

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 α_0 . Розраховано концентрацію заряджених дефектів N_i , відповідальних за експериментально встановлене значення Δ_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]. Політипізм 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 (α) 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).

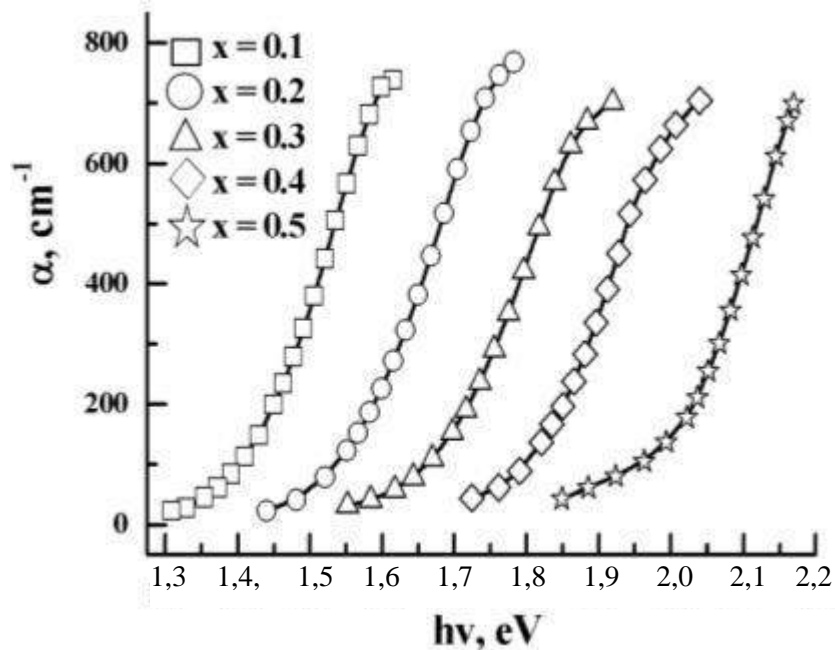


Рис. 1. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання світла в кристалах $Tl_{1-x}In_xSn_xS_2$ ($x=0-0,5$) при 300 К

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.

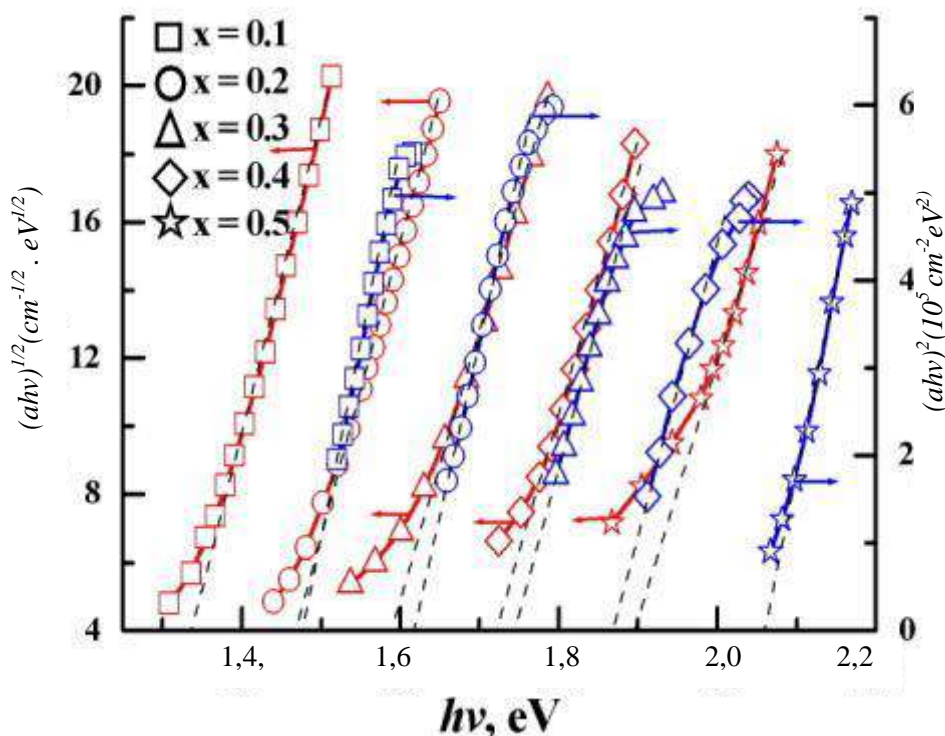


Рис. 2. Залежність $(\alpha hv)^{1/2}$ і $(\alpha hv)^2$ від енергії квантів для монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0,1-0,5$) при 300 К

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 $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0,1-0,5$) 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)	Δ_0 (eV)	N_i (10^{17}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 α від $h\nu$. Область експоненційної зміни α 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 α від $h\nu$ описується правилом Урбаха:

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

де α_0 – коефіцієнт, який залежить від якості зразка; $E_g(0)$ – константа, близька до ширини забороненої зони при 0 К; Δ_0 – характеристична енергія, що визначає ступінь розмиття краю поглинання й залежить від дефектності кристала.

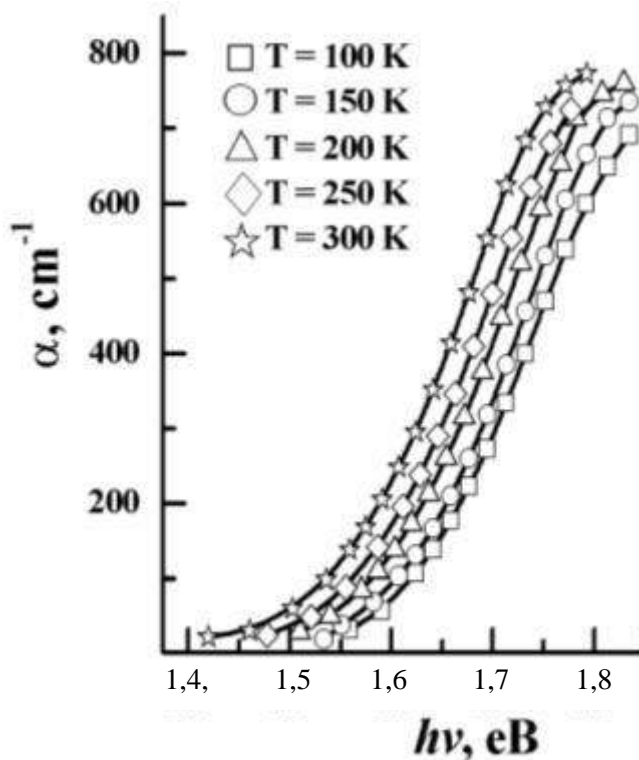


Рис. 3. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання кристала $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ при $x=0,2$

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.

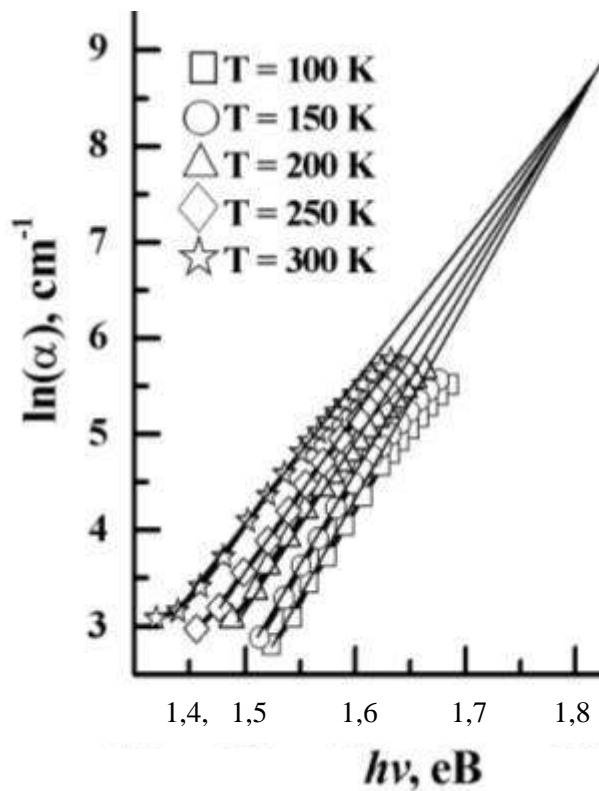


Рис. 4. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання світла кристалу $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ при $x=0,2$

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 α_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 (Δ_0) змінювалась у межах $\sim 0,04 - 0,10 \text{ eV}$ при різних температурах і компонентних складах (табл.1). Великі значення параметрів Δ_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 Δ_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 Δ_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 Δ_0 та концентрацію однозарядних структурних дефектів N_t .

Джерела та література

1. Алиев С. Н. Получение и исследование гексагональной модификации TlInS2 / 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 TlInS2 / 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 TlInS2 / 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 TlInS2. / О. З. Алекперов, А. И. Наджафов // Известия РАН. Неорг. материалы. – Т. 45. – № 1. – 2009. – С. 9–14.
7. Правило Урбаха в стеклах PbO-SiO2 / И. А. Вайнштейн, А. Ф. З ацепин, В. С. Кортвов [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 α_0 . Рассчитана концентрация заряженных дефектов, ответственных за экспериментально установленное значение Δ_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 α_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 ~ 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