УДК 621.315.592 DOI https://doi.org/10.32782/pet-2021-1-4

Ганна МАХНОВЕЦЬ

вчитель фізики та астрономії, КЗ «Луцька ЗОШ І-Ш ст. № 12 Луцької міської ради Волинської області», вул. Салтикова-Щедріна, 1, м. Луцьк, Україна, 43006 **Scopus Author ID:** 57200762425

Мар'яна ДЕНИСЮК

аспірант, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025 Scopus Author ID: 57212680547

Галина МИРОНЧУК

доктор фізико-математичних наук, професор, директор, Навчально-науковий фізико-технологічний інститут Волинського національного університету імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025 ORCID: 0000-0002-9088-3825

Scopus Author ID: 36245422900

Бібліографічний опис статті: Махновець, Г., Денисюк, М., Мирончук, Г. (2021) Вплив легування Zn на оптичні властивості халькогенідних монокристалів TlGaSe₂.Фізика та освітні технології, 1, 22–28, doi: https://doi.org/10.32782/pet-2021-1-4

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ZN НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ МОНОКРИСТАЛІВ TLGASE₂

У роботі досліджувались спектри поглинання монокристалів TlGaSe₂:Zn (5mol% ZnSe) в інтервалі температур 100-300 К. Легування змінює форму кривих енергетичних залежностей поглинання та збільшує розмиття краю смуги власного поглинання. Енергія Урбаха зростає від 59 меВ для нелегованих до 68 меВ для легованих кристалів при кімнатній температурі. Очевидно, легування створює структурні дефекти, які збільшують випадкову модуляцію електричного поля в кристалі, що призводить до розмиття краю смуги власного поглинання. Ширина забороненої зони твердих розчинів TlGaSe₂:Zn для прямих і непрямих міжзонних переходів менша, ніж для чистих кристалів, і при кімнатній температурі має значення 2.08 eB і 1,92 eB відповідно. Найбільше зростання коефіцієнта поглинання порівняно з чистими кристалами при 100 К спостерігається в інтервалі енергій від 2,17 eB до 2,21 eB. Ймовірно, у цій області лежать енергетичні рівні дефектів, пов'язаних з атомами Zn. Різка зміна коефіцієнта поглинання також може свідчити про наближення до температури фазового переходу зі співмірної сегнетоелектричної у неспівмірну фазу,оскільки в чистих і легованих кристалах ці температури, як правило, не збігаються.

Ключові слова: шаруваті напівпровідники, тверді розчини, оптичне поглинання, ширина забороненої зони, енергія Урбаха, дефектні рівні.

Ganna MAKHNOVETS

Teacher of physics and astronomy, Lutsk School I-III centuries № 12, 1 Saltykova-Shchedrina St., Lutsk, Ukraine, 43006 Scopus Author ID: 57200762425

Maryana DENYSYUK

Postgraduate student, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025 Scopus Author ID: 57212680547

Halina MYRONCHUK

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Director, Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025 ORCID: 0000-0002-9088-3825 Scopus Author ID: 36245422900 **To cite this article:** Makhnovets, G., Denysyuk, M. & Myronchuk, H. (2021) Vplyv lehuvannia Zn na optychni vlastyvosti khalkohenidnykh monokrystaliv TlGaSe₂ [Influence of Zn doping on optical properties of TlGaSe₂ chalcogenide single crystals]. *Physics and educational technology*, *1*, 22–28, doi: https://doi.org/10.32782/pet-2021-1-4

INFLUENCE OF ZN DOPING ON OPTICAL PROPERTIES OF TLGASE, CHALCOGENIDE SINGLE CRYSTALS

The absorption spectra of $TlGaSe_2$: Zn (5mol%ZnSe) single crystals in the temperature region 100-300 K have been studied. The doping changes the shape of the absorption curves and increases the blur of the edge of the absorption band. Urbach's energy increases from 59 meV for unalloyed to 68 meV for doped crystals at room temperature. Obviously, doping creates structural defects that increase the random modulation of the electric field in the crystal, which leads to the blurring of the absorption edge. The direct and indirect band gaps of $TlGaSe_2$: Zn solid solutions are less than for pure crystals, and at room temperatures are found to be 2.08 eV and 1.92 eV, respectively. Doping causes the essential increase in the absorption coefficient at 100 K in the energy range from 2.17 eV to 2.21 eV. Probably, in this area lie the energy levels of defects, associated with Zn atoms. The abrupt change in the absorption coefficient may also indicate approach to the temperature of phase transition from the commensurate ferroelectric to the incommensurate phase, since in pure and doped crystals these temperatures, as a rule, do not coincide.

Key words: layered semiconductors, solid solutions, optical absorption, band gap, Urbach energy, defect levels.

Вступ. Сполуки групи А^ШВ^ШС^{VI}₂ належать до шаруватих кристалів, у яких в різних площинах формуються різні типи зв'язків – сильний ковалентний і слабкий, переважно ван-дерваальсівського типу. Така структура обумовлює сильну анізотропію фізичних властивостей цих сполук. Вони мають високу фотопровідність, у них простежуються нелінійні ефекти у вольтамперних характеристиках, а також здатність оптичної генерації другої гармоніки.

Велику увагу дослідників привертають талієвмісні сполуки типу $A^{III}B^{III}C^{VI}_{2}$, зокрема TlGaSe₂, через широкі перспективи їх практичного застосування, зокрема вони використовуються як детектори X- та γ -променів, як основні елементи акустооптичних хвилеводних модуляторів та у багатьох оптоелектронних приладах. Ці кристали мають напівпровідникові і сегнетоелектричні властивості. При низьких температурах у них присутня низка фазових переходів, зокрема з параелектричної у сегнетоелектричну фазу через неспівмірну структуру, у якій відбуваються цікаві процеси, ще не усі з них абсолютно зрозумілі.

Властивості напівпровідникових сполук істотно змінюються при введенні домішок і утворенні твердих розчинів. Сполуки TlGaSe₂, як і подібні TlGaS₂, TlInS₂, добре вивчені. Багато робіт присвячено дослідженню електричних, термоелектричних, оптичних, фотоелектричних властивостей, спектрів комбінаційного розсіяння, явищ переносу та інших фізичних властивостей цих кристалів. Проте бракує інформації про дефектні стани у забороненій зоні TlGaSe₂, утворені внаслідок легування, і їх вплив на характеристики кристалів.

Метою роботи було проаналізувати вплив дефектів, створених легуючими домішками Zn, на оптичні параметри сполук TlGaSe₂ та оцінити енергетичний рівень дефектів, пов'язаних з атомами Zn.

Методика та техніка експерименту. Монокристали TlGaSe₂:Zn (5mol% ZnSe) вирощувались методом Бріджмена-Стокбаргера на кафедрі загальної і неорганічної хімії ВНУ імені Лесі Українки. Одержані монокристали мали довжину до 30 мм та діаметр 9–12 мм.

Для вивчення спектрів оптичного поглинання отриманих твердих розчинів зразки сколювалися від монокристалічного злитка і мали форму тонких пластинок. Завдяки шаруватій структурі ці монокристали легко сколюються вздовж площини спайності, утворюючи дзеркально гладку поверхню. Неполяризоване світло спрямовувалось на зразки перпендикулярно до шарів. Дослідження спектрів оптичного пропускання проводили з використанням азотного кріостата, який дозволяв проводити вимірювання в інтервалі температур 77–300 К з точністю стабілізації $\pm 0,2$ К, та монохроматора МДР–206 (похибка встановлення довжини хвилі $\Delta \lambda = \pm 0,5$ нм).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Структура кристалів TlGaSe₂ досліджувалася у роботах [1–3] методами дифракції X-променів та нейтронів. За даними Х-променевого структурного аналізу визначено, що кристали сполуки TlGaSe₂ кристалізуються у моноклінній системі, просторова група C2/с, параметри елементарної комірки a=b= 7.771Å, c=15.666 Å, β = 100.06 [2] або у тетрагональній решітці з a=b= 7.644Å, c=30.832 Ű[3]. Моноклінну структуру TlGaSe₂ (рис.1.) можна розглядати як деформовану тетрагональну.



Рис. 1. Кристалічна структура TlGaSe₂ [1]

У площині (001) можна виділити кристалічні шари, утворені з тетраедричних поліедрів Ga_4Se_{10} , які складаються з 4-х тетраедрів $GaSe_4$, з'єднаних вершинами зі спільним атомом Селену. Кожен наступний шар в елементарній комірці вздовж [001] повернений на 90⁰ відносно попереднього, утворюючи тригональні призматичні порожнини. У цих порожнинах розташовані катіони Tl, які з'єднують шари [1]. Між атомами шару діє сильний ковалентний зв'язок, між шарами досить слабкий, переважно типу Ван-дер-Ваальса. Елементарна комірка містить 64 атоми [4].

Для цих кристалів характерна послідовність фазових переходів при низьких температурах – перетворення довгоперіодичних сумірних та несумірних модульованих надструктур при зміні температури. У роботі [1] монокристали селеніду галію талію досліджувалися методом ЯМР. Було виявлено, що перетворення з високотемпературної параелектричної фази у низько температурну сегнетоелектричної фази у відбувається через несумірну фазу, яка існує в діапазоні температур від $T_c = 107,5$ до $T_n = 118$ К. При дослідженні діелектричних характеристик кристала TlGaSe₂ фазові переходи виявлені при $T_1 = 108 \text{ K}$, $T_2 = 115 \text{ K}$ і при $T_3 = 242 \text{ K}$. Крім того, наявність послідовності ФП в цих кристалах підтверджена численними дослідженнями інших фізичних властивостей [5-6].

Зонна структура сполук TlGaSe2 розглянута у роботах [7–8]. З аналізу енергетичних залежностей коефіцієнта відбивання R при 300 К та енергетичних залежностей $\Delta R/\Delta \lambda$, виміряних при 30 К, автори роботи [7] ідентифікували енергії електронних переходів у діапазоні 2-6 еВ. Одержані результати свідчать про велику кількість прямих електронних переходів між максимумом валентної зони і мінімумом зони провідності.



Рис. 2. Фрагмент зонної структури кристалів TlGaSe₂ за теоретичними розрахунками авторів роботи [9]

Для усіх досліджених кристалів прямі електронні переходи, виявлені у спектрах відбивання при енергіях $E \ge E_g$, відбуваються у точках зони Бріллюена, де максимуми валентної зони та мінімуми зони провідності мають однакове значення хвильового вектора.

Представлені у [7, 9] теоретичні розрахунки зонної структури кристалів T1GaSe₂ проводилася в широкому енергетичному діапазоні міжзонних переходів і для багатьох точок зони Бріллюена. У талієвмісних кристалах (TIGaTe₂, TIInTe₂, T1GaSe₂, TIInSe₂, TISe, TIS, TIGaS₂) були виявлені спільні риси зонної структури та подібність оптичних спектрів. Відповідно до теоретичних розрахунків зонної структури основний максимум валентної зони в кристаллах TlGaSe₂ локалізований в точці Г [7, 9]. Найнижчий мінімум зони провідності локалізований у напрямку $\Gamma - L$ (рис.2). Додаткові мінімуми зони провідності розташовуються в точках Y, X і M. У кристаллах TlGaSe₂ при T = 5 K спостерігались непрямі переходи з енергією 2,054 еВ та прямі переходи з енергією 2,128 еВ [10].

Теоретичні розрахунки проводились без врахування спін-орбітальної взаємодії та можливого розщеплення рівнів у полі кристала. Це означає, що для теоретично розрахованої зонної структури смуги є виродженими у всіх точках зони Бріллюена. У реальних зонних діаграмах смуги розщеплюються, а кількість екстремумів валентної зони та зони провідності більша, ніж розрахована теоретично.

Вплив легування рідкісноземельними металами на оптичні параметри TlGaSe₂ вивчався у роботах [1, 11]. Аналіз спектрів поглинання і чистих, і легованих Гадолінієм та Празеодимом TlGaSe₂ показав, що довгохвильовий хвіст спектрів оптичного поглинання в цих кристалах (при α =30-150 см⁻¹) підпорядковується правилу Урбаха [12] у діапазоні температур 4,2-293 К [9]. Аномальна поведінка параметрів цього правила дозволяє припустити наявність двох фазових переходів у TlGaSe₂ при 246 та 101 К, крім відомих фазових переходів при 120 та 110 К.

Розраховані на основі експериментальних даних для зразків $TlGaSe_2$ та $TlGaSe_2$: Gd коефіцієнти поглинання становлять від 130 до 670 см⁻¹ і від 130 до 780 см⁻¹ відповідно у температурному діапазоні 10-320 К.

В обох досліджених сполуках спостерігається помітне зміщення краю поглинання для прямих міжзонних переходів у бік нижчих енергій зі зростанням температури від 10 до 320 К, коефіцієнти поглинання для TlGaSe₂ менший, ніж для TlGaSe₂: Gd.

Ширина забороненої зони для прямих та непрямих переходів у TlGaSe₂ і TlGaSe₂: Gd була розрахована із залежностей $\alpha^{1/2}$ від ћ ω і α^2 від ћ ω відповідно При кімнатній температурі E_{gd} =2,155 eB, E_{gv} =2,044eB. Для чистих кристалів TlGaSe₂ ці значення становлять 2,173eB та 2,054eB відповідно.

Як показано у роботі [4], легування Gd мало впливає на E_{gd} , проте суттєво зменшує E_{gv} . Це пояснюється тим, що завдяки високій концентрації Gd підвищується рівень пасток. І E_{gd} , і E_{gv} зменшуються з ростом температури.

На рис. 3 представлене порівняння спектрів поглинання чистих та легованих Празеодимом зразків p-TlGaSe, при температурах 10 і 320 К [11]. Видно, що на спектрах поглинання p- TlGaSe, при 10 К спостерігаються піки, що відповідають енергіям 2,131, 2,159, і 2,208 eB. Кристали p-TlGa_{0.999}Pr_{0.001}Se₂ при 10К мають два енергетичні рівні: 2,144 та 2,174 еВ. Енергетичні рівні 2,159, 2, 174 і 2,208 еВ можна віднести до екситонних рівнів. Рівень 2,131еВ, присутній при 10 К в чистих кристалах p-TlGaSe, зникає при легуванні празеодимом і коефіцієнт поглинання у цій області зменшується. Автори [11] роблять припущення, що цей рівень пов'язаний з дефектами катіонної підрешітки p-TlGaSe, які нейтралізуються атомами Празеодиму.



Рис. 3. Енергетична залежність спектрів поглинання кристалів p- TlGaSe₂ та p-TlGa_{0.999}Pr_{0.001}Se₂ [11]

З рис.З видно, що легування зміщує спектри поглинання в область нижчих енергій та зменшує нахил кривих поблизу краю поглинання. Це свідчить про те, що атоми Pr заліковують точкові дефекти, відповідальні за розмиття краю поглинання.

За кривими поглинання розраховані температурні залежності ширини забороненої зони чистих та легованих Pr кристалів p- TlGaSe₂ Як видно з графіків, спостерігається загальна тенденція до зменшення ширини забороненої зони p- TlGaSe₂ при легуванні. Вона порушується лише для непрямих переходів при низьких

Samples	Temp. (K)	E_{g}^{d} , eV	E_{g}^{i} , eV
TlGaSe ₂ :Zn	100	2.14	1.96
	150	2.13	1.95
	200	2.11	1.94
	250	2.09	1.93
	300	2.08	1.92

Пряма (E_{r}^{d}) і непряма (E_{r}^{i}) енергетичні щілини TlGaSe,:Zn при різних температурах

температурах. Автори роботи [11] пояснюють це нейтралізацією екситонних рівнів атомами домішки.



Рис. 4. а) Енергетичнізалежностікоефіцієнта поглинання, отримані при 100 К і 300 К для кристалів TlGaSe₂ і TlGaSe₂: Zn. б) Енергетична залежність різниці коефіцієнтів поглинання TlGaSe₂: Zn та TlGaSe₂ при температурі 100 К і однакових значеннях енергії квантів

У нашій роботі [13] представлені спектри поглинання легованих Znкристалів TlGaSe₂ вдіапазоні температур 100-300 К. Показано, що коефіцієнт поглинання в області 60-130 см⁻¹ підпорядковується правилу Урбаха при температурах від 100 до 300 К На рис. 4 представлений вплив легування Zn на значення коефіцієнта поглинання α та форму кривої α (E).

За енергетичними залежностями коефіцієнта поглинання оцінена ширина забороненої зони для прямих і непрямих переходів (табл.1 та рис.5). Порівнюючи одержані нами значення E_g^d та E_g^i з аналогічними результатами для нелегованих кристалів [4], можемо зробити висновок, що легування Zn зменшує ширину забороненої зони і для прямих, і для непрямих переходів. Аналогічне явище спостерігасться при легуванні Празеодимом (0,1 мол%) [11], проте, як показано у роботі [4]. додавання Gd(0,025 мас%) не впливає на E_g^d та суттєво зменшує E_g^i .

Таблиця 1



Рис. 5. Температурна залежність прямої E_g^d і непрямої E_g^i енергетичної щілини для TlGaSe₂:Zn

У легованих Zn зразках енергія Урбаха (kT/ σ) [12], яка характеризує нахил кривих поглинання, більша, ніж у нелегованих (68 меВ та 59 меВ відповідно). Отже легування створює структурні дефекти, як точкові, так і двовимірні, які збільшують випадкову модуляцію електричного поля в кристалі, що призводить до розмиття краю смуги власного поглинання. Ці результати добре узгоджуються з літературними даними для інших твердих розчинів на основі TlGaSe₂ [4, 11].



Рис. 6. Температурна залежність енергії Урбаха для чистих і легованих Zn монокристалів TlGaSe,

Для оцінки енергетичного рівня дефектів, пов'язаних з атомами Zn, ми порівняли спектральний розподіл коефіцієнта поглинання при температурах 100 і 300 К для чистих та легованих Zn кристалів TlGaSe₂. На вставці до рис. 4 представлена зміна коефіцієнта поглинання при легуванні для тих самих значень енергії квантів при 100 К. На графіку спостерігається два максимуми: один різкий при 2,17 eB та інший, розмитий, приблизно при 2,21е В. Їх можна трактувати, як рівні дефектів, пов'язаних з атомами Zn, або свідчення наближення до фазового переходу [4]. Відомо, що температура переходу зі співмірної сегнетоелектричної у неспівмірну фазу у цих кристалах може змінюватись на кілька градусів при легуванні зразка, тому у чистих та легованих монокристалів вона не співпадає. Оптичними методами фазовий перехід можна визначити за різкою зміною енергії Урбаха [11]. На жаль, великий крок зміни температури (50 К) при наших оптичних вимірюваннях TlGaSe₂: Zn не дає змоги побудувати температурні залежності енергії Урбаха і оцінити за різкими змінами на графіку температури фазових переходів у TlGaSe₂: Zn.

Висновки та перспективи подальшого дослідження. Для легованих Цинком кристалів TlGaSe₂ ширина забороненої зони для прямих і непрямих міжзонних переходів менша, ніж для чистих кристалів, і при кімнатній температурі має значення 2.08еВ і 1,92 еВ для і , відповідно. Легування створює структурні дефекти, що призводить до розмиття краю смуги власного поглинання (збільшення енергії Урбаха). Найбільше зростання коефіцієнта поглинання спостерігається в інтервалі енергій від 2,17 еВ до 2,20 еВ. Причини такої зміни можна пояснити, точно визначивши температуру фазового переходу у легованих кристалах.

Дані, отримані у цій роботі, можуть бути потенційно корисними для вивчення дефектних станів шаруватої структури та оцінки можливого практичного застосування сегнетоелектричних напівпровідників TlGaSe₂: Zn.

Висновки та перспективи подальшого дослідження. Для легованих Цинком кристалів TlGaSe₂ ширина забороненої зони для прямих і непрямих міжзонних переходів менша, ніж для чистих кристалів, і при кімнатній температурі має значення 2.08eB і 1,92 eB для E_g^d і E_g^i , відповідно. Легування створює структурні дефекти, що призводить до розмиття краю смуги власного поглинання (збільшення енергії Урбаха). Найбільше зростання коефіцієнта поглинання спостерігається в інтервалі енергій від 2,17 еB до 2,20 еB. Причини такої зміни можна пояснити, точно визначивши температуру фазового переходу у легованих кристалах.

Дані, отримані у цій роботі, можуть бути потенційно корисними для вивчення дефектних станів шаруватої структури та оцінки можливого практичного застосування сегнетоелектричних напівпровідників TlGaSe₂: Zn.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Panichand A.M., Kashida S. Single-crystal NMR for the layered semiconductor TlGaSe₂. *Journal of Physics:* Condensed Matter. 2008. № 20(39). P. 395–211.

2. Gürbulak B. The optical investigation of $TlGa_{0.999}Pr_{0.001}Se_2$ and $TlGaSe_2$ single crystals. *Physica B*. 2001. V. 293. P. 289–296.

3. Гусейнов Г.Д., Сеидов Ф.М., Халилов Х.Я. О псевдобинарной системе TlSe—GaSe. Журнал физическая химия. 1972. Т. 46. № 3. С. 803–806.

4. Gürbulak B., Duman S. Urbach tail and optical characterization of gadolinium-doped TlGaSe₂ single crystals. *Physica Scripta*. 2008. V. 77. № 2. P. 025–702

5. Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М. Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов TlInS₂, TlGaS₂ и TlGaSe₂. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2013. № 11. С. 39–42. 6. Paucar R., Itsuwa H., Wakita K., Shim Y., Alekperov O., Mamedov N. Phase transitions and Raman scattering spectra of TlGaSe₂. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. V. 619. P. 012–018. DOI: 10.1088/1742-6596/619/1/012018.

7. Syrbu N.N., Zalamai V.V., Stamov I.G., Nemerenco L.N. The Band Structure of TlGaSe₂ Crystals. *American Journal of Materials Science and Application*. 2015. Vol. 3. № 4. P. 54–58.

8. Syrbu N., Tiron A.V., Zalamai V.V., Bejan N.P. Resonance Raman Scattering in TlGaSe Crystals. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2017. DOI: 10.1155/2017/5787821.

9. Kashida S., Yanadori Y., Otaki Y., Seki Y., Panich A.M. Electronic structure of ternary thallium chalcogenide compounds. *Physica Status Solidi (a).* 2006. № 203(11). P. 2666–2669.

10. Mustafaeva S.N., Kerimova E.M., Gasanov N.Z. Exciton characteristics of intercalated TlGaSe₂ single crystal. Semiconductors. 1998. № 32(2). P. 145–147.

11. Makhnovets G., Myronchuk G., Piskach L., Vidrynskyi B., Kevshyn A. Study of optical absorption in TlGaSe₂: Zn²⁺ single crystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2018. V. 19. P. 49–59.

REFERENCES:

1. Panichand, A.M., Kashida, S. (2008) Single-crystal NMR for the layered semiconductor TlGaSe₂. Journal of *Physics: Condensed Matter*. 20(39), 395–211 [in English].

2. Gürbulak, B. (2001) The optical investigation of $TlGa_{0.999}Pr_{0.001}Se_2$ and $TlGaSe_2$ single crystals. *Physica B*. 293, 289–296 [in English].

3. Guseinov, G.D., Seidov, F.M., Khalilov, Kh.Ia. (1972) O psevdobinarnoi sisteme TISe—GaSe [About the TISe – GaSe pseudo-binary system]. *Zhurnal fizicheskaia khimiia – Physical chemistry journal*. 46, 3, 803–806 [in Russian].

4. Gürbulak, B., Duman, S. (2008) Urbach tail and optical characterization of gadolinium-doped TlGaSe₂ single crystals. *Physica Scripta*. 77, 2, 025–702 [in English].

5. Sheleg, A.U., Shevtsova, V.V., Gurtovoi, V.G., Mustafaeva, S.N., Kerimova, E.M. (2013) Nizkotemperaturnye rentgenograficheskie issledovaniia monokristallov TIInS2, TIGaS2 i TIGaSe2 [Low-temperature X-ray studies of TIInS2, TIGaS2, and TIGaSe2 single crystals]. *Poverkhnost. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniia – Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 11, 39–42 [in Russian].

6. Paucar, R., Itsuwa, H., Wakita, K., Shim, Y., Alekperov, O., Mamedov, N. (2015) Phase transitions and Raman scattering spectra of TlGaSe, *Journal of Physics: Conference Series*. 619, 012–018. DOI: 10.1088/1742-6596/619/1/012018 [in English].

7. Syrbu, N.N., Zalamai, V.V., Stamov, I.G., Nemerenco, L.N. (2015) The Band Structure of TlGaSe₂ Crystals. *American Journal of Materials Science and Application.* 3, 4, 54–58 [in English].

8. Syrbu, N., Tiron, A.V., Zalamai, V.V., Bejan, N.P. (2017) Resonance Raman Scattering in TlGaSe Crystals. *Advances in Condensed Matter Physics*. DOI: 10.1155/2017/5787821 [in English].

9. Kashida, S., Yanadori, Y., Otaki, Y., Seki, Y., Panich, A.M. (2006) Electronic structure of ternary thallium chalcogenide compounds. *Physica Status Solidi (a)*, 203(11), 2666–2669 [in English].

10. Mustafaeva, S.N., Kerimova, E.M., Gasanov, N.Z. (1998) Exciton characteristics of intercalated TlGaSe₂ single crystal. *Semiconductors*. 32(2), 145–147 [in English].

11. Makhnovets, G., Myronchuk, G., Piskach, L., Vidrynskyi, B., Kevshyn, A. (2018) Study of optical absorption in TlGaSe₂: Zn²⁺ single crystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 19, 49–59 [in English].