuum Science*, 1978, **15**(6): 1809–1810.

[6] FUTAMOTO M, NAKAZAWA M, KAWABE U. Thermionic emission properties of hexaborides. *Surface Science*, 1980, **100**(3): 470–480.

[7] OTANI S, NAKAGAWA H, NISHI Y, *et al.* Floating zone growth and high temperature hardness of rare-earth hexaboride crystals: LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , and SmB_6 . *Journal of Solid State Chemistry*. 2000, **154**(1): 238–241.

[8] PESHEV P. A thermodynamic analysis of lanthanum hexaboride crystal preparation from aluminum flux with the use of compound precursors. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, **133**(1): 237–242.

[9] ZHANG M, YUAN L, WANG X, *et al.* A low-temperature route for the synthesis of nanocrystalline LaB_6 . *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**(2): 294–297.

[10] CRACIUN V, CRACIUN D. Plused laser deposition of crystalline LaB_6 thin film. *Applied Surface Science*, 2005, **247**: 384–389.

[11] OTANI S, AIZAWA T, YAJIMA Y, *et al.* Floating zone growth of LaB_6 crystals from the CaB_6 -added feed rods. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **234**(2): 431–434.

[12] BAO L H, ZHANG J X, ZHOU S L, *et al.* Floating zone growth and thermionic emission property of single crystal CeB_6 . *Chinese Physics Letters*, 2011, **28**(8): 1–4.

[13] BAO LI-HONG, ZHANG JIU-XING, ZHOU SHEN-LIN, *et al.* Floating zone growth and emission properties LaB_6 of single crystal cathode. *Acta physica sinica*, 2011, **60**(10): 1–7.

[14] BAO L H, TEGUS O, ZHANG J X, *et al.* Large emission current density of $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{B}_6$ high quality single crystals grown by floating zone technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **558**: 49–53.

[15] ZHANG FAN-XING, ZHANG XIN, ZHANG JIU-XING, *et al.* Synthesis and properties of single crystal $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{B}_6$ by floating zone melting. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(10): 1073–1076.

[16] TAKEDA M, FUKUDA T, DOMINGO F, *et al.* Thermoelectric properties of sam metal borides. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**: 471–475.

[17] TOGAWA K, SHINTAKE T, INAGAKI T, *et al.* CeB_6 electron gun for low-emittance injector. *Physical Review ST Accelerators and Beams*, 2007, **10**(2): 315–316.

[18] ZHOU SHEN-LIN, ZHANG JIU-XING, LIU DAN-MIN. Properties of high density LaB_6 cathode prepared by spark plasma solid phase sintering. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(1): 171–175.

[19] ZHOU S L, ZHANG J X, BAO L H, *et al.* Enhanced thermionic emission properties in textured two-phase LaB_6 - BaB_6 system prepared by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **611**: 130–134

[20] OSTROVSKII E K, TARAN A A, KOVALEV A V, *et al.* Special features of thermionic emission properties of single crystals of GdB_6 and GdB_4 . *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1990, **29**(3): 237–240.