

AgGaS₂ MONOKRİSTALININ RENTGEN HƏSSASLIĞIS.M. ƏSƏDOV, S.N. MUSTAFAYEVA², C.T. HÜSEYNOV²¹Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

H. Cavid pr. 113, Bakı, AZ-1143 Azərbaycan

²Milli Elmlər Akademiyasının ^bFizika İnstitutu

Azərbaycan, H. Cavid pr. 131, Bakı, AZ-1143 Azərbaycan

E-mail: solmust@gmail.com

Bu işdə Brimen-Stokbarger üsulu ilə yetişdirilmiş AgGaS₂ monokristallarının rentgen-dozimetroxassələrinin məlumatları təqdim edilmişdir. 298 K-da AgGaS₂-nin rentgen keçiricilik əmsalı effektiv şüalanma şərtlində $V_a = 25-50$ keV və dozanın gücü $E = 0,75-78,05$ R/dəq olduqda $0,97-10,63$ dəq/R arasında dəyişir. AgGaS₂ monokristallarında stasionar rentgen cərəyanının rentgen dozəsindən asılılığı üstlü funksiya qanunu xarakteri daşıyır. Yetişdirilmiş monokristal üçün aşağıdakı asılılıqlar öyrənilmiş və qurulmuşdur: rentgen həssaslığının dozanın sürətindən asılılığı; müxtəlif sürətləndirici gərginliklərdə rentgen-ampere xassələrinin asılılıqları; rentgen cərəyanının radiasiya dozəsindən asılılığı; rentgen cərəyanının effektiv şüalanma şərtlindən asılılığı.

Açar sözlər: monokristalların yetişdirilməsi, AgGaS₂, şüalanma materialı, rentgen dozimetrik xassələr.

PACS: 71.20.Nr; 72.20.-i

1. GİRİŞ

Ümumi formul $A^I B^III C_2^{VI}$ olan üçlü yarımkəçirici birləşmələr ($A=Cu, Ag; B=Al, Ga, In, Tl$ və $C=S, Se, Te$) ionlaşdırıcı şüalanmaya həssas materiallardır. Kristalın xarici təsirlərə qarşı həssaslığı sintez üsulundan, kimyəvi tərkibdən və kristal qəfəsdə mövcud olan qüsurların növündən və konsentrasiyasından asılı ola bilər. Bundan əlavə, xüsusiyyətlər monokristalların yetişdirilməsi üsulundan da əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır [1-6].

Qeyd edilən üçlü birləşmələr arasında tetraqonal sinqoniyaya malik olan gümüş tioqalatın (AgGaS₂) kristalları xüsusi yer tutur. AgGaS₂ kristallarının tədqiqi və öyrənilməsinə maraq həm də onun praktiki tətbiqi sahəsinin geniş olması ilə bağlıdır [7-11]. AgGaS₂ nanokristallarının ortorombik modifikasiyasının ($a=6,577(4)$, $b=8,066(5)$ və $c=6,451(4)$ Å) kolloid sintezinin nəticələri və fotokatalitik xüsusiyyətləri [10]-da verilmişdir. Göstərilmişdir ki, AgGaS₂-nin ortoromb nanokristallarının ($E_g = 2,69-2,71$ eV) və onun tetraqonal modifikasiyasının ($E_g = 2,687-2,71$ eV) [11] qadağan olunmuş zolağının (E_g) qiymətləri yaxındır.

AgGaS₂ kristallarından, xüsusən də müxtəlif növ radiasiya sensorları kimi istifadə etmək imkanı [7-12], müxtəlif təsirlər altında onlarda baş verən proseslərin öyrənilməsinə aktualdır [13-15]. Radiasiya materiallarının fiziki xassələri bu kristallarda qüsurların olmasına çox həssasdır [16-18]. Bununla belə, müxtəlif üsullarla yetişdirilmiş AgGaS₂ monokristallarının rentgen dozimetrik xüsusiyyətlərinə dair müqayisəli məlumatlar hələ də mövcud deyil [19-24].

Bu işin məqsədi yetişdirilmiş AgGaS₂ monokristallarının rentgen dozimetrik xassələrinin dəyişmə qanunauyğunluqlarını müəyyən etmək idi.

2. EKSPERİMENTAL METODİKA

AgGaS₂ birləşməsinin sintezi üçün Ag (OSCh), Ga (5N) və S (OSCh 15-3 TU 6-09-2546-77) ilkin elementar komponentlərinin stexiometrik miqdarından is-

tifadə edilmişdir. AgGaS₂-nin sintezi üfqi yerləşdirilmiş elektrik sobada Ag, Ga və S ilkin komponentləri, 10^{-3} Pa-a qədər havası çıxarılmış və əridilərək bağlanmış kvarts ampulada, əritməklə həyata keçirilmişdir [7-12].

Sintez üfqi sobada aparılmışdır, ki burada temperatur 50 K/saat sürətlə 1275 K-ə qaldırılmışdır. Komponentlər arasında reaksiya 4 saat davam edir. Sintez edilmiş AgGaS₂-nin fərdiliyi diferensial termiki analiz (DTA; Jupiter STA 449 Netzsch quraşdırma) və rentgen faza analizi (XRD; Bruker D8 Advance diffractometer) ilə təsdiq edilmişdir. DTA məlumatları göstərir ki, sintez edilmiş AgGaS₂ polikristalları 1271 ± 3 K-də əriyir. [22] ədəbiyyatında AgGaS₂ birləşməsinin ərimə temperaturu (T_m) üçün 1264 ± 3 K qiyməti verilmişdir.

Yetişdirilmiş kristalların faza tərkibi və quruluşu rentgen difraksiyası analizi (XRD) ilə müəyyən edilmişdir. Qəfəs parametrləri Topas R proqramından istifadə edərək Rietveld profil analizi ilə müəyyən edilmişdir. XRD məlumatlarına əsasən, bizim tərəfimizdən sintez edilən AgGaS₂ birləşməsi xalkopirit tipli (fəza qrupu I4̄2d) tetraqonal sistemdə aşağıdakı qəfəs parametrləri ilə kristallaşır: $a=5,757(1)$ Å; $c=10,310(1)$ Å.

Sintez edilmiş AgGaS₂ polikristallarından Brimen-Stokbarger (BS) üsulu ilə monokristal yetişdirilmişdir [7-12]. XRD məlumatlarına görə, artan AgGaS₂ monokristalları, polikristallar kimi, oxşar qəfəs parametrləri ilə tetraqonal sinqoniyaya malikdirlər.

AgGaS₂ monokristal nümunələrinin rentgen dozimetrik xüsusiyyətlərinin ölçülməsi texnikası [7-17]-də təsvir edilənə oxşar idi.

Yetişdirilmiş AgGaS₂ monokristallarının rentgen-dozimetroxassələrini ölçmək üçün biz müstəvilə paralel formaya malik nümunələr hazırladıq. Nümunələrin ölçüləri ($8 \times 3 \times 1$) mm idi. Rentgen şüalarının (X-ray) mənbəyi kimi BSV-2(Cu) borusu olan URS tipli qurğudan istifadə edilmişdir. X-şüalarının intensivliyi rentgen borusundakı cərəyanı onun üzərindəki sürət-

ləndirici potensialın hər bir verilmiş dəyəri üçün dəyişdirməklə idarə olunurdu. X-ray dozalarının mütləq dəyərləri DRGZ-02 rentgen dozimetri ilə ölçülmüşdür. X-şüalarının təsiri altında AgGaS₂ monokristal nümunələrində cərəyanın dəyişməsi U5-9 elektrometrik gücləndiricidən istifadə edərək aşağı yük müqaviməti rejimində qeydə alınıb. Bütün ölçmələr $T=298$ K-də aparılmışdır.

3. NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏ

AgGaS₂ düzünə qadağan olunmuş zonaya (E_g) malik yarımkeçiricidir. Müəyyən edilmişdir ki, DFT hesablamalarına əsasən, AgGaS₂-nin zolaq boşluğu E_g -nin eksperimental qiymətindən kiçikdir. AgGaS₂ üçün, məsələn, [11]-də eksperimental qiymət $E_g \approx 2,67$ eV verilmişdir. Bu, AgGaS₂-nin ($E_g = 0,86$ eV) tetraqonal modifikasiyasının hesablanmış dəyərindən təxminən 3 dəfə yüksəkdir [25].

BS üsulu ilə yetişdiriyimiz AgGaS₂ monokristallarının nümunələrinin rentgen-dozimetik xüsusiyyətlərinin öyrənilməsinin nəticələri aşağıda verilmişdir. Tədqiq edilmiş AgGaS₂ nümunələri rentgen şüalarına yüksək həssaslıq nümayiş etdirmişdir.

AgGaS₂ nümunənin rentgen həssaslığını xarakterizə edən rentgen keçiricilik əmsalı aşağıdakı düsturla müəyyən edilmişdir:

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

burada σ_E – rentgen dozasının sürətinin (R/dəq) təsiri altında nümunənin keçiriciliyidir; σ_0 – nümunənin qaranlıq keçiriciliyidir.

AgGaS₂ nümunənin rentgen həssaslığı aşağıdakı düsturla müəyyən edilmişdir:

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

burada $\Delta I_{E,0} = I_E - I_0$; I_E – rentgen şüalanmasının E doza gücündə nümunədəki cərəyanın qiyməti (R/dəq); I_0 - qaranlıq cərəyanı; U – nümunəyə tətbiq olunan xarici gərginlikdir.

Formula (1) uyğun olaraq AgGaS₂ monokristallarının nümunələrinin rentgen keçiricilik əmsallarının qiymətləri müəyyən edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, AgGaS₂ monokristallarının rentgen keçiricilik əmsalı $V_a = 25$ keV-də şüalanma dozasının artması ilə kəskin şəkildə artır. AgGaS₂-nin monokristal nümunəsində rentgen şüalarının effektiv sərtliyinin artması ilə asılılıq da artır, lakin bu artım daha yumşaq şəkildə baş verir.

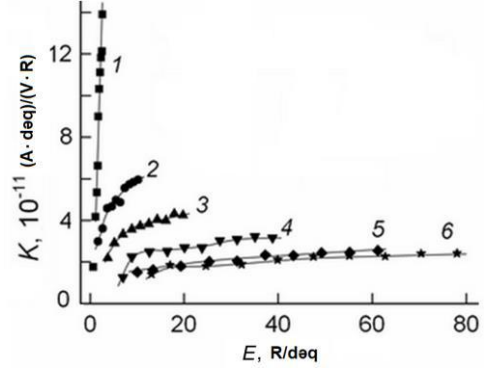
AgGaS₂ monokristallarının rentgen həssaslıq əmsalının dozadan asılılığı üçün də qanunauyğunluqlar alınmışdır. Müxtəlif doza dərəcələrində və effektiv rentgen sərtliklərində düstur (2) ilə hesablanmış qiymətlər şəkil 1-də verilmişdir.

Biz həmçinin AgGaS₂ monokristallarının rentgen-ampere xüsusiyyətlərini də öyrənmişik (şəkil 2).

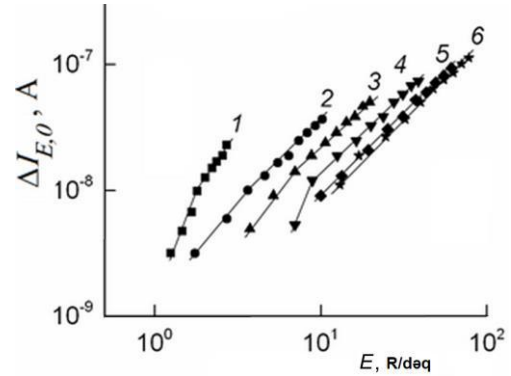
Şəkil 2-dən görünür ki, stasionar rentgen cərəyanının rentgen dozasından asılılığı güc qanunu xarakteri daşıyır:

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

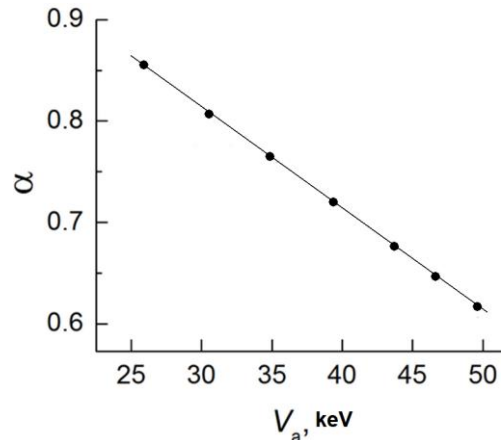
Effektiv rentgen sərtliyindən asılı olaraq AgGaS₂ üçün α dəyərləri $V_a = 25$ keV-də $\alpha = 2-2,5$ və $V_a = 30-50$ keV-də $\alpha = 1,2-1,3$ olmuşdur.



Şəkil 1. BS üsulu ilə yetişdirilmiş AgGaS₂ monokristalları üçün rentgen həssaslıq əmsalının şüalanma dozasından asılılıqları. V_a , keV: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50. $T = 298$ K.

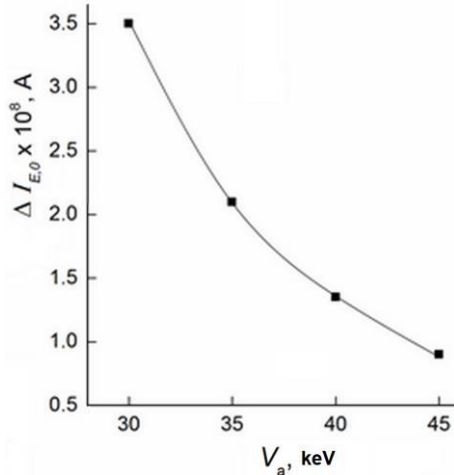


Şəkil 2. AgGaS₂ monokristallarının rentgen-ampere xarakteristikaları. V_a , keV: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50. $T = 298$ K.



Şəkil 3. AgGaS₂ monokristallarının rentgen cərəyanının üstlü göstəricisinin (α) şüalanma dozasının funksiyası kimi effektiv sərtliyə (V_a) asılılığı.

AgGaS₂-nin rentgen-ampere xarakteristikası doza artdıqca xəttiliyə ($\alpha \rightarrow 1$) meyl edir. Bu, hal AgGaS₂ əsaslı materialın praktiki istifadəsi baxımdan vacibdir.



Şəkil 4. AgGaS₂ monokristalında rentgen cərəyanının rentgen şüalanmasının effektiv sərtliyindən (V_a) asılılığı.

Radiasiya sərtliyi $V_a = 25$ keV-də aşağı şüalanma dozalarında AgGaS₂ monokristalının rentgen-ampere

xarakteristikası kvadratik, sonra isə α -nın qiyməti 0,85 olmuşdur. Nisbətən yüksək dozalarda rentgen şüalanmasının effektiv sərtliyi artdıqca α eksponentinin qiyməti 0,6-a qədər azalmışdır (şəkil 3).

Şəkil 4-də AgGaS₂ nümunəsindəki rentgen cərəyanının 10 R/dəq dozada effektiv rentgen sərtliyindən asılılığı göstərilir. Görünür ki, AgGaS₂ monokristalında rentgen cərəyanı V_a artdıqca azalır.

4. NƏTİCƏ

Müəyyən edilmişdir ki, AgGaS₂ monokristalının rentgen şüalarına həssaslıq əmsalı şüalanma sərtliyi $V_a = 25-50$ keV-də, doza gücü $E = 0,75-78,05$ R/dəq və $T = 298$ K olduqda bu intervalda dəyişir:

$$1.3 \times 10^{-11} - 1.4 \times 10^{-10} \text{ (A} \cdot \text{dəq)} / (\text{V} \cdot \text{R}).$$

AgGaS₂ nümunəsi üçün stasionar rentgen cərəyanının rentgen şüalanmasının dozasından asılılığı güc qanunu xarakteri daşıyır: $\Delta I_{E,0} \sim E^\alpha$.

AgGaS₂-nin rentgen-ampere xarakteristikaları şüalanma sərtliyinin V_a artması ilə xəttiliyə meyl edir ki, bu halda rentgen şüalanma dozasının gücünün (E^α) üst əmsal $\alpha \rightarrow 1$.

- [1] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. 2011, 56(1), 2011, 139–142. <https://doi.org/10.1134/S1063784211010178>.
- [2] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. Quantum Electronics and Optoelectronics. 2012, 15(4), 2012, 358–359.
- [3] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. Inorganic Materials. 2013, 49(7), 643–646. <https://doi.org/10.1134/S0020168513070121>
- [4] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. Journal of Materials. Article ID, 2015, 956013, 4 pages. <https://doi.org/10.1155/2015/956013>.
- [5] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. Perspekt. Mater. 2010, No 1, 2010, 45–48.
- [6] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. Inorganic Materials. 2010, 46(6), 587–589. <https://doi.org/10.1134/S002016851006004X>
- [7] M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva. X-ray Dosimetry of an AgGaS₂ Single Crystal // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2015. Vol. 79. № 9. P. 1113–1117. <https://doi.org/10.3103/S106287381509004X>
- [8] S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, D.T. Guseynov. Inorganic Materials. 2017, 53(5), 457–461. <https://doi.org/10.1134/S0020168517050028>.
- [9] S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, D.T. Guseynov, K.I. Kelbaliyev. Technical Physics. 63(4), 2018, 546–550. <https://doi.org/10.1134/S1063784218040047>.
- [10] C.M. Fan, M.D. Regulacio, C.Ye, S.H. Lim, Y. Zheng, Q.H. Xu, A.W. Xu, M.Y. Han. Chemical Communications. 2014, vol. 50. No 54. p. 7128–7131. doi:10.1039/c4cc01778a.
- [11] J.S. Jang, P.H. Borse, J.S. Lee, S.H. Choi, H.Q. Kim. The Journal of Chemical Physics. 2008, 128(15), 154717–6. doi:10.1063/1.2900984.
- [12] J. Wu, W. Huang, H. Liu, C. Zhiyu, Z. Baojun, Z. Shifu, L. Beijun, Z. Yuxing, Z. Xiaonan. Investigation on Thermal Properties and Crystal Growth of Nonlinear Optical Crystal AgGaS₂ and AgGaGeS₄. Crystal Growth & Design. acs.cgd.0c00018, 2020, 2–49. doi:10.1021/acs.cgd.0c00018.
- [13] Y. Zhang, R. Wang, Z. Kang, L. Qu, Y. Jiang, J.Y. Gao, Y.M. Andreev, G.V. Lanskiy, K.A. Kokh, A.N. Morozov, A.V. Shaiduko, V.V. Zuev. AgGaS₂- and Al doped GaSe crystals for IR applications. Opt. Commun. 2011, 284, 1677–1681. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.11.067>
- [14] R.H. Route, R.S. Feigelson, R.J. Raumakers, M.M. Choy. J. Cryst. Growth. 33(2), 1976. Vol. 33, 239–245. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90049-X).
- [15] Y.X. Fan, R.C. Eckardt, R.L. Byer, R.K. Route, R.S. Feigelson. Applied Physics Letters. 1984, 45(4), 313–315. <https://doi.org/10.1063/1.95275>.
- [16] G.S. Was. Fundamentals of Radiation Materials Science. Metals and Alloys. Second Edition. Springer. Science+Business Media New York. 2017. 1014 p. ISBN: 978-1-4939-3438-6.
- [17] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. The Journal of Chemical Physics. 1973, 59(4), 1625–1629. <https://doi.org/10.1063/1.1680242>.
- [18] M. Marceddu, A. Anedda, C.M. Carbonaro, D. Chiriu, R. Corpino, P.C. Ricci. Appl. Surf. Sci. 2006, 253, 300–305.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.06.002>.
- [19] *Y. Noda, T. Kurasawa, N. Sugai, Y. Furukawa.* J. Cryst. Growth. 1990, 99, 757–761. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(08\)80021-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(08)80021-8).
- [20] *Y. Noda, T. Kurasawa, Y. Furukawa.* J. Cryst. Growth. 1991, 115, 802–806. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90849-Z](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90849-Z).
- [21] *P. Prabukanthan, R. Dhanasekaran.* Cryst. Res. Technol. 2008, 43(12), 1292–1296. <https://doi.org/10.1002/crat.200800055>.
- [22] *K. Mochizuki, K. Masumoto.* J. Cryst. Growth. 98, 1989. 855–856. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90329-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90329-1).
- [23] *P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt.* Chemical Vapor Transport Reactions–Methods, Materials, Modeling. Edited by Sukarno O.F. In: Advanced Topics on Crystal Growth. Open access peer-reviewed. 2013. Chapter 9. doi: 10.5772/46151. P. 227-305. ISBN: 978-953-51-6307-7. <https://doi.org/10.5772/55547>.
- [24] *M. Binnewies, M. Schmidt, P. Schmidt.. Z. Anorg. Allg. Chem.* 643, 2017, 1295–1311. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700055>.
- [25] *M. Purohit, S.K. Meena, A. Alpa Dashora, B.L. Ahuj.* Bandgap Engineering of AgGaS₂ for Optoelectronic Devices: First-Principles Computational Technique. In A. Kalam, K.R. Niazi, A. Soni, S.A. Siddiqui, A. Mundra. Editors. Intelligent Computing Techniques for Smart Energy Systems. Proceedings of ICTSES 2018. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2020. ISBN 978-981-15-0213-2. P.67-74.

S. M. Asadov, S. N. Mustafaeva, D. T. Huseynov

X-RAY SENSITIVITY OF AgGaS₂ SINGLE CRYSTAL

In this study, data on the X-ray dosimetric properties of AgGaS₂ single crystals grown by the Bridgman-Stockbarger method were presented. The X-ray conduction of AgGaS₂ at 298 K varies between 0.97-10.63 min / R when the effective radiation intensity $V_a = 25-50$ keV and strength dose $E = 0.75-78.05$ R / min. Dependence of stationary X-ray current on X-ray dose in AgGaS₂ single crystals is a law function. For a single crystal, the following dependences have been studied and constructed: dependence of roentgensensitivity on dose rate; dependences of x-ray ampere characteristics at various accelerating voltages; dependence of X-ray current on radiation dose; dependence of the X-ray current on the effective radiation hardness.