

П.В. Галій¹, О.Я. Тузяк², О.В. Цветкова¹, І.Р. Яровець¹

Динаміка зміни стехіометрії поверхні кристалів CsI під впливом концентрованих потоків енергії: роль теплових та електронних збуджень

¹Факультет електроніки, ²Фізичний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, e-mail: galiy@electronics.wups.lviv.ua

Проведено дослідження динаміки зміни стехіометрії поверхні кристалів CsI та KCl під впливом електронного та опромінення неодимовим ІЧ-лазером. Встановлено, що за низьких температур опромінюваних поверхонь зміна стехіометрії поверхні CsI та KCl визначається переважно електронними механізмами розпилення галогену, і обидві поверхні збагачуються металічною компонентою. Якщо на поверхні кристалів досягаються температури, близькі до температур плавлення, зміна стехіометрії визначається швидкостями дифузії до поверхні та випаровування компонент, тоді поверхня CsI збагачується галогеном, а KCl – металом. Вказані процеси носять квазіперіодичний характер в залежності від флюенса та дози опромінення.

Ключові слова: лазерне та електронне опромінення, оже-електронна спектроскопія, стехіометрія поверхні лужно-галогідних кристалів, дефекти поверхні.

Стаття поступила до редакції 09.02.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Завдяки широкому застосуванню кристалічної матриці CsI у якості ефективних X -, g -, b -сцинтиляційних перетворюючих матеріалів та ін. [1, 2], кристал CsI та його поверхня є предметом теоретичних та експериментальних досліджень [3, 4]. Водночас, оскільки йодид цезію дуже слабо поглинає у інфрачервоній (ІЧ) області, він є одним з перспективних матеріалів для прохідної силової оптики потужних лазерів ІЧ діапазону і може використовуватися для виготовлення вікон для високоінтенсивних лазерних пучків, як і KCl, маючи значну перевагу щодо стійкості до іонізуючої X -, g -, b - та променевої радіації [5 - 8].

Вивчення фундаментальних процесів, що відбуваються у широкозонних діелектриках під впливом потужного лазерного випромінювання (ЛВ) важливе для розуміння таких явищ як радіаційне утворення дефектів при лазерному опроміненні, оптичний пробій та лазерне руйнування поверхні. Теоретичний поріг коефіцієнта поглинання ЛВ ($\lambda = 1,06, 10,6$ мкм) для CsI становить 10^9 см⁻¹ і є найнижчим серед лужно-галогідних кристалів (ЛГК) [6], для якого частота оптичних фононів є найменшою і лежить в ІЧ-діапазоні. У той же час, для реальних кристалів величина коефіцієнта поглинання ЛВ об'ємом – 10^5 см⁻¹, і поглинання ІЧ

ЛВ у значній мірі залежить від стану поверхні, особливо від наявності на ній дефектів (точкових, лінійних) додатково поглинаючих ЛВ у залежності від його інтенсивності та її стехіометрії.

Використання у наведених дослідженнях концентрованих потоків енергії, особливо ЛВ, дозволить встановити вплив температурного фактора (теплових, тобто фононних збуджень) на дефектну підсистему поверхні та її стехіометрію. ЛВ ІЧ-діапазону, маючи енергію квантів менше 1,17 еВ, яка значно менша, ніж ширина забороненої зони CsI (6 еВ), взаємодіє саме з фононною підсистемою кристала і фононні теплові згустки енергії здатні формувати електронні збудження [9, 10] та дефекти поверхні і змінювати її стехіометрію подібно електронному опроміненню [7, 8, 11, 12]. Стан поверхні може змінюватися в залежності від дій на неї: нагрівання, радіаційне опромінення, а при інтенсивному ЛВ поверхня може поводитися нетривіально [7, 8]. Як правило, деградація ЛГК під дією радіаційного лазерного чи іонізуючого опромінення починається з утворення дефектів поверхні та приповерхневого шару, як результату деструкції її по галогену [7, 8, 11, 12].

Екситонні механізми розпилення поверхні ЛГК добре вивчені [11, 12], однак вони добре працюють при низькоінтенсивному опроміненні з енергією частинок співмірною ширині забороненої зони кристалів, коли густини потоку бомбардуючих

поверхню частинок не перевищує 10^{15} част./см²·с. Тому цікавим є дослідження цих процесів при вищих густинах потоку опромінюючих частинок та низьких (ЛВ) і високих (електронне) їх енергіях, що мають різні механізми взаємодії з поверхнею кристала CsI.

I. Зразки і методики досліджень

Об'єктами досліджень були зразки $0,5 \times 6 \times 8$ мм³ номінально чистих кристалів CsI. Кристали CsI вирощувалися методом Кіропулоса (К) на повітрі і містили 10^{-3} - 10^{-5} моль% кисневомісних молекулярних іонів CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , що входять як фонові. Досліджувались кристали як попередньо загартовані, так і відпалені після вирощування.

У роботі наведено результати дослідження зміни стану полірованих та відпалених *in situ* поверхонь CsI(K) та, для порівняння, поверхонь сколу KCl(K). Зміни стану поверхонь досліджувалися методами оже-електронної спектроскопії (ОЕС) (оже-електронний спектрометр 09ИОС-2) та емісії заряджених частинок (ЕЗЧ) під дією імпульсного лазерного (імпульсний YAG:Nd³⁺ лазер, ЛТИ-205-1) та електронного опромінення.

Ділянка зразка площею до $0,16$ см² опромінювалася лазером на "неодимовому склі" з максимальною енергією в імпульсі 3 Дж. Характеристики лазерного випромінювання (ЛВ): $\lambda = 1,06$ мкм (1,17 еВ), $t_i = 7 \times 10^{-4}$ с, $I = 3 \times 10^4$ Вт/см² ($j_{\text{фот.}} \cong 1,6 \times 10^{23}$ фот./см²·с).

При електронному опроміненні електронний пучок оже-спектрометра діаметром 20 - 40 мкм, що зондував елементний склад поверхні, одночасно і руйнував її, а його густина при енергії електронів у $E = 3$ кеВ була рівною $j = 10^2$ А/м² ($6,25 \times 10^{16}$ ел/см²·с). Експериментальний комплекс для "Дослідження елементно-фазового складу поверхні твердих тіл, радіаційних фізико-хімічних процесів на поверхні та процесів формування міжфазових меж зібраний на базі серійного оже-електронного спектрометра 09ИОС-2 і описаний в [13].

Необхідно зауважити, що у радіаційній фізикохімії поверхні, при опроміненні поверхні частинками (квантами ЛВ, електронами) флюенс є іноді більш важливим, ніж доза опромінення, особливо коли він досягає значень близьких, або більших за поверхневі концентрації частинок речовини $\approx 10^{14}$ часток/см² [13-17]. Тому, оскільки досліджуються процеси зміни стехіометрії і, відповідно, радіаційного дефектоутворення на поверхні і у поверхневих шарах ($d_{\text{max}} \leq 10$ - 20 нм) кристалів CsI, KCl будемо наводити обидва параметри опромінення – флюенс Φ і дозу D .

Відповідно до параметрів лазерного та електронного опромінення флюенс оцінювався:

$$\Phi_{\delta i \delta} = j_{\delta i \delta} \times t_i \times N \quad \Phi_{\delta \delta} = j_{\delta \delta} \times t \quad (1)$$

де $j_{\text{фот.}} \cong 1,6 \times 10^{23}$ фот./см²·с – густина потоку фотонів;

$t_i = 7 \times 10^{-4}$ с – тривалість лазерного імпульсу опромінення, N – кількість імпульсів. У випадку електронного опромінення густина електронного потоку, що відповідає густині струму опромінення $j = 10^2$ А/м² була $j_{\text{ел.}} = 6,25 \times 10^{16}$ ел/см²·с, а t – час стаціонарного опромінення.

Дози опромінення D оцінювались з точністю до 10 - 20% за відомими параметрами бомбардуючого електронного пучка і опромінюваного кристала CsI. Поглинуті приповерхневим шаром дози стаціонарного електронного опромінення D можуть бути оцінені

$$D = DW/Dm = jUt/rd, \quad (2)$$

де DW – енергія опромінення, що передається поверхневому шару речовини масою Dm ; j – густина струму опромінення; U – прискорююча електрони напруга; t – тривалість опромінення; r – густина речовини; d – енергетично-залежна глибина проникнення у речовину бомбардуючих електронів, яка для CsI при енергії бомбардуючих електронів у $3,0$ кеВ становить ≈ 130 нм [13].

II. Результати та їх обговорення

2.1. Динаміка зміни стехіометрії поверхні кристалів під дією лазерного випромінювання.

Опромінення ЛГК інтенсивним ЛВ з $h\nu < E_g$ приводить до сильної взаємодії ЛВ з фоновною підсистемою та енергетично "неглибокими" ($h\nu > E_d$) електронними дефектами поверхні і їх іонізації з наступною релаксацією електронних збуджень з передачею їх енергії фононній підсистемі. Як результат цих процесів має місце локальна зміна температури поверхневого шару та деструкція поверхні кристала.

Взаємодія ЛВ з поверхнями ЛГК досліджувалась методом ЕЗЧ. При дослідженні цим методом синхронно вимірювалася кількість емітованих з фронтальної сторони поверхні, опромінюваної ЛВ, додатньо (q^+) та від'ємно (q^-) заряджених частинок за час дії лазерного імпульса (рис. 1, рис. 2) та розподіл інтенсивності ЕЗЧ протягом дії лазерного імпульса (рис. 2, криві 3-7), подібно як у [7, 8, 18, 19].

На залежностях інтенсивності ЕЗЧ від числа послідовних імпульсів N ЛВ для KCl (рис. 1) і для CsI (рис. 2) спостерігаються майже квазіперіодично максимуми. У [8] показано, що поява цих максимумів для KCl пов'язана з деструкцією поверхні – більш швидким і більш інтенсивним розпиленням $\text{Cl}(q^-)$ і, таким чином, зміною її стехіометрії у бік надлишку на поверхні калію та його накопиченням протягом ряду імпульсів N лазерного опромінення.

Зумовлений променевою радіацією радіоліз поверхні (деструкція за компонентами з можливою самоорганізацією на поверхні фази однієї з компонент) продовжується до того моменту, поки поглинання ЛВ надстехіометричними частинками металічного калію ($n\text{K}^0$) не призведе, протягом дії якогось з імпульсів, до поверхневого плавлення

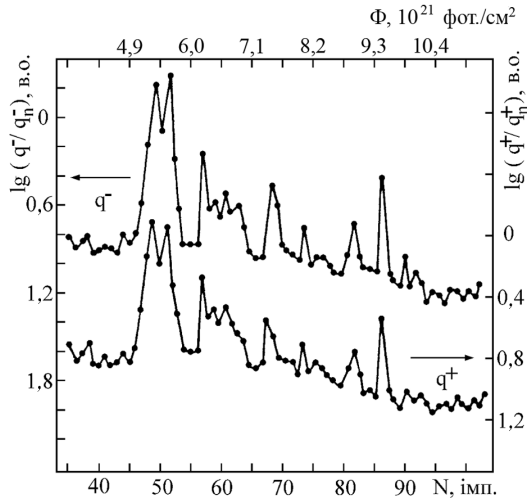


Рис. 1. Залежність нормованої інтенсивності ЕЗЧ q^\pm з поверхні сколювання (100) кристалу Ксі від кількості N послідовних імпульсів ЛВ при незмінній його інтенсивності ($I = 3 \times 10^4$ Вт/см², $j_{\text{фот.}} \approx 1,6 \times 10^{23}$ фот./схсм², $h\nu = 1,17$ еВ). Умови нормування: $lgq_n^- = 9,153$ [ел./см²], $lgq_n^+ = 9,564$ [ел./см²].

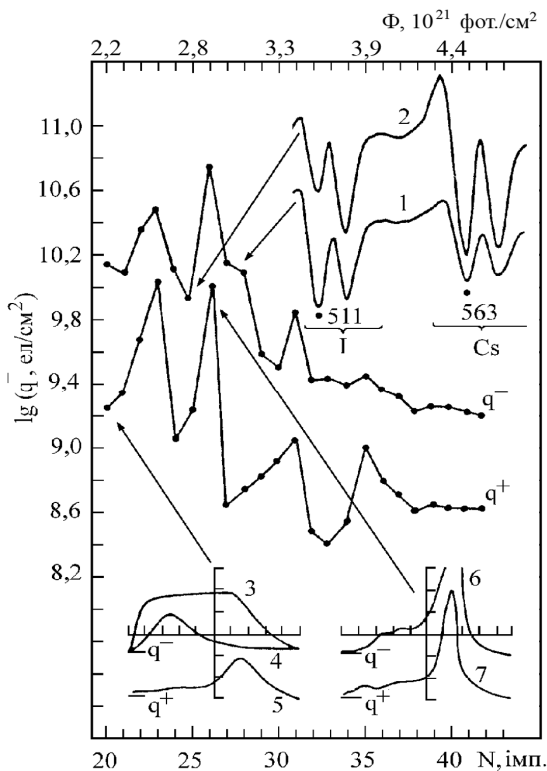


Рис. 2. Залежність інтенсивності ЕЗЧ q^\pm з полірованої й відпаленої у високому вакуумі поверхні кристалічного зразка Ксі від кількості N послідовних імпульсів ЛВ при незмінній його інтенсивності ($I = 3 \times 10^4$ Вт/см²); 1, 2 – спектри оже-електронів, 3 – форма імпульсу ЛВ; 4, 5 – осцилограми ЕЗЧ при розпиленні поверхні стехіометричної матриці Ксі. 6, 7 – осцилограми термічного розпилення галогена (6) і металу (7) в області максимальної температури поверхні. Часова розгортка на екрані осцилографа – 100 мкс/поділку.

матриці внаслідок сильного поглинання ЛВ металічними частинками калію. При цьому матриця інтенсивно сублимує, і у ряді випадків має місце пробій іонно-електронної плазми біля поверхні, і поглинання ЛВ зменшується.

Що стосується йодиду цезію, відомо, що його кристалічна гратка (в об'ємі) володіє високою радіаційною стійкістю [14–16]. Серед іншого, причиною цього є те, що енергетичний бар'єр для розділення компонент первинних радіаційних дефектів (РД) у Ксі значно вищий (0,20 еВ [14]), ніж у інших ЛГК, наприклад, для Ксі він становить 0,04 еВ.

Для кристалів Ксі деструкція і радіоліз поверхні, під дією ЛВ, теж супроводжується зміною її стехіометрії (рис. 2). На передньому схилі максимумів $lgq = f(N)$, згідно результатів ОЕС (спектри 1 і 2 на рис. 2), відбувається накопичення цезію. На вершині максимуму $lgq = f(N)$, наприклад, при $N = 26$ на поверхні Ксі досягається висока температура $T \approx T_{\text{пл.}}$ ($T_{\text{пл.}}$ – температура плавлення) як наслідок сильного поглинання ЛВ колоїдними частинками цезію $n\text{Cs}^0$, що підтверджується наявністю слідів оплавлення, і відбувається інтенсивна сублимація/випаровування “поверхні” кристала Ксі.

На рис. 2 (на вставках) також наведені осцилограми ЕЗЧ за час дії імпульсу ЛВ (крива 3) з початково стехіометричної поверхні Ксі (крива 4 – $q^- (I^-)$ та крива 5 – $q^+ (\text{Cs}^+)$) і термічного розпилення галогена (q^-) (6) і металу (q^+) (7) уже не стехіометричної поверхні при $N = 26$ з досягненням області максимальної температури. Останні показують одночасне розпилення компонент матриці (q^-, q^+) в момент досягнення максимальної температури поверхні (в середині заднього фронту імпульсу ЛВ). Після такої ерозії, згідно даних ОЕС поверхня Ксі (на відміну від поверхні Ксі) є збагаченою галогеном (оже-спектр – 1). Причиною цього є інтенсивніше нагрівання та сублимація колоїдних частинок цезію $n\text{Cs}^0$, які поглинають ЛВ. Далі, внаслідок випаровування поглинаючого шару Ксі при $N > 26$, температура поверхні залишається досить низькою, і відбувається поступове розпилення, тобто ЕЗЧ, аж до відновлення стехіометрії, і далі – до нового накопичення на поверхні цезію.

Тобто, процес зміни стехіометрії поверхні Ксі під дією ЛВ у напрямку надлишку компоненти Cs^+ , накопиченню на поверхні металічних частинок цезію з подальшим їх випаровуванням носить квазіперіодичний характер, як і при електронному опроміненні, що детально буде розглянуто нижче, а вперше повідомлялось одним із авторів у [17].

Зауважимо, що процеси динамічної зміни стехіометрії опромінованих поверхонь ЛГК є надзвичайно складними і ці зміни на різних етапах та за різних умов опромінення можуть відрізнятися. Динаміка зміни стехіометрії поверхні, що зазнає

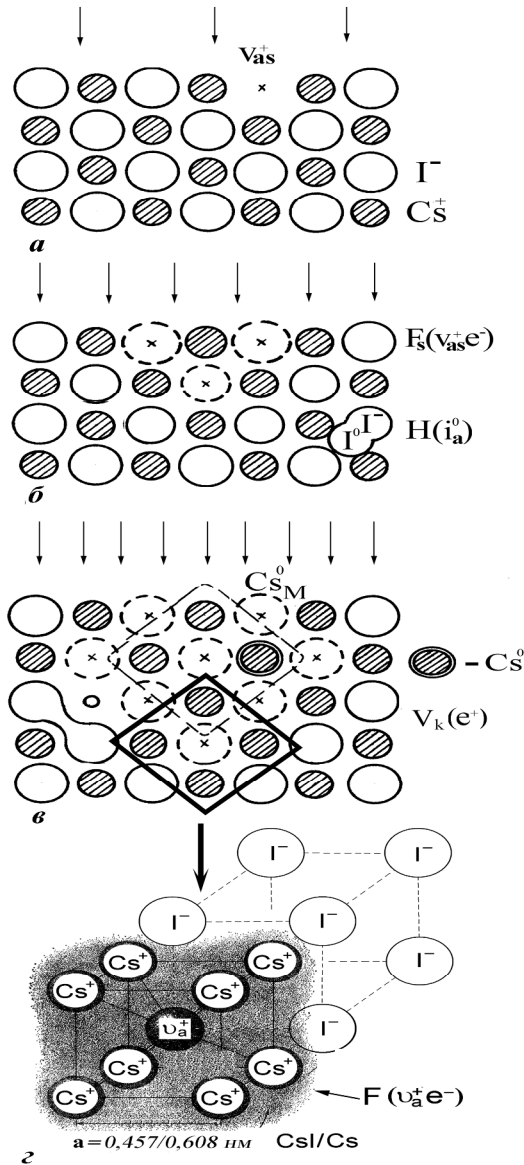


Рис. 3. Схематичне представлення перебігу процесів накопичення радіаційних дефектів та утворення колоїдних частинок Cs^0 і фази металічного цезію Cs_M^0 як наслідку глибокого радіолізу поверхні та структурного фазового переходу $n(8\text{Cs}_c^+ - e^{-*}) \rightarrow \text{Cs}_M^0$ на поверхні кристалу CsI під впливом інтенсивного опромінення (**a** – малі дози, **б** – середні дози, **в** – великі дози). Деякі найпростіші радіаційні дефекти: v_{as}^+ – аніонна вакансія на поверхні, $F_s(v_{as}^+e^-)$ – електронний центр забарвлення на поверхні; $H(i_a^0)$ – міжвузловий атом галогена, який з аніоном у вузлі утворюють слабков’язану іон-молекулу; V_k – дірковий центр, що являє собою іон-молекулу йоду, розташовану у двох аніонних позиціях $(I_2^-)_{aa}^+$. Площина (110) CsI співпадає з площиною рисунків **a**, **б**, **в**; **z** – об’ємцентрована кубічна ґратка CsI з аніонною вакансією та просторове зображення F-центру.

радіолізу при температурах, близьких до плавлення $T \cong T_{\text{пл}}$, в основному, визначається швидкостями дифузії компонент матриці в полі температурного градієнта по перерізу пучка та їх випаровуванням.

Швидкість випаровування фаз компонент кристалу, які накопичуються на поверхні, визначається рівноважним тиском їх насиченої пари. Тиск насиченої пари атомів Cs^0 фази металічного цезію Cs_M^0 , при температурі $T \cong T_{\text{пл}}$ (сублімації) значно менший, ніж насиченої пари молекулярного йоду I_2 [20]. Тому при високих температурах поверхні CsI , спричинених дією концентрованих потоків ЛВ, поверхня кристалу може збагачуватись йодом, оскільки фази компонент, які накопичуються як у поверхневому шарі, так і на поверхні кристалу, володіють різними швидкостями випаровування.

Розглянемо причини зміни стехіометрії поверхні CsI у бік надлишку на поверхні Cs^+ при малих $T \cong T_{\text{кім}} \ll T_{\text{пл}}$, тобто формування на поверхні шару, що сильно поглинає ЛВ. Так у випадку опромінення електронним пучком низької густини струму ($j < 1 \text{ A/m}^2$) розпилення компоненти йоду Γ з поверхні кристалу при $T \cong T_{\text{кім}}$ пояснюється релаксацією аніонних автолокалізованих екситонів (для CsI їх енергія $E_{\text{aex}} \cong 5,62 \text{ eV}$) з передачею основної частини енергії екситона галогену [11, 12, 15]. Виникнення автолокалізованого екситона і його релаксація з виділенням йоду можлива і при опроміненні CsI ЛВ з $h\nu < E_{\text{aex}}$.

У результаті багатофотонного поглинання ЛВ поглинута енергія може передаватися від фонної підсистеми електронній [9]. Зі збільшенням дози поглинутого ЛВ електронні F-центри коагулюють, формуючи X-центри колоїдного типу Cs^0 , а згодом і металічну фазу Cs_M^0 (див. рис. 3) як і у випадку електронного опромінення [19]. Такий процес накопичення Cs_M^0 приводить до підсилення термічних ефектів за рахунок поглинання ним ЛВ.

Більшу інтенсивність емісії частинок q^- у порівнянні з q^+ (рис. 1, 2) можна пояснити вкладом в ЕЗЧ також і електронів [18]. Зміна стехіометрії поверхні KCl і CsI при дії ЛВ в певному температурному діапазоні визначається подібними механізмами. Так, при низьких температурах опромінованих поверхонь ($T \cong T_{\text{кім}}$) переважають електронні механізми розпилення галогена [18], при цьому поверхні KCl і CsI збагачуються металічною компонентою (M_c^+) та металом. Натомість, коли за рахунок сильної термічної дії потоків енергії на поверхні досягаються високі температури ($T \cong T_{\text{пл}}$), зміна стехіометрії визначається швидкостями дифузії до поверхні та випаровування компонент (температура плавлення KCl (1049 K) вища за температуру плавлення CsI (894 K)). Тому поверхня KCl при цьому, як правило, збагачується металом, а CsI – галогеном.

2.2. Динаміка зміни стехіометрії поверхні кристала CsI під впливом електронного опромінення. Метод ОЕС дає можливість контролювати відносні зміни концентрації компонент сполуки (стехіометрію) на поверхні, а якщо в процесі радіолізу утворюється у поверхневій області нова фаза компоненти, то у деяких випадках ОЕС дозволяє реєструвати її за енергетичним зсувом або зміною структури оже-піку елемента, оскільки існують відмінності в енергії E та кількості N оже-електронів, які емітують атоми хімічного елемента, перебуваючи у різних твердих фазових станах (сполуках), або ж хімічних взаємодіях [17].

Відносні зміни поверхневих концентрацій n_x компонент Cs і I при опроміненні CsI визначались за зміною амплітуди піків їх оже-електронів $I_x \sim n_x$ (у методі чистих стандартів [21, 22]), де I_x – лінійна відстань між максимумом і мінімумом піка (пік-пік амплітуда у в. о.) у диференційованому спектрі оже-електронів $dN(E)/dE$ (рис. 4). Зміна фазового стану компоненти Cs у поверхневій області CsI ($I(E) < d$), що є меншою глибини проникнення електронів d , визначалась за змінами в структурі характерного для нього дублетного оже-піка Cs(563*, 575 eV) ($M_5N_{45}N_{45}$ та $M_4N_{45}N_{45}$ – оже-переходи) [22] ($I(E)$ – енергетично залежна глибина виходу оже-електронів).

Контроль стехіометрії поверхні CsI при електронному опроміненні проводиться за співвідношенням амплітуд $I_{Cs}(563^*eV)/I_I(511^*eV)$ найбільш інтенсивних і енергетично близьких піків оже-електронів Cs(563* eV; $M_5N_{45}N_{45}$) і I(511* eV; $M_4N_{45}N_{45}$). Близькі значення енергії E оже-електронів для цезію і йоду (їх реперних оже-піків),

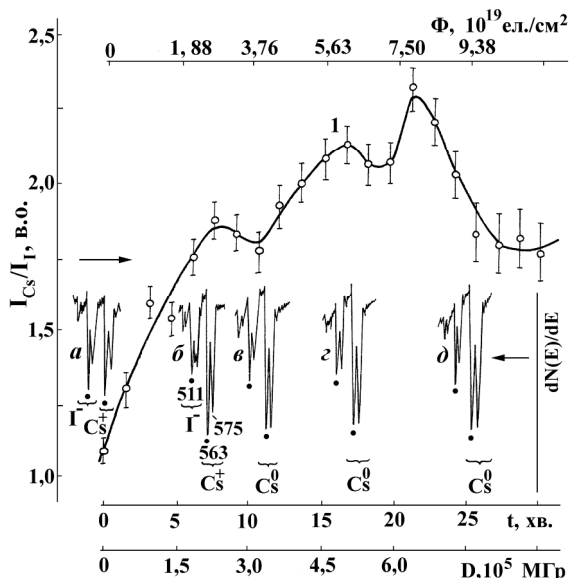


Рис. 4. Зміна стехіометрії поверхні кристала CsI при електронному опроміненні ($j = 10^2 \text{ А/м}^2$, $E=3 \text{ кеВ}$): 1 – залежність стехіометрії (I_{Cs}/I_I) від дози опромінення. Фрагменти оже-спектрів (а-д) поверхні CsI після різних доз опромінення (час запису фрагмента – 1,5 хв): а – 0-1,5 хв; б – 6,0-7,5 хв; в – 9,0-10,5 хв; г – 16,5-18,5 хв; д – 24-25,5 хв.

підтверджує коректність аналізу стехіометрії поверхні, оскільки оже-електрони близьких енергій дають інформацію з однакових за товщиною поверхневих шарів (0,5-1,5 нм) [21, 22].

Дозові залежності зміни структури оже-спектрів та стехіометрії поверхні CsI при опроміненні наведені на рис. 4. Амплітуди оже-піків I_{Cs} та I_I для деякої точки поверхні у початковий момент опромінення (оже-спектр а) відповідають концентраціям компонент n_x при знаходженні іонів Cs^+ та I^- у регулярних вузлах ґратки (рис. 3 г). У процесі опромінення (рис. 4), з ростом дози до $D \leq 2,0 \times 10^{11} \text{ Гр}$ ($F \leq 2,5 \times 10^{19} \text{ ел./см}^2$), амплітуда оже-піку Cs(563* eV) росте, а I(511* eV) – зменшується, що свідчить про зміну стехіометрії поверхні I_{Cs}/I_I із збагаченням її компонентою цезію (крива 1, оже-спектр б). Схематичне представлення перебігу процесів накопичення радіаційних дефектів та радіолізу поверхні кристала CsI у залежності від дози (флюенса) радіаційного опромінення наведено на рис. 3.

При подальшому опроміненні в стехіометрії поверхні CsI (рис. 4) спостерігаються особливості, однак у всьому діапазоні доз опромінення стехіометрія, по відношенню до початкової I_{Cs+}/I_I (спектр а), коли йони Cs_c^+ та I_a^- знаходяться в регулярних катіонних та аніонних позиціях, порушена у бік збільшення на поверхні концентрації цезію n_{Cs} (крива 1). Особливим є те, що при дозах опромінення $D \geq 2,5 \times 10^{11} \text{ Гр}$ ($F > 3,0 \times 10^{19} \text{ ел./см}^2$) відбувається остання стадія радіолізу поверхні кристала CsI з утворенням у поверхневій області кристалічної матриці вкраплень фази металічного цезію Cs_M^0 , підтвердженням цього є спостережувана зміна у структурі дублетного оже-піка цезію Cs(563*, 575 eV) (спектр в).

Починаючи з цих доз опромінення (рис. 4), для Cs з деякою квазіперіодичністю спостерігаються оже-спектри (спектри з, д), характерні для атомів металічного Cs_M^0 , “вкрапленого” у кристалічну ґратку CsI, оскільки відомо [21], що для атомів Cs у металічній фазі амплітуда оже-піка Cs_M^0 (563* eV) менша амплітуди Cs_M^0 (575 eV) при відліку від “середини” дублета вниз (спектри з, д). Подібна квазіперіодичність емісії заряджених частинок від кількості послідовних імпульсних опромінь N лазером спостерігалася для поверхонь CsI при їх опроміненні ЛВ й наведена вище на рис 2.

2.3. Механізм динаміки радіолізу поверхні кристала CsI під впливом концентрованих потоків енергії: роль електронних та теплових збуджень. Немає сумніву, що у процесі опромінення відбувається радіоліз поверхні CsI з її деструкцією і виділенням у вакуум галогену – атомів йоду (I^0), як результату розпаду поверхневих електронних збуджень (аніонних екситонів) і фокусованих вздовж напрямку $\langle 100 \rangle$ послідовних зміщуючих зіткнень [11, 13], а також термодесорбції молекулярного йоду

(Γ_2^0). Ці процеси зумовлюють зміну стехіометрії поверхні у бік надлишку Cs^+ , який на початку опромінення знаходиться у катіонних вузлах ґратки Cs_c^+ поряд з великою кількістю утворених аніонних вакансій u_a^+ та $F_s(u_{as}^+e^-)$ -ЦЗ (рис. 3 та 4). Тому, протягом перших 5-7 хв. електронного опромінення спостерігається “збільшення” на поверхні концентрації Cs_c^+ (рис. 4, оже-спектри *a, б*). При цьому у поверхневій області накопичується значна кількість F-ЦЗ, які при концентраціях $N_F = 10^{19}$ -

$$n[8Cs_c^+ + F(u_a^+e^-)] \cong n[Cs_c^+ - e^{-*}] = n(Cs_c^+e^-) = nCs^0 \rightarrow Cs_M^0 \quad (3)$$

де $8 \ll n \leq N_F$, що спостерігається в оже-спектрах вже при $t_{опр.} = 7-8$ хв. Зауважимо, що при розгляді електронних $F(u_a^+e^-)$ -ЦЗ в кристалах CsI у наближенні сильного зв'язку вважають, що хвильові функції електрона відповідають випадку, коли його заряд рівномірно розподілений на найближчих восьми іонах Cs_c^+ (рис. 3 з). Відмітимо також, що у кристала CsI і у металічного цезію Cs_M^0 однаковий тип ґраток – об'ємцентрована кубічна, а сталі ґраток для них не сильно відрізняються і відповідно рівні 0,457 та 0,608 нм, що сприяє структурному фазовому переходу $n(Cs_c^+e^-) \rightarrow Cs_M^0$ (3). Тому, на певному етапі зростання кількості агрегатів $nF(u_a^+e^-)$, тобто колоїдних частинок $n(Cs_c^+e^-)$, повинен відбуватись структурний фазовий перехід і оже-спектр із характерного для Cs_c^+ у вузлах кристалічної ґратки CsI переходить в характерний для Cs_M^0 у металічній фазі (рис. 4, спектри *в-д*).

Очевидно, що зміна числа атомів у кластері і у його оточенні викликає перебудову електронної структури в кластері при утворенні фази. Відзначимо, що по мірі зростання кластера колоїдних частинок властивості нової фази набуваються стрибкоподібно (структурний фазовий перехід $n(Cs_c^+e^-) \rightarrow Cs_M^0$) при накопичуванні у кластері колоїдних частин Cs^0 на рівні $\geq 10^{12}$ [16, 17]. Розгортання процесу радіолізу у поверхневому шарі кристалів CsI при високоінтенсивному опроміненні схематично подано на рис. 3 та 5.

Нагадаємо, що у CsI, на відміну від інших ЛГК, накопичення радіаційних дефектів (РД) відбувається при інтенсивному опроміненні, коли проходження рекомбінацій первинних F, H-пар починає блокуватися конкуруючим процесом агрегації однойменних РД – електронних та діркових з

10^{20} см^{-3} коагулюють з утворенням металічної фази Cs_M^0 (що спостерігається в оже-спектрах при $D \geq 2,5 \times 10^{11}$ Гр ($F > 3,0 \times 10^{19}$ ел/см²)).

Формування металічної фази Cs_M^0 у кристалічній ґратці CsI відбувається через формування дефектів в аніонній підґратці – електронних F-ЦЗ, їх агрегатів – X(nF)-центрів і, зрештою, колоїдних частинок Cs^0 , які утворюються з каркасних іонів катіонної підґратки Cs_c^+ і електронів “локалізованих” на u_a^+ (рис. 3 *в* та *з*):

формуванням їхніх агрегатів та кластерів [14 - 17], що й сприяє радіолізу. Модельне представлення взаємного просторового розділення електронних та діркових “генетично пов'язаних” первинних F, H – пар дефектів та розгортання радіолізу, за участю активуючих виділення фаз домішкових A^+ - та A^0 -центрів, характерних для ЛГК, вирощених на повітрі методом Кіропулоса, демонструє рис. 5.

З рис. 4 видно, що при часах опромінення $t_{опр.} \geq 9-10$ хв. стехіометрія поверхні кристалу CsI змінюється з деякими особливостями. Крім того, спостерігається з деякою квазіперіодичністю металічна фаза Cs_M^0 (при послідовному записі оже-спектрів в процесі опромінення). Така поведінка стехіометрії та квазіперіодична поява фази Cs_M^0 із зростанням дози опромінення може бути

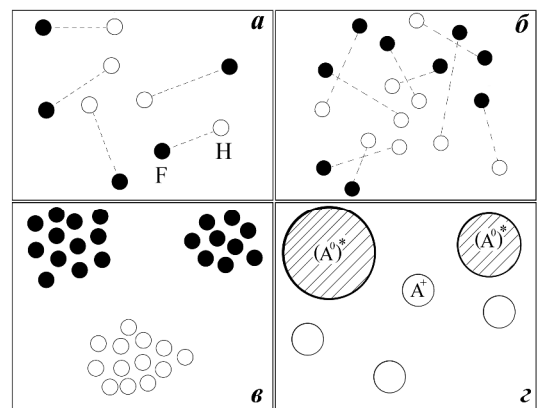


Рис. 5. Загальне модельне просторово-часове представлення протікання процесу радіолізу у приповерхневому шарі ЛГК: *a* – взаємного просторового розділення електронних та діркових “генетично пов'язаних” первинних F, H-пар дефектів; *б, в* – формування агрегатів однотипних радіаційних дефектів внаслідок просторово-часового пересичення кластерів дефектів; *з* – стрибкоподібне утворення і виділення фаз компонент кристала за участю активуючих цей процес (A^+ та A^{0*})-домішкових центрів.

зумовленою: термодесорбцією продуктів радіолізу (I^0, I_2^0, Cs^0) з поверхні кристала; знову ж з подальшою її деструкцією по I^0 , дифузії I^0, I_2^0 з глибини проникнення електронного пучка та їх термодесорбцією, що у черговий раз приводить до зміни стехіометрії в бік Cs_c^+ і утворення Cs_M^0 після певної дози електронного опромінення.

Значно більша швидкість випаровування молекулярного йоду I_2^0 при радіолізі CsI спричинена низькими його температурами кипіння і випаровування (наприклад, при 10^{-1} Тор $T_{кип.} = 285$ К). В той же час, для металічного Cs_M^0 $T_{кип.} = 390$ К при 10^{-3} Тор [20], а вакуум у камері екс-спектрометра 1×10^{-9} Тор. Крім того, локальне підвищення температури поверхні кристала при потужності електронного пучка $\geq 3 \times 10^5$ Вт/м², згідно з оцінками, може досягати $T_{пов.} \leq 350-400$ К, що зумовлює зміну її стехіометрії протягом всього часу опромінення у бік надлишку цезію у порівнянні з початковою. У [23] встановлено, що термодесорбцією компонент та їх фаз з поверхні не можна нехтувати, якщо потужність електронного потоку на поверхню є більшою за 10 Вт/м². Тому при опроміненні CsI термодесорбція продуктів радіолізу поверхні відіграє важливу роль у зміні її стехіометрії.

Отже, у радіаційно-стимульованих процесах на поверхні кристалів CsI при великих поглинутих дозах опромінення $D \geq 10^5-10^6$ МГр важливу роль відіграє агрегація РД з виділенням фаз компонент та глибокий радіоліз поверхні кристалу й сублімація продуктів радіолізу.

Основним РД при таких дозах опромінення є агрегати електронних центрів nF (M-, R-, X-) і діркові nV (V_2 -, V_3 -) центри та макродефекти – металічні колоїди Cs_M^0 і виділення аніонних продуктів радіолізу – атомарного, молекулярного йоду I^0, I_2^0 , а також фази йоду (рис. 5). Яскраво вираженим є утворення із колоїдів Cs^0 фази металічного цезію

Cs_M^0 при $F > 3,0 \times 10^{19}$ ел/см² ($D \geq 2,5 \times 10^5$ МГр). У цьому процесі спостерігається “квазіперіодичність” у залежності від дози опромінення (рис. 4), хоча стехіометрія поверхні в процесі електронного опромінення поверхні кристалів CsI завжди порушена у бік нестачі йоду.

Динаміка зміни стехіометрії поверхні кристала CsI під дією ЛВ, що зазнає радіолізу при $T \cong T_{пл.}$, в основному, визначається швидкостями дифузії компонент матриці в полі температурного градієнта по сиченню пучка ЛВ і їх розпиленням. Швидкість випаровування фаз компонент кристалу, які накопичуються на поверхні, визначається

рівноважним тиском їх насиченої пари [20]. Тиск насиченої пари атомів фази металічного Cs_M^0 при температурі $T \cong T_{пл.}$ (і сублімації) значно менший, ніж насиченої пари молекулярного йоду I_2 [20]. Тому при температурах, близьких до температури плавлення (спричинених дією концентрованих потоків енергії), поверхня CsI може збагачуватись йодом внаслідок різниці швидкостей випаровування фаз компонент, накопичених у поверхневому шарі кристалу.

Висновки

Встановлено, що зміна стехіометрії поверхні CsI та KCl при дії ЛВ при низьких температурах опромінованих поверхонь визначається переважно електронними механізмами розпилення галогена, тому в цьому температурному діапазоні поверхні CsI та KCl збагачуються металічною компонентою.

Коли ж за рахунок сильної термічної дії потоків енергії ЛВ на поверхні кристалів досягаються температури, близькі до температур плавлення, зміна стехіометрії визначається швидкостями дифузії до поверхні та випаровування компонент, тоді поверхня CsI може збагачуватись галогеном, а KCl – металом.

В цілому, зміна стехіометрії поверхні CsI при дії електронів і ЛВ, визначається подібними механізмами. При низьких температурах поверхонь переважають електронні механізми розпилення галогена. Поверхні CsI збагачуються при цьому компонентою Cs_c^+ , та металом Cs_M^0 .

При лазерному опроміненні накопичення цезію на поверхні приводить до підсилення термічних ефектів за рахунок поглинання ним ЛВ. При сильній термічній дії ЛВ і бомбардуючих електронів, коли на поверхні досягається висока температура, зміна стехіометрії визначається співвідношенням швидкостей дифузії до поверхні та випаровування компонент.

В залежності від флюенса та дози опромінення динаміка зміни стехіометрії поверхні кристалів CsI та KCl під впливом лазерного та електронного опромінення носить якісно подібний квазіперіодичний характер.

Галій П.В. – д. ф.-м. н., професор кафедри фізики напівпровідників;

Тузяк О.Я. – к. ф.-м. н., доцент кафедри фізики твердого тіла;

Цвєткова О.В. – провідний інженер кафедри електроніки;

Яровець І.Р. – аспірант кафедри фізики напівпровідників.

[1] M.E. Globus, Neorganicheskie scintilljatory. Novye i tradicionnye materialy (Akta, Har'kov, 2001).

[2] L.F. Drummy, S. Apt, D. Shiffler [at al.], J. Appl. Phys. 107(11), 113304 (2010).

- [3] R.M. Ribeiro, J. Coutinho, V.J.B. Torres [at al.], Phys. Rev. B 74(3), 035430 (2006).
- [4] X. Ying, Z. Ni, Computational Materials Science 48(3), 658 (2010).
- [5] V.E. Rogalin, Lazerno-opticheskie sistemy i tehnologii: sbornik statej FGUP "NPO Astrofizika", c. 70 (2009).
- [6] I. Antoniv, I. Garapyn, R. Didyk, Radiati-on Effects and Defects in Solids 136(4), 57 (1995).
- [7] V.T. Sotnikov, S.S. Dobrotvorskij, Je.F. Zapechel'njuk [i dr.], FTT, 26(7), 2254 (1986).
- [8] P.V. Galiy, S.S. Dobrotvorskij, T.M. Nenchuk, Radiation Effects in Insulators : 10th Intern. conf., 18-23 July 1999. : abstr. – Jena, (1999).
- [9] A.V. Zoteev, P.K. Kashkarov, V.F. Kiselev, Poverhnost'. Fizika, himija, mehanika 5, 97 (1993).
- [10] T. Shibata, S. Iwai, T. Tokizaki [at al.], Phys. Rev. B 49(18), 13255 (1994).
- [11] P.D. Townsend, Nucl. Instrum. and Meth. 198(2), 9 (1982).
- [12] M. Szymonski, A. Droba, M. Goryl [at al.], J. Phys.: Condens. Matter. 18(30), S1547 (2006).
- [13] P.V. Galij, T.M. Nenchuk, O.Ja. Tuzjak, I.R. Jarovec', Himija, fizika ta tehnologija poverhni 4(2), 132 (2013).
- [14] V.Ju. Jakovlev, FTT, 26(11), 3334 (1984).
- [15] P.V. Galij, T.M. Nenchuk, O.P. Poplavs'kij, O.Ja. Tuzjak, Fizika i himija tverdogo tila 13(3), 827 (2012).
- [16] P.V. Galiy, J.S. Pankiv, O.V. Tsvetkova, ICDIM-96 Defects in Insulating Materials : 13th Intern. conf., 15-19 July 1996. : abstr. (Winston-Salem, 1996).
- [17] P.V. Galiy, Radiation Measurements 30(1), 41 (1999).
- [18] F. Domann, M. Becker, A. Guenther [at al.], Appl. Optics. 25(1), 1067 (1986).
- [19] A.A. Manenkov, A.M. Prohorov, UFN 148(1), 179 (1986).
- [20] V.A. Rabinovich, Kratkij himicheskij spravochnik (Himija, Leningrad, 1978).
- [21] Handbook of Surface and Interface Analysis. Methods for Problem-Solving. [2nd ed., Ed. by John C Riviere and Sverre Myhra] (CRC Press., 2009).
- [22] P. Galij, T. Nenchuk, Visn. L'viv. un-tu. Ser. fiz. 32, 121 (1999).
- [23] V.I. Ageev, Poverhnost'. Fizika, himija, mehanika 4, 1 (1982).

P.V. Galiy¹, O.Ya. Tuziak², O.V. Tsvetkova¹, I.R. Yarovets¹

Dynamics of Surface Stoichiometry Change of CsI Crystals Under the Condensed Energy Flux: Role of Thermal and Electron Excitations

Ivan Franko Lviv National University,

¹Electronics faculty, ²Physics faculty, 50 Drahomanov Str., Lviv, 79005, E-mail: galiy@electronics.wups.lviv.ua

Dynamics of CsI and KCl crystals surface stoichiometry change under electron and neodymium IR-laser irradiation was investigated. It was determined, that at low temperatures of irradiated surfaces change of CsI and KCl surfaces stoichiometry is defined mainly by electron mechanisms of halogen sputtering, thus both surfaces are enriched with metallic component. When at the crystals surfaces are achieved high close to melting temperatures, surfaces stoichiometry change is defined by the rates of component's diffusion to the surface and evaporation, in that case CsI surface is enriched with halogen, while KCl surface – with metal. These processes are quasi-periodical and dependent on fluence and irradiation dose.

Keywords: laser and electron irradiation, auger-electron spectroscopy, surface stoichiometry of alkali halides crystals, surface defects.