НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2022, том 58, № 2, с. 119–124

УДК 549.31+621.386.82

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛА $AgGaS_2$ ОТ ПАРАМЕТРОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2022 г. С. М. Асадов[1, *], С. Н. Мустафаева[2], К. И. Келбалиев[1]

[1]Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

[2]Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

*e-mail: salim7777@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2021 г.
После доработки 06.11.2021 г.
Принята к публикации 11.11.2021 г.

Приводятся рентгенодозиметрические характеристики монокристаллов $AgGaS_2$, выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера. Коэффициент рентгенопроводимости полученных образцов $AgGaS_2$ при 298 K варьируется в пределах 0.97–10.63 мин/Р при эффективной жесткости излучения V_a = 25–50 кэВ с мощностью дозы E = 0.75–78.05 Р/мин. Зависимость стационарного рентгенотока от дозы рентгеновского излучения в монокристаллах $AgGaS_2$ носит степенной характер.

Ключевые слова: монокристаллы, $AgGaS_2$, радиационный материал, рентгенодозиметрические характеристики

DOI: 10.31857/S0002337X22020026

ВВЕДЕНИЕ

Тройные соединения с общей формулой $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ (A = Cu, Ag; B = Al, Ga, In, Tl и C = S, Se, Te) перспективны для создания чувствительных к ионизирующему излучению полупроводниковых материалов на их основе. Анализ физических свойств тройных соединений $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ указывает на то, что эффект внешних воздействий на кристалл, в частности рентгеновского излучения, может существенно зависеть от способа синтеза и химического состава. Кроме того, на свойства заметно влияет метод выращивания монокристаллов [1–6].

Среди практически важных тройных соединений $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ кристаллы тиогаллата серебра ($AgGaS_2$) занимают особое место [7–11]. Так, например, в работе [10] приведены результаты коллоидного синтеза и фотокаталитические свойства орторомбической модификации (a = 6.577(4), b = 8.066(5) и c = 6.451(4) Å) нанокристаллов $AgGaS_2$. Показано, что значения запрещенной зоны (E_g) орторомбической (2.69–2.71 эВ) и тетрагональной (2.687–2.71 эВ) модификаций $AgGaS_2$ [11] близки.

Возможность использования кристаллов $AgGaS_2$ в качестве датчиков излучений различного типа [7–12] делает актуальным исследование процессов, протекающих в них при различных воздействиях [13–15].

Физические свойства радиационных материалов очень чувствительны к присутствию дефектов [16–18]. Однако до сих пор отсутствуют сравнительные данные по рентгенодозиметрическим характеристикам монокристаллов $AgGaS_2$, выращенных разными методами [19–24].

Целью данной работы являлось определение закономерностей изменения рентгенодозиметрических характеристик монокристаллов $AgGaS_2$, выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера, в зависимости от параметров ионизирующего излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединения $AgGaS_2$ использовали стехиометрическое количество исходных элементарных компонентов: Ag (“ос. ч.”), Ga (5N) и S (ОСЧ 15-3 ТУ 6-09-2546-77). Исходные компоненты сплавляли в вакуумированной до 10^{-3} Па и запаянной кварцевой ампуле по методике [7–12]. Синтез проводили в горизонтальной печи, температуру повышали со скоростью 50 K/ч до 1275 K. Реакция между компонентами протекает в течение 4 ч. Индивидуальность синтезированного $AgGaS_2$ подтверждена методами дифференциаль-

Таблица 1. Структурные параметры кристаллической решетки $AgGaS_2$

Пр. гр.	Параметры решетки, Å	
	настоящая работа	литература
$I\bar{4}2d$	a = 5.7571 c = 10.3110	a = 5.7572 c = 10.3036 [17] a = 5.7721 c = 10.2967 [21]

ного термического анализа (**ДТА**, установка Jupiter STA 449 Netzsch) и рентгенофазового анализа (**РФА**, дифрактометр Bruker D8 Advance). Данные ДТА показывают, что синтезированные поликристаллы $AgGaS_2$ плавятся при 1271 ± 3 K. Авторы [22] для температуры плавления соединения $AgGaS_2$ приводят значение 1264 ± 3 K.

Фазовый состав и структура выращенных кристаллов определены методом порошковой рентгеновской дифракции. Параметры решетки определяли полнопрофильным анализом дифрактограммы (методом Ритвельда) с использованием программного обеспечения Topas R. По данным РФА, синтезированное соединение $AgGaS_2$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии типа халькопирита (пр. гр. $I\bar{4}2d$) с параметрами решетки: a = 5.7571 Å, c = 10.3110 Å (см. табл. 1).

Из синтезированных поликристаллов $AgGaS_2$ методом Бриджмена–Стокбаргера выращивали монокристаллы [7–12]. При направленной кристаллизации поликристаллы $AgGaS_2$ загружали в прозрачную кварцевую ампулу роста, которую помещали в двухзонную вертикальную печь установки для выращивания монокристаллов. Температурный режим в печи поддерживался с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3; градиент температуры на фронте кристаллизации в печи составлял 3 K/мм. Температуру верхней зоны (камеры) печи поднимали выше температуры плавления соединения $AgGaS_2$ ($T_{пл}$ = 1271 ± 3 K) и включали устройство для перемещения ампулы. Ампула с расплавленным материалом $AgGaS_2$ опускалась вертикально вниз во вторую камеру печи со скоростью 0.5 мм/ч и там охлаждалась. После кристаллизации $AgGaS_2$ печь выключали и охлаждали до комнатной температуры вместе с образцом $AgGaS_2$.

По данным РФА, выращенные монокристаллы $AgGaS_2$, как и поликристаллы, имеют тетрагональную сингонию с аналогичными параметрами решетки (рис. 1, табл. 1).

Методика измерения рентгенодозиметрических характеристик монокристаллических образцов $AgGaS_2$ была аналогична описанной в работах [7–17]. Для измерения были приготовлены образцы, которые имели плоскопараллельную форму. Измерения выполнены для монокристалла $AgGaS_2$ с размерами 8 × 3 × 1 мм, ориентированного по грани (001) оси c.

В качестве источника рентгеновского излучения использовали установку типа УРС с трубкой БСВ-2(Cu). Интенсивность рентгеновского излучения регулировали посредством вариации тока в трубке при каждом заданном значении ускоряющего потенциала. Абсолютные значения доз рентгеновского излучения измеряли дозиметром-радиометром ДРГЗ-02. Изменение величины тока в монокристаллических образцах под действием рентгеновского излучения регистрировали в режи-

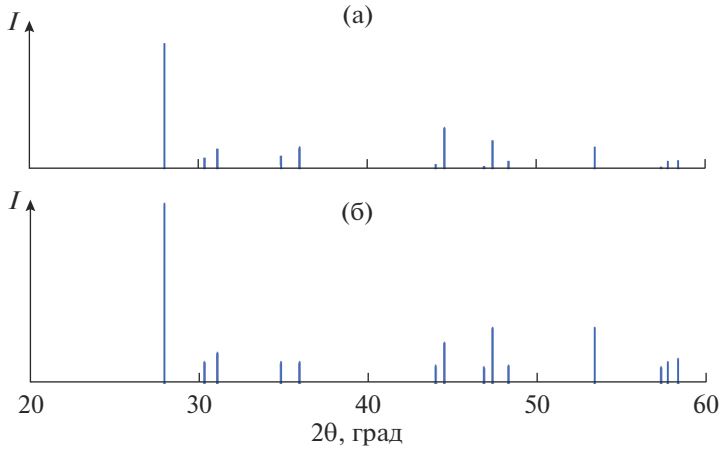

Рис. 1. Схемы рентгенограмм монокристалла $AgGaS_2$, выращенного методом Бриджмена–Стокбаргера (а), и поликристаллов (б).

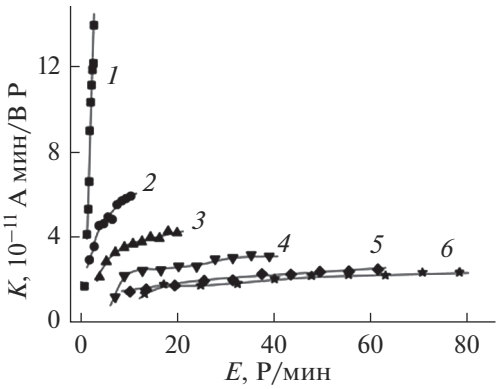

Рис. 2. Зависимости коэффициента рентгеночувствительности от мощности дозы облучения для монокристалла $AgGaS_2$ при различных ускоряющих напряжениях на трубке: V_a = 25 (*1*), 30 (*2*), 35 (*3*), 40 (*4*), 45 (*5*), 50 кэВ (*6*), T = 298 K.

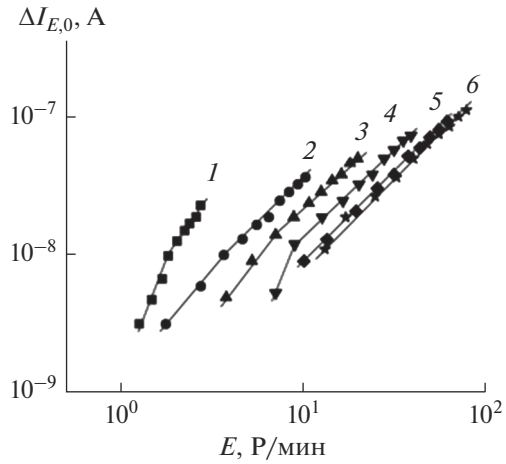

Рис. 3. Рентген-амперные характеристики монокристалла $AgGaS_2$ при различных ускоряющих напряжениях на рентгеновской трубке: V_a = 25 (*1*), 30 (*2*), 35 (*3*), 40 (*4*), 45 (*5*), 50 кэВ (*6*), T = 298 K.

ме малого нагрузочного сопротивления с помощью электрометрического усилителя типа У5-9. Все измерения проведены при T = 298 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые образцы $AgGaS_2$ проявляли высокую чувствительность к рентгеновскому излучению. Коэффициент рентгенопроводимости, характеризующий рентгеночувствительность образца, определяли по формуле

$$K_\sigma = \frac{\sigma_E - \sigma_0}{\sigma_0 E}, \quad (1)$$

где σ_E – проводимость образца под действием рентгеновского облучения мощностью дозы E (Р/мин); σ_0 – темновая удельная проводимость образца.

Рентгеночувствительность образца определяли по формуле

$$K = \frac{\Delta I_{E,0}}{UE}, (2) \quad (2)$$

где $\Delta I_{E,0} = I_E - I_0$; I_E – величина тока в образце при мощности дозы рентгеновского облучения E (Р/мин); I_0 – темновой ток; U – приложенное к образцу электрическое напряжение.

По формуле (1) определены значения коэффициентов рентгенопроводимости образцов монокристаллов $AgGaS_2$ при различных значениях ускоряющего потенциала V_a (или эффективной жесткости излучения) на рентгеновской трубке и соответствующих дозах рентгеновского излучения.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов рентгенопроводимости для образцов монокристаллов $AgGaS_2$ при различных мощностях доз рентгеновского излучения (E = 0.75–78.05 Р/мин) и V_a = 25–50 кэВ (T = 298 K). Из табл. 2 следует, что коэффициент рентгенопроводимости $AgGaS_2$ изменяется в интервале 0.97–10.63 мин/Р.

Установлено, что значение коэффициента рентгенопроводимости монокристаллов $AgGaS_2$ резко увеличивается по мере увеличения мощности дозы излучения при V_a = 25 кэВ. С увеличением эффективной жесткости рентгеновского излучения в монокристаллическом образце $AgGaS_2$ зависимость также была возрастающей, но более пологой и при V_a = 50 кэВ величина K_σ слабо зависела от E.

Аналогичные закономерности были получены и для дозовой зависимости коэффициента рентгеночувствительности K монокристаллов $AgGaS_2$. Значения K, вычисленные по формуле (2) при различных мощностях дозы и эффективных жесткостях рентгеновского излучения, приведены на рис. 2.

Изучены также рентген-амперные характеристики монокристаллов $AgGaS_2$ (рис. 3), из которых следует, что зависимость стационарного рентгенотока от мощности дозы рентгеновского излучения носит степенной характер:

$$\Delta I_{E,0} = I_E - I_0 \sim E^\alpha. \quad (3)$$

Значения α для монокристаллического образца $AgGaS_2$ составляли 2–2.5 при V_a = 25 кэВ и 1.2–1.3 при V_a = 30–50 кэВ, т.е. рентген-амперные характеристики по мере увеличения V_a стремятся к линейности ($\alpha \to 1$), что важно с практической точки зрения.

Таблица 2. Коэффициенты рентгенопроводимости (K_σ) монокристалла $AgGaS_2$ при разных мощностях дозы излучения и ускоряющих напряжениях на трубке (V_a)

E, Р/мин	V_a, кэВ	K_σ, мин/Р	E, Р/мин	V_a, кэВ	K_σ, мин/Р
0.75	25	1.33	7.0	40	0.97
1.26		3.18	8.89		1.72
1.47		4.08	12.6		1.91
1.68		5.06	16.38		1.92
1.82		6.87	20.09		2.06
2.03		7.88	23.8		2.07
2.24		8.49	27.58		2.32
2.38		9.04	31.29		2.37
2.59		9.27	35.07		2.43
2.73		10.63	38.78		2.46
1.75	30	2.29	10.00	45	1.15
2.73		2.75	13.37		1.24
3.64		3.50	19.32		1.37
4.62		3.57	25.34		1.54
5.53		3.80	31.29		1.57
6.44		3.83	37.24		1.77
7.42		4.25	43.26		1.79
8.33		4.38	49.21		1.86
9.31		4.46	55.23		1.88
10.22		4.55	61.18		1.95
3.75	35	1.67	13.05	50	1.07
5.18		2.22	17.01		1.38
7.0		2.51	24.64		1.41
8.82		2.72	32.27		1.44
10.64		2.84	39.9		1.60
12.46		2.93	47.53		1.72
14.28		3.08	55.16		1.75
16.1		3.15	62.79		1.74
17.92		3.24	70.42		1.83
19.74		3.29	78.05		1.85

Примечание. $T = 298$ K.

При V_a = 25 кэВ рентген-амперная зависимость монокристалла $AgGaS_2$ при малых дозах излучения была квадратичной, а затем значение α составляло 0.85. При сравнительно больших дозах показатель степени α по мере увеличения эффективной жесткости рентгеновского излучения уменьшался до 0.6 (рис. 4).

На рис. 5 показана зависимость рентгенотока (разность между величиной тока, протекающего через образец под воздействием рентгеновского излучения, и темнового тока) в образце $AgGaS_2$ от эффективной жесткости рентгеновского излучения при мощности дозы $E = 10$ Р/мин. Видно, что с увеличением V_a рентгеноток в монокристалле $AgGaS_2$ уменьшается.

Такая же спадающая зависимость от V_a была получена и для коэффициента рентгеночувствительности (отношение рентгенотока к темновому току). Так, на рис. 6 показана зависимость $K(V_a)$ для $AgGaS_2$ при $E = 10$ Р/мин.

Причину наблюдаемых закономерностей $K(E, V_a)$ можно объяснить следующим образом. При малых ускоряющих потенциалах рентгенопроводимость $AgGaS_2$ обусловлена преимущественно поглощением излучения приповерхностным слоем

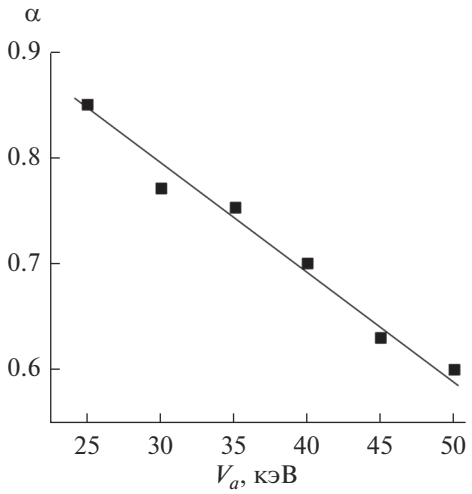

Рис. 4. Показатель степени (α) зависимости рентгенотока монокристалла $AgGaS_2$ от дозы облучения как функция эффективной жесткости (V_a).

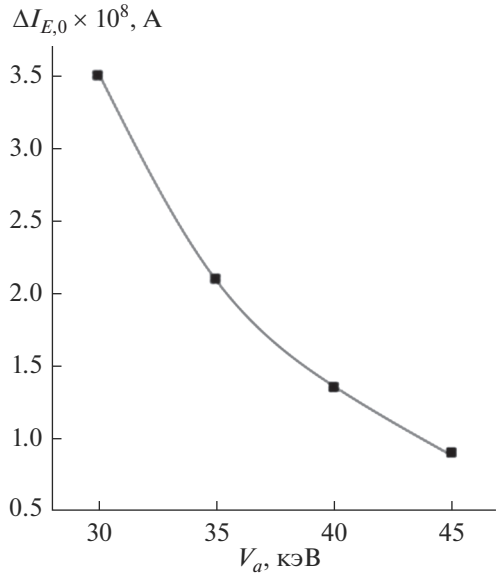

Рис. 5. Зависимость рентгенотока в монокристалле $AgGaS_2$ от эффективной жесткости (V_a) рентгеновского излучения.

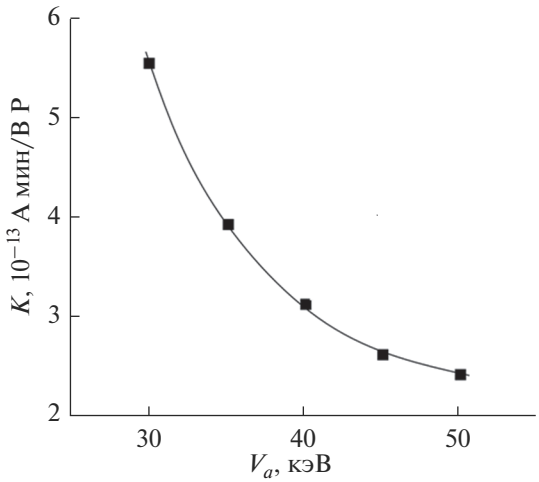

Рис. 6. Зависимость коэффициента рентгеночувствительности монокристалла $AgGaS_2$ от эффективной жесткости рентгеновского излучения мощностью дозы $E = 10$ Р/мин.

образца. С увеличением ускоряющего потенциала повышается эффективная жесткость рентгеновского излучения, благодаря чему растет глубина его проникновения в $AgGaS_2$. При этом происходит преимущественно поглощение-генерация свободных рентгеноносителей в объеме $AgGaS_2$ и растет доля проходящего через кристалл излучения. Вследствие этого по мере увеличения ускоряющего потенциала наблюдается уменьшение коэффициента рентгеночувствительности и его зависимости от мощности дозы излучения.

Изучена также кинетика рентгенотока в образцах $AgGaS_2$. Обнаружено, что при отключении рентгеновского излучения уровень темнового тока в образцах $AgGaS_2$ устанавливался почти сразу. Это создает возможность использования монокристаллов $AgGaS_2$ в качестве активных элементов безынерционных рентгендетекторов с высоким коэффициентом рентгеночувствительности, не требующих охлаждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что коэффициент рентгеночувствительности образцов $AgGaS_2$, выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера, варьируется в пределах 1.3×10^{-11}–1.4×10^{-10} А мин/(В Р) при эффективной жесткости излучения V_a = 25–50 кэВ с мощностью дозы E = 0.75–78.05 Р/мин при 298 K. Зависимость стационарного рентгенотока от мощности дозы рентгеновского излучения носит степенной характер: $\Delta I_{E,0} \sim E^{\alpha}$. Рентген-амперные характеристики $AgGaS_2$ по мере увеличения V_a стремятся к линейности (показатель степени $\alpha \to 1$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнов Д.Т.* Рентгенодозиметрические характеристики монокристаллов $CdIn_2S_4\langle Cu\rangle$ // Журн. техн. физики. 2011. Т. 81. № 1. С. 144–147.

2. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Guseinov D.T.* X-ray dosimetry of Copper-Doped $CdGa_2S_4$ Single Crystals // J. Semicond. Phys., Quantum Electronics and Optoelectronics. 2012. V. 15. № 4. P. 358–359.

3. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнов Д.Т.* Рентгеноэлектрические свойства кристаллов $CdIn_2S_4\langle Fe\rangle$ // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 7. С. 689–692.

4. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Guseinov D.T.* Enhancing Roentgensensitivity of Gold-Doped $CdIn_2S_4$ Thiospinel for X-ray Detection Applications // J. Mater. 2015. Article ID 956013. 4 p. https://doi.org/10.1155/ 2015/956013

5. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнов Д.Т.* Рентгеноэлектрические свойства монокристалла $CdIn_2S_4$ // Перспективные материалы. 2010. № 1. С. 45–48.

6. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнов Д.Т.* Рентгенодозиметрические свойства монокристалла $CdGa_2S_4$, выращенного из газовой фазы // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 663–665.

7. *Асадов М.М., Мустафаева С.Н.* Рентгендозиметрия монокристалла $AgGaS_2$ // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 9. С. 1259–1262.

8. *Асадов С.М., Мустафаева С.Н., Гусейнов Д.Т.* Рентгендозиметрические характеристики монокристалла $AgGaS_2$, полученного методом химических транспортных реакций // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 457–462.

9. *Асадов С.М., Мустафаева С.Н., Гусейнов Д.Т., Келбалиев К.И.* Зависимость рентгенодозиметрических характеристик монокристаллов $AgGaS_{2x}Se_{2-2x}$ от состава // Журн. техн. физики. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 561–565.

10. *Fan C.-M., Regulacio M.D., Ye C., Lim S.H., Zheng Y., Xu Q.-H., Xu A.-W., Han M.-Y.* Colloidal Synthesis and Photocatalytic Properties of Orthorhombic $AgGaS_2$ Nanocrystals // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 54. P. 7128–7131. https://doi.org/10.1039/c4cc01778a

11. *Jang J.S., Borse P.H., Lee J.S., Choi S.H., Kim H.G.* Indium Induced Band Gap Tailoring in $AgGa_{1-x}In_xS_2$ Chalcopyrite Structure for Visible Light Photocatalysis // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 15. P. 154717–6. https://doi.org/10.1063/1.2900984

12. *Uematsu T., Doi T., Torimoto T., Kuwabata S.* Preparation of Luminescent $AgInS_2$–$AgGaS_2$ Solid Solution Nanoparticles and Their Optical Properties // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. № 22. P. 3283–3287. https://doi.org/10.1021/jz101295w

13. *Zhang Y., Wang R., Kang Z., Qu Li., Jiang Y., Gao J.-Y., Andreev Y.M., Lanskii G.V., Kokh K.A., Morozov A.N., Shaiduko A.V., Zuev V.V.* $AgGaS_2$- and Al Doped GaSe Crystals for IR Applications // Opt. Commun. 2011. V. 284. P. 1677–1681. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.11.067

14. *Route R.H., Felgelson R.S., Raumakers R.J., Choy M.M.* Elimination of Optical Scattering Defects in $AgGaS_2$ and $AgGaSe_2$ // J. Cryst. Growth. 1976. V. 33. № 2. P. 239–245. https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90049-X

15. *Fan Y.X., Eckardt R.C., Byer R.L., Route R.K., Feigelson R.S.* $AgGaS_2$ Infrared Parametric Oscillator // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. № 4. P. 313–315. https://doi.org/10.1063/1.95275

16. *Was G.S.* Fundamentals of Radiation Materials Science. Metals and Alloys. Second Ed. N.Y.: Springer, 2017. 1014 p. ISBN: 978-1-4939-3438-6

17. *Abrahams S.C., Bernstein J.L.* Crystal Structure of Piezoelectric Nonlinear-Optic $AgGaS_2$ // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 4. P. 1625–1629. https://doi.org/10.1063/1.1680242

18. *Marceddu M., Anedda A., Carbonaro C. M., Chiriu D., Corpino R., Ricci P.C.* Donor-Acceptor Pairs and Excitons Recombinations in $AgGaS_2$ // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. P. 300–305. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.06.002

19. *Noda Y., Kurasawa T., Sugai N., Furukawa Y.* Growth of $AgGaS_2$ Single Crystals by Chemical Transport Reaction // J. Cryst. Growth. 1990. V. 99. P. 757–761. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(08)80021-8

20. *Noda Y., Kurasawa T., Furukawa Y.* Growth of $AgGaS_2$ Single Crystals by Chemical Transport with Halogen // J. Cryst. Growth. 1991. V. 115. P. 802–806. https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90849-Z

21. *Prabukanthan P., Dhanasekaran R.* Stoichiometric Single Crystal Growth of $AgGaS_2$ by Iodine Transport Method and Characterization // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43. № 12. P. 1292–1296. https://doi.org/10.1002/crat.200800055

22. *Mochizuki K., Masumoto K.* Melting Point of $AgGaS_2$ // J. Cryst. Growth. 1989. V. 98. P. 855–856. https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90329-1

23. *Schmidt P., Binnewies M., Glaum R., Schmidt M.* Chemical Vapor Transport Reactions–Methods, Materials, Modeling / Ed. Sukarno O.F. // Advanced Topics on Crystal Growth. Open access peer-reviewed. 2013. Chapter 9. P. 227–305. ISBN: 978-953-51-6307-7. https://doi.org/10.5772/46151

24. *Binnewies M., Schmidt M., Schmidt P.* Chemical Vapor Transport Reactions – Arguments for Choosing a Suitable Transport Agent // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. P. 1295–1311. https://doi.org/10.1002/zaac.201700055