

УДК 620.9+621.315.592

DOI 10.36910/6775.24153966.2020.70.8

**С.П. Данильчук, О.В. Замуруєва, В.Є.Сахнюк, С.А. Федосов**  
*Волинський національний університет імені Лесі Українки*  
**ПРЯМІ І НЕПРЯМІ ПЕРЕХОДИ У КРИСТАЛІЧНИХ СПОЛУКАХ**  
 **$TlInX_2-SnX_2$  (X – S, Se)**

*У роботі представлені результати оптичних і фотоелектричних вимірювань та їх аналіз для кристалічних сполук  $TlInX_2-SnX_2$  (X – S, Se) у діапазоні довжин хвиль 0,4÷1,1 мкм при температурі  $T=300$  К. Робота переслідує мету дослідити вплив молярного вмісту  $SnS_2$ ,  $SnSe_2$  на механізми міжзонних переходів та основні фотонні параметри кристалів твердих розчинів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_x(S,Se)_2$ . Встановлено, що зміна фізичних властивостей від молярного вмісту компонент  $x$ , пов'язаних з перебудовою зонної структури, значно розширює функціональні можливості кристалічних сполук  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x = 0 \div 0,5$ ) і  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x = 0 \div 0,25$ ), як перспективних матеріалів оптоелектронних пристроїв.*

*Ключові слова:* кристал, молярний вміст, прямі та непрямі переходи, енергетична щільність, коефіцієнт поглинання, фоточутливість.

**С.П. Данильчук, О.В. Замуруєва, В.Є.Сахнюк, С.А. Федосов**  
**ПРЯМЫЕ И НЕПРЯМЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ**  
 **$TlInX_2-SnX_2$  (X – S, Se)**

*В работе представлены результаты оптических и фотоэлектрических измерений и их анализ для кристаллических соединений  $TlInX_2-SnX_2$  (X – S, Se) в диапазоне длин волн 0,4÷1,1 мкм при температуре  $T = 300$  К. Работа преследует цель исследовать влияние молярного содержания  $SnS_2$ ,  $SnSe_2$  на механизмы межзонных переходов и основные фотонные параметры кристаллов твердых растворов  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_x(S,Se)_2$ . Установлено, что изменение физических свойств от молярного содержания компонент  $x$ , связанных с перестройкой зонной структуры, значительно расширяет функциональные возможности кристаллических соединений  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x = 0 \div 0,5$ ) и  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x = 0 \div 0,25$ ), как перспективных материалов оптоэлектронных устройств.*

*Ключевые слова:* кристалл, молярное содержание, прямые и непрямые переходы, энергетический зазор, коэффициент поглощения, светочувствительность.

**S. Danilchuk , O. Zamurujeva, V. Sakhnyuk, S. Fedosov**  
**DIRECT AND INDIRECT TRANSITIONS IN CRYSTALLINE COMPOUND**  
 **$TlInX_2-SnX_2$  (X – S, Se)**

*The paper presents the results of optical and photoelectric measurements and their analysis for crystalline compounds  $TlInX_2-SnX_2$  (X – S, Se) in the wavelength range 0.4÷1.1  $\mu m$  at a temperature  $T = 300$  K. The work aims to investigate the influence of mole fraction  $SnS_2$ ,  $SnSe_2$  on the mechanisms of interband transitions and the basic photon parameters of crystals of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_x(S,Se)_2$  solid solutions. It was found that the change in the physical properties of the mole fraction of the components  $x$  associated with the rearrangement of the band structure significantly expands the functionality of the  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x = 0 \div 0,5$ ) and  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x = 0 \div 0,25$ ) crystalline compounds as promising materials for optoelectronic devices.*

*Keywords:* crystal, mole fraction, direct and indirect transition, energy gap, absorption coefficient, photosensitivity.

**Постановка проблеми.** Фотонні (оптоелектронні) пристрої, які перетворюють електричну енергію в оптичне випромінювання – світлодіоди; пристрої, які детектують оптичні сигнали за рахунок електронних процесів під дією світла – фотодетектори; пристрої, які здійснюють перетворення оптичного випромінювання в електроенергію – фотовольтаїчні пристрої, сонячні батареї.

Фізика напівпровідникових приладів, природно, визначається фізичними властивостями самих напівпровідникових матеріалів. Сучасний розвиток технологій потребує використання матеріалів з наперед визначеними властивостями.

Оскільки людське око чутливе лише до світла з енергією  $h\nu \geq 1,8$  eV ( $\approx 0,7$  мкм), то напівпровідники, які можуть бути використані для створення світло- та фотопристроїв видимого діапазону, повинні мати ширину забороненої зони більшу цього значення. Прямозонні напівпровідники особливо важливі для електролюмінісентних пристроїв, так як випромінювальна рекомбінація у них є процесом першого порядку (протікає без участі фононів) і очікувана квантова ефективність повинна бути значно вищою, ніж для напівпровідників з непрямою зоною, у яких при переходах збуджуються фонони. У той же час для фотопристроїв основним фактором, що визначає квантову ефективність, є коефіцієнт поглинання і ширина

забороненої зони. Тому важливим є встановлення механізму міжзонних переходів для оцінки можливості практичного використання напівпровідникових матеріалів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Для  $\text{TlInS}_2$ , в залежності від умов отримання, відомо п'ять стабільних структурних модифікацій. Кристали гексагональної модифікації  $\text{TlInS}_2$  є чорного кольору з шириною забороненої зони  $E_g \approx 1,1$  еВ при  $T=300$  К [1], яка менша ніж у інших структурних модифікацій. У системі  $\text{TlInS}_2\text{--SnS}_2$  утворюється значна область твердих розчинів 0–52 мол. %  $\text{SnS}_2$ . Механізм утворення твердого розчину віднімання  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$  ( $x=0\text{--}0,5$ ) можна розглядати виходячи зі структур вихідних сполук  $\text{TlInS}_2$  [2]. На основі вихідної тернарної сполуки  $\text{TlInSe}_2$  утворюється  $\alpha$ -твердий розчин, протяжність якого 72–100 мол. %  $\text{TlInSe}_2$  [3]. У кристалах типу  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$  реалізуються одночасно і непрямі, і прямі дозволені переходи [4-7]. У роботі [8] вказано, що кристали  $\text{TlInS}_2$  прямозонні. Неоднозначність є наслідком сильної дефектності структури, властивої шаруватим напівпровідникам, і проявом політипії. Зменшення параметрів кристалічної ґратки веде до зростання  $E_g$  [9].

**Постановка завдань.** В роботі поставлено мету – встановити механізми міжзонних переходів та основні фотонні параметри кристалічних сполук  $\text{TlInX}_2\text{--SnX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) від молярного вмісту  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnSe}_2$  при температурі  $T=300$  К для оцінки можливого практичного використання сполук, як функціональних матеріалів оптоелектронних пристроїв.

**Викладення основного матеріалу.** Оптичні вимірювання являють собою найбільш важливі засоби визначення зонних структур напівпровідників. Одним з основних методів дослідження дефектного стану напівпровідника є вивчення енергетичної залежності коефіцієнта поглинання світла. Індуковані фотонами електронні переходи можуть відбуватися між різними зонами, які призводять до визначення енергії забороненої зони, або в межах однієї зони, поглинання на вільних носіях. Оптичні вимірювання також можуть бути використані для вивчення коливань решітки (фононів).

Досліджуючи спектри поглинання світла напівпровідником, можна отримати інформацію про структуру енергетичних зон. Унаслідок особливостей будови зони провідності й валентної зони напівпровідники прийнято поділяти на прямозонні та непрямоzonні. Фотон може поглинутись у результаті переходу електрона з заповненого стану валентної зони в вільний стан зони провідності. Цей процес є основним у фотодетекторах або сонячних батареях. Зворотнім є процес у світлодіодах – електрон із зони провідності може спонтанно повернутись до вільного енергетичного рівня в валентній зоні (рекомбінація), при цьому випромінюючи фотон. Для фотонів, які поглинаються або випромінюються, загальна теорія для оптичних переходів між валентною і зоною провідності заснована на так званому правилі  $\vec{k}$ -відбору ( $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$ ). Дозволені є переходи, при яких початковий і кінцевий стан характеризуються однаковими хвильовими векторами; такі переходи називаються *прямими* або *вертикальними* (у  $E-k$  просторі). Коли мінімум зони провідності не відповідають одному і тому ж значенню  $\vec{k}$  валентної зони, то для збереження імпульсу при переходах необхідна участь фонона, такий перехід називається *непрямим*.

Напівпровідникові потрібні сполуки типу  $\text{TlInX}_2$ , ширина забороненої зони яких при кімнатній температурі  $1,3 \div 1,9$  еВ, є перспективними в якості функціональних матеріалів сучасної оптоелектронної техніки, для застосування у фотоніці та фотовольтаїці. Зміна фізичних властивостей від молярного вмісту компонент  $x$ , пов'язаних з перебудовою зонної структури, значно розширює функціональні можливості кристалічних сполук  $\text{TlInX}_2\text{--SnX}_2$ .

На рис. 1 зображені залежності коефіцієнта поглинання від енергії падаючих фотонів при температурі  $T=300$  К для кристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$  ( $x=0 \div 0,5$ ) [6] та  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x=0 \div 0,25$ ) [7].

При кімнатній температурі залежності  $\alpha = f(h\nu)$  (рис. 1) мають складний характер [10, 11]. Крім цього, із зростанням  $x$  (збільшенням вмісту  $\text{SnS}_2$  та  $\text{SnSe}_2$ ) край смуги фундаментального поглинання зміщується в область більших енергій. Таке зростання зумовлене двома процесами [3]: статистичне заміщення атомів In атомами Sn, і зростання концентрації вакансій талію  $V_{\text{Tl}}$ . Саме ці процеси є домінуючими в зміні ширини забороненої зони [12]. Заміщення атомів Sn атомами In веде до утворення позитивно заряджених іонів, а захоплення вакансіями Tl електронів – до утворення негативно заряджених іонів. У результаті чого зростає енергія іонного зв'язку між

ними. Збільшення енергії зв'язку між атомами кристалу веде до зростання  $E_g$  і зменшення міжатомної відстані, а отже об'єму елементарної комірки сплавів [3].

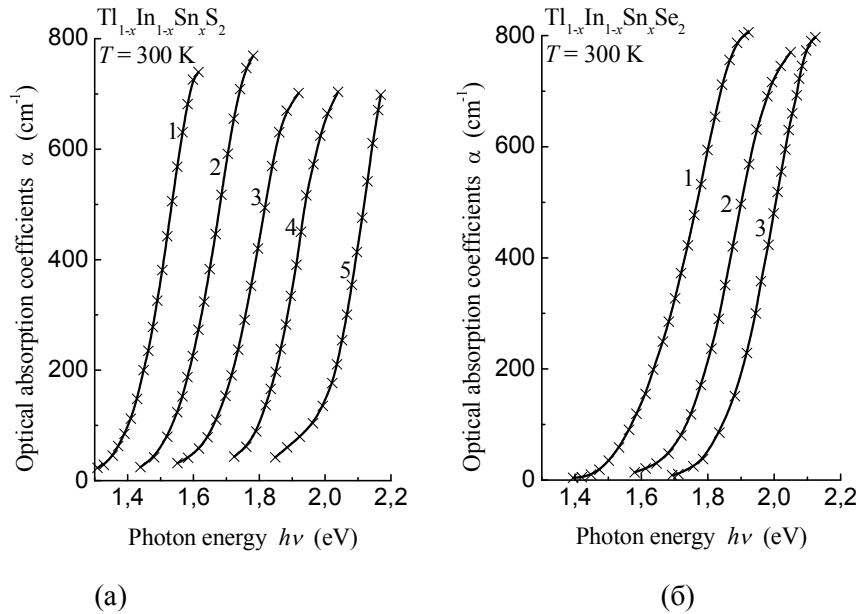


Рис. 1. Спектри поглинання світла  $\alpha = f(h\nu)$  при температурі  $T=300$  К для кристалів (а)  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ , (б)  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  з молярним вмістом компонент  $x$ : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3(а) і 0,25(б); 4 – 0,4; 5 – 0,5

Для оцінки величини оптичної ширини забороненої зони було використано метод Тауца [13-14]. Аналіз спектрів поглинання при  $T=300$  К показав, що у різних енергетичних діапазонах експериментальні залежності  $\alpha = f(h\nu)$  в усіх твердих розчинах спрямляються в координатах  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  та  $(\alpha h\nu)^2$  (рис. 2). Це свідчить про реалізацію в даних твердих розчинах одночасно як непрямих так і прямих дозволених переходів [6-7].

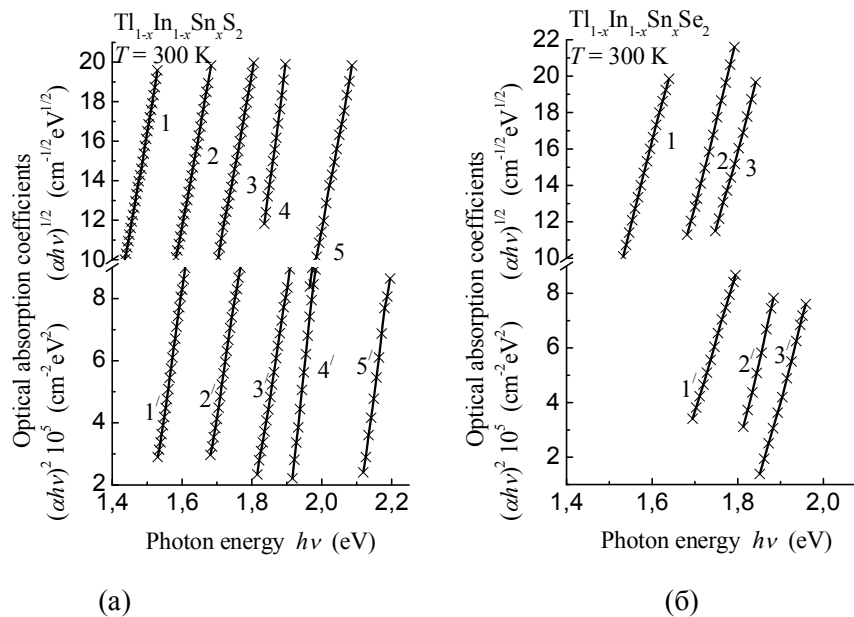


Рис. 2. Спектри поглинання світла  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  (1-5),  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  (1'-5') при температурі  $T=300$  К для кристалів (а)  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ , (б)  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  з молярним вмістом компонент  $x$ : 1, 1' – 0,1; 2, 2' – 0,2; 3, 3' – 0,3(а) і 0,25(б); 4, 4' – 0,4; 5, 5' – 0,5

За оптичними вимірюваннями експериментально встановлено залежності значень величин енергетичної щілини від молярного вмісту компонент  $x$   $\text{SnS}_2$  і  $\text{SnSe}_2$  для кристалічних сполук  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Sn}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 \div 0,5$ ) і  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0 \div 0,25$ ). На рис. 3а, 4а зображені для  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Sn}_x\text{S}_2$  і  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  залежності енергетичної щілини від мольної частки  $x$ .

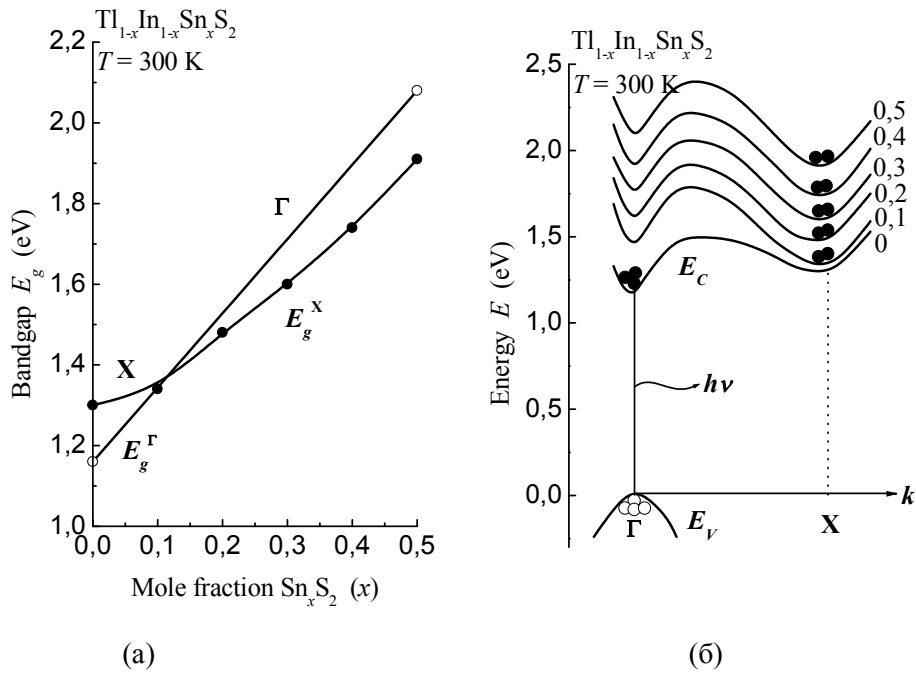


Рис. 3. (а) Залежність ширини енергетичних щілин для прямого ( $\Gamma$ ) і непрямого (X) мінімумів зони провідності від вмісту  $\text{SnS}_2$   $E_g = f(x)$ ,  
(б) енергетична зонна структура  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Sn}_x\text{S}_2$

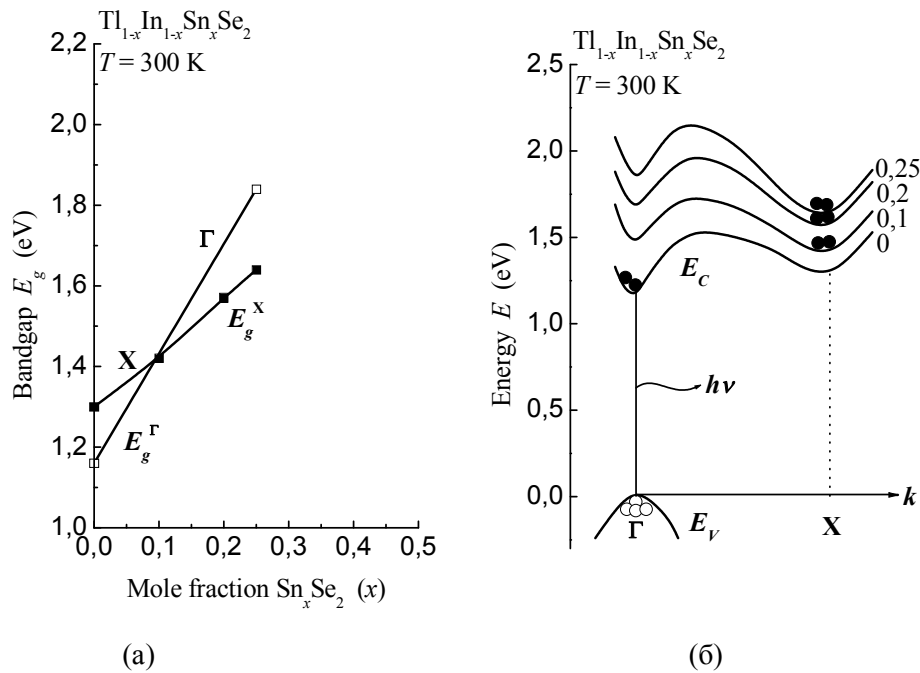


Рис. 4. (а) Залежність ширини енергетичних щілин для прямого ( $\Gamma$ ) і непрямого (X) мінімумів зони провідності від вмісту  $\text{SnSe}_2$   $E_g = f(x)$ ,  
(б) енергетична зонна структура  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$

Для  $0 \leq x < 0,1$  усі досліджувані напівпровідники є прямозонними (енергетична щільність пряма). При  $x \geq 0,1$  енергетична щільність є непрямою і збільшується наступним чином:

від $E_g$	при $x$	до $E_g$	при $x$	для матеріалів
1,34	0,1	1,91	0,5	$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$
1,42	0,1	1,64	0,25	$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$

На рисунку 3б, 4б зображені відповідні діаграми енергії-імпульсу для досліджуваних сполук від вмісту. Як показано, зона провідності має два мінімуми. Один вздовж  $\Gamma$ -осі є прямим мінімумом, а інший – вздовж  $X$ -осі є непрямим мінімумом. Електрони в прямому мінімумі зони провідності і дірки в максимумі валентної зони мають однакові імпульси; в той час як електрони в непрямому мінімумі мають інший імпульс. Для прямозонних напівпровідників, таких як  $TlInSe_2$ ,  $TlInS_2$  і  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ,  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x < 0,1$ ), імпульс при міжзонних переходах зберігається, тому ці переходи характеризуються високим ступенем ймовірності. При цьому енергія фотонів приблизно дорівнює ширині забороненої зони напівпровідника. У прямозонних матеріалах процес випромінювальної рекомбінації є домінуючим. У той час для  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ,  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  при  $x \geq 0,1$ , у яких заборонена зона непряма, ймовірність міжзонних переходів надзвичайно мала, оскільки в цьому випадку для збереження імпульсу при переході необхідна участь фононів або інших факторів розсіювання. Тому для підсилення випромінювальних переходів у непрямозонних напівпровідниках спеціально створюють рекомбінаційні центри.

Системи  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ,  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  охоплюють широкий спектр (від інфрачервоного до видимого спектра  $1,1 \div 0,66$  і  $1,08 \div 0,77$  мкм відповідно). Прямий і непрямий переходи в забороненій зоні відбуваються приблизно при 0,9 eV ( $SnS_2$  і  $SnSe_2$  між 8-12 %), а ефективність для генерації довжин хвиль при непрямій забороненій зоні дуже мала.

Ефективні центри випромінювальної рекомбінації можуть бути створені шляхом введення спеціальних домішок [15]. Наприклад, атоми домішки, введені в напівпровідник, заміщують деякі атоми Стануму в вузлах кристалічної решітки. Домішка і Станум мають однакову зовнішню електронну структуру (обидва елементи IV групи в таблиці Менделєєва), а структури їх внутрішніх оболонок суттєво відрізняються. Ця різниця призводить до виникнення поблизу зони провідності електронного рівня пастки. Створений таким чином рекомбінаційний центр називається *ізоелектронним центром*. Можливі й інші типи ізоелектронного центра для  $SnS_2$  і  $SnSe_2$ . У нормальному стані ізоелектронні центри нейтральні. Інжектований електрон спочатку захоплюється на центр, а потім негативно заряджений центр захоплює дірку з валентної зони для формування зв'язаного екситону. Подальша анігіляція цієї електронно-діркової пари породжує фотон з енергією, яка приблизно дорівнює різниці між шириною забороненої зони і енергією зв'язку центра. Така система і такий процес показані на  $E-k$  діаграмі (рис. 5а). Так як захоплений електрон сильно локалізований на центрі, його імпульс розсіюється. Таким чином забезпечується перетворення квазіімпульсу (не порушується закон збереження імпульсу), внаслідок чого ймовірність прямого переходу суттєво зростає. У непрямозонних матеріалах описаний механізм випромінювальної рекомбінації є переважаючим.

На рис. 5б показана залежність квантової ефективності від вмісту сполуки  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ,  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$   $\eta = f(x)$  з і без доданої ізоелектронної домішки. Ефективність без домішки різко падає в діапазоні вмісту  $0,08 < x < 0,12$  через близький прямий-непрямий  $E_g$  перехід. Ефективність з ізоелектронною домішкою значно більша при  $x > 0,1$ , але все ж продовжує зменшуватись зі збільшенням значення  $x$ , це відбувається через різницю в імпульсі між прямою і непрямою забороненими зонами (рис. 3б, 4б).

Фотодетектори відіграють важливу роль в оптико-волоконних системах зв'язку ближнього ІЧ-діапазону ( $0,8 \div 1,6$  мкм). Вони детектують оптичні сигнали, тобто перетворюють зміни оптичного випромінювання в електричні коливання. Фотодетектори повинні задовольняти жорсткі вимоги, такі як, висока чутливість для робочих довжин хвиль, висока швидкість фотовідгуку (швидкодія) і мінімальний шум.

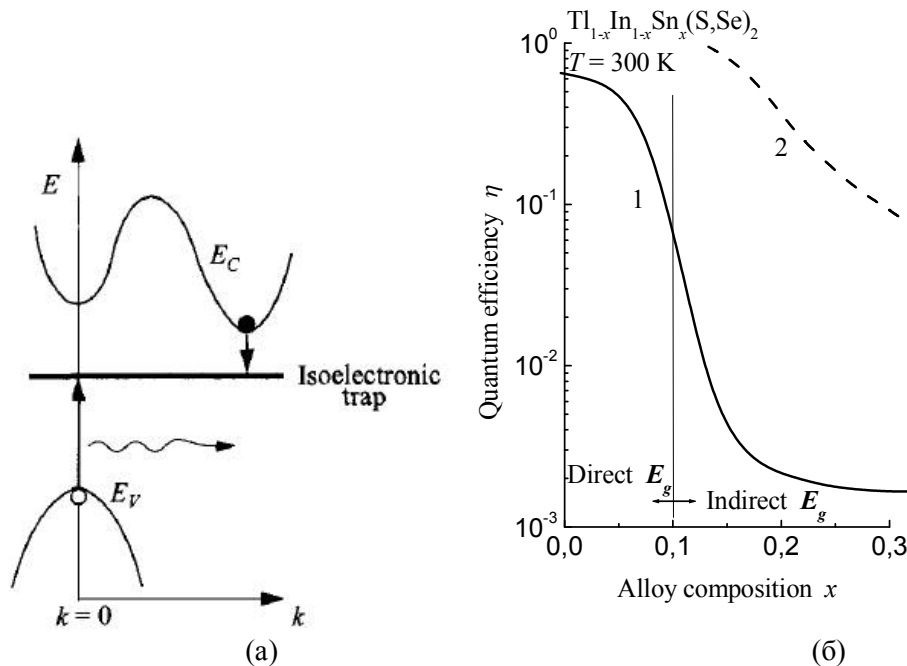


Рис. 5. (а)  $E - k$  діаграма показує випромінювальну рекомбінацію через ізоелектронну пастку в непрямозонному матеріалі, (б) залежність квантової ефективності для  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_x(S,Se)_2$  від вмісту сполуки  $\eta = f(x)$  при 1 – відсутності, 2 – наявності ізоелектронної домішки

Коли падаюче світло потрапляє на поверхню фотопровідника, носії генеруються внаслідок збудження зона-зонних переходів (власне збудження), що призводить до збільшення провідності  $\sigma_l > \sigma_d$  ( $\sigma_d$  – темнова провідність). Провідність власного фотопровідника визначається  $\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p)$  і збільшується при освітленні, в основному, за рахунок збільшення кількості носіїв. Довгохвильова границя визначається  $\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1,24}{\Delta E(\text{eV})}$  мкм, де  $\Delta E$  – ширина забороненої

зони. Оскільки енергія фотона  $h\nu > \Delta E$  теж може викликати збудження, то  $\lambda$  – це мінімальна довжина хвилі для детектування. Падаюче випромінювання коротших довжин хвиль, поглинається напівпровідником і генеруються електронно-діркові пари.

Кристали твердих розчинів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_x(S,Se)_2$  по різному реагують на світло в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 0,4 \div 1,1$  мкм. Майже відсутні зміни провідності при освітленні  $\sigma_l/\sigma_d \approx 1$  для  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  – нефоточутливі, а для  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  спостерігається зростання фотопровідності  $\sigma_l > \sigma_d$ .

Кристали твердого розчину  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  – фоточутливі матеріали [16]. При температурі 300 К максимуми фотопровідності розміщуються в області фундаментальних переходів і є максимумами власної фотопровідності. Ізі збільшенням  $x$  у сполуках  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  максимум фотопровідності змінює своє положення в сторону меншої довжини хвилі  $\lambda_m = 0,75$  мкм (при  $x=0,1$ ) до  $\lambda_m = 0,66$  мкм (при  $x=0,25$ ) (рис. 6а) і мають різне максимальне значення величини  $\sigma_l/\sigma_d = f(x)$  (рис. 6б). Це зумовлено зміною ширини забороненої зони  $E_g$  за різних  $x$ .

**Висновки.** В статті встановлено при температурі  $T=300\text{ K}$  основні фотонні параметри кристалів твердих розчинів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_x(S,Se)_2$  від молярного вмісту  $SnS_2$ ,  $SnSe_2$ , в якості використання як функціональних матеріалів для оптоелектронних пристроїв. Тому маючи добре налагодженні технології одержання кристалічних сполуках  $TlInX_2-SnX_2$  ( $X - S, Se$ ) можна одержувати багатофункціональні матеріали для оптоелектронних пристроїв. Зміною молярного

вмісту компонент  $x$  можна прогнозовано змінювати механізми міжзонних переходів напівпровідників, що розширює практичне використання матеріалу для світло- чи фотопристроїв.

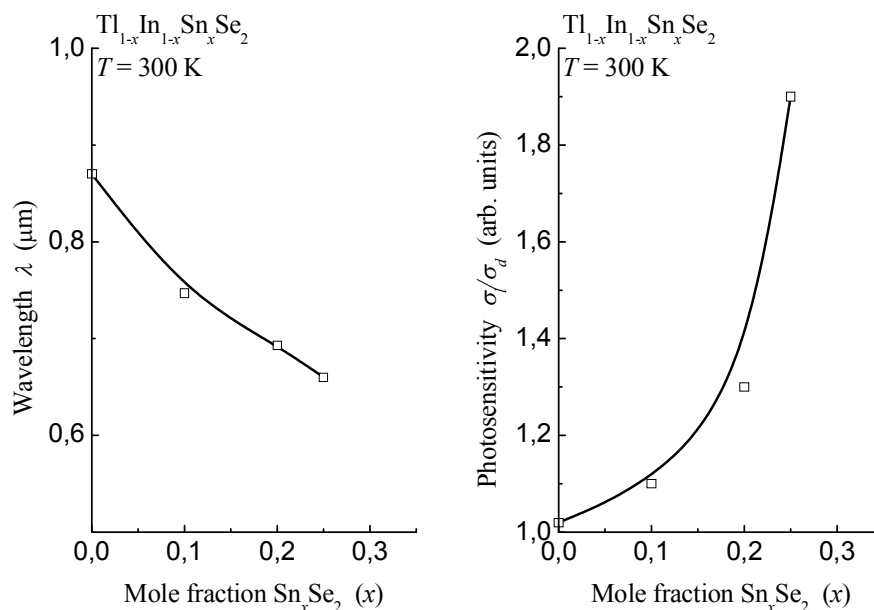


Рис. 6. Залежність від молярного вмісту  $\text{SnSe}_2$  для сполуки  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  при  $T=300\text{ K}$  (а) довгохвильової границі фотопровідності  $\lambda = f(x)$ , (б) максимуму fotocутливості  $\sigma_1/\sigma_d = f(x)$

### Література

1. Алиев С. Н., Наджафов А. И., Алекперов О. З. Получение и исследование гексагональной модификации  $\text{TlInS}_2$ . Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. № 27. С. 621–622.
2. Range K.-J., Engert G., Muller W. A., Weiss A. Hochdrucksynthese und Kristallstrukturen von  $\text{TlInS}_2$ -II und  $\text{TlInS}_2$ -III. Z. Naturforsch B. 1974. № 29. P. 181–185.
3. Mozolyuk M. Yu., Piskach L. V., Fedorchuk A. O. et al. Phase Diagram of the Quasi-binary System  $\text{TlInSe}_2$ – $\text{SnSe}_2$ . J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509, № 7. P. 2693–2696.
4. Kerimova E., Mustafaeva S., Guseinova D. et al. The Influence of Hydrostatic Pressure on the Electrical Conductivity and Optical Properties of Chain-Layered  $\text{TlInSe}_2$  and  $\text{TlInSe}_2$ – $\text{TlInS}_2$  Solid Solutions. Phys. Status Solidi A. 1980. Vol. 179. P. 199–203.
5. Gasanly N. M. Coexistence of Indirect and Direct Optical Transitions, Refractive Indices, and Oscillator Parameters in  $\text{TlGaS}_2$ ,  $\text{TlGaSe}_2$ , and  $\text{TlInS}_2$  Layered Single Crystals. J. Korean Phys. Soc. 2010. Vol. 57(1). P. 164–168.
6. Myronchuk G., Danylchuk S., Parasyuk O. V. et al. Spectral and Conductivity Features of Novel Ternary  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$  Crystals. Cryst. Res. Technol. 2013. Vol. 48, № 7. P. 464–475.
7. Данильчук С. П., Мельник М. В. Оптичні властивості твердого розчину  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0 - 0,25$ ). Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи : матеріали Всеукр. конф. молодих вчених, 24–25 жовт. 2014 р., м. Луцьк, Україна. Луцьк : РВВ Луцьк. нац. техн. ун-ту, 2014. С. 137–138.
8. El-Nahass M. M. Sallam M. M. Optical and Photoelectric Properties of  $\text{TlInS}_2$  Layered Single Crystals. Egypt. J. Solids. 2008. Vol. 31, № 1. P. 31–44.
9. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М. : Мир, 1973. 456 с.
10. Кочелап В. А., Кулиш Н. Р., Лисица М. П. и др. Влияние частоты управляющего излучения на параметры оптических ключей на основе эффекта насыщения поглощения. Укр. физ. журн. 1990. Т. 35, № 9. С. 1319–1330.
11. Кулиш Н. Р., Лисица М. П., Малыш Н. И., Буллах Б. М. Нелинейность краевого поглощения  $\text{CdSe}$ . Физика и техника полупроводников. 1990. Т. 24, № 1. С. 25–28.

12. Davydyuk G. E., Piasecki M., Parasyuk O. V. et al. Two-photon Absorption of  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) Single Crystalline Alloys and their Nanocrystallites. *Opt. Mater.* 2013. Vol. 35. P. 2514–2518.
13. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B.* 1966. Vol. 15, № 2. P. 627–637.
14. Tauc J. Optical properties of solids. Amsterdam : North-Holland, 1972. P. 372.
15. Groves W. O., Herzog A. H., Craford M. G. The Effect of Nitrogen Doping on  $GaAs_{1-x}P_x$  Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1971. Vol. 19, № 6. P. 184–186.
16. Davydyuk G. E., Khyzhun O. Y., Reshak A. H. et al Photoelectrical Properties and the Electronic Structure of  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) Single Crystalline Alloys. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. P. 6965–6972.