

PACS 79.75+g; 61.80.-x; 68.35.Dv

ЕКЗОЕМІСІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ ДЕФЕКТІВ ОПРОМІНЕНИХ ПОВЕРХОНЬ КРИСТАЛІВ CsI

П.В. Галій^{1*}, Т.М. Ненчук¹, О.Я. Тузьяк², І.Р. Яровець¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, Факультет електроніки
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

² Львівський національний університет імені Івана Франка, Фізичний факультет
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

Для кристалів номінально чистого та легованого йодиду цезію досліджений взаємозв'язок радіаційного накопичення дефектів поверхні та приповерхневого шару кристалу, їх "агрегатного" стану з явищем термостимульованої екзоелектронної емісії. Визначено типи радіаційних дефектів – електронних і діркових центрів забарвлення, які відіграють визначальну роль у термостимульованій екзоелектронній емісії кристала CsI у широкому діапазоні потужностей й поглинутих доз електронного і ультрафіолетового опромінення. Показано, що метод екзоелектронної емісійної спектроскопії радіаційно-збуджених кристалів CsI придатний для реєстрації початкових стадій дефектоутворення на поверхні, присутності домішок у цих кристалах, а також для порівняння радіаційної стійкості кристалів. Оцінені критичні потужності і поглинуті дози опромінення при кімнатних температурах, що приводять до руйнування поверхні, накопичення дефектів в кристалах та радіаційного руйнування їх поверхонь з можливим виділенням фази однієї з їх компонент.

ВСТУП

Кристали і тонкі шари CsI є одними з найбільш ефективних рентгеноелектронних і сцинтиляційних перетворюючих матеріалів, ефективних фотоелектронних емітерів ультрафіолетового (УФ) діапазону, вторинно-електронних емітерів. Кристалічна ґратка CsI також слугує основою сцинтилюючих детекторів іонізуючого випромінювання: CsI-Na, CsI-Tl, CsI-CO₃ [1–3].

Характеристики сцинтилюючих детекторів в значній мірі визначаються концентрацією активатора (Na, Tl, CO₃) [4, 5], сторонніми неконтрольованими, особливо кисневовмісними (CO₃²⁻, SO₄²⁻, OH⁻) домішками [6], структурними дефектами ґратки; останні є небажаними, оскільки погіршують параметри детекторів [7].

CsI є одним з найперспективніших матеріалів для прохідної силової оптики лазерів інфрачервоного (ІЧ) діапазону (1.06 та 10.6 мкм). Для номінально чистих (НЧ) (чистота спеціально нелегованих кристалів визначається умовами їх вирощування і це поняття буде конкретизоване нижче) реальних кристалів CsI поглинання лазерного ІЧ-випромінювання, окрім кисневовмісних

домішок, залежить і від стану поверхні, її дефектності.

При роботі в полях радіаційних випромінювань та концентрованих потоках променевої енергії, внаслідок утворення та накопичення дефектів ґратки, значною мірою погіршуються характеристики кристалів CsI, які детектують, перетворюють та виконують інші функціональні призначення [8]. Тому предметом наших досліджень стало вивчення початкових стадій радіаційного дефектоутворення на поверхні та в приповерхневому шарі кристалів CsI, а також їх радіаційної стійкості з використанням унікального методу спектроскопії дефектів поверхні – методу релаксаційної екзоелектронної емісійної спектроскопії (ЕЕС).

МЕТОДОЛОГІЯ, ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Обґрунтування використання методології релаксаційної екзоелектронної емісійної спектроскопії (ЕЕС) дефектів. Зацікавлення явищем екзоелектронної емісії (ЕЕ) зумовлене його використанням у дефектоскопії поверхні та радіаційній скін-дозиметрії [9–12], оскільки метод ЕЕ є одним з найбільш чутливих і неруйнуючих релаксаційних методів виявлення та дослідження поверхневих дефектів.

* контактний автор galiy@electronics.wups.lviv.ua

Відомо, що ЕЕ – це нестационарна (загасаюча) частина електронно-емісійного струму з поверхні матеріалу, що проявляється в певних умовах експерименту і лише тоді, коли поверхня попередньо переведена збудженням у енергетично нестійкий метастабільний стан і ЕЕ супроводжує релаксацію цього стану (ізотермічна мода ЕЕ) або ж при стимулюванні (термо-, фото) релаксації цього метастабільного стану [13]. Найчастіше, у останньому випадку, використовують термостимульовану ЕЕ (ТСЕЕ) (термостимульована мода ЕЕ).

Дослідження наявності “технологічних” дефектів, присутніх після технологічних обробок поверхні, дефектів росту та домішок, природи радіаційних дефектів (РД), механізмів їхнього утворення та трансформації у поверхневих шарах допомагає розв’язувати високочутливий неруйнівний релаксаційний метод, що базується на використанні явища ЕЕ – релаксаційна екзоелектронна емісійна спектроскопія (ЕЕС). На даний час найбільш розвинена ЕЕС діелектричних матеріалів, серед яких широкозонні лужногалогідні (ЛГК) та окисні кристали, як матеріали запису та відображення інформації [1, 2, 14, 15].

ЕЕ належить до релаксаційних явищ і характеризується високою чутливістю до стану поверхні, хімічних реакцій і фізико-хімічних перетворень, що перебігають на поверхні та в приповерхневій твердій фазі, дефектності поверхневих шарів [16–18]. Вона має місце після збудження об’єктів, як на повітрі, так і у високому та надвисокому вакуумі (ВВ/НВВ), хоча встановлено, що у НВВ (10^{-10} Торр) покращується відтворюваність і збільшується інтенсивність релаксаційної ізотермічної та максимумів термостимульованої ЕЕ (ТСЕЕ) [16].

Метод релаксаційної ЕЕС дає унікальну інформацію про енергетичну нерівноважність поверхневих шарів та кінетику релаксаційних процесів з емісією електронів. Носіями інформації при цьому є електрони, емітовані зі збудженого поверхневого шару матеріалу – екзоелектрони та їх енергетичні спектри [13]. Явище ЕЕ лежить в основі методу ЕЕС дефектів, котрий полягає у виявленні і дослідженні поверхневих дефектів, створюваних, у нашому випадку, радіаційним опроміненням, за слабкою електронною емісією, що має місце в ізотермічній релаксаційній моді або ж відбувається при термо- чи фотостимулюванні.

Метод ЕЕС є одним з найчутливіших при виявленні дефектів поверхні та поверхневих шарів ($n_{ds} \geq 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$), дослідженні та визначенні “агрегатного” стану дефектів – точкові, комплексні, агрегати, фазові утворення компонент при радіолізі сполук та ін.

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, з можливою зворотною рекомбінацією, комплементарних пар дефектів – електронних F- і діркових V- центрів забарвлення (ЦЗ). При радіаційному дефектоутворенні у приповерхневому шарі можлива деструкція поверхні по галогену [19, 20] і накопичення тільки однієї компоненти комплементарної пари – аніонних вакансій $\alpha(\mathcal{G}_a^+)$, або $F(\mathcal{G}_a^+e^-)$ -ЦЗ у поверхневому шарі, а на поверхні $\alpha_s(\mathcal{G}_{as}^+)$, або $F_s(\mathcal{G}_{as}^+e^-)$ – поверхневих ЦЗ. Це є причиною більш швидкого радіаційного руйнування поверхні, ніж об’єму кристалів CsI [21, 22].

Утворені на початкових стадіях опромінення з “технологічних” дефектів (аніонних \mathcal{G}_a^+ і катіонних \mathcal{G}_c^- вакансій, дислокацій, що з’явилися в процесі вирощування кристалів та обробки їх поверхні) центри захоплення носіїв заряду, а також РД поверхневого шару, можуть ставати екзоемісійно-активними центрами (ЕАЦ) і проявлятися в спектрах ТСЕЕ. Тому ТСЕЕ, як одна з мод ЕЕС, може служити високочутливим неруйнівним, релаксаційним методом виявлення “технологічних” дефектів поверхні, а також початкових стадій утворення та накопичення РД, які виступають центрами поглинання світла у приповерхневому шарі ($n_{ds} \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$). ТСЕЕ, разом з оже-електронною (ОЕС) і оптичною адсорбційною спектроскопією (ОАС) (рис. 1), може бути використана і для дослідження більш пізніх стадій накопичення ЦЗ, деструкції і радіолізу з виділенням фаз компонент сполуки [23, 24], що, у випадку CsBr, спостерігалось при дозах електронного опромінення $\Phi \geq 5 \times 10^{17} \text{ ел/см}^2$ і накопиченні РД $N_d \approx 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$, зумовлюючи гасіння ТСЕЕ.

Як видно з рис. 1, порівняння глибини виходу емітуючих “інформаційних” електронів

у методі ОЕС та ТСЕЕ показує, що ЕЕС є найбільш придатною для електронної спектроскопії дефектів як поверхні так і приповерхневого шару кристалів, які зазнають впливу радіаційного випромінювання, а також “технологічних” дефектів після “переведення” їх іонізуючим випромінюванням, генеруючим

електронно-діркові пари, в стан ЕАЦ. Зрозуміло, що ЕАЦ повинні бути центрами, чи пастками, які локалізували б на собі електрони, і які за певним екзомеханізмом можуть бути делокалізованими з них і таким чином стати вільними екзоелектронами.

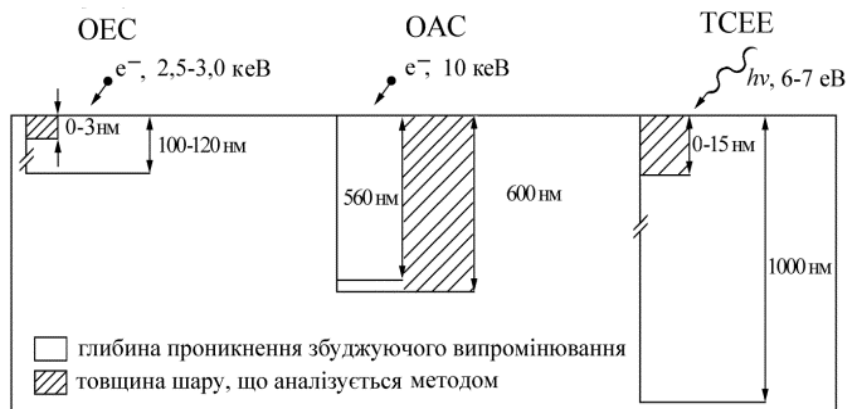


Рис. 1. Характеристика методів (оже-електронної спектроскопії (ОЕС), оптичної адсорбційної спектроскопії (ОАС) та екзоелектронної емісійної спектроскопії (ЕЕС) у моді ТСЕЕ) щодо співвідношення глибини проникнення збуджуючого випромінювання та товщини шару, котрий аналізується відповідним методом

Об’єкти досліджень та методика експериментів. Об’єктами досліджень були зразки $0.5 \times 6 \times 8 \text{ мм}^3$ НЧ кристалів CsI, а також такі, що містили домішки катіонів Cd^{2+} або молекулярні аніони CO_3^{2-} , а отже, \mathcal{G}_a^+ або \mathcal{G}_c^- на рівні $\approx 5 \times 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Кристали CsI вирощувалися методом Кіропулоса (К) на повітрі і Бріджмена (Б) у вакуумованих кварцових ампулах, що також визначає різний склад домішок, які входять у кристали як фоніві.

Вирощені на повітрі НЧ кристали CsI(К) містять $10^{-3} - 10^{-5}$ моль % кисневовмісних молекулярних іонів CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , котрі входять як фоніві та зазнають складних перетворень при опроміненні, забарвлюючи кристали [25]. Кристалічні зразки після полірування поміщались у попередню камеру експериментального комплексу ($P \approx 10^{-7}$ Торр) і відпалювались приблизно 5 год при 630–650 К з наступним повільним охолодженням до 295 К.

Експериментальний комплекс “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 09 ИОС-2 і,

окрім каналу ОЕС, містить вмонтовані канали: екзоелектронної (механо-, фото- та термостимульованих) емісійних спектроскопій поверхні; мас-спектрометрії (мас-спектрометр МХ7304А); напуску газів (балони Ar , O_2 , CO та двоканальна система напуску СНА-2); фотоелектронної спектроскопії (ксенонова лампа КсРМ-П з $h\nu = 8.43 \text{ eV}$, монохроматор на дифракційній ґратці МУМ-1 (1.55–6.2 eV)). Дослідження проводяться в умовах високого (попередня камера 10^{-7} Торр) та надвисокого (основна камера $5 \cdot 10^{-10}$ Торр) вакууму. Експериментальний комплекс, наведений на рис. 2 та 3, як і методика ЕЕС, частково описані у [26]. Тут більш детально опишемо канал ЕЕ/ЕЕС, оскільки наведені у статті результати одержані з його використанням.

Надзвичайно важливим є розширення можливостей дослідницького комплексу з розробкою і впровадженням методики релаксаційної ЕЕ та ЕЕС, що мають місце після різноманітних дій на поверхню (іонізуюче опромінення, механічна дія) та супроводжують релаксацію утворених/збуджених метастабільних станів. Канал ЕЕ/ЕЕС реалізований як в основній камері (ОК) (рис. 2), так і в попередній камері (ПК) (шлюзовій) (рис. 3) комплексу.

В режимі дослідження ЕЕ/ЕЕС як детектор екзоелектронів використовувався вторинно-електронний помножувач (ВЕП) типу ВЭУ-6 зі спіральним каналом. Коефіцієнт підсилення ВЕП при напрузі живлення 3.5 кВ сягає $7 \cdot 10^8$, для нього характерний низький рівень власних шумів ≈ 0.1 імп/с, що дозволяє реєструвати емісійні струми $\approx 10^{-19}$ А. При дослідженні екзоемісії ВЕП працює у режимі рахунку імпульсів емісійного струму, які через розділювальний високовольтний конденсатор подаються на підсилювач/перетворювач. Реєстрація потоку поодиноких емітованих екзоелектронів у режимі рахунку імпульсів є кращою, ніж при струмовому режимі, оскільки з допомогою дискримінатора, який вводиться в тракт реєстрації і підсилення, є можливість досягти оптимального співвідношення сигнал/шум.

Застосовувалась схема включення ВЕП з "відкритим входом", яка із зареєстрованих і підсилених ВЕП емітованих електронів створює імпульси додатньої полярності. Вхід ВЕП заземлюється, а додатня висока напруга живлення (2.2–4.0 кВ) подається на анод. Живлення ВЕП (8, 10) забезпечує стабілізоване джерело Б5-24А (18, 24) (нумерація позицій ПК (рис. 3) і ОК (рис. 2)).

Для реєстрації емітованих електронів і утворених ними імпульсів струму в каналі ВЭУ-6 використовується підсилювач/перетворювач частоти імпульсів струму у напругу, з'єднаний з виходом ВЕП (17, 22). Сигнал напруги з виходу перетворювача, пропорційний числу імпульсів струму екзоелектронів (лінійність перетворення в діапазоні $20-8 \cdot 10^5$ імп/с (10^4 імп/с на вході – 1 В на виході)), подається на вхід "У" потенціометра ПДА-1 (21, 20). Живлення підсилювача/перетворювача (17, 22) здійснювалось від високостабілізованого джерела ВИП-010 (20, 23). Сітковий аналізатор енергій електронів (11) монтувався на вхідному вікні ВЕП, а тягнучий або затримуючий екзоелектрони потенціал подавався від джерела напруги УИП-1 (21). Канал нагріву і реєстрації температури зразків складається з вольфрамового резистивного нагрівника потужністю 30 Вт (5), стабілізованого джерела струму ТЕС-13 (11) та хромель-алюмелевої термопари, сигнал якої надходив на вольтметр В7-21 (19) і розгортку по осі "Х" потенціометра ПДА-1 (21).

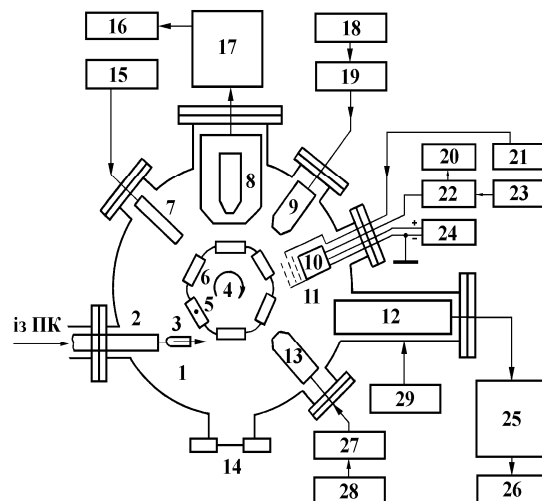


Рис. 2. Основні компоненти комплексу для дослідження поверхні, що змонтовані у НВВ камері (ОК) Оже-спектрометра 09 ИОС-2, та його функціональна блок-схема: 1 – НВВ камера; 2 – штанга манипулятора; 3 – змінний об'єктотримач (сколюючий пристрій); 4 – об'єктотримач карусельного типу; 5 – циліндр Фарадея для вимірювання струму електронного оже-зонда та бомбардуючих зразок електронів; 6 – позиціонер зразка; 7 – УФ-джерело (ксенонова лампа КсРМ); 8, 17 – аналізатор енергій електронів циліндричне дзеркало з аксіально розміщеною електронною гарматою (канал ОЕС); 9 – іонна гармата; 10, 11 – вторинно-електронний помножувач та енергоаналізатор (канал ЕЕС); 12, 25 – давач мас-спектрометра (канал мас-спектроскопії); 13 – електронна гармата; 14 – оглядове вікно; 15 – блок живлення лампи КсРМ; 16, 20, 26 – двокоординатний потенціометр; 18, 19 – живлення іонної гармати; 21 – блок живлення сітки енергоаналізатора; 22 – підсилювач-перетворювач; 23 – високостабілізоване джерело живлення; 24 – високовольтний стабілізатор; 25 – мас-спектрометр МХ-7304А; 27, 28 – живлення електронної гармати; 29 – система напуску газів (СНА-2)

Система збудження і фотостимуляції містить джерела світла (15) (дейтерієва лампа ДДС-30/ДДС-400 Вт) з блоком живлення (14), а для ОК (рис. 2) – розміщену безпосередньо в НВВ ксенонову лампу КсРМ (7) з джерелом живлення (15) (рис. 2). У ПК можливою є фотостимуляція, висвічування/насвічування фільтрованим світлом (використання світлофільтрів) або із застосуванням монохроматора МУМ-1 (16) в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм. Для отримання однакової площі

емітуючої поверхні використовували кварцові лінзи і діафрагми, після яких промінь через кварцеве вікно (7) потрапляв на зразок (3).

Зауважимо, що як метод ЕЕС дефектів поверхні та приповерхневих шарів використана термостимульована мода ЕЕ – ТСЕЕ. ТСЕЕ відпалених зразків без попереднього опромінення була на рівні ≤ 10 імпл/с. Спектри ТСЕЕ кристалів записувались після попереднього радіаційного збудження як у ПК ($P \approx 10^{-7}$ Торр), так і в ОК ($P \approx 5 \cdot 10^{-10}$ Торр) вакуумних камерах експериментального комплексу в температурному діапазоні 295–630 К при швидкості нагрівання зразків $\beta = 0.08$ К/с.

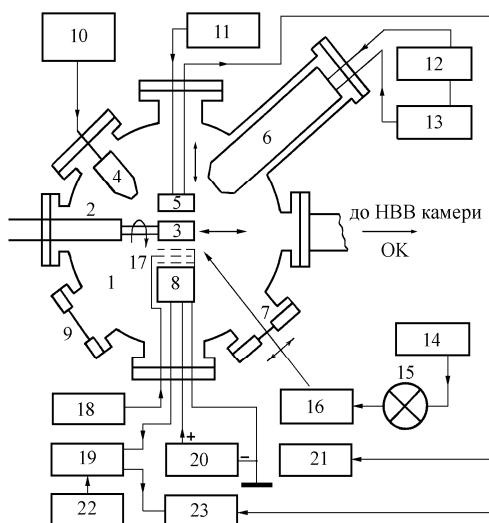


Рис. 3. Блок-схема частини комплексу на базі попередньої камери (ПК) 09 ІОС-2, доповнена для дослідження ЕЕ/ЕЕС дефектів та обробки і опромінення/збудження поверхні зразків: 1 – вакуумна камера; 2 – штанга маніпулятора (пристрій вводу та переміщення зразків); 3 – об’єктотримач; 4 – електронна гармата; 5 – нагрівник з термопарою; 6 – іонна гармата; 7 – кварцеве вікно; 8 – вторинно-електронний помножувач (ВЭУ-6); 9 – оглядове вікно; 10 – блок живлення електронної гармати; 11 – стабілізоване джерело струму; 12, 13 – блоки живлення іонної гармати; 14 – блок живлення джерела світла; 15 – джерело світла (ДДС-30/КГЦ-150 або ДДС-400); 16 – монохроматор МУМ-1; 17 – трисітковий енергоаналізатор електронів; 18 – блок напруги для сітки енергоаналізатора; 19 – підсилювач/перетворювач частота імпульсів струму-напруга; 20 – високовольтний стабілізатор (Б5-24А); 21 – вольтметр; 22 – високостабілізоване джерело живлення (ВИП-10); 23 – потенціометр ПДА-1

Опромінення кристалів електронами і УФ (дейтерієві розрядні лампи ДДС-30(Вт), ЛДД-400(Вт) та кварцова оптика) при дослідженні ТСЕЕ проводилося з гальмуванням виходу вторинних (електронне опромінення) і фотоелектронів (УФ-опромінення). При вивченні залежності структури спектрів ТСЕЕ і екзосуми від дози після запису спектра перед кожним наступним опроміненням зразок відпалювався при 630 К і поступово охолоджувався до 295 К.

Процеси радіаційного дефектоутворення досліджувалися методом ТСЕЕ в широкому діапазоні густин $j = 10^{-2} - 10^2$ А/м² ($6.25 \times 10^{12} - 6.25 \times 10^{16}$ ел/см²×с) і флюенсів (доз) $\Phi = 10^{14} - 10^{20}$ ел/см² ($D = 10^6 - 10^{12}$ Гр) опромінення електронами середніх енергій ($E = 2.5 - 3.0$ кеВ), а також УФ з середньою енергією квантів $\langle hv \rangle \approx 6.5 - 6.6$ еВ. Вивчалися дозові залежності структури спектрів ТСЕЕ і інтегральної в діапазоні 295–630 К та диференціальної екзосуми Σ , які вводились з метою характеристики спектрів ТСЕЕ ($I_{TSEE}(T)$) і обчислювались за формулою (1), що є площею під кривою струму ТСЕЕ. Якщо межі інтегрування в (1) знаходяться в околі максимуму ТСЕЕ, така екзосума називається диференціальною, якщо ж інтегрування проведено по всьому температурному діапазону запису струму екзоemisії – інтегральною.

$$\Sigma = \int_{T_1}^{T_2} I_{TSEE}(T) dT. \quad (1)$$

Ідея аналізу інтенсивності максимумів або ж інтегральної екзосуми спектрів ТСЕЕ полягає у тому, що кількість емітованих екзоелектронів пропорційна концентрації дефектів, які виступають у ролі екзоemisійно-активних центрів (ЕАЦ).

Якщо ж під радіаційною стійкістю поверхні розуміти її резистивність до утворення РД власного та домішкового типів (а зваживши на те, що ЕАЦ є електронні РД), то за величиною характерних максимумів ТСЕЕ або за величиною диференціальних/інтегральних екзосум при однакових дозах опромінення різних поверхонь можна порівнювати їх радіаційну стійкість [27, 28]. Причому, чим більша інтенсивність характерних максимумів ТСЕЕ для одних і тих же кристалічних матриць

чи інтегральної екзосуми для різних матеріалів при однакових дозах опромінення (утворених концентрацій РД), тим меншою є радіаційна стійкість поверхні матеріалу.

$$I_{TCEE} \propto d \cdot N_e(D), \quad (2)$$

де I_{TCEE} – інтенсивність максимуму ТСЕЕ, яка пропорційна товщині d радіаційно-забарвленого приповерхневого емітуючого шару і концентрації утворених ЕАЦ – N_e , котра залежить від радіаційної стійкості поверхні до іонізуючого випромінювання і дози D опромінення. Механізми генерації первинних точкових РД разом з деструкцією поверхні ЛГК розглянуті в [29].

Дози опромінення D оцінювались з точністю до 10–20 % за відомими параметрами бомбардуючих електронних та УФ пучків і опромінюваних кристалів. Поглинуті приповерхневим шаром дози стаціонарного електронного опромінення D та потужності дози G можуть бути оцінені згідно

$$D = \Delta W / \Delta m = jUt / \rho d, \quad G = \Delta D / \Delta t, \quad (3)$$

де ΔW – енергія опромінення, що передається поверхневому шару речовини масою Δm ; j – густина струму опромінення; U – прискорююча електрони напруга; t – тривалість опромінення; ρ – густина речовини; d – енергетично-залежна глибина проникнення у речовину бомбардуючих електронів, яка для кристалів CsI при енергії бомбардуючих електронів у 3.0 кеВ становить ≈ 130 нм [29].

При використанні УФ-опромінення з середньою енергією квантів $\langle h\nu \rangle \approx 6.5$ – 6.6 еВ та густиною потоку фотонів $j = 10^{13}$ фот/см²×с в широкому діапазоні флюенсів $\Phi = 10^{14}$ – 10^{18} фот/см², доза D , її потужність G та флюенс Φ оцінювались за відомими параметрами УФ-потоку і параметрами кристала, використовуючи співвідношення

$$D = j \langle h\nu \rangle t / \rho d, \quad G = j \langle h\nu \rangle / \rho d, \quad \Phi = j \times t. \quad (4)$$

В радіаційній фізикохімії поверхні, при опроміненні поверхні частинками, флюенс є іноді більш важливим, ніж доза опромінення, особливо коли він досягає значень близьких або більших за поверхневі концентрації частинок речовини $\approx 10^{14}$ частинок/см² [23]. Тому, оскільки досліджуються процеси радіаційного дефектоутворення на поверхні і в

приповерхневих шарах ($d_{max} \leq 10$ – 20 нм) кристалів CsI (рис. 1), тут наводимо обидва параметри – дозу D і флюенс Φ .

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Особливості радіаційного дефектоутворення у кристалах CsI. Радіаційні ЦЗ в чистих кристалах CsI не вдається утворити при низькоінтенсивному, хоча й високоенергетичному, опроміненні електронами, X- чи γ -променями при кімнатних температурах, також номінально чисті (НЧ) кристали CsI(Б) не забарвлюються УФ. ЦЗ в кристалах CsI не вдалося одержати опроміненням високоенергетичними (3 МеВ) електронами та жорстким X-опроміненням (130 кВ) при 295 К [30].

Вперше нелеговані кристали CsI при 295 К були забарвлені електронним опроміненням з енергіями $E > 10^2$ кеВ за великих густин струму $j \geq 10^4$ – 10^6 А/м² при неперервному та імпульсному режимах опромінення [31, 32]. Нелеговані кристали CsI забарвлюються також при n -, α -, γ -опроміненні [1, 7]. Забарвити кристали вдається електролітично, пропускаючи струм при вирощуванні кристалів з розплаву. Кристали з ЦЗ поглинають світло як в УФ-, так і у видимій ділянці спектра.

Леговані Na⁺, Tl⁺, Cd²⁺ кристали CsI при великих концентраціях домішок (10^{17} – 10^{19} см⁻³) набувають стійкого забарвлення і поглинають світло в УФ-діапазоні спектра. Кристали CsI з кисневовмісними домішками CO₃²⁻, IO₃⁻ забарвлювались γ -променями [25], а CsI-Tl, що містили домішкові кисневовмісні іони CO₃²⁻, IO₃⁻, забарвлювались також при УФ-опроміненні [33, 34] і поглинали як в УФ-, так і у видимій ділянці спектра. У більшості робіт, які стосувались радіаційного забарвлення CsI, відзначається низька забарвлювальна здатність цих кристалів при 295 К, а також низька стійкість ЦЗ, окрім утворених на основі домішок.

На початок наших досліджень було відомо лише декілька робіт, в яких вивчались процеси дефектоутворення в кристалах CsI при електронному опроміненні [30–32], а утворення РД в кристалах CsI при опроміненні електронами середніх енергій $E < 10^2$ кеВ не досліджувалось взагалі.

Елементарні процеси радіаційного дефектоутворення в ґратці CsI аналогічні тим,

що відбуваються в інших ЛГК [32, 35]: первинними продуктами розпаду електронних збуджень, як показано в [32], є комплементарні пари точкових дефектів F-H та α -I – ЦЗ, однак в кристалах CsI ці пари первинних дефектів є слабо просторово розділеними, тому рекомбінують і за низькоінтенсивного опромінення при 295 К не накопичуються в об'ємі кристалу. Процеси радіаційного дефектоутворення в CsI сильно залежать від потужності дози опромінення [28, 36].

З утворення дефектів поверхні та приповерхневого шару починається деградація ЛГК під дією радіаційного опромінення та пристроїв на їх основі. Уже вказувалося, що на поверхні і в приповерхневому шарі процеси радіаційного дефектоутворення відрізняються від таких же процесів у об'ємі кристалів. У випадку *об'єму* комплементарні пари дефектів (електронних F- і діркових V-ЦЗ) накопичуються у гратці, однак є можлива зворотня їх рекомбінація – відбувається так зване «заліковування» дефектів. При радіаційному дефектоутворенні у *приповерхневому шарі* можлива деструкція поверхні по галогену [19, 20, 29] і накопичення тільки однієї компоненти комплементарної пари – аніонних вакансій \mathcal{G}_a^+ або F($\mathcal{G}_a^+ e^-$)-ЦЗ в приповерхне-вому шарі, а на поверхні \mathcal{G}_{as}^+ або F($\mathcal{G}_{as}^+ e^-$)-поверхневих ЦЗ. Тому при електронному опроміненні поверхня CsI руйнується швидше, ніж його об'єм [21, 37], що необхідно враховувати при його роботі в радіаційних полях.

Утворювані на початкових стадіях опромінення з “біографічних” дефектів (аніонних \mathcal{G}_a^+ і катіонних \mathcal{G}_c^- вакансій, дислокацій, що з'явилися в процесі вирощування кристалів та обробки їх поверхні) центри захоплення носіїв зарядів, а також РД приповерхневого шару можуть ставати ЕАЦ і проявлятися в спектрах ТСЕЕ. Тому ЕЕС (або ж ТСЕЕ) може слугувати високочутливим неруйнівним релаксаційним методом виявлення “біографічних” дефектів поверхні, а також початкових стадій утворення та накопичення РД в приповерхневому шарі.

Зауважимо, що разом з ОЕС і ОАС, ТСЕЕ може бути використана і для дослідження більш пізніх стадій накопичення радіаційних ЦЗ, деструкції і радіолізу з виділенням фаз компонент сполуки, що досліджено нами в [26, 28, 36, 38]. Спочатку розглянемо результа-

ЕЕС поверхні кристалів CsI при електронному та УФ-опроміненні.

Спектри ТСЕЕ при електронному та УФ-опроміненні. Згідно з відомими моделями ТСЕЕ радіаційно-збуджених іонних сполук механізм формування їх спектрів екзоемісії визначається дифузійно-рекомбінаційними процесами, процесами термічного руйнування та іонізації власних РД, котрі є ЕАЦ [13]. Тому структура спектрів ТСЕЕ, а також диференціальна і інтегральна екзосуми в значній мірі повинні визначатись дозою попереднього збудження, яка формує ЕАЦ та визначає їх “агрегатний” стан – прості точкові, комплексні, складні – агрегати простих та комплексних, фазові виділення компонент та вакансійних фаз [29], а також повинна відрізнятися для різних матеріалів, або для одного і того ж, якщо зразки містять різні домішки [39, 40]. З огляду на це і є можливими розглянуті детальніше у наступних пунктах результати ЕЕС домішок та радіаційної стійкості кристалів іонних сполук.

Дослідження дозових залежностей спектрів ТСЕЕ і екзосуми дають інформацію про взаємозв'язок концентрації РД, їх типу та зарядового стану з ТСЕЕ та радіолізом кристалів, а також про вплив “агрегатного” стану радіаційних ЦЗ, котрий змінюється із збільшенням дози опромінення, на ТСЕЕ та її механізми. Зауважимо, що дозові залежності ТСЕЕ для кристалів CsI, особливо при великих дозах опромінення $D \approx 10^2 - 10^5$ МГр, коли відбувається агрегація дефектів з можливим радіолізом приповерхневого шару кристалів, зовсім не досліджені.

Як вказувалося, НЧ кристали CsI-Cd(Б), що не містять киснево-вмісних домішок, не забарвлюються (не утворюються РД) під дією УФ і не проявляють ТСЕЕ навіть після великих доз. Електронне опромінення кристалів CsI-Cd(Б) з густиною струму $j = 0.01 - 2$ А/м² не приводить до утворення об'ємних ЦЗ. Спектри ТСЕЕ у вказаному діапазоні густин струму подібні (рис. 4 а, криві 1, 2), а екзоемісія є зумовленою релаксацією поверхні і створеним опроміненням електронним зарядом поверхневого шару, локалізованим на поверхневих аніонних вакансіях $F_s(\mathcal{G}_{as}^+ e^-)$ – поверхневих ЦЗ, що встановлено більш детальними дослідженнями, описаними нижче.

Опромінення CsI(Б), CsI-Cd(Б) електронами з $E = 2.5$ кеВ і $j = 0.01 - 2$ А/м² не спричиняє

накопичення власних комплементарних електронно-діркових пар – F-, V-РД у поверхневому шарі. Спектри ТСЕЕ у вказаному діапазоні густин електронного опромінення подібні і мають інтенсивний пік при 330–340 К, інтенсивність якого зростає з ростом густини струму і дози опромінення. Така залежність структури спектрів ТСЕЕ і екзосуми від дози опромінення CsI(Б), CsI-Cd(Б) при $j \leq 2 \text{ A/m}^2$ вказує на зростання концентрації однотипних ЕАЦ у приповерхневому шарі ($d \leq 100\text{--}120 \text{ нм}$) кристалів з ростом дози опромінення. Тобто пік при 330–340 К на спектрах ТСЕЕ кристалів CsI(Б), CsI-Cd(Б), зумовлений емісією електронів з утвореного опроміненням у поверхневому шарі заряду, який локалізований на біографічних дефектах і таких, що генеруються електронним опроміненням – аніонних вакансіях \mathcal{G}_a^+ , \mathcal{G}_{as}^+ поверхні. Поверхневі \mathcal{G}_{as}^+ з'являються у результаті деструкції поверхні кристалів CsI по йоду з електронно-стимульованою десорбцією I^- , I , I_2 під час опромінення [21], і ті з них, які захопили електрони, утворюють поверхневі електронні $\text{F}_s(\mathcal{G}_{as}^+ e^-)$ -ЦЗ. Про деструкцію поверхні CsI при опроміненні електронами свідчать результати зі зміни її стехіометрії з втратою йоду, отримані методом ОЕС [28].

Отже, поверхневі аніонні вакансії й локалізація на них електронів є наслідком електронного опромінення і деструкції поверхні по галогену із захопленням поверхневими аніонними вакансіями \mathcal{G}_{as}^+ електронів. Ці енергетично неглибокі поверхневі електронні пастки $\text{F}_s(\mathcal{G}_{as}^+ e^-)$ зазнають термпольової іонізації при нагріванні опромінених кристалів, зумовлюючи низькотемпературний пік при 330–340 К, інтенсивність якого зростає з дозою опромінення і, відповідно, руйнуванням поверхні.

Можна стверджувати, що на початку електронного опромінення низькими густинами електронного потоку $j = 0.01 \text{ A/m}^2$ ($6.25 \times 10^{11} \text{ ел/см}^2 \times \text{с}$) і низькими флюенсами (рис. 4, а, криві 1, 1' – $\Phi = 7.5 \times 10^{15} \text{ ел/см}^2$) має місце “засів” (заповнення електронних пасток) біографічних дефектів поверхні, які при нагріванні термоіонізуються і дають низькоінтенсивний максимум ТСЕЕ. У цьому і полягає суть ЕЕС біографічних дефектів обробки поверхні (рис. 4, 5).

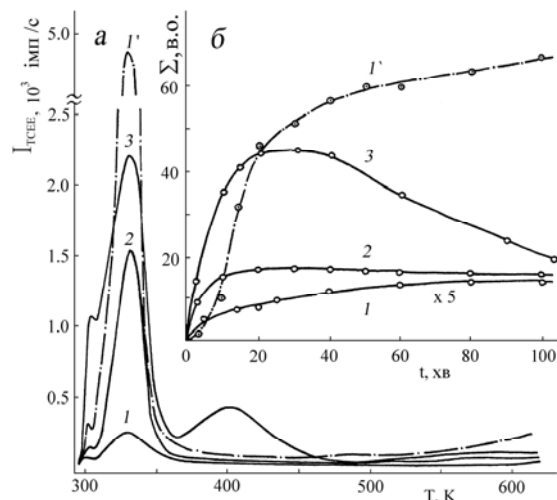


Рис. 4. а – Спектри ТСЕЕ кристалів CsI-Cd(Б) (1-3) та CsI(K) (1') після електронного опромінення ($E = 2.5 \text{ кеВ}$; $t = 20 \text{ хв}$) з різною густиною струму (1, 1' – $j = 0.01 \text{ A/m}^2$ ($\Phi = 7.5 \times 10^{15} \text{ ел/см}^2$); 2 – 0.1 A/m^2 ($\Phi = 7.5 \times 10^{16} \text{ ел/см}^2$); 3 – 10.0 A/m^2 ($\Phi = 7.5 \times 10^{18} \text{ ел/см}^2$)); б – Залежність інтегральної екзосуми CsI-Cd(Б) (1-3) та CsI(K) (1') від дози електронного опромінення з різною густиною струму (1, 1' – $j = 0.01$; 2 – 0.1 ; 3 – 10.0 A/m^2)

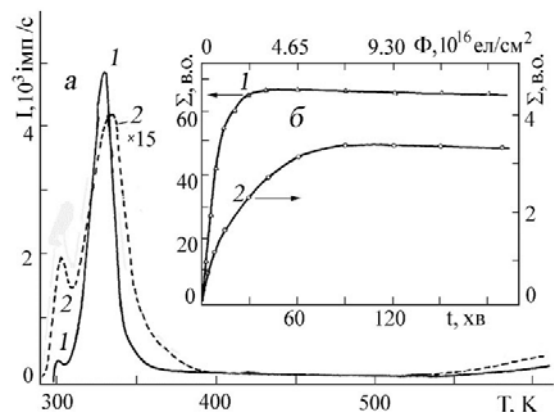


Рис. 5. а – Спектри ТСЕЕ після опромінення електронами ($E = 2.5 \text{ кеВ}$, $j = 0.01 \text{ A/m}^2$) кристалів 1 – CsI(K) ($t = 20 \text{ хв}$); 2 – CsI-Cd(Б) ($t = 60 \text{ хв}$); б – дозові залежності екзосуми кристалів: 1 – CsI(K); 2 – CsI-Cd(Б)

Утворення власних комплементарних пар ЦЗ у приповерхневому шарі, які слугують ЕАЦ і через які можна оцінити роль домішок в ТСЕЕ CsI-Cd(Б)), відбувається лише при високоінтенсивному електронному збудженні з $j = 10 \text{ A/m}^2$ [29]. При цьому в спектрі ТСЕЕ CsI-Cd(Б) з'являється пік 410–420 К (рис. 4 а, крива 3), який співпадає з процесами рекомбінаційного відпалу комплементарних ЦЗ [38].

Для кристалів CsI, CsI-Cd(Б) виявлено значний вплив потужності дози і дози опромінення на ТСЕЕ з її гасінням при $j \geq 10 \text{ А/м}^2$ ($6.25 \times 10^{15} \text{ ел/см}^2 \times \text{с}$) і $D > 5 \times 10^3 \text{ МГр}$ ($\Phi > 2.5 \times 10^{19} \text{ ел/см}^2$) (рис. 4 б і рис. 6 б). Зменшення інтенсивності ТСЕЕ і наступне її гасіння при великих дозах опромінення пояснюється радіолізом поверхні і приповерхневого шару CsI з виділенням в приповерхневому шарі фази металічного цезію Cs_M^0 [29]. Виділення фази цезію Cs_M^0 і відсутність рекомбінуючих з виділенням екзоенергії комплементарних пар ЦЗ (РД) з іонізацією цієї енергією ЕАЦ (оже-подібний рекомбінаційний механізм ЕЕ [28, 38]) гасить ЕЕ повністю.

Кристали CsI(Б) та CsI-Cd(Б), опромінені електронами з густиною струму $j < 10 \text{ А/м}^2$, висвічувались повним спектром лампи розжарення 150 Вт, а також в області поглинання електронних F_s -і М-ЦЗ з використанням світлофільтра КС-10 ($h\nu \leq 2 \text{ еВ}$, $t_{\text{висвіт.}} \approx 60 \text{ хв}$). Проводилось також висвічування електронно-опромінених кристалів УФ ($h\nu < 7 \text{ еВ}$, $t_{\text{висвіт.}} \leq 90 \text{ хв}$). Всі висвічування попередньо опромінених кристалів не давали ніякого ефекту – спектри ТСЕЕ не змінювались, що свідчить про те, що в діапазоні $j < 10 \text{ А/м}^2$ ТСЕЕ не є зумовлена накопиченням пар об'ємних ЦЗ і їх рекомбінаціями. Тобто при цих густинах і енергіях електронне опромінення не спричиняє накопичення в ґратці пар об'ємних комплементарних ЦЗ (котрі здатні рекомбінувати і генерувати екзоелектрони по оже-подібному рекомбінаційному механізму), а відбувається лише деструкція поверхні кристалів з утворенням РД поверхні та приповерхневого шару. Це означає, що в цьому діапазоні потужностей і доз опромінення спостерігається ТСЕЕ, котра зумовлена термопольовою іонізацією електронних F_s -ЦЗ.

Наявність електричних полів “об'ємного” заряду, здатних сильно локалізувати електрони на F_s -ЦЗ, підтверджується експериментально при висвічуванні опромінених електронами кристалів в області поглинання F_s - та М-ЦЗ, а також інших довжин хвиль [38]. Під час їх висвічування має місце сильне утримання електронів на F_s -ЦЗ полем об'ємного заряду, так як опромінення електронами кристалів CsI здійснювалось з гасінням виходу вторинних, а

їх вихід (коефіцієнт вторинної електронної емісії) $\sigma \approx 25\text{--}28$. Тому формується “об'ємний” заряд зі структурою: “+” в області глибини проникнення електронів бомбардуючого пучка (до 120–130 нм) і “–” в приповерхневій області (10–20 нм). Від'ємний заряд утворюють електрони, які не вийшли у вакуум як вторинні, збуджені первинним пучком, і локалізовані на \mathcal{G}_{as}^+ та \mathcal{G}_a^+ приповерхневого шару кристалів ($d \leq 10\text{--}20 \text{ нм}$).

Кристали CsI(Б) та CsI-Cd(Б), котрі не містять кисневовмісних домішок CO_3^{2-} , SO_4^{2-} і у них відсутні, компенсуючі від'ємний заряд домішок, аніонні вакансії \mathcal{G}_a^+ концентраціями більше 10^{15} см^{-3} не забарвлювались і не проявляли ТСЕЕ навіть після великих доз УФ-опромінення ($D \leq 4 \times 10^3 \text{ Гр}$, $\Phi \leq 10^{20} \text{ фот/см}^2$) з потужностями $G \leq 0.6\text{--}1.0 \text{ Гр/с}$, на противагу кристалам CsI(К), CsI-CO₃(К) (рис. 6). Тобто при таких потужностях дози УФ-опромінення у кристалах CsI(Б), CsI-Cd(Б) не утворюються власні РД (ЕАЦ), а концентрації ЕАЦ “домішкового типу” за межею чутливості ТСЕЕ.

Присутність неконтрольованих кисневовмісних домішок (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- на рівні $10^{16}\text{--}10^{17} \text{ см}^{-3}$) та аніонних вакансій (\mathcal{G}_a^+ , котрі компенсують надлишковий заряд кисневовмісних домішок) в кристалах CsI(К), приводить до появи інтенсивної ТСЕЕ при УФ-опроміненні (рис. 6 б), а при електронному – до значного зростання інтенсивності піка ТСЕЕ 330–340 К у порівнянні з кристалами CsI-Cd(Б) (рис. 4 а, крива 1').

Порівнюючи інтенсивності I_{TCEE} кристалів CsI(К) та CsI-Cd(Б) в максимумі 330–340 К при електронному опроміненні з $j = 0,01 \text{ А/м}^2$ (рис. 4 а), отримуємо $I_{TCEE}(\text{К}) / I_{TCEE}(\text{Б}) \approx 15:1$. Кристали CsI, які мають найбільш радіаційностійку матрицю серед ЛГК [30, 32], при легуванні CO_3^{2-} , а також при вирощуванні на повітрі методом Кіропулоса CsI(К), навіть під дією УФ-опромінення ($h\nu < 7 \text{ еВ}$) набувають здатності забарвлюватись [25, 40] і проявляють інтенсивну ТСЕЕ (рис. 6 а, б).

Присутні у відпалених кристалах CsI(К) і CsI-CO₃(К) домішково-вакансійні диполі $\text{CO}_3^{2-} - \mathcal{G}_a^+$, $\text{O}^{2-} - \mathcal{G}_a^+$ слугують “заготовками” електронних ЦЗ і відповідно ЕАЦ [28] (O^{2-} з'являються при розкладі CO_3^{2-} у процесі росту

і опромінення [25]), що буде детально розглянуто нижче. Наявність цих домішково-вакансійних диполів у кристалах CsI(K) і CsI-

CO₃ підтверджена методом термостимульованої деполаризації (ТСД).

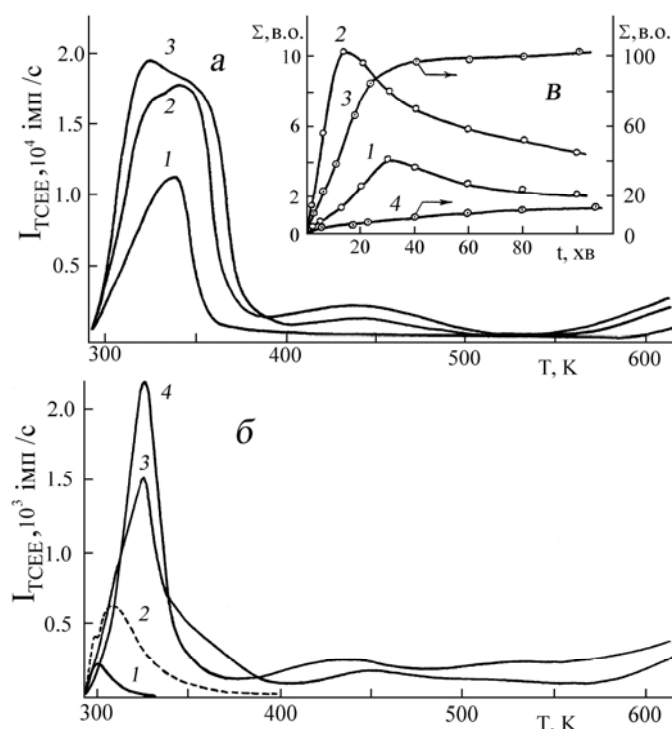


Рис. 6. Спектри ТСЕЕ: *a* – кристала CsI-CO₃(K) при різних дозах УФ-опромінення ($l-t_{\text{оп}} = 5; 2-25; 3-80$ хв); *б* – кристала CsI(K) при різних дозах УФ-опромінення ($l-t_{\text{оп}} = 10; 2-30; 3-60; 4-120$ хв); *в* – залежність екзосуми від дози для кристалів CsI-CO₃(K) (при опроміненні електронами ($l-j = 0.1$ А/м², $E = 2.5$ кеВ; $2-1.0$ А/м², $E = 2.5$ кеВ) та УФ ($3-G \approx 0.6$ Гр/с)), а також для кристалів CsI(K) (УФ-опромінених, $4-G \approx 0.6$ Гр/с)

Як видно з рис. 7, для кристалів CsI(K), поляризованих при 295 К, спостерігається максимум струму ТСД ($\beta = 0.11$ К/с) при 285–300 К. Зміна умов поляризації, а також загартування зразка (різке охолодження до 200 К) не привело до появи нових максимумів ТСД. Зроблено висновок, що максимум ТСД при 285–300 К зумовлений об'ємно-зарядовими процесами, а саме делокалізацією електронного заряду, інжектваного у приконтактну область кристала, з аніонних вакансій \mathcal{G}_a^+ , а також їх міграцією з $E_a = 0.42$ еВ.

Легування кристалів CsI домішкою Cs₂CO₃ (0.5 моль %) і одержання кристалів CsI-CO₃(K), що містять надлишок \mathcal{G}_a^+ (котрі компенсують заряд домішкових аніонів CO₃²⁻), приводить до появи у спектрах ТСД кристалів CsI-CO₃(K), поляризованих при 295 К, максимуму при 270 К, який є аналогічним максимуму 285–300 К для CsI(K), лише дещо температурно зміщений в

область менших температур, внаслідок більших швидкостей нагрівання у випадку ТСД.

Після відпалу і загартування кристалів CsI-CO₃(K), в їх спектрах ТСД спостерігаються два додаткових низькотемпературних максимуми в області температур 100–110 та 190–200 К. Присутність низькотемпературних максимумів у спектрах ТСД CsI-CO₃(K) з аніонними вакансіями \mathcal{G}_a^+ і домішками CO₃²⁻ пов'язана з виникненням в них диполів CO₃²⁻- \mathcal{G}_a^+ та їх комплексів. На такі висновки вказують експериментами з ТСД при різних умовах поляризації та температурах відпалу кристалів.

Вище відзначалось, що накопичення радіаційних ЦЗ в кристалах CsI-Cd(B) по всій глибині проникнення електронного пучка ($d \leq 120$ нм при $E = 2.5-3.0$ кеВ) має місце тільки при високоінтенсивному електронному опроміненні з $j \geq 10$ А/м² ($G \geq 5 \times 10^6$ Гр/с, $j \geq 6.25 \times 10^{15}$ ел/см²×с).

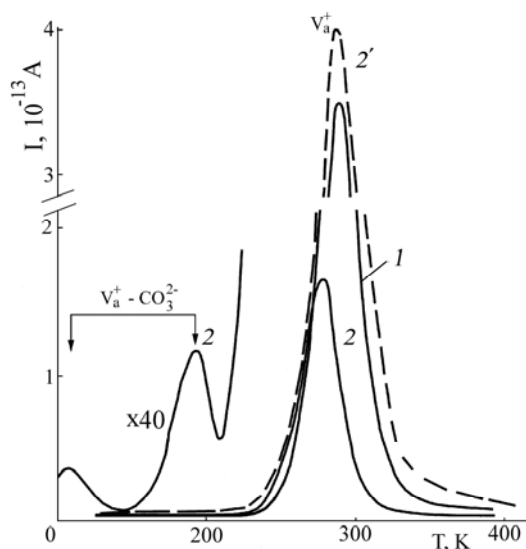


Рис. 7. Спектри струмів ТСЕД монокристалів CsI(K) ($I - T_{\text{поляр}} = 295 \text{ K}$) та CsI-CO₃(K) ($2 - T_{\text{поляр}} = 200 \text{ K}$; $2' - T_{\text{поляр}} = 295 \text{ K}$)

При цьому у спектрі ТСЕЕ кристалів, окрім піка 330–340 К, з'являється рекомбінаційний максимум 410–420 К (рис. 4 а, крива 3), що співпадає з процесами рекомбінаційного відпаду [V,F]-ЦЗ [36]. Тут у спектрах ТСЕЕ кристалів CsI(K), CsI-CO₃(K) (рис. 6 а, б) максимуми ТСЕЕ рекомбінаційної природи ([V,F]-ЦЗ) у діапазоні 430–440 К спостерігаються як при великих дозах УФ-опромінення, так і при електронному опроміненні. Однак, оскільки основна частина екзосуми, яка емітується у першому максимумі ТСЕЕ при 330–340 К, запасється на поверхні, а остання зазнає значної деструкції, то максимуми

рекомбінаційної природи (430–440 К) мають низьку інтенсивність.

Використовуючи експериментальні величини густини струму в максимумах ТСЕЕ кристала CsI-Cd(Б) (рис. 4 а, крива 3 – $j = 10.0 \text{ A/m}^2$, $\Phi = 7.5 \times 10^{18} \text{ ел/см}^2$), отримано концентрації ЕАЦ у двоелектронному наближенні [41] для оже-подібного процесу типу [H,F]→(F), який зумовлює пік ТСЕЕ з $T_m = 340 \text{ K}$ та для оже-подібного рекомбінаційного процесу типу [V,F]→(F), який відповідає за пік ТСЕЕ при 410 К (таблиця 1). У попередньому реченні у квадратних дужках [H/V,F] – партнери, що рекомбінують, “→(F)” – акцептор енергії рекомбінації, який емітує екзоелектрон – ЕАЦ. Розраховані концентрації ЕАЦ задовільно збігаються з концентраціями електронних ЦЗ опромінених електронами кристалів CsI. У таблиці 1 наведено також деякі кінетичні параметри ТСЕЕ, розраховані на основі об'ємних термоактиваційно-рекомбінаційних і зонно-енергетичних оже-подібних механізмів, подібно як у [41] для CsBr.

Наведені результати з ТСЕЕ для кристалів CsI(K), CsI-CO₃(K), CsI-Cd(Б), одержані при УФ- та електронному опроміненні, вказують на відмінності в прояві екзоемісійної активності (тип опромінення, густини потоків іонізуючого опромінення, дози) вказаних сполук, що зумовлено відмінностями в появі і накопиченні первинних пар РД приповерхневого шару і поверхні.

Таблиця 1. Концентрація ЕАЦ та параметри кінетики ТСЕЕ, опроміненого електронами ($D = 6.6 \cdot 10^8 \text{ Гр}$) кристала CsI-Cd(Б). Температури максимумів T_m , вказані при швидкості нагрівання $\beta = 0.08 \text{ K/s}$

Температури максимумів ТСЕЕ $T_m, \text{ K}$	Оже-подібний процес	Густина струму ТСЕЕ $J, 10^{-15} \text{ A/cm}^2$	Енергія активації $E_a, \text{ eV}$	Частотний фактор $\nu_0, \text{ c}^{-1}$	Переріз рекомбінації $\sigma, \text{ cm}^2$	Концентрація ЕАЦ $N_e, \text{ cm}^{-3}$
340	[H,F]→(F)	2.56	0.59	$2.75 \cdot 10^6$	$1.10 \cdot 10^{-19}$	$4.8 \cdot 10^{17}$
410	[V,F]→(F)	0.64	0.81	$7.94 \cdot 10^6$	$1.14 \cdot 10^{-18}$	$1.4 \cdot 10^{17}$

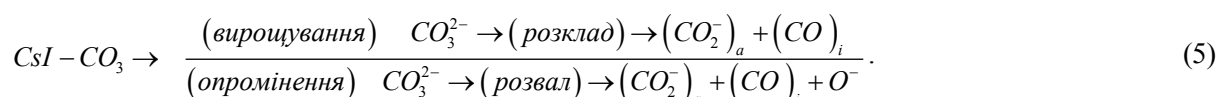
Природа ЕАЦ у кристалах CsI з кисневовмісними домішками та роль домішок у ТСЕЕ. Метою наших досліджень, окрім демонстрації можливостей методу ЕЕС реєстрації як первинних так і більш пізніх стадій утворення дефектів поверхні та приповерхневого шару, є також вивчення можливості застосування цього методу екзоемісійної електронної спектроскопії для

реєстрації присутності домішок в CsI. Для цього нами досліджувалась роль аніонних і катіонних домішок в ТСЕЕ радіаційно-збуджених кристалів CsI та проведено порівняння їх екзоемісійної активності з метою порівняння радіаційної стійкості їх поверхонь.

На рис. 5, 6 були наведені спектри ТСЕЕ кристалів CsI-CO₃(K) та CsI(K) при різних дозах електронного та УФ-опромінення та дозові

залежності екзосуми Σ , природу ЕАЦ яких з'ясуємо тут більш детально. Видно, що на відміну від CsI-Cd(Б), кристали CsI-CO₃(К), CsI(К) демонструють ТСЕЕ і її дозову залежність при УФ-опроміненні, а отже, УФ-опромінення утворює в них ЕАЦ на відміну від CsI(Б), CsI-Cd(Б),

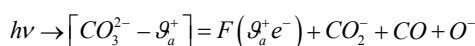
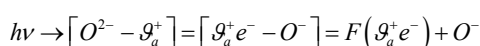
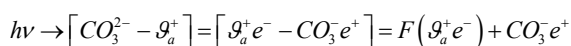
В [27, 28] вперше розглянуті можливі ЕАЦ і механізми їх виникнення у CsI(К) та CsI-CO₃(К) при вирощуванні їх на повітрі та при УФ-опроміненні. Там зроблено висновки, що



При вирощуванні кристалів CsI-CO₃(К) частковий розклад молекулярних аніонів CO₃²⁻ на CO₂⁻ в аніонній (CO₂⁻)_a і (CO)_i у міжвузловій (interstitial) позиціях встановлено методами ІЧ-спектроскопії в роботі [34]. До “валентних” коливань молекулярних аніонів (CO₂⁻)_a, що займають аніонний вузол матриці, віднесені коливання з частотами $\nu = 1610, 1640$ і 1650 см^{-1} , а $\nu = 2155 \text{ см}^{-1}$ – до (CO)_i, що знаходяться у міжвузлі.

Радіаційне опромінення також призводить до розпаду CO₃²⁻ → (CO₂⁻)_a + (CO)_i та іонізації, на що вказує зменшення інтенсивності ІЧ-смуг поглинання, а також поява нових смуг, які у роботі [33] віднесені до молекулярних CO₃⁻, утворених локалізацією фундаментальних дірок кристалічної матриці (V_k-ЦЗ) на молекулярних аніонах CO₃²⁻.

УФ-опромінення іонізує домішкові електронні центри CO₃²⁻, O²⁻, що супроводжується можливим відходом (внаслідок зміни електростатичної взаємодії в диполі) аніонних вакансій \mathcal{G}_a^+ і захопленням e⁻ з формуванням екзоемісійно-активних фундаментальних електронних F($\mathcal{G}_a^+ e^-$)-ЦЗ матриці:

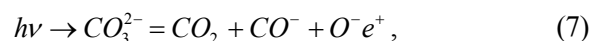


(6)

заготовками ЕАЦ слугують домішково-вакансійні диполі CO₃²⁻ – \mathcal{G}_a^+ , O²⁻ – \mathcal{G}_a^+ , присутні в кристалах CsI(К) як фонові неконтрольовані домішки. Уже у кристалах CsI(К) вирощуваних методом Кіропулоса на повітрі аніонні вакансії \mathcal{G}_a^+ з'являються для компенсації надлишкового заряду CO₃²⁻, а іони O²⁻ – при розкладі CO₃²⁻ в процесі росту кристалів чи опромінення [9, 33]:

Таким чином, при УФ-опроміненні ЛГК CsI-CO₃(К) та CsI(К) утворюється значна кількість ЕАЦ: окрім електронних домішкових (CO₃²⁻, O²⁻), а також діркових (CO₃⁻, O⁻), власні електронні F-ЦЗ (див. кінцеві результати рівнянь реакцій (6)) – F($\mathcal{G}_a^+ e^-$)-ЦЗ в приповерхневому шарі, а на поверхні F_s($\mathcal{G}_a^+ e^-$) – поверхневі електронні ЦЗ.

В роботі [32] було запропоновано наступний механізм забарвлення кристалів CsI-CO₃ під дією УФ-опромінення:



причому дірка залишиться на O⁻, а електрон бере участь в утворенні електронних ЦЗ. Отримані спектри ТСЕЕ CsI-CO₃(К) та CsI(К) при УФ-опроміненні підтверджують запропоновані механізми утворення ЦЗ та формування електронних ЕАЦ.

Спектри ТСЕЕ при УФ-опроміненні кристалів CsI(К) (у які домішка CO₃²⁻ входить як неконтрольована) та легованих CsI-CO₃(К) є якісно подібні (рис. 6 а, б). Структурна подібність спектрів та відмінності в інтенсивності максимумів ТСЕЕ і запасеній екзосумі (рис. 6 в) підтверджують наведені міркування щодо утворення в них ЕАЦ. Крім того, це також свідчить про відмінності у кількісному співвідношенні утворених у вузлах ґратки власних електронних (F-, M-ЦЗ) та домішкових (CO₃²⁻, O²⁻) ЕАЦ, причому електронних ЕАЦ обох типів в кристалах CsI-CO₃(К) значно більше, ніж в НЧ CsI(К).

Таким чином, контрольовані домішки Cd^{2+} , CO_3^{2-} та неконтрольовані киснево-місні молекулярні іони CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- змінюють радіаційну стійкість матриці та впливають на ТСЕЕ досліджуваних кристалів. Це відбувається, в першу чергу, на етапі збудження та при: 1) утворенні ЕАЦ шляхом утворення власних (фундаментальних) F-, M-електронних і V-діркових ЦЗ при релаксації електронних збуджень (автолокалізованих екситонів) [34]; 2) шляхом трансформації домішок і створення домішкових та фундаментальних ЕАЦ на основі домішково-вакансійних диполів при розвалі диполів та іонізації домішок [27, 28]. Нагадаємо, що при УФ-опроміненні кристалів CsI(B), CsI-Cd(B), в яких “відсутні” киснево-місні домішки (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{OH}^- < 10^{15} \text{ см}^{-3}$), утворення ЕАЦ (як власних, так і домішкових) при використуванні потужностей дози УФ-опромінення ($G_{max} \approx 0.6-1.0 \text{ Гр/с}$), не спостерігається і, відповідно, ТСЕЕ відсутня.

Порівнюючи спектри ТСЕЕ CsI-Cd(B), CsI(K), CsI-CO₃(K) при УФ-опроміненні (рис. 4, 6), де видно суттєві відмінності в інтенсивності піка екзоemisії (I_{TSEE}) при 330–340 К, можна стверджувати, що виявлена значна роль киснево-місної домішки CO_3^{2-} у виникненні ЕАЦ і запасанні екзосуми Σ . Порівнюючи спектри ТСЕЕ, особливо у випадку CsI-Cd(B), CsI(K) при електронному опроміненні (рис. 4 а) і CsI(K) при УФ-опроміненні (рис. 6), коли домішкових ЕАЦ мало, а також результати по висвічуванню опроміненних кристалів, можна стверджувати, що пік 320–340 К має термоіонізаційну природу, а ЕАЦ є F_s-ЦЗ матриці.

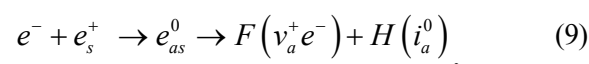
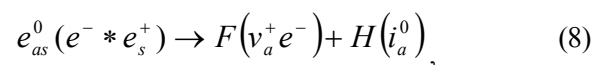
Зауважимо, що при УФ-збудженні у кристалах CsI-CO₃ (котрі володіють радіаційно-стійкою матрицею CsI) утворюються ЕАЦ, тобто ці кристали стають екзоemisійно-активними, а тому можуть становити інтерес як УФ-чутливий матеріал, а інформація про дозу УФ-опромінення реєструється за спектром ТСЕЕ або екзосумою.

Порівняння радіаційної стійкості поверхонь досліджуваних кристалів методом ЕЕС. Утворювані на початкових стадіях радіаційного опромінення невеликими дозами з “біографічних” дефектів (аніонних \mathcal{G}_a^+ і

катіонних \mathcal{G}_c^- вакансій, дислокацій) центри захоплення носіїв зарядів, а також РД поверхневого шару стають ЕАЦ і проявляються після опромінення в релаксаційних спектрах ізотермічної та ТСЕЕ. Тому метод ЕЕС може використовуватись для порівняння радіаційної стійкості поверхонь кристалів і слугувати високочутливим неруйнівним методом виявлення “біографічних” дефектів поверхні, а також початкових стадій утворення РД у приповерхневому шарі ($N_{sd} \approx 10^{10}-10^{11} \text{ см}^{-2}$).

Під радіаційною стійкістю поверхні кристалів розумітимемо, як уже згадувалось вище, резистивність поверхні до утворення РД домішкового та власного типів. Тоді, оскільки ЕАЦ є електронні ЦЗ, вони ж і є РД, радіаційну стійкість різних поверхонь можна порівнювати за величиною їх максимумів ТСЕЕ або за величиною диференціальних/інтегральних екзосум при однакових дозах опромінення [35, 36]. Отже, чим нижча радіаційна стійкість кристала, тим більші концентрації ЕАЦ утворюються у його приповерхневому шарі, а значить, більші інтенсивності ТСЕЕ у максимумах (більші екзосуми накопичуються у них).

Для більшого розуміння радіаційної стійкості НЧ і легованих катіонними і аніонними домішками кристалів CsI, розглянемо коротко механізми утворення РД у ЛГК. В ЛГК механізм утворення РД може бути як екситонним (8), так і електронно-дірковим (9), і при опроміненні іонізуючими частинками з енергіями $E > E_{ex} + E_g$, які генерують електронно-діркові пари, справедливі реакції (8) та (9), хоча у випадку екситонного механізму достатньо $E > E_{ex}$ [42, 43].



де E_{ex} – енергія утворення сильно зв’язаного аніонного екситона Френкеля; E_g – енергетична ширина зони заборонених енергій кристала. У наведених рівняннях (8) та (9) e_{as}^0 – аніонний автолокалізований (*selftrapped*) на аніонному вузлі ґратки екситон (аніонний автолокалізований екситон – АЛЕ), який розпадається з утворенням комплементарної пари первинних РД: електронного $F(v_a^+ e^-)$ - та

діркового $H(i_a^0)$ -ЦЗ, а i_a^0 – локалізований у міжвузлі, біля аніона міжвузельний атом галогена (див. детальніше у [42]).

При стаціонарному опроміненні ЛГК електронами середніх енергій швидкості генерації електронних збуджень (електронно-діркових пар – $(e^- + e_s^+)$ та аніонних АЛЕ – e_{as}^0) N_p^* становлять

$$N_p^* = \frac{j \times E}{E_e \times d} \quad (10)$$

Загалом, порогова енергія електрона E_e , яка необхідна для утворення однієї електронно-діркової пари і яка забезпечує ударну іонізацію кристала дорівнює

$$E_e = 2E_g \times \left(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*}\right), \quad (11)$$

де m_e^* та m_h^* – ефективні маси утворених електронів та дірок. При $m_e^* \ll m_h^*$ з (11) маємо $E_e = 2E_g$, а при $m_e^* = m_h^*$: $E_e = 4E_g$, і енергія E_e може бути обчислена як $E_e \cong (2-3) \times E_g$. Для кристала CsI $E_g = 6.0$ еВ.

Таблиця 2. Швидкості генерації електронно-діркових пар та глибина проникнення електронів у кристал CsI: енергія електронів $E = 2.5-3$ кеВ, густина струму $j \approx 10$ А/м² = 6.25·10¹⁵ ел/см²·с

Енергія утворення однієї електронно-діркової пари E_e , еВ	Густина кристала ρ , г/см ³	Ефективний порядковий номер сполуки CsI Z_{ef} , в.о.	Атомна вага елемента, порядковий номер якого $Z = Z_{ef}$. $A(Z_{ef})$, а.о.м.	Глибина проникнення електронів у кристал d , нм	Швидкості генерації електронно-діркових пар N_p^* , 10 ²² ел/см ³ ·с
$E_e \cong 2.5 E_g = 15$	4.51	54	131.3	120–130	9.88

УФ-опромінення CsI при 295 К в області екситонного та фундаментального поглинання $E_{ex} \approx 6$ еВ не забарвлює кристали в тонкому приповерхневому шарі (10^{-4} – 10^{-3} см) з накопиченням РД на рівні 10^{16} – 10^{18} см⁻³, що значно перевищує концентрації дорадіаційних дефектів 10^{14} – 10^{15} см⁻³, як це має місце для CsBr [42, 43]. Ефективність утворення стабільних при 300 К F-центрів у CsI могла б різко зрости при їх опроміненні фотонами з енергією $h\nu > E_{ex} + E_g$, де E_{ex} – енергія утворення аніонного екситона, коли кожен з фотонів генерує не тільки первинну електронно-діркову пару, але й вторинний екситон [42, 43]. Така ж ситуація має місце при опроміненні ЛГК

Глибина проникнення електронів у речовину до повної втрати їх енергії може бути визначена з рівняння (12)

$$d = \frac{52 \times A(Z_{ef})}{\rho \times Z_{ef}} \times E^n \cos \beta, \quad (12)$$

де d – в нм; ρ – густина речовини в г·см⁻³; E – у кеВ; $n = 1.4-1.7$ залежно від Z_{ef} ; $A(Z_{ef})$ – атомна вага елемента, порядковий номер якого $Z = Z_{ef}$; β – кут падіння електронного променя на поверхню по відношенню до нормалі до неї. Для сполук Z_{ef} обчислюється як $Z_{ef} = \sum_i n_i Z_i / \sum_i n_i$, де n_i – кількість i -х атомів у сполуці, Z_i – відповідний порядковий номер i -го елемента сполуки.

Швидкості генерації електронно-діркових пар та глибина проникнення електронів у кристал CsI при високоінтенсивному опроміненні його поверхні (густина струму $j \approx 10$ А/м² = 6.25·10¹⁵ ел./см²·с) електронами середніх енергій $E = 2.5-3$ кеВ, наведені у таблиці 2.

високоенергетичними електронами, коли в треках електронів з великою щільністю генеруються електронно-діркові пари і екситони, що приводить до ефективного утворення як F-центрів, так і складних, стабільних у випадку CsBr до 370 К $V_2((Br_3^-)_{aca})^0$ -ЦЗ, для утворення яких необхідна взаємодія кількох РД. Зауважимо, що V_2 центр – це іон-молекула, яка займає дві аніонні (а) та одну катіонну (с) позиції (вакансії), орієнтована в ґратці CsBr, CsI вздовж напрямку $\langle 111 \rangle$ і є нейтральним комплексним дефектом [42].

Однак, для кристалів CsI виникає інша проблема – стабілізація ґраткою утворюваних первинних пар РД при 295 К внаслідок слабкого їх просторового розділення з

самодовільною їх рекомбінацією. Цим і пояснюється їх низька забарлювальна здатність і таким чином висока радіаційна стійкість при низьких швидкостях (низьких інтенсивностях радіаційного опромінення) генерації електронно-діркових пар і первинних РД.

Відомо [32], що утворення первинної F, H-пари РД при розпаді аніонних АЛЕ (e_{as}^0) у CsI характеризується аномально високими, у порівнянні з іншими ЛГК, енергіями активації для просторового розділення первинних F($\mathcal{S}_a^+e^-$), H(i_a^0)-компонент пари РД. В [1] наведений радіус розльоту комплементарних генетичних пар дефектів у CsI, що становить $R \leq 3$ нм. Радіус зони нестійкості для такої первинної пари дефектів у ЛГК рівний:

$$R \approx (e_i e_v a / \pi \varepsilon E_m)^{1/2}, \quad (13)$$

де e_i, e_v – заряди компонентів пари первинних РД, a – стала ґратки, ε – відносна діелектрична проникність кристала, E_m – енергія активації міграції більш рухливого діркового компоненту пари.

Значення енергетичного бар'єра для розділення компонент первинних РД у CsI ($E_a \cong E_m = 0.20$ еВ) визначено в [32], і воно багатократно перевищує відомі для ряду ЛГК значення. Для KBr, наприклад, $E_a = 0.03$ еВ, KCl – 0.04 еВ, що поряд з міркуваннями, наведеними нами в [28], є причиною високої радіаційної стійкості кристалічної ґратки CsI. Тому тільки при високоінтенсивному електронному опроміненні CsI(Б), CsI-Cd(Б) з $j \geq 10$ А/м² ($G \geq 5 \times 10^6$ Гр/с, $j \geq 6.25 \times 10^{15}$ ел/см²×с) з великими щільностями радіаційного потоку і швидкостями генерації первинних електронних збуджень (таблиця 2) і, відповідно, РД (пересичення їх концентрацій у просторі і часі) мало місце утворення складних комплементарних пар дефектів – електронних F- та діркових V₂ центрів, які стабілізуються ґраткою.

Вище відзначалось, що накопичення радіаційних ЦЗ в кристалах CsI(Б), CsI-Cd(Б) по всій глибині проникнення електронного пучка ($d \leq 120$ нм при $E = 2.5-3.0$ кеВ) має місце тільки при високоінтенсивному електронному опроміненні, і у цьому випадку спостерігались два максимуми оже-подібної рекомбінаційної

ТСЕЕ при 310 К 410 К (див. рис. 4 а і таблицю 1).

Катіонна домішка Cd²⁺ для кристалів CsI-Cd(Б) підвищує їх радіаційну стійкість при електронному опроміненні, блокуючи генерування аніонних АЛЕ при їх утворенні за реакцією (9) шляхом конкуруючого захоплення електронів. В той же час, НЧ кристали CsI, маючи матрицю з високою радіаційною стійкістю при легуванні молекулярними аніонами CO₃²⁻, SO₄²⁻, а також вирощені на повітрі CsI(К) набувають властивість забарвлюватися уже під дією низькоенергетичного УФ-опромінення. Це означає, що радіаційна стійкість кристалів CsI(К), CsI-CO₃(К) є значно меншою у порівнянні з кристалами CsI(Б), CsI-Cd(Б), які не забарвлюються ні УФ, ні електронним опроміненням з низькими потужностями дози, і їх ТСЕЕ в цих умовах опромінення є на рівні фону.

Досліджені вище іонні кристали за радіаційною стійкістю їх поверхні, відповідно до вищенаведених результатів, одержаних методом ЕЕС, розташовуються у такому порядку: CsI-Cd(Б) > CsI(Б) > CsI(К) > CsI-CO₃(К).

ВИСНОВКИ

Досліджено взаємозв'язок накопичення РД у поверхневому шарі кристалів CsI при електронному та УФ-опроміненні, “агрегатного” стану дефектів поверхні і ТСЕЕ кристалів. Оцінено потужності і поглинуті дози електронного опромінення, що приводять до накопичення дефектів у кристалах та появу ТСЕЕ, досліджено вплив легування на ці процеси і з'ясовані їх електронні механізми. Радіаційну стійкість ґратки кристалів CsI при їх опроміненні досліджено методом ЕЕС.

Встановлено, що кристали CsI, виявляють особливості радіаційного дефектоутворення на поверхні при їх електронному та УФ-опроміненні, а також релаксаційних електронних процесів, що супроводжуються ТСЕЕ.

Показано, що при електронному опроміненні кристалів CsI спектри ТСЕЕ мають складну структуру, котра, як і при УФ, змінюється з ростом дози. Однак, при електронному – зміни в структурі спектрів відбуваються швидше і менш яскраво виражені. Це зумовлено природою електронного опромінення – його більшою енергією і

густиною потоку, меншою глибиною проникнення, що веде до генерації РД у тонкому поверхневому шарі та інтенсивнішого радіаційного руйнування поверхні.

Встановлено, що із зростанням дози електронного опромінення змінюється не лише структура спектрів ТСЕЕ кристалів CsI, а й інтегральна екзосума. При досягненні доз $D > D_{кр.}(G_{кр.})$ спектри ТСЕЕ починають відображати необоротні зміни на поверхні кристалів – це її радіоліз з виділенням фаз компонент. Вказані зміни залежать від присутності у кристалах домішок та густини радіаційного потоку. Встановлено також зменшення екзосуми при великих дозах опромінення CsI зумовлене радіолізом поверхні, причому гасіння виходу ТСЕЕ є неадитивним що до дози, коли опромінення ведеться різними густинами струму.

При однакових умовах електронного опромінення з флюенсами $\Phi < \Phi_{кр.}$, коли екзосума “пропорційна” дозі, інтенсивність ТСЕЕ для CsI вища, ніж для CsI-Cd. З’ясовано, що це пов’язано з різними концентраціями РД, які створюються опроміненням, а також демонструє вищу радіаційну стійкість поверхні кристалів CsI-Cd у порівнянні з CsI.

Встановлено, що електронне опромінення кристалів CsI, Cd(B) з густиною потоку $1.3 \cdot 10^{13}$, $1.3 \cdot 10^{14}$ ел./см²·с при $E = 2.5$ кеВ не спричиняє утворення “об’ємних” ЕАЦ і ТСЕЕ зумовлена релаксацією поверхні, що зазнала радіаційної ерозії і термоіонізацією електронних пасток. При вказаних густинах опромінення не виявлено гасіння ТСЕЕ кристалів CsI, Cd(B) навіть при опроміненні флюенсами $\Phi \geq 10^{18}$ ел/см². Опромінення CsI(K), CsI-CO₃(K) електронами з густиною потоку $6.25 \cdot 10^{12}$ ел/см²·с та CsI(B), CsI-Cd(B) – $6.25 \cdot 10^{12}$ – $1.25 \cdot 10^{15}$ ел/см²·с не приводить до утворення РД в об’ємі кристалів. При таких потужностях дози має місце деструкція поверхні і утворення РД поверхні.

Встановлено, що накопичення РД в об’ємі кристалів CsI має місце тільки при інтенсивному електронному опроміненні $j \geq 6.25 \cdot 10^{16}$ ел/см²·с. Критичні потужності дози опромінення, що приводять до накопичення дефектів в об’ємі кристалів CsI(B), CsI-Cd(B), оцінені методом ТСЕЕ і становлять $\approx 5 \cdot 10^6$ Гр/с. При великих густинах потоку і швидкостях генерації РД ефективність їх накопичення

визначається взаємодією однойменних РД і не залежить від домішки.

Виявлено вплив кисневовмісних домішок на екзоемісійну активність і радіаційну стійкість кристалів CsI. Цей вплив має місце при релаксації електронних збуджень, змінюючи при опроміненні радіаційну стійкість матриці, а також при трансформації домішок і формуванні на основі домішково-вакансійних диполів при іонізації домішок і розвалі диполів, ЕАЦ. Кристали CsI-CO₃, які мають радіаційно стійку до УФ випромінювання матрицю CsI, при легуванні CO₃²⁻ проявляють ТСЕЕ і представляють зацікавлення як УФ-чутливий матеріал, а ЕЕС може використовуватися для виявлення кисневовмісних домішок у кристалах CsI.

Оцінено кількісно параметри, що характеризують процеси утворення дефектів, їх накопичення та радіоліз кристалів CsI у широкому інтервалі потужностей та доз при опроміненні електронами. Встановлено значний вплив потужностей доз і доз опромінення на спектри ТСЕЕ з її гасінням при $j \geq 6.25 \cdot 10^{16}$ ел/см²·с та $\Phi_{кр.} \approx (0.5-1.0) \cdot 10^{18}$ ел/см² для кристалів CsI(K), CsI-CO₃(K) і $\Phi_{кр.} \approx (2.5-3.0) \cdot 10^{19}$ ел/см² для CsI(B), CsI-Cd(B) відповідно, що є результатом радіолізу кристалів.

Експериментально показано вплив РД та домішок на спектри ТСЕЕ і дозову залежність екзосуми, а також те, що метод ЕЕС є ефективним для реєстрації їх присутності у діелектричних матеріалах. ЕЕС може слугувати високочутливим релаксаційним методом виявлення “технологічних” дефектів поверхні, а також початкових стадій утворення та накопичення РД у поверхневому шарі ($n_{ds} \approx 10^{10}$ – 10^{11} см⁻²). ТСЕЕ разом з ОЕС і ОАС може бути використана і для дослідження більш пізніх стадій накопичення РД і радіолізу поверхні кристалів з виділенням фаз компонент.

У рамках обґрунтованої раніше Оже-подібної рекомбінаційної моделі релаксаційної ЕЕ, розраховані концентрації ЕАЦ та параметри кінетики ТСЕЕ для кристалів CsI, що вказують на її рекомбінаційно-релаксаційну природу.

Обґрунтована та продемонстрована ефективність релаксаційної ЕЕС для виявлення початкових стадій дефектоутворення та експериментального дослідження дефектів поверхні діелектриків. Одержані для кристалів CsI результати вказують на ефективність

методу ЕЕС для дефектоскопії поверхні – спектроскопії домішок та дефектів поверхні.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Ширан Н.В.* Радіаційно-стимульовані процеси в діелектричних перетворювачах іонізуючого випромінювання: Автореф. дис. ... докт. фіз.-мат. наук: 01.04.10 / Інститут монокристалів НАН України. – Харків, 1997. – 32 с.
2. *Глобус М.Е., Грунев Б.В.* Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. – Харьков: Акта, 2001. – 408 с.
3. *Fedorov A., Lebedinsky A., Zelenskaya O.* Scintillation efficiency, structure and spatial resolution of CsI(Tl) layers // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* – 2006. – V. 564, N 1. – P. 328–331.
4. *Balamurugan N., Arulchakkaravarthi A., Selvakumar S. et al.* Growth and characterization of undoped and thallium doped cesium iodide single crystals // *Cryst. Growth.* – 2006. – V. 286, N 2. – P. 294–299.
5. *Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N. et al.* On luminescence properties of CsI crystals scavenged by Mg^{2+} // *Materials Letters.* – 2011. – V. 65, N 15–16. – P. 2416–2418.
6. *Totsuka D., Yanagida T., Fujimoto Y. et al.* Growth and scintillation properties of pure CsI crystals grown by micro-pulling-down method // *Optical Materials.* – 2012. – V. 34, N 7. – P. 1087–1091.
7. *Смольская Л.П., Парфианович И.А., Колесникова Т.А. и др.* Факторы, влияющие на характеристики сцинтилляторов и экранов на основе йодистого цезия // Сб. Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 81–85.
8. *Сотников В.Т., Добротворский С.С., Запечельнюк Э.Ф. и др.* Роль тепловых и электронных возбуждений в изменении стехиометрии поверхности щелочно-галогенидных кристаллов при воздействии концентрированных потоков энергии // *Физика твердого тела.* – 1986. – Т. 28, № 7. – С. 2254–2257.
9. *Galiy P., Mel'nyk O., Tsvetkova O.* Excitonic ionizations of the electron centres in caesium iodide crystal and exoemission of electrons // *J. Luminescence.* – 2005. – V. 112, N 1/4. – P. 105–108.
10. *Bhide R., Railkar T., Manorama V. et al.* Study of surface defects on GaAs (100) by exoemission // *Поверхность. Физика, химия, механика.* – 1993. – N 7. – С. 78–82.
11. *Gout R., Posnic G., Barthe J. et al.* The use of exoelectron emission in the study of surface defects of minerals // *Surf. Sci.* – 1985. – V. 162, N 1/3. – P. 934–940.
12. *Rocha F.D., Cecatti S.G., Caldas L.V.* Dosimetric characterisation of brazilian natural stones using the thermally stimulated exoelectron emission technique // *Radiation Protection Dosimetry.* – 2002. – V. 100, N 1. – P. 417–420
13. *Кяэмбре Х.Ф.* Процессы экзоэмиссии ионных кристаллов: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Институт физики Академии наук Эстонии. – Тарту, 1990. – 32 с.
14. *Schweizer S., Rogulisa U., Assmanna S., Spaeth J.-M.* RbBr and CsBr doped with Eu^{2+} as new competitive X-ray storage phosphors // *Radiation Measurements.* – 2001. – V. 33, N 5. – P. 483–486.
15. *Väle G., Krūmins A.* Optical storage in doped microstructures of alkali halides // *Radiation Effects and Defects in Solids.* – 2002. – V. 157, N 6/12. – P. 1149–1154.
16. *Кортов В., Слесарев А., Рогов В.* Экзоэмиссионный контроль поверхности деталей после обработки. – Киев: Наукова думка, 1986. – 176 с.
17. *Käämbre H.* Exoemission processes of ionic solids // *Поверхность. Физика, химия, механика.* – 1993. – N 7. – С. 11–19.
18. *Galiy P., Mel'nyk O.* Electronic relaxations of radiative defects of the anion sublattice in caesium bromide crystals and exoemission of electrons // *Radiation Effects and Defects in Solids.* – 2002. – V. 157, N 6/12. – P. 683–689.
19. *Itoh N.* Sputtering and dynamic interstitial motion in alkali halides // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 1976. – V. 132, N 1. – P. 201–211.
20. *Townsend P.D.* Electron and photon sputtering of alkali halides // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 1982. – V. 198, N 2. – P. 9–15.
21. *Szymonski M.* Electronic Sputtering of Alkali Halides // *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab. Matematisk-fysiske Meddelelser.* – 1993. – V. 43. – P. 495–526.

22. Golek F., Bauer E. ESD from ionic crystals // Surf. Sci. – 1996. – V. 365, N 240. – P. 547–556.
23. Summers G.P., Burke E.A., Xapsos M.A. Displacement damage analogs to ionizing radiation effects // Radiation Measurements. – 1995. – V. 24, N 2. – P. 1–8.
24. Galiy P., Tsvetkova O. Destruction and radiolysis of caesium iodide crystals surface under intense electron and laser irradiation // 20th Europ. Conf. on Sur. Science (Sept. 4-7, 2001, Krakow, Poland). – 139 p.
25. Смольская Л.П. Фотохимическое и радиационное окрашивание детекторов ионизирующего излучения на основе иодидов щелочных металлов // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1986. – Т. 50, № 3. – С. 547–550.
26. Галій П.В., Ненчук Т.М. Формування міжфазових границь на поверхнях сколювання монокристалічного кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 3. – С. 470–481.
27. Galiy P.V. Electron emission spectroscopy of the surfaces of caesium halide crystals under electron irradiation // Scientific Reports of the Technical University of Opole. Series Physics. – 1997. – V. 20, N 240. – P. 19–26.
28. Galiy P.V. Radiation defect accumulation in cesium iodine scintillative crystals under intensive electron beam irradiation // Func. Mater. – 1999. – V. 6, N 1. – P. 47–54.
29. Галій П.В., Ненчук Т.М., Поплавський О.П., Тузяк О.Я. Растрова електронна та атомно-силова мікроскопія радіолізу поверхонь плівок CsI при високоінтенсивному електронному опроміненні // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 827–835.
30. Avakian P., Smakula A. Color centers in caesium halide single crystals // Phys. Rev. – 1960. – V. 120, N 6. – P. 2007–2014.
31. Vana N. Farbzentren in CsCl Gittertyp Kristallen // Acta Physica Austriaca. – 1968. – V. 27, N 1. – P. 161–173.
32. Яковлев В.Ю. Создание центров окраски в кристаллах CsI при импульсном электронном облучении // Фізика твердого тіла. – 1984. – Т. 26, № 11. – С. 3334–3337.
33. Алукер Н.Л., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г. Передача энергии центрам люминесценции в щелочно-галогидных кристаллофосфорах // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1986. – Т. 50, № 3. – С. 528–531.
34. Смольская Л.П. О красной люминесценции кристаллов CsI // Оптика и спектроскопия. – 1995. – Т. 79, № 6. – С. 952–953.
35. Itoh N. Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides // Advances in Physics. – 1982. – V. 31, N 5. – P. 491–551.
36. Галій П., Ненчук Т., Савчин В. Радіаційне дефектоутворення і радіоліз поверхні кристалів CsI при опроміненні електронами // Укр. фіз. журнал. – 1994. – Т. 39, № 4. – С. 450–456.
37. Stawinski U., Bauer E. Alkali halide layers on W(110): Electron-stimulated desorption of ions, structure and composition // Phys. Rev. B – 1993. – V. 47, N 1. – P. 12820–12851.
38. Galiy P.V. The radiation defect accumulation in scintillative crystals of caesium halides under intense electron beam irradiation // Radiation Measurements. – 1999. – V. 30, N 1. – P. 41–50.
39. Галій П.В., Гудь И.З., Ненчук Т.М., Поплавский Е.П. Роль примесей в термостимулированной экзоэлектронной эмиссии радиационно-возбужденных ионных соединений // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1991. – Т. 55, № 12. – С. 2432–2436.
40. Галій П., Поплавский Е. Экзоэмиссионная спектроскопия примесей радиационно-возбужденных ионных соединений // Поверхность. Фізика, хімія, механіка. – 1993. – № 9. – С. 33–39.
41. Галій П.В., Мельник О.Я. Електронні релаксації радіаційних дефектів аніонної підґратки кристалів броміду цезію та екзоемісія електронів // Укр. фіз. журнал. – 2002. – Т. 47, № 4. – С. 376–384.
42. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – Москва: Наука, 1989. – 264 с.
43. Александров А.Б., Алукер Э.Д., Васильев И.А. и др. Введение в радиационную физико-химию поверхности щелочно-галогидных кристаллов. – Рига: Зинатне, 1989. – 245 с.

Надійшла 08.01.2013, прийнята 25.02.2013

Экзоэмиссионная спектроскопия дефектов облученных поверхностей кристаллов CsI

П.В. Галий, Т.Н. Ненчук, О.Я. Тузяк, И.Р. Яровець

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Факультет электроники
ул. Драгоманова, 50, Львов, 79005, Украина, galiy@electronics.wups.lviv.ua
Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Физический факультет
ул. Драгоманова, 50, Львов, 79005, Украина*

Исследована взаимосвязь радиационного накопления дефектов в кристаллах номинально чистого и легированного иодида цезия и их “агрегатного” состояния с явлением термостимулированной экзоэлектронной эмиссии. Установлены типы радиационных дефектов – электронных и дырочных центров окраски, которые играют определяющую роль в термостимулированной экзоэмиссии кристалла CsI в широком диапазоне плотностей и доз электронного и ультрафиолетового облучения. Показано, что метод экзоэлектронной эмиссионной спектроскопии радиационно-возбуждённых кристаллов CsI применим для регистрации начальных стадий дефектообразования на поверхности, присутствия примесей в этих кристаллах, а также для сравнения их радиационной стойкости. Оценены критические мощности и поглощенные дозы облучения при комнатных температурах, приводящие к деструкции поверхности, накоплению дефектов в кристаллах и радиационному разрушению их поверхностей с возможным выделением фазы одной из их компонент.

Exoemissive spectroscopy of the CsI irradiated surfaces defects

P.V. Galiy, T.N. Nenchuk, O.Ya. Tuziak, I.R. Jarovets

*Ivan Franko Lviv National University, Electronics faculty
50 Drahomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine, galiy@electronics.wups.lviv.ua
Ivan Franko Lviv National University, Physics faculty
50 Drahomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine*

The interconnection between the radiation segregation of the defects in the nominally clean and doped cesium iodide, their state of “aggregation”, and the phenomenon of thermally stimulated exoelectron emission has been studied. Radiation defects types were determined – electron and hole color centers playing the leading part in the thermostimulated exoelectron emission of the CsI in the wide range of electron and ultraviolet irradiation densities and doses. It has been shown that the method of exoelectronic emissive spectroscopy of radiation-exited CsI is capable for impurities detection of these crystals at the early stages of defects formation and can be used for the comparison of radiation resistance of the crystals as well. Critical capacity and absorbed doses at room temperature have been estimated causing surface destruction and radiation-induced defect formation in the crystals. Radiation damage results in surface destruction and in segregation of the of some component.