

# РОЗДІЛ I

## Фізика твердого тіла

УДК 621.315.592

Іван Кітик,  
Галина Мирончук,  
Олег Парасюк,  
Сергій Данильчук,  
Володимир Божко,  
Оксана Замуруєва

### Оптичні властивості кристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ( $x=0; 0,1; 0,20; 0,3; 0,4; 0,5$ )

У статті досліджено кристалічну систему  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0,1; 0,20; 0,3; 0,4; 0,5$ ), а саме вплив часткового катіонного заміщення іонів In іонами Sn на оптичні характеристики сполук. Розглянуто закономірності зміни оптичних спектрів поглинання в кристалах твердих розчинів від температури й складу. Оцінено ширину забороненої зони сполук для різних температур, прямих і непрямих переходів. Визначено з експериментальної залежності  $\ln\alpha(h\nu)$  при різних температурах  $E_g(0)$  і  $\alpha_0$ . Розраховано концентрацію заряджених дефектів  $N_i$ , відповідальних за експериментально встановлене значення  $\Delta_0$ .

**Ключові слова:** коефіцієнт поглинання, ширина забороненої зони, шаруваті структури.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Кристали  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0,1-0,5$ ) – типові представники шаруватих напівпровідників групи  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ , для яких характерна наявність власних структурних дефектів, таких як вакансії й дислокації. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу (табл. 1), основну частину дефектів у твердих розчинах системи  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0,1-0,5$ ) складають вакансії талію ( $V_{Tl}$ ), концентрація яких збільшується зі збільшенням значення параметра  $x$ .

Монокристали напівпровідникових сполук  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0,1-0,5$ ) і твердих розчинів на їх основі є перспективними матеріалами для створення різних функціональних елементів оптоелектроніки. Дослідження впливу зміни складу сполуки твердих розчинів на їх фотоелектричні й оптичні властивості дає важливу інформацію про природу та спектр енергетичних рівнів, локалізованих у забороненій зоні досліджуваного напівпровідника, про його зонну структуру, а також механізми рекомбінаційних процесів у ньому.

#### Формулювання мети та завдань статті.

**Мета** роботи – експериментально дослідити оптичне поглинання світла системи  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0,1; 0,20; 0,3; 0,4; 0,5$ ), а **завдання** – дослідити ширину забороненої зони сполуки при прямих і непрямих дозволених переходах, залежність коефіцієнта оптичного поглинання від температури й параметра  $x$ .

**Методика та техніка фізичного експерименту.** Зразки для досліджень отримано методом природного сколу від масивних монокристалів. Їх товщина дорівнює приблизно 70–80 мкм. Оптичні дослідження проводили в діапазоні температур 77–300 К, що забезпечувалось азотним кріостатом із системою стабілізації температури Utracs K 41-3. Як спектрограф використовувався монохроматор МДР-208 із кремнієвим фотоприймачем.

**Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Кристали  $TlInS_2$ , залежно від умов отримання, кристалізуються в п'яти стабільних структурних модифікаціях [11; 14; 1; 9; 13]. За даними рентгеноструктурних досліджень встановлено, що

досліджувані кристали  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0,1-0,5$ ) мали гексагональну точкову симетрію. Кристали гексагональної модифікації  $TlInS_2$  за своїми параметрами й візуально суттєво відрізняються від інших модифікацій цієї сполуки з'єднання. Це кристали чорного кольору із шириною забороненої зони при  $T=300 K$   $E_g \approx 1,1 eV$  [1], яка менша від моноклінної ( $E_g \approx 2,2 - 2,45 eV$  для різних політипів [6]), триклинної ( $E_g \approx 2,36 eV$ , яка відома лише для політипу  $c \approx 30 \text{Å}$ ), орторомбічної ( $E_g \approx 2,52 eV$  [5]) чи тетрагональної ( $E_g \approx 1,87 eV$  [4]) модифікацій.

Відомо про існування двох політипів гексагональної модифікації  $TlInS_2$ , які відрізняються переважно значенням параметра ґратки  $c$  ( $a \approx 3,83 \text{Å}$ ,  $c \approx 14,85 \text{Å}$  та  $c \approx 22,23 \text{Å}$  [14]). Політип із параметром  $c \approx 22,23 \text{Å}$  має просторову групу  $R\bar{3}m$  [14]), а політип із  $c \approx 14,85 \text{Å}$  –  $R6m_2$ . Кристали, утворені з одного політипу, трапляються дуже рідко. Зазвичай вони є сумішшю політипів [3]. Політипизм спостерігається в кристалах із шаруватою структурою. Для них характерним слабкий міжшаровий (типу Ван-дер-Ваальса) і сильний ковалентний внутрішаровий зв'язок, що робить можливим ковзання шарів один відносно одного. У результаті, політипні модифікації мають однакове найближче координаційне оточення атомів і відрізняються лише за характером других або ще більш віддалених координаційних сфер.

Кристали  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0.1-0.5$ ) – типові представники шаруватих напівпровідників групи  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ , для яких характерна наявність власних структурних дефектів, таких як вакансії й дислокації. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу (табл. 1), основну частину дефектів у твердих розчинах системи  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0.1-0.5$ ) складають вакансії талію ( $V_{Tl}$ ), концентрація яких збільшується зі збільшенням значення параметра  $x$ .

При великій концентрації структурних дефектів енергетичні рівні в забороненій зоні утворюють зону локалізованих дефектних станів, які закріплюють рівень Фермі в положенні між заповненими й незаповненими станами. Висока густина станів локалізованих поблизу рівня Фермі відповідальна за більшість електричних процесів, що протікають у напівпровідниках [2].

Таблиця 1

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі твердого розчину  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0-0,5$ )

Атом	ПСТ	x	y	z	Заповнення КГП	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$
$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ( $x=0$ )						
Tl	2c	0,333	0,667	0,25	1	
In	2a	0	0	0	1	
S	4f	0,333	0,667	0,5909(14)	1	
$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ( $x=0,25$ )						
Tl1	2b	1	0	0,25	0,170(1)Tl	1,51(2)
Tl2	2c	0,333	0,667	0,25	0,581(1)Tl	3,84(8)
In+Sn	2a	0	0	0	0,75In+0,25Sn	2,74(3)
S	4f	0,333	0,667	0,59575(10)	1	1,31(4)
$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ( $x=0,5$ )						
Tl1	2b	1	0	0,25	0,149(1)Tl	1,28(1)
Tl2	2c	0,333	0,667	0,25	0,347(1)Tl	2,62(5)
In+Sn	2a	0	0	0	0,5In+0,5Sn	3,34(3)
S	4f	0,333	0,667	0,59598(9)	1	1,43(4)

Усі досліджувані сполуки, незалежно від  $x$ , – це високоомні матеріали, які, відповідно до знака коефіцієнта термо-е.р.с., мають  $p$ -тип провідності. Дірковий тип провідності кристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$

( $x = 0 - 0.25$ ) може бути зумовлений акцепторним характером стехіометричних катіонних вакансій із глибоким положенням енергетичних рівнів у нижній половині забороненої зони, що характерно для різних складних халькогенідних напівпровідникових сполук. Незмінність типу провідності при збільшенні  $x$ , за якого відбувається ізовалентне заміщення  $In$  на  $Sn$  (утворюються донорні центри), свідчить про те, що концентрація легуючих атомів  $Sn$  менша від концентрації стехіометричних вакансій та інших структурних дефектів. Флуктуація концентрації великої кількості заряджених дефектів призводить до порушення далекого порядку й появи випадкового електричного поля, це зумовлює виникнення зон локалізованих і делокалізованих станів у забороненій зоні сполуки. Крім того, у твердих розчинах порушується трансляційна інваріантність від кристалічної решітки і, як наслідок, додатково виникають локалізовані стани з енергіями, які потрапляють в інтервал значень, заборонених в ідеальному кристалі. Пастки, породжені різними дефектами в кристалах, відіграють основну роль у явищах переносу заряду.

На рис. 1 представлено спектри поглинання ( $\alpha$ ) монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0,1-0,5$ ), зареєстровані в спектральній області 400–1100 нм при  $T=300$  К. Коефіцієнт поглинання розраховано з використанням такого співвідношення [15]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left( \frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right], \quad (1)$$

де  $d$  – товщина зразка;  $T = I/I_0$  – коефіцієнт пропускання;  $R$  – коефіцієнт відбивання ( $R = 0,040 - 0,045$  залежно від складу твердого розчину).

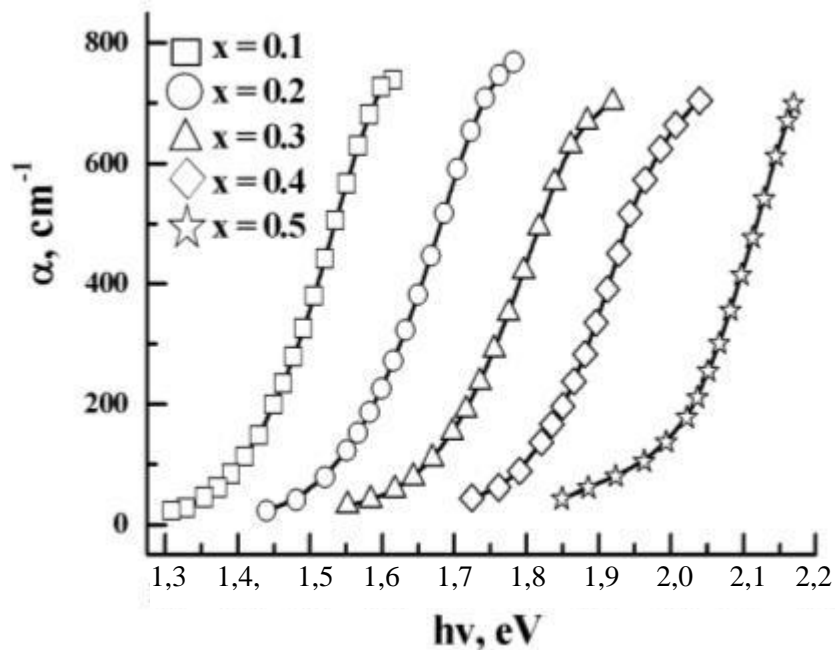


Рис. 1. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання світла в кристалах  $Tl_{1-x}In_xSn_xS_2$  ( $x=0-0,5$ ) при 300 К

Як видно (рис. 1), зі збільшенням  $x$  край смуги фундаментального поглинання монотонно зміщується в область більших енергій (червоний спектральний зсув).

Виконаний аналіз спектрів поглинання показав, що експериментальні залежності у всіх досліджуваних твердих розчинах спрямовуються в координатах  $(\alpha hv)^{1/2}$  та  $(\alpha hv)^2$  у різних енергетичних діапазонах. Це свідчить про те, що в досліджуваних твердих розчинах реалізуються одночасно як непрямі, так і прямі дозволені переходи. Про реалізацію непрямих та прямих дозволених переходів у кристалах  $TlInS_2$  повідомлялось у роботі [18]. Проте в дослідженні [17] вказано, що кристали  $TlInS_2$  прямозонні. Неоднозначність у літературних даних може бути як наслідком сильної дефектності структури, яка властива шаруватим структурам, так і проявом

політипії. Із другого боку, це може бути наслідком специфічної зонної структури, що відображає збільшення вкладу зон, які походять із Sn.

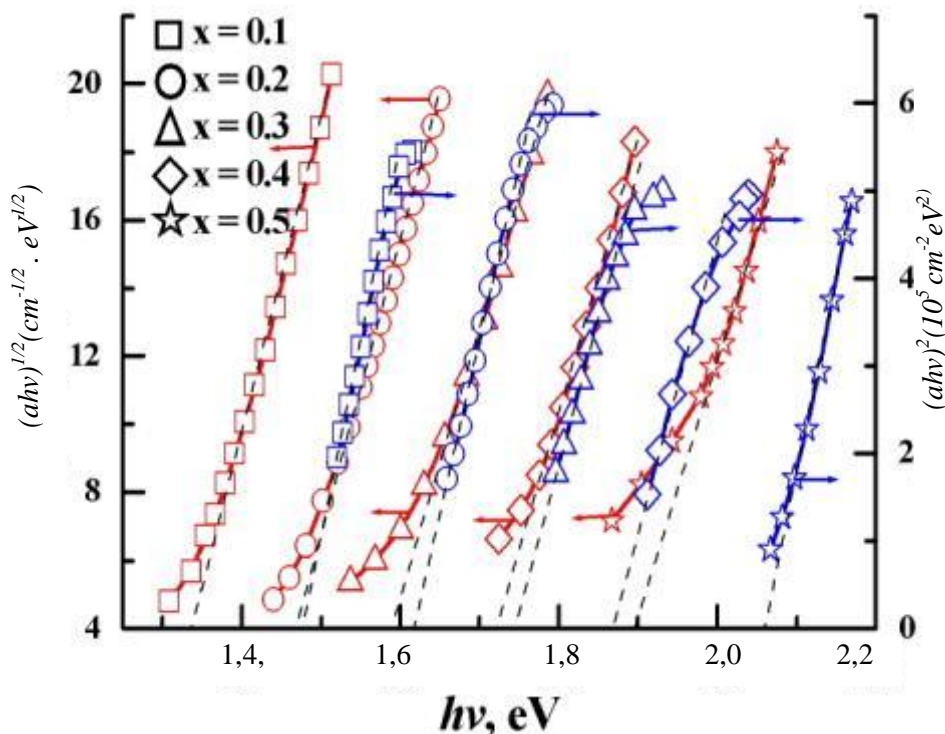


Рис. 2. Залежність  $(\alpha hv)^{1/2}$  і  $(\alpha hv)^2$  від енергії квантів для монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0, 0.1-0.5$ ) при 300 К

Для оцінки ширини забороненої зони при непрямих ( $E_{gi}$ ) і прямих ( $E_{gd}$ ) дозволених переходах прямі  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  та  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  екстраполювалися до  $(\alpha hv)^{1/2} = 0$  та  $(\alpha hv)^2 = 0$ . Результати проведеної оцінки при температурах 100–300 К представлено в табл.2.

Таблиця 2

**Ширина забороненої зони при прямих і непрямих переходах  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0, 0.1-0.5$ ) для різних температур**

$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$	Температура зразка (К)	$E_{gd} \pm 0.01$ (eV)	$E_{gi} \pm 0.01$ (eV)	$\Delta_0$ (eV)	$N_t$ ( $10^{17} \text{cm}^{-3}$ )	$E_g(0)$ (eV)
X=0,1	100	1,58	1,42	0,041	2,04	1,73
	150	1,56	1,41	0,053	3,81	
	200	1,54	1,38	0,061	5,70	
	250	1,52	1,36	0,062	5,74	
	300	1,50	1,34	0,067	7,00	
X=0,2	100	1,72	1,56	0,054	4,00	1,82
	150	1,71	1,54	0,060	5,33	
	200	1,69	1,52	0,065	6,52	
	250	1,67	1,50	0,066	6,58	
	300	1,64	1,48	0,069	7,55	

Закінчення таблиці 1

X=0,3	100	1,86	1,70	0,058	4,76	2,03
	150	1,85	1,68	0,062	5,71	
	200	1,83	1,65	0,080	10,86	
	250	1,81	1,63	0,085	12,82	
	300	1,78	1,6	0,096	17,13	
X=0,4	100	2,00	1,86	0,060	5,48	2,23
	150	1,98	1,84	0,068	7,28	
	200	1,96	1,80	0,074	8,88	
	250	1,93	1,77	0,077	9,84	
	300	1,89	1,74	0,078	10,22	
X=0,5	100	2,13	1,97	0,065	6,52	2,28
	150	2,12	1,95	0,068	7,23	
	200	2,10	1,94	0,070	8,05	
	250	2,09	1,92	0,072	8,35	
	300	2,08	1,91	0,078	10,51	

Як видно з табл. 2, зі збільшенням умісту  $SnS_2$  у твердому розчині зростає ширина енергетичної щілини як при непрямих, так і при прямих дозволених переходах.

Збільшення ширини енергетичної щілини можна пояснити так. У досліджуваній системі, згідно з рентгеноструктурним аналізом (табл.1), зі збільшенням  $x$  відбуваються два процеси: статистичне заміщення атомів  $In$  атомами  $Sn$  та збільшення концентрації  $V_{Tl}$ . Тобто, можна припустити, що саме ці процеси є домінуючими в зміні ширини забороненої зони. Унаслідок статистичного заміщення атомів  $In$  атомами  $Sn$  утворюються донорні центри, концентрація яких збільшується зі збільшенням  $x$ . Утворення позитивно заряджених іонів (донорів) та негативно заряджених іонів ( $V_{Tl}$ -акцепторів) веде до зростання іонного зв'язку між ними, збільшення енергії зв'язку між атомами кристала – до зростання  $E_g$ .

Висока концентрація  $V_{Tl}$ , обумовлена неповним заповненням атомами  $Tl$  кристалографічних позицій  $2b$  та  $2c$ , а також статистичним характером заміщення атомів  $In$  атомами  $Sn$  у позиції  $2a$  (табл. 1), як і наявністю інших дефектів, які характерні для шаруватих структур, що є однією з причин порушення далекого порядку в розміщенні атомів кристала. Флуктуація концентрації заряджених домішок порушує періодичний характер потенціальної енергії електрона й призводить до виникнення дефектних енергетичних станів і зон, зокрема хвостів густини станів, які прилягають до країв зон [19].

Як видно із залежності  $\alpha(h\nu)$ , нижче області сильного поглинання у всьому діапазоні можливих складів (рис. 1) і температур (рис. 3) спостерігається експоненційна залежність  $\alpha$  від  $h\nu$ . Область експоненційної зміни  $\alpha$  зі зростанням  $h\nu$  називається хвостом Урбаха [12].

Для пояснення такої експоненційної залежності запропоновано декілька механізмів. У роботах [16; 10] зроблено припущення, що край поглинання відображає появу хвостів густини станів унаслідок флуктуації кутів і довжини зв'язків усередині забороненої зони. Інші автори [7] вважають, що наявність хвоста Урбаха обумовлена, зокрема, високою густиною локалізованих станів у забороненій зоні. Можливо, що густина таких станів експоненційно падає з енергією фотона.

Експоненційна ділянка залежності  $\alpha$  від  $h\nu$  описується правилом Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g(0)}{\Delta_0}\right), \quad (2)$$

де  $\alpha_0$  – коефіцієнт, який залежить від якості зразка;  $E_g(0)$  – константа, близька до ширини забороненої зони при 0 К;  $\Delta_0$  – характеристична енергія, що визначає ступінь розмиття краю поглинання й залежить від дефектності кристала.

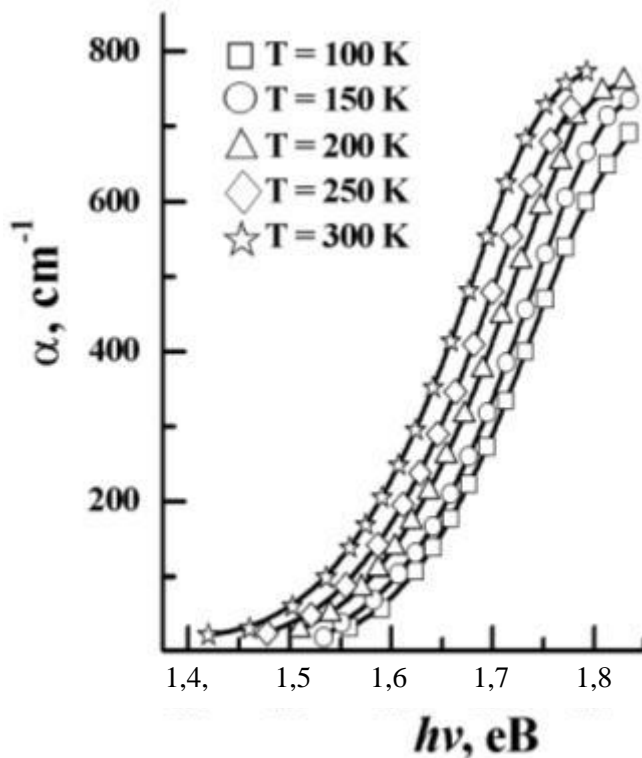


Рис. 3. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання кристала  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  при  $x=0,2$

Графічно рівняння (2) в системі координат  $\ln(\alpha)$  від  $h\nu$  при різних температурах для кристала  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  при  $x=0,2$  представлено на рис. 4.

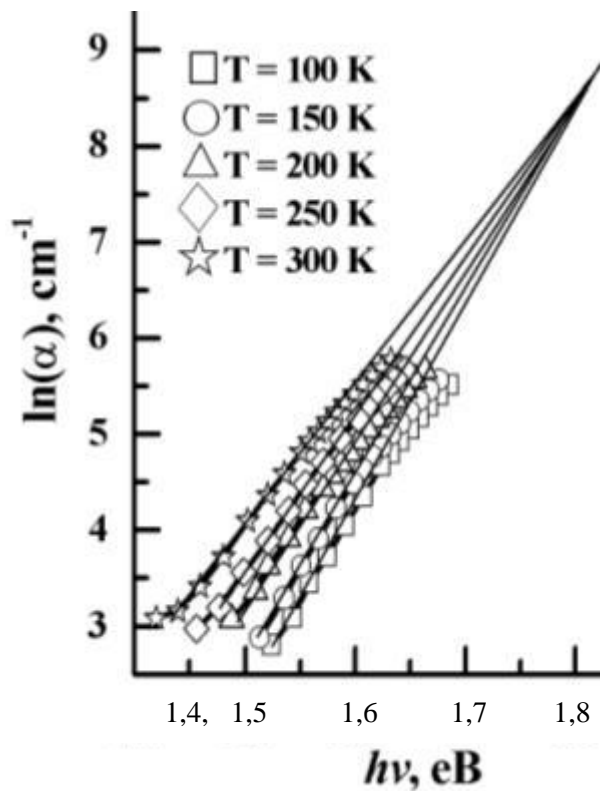


Рис. 4. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання світла кристалу  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  при  $x=0,2$

Після екстраполяції всі криві сходяться в точці, якій відповідає  $\alpha_0 = 6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ , визначене при цьому значення  $E_g(0)$  виявилось рівним  $\sim 1,82 \text{ eV}$ . Аналогічно визначено  $E_g(0)$  і  $\alpha_0$  для кристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  при  $x=0,1, 0,3, 0,4, 0,5$ , що представлено в табл. 2.

Визначена з експериментальної залежності (2) характеристична енергія ( $\Delta_0$ ) змінювалась у межах  $\sim 0,04 - 0,10 \text{ eV}$  при різних температурах і компонентних складах (табл.1). Великі значення параметрів  $\Delta_0$ , які наближаються до таких в аморфних сполуках [8], свідчать про основний внесок у розупорядкування структури статичного безладу, зумовленого структурними дефектами й статистичним розподілом атомів по вузлах кристалічної ґратки.

Використовуючи модель потенціального поля, створеного хаотично розподіленими атомами для характеристичної енергії  $\Delta_0$  у [2], отримано формулу для визначення ефективної концентрації заряджених дефектів:

$$\Delta_0 = 2,2(N_t a_B^3)^{2/5} E_B, \quad (3)$$

де  $a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{m e^2}$  – борівський радіус електрона в кристалі;  $E_B = \frac{m_c e^4}{2 \epsilon^2 \hbar^2}$  – борівська енергія електрона.

Використовуючи формулу (3), розраховано концентрацію заряджених дефектів  $N_t$ , відповідальних за експериментально встановлене значення  $\Delta_0$  (табл. 2). Деяке зростання концентрації заряджених дефектів при збільшенні температури зразка, очевидно, пов'язане з термоіонізацією частини дефектів, які були нейтральними при низькій температурі.

Одержане значення  $N_t$  дещо менше від того, яке впливає з рентгеноструктурних досліджень. Одна з причин полягає в тому, що не всі стехіометричні вакансії беруть участь у формуванні хвостів щільності станів. Частина стехіометричних вакансій, об'єднуючись у вакансійні скупчення, разом із дислокаціями й іншими крупними структурними дефектами може бути відповідальною за розсіювання та поглинання світла в довгохвильовій спектра, зменшуючи таким чином пропускання світла через кристал (рис. 1). Зростання значення  $N_t$  для сполук різного складу (табл. 2) можна пояснити зростанням концентрації структурних дефектів, які формують край поглинання, що добре узгоджується з даними рентгеноструктурних досліджень.

**Висновки та перспективи подальшого дослідження.** Отже, у роботі за спектрами поглинання оцінено ширину забороненої зони при прямих і непрямих переходах  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0,1-0,5$ ) для різних температур. Розраховано характеристичну енергію, яка відповідає за ступінь розупорядкування кристалічної ґратки  $\Delta_0$  та концентрацію однозарядних структурних дефектів  $N_t$ .

#### Джерела та література

1. Алиев С. Н. Получение и исследование гексагональной модификации TlInS<sub>2</sub> / С. Н. Алиев, А. И. Наджафов, О. З. Алекперов // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. –1991. – Т. 27. – С. 621.
2. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Девис. – М. : Мир. – 1974. – 472 с.
3. Наджаров А. И. Высокотемпературные межполитипные переходы и фазовая диаграмма стехиометрического TlInS<sub>2</sub> / А. И. Наджаров // Fizika. – 2007. – Vol. XIII 1–2. – P. 115–119.
4. Наджафов А. И. Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy / А. И. Наджафов, О. З. Алекперов // XXVI. – № 5. – 2006. – С. 63.
5. Наджафов А. И. Получение и свойства орторомбической модификации TlInS<sub>2</sub> / А. И. Наджафов, О. З. Алекперов, Г. Г. Гусейнов // Известия РАН Неорг. материалы. – Т. 41. – № 2. – 2005. – С. 138–142.
6. Алекперов О. З. Политипы моноклинного TlInS<sub>2</sub>. / О. З. Алекперов, А. И. Наджафов // Известия РАН. Неорг. материалы. – Т. 45. – № 1. – 2009. – С. 9–14.
7. Правило Урбаха в стеклах PbO-SiO<sub>2</sub> / И. А. Вайнштейн, А. Ф. З ацепин, В. С. Кортов [и др.] // Физика твёрдого тела. – 2000. – Т. 42. – В. 2. – С. 224–229
8. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер [и др.]. – М. : Наука, 1981. – 672 с.
9. Mulle D. Zur struktur ternarer chalcogenide des Thallium mit Aluminum, Gallium und Indium / D. Mulle, F. E. Poltman, H. Hahn // Z. Naturforsch. – 1974. – В. 29. – S. 117–118.

10. Davis E. A. Optical absorption, transport and photoconductivity in amorphous selenium / F. Mott., E. A. Davis // Journal of Non-Crystalline Solids. – V. 4. – P. 107. – 1970.
11. Hahn H. Über ternere chalcogenide des Thallium mit gallium und indium/ H. Hahn. B. Wellman // Naturwissenschaften. – 1967. – B. 54. – № 2. – S. 42.
12. Langon H. P. D. Electrical and Optical Properties of Vitreous Selenium / H. P. D. Langon // Phys. Rev. – 1963. – V. 130. – № 1. – S. 134–143.
13. High-Pressure Raman Study of the Ternary Chalcogenides  $TlGaS_2$ ,  $TlGaSe_2$ ,  $TlInS_2$  and  $TlInSe_2$  / W. Henkel, H. D. Hochheimer, C. Carlone [et al.] // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 26. – P. 3211–3221.
14. Hochdrucksynthese und kristal-istrukturen von  $TlInS_2-II$  und  $TlInS_2-III$  / J. Range, G. Engert, W. Muller [et al.] // Z. Naturforsch. – 1974. – B. 29. – S.181.
15. Pankove J. I. Optical Processes in Semiconductors / J. I. Pankove. – New Jersey : Prentice-Hall, 1971. – 422 p.
16. J. Tauc Optical Properties of Solids / J. Tauc. – Amsterdam : F. Abeles, 1970. – 277 p.
17. El-Nahass M. M. Optical and Photoelectric Properties of  $TlInS_2$  Layered Single Crystals / M. M. Sallam, M. M. El-Nahass // Egypt. J. Solids. – 2008. – Vol. 31. – No 1.
18. Gasanly N. M. Coexistence of Indirect and Direct Optical Transitions, Refractive Indices, and Oscillator Parameters in  $TlGaS_2$ ,  $TlGaSe_2$ , and  $TlInS_2$  Layered Single Crystals / N. M. Gasanly // Journal of the Korean Physical Society. – Vol. 57. – No 1. – July 2010. – P. 164–168.
19. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids / F. Urbach // Physical Review. – 1953. – V. 92. – P. 1324–1325.

**Китик Иван, Мирончук Галина, Парасюк Олег, Данильчук Сергей, Божко Владимир, Замуруева Оксана. Оптические свойства кристаллов системы  $Tl_{1-x}In_xSn_xS_2$  ( $x=0; 0,1; 0,20; 0,3; 0,4; 0,5$ ).** В данной работе изучалась кристаллическая система  $Tl_{1-x}In_xSn_xS_2$  ( $x = 0,1; 0,20; 0,3; 0,4; 0,5$ ), а именно влияние частичного катионного замещения ионов  $In$  ионами  $Sn$  на оптические характеристики исследуемых соединений. Рассмотрены закономерности изменения оптических спектров поглощения в кристаллах твёрдых растворов от температуры и состава. Оценена ширина запрещенной зоны соединений для различных температур, прямых и непрямых переходов. Определены по экспериментальной зависимости  $\ln\alpha(h\nu)$  при различных температурах  $E_g(0)$  и  $\alpha_0$ . Рассчитана концентрация заряженных дефектов, ответственных за экспериментально установленное значение  $\Delta_0$ .

**Ключевые слова:** коэффициент поглощения, ширина запрещенной зоны, слоистые структуры.

**Kituk Ivan, Myronchuk Galina, Parasyuk Oleg, Danylchuk Sergej, Bojko Volodymyr, Zamuruyeva Oksana. Optical properties of crystals of  $Tl_{1-x}In_xSn_xS_2$  ( $x=0; 0,1; 0,20; 0,3; 0,4; 0,5$ ).** The influence of partial cationic substitution of In ions by Sn ions on the optical characteristics of the solid solutions  $Tl_{1-x}In_xSn_xS_2$  ( $x = 0,1; 0,20; 0,3; 0,4; 0,5$ ) has been studied. A comparative analysis of temperature behavior of optical absorption edge over the temperature range from 77 to 300 K is performed for alloys with ( $x = 0,1; 0,20; 0,3; 0,4; 0,5$ ).

The band gap of compounds at different temperatures, for direct and indirect transitions have been estimated. From the experimental dependences  $\ln\alpha(h\nu)$  at different temperatures the constants  $E_g(0)$  and  $\alpha_0$  in the Urbach rule have been determined. The concentration of charged defects responsible for the experimentally determined value of characteristic energy has been calculated.

**Key words:** absorption, band gap, layered structure.

Стаття надійшла до редколегії  
29.05.2013 р.

UDC 004.942 Volodymyr Bozhko,

**Alina Tretyak,  
Lesya Bulatetska,  
Valeriy Bekenev,  
Oleg Parasyuk,  
Oleg Khyzhun,**

### Electronic structure of $AgCd_2GaS_4$

In the present work we report on measurements of *X-ray* photoelectron (*XP*) valence-band spectrum including the comparatively wide energy region corresponding to location of upper core-levels (up to  $\sim 80$  eV with respect to the bottom of the valence band) of the atoms constituting a quaternary  $AgCd_2GaS_4$  single crystal grown by the Bridgman

© Bozhko V., Tretyak A., Bulatetska L., Bekenev V., Parasyuk O., Khyzhun O., 2013