

УДК 669.018

Фазовый состав и структура сплава Ce-83,3at%Ir, полученного методом электронно-лучевой плавки*

А.Г. Никифоров¹, Б.Ф. Демьянов¹, Д.А. Никифоров², А.Е. Левичев²,
С.Л. Микерин³, А.С. Кучьянов³, М.А. Гурьев¹, Л.Н. Агейкова¹

¹Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (Барнаул, Россия)

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (Новосибирск, Россия)

³Институт автоматики и электрометрии СО РАН (Новосибирск, Россия)

Phase Composition and Structure of the Ce-83.3 at%Ir Alloy Obtained by Electron Beam Melting

A.G. Nikiforov¹, B.F. Dem'yanov¹, D.A. Nikiforov², A.E. Levichev², S.L. Mikerin³,
A.S. Kuch'yanov³, M.A. Gur'ev¹, L.N. Ageikova¹

¹Polzunov Altai State Technical University (Barnaul, Russia)

²Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS (Novosibirsk, Russia)

³Institute of Automation and Electrometry SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Фотокатоды, изготовленные из сплавов системы Ir-Ce, наряду с высокими электронно-эмиссионными свойствами обладают высокой термической стойкостью, электропроводностью и теплопроводностью и находят широкое применение как источники электронов. В настоящей работе проведено исследование фазового состава и структуры сплава Ce-83,3at%Ir, предназначенного для использования в качестве материала фотокаатода. Сплав, полученный методом электронно-лучевой плавки, имеет соотношение компонентов, соответствующее интерметаллиду CeIr₅, несмотря на это, при кристаллизации образуется дисперсный многофазный материал. Рентгенофазовый анализ показал присутствие в материале фотокаатода трех фаз: Ir, CeIr₅ и Ce₂Ir₇. Исследования микроструктуры фотокаатода методом оптической микроскопии обнаружили, что основой сплава является эвтектика CeIr₅+Ir. Фаза CeIr₅ образует матрицу, в которую включены кристаллы Ir. Фаза Ir имеет вид стержней со средним диаметром 0,7 мкм. Высокая дисперсность структуры может увеличить эмиссионные свойства фотокаатода.

Ключевые слова: фотокаатод, сплав иридий-церий, фаза CeIr₅, эвтектика, рентгенофазовый анализ.

Photocathodes made of the Ir-Ce system alloys have high thermal resistance, electrical, and thermal conductivity along with high electron emission properties and are widely used as sources of electrons. In this paper, the phase composition and structure of the Ce-83,3at%Ir alloy intended for use as a photocathode material are studied. The alloy obtained by electron beam melting has a component ratio corresponding to the CeIr₅ intermetallic compound. Despite this, a dispersed multiphase material is formed during crystallization. X-ray phase analysis shows the presence of three phases, such as Ir, CeIr₅, and Ce₂Ir₇, in the photocathode material. Optical microscopy studies of the photocathode microstructure reveal that the basis of the alloy is the CeIr₅ + Ir eutectic. The CeIr₅ phase forms a matrix in which Ir crystals are included. The Ir phase has the form of rods with an average diameter of 0.7 microns. The high dispersion of the structure can increase the emission properties of the photocathode.

Keywords: photocathode, iridium cerium alloy, CeIr₅ phase, eutectic, x-ray phase analysis.

DOI: 10.14258/izvasu(2022)1-07

*Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки России № 075-15-2021-1359 и частично при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № FWUS-2021-0004).

Введение

В современных научно-исследовательских приборах широко используются в качестве источников электронов фотокатоды, эмиссия электронов в которых происходит под действием лазерного излучения. Фотокатоды наряду с высокими электронно-эмиссионными свойствами должны обладать термической стойкостью, поэтому большое значение имеет материал катода. Такие характеристики, как квантовая эффективность, температурная устойчивость и срок службы, существенно зависят от материала. Например, полупроводниковые фотокатоды имеют высокую квантовую эффективность [1, 2], но короткий срок службы [3, 4], в то время как металлические фотокатоды достаточно долговечны [5, 6], однако их квантовая эффективность находится на низком уровне [7].

В последнее время в качестве фотокатодов предложены сплавы системы Ce-Ir [8, 9], которые имеют длительный срок службы и большую термическую устойчивость при одновременном проявлении достаточно высокой квантовой эффективности. Одним из перспективных материалов системы Ce-Ir является интерметаллическое соединение CeIr_5 , имеющее высокую плотность тока эмиссии и длительное время жизни [10]. Однако получение фотокатода, состоящего из интерметаллида CeIr_5 , требует длительного процесса. Кристаллизация CeIr_5 при обычных режимах не позволяет получить однофазный материал, после получения слитка необходима гомогенизация химического состава при высоких температурах и длительных временах выдержки. Время выдержки для получения монофазного материала может достигать нескольких суток [11].

Важную роль в фотоэмиссии, помимо свойств самого материала, играет активность поверхностных слоев катода. Структура поверхности включает в себя такие элементы, как межфазные и межзеренные границы, кристаллографическая ориентация свободной поверхности фаз, дисперсность и кривизна рельефа фаз, и другие особенности поверхности. В связи с этим перспективным является путь синтеза многофазного материала с максимально дисперсной структурой. В этом случае работа выхода электронов может уменьшиться за счет таких факторов, как образование рельефа на поверхности фотокатода и наличие высокой плотности межфазных границ. Элементы рельефа с большим радиусом кривизны (1 мкм и менее) увеличивают эмиссию электронов [12]. Кроме того, за счет рельефа может существенно увеличиться излучаемая поверхность фотокатода [13]. Присутствие межфазных границ, в области которых существенно изменена симметрия решетки [14], также может понизить работу выхода электронов.

В настоящее время влияние состояния поверхности на эмиссионные свойства практически не исследованы. До сих пор недостаточно изучены и не охарактеризованы даже основные фотоэмиссионные свойства многофазных сплавов Ce-Ir, а именно: связь между их фазовым составом и квантовой эффективностью. На первом этапе необходимо исследовать структуру фотокатода, выявить и по возможности численно охарактеризовать основные элементы поверхности. Целью данной работы является изучение фазового состава и структуры поверхности сплава Ce-83,3ат%Ir, предназначенного для использования в качестве материала фотокатода.

Методика эксперимента

Сплав Ce-83,3ат%Ir был получен с помощью электронно-лучевой плавки. Соотношение компонентов в шихте задавалось таким образом, чтобы сплав имел стехиометрический состав, соответствующий интерметаллиду CeIr_5 . Кристаллизация из расплава происходила в процессе охлаждения образца с печью. Процесс превращения, даже при таком относительно медленном охлаждении, являлся неравновесным, скорость охлаждения выбиралась для получения дисперсной фазовой структуры.

Из слитка вырезались катоды в форме цилиндров диаметром 6 мм и высотой 3 мм. Источником фотоэмиссии электронов является поверхность катода, поэтому был сформирован рельеф методом электролитического травления. Режим травления был подобран таким образом, чтобы растворить матрицу эвтектики и получить столбчатые кристаллы Ir с радиусом кривизны менее 1 мкм.

Для установления фазового состава полученных образцы исследовали методом рентгенофазового анализа в центре коллективного пользования лабораторно-исследовательского оборудования Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова. Оптическая микроскопия проводилась на микроскопе ЛЮАМ-Р8 на кафедре физики. Съемку образцов для рентгенофазового анализа проводили на дифрактометре ДРОН-6 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Угол 2θ изменяли в диапазоне от 15 до 90° с шагом 0.01°, время экспозиции 10 секунд на точку. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью пакета программ PDWin, предназначенного для автоматизации процесса обработки рентгенограмм. Для идентификации дифракционных максимумов использовалась картотека PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Микроструктура образца

Рентгенограмма сплава Ce-83,3ат%Ir показана на рисунке 1. По данным рентгенограммы был определен качественный фазовый состав сплава.

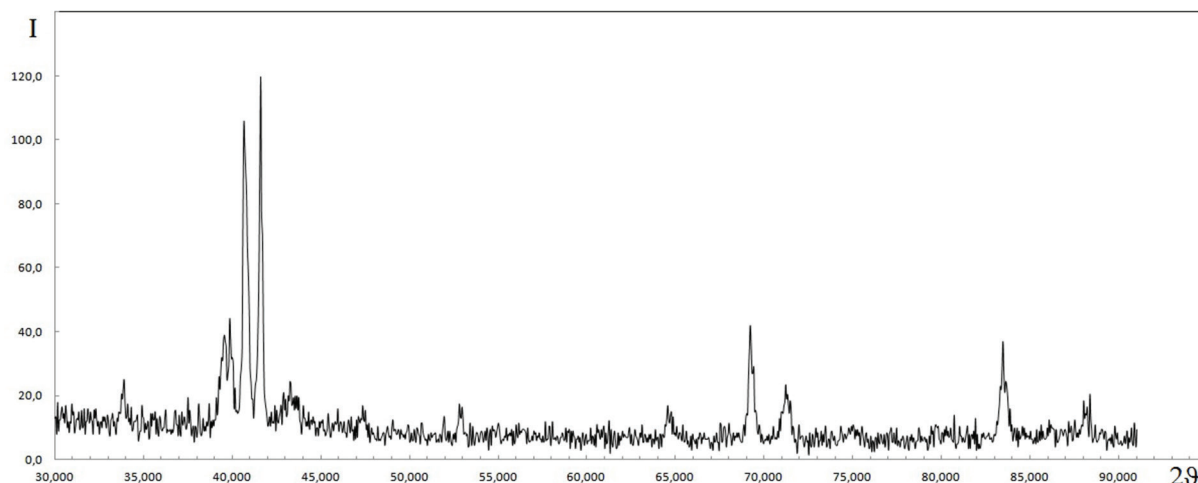


Рис. 1. Рентгенограмма сплава Ce-83,3ат%Ir

Расшифровка рентгенограммы показала, что наиболее сильные линии соответствуют фазам CeIr_5 и твердому раствору на основе Ir. Растворимость Ce в решетке Ir практически отсутствует, поэтому твердый раствор является почти чистым Ir. Фаза Ir имеет ГЦК решетку, поэтому она дает наиболее яркие отражения от кристаллографических плоскостей (111) $2\theta=40,71$, (220) $2\theta=69,19$, и (311) $2\theta=83,45$. Также яркие рефлексы присутствуют при $2\theta=39,85$ и $41,58$, которые показывают другую фазу, с высокой долей

объема в образце. Это фаза CeIr_5 , имеющая ГЦК решетку с одним интенсивным пиком от плоскости (311). Также присутствуют небольшие дифракционные пики фазы Ce_2Ir_7 при $2\theta=39,54$ и $43,23$. Еще один пик фазы Ce_2Ir_7 при $2\theta=41,58$ совпадает с пиком фазы Ir. Таким образом, рентгенофазовый анализ показывает, что в сплаве Ce-83,3ат%Ir со стехиометрией CeIr_5 присутствуют в значимых количествах три фазы CeIr_5 , Ir и Ce_2Ir_7 . Более подробно фазовый анализ сплава приведен в [15].

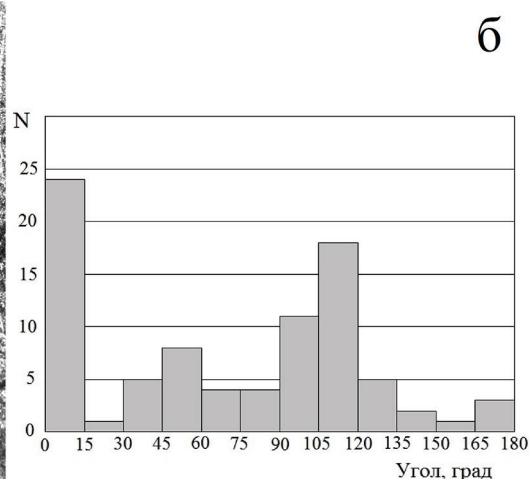
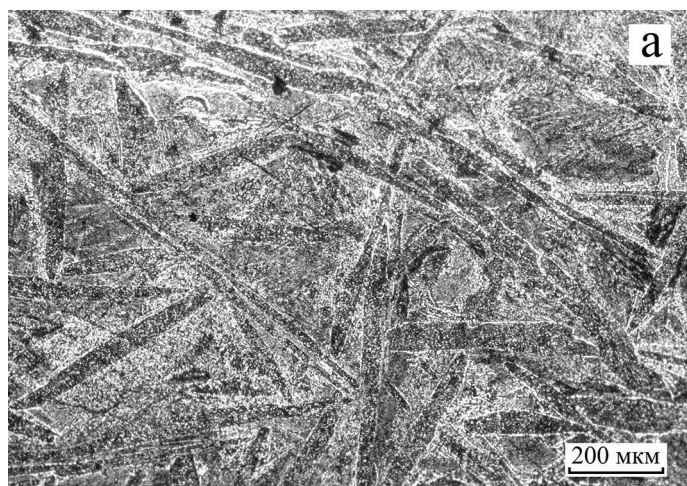


Рис. 2. Крупномасштабная игольчатая структура образца (а) и гистограмма угловой ориентации игл (б)

На рисунке 2а показана крупномасштабная структура образца. Основным элементом структуры являются иглы, которые ориентированы друг относительно друга различным образом. Длина игл изменяется в широких пределах, наиболее длинные иглы достигают 500 мкм, типичный размер составляет 200–250 мкм. Толщина игл варьирует от 10 до 50 мкм. Для выявления преимущественной ориентации игольчатой структуры образца были проведены измерения угла

между выбранной осью и положением оси иглы. Выраженная ориентация может свидетельствовать о присутствии некоторого фактора при кристаллизации, например, градиента температуры.

Результаты статистической обработки приведены на рисунке 2б. Выявлен максимум в распределении, и для удобства интерпретации ось отсчета была направлена вдоль этой ориентации. Из гистограммы видно, что в распределении имеются три максиму-

ма. Первый максимум расположен в диапазоне от 0° до 15° , второй максимум соответствует углам $50\text{--}60^\circ$ и третий максимум — вблизи угла 120° . Такое рас-

пределение углов свидетельствует о взаимной корреляции роста игл при кристаллизации: иглы сопрягаются между собой преимущественно под углом 60° .

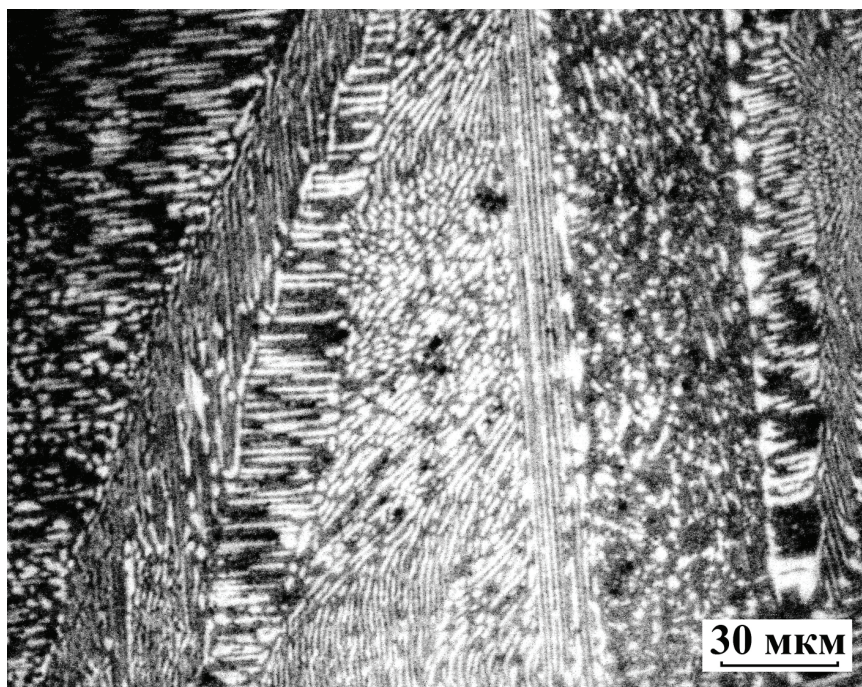


Рис. 3. Тонкая структура игл эвтектики CeIr_5+Ir

Тонкая структура игл была исследована методом оптической микроскопии. На рисунке 3 показан участок поверхности, включающий несколько игл. Видно, что иглы представляют собой зерна эвтектики, состоящей из смеси двух фаз CeIr_5+Ir . Фаза Ir имеет светлый контраст и включена в темную матрицу CeIr_5 . Структура образца мелкодисперсная, размер кристаллов Ir в большинстве случаев менее 1 мкм. Форма кристаллов фазы Ir различна — стержневая, пластинчатая, глобулярная.

Кристаллизация зерен эвтектики проходила в условиях различной степени равновесности (например, различной скорости охлаждения материала), поэтому морфология фазы Ir, входящей в эвтектику, различна в разных зернах образца. Разновидности эвтектики показаны на рисунке 4. Исследование зерен показало, что одной из часто встречающихся структур является эвтектика, содержащая кристаллы Ir в виде системы тонких параллельных стержней, простирающихся через все зерно от одной границы до другой. На рисунке 4а показаны зерна эвтектики, в которых стержневые кристаллы направлены перпендикулярно поверхности образца. Видно, что их сечения круговой формы, диаметры всех кристаллов имеют одинаковые размеры, расположены кристаллы равномерно. На рисунке 4б показано зерно эвтектики, в котором

стержни ориентированы параллельно поверхности образца. Хорошо видно, что стержни имеют длину через все зерно. На рисунке 4в стержни ориентированы под углом к поверхности, поэтому их сечения имеют вытянутую овальную форму. Диаметры стержней на всех трех рисунках практически одинаковы.

Достаточно часто встречаются градиентные структуры, пример которой показан на рисунке 4г. Система параллельных пластинчатых кристаллов искривлена, по-видимому, в присутствии градиента температуры или концентрации элементов в этой области. Градиентные структуры чаще всего образуются в промежутках между иглами эвтектики с различной ориентацией. Самой распространенной структурой является глобулярная эвтектика. Частицы Ir имеют форму округлых кристаллов, часто вытянутых в одном направлении (рис. 4д). Характерный размер глобулярных кристаллов 5–10 мкм, что существенно выше диаметра стержневых кристаллов (0,5–1,0 мкм). Следует отметить еще один вид структуры — зерна, состоящие из параллельных пластин (рис. 4е). Отличительной особенностью этих структур являются большая толщина пластин, достигающая 5 мкм, и их неровная форма. Эти структурные элементы на порядок больше, чем остальные элементы полученной высокодисперсной структуры образца.

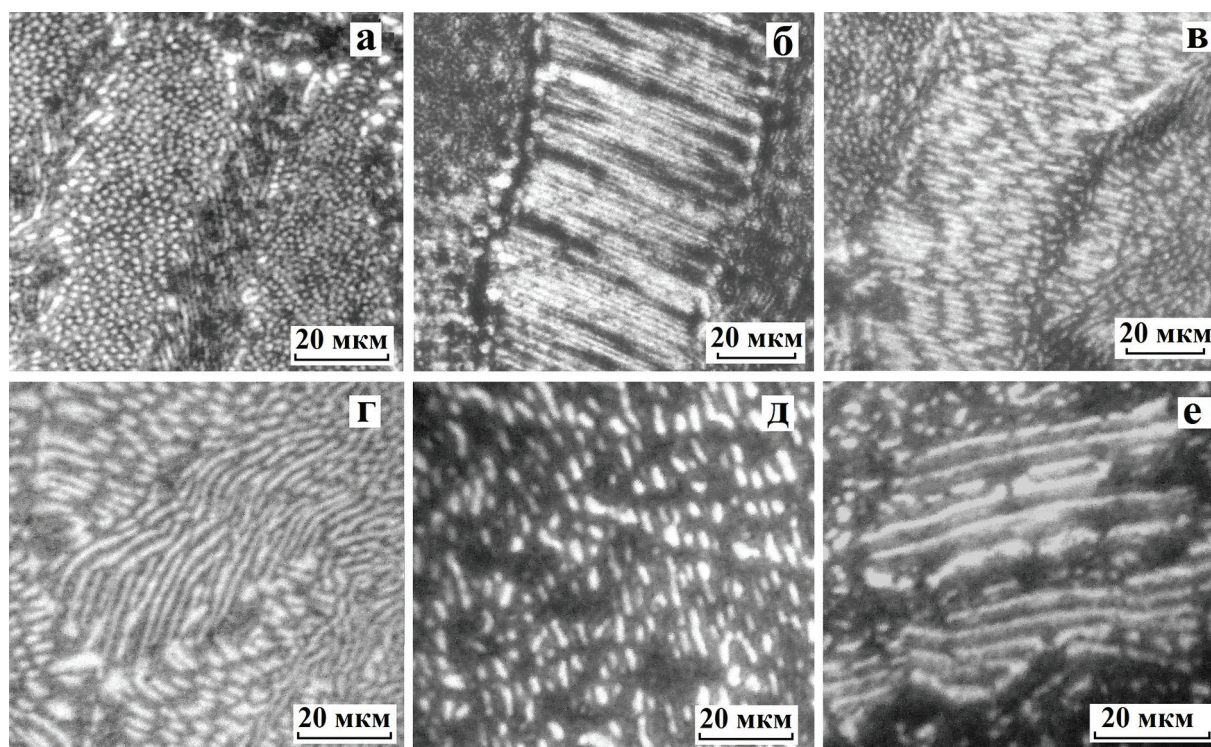


Рис. 4. Структуры эвтектики CeIr_5+Ir : а, б, в — стержневая; г — градиентная; д — глобулярная; е — пластинчатая

Характеристики эвтектики

Микроструктура образца, представленная выше, свидетельствует о том, что основным элементом поверхности является эвтектическая смесь фаз CeIr_5+Ir . Причем кристаллы Ir находятся в высокодисперсном состоянии с размером, переходящим из микрометрового в нанометровый диапазон. Особый интерес представляют зерна эвтектики со стержневой фор-

мой кристаллов Ir. На рисунке 5 показан участок поверхности, на котором эвтектика ориентирована таким образом, что кристаллы Ir выходят перпендикулярно плоскости рисунка. Увеличенное изображение участка поверхности показано на врезке. Видно, что сечения кристаллов близки к круговой форме и расположены равномерно с некоторой плотностью.

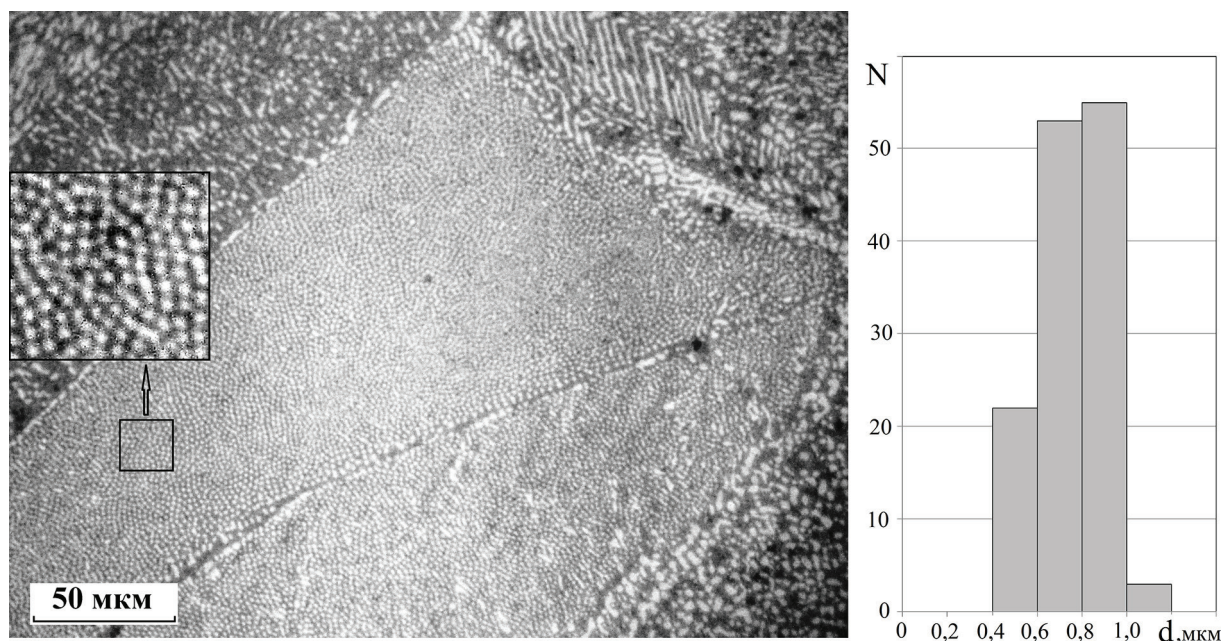


Рис. 5. Диаметр кристаллов Ir в эвтектике CeIr_5+Ir

Для определения количественных характеристик структуры была проведена статистическая обработка фазового состава эвтектики. Основной объем занимает CeIr_5 , в нем включены вытянутые кристаллы Ir, имеющие форму, близкую к цилиндрической. По результатам измерения диаметров кристаллов построена гистограмма, которая приведена на рисунке 5. Видно, что значения диаметров имеют небольшой разброс — величины расположены в узком диапазоне от 0,5 мкм до 1,0 мкм. Средний диаметр равен 0,7 мкм.

Таким образом, размер кристаллов позволяет получить на поверхности игольчатые элементы Ir с радиусом кривизны около 350 нм. С учетом того, что эмиссионные свойства Ir ниже, чем CeIr_5 , такая кривизна является положительным фактором, повышающим эмиссию фотокатода. Плотность точек выхода Ir на поверхность составляет $\rho = 33 \cdot 10^4 \text{ мм}^{-2}$. Высокая плотность активных точек также дает вклад в эмиссию фотокатода.

Измеренные характеристики фазовой структуры позволяют рассчитать содержание элементов Ir и Ce в данном зерне. Предполагая, что фаза Ir имеет цилиндрическую форму, используя среднее значение диаметра, можно рассчитать ее объемную долю. Оценка дала следующее значение: объемная доля фазы Ir составляет 12,7 % от всего объема зерна эвтектики.

Учитывая атомный состав фаз, получим следующее соотношение элементов: 14,6 ат% Ce+85,4 ат% Ir. Этот состав хорошо согласуется с эвтектическим составом системы Ir-Ce — 14,8 ат% Ce+85,2 ат% Ir.

Заключение

В работе проведено исследование фазового состава и структуры сплава Ce-83,3 ат% Ir, предназначенного для использования в качестве материала фотокатода. Установлено, что, несмотря на стехиометрический состав сплава, соответствующий интерметаллиду CeIr_5 , при кристаллизации образуется многофазный материал. Рентгенофазовый анализ показал присутствие в материале фотокатода трех фаз Ir, CeIr_5 и Ce_2Ir_7 . Исследования сплава методом оптической микроскопии обнаружили крупномасштабную игольчатую структуру образца с преимущественной взаимной ориентацией игл под углом 60° . На микроуровне иглы имеют структуру эвтектики CeIr_5 +Ir. Фаза CeIr_5 образует матрицу, в которую включены кристаллы Ir в форме стержней со средним диаметром 0,7 мкм. Высокая дисперсность структуры и присутствие высокой плотности межфазных границ является положительным фактором, повышающим эмиссию фотокатода.

Библиографический список

1. Dowell D. H., Bethel S. Z., Friddell K. D. Results from the average power laser experiment photocathode injector test // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1995. Vol. 356. № 2.
2. Cultrera L., Lee H., Bazarov I. Alkali antimonides photocathodes growth using pure metals evaporation from effusion cells // *J. Vac. Sci. Technol.* 2016. B 34. № 1.
3. Mammei R. R. et al. Charge lifetime measurements at high average current using a K_2CsSb photocathode inside a dc high voltage photogun // *Phys. Rev. Spec. Top. Accel. Beams*. 2013. Vol. 16.
4. Cultrera L. et al. Photocathode Behavior During High Current Running in the Cornell ERL Photoinjector // *Accelerator Physics*. 2011. arXiv:1110.3529. DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.14.120101.
5. Kong S.H., Kinross-Wright J., Nguyen D.C., Sheffield R.L. Photocathodes for free electron lasers // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1995. A 358.
6. Srinivasan-Rao T., Fischer J., Tsang T. Photoemission studies on metals using picosecond ultraviolet laser pulses // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69.
7. Dowell D.H., King F.K., Kirby R.E., Schmerge J.F. In situ cleaning of metal cathodes using a hydrogen ion beam // *Phys. Rev. Spec. Top. Accel. Beams*. 2006. Vol. 9.
8. Kuznetsov G.I. IrCe Cathodes For EBIS // *Journal of Physics: Conference Series* 2. 2004.
9. Satoh D. et al. Research and development of iridium cerium photocathode for SuperKEKB injector linac // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 131.
10. Satoh D. et al. Characterization of binary Ce-Ir alloy photocathodes // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 58.
11. Adroja D.T. et al. Pairing symmetry of an intermediate valence superconductor CeIr_3 investigated using μSR measurements // *Phys. Rev. B*. 2021. Vol. 103.
12. Golubev O.L., Blashenkov N.M., Loginov M.V. Field evaporation ion sources based on alloys and compounds // *Technical Physics Letters*. 2010. Vol. 36. № 10.
13. Демьянов Б.Ф., Никифоров А.Г., Тихонский Н.Д., Плотников В.А., Никифоров Д.А. Структура рельефа свободной поверхности меди // *ФПСМ*. 2020. Т. 17. № 3.
14. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Векман А.В. Малоугловые границы зерен в упорядоченном сплаве CuAu // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2000. № 4.
15. Никифоров А.Г., Демьянов Б.Ф., Никифоров Д.А., Левичев А.Е., Микерин С.Л., Кучьянов А.С., Старостенков М.Д. Особенности структуры поверхности фотокатода CeIr // *ФПСМ*. 2021. Т. 18. № 1.