

潮湿空气对碘化铯薄膜结构和性质的影响*

樊龙 杨志文 陈韬 李晋 黎宇坤† 曹柱荣

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2014年1月22日收到; 2014年4月3日收到修改稿)

采用热蒸发法在普通载玻片上制备了碘化铯(CsI)多晶薄膜, 采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、高阻仪、红外分光光度计研究了暴露于潮湿空气对CsI薄膜结构、电阻率及红外透过率的影响. SEM结果表明, 薄膜中颗粒平均尺寸由 $0.36\ \mu\text{m}$ 变为 $1.25\ \mu\text{m}$. 吸附水沿颗粒间界扩散, 间界发生弯曲和移动, 大颗粒吸收小颗粒质量长大. XRD分析表明, (110)晶面衍射峰强度增加, 峰位向高角度移动, 半高宽减少, 薄膜张应力减小, 趋于形成(110/220)织构, 晶粒平均尺寸为25.6, 28.4, 45.1 nm. 受潮后薄膜电阻率由 $10^{10}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 量级减少为 $10^8\ \Omega\cdot\text{cm}$ 量级. 在 $3675\text{--}3750\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3560\text{--}3640\ \text{cm}^{-1}$ 位置出现接近游离水而非液态水的红外吸收峰, 观察到吸收峰的精细结构, 峰分裂源于受离子偶极键影响的羟基与吸附水气液界面处悬键的伸缩振动.

关键词: 碘化铯薄膜, 间界扩散, 结构分析, 红外振动

PACS: 68.37.-d, 61.05.cp, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.63.146801

1 引言

碘化铯(CsI)对紫外光和X射线具有高量子转换效率, 在核物理、高能物理以及天体物理等领域有着重要的应用^[1-5]. 美国OMIGA装置和国家点火装置(NIF)使用的X射线条纹相机以及欧洲大型强子对撞机(LHC)ALICE实验及LHCb实验使用的环成像切伦科夫探测器都采用CsI薄膜作为光电转换的核心元件^[6-8]. 然而, CsI薄膜光阴极对环境敏感, 量子效率不稳定, 易受潮导致效率下降甚至失效. 随着激光惯性约束聚变研究和高能粒子探测研究的快速发展, CsI薄膜在潮湿空气中结构和性能的改变近年来成为研究的焦点^[9-15].

目前, 对CsI薄膜受潮的研究集中在暴露空气对薄膜形貌、表面价态以及量子效率的影响; 而未见薄膜取向、内应力变化以及吸附水红外振动方式的报道. 一些研究认为潮湿空气中CsI薄膜形貌及结构的变化是其量子效率下降的重要原因^[16-18], 但对于薄膜颗粒长大的动力学过程却有不同描

述: Xie等^[9]认为, CsI薄膜中较小颗粒在颗粒顶端岛状水溶液重力、静电引力及表面张力作用下发生合并形成大颗粒; 而Triloki等^[11]以及Boutboul等^[15]认为颗粒长大源于薄膜表面溶液相中水挥发所引起的再结晶.

本文采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、高阻仪、红外分光光度计研究了CsI薄膜的受潮现象, 分析了颗粒生长动力学过程以及薄膜结晶取向、内应力及电阻率的变化, 研究了薄膜吸附水的红外振动方式. 研究结果对CsI功能薄膜的设计制备与性能维护具有重要意义.

2 实验

将普通玻璃载玻片在二氯甲烷、酒精和去离子水中超声振荡以除去表面污染, 再用去离子水反复冲洗后烘干. 采用磁控溅射在载玻片上沉积120 nm金作为电极, 两电极间距离为1 cm. 采用热蒸发法分别在镀有金电极和未镀电极的载玻片上沉积500 nm厚的CsI薄膜. 热蒸发本底真空度

* 国家自然科学基金(批准号: 10905050)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: crwlxb@163.com

为 5×10^{-3} Pa, 升温速率为 $10^\circ/\text{min}$, 样品架以 $20 \text{ r}/\text{min}$ 的速率旋转, 采用石英晶振仪监测薄膜厚度, 实验所采用的CsI粉末纯度为99.9%. 完成CsI薄膜制备后, 在蒸发容器中充入高纯 N_2 作为保护气体并快速转移至真空盒中.

采用JCM-5000型扫描电子显微镜对制备的CsI薄膜进行形貌观察, 采用丹东DX-2000型X射线衍射仪对CsI薄膜进行分析, 采用ZC36型超高微电流测试仪测试CsI薄膜的伏安曲线, 采用岛津IR Prestige-21型傅里叶变换红外分光光度计进行透过率测试.

3 结果与讨论

3.1 SEM分析

图1—图3分别为刚制备、在 $70\% \pm 5\%$ 湿度空气中放置12 h后CsI薄膜的SEM照片和在潮湿空气中放置12 h后再在 6×10^{-5} Pa真空环境下 60°C 烘烤脱水2 h的CsI薄膜的SEM照片, 图4是受潮前后颗粒粒径频率分布统计和高斯拟合结果. 从图中可以看出, 刚制备的CsI薄膜颗粒粒径较小、分布较窄, 在潮湿的空气中放置后, 颗粒粒径分布变宽, 平均尺寸由 $0.36 \mu\text{m}$ 长大至 $1.25 \mu\text{m}$, 而经脱水处理后样品颗粒粒径并无明显变化. 经观察发现, CsI薄膜中颗粒交界角接近 120° , 某些颗粒的交界出现弯曲; 大颗粒边界向内凹进、边数多于6边, 而较小颗粒边界向外凸出、边数少于6边. 我们认为, 颗粒间界处的短路扩散现象在CsI薄膜颗粒长大过程中起了重要作用. 薄膜在空气中吸附的水分子沿颗粒间界扩散, 使间界附近原子扩散激活能降低, 导致颗粒边界弯曲和移动, 使颗粒尺寸发生变化. 其动力学过程和呈现的形貌服从Fick定律和热力学基本规律, 驱动力来源于体系自由能的降低. 由于Cs和I电负性差异较大(Cs为0.79, I为2.66), 使CsI表现出较强的极性, 极易吸附同样具有极性的水分子并形成离子偶极键. 相比于颗粒内部, 颗粒间界处原子排列发生畸变, 扩散激活能 ΔE 较低, 水分子更容易进入颗粒间界并沿间界以较高的速率扩散. 受离子偶极键和水高的介电常数(78.5)影响, Cs离子与I离子间电场作用减弱, 离子键容易断裂, 这使得颗粒间界附近原子扩散激活能 ΔE 进一步降低.

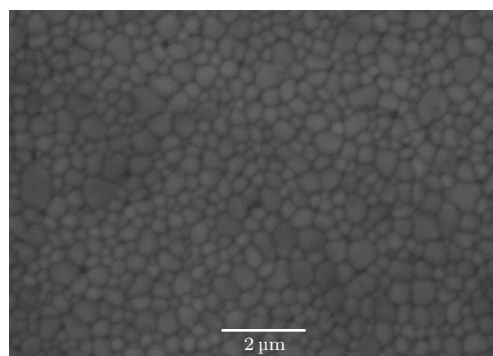


图1 刚制备的CsI薄膜的SEM照片

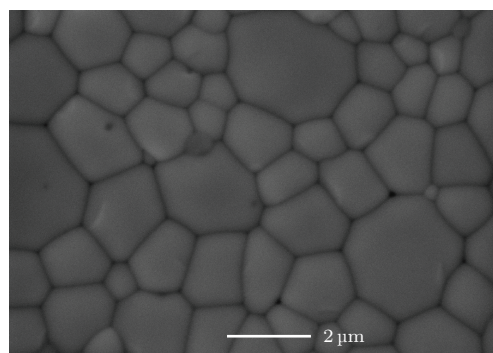


图2 受潮后CsI薄膜的SEM照片

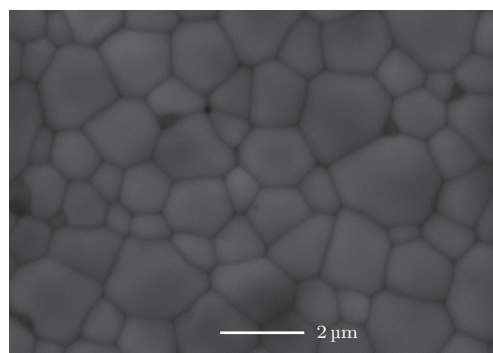


图3 脱水后CsI薄膜的SEM照片

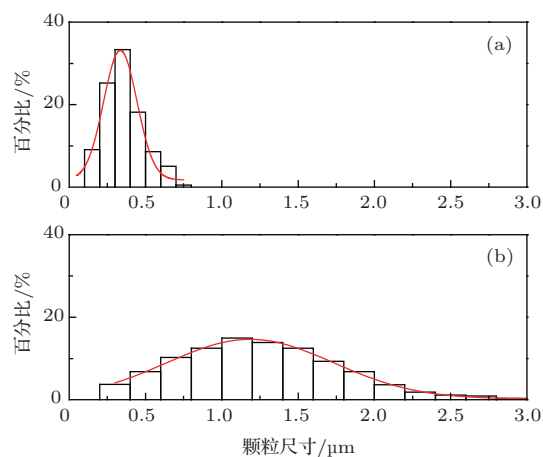


图4 受潮前后颗粒尺寸频率分布统计

根据 Arrhenius 定律, 扩散系数 D 表示为^[19]

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/RT), \quad (1)$$

其中 D_0 为扩散常数, ΔE 为扩散激活能, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度. 低的 ΔE 会导致扩散系数 D 增加, 从而使得原子的迁移速率变快. 由于颗粒间界迁移的实质是间界附近原子跨越间界的过程, 原子迁移速率变快使颗粒间界更容易在体系自由能驱动下移动. 对于三颗粒交界的系统, 根据自由能最小化可得^[20]

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \phi_3} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \phi_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \phi_2}, \quad (2)$$

其中 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 为颗粒交界夹角; $\gamma_{12}, \gamma_{23}, \gamma_{31}$ 为间界面能系数. 当三个颗粒的交角不等于 120° 时, 间界总是向角度小的颗粒方向移动, 这使 CsI 薄膜中某些颗粒间界出现弯曲. 根据 Young-Laplace 方程, 弯曲界面两侧存在压差, 凸界面一边原子的化学势总是高于凹界面一边的化学势, 颗粒间界两侧化学位梯度 F 表示为^[21]

$$F = \frac{\alpha^3 \gamma_{gb}}{W} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (3)$$

其中 α^3 为原子体积, W 为间界宽度, γ_{gb} 为界面能, r_1 和 r_2 为颗粒间界曲率半径. 化学位梯度使原子从凸界面一侧越过间界进入凹界面一侧, 而间界向曲率中心迁移. 颗粒间界弯曲和迁移导致边数小于 6 的颗粒边界向外凸出, 逐步缩小、消失; 边数大于 6 的颗粒向内凹进, 逐步长大, 这与 SEM 观察到的现象相符合. 图 5 和图 6 分别为水分子沿颗粒间界扩散导致间界迁移示意图与间界迁移导致颗粒尺寸变化示意图.

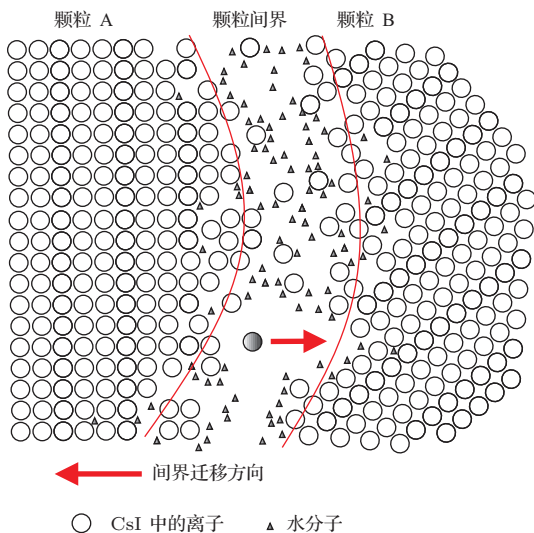


图 5 水分子沿颗粒间界扩散导致间界迁移示意图

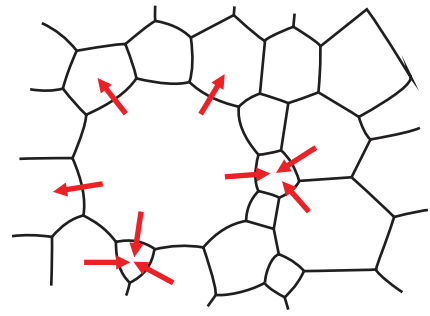


图 6 间界迁移导致颗粒尺寸变化示意图

3.2 XRD 分析

图 7 中 a, b, c 分别为刚制备、在 $70\% \pm 5\%$ 湿度空气中放置 12 h、在 $70\% \pm 5\%$ 湿度空气中放置 12 h 后再在 100% 湿度空气中放置 3 min 的 CsI 薄膜的 XRD 谱. 从图中可以看出, 随着受潮程度的增加, (110)、(220) 晶面的衍射强度增强, 而 (200)、(310) 晶面衍射强度逐渐减弱. 这表明 CsI 薄膜在潮湿的空气中发生了再结晶, 薄膜沿 (110/220) 方向择优取向. 吸水使得表面和颗粒间界附近原子迁移能力增强, 在再结晶过程中, 原子沉积在能量最低位置. 由于 CsI 属 B2 型 CsCl 结构, (110) 面具有最小的表面能^[22], 因此 CsI 薄膜趋于形成 (110/220) 结构, 在垂直基底方向上表现出 (110)、(220) 面的择优取向, 而 (200)、(310) 晶面逐渐消失. 结构的形成与 Triloki 等^[11] 报道的 CsI 薄膜受潮后电子衍射花样由多晶化变为单晶化相符合.

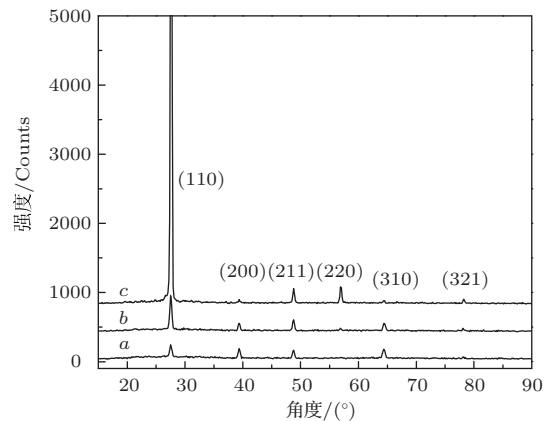


图 7 不同受潮程度 CsI 薄膜的 XRD 谱

采用粒径大于 $100 \mu\text{m}$ 的多晶 Si 粉为标样, 以 Si 粉 (111) 峰的半高宽作为仪器展宽, 测得仪器宽化约为 0.101° ^[23]. 对 a, b, c 样品各晶面衍射峰 FWHM (实测半高宽与仪器宽化之差) 与 $1/(\cos \theta)$ 和 $\tan \theta$ 的比例关系进行判断可知, 各晶面衍射峰 FWHM 与 $1/(\cos \theta)$ 的比例关系基本不变, 而与

$\tan \theta$ 比例关系变化较大, 这表明衍射峰宽化为晶粒尺寸变化引起, 微观应变对衍射峰变宽的影响很小 [24]. 表 1 列出了 a 样品衍射峰线宽及与 $1/(\cos \theta)$ 和 $\tan \theta$ 的比值. 忽略微观应变对衍射峰宽化的影响, 采用谢乐关系式 [24]

$$D = \frac{0.89\lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

计算出样品 a, b, c 平均晶粒尺寸分别为 25.6, 28.4, 45.1 nm. (4) 式中 D 为平均晶粒尺寸, λ 为 X 光波长, FWHM 为样品实测半高宽与仪器宽化之差. 由

表 1 a 样品各衍射峰线宽及与 $\frac{1}{\cos \theta}$ 和 $\tan \theta$ 的比值

晶面	$2\theta/(\circ)$	FWHM/ (\circ)	$\frac{1}{\cos \theta}$	$\tan \theta$	FWHM: $\frac{1}{\cos \theta}$	FWHM: $\tan \theta$
(110)	27.546	0.315	1.030	0.245	0.306	1.286
(200)	39.338	0.299	1.062	0.357	0.282	0.838
(211)	48.725	0.283	1.098	0.453	0.258	0.625
(310)	64.434	0.337	1.182	0.630	0.285	0.534

表 2 列出了不同受潮程度 CsI 薄膜 (110) 晶面的衍射峰角度 2θ , 半高宽 FWHM (实测半高宽与仪器宽化之差)、面间距 d 和平均晶粒尺寸 D . 从表 2 可以看出, 随受潮程度的增加, (110) 面衍射峰向大角度方向移动, 面间距 d 变小. 这表明受潮后薄膜原有的宏观内应力得到释放. 由于热蒸发生长的 CsI 薄膜为柱状晶, 宏观内应力以张应力为主, 蒸发停止后内应力依然保持生长时的状态 [26]. 受潮过程释放了部分张应力, 应力弛豫导致衍射峰向大角度方向移动, 晶格常数略有减小.

表 2 不同受潮程度 CsI 薄膜的结构参数及晶粒尺寸

样品	$2\theta_{(110)}/(\circ)$	FWHM $_{(110)}/(\circ)$	$d_{(110)}/\text{nm}$	D/nm
a	27.546	0.315	0.3176	25.6
b	27.559	0.285	0.3173	28.4
c	27.588	0.179	0.3170	45.1

3.3 电阻率测试

图 8 中 a, b 分别为刚制备和在 $70\% \pm 5\%$ 湿度空气中放置 12 h 的 CsI 薄膜电阻率测试结果. 从图中可以看出, 在 10—120 V 范围内, 拟合的 I - V 曲线具有较好的线性关系, 表明金电极与 CsI 薄膜具有良好的欧姆接触. 由 I - V 曲线算得受潮前 CsI 薄膜的电阻率约为 $1.1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 受潮后电阻率约为 $7.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. 实验所采用的载玻片电阻率约

XRD 方法计算出的晶粒尺寸比 SEM 所观察到的颗粒尺寸小了一个数量级以上, 这是因为 XRD 测量的是垂直于衍射面的相干散射区域的尺寸, 这些区域具有相同的结晶方向. 位错及小角度晶界等缺陷构成了这些相干散射区域的交界, 使得相邻区域的结晶方向有微小的改变, 这些区域在 XRD 中表现为不同的晶粒. 而 SEM 所观察到的是这些相干散射区域的团聚, SEM 不能观察到颗粒中位错等缺陷, 这使得 XRD 计算的晶粒尺寸通常比 SEM 所观察到的颗粒尺寸小 [25].

为 $6 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. 按照能带理论, 绝缘体中颗粒间界面等缺陷使得导带与价带间出现分离的能级, 间界减少会使绝缘材料的电阻率上升. 而样品的电阻率却下降了约 2 个数量级, 这是由于 CsI 薄膜表面和颗粒间界处的吸附水使部分 Cs^+ 和 I^- 离子脱离晶格位置, 在外加电场作用下发生定向移动, 使得薄膜表面电阻率下降. 图 9 为受潮导致薄膜电阻率下降示意图.

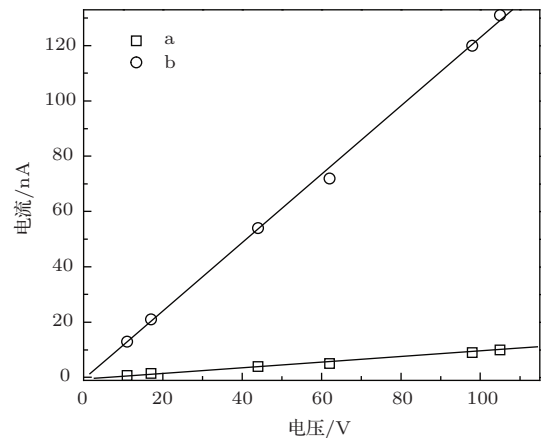


图 8 CsI 薄膜受潮前后电阻率测试结果

3.4 红外透过率测试

图 10 中 a, b 分别为刚制备和在 $70\% \pm 5\%$ 湿度空气中放置 12 h 后的 CsI 薄膜红外透过率曲线 (向下平移 5%). 从图中可以看出, 受潮后 CsI 薄膜在

3675—3750 cm^{-1} 和 3560—3640 cm^{-1} 位置有明显的水吸收峰, 分别对应于水分子中羟基的反对称伸缩振动 (ν_3) 和对称伸缩振动 (ν_1) 吸收. 刚制备的 CsI 薄膜在此波数范围有一些毛刺, 分析认为这可能是在转移和进行红外透过率测试时薄膜表面吸附了极少量的水分子造成的. 相比于液态水(吸收中心在 3400 cm^{-1} 附近), 样品中水的伸缩振动吸收峰更接近游离水 (ν_3 和 ν_1 振动吸收中心分别为 3756 cm^{-1} 和 3652 cm^{-1})^[27]. 这表明薄膜表面和颗粒间界面处吸附水厚度非常薄, 表面效应影响了水的性质. 由于间界和表面吸附水上下界面处水分子占了相当大的比例, 形成大量离子偶极键和悬键, 另外离子溶剂化过程也会造成水分子间氢键断裂, 使氢键对 O—H 共价键影响减小, 表现为样品水吸收峰接近游离水的吸收峰.

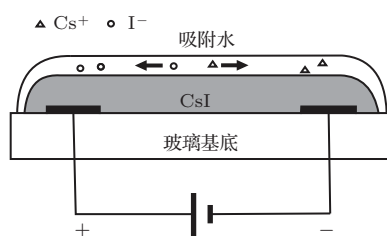


图9 受潮导致薄膜电阻率下降示意图

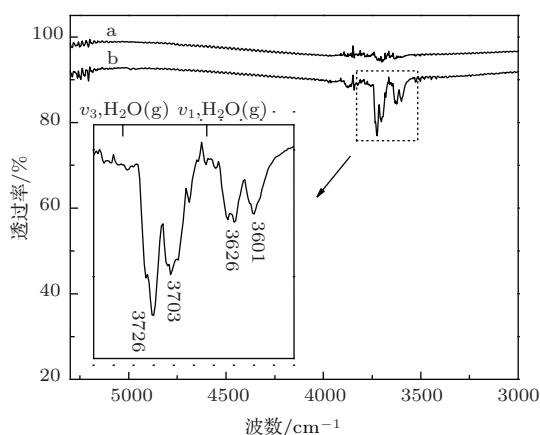


图10 受潮前后 CsI 薄膜红外透过率曲线

从图10中可以看出, 样品吸附水的吸收峰呈现出精细结构, 其中 ν_3 振动吸收峰分裂为 3726 cm^{-1} 和 3703 cm^{-1} 两个峰, 而 ν_1 振动吸收峰分裂为 3626 cm^{-1} 和 3601 cm^{-1} 两个峰. Smart 等^[28] 在研究碱卤化物表面水红外吸收时将 3665—3710 cm^{-1} 尖锐的吸收峰归于受离子偶极键影响的羟基振动. Ewing 等^[27,29] 在研究空气环境中 NaCl 表面吸附水性质时指出, 在 3700 cm^{-1} 附近可能会出现对应于水膜表面悬键振动的红外吸

收峰. 我们认为, CsI 薄膜样品中水红外吸收峰分裂是受离子偶极键影响的羟基与吸附水气液界面处悬键共同作用的结果. 当电负性大的 I 原子与 H 原子形成离子偶极键时, O—H 键电子云密度向 I 原子移动, 使得 O—H 键伸长, 振动力学常数发生变化, 导致羟基伸缩振动频率向低波数移动(相比于游离水). 另一方面, 受薄膜表面水分子相互作用的影响, 水-空气界面处游离羟基的伸缩振动频率会略向低波数移动. 由于这两种作用对 OH 基的振动力学常数影响不同, 使样品中水的 ν_3 和 ν_1 振动峰分裂.

4 结 论

研究了暴露于潮湿空气后对 CsI 薄膜结构、电阻率和红外透过率的影响. 薄膜受潮后平均颗粒尺寸由 0.36 μm 变为 1.25 μm , 吸附水在颗粒间界面处扩散, 间界发生弯曲和移动, 大颗粒吸收小颗粒后质量长大. 薄膜张应力减小, 趋于形成 (110/220) 结构. 由谢乐公式计算得薄膜平均晶粒尺寸为 25.6, 28.4, 45.1 nm. 受潮后薄膜电阻率由 $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ 量级减少为 $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ 量级. 在 3675—3750 cm^{-1} 和 3560—3640 cm^{-1} 位置分别出现分裂的红外吸收峰, 峰分裂源于受离子偶极键影响的羟基与吸附水气液界面处悬键的伸缩振动.

参考文献

- [1] Breskin A 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **371** 116
- [2] Zeng P, Yuan Z, Deng B, Yuan Y T, Li Z C, Liu S Y, Zhao Y D, Hong C H, Zheng L, Cui M Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 155209 (in Chinese) [曾鹏, 袁铮, 邓博, 袁永腾, 李志超, 刘慎业, 赵屹东, 洪才浩, 郑雷, 崔明启 2012 物理学报 **61** 155209]
- [3] Hu H J, Zhao B S, Sheng L Z, Yan Q R 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 029701 (in Chinese) [胡慧君, 赵宝升, 盛立志, 鄢秋荣 2011 物理学报 **60** 029701]
- [4] Hu X, Jiang S E, Cui Y L, Huang Y X, Ding Y K, Liu Z L, Yi R Q, Li C G, Zhang J H, Zhang Q H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1447 (in Chinese) [胡昕, 江少恩, 崔延莉, 黄翼翔, 丁永坤, 刘忠礼, 易荣清, 李朝光, 张景和, 张华全 2007 物理学报 **56** 1447]
- [5] Li M, Ni Q L, Chen B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6894 (in Chinese) [李敏, 尼启良, 陈波 2009 物理学报 **58** 6894]
- [6] Molnar L 2008 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **595** 27
- [7] Halvorson C, Houck T, Macphee A, Opachich Y P, Lathowe D, Copsey B 2010 *Rev. Sci. Instrum.* **81** 10E309

- [8] Feng J, Shin H J, Nasiatka J R, Wan W, Young A T, Huang G, Comin A, Byrd J, Padmore H A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 134102
- [9] Xie Y G, Zhang A W, Liu Y B, Liu H B, Hu T, Zhou L, Cai X, Fang J, Yu B X, Ge Y S, Lü Q W, Sun X L, Sun L J, Xue Z, Xie Y G, Zheng Y H, Lü J G 2012 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **689** 79
- [10] Nitti M A, Cioffi N, Nappi E, Singh B K, Valentini A 2002 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **493** 16
- [11] Triloki, Dutta B, Singh B K 2012 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **695** 279
- [12] Nitti M A, Senesi G S, Liotino A, Nappi E, Valentini A, Singh B K 2004 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **523** 323
- [13] Hoedlmoser H, Braem A, de Cataldo G, Davenport M, Di Mauro A, Franco A, Gallas A, Martinengo P, Nappi E, Piuz F, Schyns E 2007 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **574** 28
- [14] Razin V I, Gotovcev Y N, Kurepin A B, Reshetin A I 1998 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **419** 621
- [15] Boutboul T, Breskin A, Chechik R, Klein E, Braem A, Lion G, Miné P 1999 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **438** 409
- [16] Nitti M A, Nappi E, Valentini A, Bénédict F, Bruno P, Cicala G 2005 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **553** 157
- [17] Almeida J, Braem A, Breskin A, Buzulutskov A, Chechik R, Cohen S, Coluzza C, Conforto E, Margaritondo G, Nappi E, Paic G, Piuz F, Dell'Orto T, Scognetti T, Sgobba S, Tonner B P 1995 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **367** 337
- [18] Singh B K, Nitti M A, Valentini A, Nappi E, Coluzza C, Di Santo G, Zanoni R 2007 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **581** 651
- [19] Xie X W, Guo M l 1999 *Fundamentals of Materials Science* (Beijing: Beihang University Press) p134 (in Chinese) [谢希文, 过梅丽 1999 材料科学基础 (北京: 北京航空航天大学出版社) 第 134 页]
- [20] Hui Z Z, Wang E X, Wan L X 1993 *Physics of Surfaces and Interfaces* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China Press) p66 (in Chinese) [恽正中, 王恩信, 完利祥 1993 表面与界面物理 (成都: 电子科技大学出版社) 第 66 页]
- [21] Cui G W 1990 *Defect, Diffusion and Sintering* (Beijing: Tsinghua University Press) p156 (in Chinese) [崔国文 1990 缺陷, 扩散与烧结 (北京: 清华大学出版社) 第 156 页]
- [22] Lu B, Laughlin D E 2001 *The Physics of Ultrahigh-Density Magnetic Recording Chapter 2: Microstructure of Longitudinal Media* (Berlin: Springer-Verlag) p12
- [23] Zhang L D, Mu J M 2001 *Nanomaterials and Nanostructure* (Beijing: Science Press) p148 (in Chinese) [张立德 牟季美 2001 纳米材料和纳米结构 (北京: 科学出版社) 第 148 页]
- [24] Klug H P, Alexander L E 1974 *X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* (New York: John Wiley & Sons) p662, 656
- [25] Garg P, Rai R, Singh B K 2014 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **736** 128
- [26] Nix W D, Clemens B M 1999 *J. Mater. Res.* **14** 3467
- [27] Foster M C, Ewing G E 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6817
- [28] Smart R S C, Sheppard N 1976 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2: Molecular and Chemical Physics* **72** 707
- [29] Peters S J, Ewing G E 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10880

Influence of air exposure on the structure and properties of cesium iodide film*

Fan Long Yang Zhi-Wen Chen Tao Li Jin Li Yu-Kun[†] Cao Zhu-Rong

(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 22 January 2014; revised manuscript received 3 April 2014)

Abstract

Polycrystalline cesium iodide (CsI) thin films were prepared on glass substrates by thermal evaporation. The influences of air exposure on the structure, resistivity and infrared transmittance of CsI film were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction (XRD), high resistance meter and infrared spectrophotometer (IR). It is found that the coalescence of grains occurs and the average grain size increases from 0.36 μm to 1.25 μm . The mechanism of grain growth is attributed to the diffusion of water molecules along grain boundaries and the migration of grain boundaries driven by minimization of total free energy. XRD results indicate the formation of (110/220) texture when exposed to ambient air and the relaxation of tensile stress during recrystallization. The average crystallite sizes obtained from Debye-Scherrer's formula are 25.6 nm, 28.4 nm and 45.1 nm respectively. The resistivity of the film decreases from the order of $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ to $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$. The IR absorption bands in the ranges of 3675–3750 cm^{-1} and 3560–3640 cm^{-1} closely resemble that of free water rather than liquid water. The observed split bands are assigned to the non-hydrogen-bonded OH associated with ion-dipole bonds and dangling OH at air-water interface respectively.

Keywords: CsI films, grain boundary diffusion, structural analysis, IR vibration

PACS: 68.37.-d, 61.05.cp, 33.20.Ea

DOI: [10.7498/aps.63.146801](https://doi.org/10.7498/aps.63.146801)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10905050).

[†] Corresponding author. E-mail: crwlb@163.com