

П.В. Галій¹, Т.М. Ненчук¹, О.П. Поплавський², О.Я. Тузяк³

Растрова електронна та атомно - силова мікроскопії радіолізу поверхонь плівок CsI при високоінтенсивному електронному опроміненні

Львівський національний університет імені Івана Франка,

¹*факультет електроніки, вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005*

³*фізичний факультет, вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005*

²*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,*

фізико-технічний факультет, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, e-mail: galii@electronics.wups.lviv.ua

У роботі наведені результати дослідження методами растрової електронної та атомно-силової мікроскопії закономірностей процесів деструкції, дефектоутворення і радіолізу поверхні плівок CsI при опроміненні електронами середніх енергій у широкому діапазоні потужностей і доз опромінення. Оцінено потужності та дози опромінення, при яких відбувається поява фазових наноутворень та нано- і мікропор на поверхні CsI, що отримано вперше методом атомно-силової мікроскопії на нанорівні. Встановлені дози електронного опромінення, при яких має місце радіоліз поверхні плівок CsI з “виділенням” нано- і мікрофаз та формування наноутворень на них.

Ключові слова: плівка йодиду цезію, радіоліз поверхні, растрова та атомно-силова мікроскопії.

Стаття поступила до редакції 03.02.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Лужно-галоїдні кристали (ЛГК) CsI та їх тонкі шари є високоефективними емітерами електронів та фотонів при електронному чи X-опроміненні, чим пояснюється їх використання у якості сцинтилюючих детекторів іонізуючого випромінювання [1, 2]. Саме кристали CsI та їх тонкі шари, як чисті, так і леговані Na, Tl, CO₂ є ефективними сцинтиляторами і запам'ятовуваними матеріалами, які працюють в радіаційних полях [3, 4].

Тому дослідження процесів на поверхні сполуки CsI, кристали і плівки якої працюють у радіаційних полях в якості перетворювачів іонізуючого випромінювання є важливими як для розуміння розвитку радіаційних процесів при опроміненні іонізуючими потоками великих густин, так і для встановлення граничних радіаційних навантажень, при яких на поверхні проходить незворотня коагуляція радіаційних дефектів (РД) з виділення фаз компонент. Більше того, подібні дослідження важливі для розвитку радіаційно-хімічних нанотехнологій на поверхні ЛГК [5 - 8]. Тому у роботі наведені результати дослідження методами скануючих зондових мікроскопій мікро- і наноутворень на опроміненних електронами поверхнях CsI.

I. Теоретичні вихідні положення

1.1. Процеси дефектоутворення у приповерхневому шарі ЛГК.

Електронні процеси радіаційного дефектоутворення на поверхні і в приповерхневому шарі ЛГК відрізняються від таких же процесів в об'ємі кристалів. В останньому випадку відбувається накопичення у гратці комплементарних пар дефектів – електронних F- і діркових V-центрів забарвлення (ЦЗ), або ж радіаційних дефектів (РД) з можливою зворотною рекомбінацією пар. При радіаційному дефектоутворенні у приповерхневому шарі можлива деструкція поверхні по галогену і накопичення тільки однієї компоненти комплементарної пари – аніонних вакансій $\alpha(J_a^+)$, або $F(J_a^+e^-)$ -ЦЗ у поверхневому шарі, а на поверхні $a_s(J_{as}^+)$, або $F_s(J_{as}^+e^-)$ – поверхневих РД (рис. 1). Це є причиною більш швидкого і первинного радіаційного руйнування поверхні кристалів CsI (через деструкцію поверхні) у порівнянні з об'ємом.

При опроміненні ЛГК CsI високоенергетичними електронами, коли в треках електронів з великою

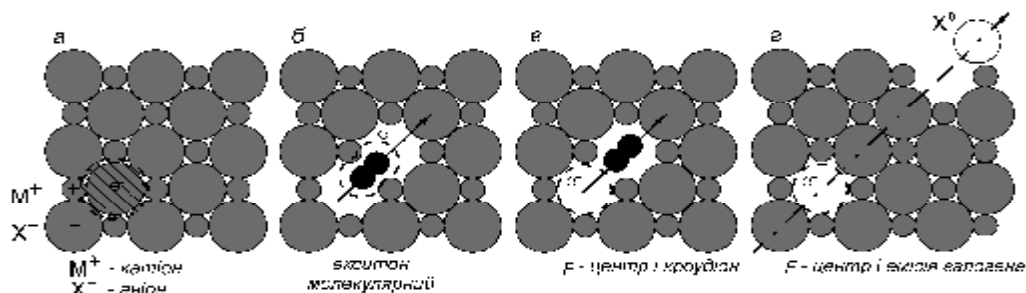


Рис. 1. Модельне представлення деструкції поверхні ЛГК CsI при опроміненні електронами з енергіями $E_e \geq (2 - 3) \times E_g$: розміщення аніонів $\Gamma(X^-)$ та катіонів $Cs^+(M^+)$ в площині (110) кристалу CsI та генерація при опроміненні електронно-діркової пари (а), екситона (б), динамічного кроудіона (в), що приводить до утворення дефектів в об'ємі кристала та деструкції його поверхні (г) по галогену $\Gamma^0(X^0)$. (Екситонний механізм деструкції поверхні – утворення динамічного кроудіона вздовж галогенного ряду $\langle 001 \rangle$ біля поверхні з виштовхуванням атомарного йоду (атома галогену) $\Gamma^0(X^0)$ та формуванням поверхневого електронного $F_s (J_{as}^+ e^-)$ – центра (РД).

Таблиця 1

Глибини проникнення електронів у CsI та швидкості генерації електронно-діркових пар ($E = 3/10$ кеВ, $j \approx 10 \text{ A/m}^2 = 6,25 \cdot 10^{15} \text{ ел./см}^2 \cdot \text{с}$, $E_e \approx 2,5 E_g$)

Кристал	E_g , еВ	r , г/см ³	$Z_{эф.}$ в. о.	$A(Z_{эф.})$, а.о.м.	d , нм (3/10 кеВ)	N_p^* , 10^{22} ел/см ³ с
CsI	6,0	4,51	54	131,3	130,2/702,6	9,88/-

щільністю генеруються електронно-діркові пари і екситони, ефективно утворюються як F-центри, так і складні, стабільні до 370 К $V2((I_3^-)_{аса})_0$ - ЦЗ, для утворення яких необхідна взаємодія кількох РД. $V2$ центр – це I_3^- іон-молекула, яка займає дві аніонні (а) та одну катіонну (с) позиції (U_a^+ , U_c^- вакансії), орієнтована в ґратці CsI вздовж напрямку $\langle 111 \rangle$ і є нейтральним комплексним РД.

В ЛГК механізм утворення РД може бути як екситонним, так і електронно-дірковим, і при опроміненні іонізуючими частинками з енергіями $E > E_{ex} + E_g$ справедливі реакції

$$e^- + e_s^+ \rightarrow e_{as}^0 \rightarrow F(v_a^+ e^-) + H(i_a^0). \quad (1)$$

При стаціонарному опроміненні ЛГК електронами середніх енергій швидкості генерації електронних збуджень (електронно-діркових пар та екситонів) N_p^* становлять

$$N_p^* = \frac{j \times E}{E_e \times d}, \quad (2)$$

де j – густина потоку опромінюючих електронів ($j \approx 6,25 \cdot 10^{12} - 6,25 \cdot 10^{16}$ ел./см²·с); E – їх енергія; d – глибина проникнення у речовину. Загалом порогова енергія електрона E_e , яка необхідна для утворення однієї електронно-діркової ($e^- - e^+$)-пари і яка забезпечує ударну іонізацію речовини рівна:

$$E_e = 2E_g \times \left(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*}\right) \quad (3)$$

де m_e^* та m_h^* – ефективні маси утворених вільних електронів та дірок. При $m_e^* \ll m_h^*$ з (3) маємо $E_e = 2E_g$, а при $m_e^* = m_h^*$: $E_e = 4E_g$, і енергія E_e може бути обчислена як $E_e \approx (2-3) \times E_g$. E_g – ширина забороненої зони опромінюваної речовини.

Електрони, котрі бомбардують ЛГК, проникають в тонкий приповерхневий шар, і вся енергія бомбардування виділяється у ньому. Глибина проникнення електронів у речовину до повної втрати їх енергії може бути визначена з рівняння

$$d = \frac{52 \times A(Z_{эф.})}{r \times Z_{эф.}} \times E^n \cos b, \quad (4)$$

де d – в нм; r – густина речовини в г·см⁻³; E – у кеВ; $n = 1,4 - 1,7$ залежно від $Z_{эф.}$; $A(Z_{эф.})$ – атомна вага елемента, порядковий номер якого $Z = Z_{эф.}$; b – кут падіння електронного променя на поверхню. Зауважимо, що для сполук $Z_{эф.}$ обчислюється як $Z_{эф.} = \sum_i n_i Z_i / \sum_i n_i$, де n_i – кількість i -х атомів у сполуці, Z_i – відповідний порядковий номер i -го елемента сполуки. Для CsI $d = 125 - 130$ нм при енергії бомбардуючих електронів 3 кеВ (див. табл. 1).

Особливістю дефектоутворення у ЛГК при опроміненні електронами є сильна взаємодія значної частини близько розміщених (в треку бомбардуючого електрона) генерованих первинних РД. Якщо врахувати, що ефективності розпаду екситонів (1) на

первинні F, H-пари РД становлять $\eta \cong 0,05 - 0,10$, то співвідношення швидкостей генерації РД залишаються такими ж, як і для e-, e+-пар [9]. Це може приводити до швидкого накопичення складних електронних та діркових центрів, як результату пересичення генерованих первинних пар дефектів у просторі і часі.

1.2. Особливості дозиметрії приповерхневого шару.

Опромінення електронами високих енергій і густини електронного потоку, внаслідок сильної взаємодії з речовиною, веде до розсіяння їх енергії у тонкому поверхневому шарі і, відповідно, до інтенсивнішого радіаційного руйнування поверхні.

В радіаційній фізикохімії поверхні при опроміненні частинками з енергіями $E_e \cong (2 - 3) \times E_g$, поняття флюенса $\Phi = j \times t$ (j – густина потоку частинок, а t – час опромінення) є іноді більш важливим, ніж доза опромінення – D , особливо коли флюенс досягає значень, більших за поверхневі концентрації частинок речовини ($\approx 10^{14}$ часток/см²). Тому, оскільки в роботі досліджуються електронні процеси радіаційного дефектоутворення на поверхні і в поверхневих шарах CsI ($d_{\max} \leq 0,6 - 0,7$ мкм), наводяться два параметри – доза і флюенс опромінення (D і Φ). Діапазону густин збуджуючого електронного потоку $0,01 - 2$ А/м² ($6,25 \cdot 10^{12} - 1,3 \cdot 10^{15}$ ел./см²·с) відповідає діапазон флюенсів $3,75 \cdot 10^{14} - 1,0 \cdot 10^{18}$ ел./см².

Поглинуті приповерхневим шаром дози стаціонарного електронного опромінення D та потужності дози G можуть бути оцінені згідно

$$D = \Delta W / \Delta m = jUt / \rho d, \quad \text{та} \quad G = \Delta D / \Delta t, \quad (5)$$

де ΔW – енергія опромінення, що передається поверхневому шару речовини масою Δm ; j – густина струму опромінення; U – прискорююча бомбардуючі електрони напруга; t – час чи тривалість Δt опромінення; ρ – густина речовини; d – енергетично-залежна глибина проникнення у речовину бомбардуючих електронів (4).

II. Експериментальні результати та обговорення

Результати дослідження деструкції поверхні та розвитку процесу радіолізу при електронному опроміненні кристалів CsI наведені нами в [10 - 12]. Вказані результати одержані для поверхні та приповерхневого шару кристалів CsI методами Оже-електронної (ОЕС) та екзоелектронної емісійних спектроскопій і описують вказані процеси на макрорівні.

Дослідження розвитку процесу радіолізу поверхні плівки CsI, наведені в даній роботі, проведені з використанням саме методів зондових мікроскопій поверхні: растрової електронної (РЕМ) з використанням електронного мікроскопа DSM 982 Gemini (ZEISS) та контактної скануючої атомно-силової мікроскопії (АСМ) на апараті "Omicron NanoTechnology STM/AFM System". Методи скануючих зондових мікроскопій дозволяють, у певних випадках, досліджувати динаміку розвитку радіаційних пошкоджень саме поверхні (деструкції та радіолізу) на нано- та мікро рівні: від утворення агрегатів з первинних РД, дислокацій, кристалітів, коагулятів, до формування фаз компонент [5 - 8, 13].

Зондові мікроскопії на сьогодні можуть забезпечити латеральне розділення від 15 - 20 Å (РЕМ) до 3 - 5 Å (АСМ, СТМ), а також одержати локальну електронно-енергетичну структуру і густину станів провідних поверхонь методом скануючої тунельної спектроскопії (СТС) та локальну динаміку силових взаємодій у контактній моді атомно-силової спектроскопії (АСС) [14, 15].

Зауважимо, що метод АСМ є найбільш придатним для дослідження з атомним розділенням непровідних поверхонь та таких, що не містять частинок, які слабкозв'язані з поверхнею. Поверхні плівки CsI досліджувались контактною АСМ в режимі постійної сили взаємодії на рівні 4 - 6 нН. АСМ-топограми, одержані скануванням пірамідального кремнієвого коромисла (cantilever Nanosensors Pointprobe PPP-CONT Pt, радіус

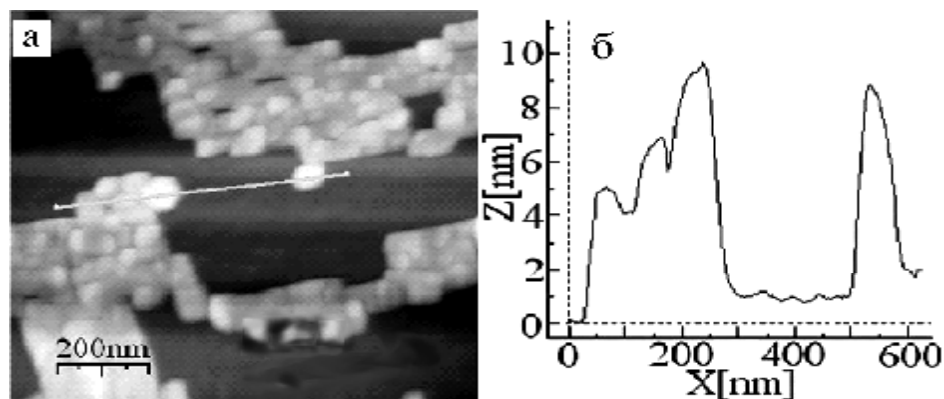


Рис. 2. а). Топограма поверхні плівки CsI/c-Si(001) (ділянка 1×1 мкм²) з інтегральною товщиною ≈ 10 моношарів (МШ), осадженої при 295 К і прогрітої 5 хв при 550 К. Відпал формує острівцеву (3D) полікристалічну плівку, елементами якої є кубічні нанокристали. б). Профіль сформованої відпалом острівцевої "кристалічної" плівки вздовж лінії, наведеної на рис. 2, а.

заокруглення Si-піраміди менше 7 нм, силова константа коромисла 0,2 Н/м).

2.1. РЕМ радіолізу поверхонь CsI при опроміненні електронами.

Методом РЕМ досліджувались тонкі плівки CsI розміром $8 \times 8 \text{ мм}^2$ і товщиною $d \leq 120 - 130 \text{ нм}$, отримані у вакуумі 10^{-7} Тор методом термічного випаровування кристалічних наважок CsI з осадженням випарів на монокристалічні кремнієві (с-Si) поліровані підкладки. Отримувані плівки CsI, навіть значно менших товщин, є полікристалічними (рис. 2, а), тому всі закономірності, що до проходження процесів радіаційного руйнування, встановлені раніше для кристалів CsI, справедливі й для плівок, як і навпаки. Великі розміри плівок, досліджуваних методом РЕМ, дозволяли вибрати велику множину опромінюваних електронами ділянок, а також ділянок для налаштування апаратури з необхідною візуальною якістю зображення.

Для забезпечення поверхневої провідності і зняття позитивного потенціалу поверхні плівок вони перед дослідженнями покривались тонким (5 - 10 нм) шаром золота/паладію. Плівки переносились через повітря і поміщались у вакуумну камеру РЕМ DSM 982 Gemini (ZEISS). Зразки опромінювалися електронами бомбардуючого пучка з енергією 10 кеВ і густиною струму 20 А/м^2 ($1,25 \cdot 10^{16} \text{ ел/см}^2 \cdot \text{с}$) у растровому режимі *in situ* при тиску залишкових газів 10^{-6} Тор . З метою мінімізації радіаційного впливу зондуєчого пучка електронів на поверхню, при отриманні топограм параметри зондуєчого пучка становили 4 кеВ, 2 - 10 А/м². Зауважимо, що

зменшення енергії “зондуєчих” електронів (4 кеВ) при записі топограм більш, ніж у двічі, в порівнянні з “бомбардуючими” (10 кеВ), зменшує поглинені у приповерхневому шарі зразка дози опромінення майже у стільки ж разів при “прострільованих” товщинах плівок. Співвідношення енергій (і, відповідно, глибин проникнення (4)) електронів і товщин напилених плівок, коли глибини проникнення у 4 рази більші за товщину плівок, забезпечувало їхній “простріл”, таким чином було мінімізовано заряджання плівок при записі топограм.

Флюенси опромінення у растровому режимі при вказаних вище енергіях (10 кеВ) і густинах потоку ($1,25 \cdot 10^{16} \text{ ел/см}^2 \cdot \text{с}$) опромінюєчих електронів змінювались у діапазоні $\Phi \leq 7,5 \cdot 10^{17} - 10^{20} \text{ ел/см}^2$. Типові топограми мікрорельєфу поверхонь плівок CsI після різних доз електронного опромінення, одержані методом РЕМ наведені на рис. 3, б - г.

З одержаних топограм мікрорельєфу поверхні опромінених плівок CsI можна зробити висновок, що в даних умовах опромінення, на першій стадії радіолізу, коли $\Phi \leq 7,5 \cdot 10^{18} \text{ ел/см}^2$, утворюються об’ємні виділення фази галогену, які виділяються у вакуум (рис. 3, б). Так, у [16] методом РЕМ на простріл виявлено, що у подібних умовах опромінення тонких (50 нм) кристалічних CsI-зрізів, можливе виділення фази кристалічного йоду. Збільшення дози опромінення у діапазоні флюенсів до $\Phi \leq 2 \cdot 10^{19} \text{ ел/см}^2$ приводить до появи на поверхні макродефектів, які по контрасту і зображенню можна ідентифікувати як мікропори розміром до 20 - 50 нм. “Відтінення” дефектів зміною режиму запису топограм (зворотно розсіяні електрони/вторинні

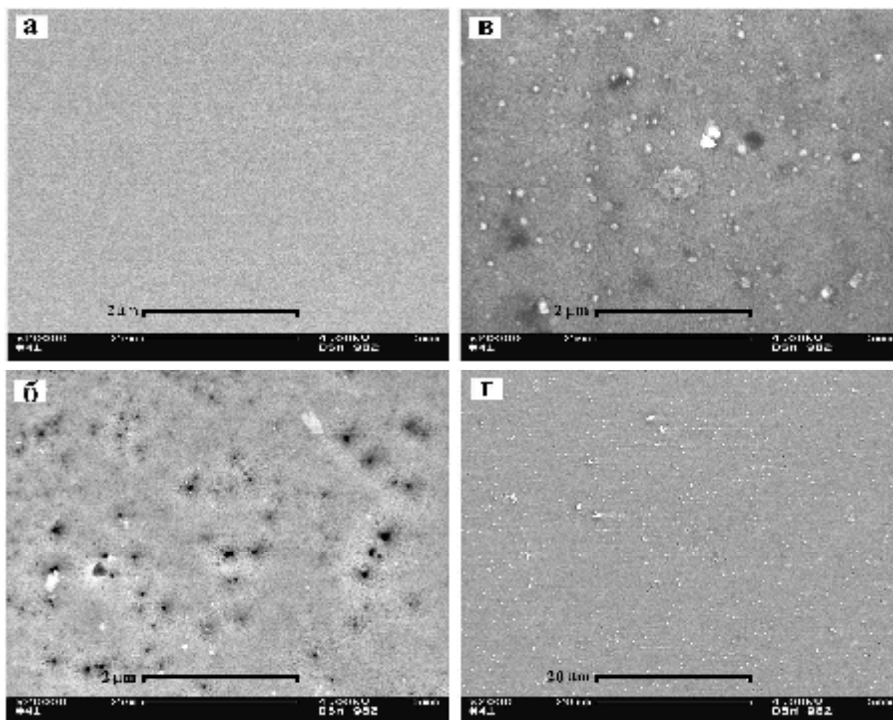
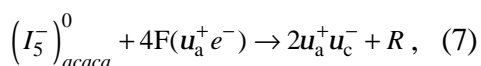
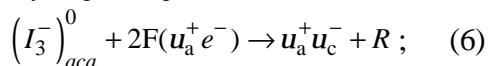


Рис. 3. Мікроструктура поверхні плівок CsI після різних доз електронного опромінення ($E = 10 \text{ кеВ}$; густина електронного потоку $j = 1,25 \cdot 10^{16} \text{ ел/см}^2 \cdot \text{с}$ (20 А/м^2)). Запис мікроструктури плівок проводили при $E = 4 \text{ кеВ}$; $j = 2 - 10 \text{ А/м}^2$: а – “не опромінена” плівка; б – $F = 7,5 \cdot 10^{18} \text{ ел/см}^2$ (10 хв); в, г – $F = 2,25 \cdot 10^{19} \text{ ел/см}^2$ (30 хв).

електрони) дозволило зробити висновок, що вони можуть бути ідентифіковані як мікропори (рис. 3, б). Утворення мікропор є характерним для другої стадії радіолізу галогенідів цезію при $\Phi \leq 1 \cdot 10^{19}$ ел/см².

Утворення вакансійних мікропор в CsI при інтенсивному опроміненні може бути описано реакціями (6) та (7), в яких приймають участь об'ємні виділення йоду в приповерхневій області:



де $u_a^+ u_c^-$ – вакансійна пара (бівакансія), а R – регулярна ґратка.

Третя стадія радіолізу, як можна зробити висновок, починається при флюенсах опромінення $\Phi > 2 \cdot 10^{19}$ ел/см², коли на поверхні плівок CsI вибухоподібно з'являються частинки металічного цезію Cs_M^0 розміром 15 - 20 нм і більше, утворені з катіонного каркаса (рис. 3, в, г), що спостерігалось нами раніше при опроміненні поверхні кристалів CsI.

Саме поява фази металічного цезію Cs_M^0 на деструкуючій поверхні CsI реєструвалась методом Оже-електронної спектроскопії (ОЕС) в [10 - 12].

Таким чином, дослідження інтенсивно протікаючого радіолізу поверхні плівок CsI методом РЕМ дозволяють зробити висновки, що на першій стадії радіолізу проходить коагуляція галогенних продуктів, у результаті якої утворюються об'ємні

виділення галогену та дислокаційні петлі. На наступній стадії виникають мікропори, як агрегати вакансій. В утворенні мікропор (6), (7) приймають

участь вакансії ($n u_a^+ u_c^-$). На третій стадії радіолізу утворюються частинки металічного цезію, що є кінцевими продуктами коагуляції електронних F-ЦЗ. При подальшому опроміненні, коли $\Phi > (2 - 5) \cdot 10^{19}$ ел/см², має місце руйнування структури плівки CsI (рис. 4). Присутність у кристалах CsI домішок катіонів, наприклад, Cd^{2+} (CsI-Cd) не впливала на виявлену послідовність процесу утворення "власних" продуктів радіолізу плівок.

Спостережувану послідовність радіолізу легко пояснити виходячи з різної рухливості генерованих опроміненням первинних F, H-пар точкових РД, при коагуляції яких утворюються вказані продукти радіолізу. З первинних РД, які утворюють вищевказані продукти радіолізу, найбільш рухливі міжвузлові галогенні H-ЦЗ (для CsI енергія активації їх міграції $E_a \approx 0,1 - 0,075$ еВ, а для CsBr – 0,035 еВ [13]). Меншою рухливістю (відповідно, більшою енергією активації міграції) володіють вакансії, для яких $E_a \approx 0,6$ та 0,3 еВ для CsI та CsBr відповідно [16]. Ще меншою рухливістю володіють F-ЦЗ, E_a міграції яких для CsI становить 1,35 еВ.

Співставлення наведених вище енергій активації міграції первинних точкових РД і послідовності розвитку процесу радіолізу поверхні CsI показує, що послідовність утворення продуктів радіолізу визначається рухливістю агрегуючих дефектів. Чим вища рухливість точкових РД, тим на більш ранній стадії проходить їх коагуляція. Однак для того, щоб

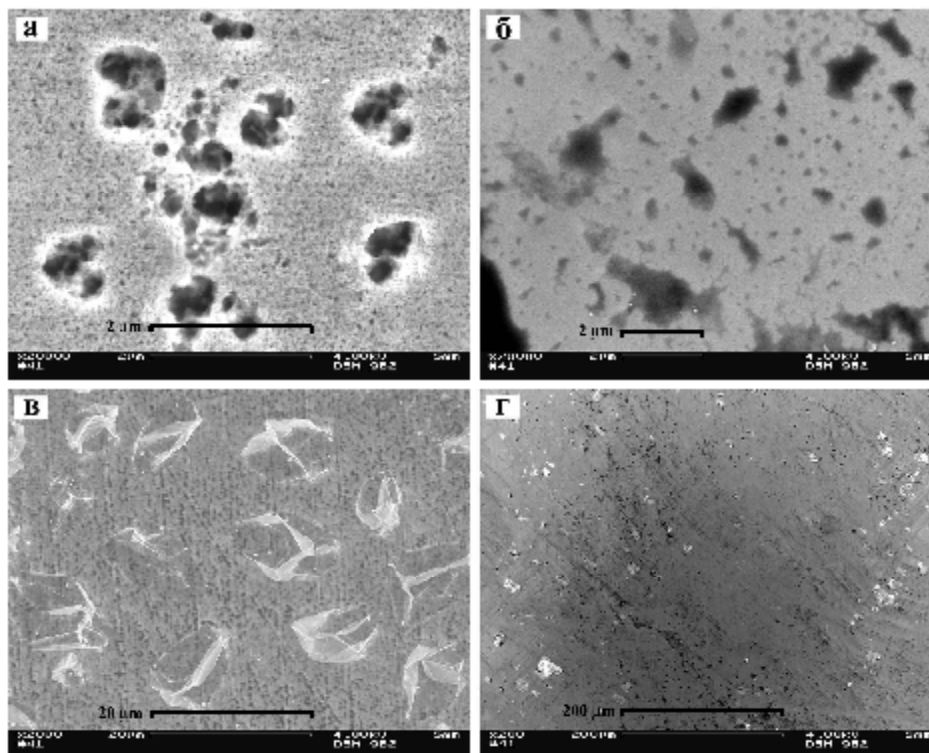


Рис. 4. Мікроструктура руйнування поверхні плівок CsI при великих дозах електронного опромінення ($E = 10$ кеВ; $j = 1,25 \cdot 10^{16}$ ел/см²·с (20 А/м²)): а-г – $F \geq (3,4 - 4,5) \cdot 10^{19}$ ел/см² (45 - 60 хв). Запис мікроструктури плівок після опромінення проводили при $E = 4$ кеВ; $j = 2 - 10$ А/м².

ця закономірність мала місце для CsI, необхідно опромінювати такими потужностями дози, щоб мало місце просторово-часове пересичення РД – швидкості генерації повинні перевищувати швидкості їх рекомбінації, які особливо великі для CsI. Останнім і пояснюється їх найвища радіаційна стійкість в ряду ЛГК. Це як на якісному (опромінення УФ/електронами), так і на кількісному рівні експериментально підтверджено для CsI. При густинах потоку менших $6,25 \cdot 10^{15}$ ел/см²·с утворення і накопичення власних РД матриці в CsI не спостерігається [12, 17, 18].

Утворення кристалічних наростів матриці (рис. 4, а, в, г) на опромінені поверхнях не виділялось в окрему стадію радіолізу, оскільки нарости не представляють собою частинки нової фази. Для їх утворення непотрібне суттєве просторово-часове пересичення первинних РД, а достатньо лише їх радіаційно-стимульованої дифузії до поверхні та взаємодії на поверхні з утворенням кристалічних блоків первинної матриці.

Вкажемо на основні результати, одержані методом РЕМ при растровому опроміненні плівок CsI інтенсивним пучком електронів ($1,25 \cdot 10^{16}$ ел/см²·с, 10 кеВ). Радіоліз плівок CsI протікає у три основні стадії: виділення галогену, утворення мікропор, виникнення металічних частинок цезію. Послідовність стадій радіолізу із зростанням дози опромінення визначається різною рухливістю первинних точкових РД (міжвузельників галогена, вакансій, електронних F-ЦЗ), при коагуляції котрих утворюються агрегати та фази компонент. Зауважимо, що CsBr значно менш радіаційно стійкий до електронного опромінення у порівнянні з CsI [12, 17, 18] і, при однакових умовах опромінення, стадії радіолізу на його поверхні протікають при менших флюенсах опромінення. Так, на поверхні плівок CsI, утворення мікропор і частинок цезію спостерігається при $\Phi > (2 - 5) \cdot 10^{19}$ ел/см², а для CsBr при $\Phi > (2 - 4) \cdot 10^{18}$ ел/см².

Заключним етапом радіолізу CsI можна вважати досягнення концентрації РД порядку $10^{20} - 10^{21}$ см⁻³ (при перерахунку на елементарні точкові дефекти). Агрегація таких концентрацій дефектів ЛГК приводить до утворення $\approx 10^{13} - 10^{15}$ см⁻³ макродефектів, включаючи всі колоїдні РД, появу наростів нових фаз на поверхні, дислокації та утворення мікропор і мікротріщин [19, 20], незважаючи на частковий вихід газоподібних продуктів радіолізу. Внутрішні напруження і мікротріщини, що виникають при цьому, починають руйнувати ґратку. На цій стадії опромінення ($D \geq 6,5 \cdot 10^5$ МГр) відновлення вихідної мікрокристалічної структури стає неможливим [12].

2.2. АСМ наноутворень на поверхнях при опроміненні електронами.

Опромінені електронами плівки CsI досліджувались контактною скануючою АСМ на апараті “Omicron NanoTechnology STM/AFM System” в умовах НВВ 10 - 11 Top. АСМ є найбільш придатним методом дослідження непровідних поверхонь з атомним розділенням. Плівки CsI діаметром $\approx 6 - 7$ мм і товщиною $d \leq 50 - 60$ нм отримувалися *in situ* методом термічного випарування монокристалічних наважок CsI. Випари осаджувались на монокристалічні поліровані n-типу провідності пластинки Si (001) розміром $0,4 \times 8 \times 8$ мм³, що перебували при 295 К. Швидкість осадження випарів та товщина плівок контролювалась кварцевим кристалічним осцилятором і не перевищувала 1 - 10 нм/хв.

АСМ-топограми поверхонь одержані скануванням пірамідальним кремнієвим вістряем у контактній моді зі сталою силою взаємодії 6 нН. Одержані АСМ-топограми поверхонь наведені нижче. Для візуалізації та обробки одержаних сканограм використана спеціальна програма WSxM 4.0 (<http://www.nanotec.es>).

На рис. 2 та 5 наведені АСМ-сканограми плівок CsI/c-Si(001) в процесі їхнього напilenня та

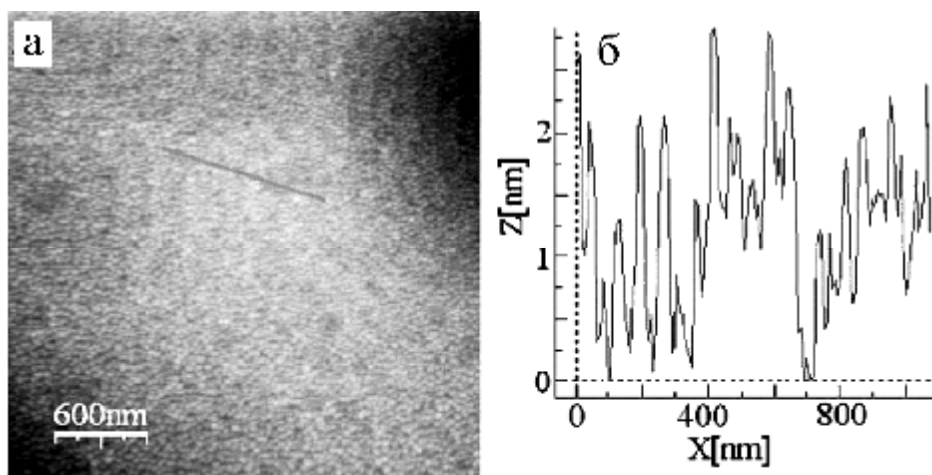


Рис. 5. а). АСМ-зображення плівки CsI/c-Si(001) (ділянка 3×3 мкм²) товщиною ≈ 60 нм, осадженої при 295 К і прогрітої при 550 К протягом 10 хв. б). Профіль сформованої відпадом полікристалічної плівки вздовж лінії, наведеної на рис. 5, а острівцевої “кристалічної” плівки вздовж лінії, наведеної на рис. 2, а.

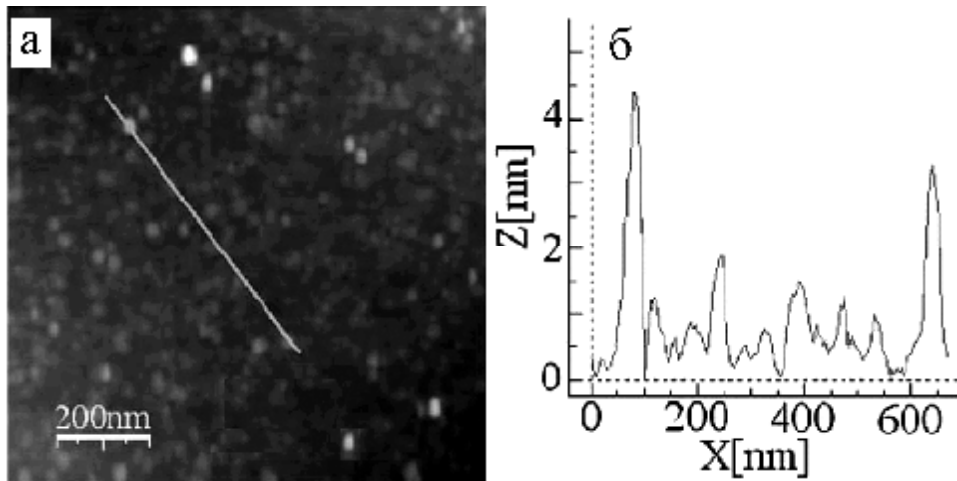


Рис. 6. а). АСМ-зображення плівки CsI (ділянка 1×1 мкм²), опроміненої електронами ($E = 1$ кеВ, $j = 20$ А/м²) протягом 20-30 хв ($F \approx (1,5 - 2,0) \cdot 10^{19}$ ел/см²). **б).** Профіль опроміненої плівки вздовж лінії, наведеної на рис. 6, а. Профіль вказує на присутність виділення фаз на поверхні.

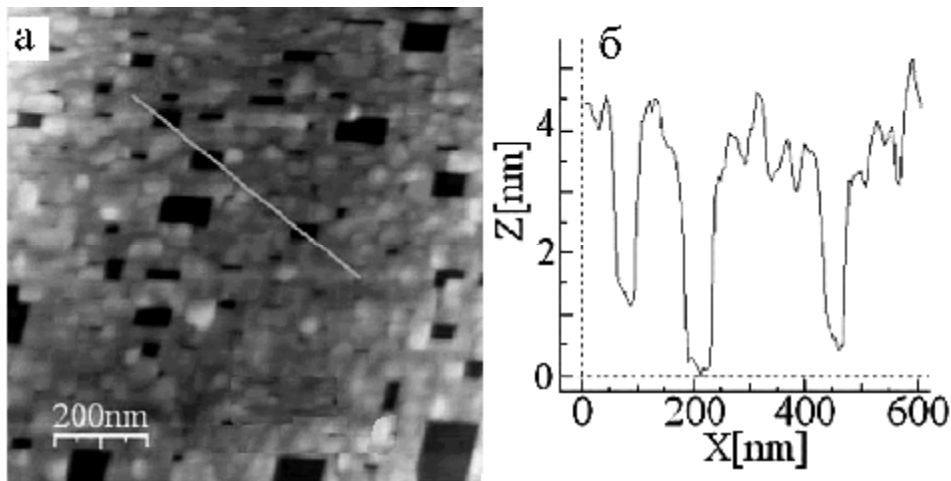


Рис. 7. а). АСМ-зображення плівки CsI (ділянка 1×1 мкм²), опроміненої електронами ($E = 1$ кеВ, $j = 20$ А/м²) протягом 40-60 хв. ($F \approx (3,0 - 4,0) \cdot 10^{19}$ ел/см²). **б).** Профіль опроміненої плівки вздовж лінії, наведеної на рис. 7, а.

формування. Швидкість осадження у першому випадку (рис. 2) була 2 МШ/хв. (1 моношар (МШ) становить біля $1,32 \times 10^{15}$ CsI молекул/см²).

Відпал тонких (до 10^{-15} МШ) плівок приводить до їх часткової десорбції і формування острівкових 3D-структур з мінімальною площею інтерфейсу та вільної енергії напиленої плівки. АСМ-топограма плівки CsI/c-Si(001) товщиною 60 нм, напиленої зі швидкістю осадження 10 нм/хв. при 265 К та відпаленої при 550 К протягом 10 хв., наведена на рис. 5.

Як показує наведений на рис. 5, б профіль осадженої і відпаленої плівки CsI, вона не є атомно-гладкою й аморфною, а є полікристалічною зі сходинок, границями кристалічних зерен, краєвими та гвинтовими дислокаціями в межах кристалічних моноблоків плівки [21] з наявною результуючою шорсткістю (тобто перепадом висот Z) 1,5 - 2 нм вздовж профілю. Зауважимо, що поверхнева морфологія значно залежить від

температури осадження та умов відпалу, і ця залежність тим сильніша, чим тонша (до 10^{-15} МШ) плівка [21, 22].

Одержані таким чином плівки CsI/c-Si(001) піддавались *in situ* опроміненню електронами з енергією 1 кеВ у стаціонарному режимі. Опроміювані ділянки плівки були діаметром ≈ 200 мкм, а густина струму опромінення не перевищувала 20 А/м². Серія АСМ-зображень нанорельєфу поверхонь плівок після різних доз опромінення та їх профілі наведені на рис. 6 - 9.

Ріст "голкоподібних" нанокристалів "нової фази" (якщо враховувати результати дослідження радіолізу кристалів CsI методом ОЕС в [12] та вище плівок методом РЕМ) на поверхні опромінюваних плівок CsI (рис. 6, 7) в процесі радіолізу, що добре видно з профілів сканограм плівок, є результатом радіаційно-стимульованої дифузії продуктів радіолізу з самоорганізацією "нових нанофаз" і мінімізацією їх вільної енергії. Великі дози опромінення також

приводять до формування вакансійних нанопор правильної форми (рис. 7) шириною 20 - 25 нм, як своєрідного росту “від’ємних” кристалічних блоків – результату електронно-стимульованої деструкції по галогену, дифузії та самоорганізації “вакансійної” фази [23].

АСМ-зображення плівки CsI, опроміненої електронами ($\Phi \approx 4,0 \cdot 10^{19}$ ел/см², рис. 7, а), вказує на присутність на поверхні нанопор правильної прямокутної форми. Порівнюючи сканограми поверхонь опроміненних плівок CsI, наведені на рис. 6, 7, можна зробити висновок, що друга стадія радіолізу поверхні плівок (початок виділення нових фаз), починається при флюенсах електронного опромінення $\Phi > (1,0 - 1,5) \cdot 10^{19}$ ел/см², коли на поверхні з’являються поодинокі “голкоподібні” нанокристаліти (рис. 6).

Сканограми глибокого радіолізу поверхні плівок CsI при їх опроміненні флюенсами $\Phi \geq 4,5 \cdot 10^{19}$ ел/см² наведені на рис. 8, 9, причому з різним латеральним розділенням – для зручного відображення нанофаз, утворених з продуктів радіолізу у формі голкоподібних наноструктур.

Одержані нанорельєфи, а особливо вибрані профілі, вказують на присутність виділень “нових нанофаз” майже “правильної” форми (рис. 7) на поверхні плівки. Розміри цих нанофаз “правильної” форми (“голкоподібних” нанокристалів, а правильніше нанокристалітів) досягають 12 - 15 нм у висоту і 100 - 120 нм в поперек. Ці виділення нових нанофаз при дозах опромінення $\Phi \geq 4,5 \cdot 10^{19}$ ел/см² щільно покривають поверхню і вказують на незворотні зміни на ній.

Висновки

Таким чином, вперше досліджено радіоліз поверхонь плівок CsI при електронному опроміненні методом скануючої АСМ з наномірним розділенням. Встановлений ріст “голкоподібних” нанокристалів “нової фази” у процесі радіолізу поверхні CsI, що є

результатом радіаційно-стимульованої міграції/дифузії продуктів радіолізу по/до поверхні та самоорганізації “нових фаз” нанокристалітів з мінімізацією їхньої вільної енергії.

Великі дози електронного опромінення поверхонь CsI з густинами електронного потоку більшими за критичні (які були визначені вище) приводять також до формування вакансійних нано- та мікропор, як своєрідного росту “від’ємних” кристалічних блоків – результату радіаційно-зумовленої деструкції поверхні CsI по галогену та міграції/дифузії і самоорганізації “бівакансійної фази” ($n u_a^+ u_c^-$), описаної рівняннями (6), (7).

Визначені методом АСМ критичні флюенси початку та проходження двох останніх стадій радіолізу поверхні CsI при електронному опроміненні задовільно співпадають з флюенсами, одержаними РЕМ, а також методами Оже - електронної та екзоелектронної емісійних спектроскопій [12]. При опроміненні поверхні плівок CsI на рівні $\Phi \approx 8 \cdot 10^{19}$ ел/см² ($D \geq 6,5 \cdot 10^5$ МГр) відбувається руйнування поверхневого шару, утворюються нано- та мікропори, з’являються нанонарости (нано- та мікронарости) на поверхні. Напруження, що виникають при цьому, починають руйнувати полікристалічну структуру плівки. На цій стадії опромінення структура поверхневого шару порушена і її відновлення відпалом стає неможливим.

Галій П.В. – д-р фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики напівпровідників;

Ненчук Т.М. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики напівпровідників;

Поплавський О.П. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики;

Тузяк О.Я. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики твердого тіла;

- [1] B. Gibrekhterman, A. Akkerman, A. Breskin and R. Chechik. Characteristics of secondary electron emission from CsI induced by X rays with energies up to 100 keV // *Journal of Applied Physics*, **74**(12), pp. 7506-7509 (1993).
- [2] B.K. Singh, E. Shefer, A. Breskin, R. Chechik and N. Avraham. CsBr and CsI UV photocathodes: new results on quantum efficiency and aging // *Nuclear Instrum. and Meth. in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **454**(2-3), pp. 364-378 (2000).
- [3] A. Fedorov, A. Lebedinsky O. Zelenskaya. Scintillation efficiency, structure and spatial resolution of CsI(Tl) layers // *Nuclear Instrum. and Meth. in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **564**(1), pp. 328-332 (2006).
- [4] K.V. Shakhova, A.N. Panova, V.I. Goriletsky [at all]. Luminescence and scintillation properties of Na-activated CsI-CsBr crystals // *Radiation Measurements*, **33**(5), pp. 769-771 (2001).
- [5] F. Golek, P. Mazur. LiF thin layers on Si(100) studied by ESD, LEED, AES, and AFM // *Surface Science*, **541**(1/3), pp. 173-181 (2003).
- [6] R. Hoffmann, L.N. Kantorovich, A. Baratoff [at all]. Sublattice identification in scanning force microscopy on alkali halide surfaces // *Phys. Rev. Lett*, **92**(14), p. P146103 (2004).
- [7] R. Bennewitz, S. Schär, E. Gneco [at all]. Atomic structure of alkali halide surfaces // *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, **78**(6), pp. 837-841 (2004).
- [8] P. Mazur, F. Golek. Morphology of LiBr/LiF system studied by C-AFM // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **202**(14), pp. R155-R157 (2005).

- [9] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах*. Наука, М. 264 с. (1989).
- [10] П.В. Галій, Т.М. Ненчук, В.П. Савчин. Радіаційне дефектоутворення і радіоліз поверхні кристалів CsI при опроміненні електронами // *Український фіз. журнал*, **39**(4) сс. 450-456 (1994).
- [11] P.V. Galiy, J.S. Pankiv, O.V. Tsvetkova. Radiative defects accumulation and radiolysis at caesium halide crystals under intensive electron irradiation // *ICDIM-96 Defects in Insulating Materials* : 13th Intern. conf., 15-19 July 1996. : abstr., Winston-Salem, USA, p. 257 (1996).
- [12] P.V. Galiy. The radiation defect accumulation in scintillative crystals of caesium halides under intense electron beam irradiation // *Radiation Measurements*, **30**(1), pp. 41-50 (1999).
- [13] F. Golek, P. Mazur, Z. Ryszka [at all]. Morphology of alkali halide thin films studied by AFM // *Surface Science*, **606**(8), pp. 1689-1696 (2006).
- [14] P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, O.R. Dveriy [at all]. Atomic force microscopy study of the cleavage surfaces of In₄Se₃ layered semiconductor crystal // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructure*, **41**(3), pp. 465-469 (2009).
- [15] П.В. Галій, Т.М. Ненчук, О.П. Поплавський [та ін.]. Нановимірні дослідження поверхні (100) шаруватого кристалу In₄Se₃ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**(4), с. 813-818 (2009).
- [16] В.Ю. Яковлев. Создание центров окраски в кристаллах CsI при импульсном электронном облучении // *Физика твердого тела*, **26**(11), с. 3334-3337 (1984).
- [17] П.В. Галій, Е.П. Поплавский. Экзоэмиссионная спектроскопия примесей радиационно-возбужденных ионных соединений // *Поверхность. Физ. хим. мех.* (9), с. 33-39 (1993).
- [18] П.В. Галій, О.П. Поплавський, С.І. Вашкевич [та ін.]. Кількісна спектроскопія електронно-стимульованих процесів на поверхні широкозонних діелектричних матеріалів // *Український фіз. журнал*, **51**(6), с. 581-587 (2006).
- [19] Ю.А. Экманис. Радиационно-стимулированные процессы агрегации дефектов в ионных кристаллах : автореф. дис. док. физ.-мат. наук : спец. 01.04.07 физ. тв. тела., Тарту. 42 с. (1984).
- [20] А.В. Шапурко, Л.А. Громов, С.А. Кукушкин [и др.] Диффузионный рост вакансионных пор в облученных кристаллах бромида цезия // *Физика твердого тела*, **30**(11), с. 3493-3496 (1988).
- [21] T. Boutboul, A. Breskin, R. Chechin. Ultraviolet photoadsorption measurements in alkali iodide and caesium bromide evaporated films // *Journal of Applied Physics*, **83**(12), pp. 7896-7899 (1998).
- [22] M. Nakayama, N. Ando, T. Miyoshi [at all]. Scintillation from NaI nanoparticles formed in CsI:Na thin films // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2*, **41**(3A), pp. L263-L265 (2002).
- [23] M. Kiguchi, K. Saiki, A. Koma. Heteroepitaxial growth of alkali halide solid solution on GaAs(100) // *Journal of Crystal Growth*, **237/239**(1), pp. 244-248 (2002).

P.V. Galiy¹, T.M. Nenchuk¹, O.P. Poplavsky², O.Ya. Tuziak³

Scanning Electron and Atomic-Force Microscopies of the CsI Films Surface Radiolysis at the Highly-Intensive Electron Irradiation

¹Ivan Franko Lviv National University, 50 Drahomanov Str., Lviv, 79005

²Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, Physicotechnical faculty, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivs'k, 76000, e-mail: galiy@electronics.wups.lviv.ua

The destruction, defects formation processes and radiolysis mechanisms of the CsI films surfaces under mean energies electron irradiation were investigated by methods of scanning electron and atomic-force microscopies. The results are presented for the wide range of dose rates and irradiation doses. Dose rates and doses, at which nanophase and nano-, and micro pores formations occur at the surface, were estimated. It was obtained for the first time by scanning atomic-force microscopy at the nanolevel. Also electron irradiation doses, when radiolysis of the CsI films surface takes place with segregation of nano- or microphases and assembling of nanoformations, were determined.