

06

## Зависимость рентгенодозиметрических характеристик монокристаллов $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ от состава

© С.М. Асадов,<sup>1</sup> С.Н. Мустафаева,<sup>2</sup> Д.Т. Гусейнов,<sup>2</sup> К.И. Келбалиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт физики НАН Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан  
e-mail: solmust@gmail.com

(Поступило в Редакцию 14 марта 2017 г.)

Показано, что монокристаллы  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ , выращенные методом химических транспортных реакций, характеризуются высокими значениями коэффициентов рентгенопроводимости и рентгеночувствительности при комнатной температуре. Проведено сравнение рентгенодозиметрических характеристик монокристаллов. Коэффициент рентгенопроводимости, например, для образцов  $\text{AgGaS}_2$  варьируется в пределах 0.22–3.20 min/R при эффективной жесткости излучения  $V_a = 25\text{--}50\text{ keV}$  мощностью дозы  $E = 0.75\text{--}78.05\text{ R/min}$ . Монокристаллические образцы  $\text{AgGaSe}_2$  имеют более высокие рентгенодозиметрические коэффициенты по сравнению с коэффициентами образцов на основе  $\text{AgGaS}_2$ . Коэффициент рентгенопроводимости  $\text{AgGaSe}_2$  варьируется в пределах 1.2–8.5 min/R при эффективной жесткости излучения  $V_a = 25\text{--}50\text{ keV}$  мощностью дозы  $E = 0.75\text{--}31.3\text{ R/min}$ . Определены зависимости стационарного рентгенотока в  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  от дозы рентгеновского излучения.

DOI: 10.21883/JTF.2018.04.45724.2251

### Введение

Почти все полупроводниковые детекторы, используемые в технической физике, изготавливаются на основе монокристаллов, в частности, кремния. В практическом плане использование новых полупроводниковых материалов перспективно для создания высокоэффективных радиационностойких детекторов ионизирующих излучений [1,2]. Монокристаллы  $\text{AgGaS}_2$  со структурой халькопирита применяются в оптических устройствах, работающих в ИК диапазоне благодаря, в частности, высоким нелинейным оптическим коэффициентам и соответствующему двулучепреломлению [3]. Несмотря на большое число работ по исследованию физических свойств монокристаллов  $\text{AgGaS}_2$  и  $\text{AgGaSe}_2$ , в литературе почти отсутствуют данные по рентгенодозиметрическим характеристикам этих материалов [4].

Целью настоящей работы являлось определение рентгенодозиметрических характеристик монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  ( $x = 0, 0.5$  и  $1.0$ ), выращенных методом химических транспортных реакций (ХТР), а также проведение сравнительного анализа рентгенодозиметрических характеристик в зависимости от состава кристаллов.

### Методика эксперимента

Из известной  $T$ - $x$  фазовой диаграммы системы  $\text{AgGaS}_2\text{--AgGaSe}_2$  следует, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов. Для синтеза соединений  $\text{AgGaS}_2$  и  $\text{AgGaSe}_2$  использовали стехиомет-

рические количества исходных элементарных компонентов Ag (марки ОСЧ), Ga (квалификации 5N), S (марки ОСЧ 15-3 ТУ 6-09-2546-77) и Se (марки ОСЧ 22-4 ТУ 6-09-2521-77). Синтез соединений проводили методом двухтемпературного синтеза в горизонтальной печи путем сплавления исходных компонентов в вакуумированной до  $10^{-3}$  Па и запаянной кварцевой ампуле [5]. Термограммы ДТА как соединений  $\text{AgGaS}_2$ , так и  $\text{AgGaSe}_2$  имели по одному острому эндотермическому пику при 1270 и 1130 К. Эти значения соответствуют их температурам плавления. Кристаллическую структуру полученных кристаллов идентифицировали рентгенофазовым анализом (РФА). Параметры кристаллической решетки  $\text{AgGaS}_2$  определяли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Погрешность определения параметров кристаллической решетки составляла  $\pm 0.001$  ( $a$ ) и  $\pm 0.002$  ( $c$ ) Å. Установлено, что структура полученных кристаллов соответствует устойчивой при комнатной температуре тетрагональной сингонии типа халькопирита (пространственная группа  $\overline{14}2d$ ;  $a = 5.757$ ,  $c = 10.310$  Å для  $\text{AgGaS}_2$  и  $a = 5.992$ ,  $c = 10.883$  Å для  $\text{AgGaSe}_2$ ). Полученные кристаллографические параметры соответствуют литературным данным [6]. Из полученных соединений синтезировали твердые растворы  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ .

Рост монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  осуществляли методом ХТР аналогично описанному в [4]. Основное преимущество выращивания монокристаллов методом ХТР заключается в возможности вести процесс при более низких температурах и давлении.

При изготовлении образцов из  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  для рентгенодозиметрических измерений контакты к ним

Коэффициенты рентгенопроводимости монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  ( $x = 0, 0.5$  и  $1.0$ ) при  $T = 300$  К

$E$ , R/min	$K_\sigma$ , min/R			$V_a$ keV	$E$ , R/min	$K_\sigma$ , min/R			$V_a$ , keV
	$x = 1$	$x = 0.5$	$x = 0$			$x = 1$	$x = 0.5$	$x = 0$	
1.68	2.68	6.55	6.94	25	8.89	0.62	1.46	1.76	40
2.03	3.20	6.90	8.54		12.60	0.56	1.19	2.04	
2.73	3.11	6.96	8.30		16.38	0.52	1.16	1.97	
3.64	1.37	3.02	3.39	30	10.00	0.50	1.20	1.23	45
6.44	1.24	2.64	3.99		25.34	0.36	0.87	1.28	
8.33	1.14	2.52	3.72		31.29	0.34	0.80	1.25	
8.82	0.79	1.70	2.53	35	13.05	0.46	1.07	1.16	50
10.64	0.75	1.69	2.73		17.01	0.41	0.94	1.31	
12.46	0.72	1.68	2.59		24.64	0.34	0.81	1.31	

были созданы нанесением серебряной пасты на боковые торцы монокристаллов. Рентгеновское излучение в процессе измерений направлялось в межконтактную область изготовленных образцов. Расстояния между контактами различных образцов составляли от 1.5 до 5.0 mm. Рабочее напряжение, приложенное к образцам в процессе рентгенодозиметрических измерений, составляло 30–60 V, так что напряженность электрического поля была в пределах 125–200 V/cm. С целью изучения рентгенодозиметрических характеристик выращенных монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  в качестве источника рентгеновского излучения использована установка типа УРС с трубкой БСВ-2(Cu) [1]. Интенсивность рентгеновского излучения регулировалась посредством вариации тока в трубке при каждом заданном значении ускоряющего потенциала на ней. Абсолютные значения доз рентгеновского излучения измерены рентгенодозиметром ДРГЗ-02. Изменение величины тока в исследованных образцах под действием рентгеновского излучения регистрировалось в режиме малого нагрузочного сопротивления ( $R_l \ll R_c$ ), где  $R_c$  — сопротивление исследуемого кристалла с помощью электрометрического усилителя типа У5–9.

## Результаты и их обсуждение

Ниже приведены результаты изучения рентгенодозиметрических свойств монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ , выращенных методом ХТР. Все измерения проведены при температуре  $T = 300$  К. Исследуемые монокристаллы  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  проявляли высокую чувствительность к рентгеновскому излучению. Коэффициент рентгенопроводимости, характеризующий рентгеночувствительность монокристалла, определяли по формуле [1]:

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

где  $\sigma_E$  — проводимость образца под действием рентгеновского облучения мощностью дозы  $E$  (R/min);  $\sigma_0$  — темновая удельная проводимость монокристалла.

Рентгеночувствительность монокристалла определяли по формуле

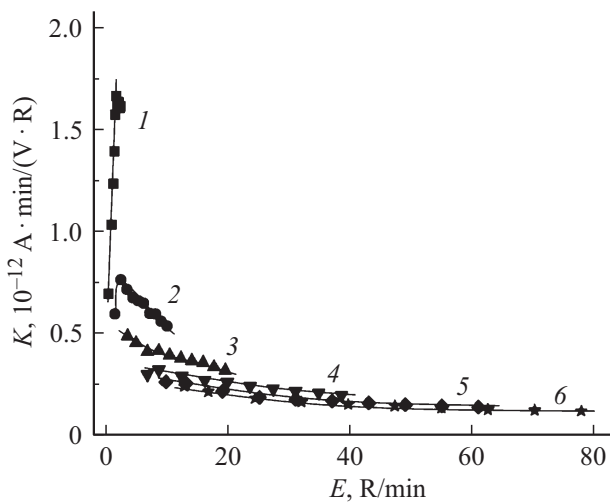
$$K = \frac{\Delta I_{E,0}}{UE}, \quad (2)$$

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

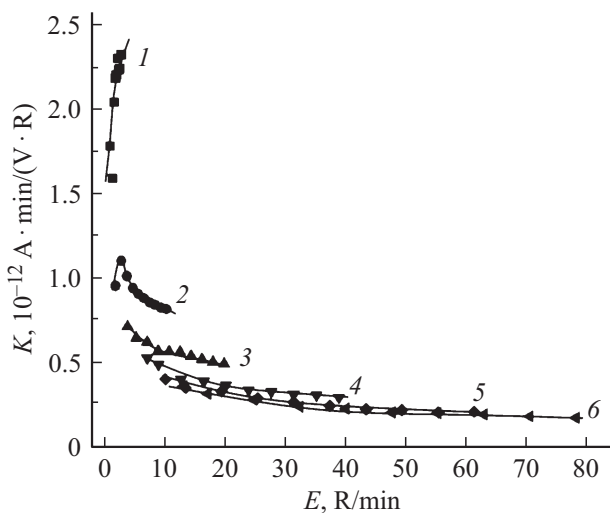
По формуле (1) определены значения коэффициентов рентгенопроводимости монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  при различных значениях ускоряющего потенциала  $V_a$  (или эффективной жесткости излучения) на рентгеновской трубке и соответствующих дозах рентгеновского излучения. В таблице приведены значения  $K_\sigma$  для  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  ( $x = 0, 0.5$  и  $1.0$ ) при  $E = 1.68\text{--}31.29$  R/min и  $V_a = 25\text{--}50$  keV ( $T = 300$  К). Как видно из таблицы, коэффициенты рентгенопроводимости монокристаллов  $\text{AgGaSe}_2$  при всех значениях  $E$  и  $V_a$  превышают значения  $K_\sigma$  для монокристаллов  $\text{AgGaS}_2$  и  $\text{AgGaSSe}$ .

Установлено, что значение коэффициента рентгенопроводимости монокристаллов  $\text{AgGaSe}_2$  резко увеличивается по мере увеличения дозы излучения при  $V_a = 25$  keV, а затем незначительно спадает. С увеличением эффективной жесткости рентгеновского излучения зависимость  $K_\sigma(E)$  также была возрастающей, но все более пологой и при  $V_a = 50$  keV слабо зависела от  $E$ . В  $\text{AgGaS}_2$  и  $\text{AgGaSSe}$  дозовые зависимости  $K_\sigma$  при  $V_a = 25$  keV носили возрастающий характер, а при  $V_a > 30$  keV — спадающий характер.

Аналогичные закономерности были получены и для дозовой зависимости коэффициента рентгеночувствительности  $K$  монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ . Значения  $K$ , вычисленные по формуле (2) при различных мощностях дозы и эффективных жесткостях рентгеновского излучения, приведены на рис. 1–3. На рис. 4 показаны для сравнения зависимости коэффициента рентгеночувствительности от жесткости рентгеновского излучения мощностью дозы  $E = 10$  R/min для монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  различного состава. Видно, что наибольшую рентгеночувствительность проявляют



**Рис. 1.** Зависимости коэффициента рентгеночувствительности от мощности дозы облучения для монокристалла  $\text{AgGaS}_2$  при различных ускоряющих напряжениях на трубке  $V_a$ , keV: 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35, 4 — 40, 5 — 45, 6 — 50.  $T = 300$  К.



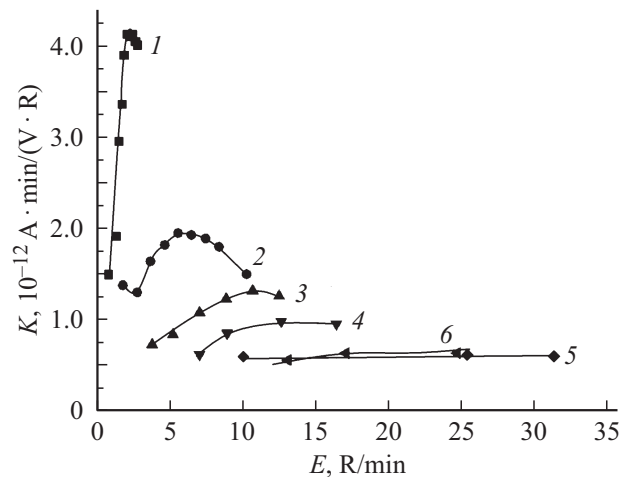
**Рис. 2.** Зависимости коэффициента рентгеночувствительности от мощности дозы облучения для монокристалла  $\text{AgGaSSe}$  при различных ускоряющих напряжениях на трубке  $V_a$ , keV: 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35, 4 — 40, 5 — 45, 6 — 50.  $T = 300$  К.

монокристаллы  $\text{AgGaSe}_2$ . Так, при  $V_a = 30$  keV значение  $K$  для  $\text{AgGaSe}_2$  в три раза было больше, чем в  $\text{AgGaS}_2$ . При этом во всех изученных монокристаллах значение  $K$  спадало по мере увеличения жесткости рентгеновского излучения. В случае  $\text{AgGaSe}_2$  этот спад был довольно крутым и линейным, а для  $\text{AgGaS}_2$  и  $\text{AgGaSSe}$  наблюдалось монотонное уменьшение  $K$ . Различие в коэффициентах рентгеночувствительности монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  убывало по мере роста жесткости излучения. Это наглядно видно из рис. 5, на котором приведены зависимости значений  $K$  от состава кристаллов при  $V_a = 25$  keV;  $E = 2.73$  R/min и при  $V_a = 50$  keV;  $E = 24.64$  R/min.

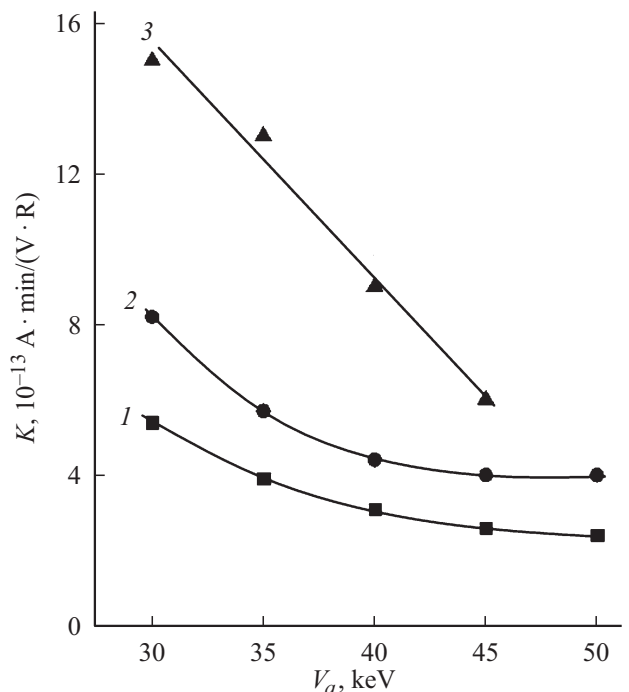
Изучены также рентген-амперные характеристики монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  (рис. 6–8), из которых следует, что зависимость стационарного рентгенотока от дозы рентгеновского излучения носит степенной характер:

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

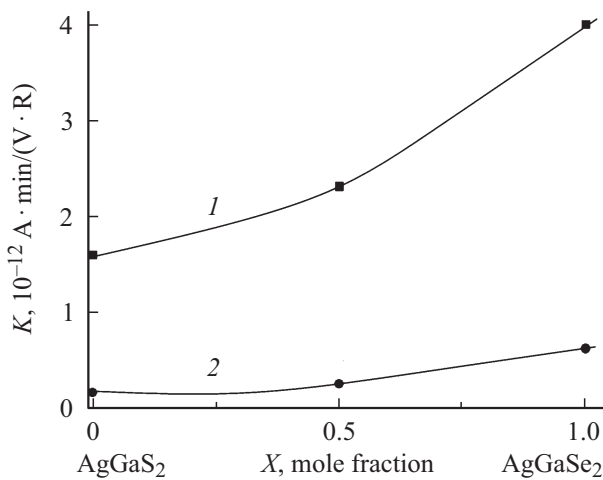
Дозовые зависимости рентгенотока в  $\text{AgGaS}_2$  при сравнительно малой интенсивности рентгеновского излуче-



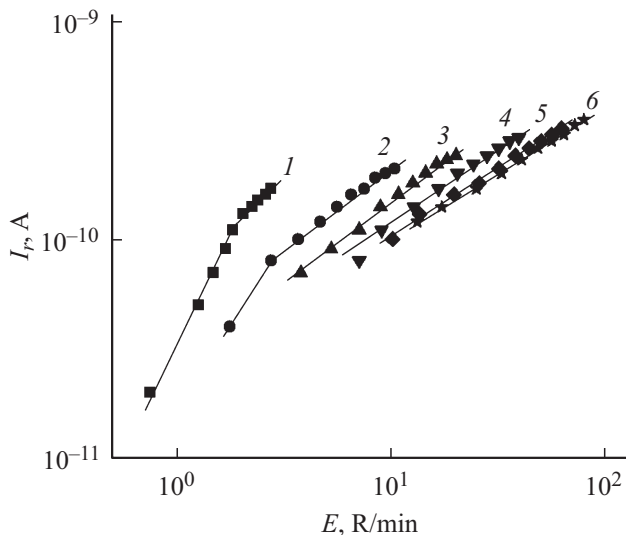
**Рис. 3.** Зависимости коэффициента рентгеночувствительности от мощности дозы облучения для монокристалла  $\text{AgGaSe}_2$  при различных ускоряющих напряжениях на трубке  $V_a$ , keV: 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35, 4 — 40, 5 — 45, 6 — 50.  $T = 300$  К.



**Рис. 4.** Зависимости коэффициента рентгеночувствительности от жесткости рентгеновского излучения мощностью дозы  $E = 10$  R/min для монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ :  $x = 1$  (1), 0.5 (2) и 0 (3).



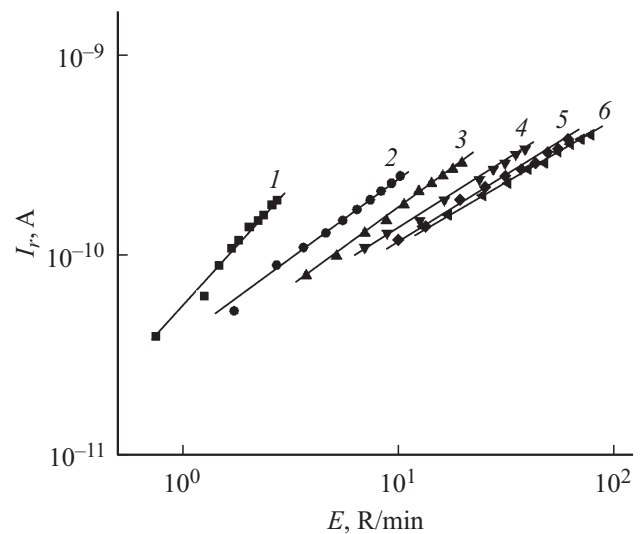
**Рис. 5.** Зависимости коэффициента рентгеночувствительности монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2-x}\text{Se}_{2-2x}$  от их состава при  $V_a = 25$  keV и  $E = 2.73$  R/min (кривая 1);  $V_a = 50$  keV и  $E = 24.64$  R/min (кривая 2).



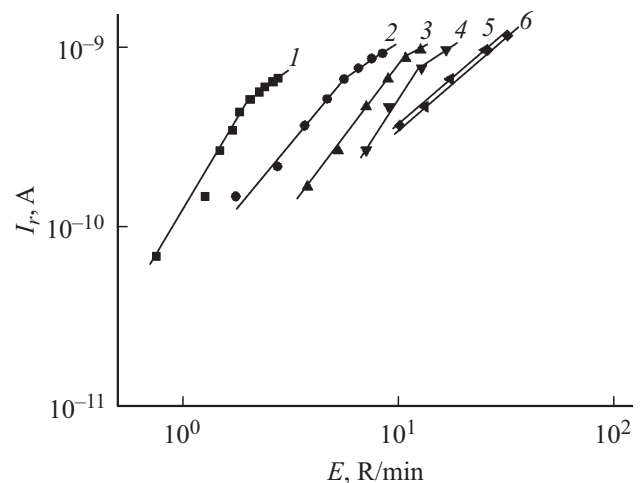
**Рис. 6.** Рентгенамперные характеристики монокристалла  $\text{AgGaS}_2$  при различных ускоряющих напряжениях на трубке  $V_a$ , keV: 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35, 4 — 40, 5 — 45, 6 — 50.  $T = 300$  K.

ния (25 и 30 keV) состояли из двух участков со значениями  $\alpha$ , равными 1.9 и 1.7, а при  $V_a = 30\text{--}50$  keV эта зависимость характеризовалась одним наклоном, который с увеличением жесткости излучения уменьшался от 0.8 до 0.6. В  $\text{AgGaSSe}$  дозовые зависимости рентгенотока при всех изученных интенсивностях излучения имели один наклон, который по мере увеличения жесткости излучения уменьшался от 1.2 до 0.6. В монокристаллах  $\text{AgGaSe}_2$  при сравнительно малых дозах излучения имел место крутой рост рентгенотока, который при высоких дозах сменялся линейным участком ( $\alpha = 1$ ), что важно с практической точки зрения.

Одной из возможных причин наблюдаемых в поведении  $K(E, V_a)$  закономерностей является следующее. При сравнительно малых ускоряющих потенциалах рентгенопроводимость изученных монокристаллов обусловлена преимущественно поглощением излучения приповерхностным слоем. С увеличением ускоряющего потенциала повышается эффективная жесткость рентгеновского излучения, благодаря чему растет глубина его проникновения в кристалл. То есть при этом происходит преимущественно поглощение–генерация свободных рентгеноносителей в объеме и растет доля проходящего через кристалл излучения. Вследствие этого по мере увеличения ускоряющего потенциала наблюдается



**Рис. 7.** Рентгенамперные характеристики монокристалла  $\text{AgGaSSe}$  при различных ускоряющих напряжениях на трубке  $V_a$ , keV: 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35, 4 — 40, 5 — 45, 6 — 50.  $T = 300$  K.



**Рис. 8.** Рентгенамперные характеристики монокристалла  $\text{AgGaSe}_2$  при различных ускоряющих напряжениях на трубке  $V_a$ , keV: 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35, 4 — 40, 5 — 45, 6 — 50.  $T = 300$  K.

уменьшение коэффициента рентгеночувствительности и его зависимости от дозы излучения.

Нами изучена также кинетика рентгенотока в образцах  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ . Было обнаружено, что при отключении рентгеновского излучения уровень темного тока в образцах устанавливался почти сразу в отличие от монокристаллов  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  [7] со структурой халькопирита. Это создает возможности использования полученных нами монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  в качестве активных элементов практически безинерционных рентгендетекторов, не требующих охлаждения и отличающихся высоким коэффициентом рентгеночувствительности.

## Заключение

Установлено, что монокристаллы  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ , выращенные методом ХТР, характеризуются высокими значениями коэффициентов рентгенопроводимости и рентгеночувствительности при комнатной температуре. Проведено сравнение рентгенодозиметрических характеристик монокристаллов  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  различного состава. Из всех изученных составов наиболее высокую рентгеночувствительность имели монокристаллы  $\text{AgGaSe}_2$ . Коэффициент рентгенопроводимости  $\text{AgGaSe}_2$  варьируется в пределах 1.2–8.5  $\text{min/R}$  при эффективной жесткости излучения  $V_a = 25\text{--}50\text{ keV}$  мощностью дозы  $E = 0.75\text{--}31.3\text{ R/min}$ . Зависимость стационарного рентгенотока в изученных монокристаллах  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  от дозы рентгеновского излучения носит степенной характер:  $\Delta I_{E,0} \sim E^\alpha$ . Полученные монокристаллы могут быть рекомендованы как активные материалы для создания на их основе неохлаждаемых и практически безинерционных рентгенорегистрирующих приборов.

## Список литературы

- [1] Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнов Д.Т. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 144–147.
- [2] Дворянкин В.Ф., Дворянкина Г.Г., Иванов Ю.М., Кудряшов А.А., Петров А.Г., Телегин А.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 153–155.
- [3] Jackson A.G., Ohmer M.C., LeClair S.R. // Infrared Phys. Technol. 1997. Vol. 38. N 4. P. 233–244.
- [4] Асадов М.М., Мустафаева С.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 9. С. 1259–1262.
- [5] Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Guseinov D.T. // J. Mater. Vol. 2015. Article ID 956013, 4 pages. doi.org/10.1155/2015/956013.
- [6] Madelung O. Semiconductors. Basic Data. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg: 1996. 319 с.
- [7] Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнов Д.Т. Перспективные материалы. 2010. № 1. С. 45–48.