

УДК 378.147:621.3

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-4>

Дмитро ІВАНЮК

аспірант навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0807-2140>

Олег ХИЖУН

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу спектроскопії поверхні новітніх матеріалів, Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України, вул. Крижановського, 3, м. Київ, Україна, 03142

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2403-8607>

SCOPUS-AUTHOR ID: 6701858609

Людмила ПІСКАЧ

кандидат хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії факультету хімії та екології, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3117-4006>

SCOPUS-AUTHOR ID: 6603765788

Андрій КЕВШИН

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3581-8852>

SCOPUS-AUTHOR ID: 35422272900

Назар КЕВШИН

студент навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-9932-8447>

Бібліографічний опис статті: Іванюк, Д., Хижун, О., Піскач, Л., Кевшин, А., Кевшин, Н. (2024). Електронні та оптичні властивості почетвереного сульфїду Tl_2HgSnS_4 . *Фізика та освітні технології*, 2, 27–34, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-4>

ЕЛЕКТРОННІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЧЕТВЕРЕННОГО СУЛЬФІДУ Tl_2HgSnS_4

Серед цих почетверених халькогенїдів особливий інтерес представляє сульфїд талїю, ртутї, олова Tl_2HgSnS_4 . Цей сульфїд є унікальною почетвереною сполукою, яка існує в квазіпотрійній системі $Tl_2S-HgS-SnS_2$. Його нецентросиметрична тетрагональна структура ($I42m$) дозволяє припустити деяку перспективність використання Tl_2HgSnS_4 в нелїнійній оптицї.

Атоми ртутї та олова мають чотири атоми сірки в найближчому оточеннї. У структурї Tl_2HgSnS_4 атоми талїю займають 4с позицїї Вайкофа, атоми ртутї розташованї на 2b, атоми олова заповнюють 2a, а атоми сірки розташованї на 8i позицїях. У структурї Tl_2HgSnS_4 для атомів Tl характерне тетрагонально-антипризматичне оточення атомами S. Крім того, атоми талїю, ртутї та олова утворюють тригональні призми в найближчому оточеннї атомів сірки в структурї Tl_2HgSnS_4 .

Вїдомо, що знання електронних і оптичних властивостей, а також особливостей природи хїмічного зв'язку в твердих тїлах мають велике значення, оскїльки дозволяють зрозумїти і передбачити їх фізико-хїмічні властивостї. В данїй роботї ми провели поєднане теоретичне та експериментальне дослідження електронної структури

та оптичних властивостей Tl_2HgSnS_4 . Зокрема, ми дослідили рентгенівські фотоелектронні (XP) спектри внутрішніх (core level) та валентних електронів (VB), а також рентгенівську емісійну (XE) $S K\beta_{1,3}$ смугу (валентні S р стани) для кристала Tl_2HgSnS_4 , вироценого методом Бріджмена-Стокбаргера. Зокрема, в даному дослідженні ми розробили ефективний метод експериментального дослідження електронної структури кристалів методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS), котрий дозволяє усувати наявність вуглеводневих домішок, що адсорбовані на поверхні кристалу. Щоб оцінити енергію забороненої зони кристалу Tl_2HgSnS_4 , був досліджений край оптичного поглинання при кімнатній температурі. Для перевірки експериментальних результатів проведені *ab initio* розрахунки краю оптичного поглинання сполуки Tl_2HgSnS_4 .

Ключові слова: електронні та оптичні властивості, електронна структура, атомні координати, край поглинання.

Dmytro IVANYUK

Graduate Student at the Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0807-2140>

Oleg KHYZHUN

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Head of the Department of Surface Spectroscopy of New Materials, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science National Academy of Science of Ukraine, 3 Kryzhanovskoho Str., Kyiv, Ukraine, 03142

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2403-8607>

SCOPUS-AUTHOR ID: 6701858609

Lyudmyla PISKACH

Candidate of Chemical Sciences, Professor at the Department of Inorganic and Physical Chemistry of the Faculty of Chemistry and Ecology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3117-4006>

SCOPUS-AUTHOR ID: 6603765788

Andriy KEVSHYN

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies of the Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3581-8852>

SCOPUS-AUTHOR ID: 35422272900

Nazar KEVSHYN

Student at the Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-9932-8447>

To cite this article: Ivanyuk, D., Khyzhun, O., Piskach, L., Kevshyn, A., Kevshyn, N. (2024). Elektronni ta optychni vlastyivosti pochetyverennoho sulfidu Tl_2HgSnS_4 [Electronic and optical properties of quaternary sulfide Tl_2HgSnS_4]. *Physics and Educational Technology*, 2, 27–34, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-4>

ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF QUATERNARY SULFIDE Tl_2HgSnS_4

Among the sequaternary chalcogenides, thallium, mercury, tinsulfide Tl_2HgSnS_4 is of particular interest. This sulfide is a unique quaternary compound that exists in the quasi-ternary system Tl_2S -HgS-SnS₂. Its non-centrosymmetric tetragonal structure (I4₂m) suggests some promising use of Tl_2HgSnS_4 in nonlinear optics.

Mercury and tin atoms have four sulfur atoms in their immediate surroundings. In the Tl_2HgSnS_4 structure, thallium atoms occupy

4c Wyckoff positions, mercury atoms occupy 2b, tin atoms fill 2a, and sulfur atoms occupy 8i positions. In the Tl_2HgSnS_4 structure, Tl atoms are characterized by a tetragonal-antiprismatic surrounding by S atoms. In addition, thallium, mercury, and tin atoms form trigonal prisms in the immediate surroundings of sulfur atoms in the Tl_2HgSnS_4 structure.

It is known that knowledge of electronic and optical properties, as well as the features of the nature of chemical bonding in solids are of great importance, since it allows to understand and predict the physicochemical properties of the compounds. In this work, we have conducted a combined theoretical and experimental study of the electronic structure and optical properties of the Tl_2HgSnS_4 crystal. In particular, we have investigated the X-ray photoelectron (XP) spectra of core level and valence electrons (VB), as well as the X-ray emission (XE) $S K\beta_{1,3}$ band (valence Sp states) for the Tl_2HgSnS_4 crystal grown by the Bridgman-Stockbarger method. Particularly, in this study, we have developed an effective method for experimental studying the electronic structure of crystals by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which allows eliminating the presence of hydrocarbon impurities adsorbed on the crystal surface. To estimate the band gap energy of the Tl_2HgSnS_4 crystal, the optical absorption edge at room temperature was investigated. To verify the experimental results, *ab initio* calculations of the optical absorption edge of the Tl_2HgSnS_4 compound were performed.

Key words: electronic and optical properties, electronic structure, atomic coordinates, absorption edge.

Актуальність проблеми. Tl_2HgSnS_4 є перспективним матеріалом завдяки своїм унікальним електронним та оптичним властивостям, що відкриває можливості для широкого спектра застосувань у сучасних технологіях. Електронні властивості Tl_2HgSnS_4 роблять його перспективною сполукою для різних практичних застосувань, таких як фотовольтаїка, оптоелектроніка та сенсори. Контрольоване легування та інженерія дефектів можуть значно покращити експлуатаційні характеристики Tl_2HgSnS_4 , розширюючи можливості використання в сучасних технологіях. Завдяки високому коефіцієнту поглинання у видимій та ближній інфрачервоній області спектру сульфід Tl_2HgSnS_4 є перспективним матеріалом для фотогальванічних та фотодетекторних застосувань.

Мета дослідження – дослідити електронні та оптичні властивості почотверенного сульфиду Tl_2HgSnS_4 .

Виклад основного матеріалу. Для експериментального дослідження електронної структури Tl_2HgSnS_4 ми використовували кристал, синтезований з елементів високої чистоти (Pb(99,99% мас.), Sn(99,99% мас.), S(99,999% мас.)) і HgS (отриманий з хімічних елементів, сірка та ртуть, обидва з чистотою 99,999% мас.), застосовуючи метод Бріджмена-Стокбаргера та дотримуючись методики, детально описаної в (Piskach, 2017). Для поточних вимірювань за допомогою методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) кристал Tl_2HgSnS_4 мав форму диска діаметром 6,2 мм і висотою 2,3 мм. XP-спектри внутрішніх електронів та валентної зони (VB) вимірювали за допомогою приладу UHV-Analysis-System (SPECS Surface Nano Analysis Company, Берлін, Німеччина). XP-спектри були отримані в камері з іонною відкачкою приладу UHV-Analysis-System, що працює

при залишковому тиску менше ніж 5×10^{-8} Па. Поверхню кристала Tl_2HgSnS_4 готували за методикою (Atuchin, 2016). XP-спектри збуджували джерелом рентгенівського випромінювання Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV) і реєстрували при постійній затримуючій енергії 28 eV. Спектр внутрішнього рівня C 1s, що формується вуглеводневими домішками, які адсорбовані на поверхні кристалу завдяки його контакту з оточуючою атмосферою, використовували як еталон задля врахування поверхневих ефектів заряджання. Енергію зв'язку (BE) внутрішнього рівня C 1s від вуглеводних домішок покладали рівною 284,6 eV, як це зазвичай використовують у почотверених халькогенідах (Lavrentyev, 2015). Крім того, оскільки в почотверених халькогенідах $(Cu, Ag)_2B^IVC^IVQ_4$, як показують експериментальні вимірювання та розрахунки зонної структури (Ocheretova, 2015, Lavrentyev, 2015), характерним є значний внесок валентних електронних станів Qp у всій енергетичному діапазоні валентної зони, ми дослідили також смугу XE S K $\beta_{1,3}$ (перехід $M_{III} \rightarrow K$), яка дає інформацію про енергетичний розподіл Sp станів у твердих тілах (Tarasova, 2012). Смугу XE S K $\beta_{1,3}$ збуджували рентгенівською трубкою БХВ-7 (золотий анод) за допомогою спектрографа ДРС-2М, оснащеного кристалом кварцу, сфокусованим за Йоганном (Tarasova, 2012, Atuchin, 2016). Умови роботи рентгенівської трубки БХВ-7: прискорююча анодна напруга $U_a = 46,0$ кВ; анодний струм, $I_a = 72,0$ мА. Енергетична роздільна здатність спектрографа була оцінена приблизно в 0,3 eV у поточних XE експериментах згідно з методикою (Atuchin, 2016). Вимірювання краю оптичного поглинання було проведено для кристала Tl_2HgSnS_4 у формі тонкої плоскопаралельної пластини товщиною 40 мкм за традиційною методикою, описаною в (Vu, 2018).

Для DFT розрахунків оптичного краю поглинання, ми використовували програмне забезпечення Quantum ESPRESSO (<https://www.quantum-espresso.org/>). В розрахунках параметри елементарної комірки $a = 7,8571 \text{ \AA}$ і $c = 6,6989 \text{ \AA}$ і положення атомів (табл. 1) у досліджуваній сполуці покладали такими, як вони були встановлені для почотверенного сульфиду Tl_2HgSnS_4 у (Piskach, 2017).

Таблиця 1
Атомні координати сполуки Tl_2HgSnS_4 , які використовуються в поточних DFT розрахунках оптичного коефіцієнта поглинання ($a = 7,8571 \text{ \AA}$ та $c = 6,6989 \text{ \AA}$ (Piskach, 2017))

Атом	Позиції Вайкофа	x/a	y/b	z/c
Tl	4c	1/2	0	1/2
Hg	2b	0	0	1/2
Sn	2a	0	0	0
S	8i	0.1660	X	0.251

На рис. 1 представлено XP-спектри кристалу Tl_2HgSnS_4 , що були досліджені для вихідної поверхні, а також після її чищення алмазним скребком у камері спектрометра. Видно, що оглядовий XP-спектр вихідної поверхні досліджуваного кристалу не містить якихось додаткових хімічних елементів, окрім складових компонентів. Винятком є XP-спектри внутрішніх C(O) 1s електронів від вуглеводневих та кисеньвмісних домішок.

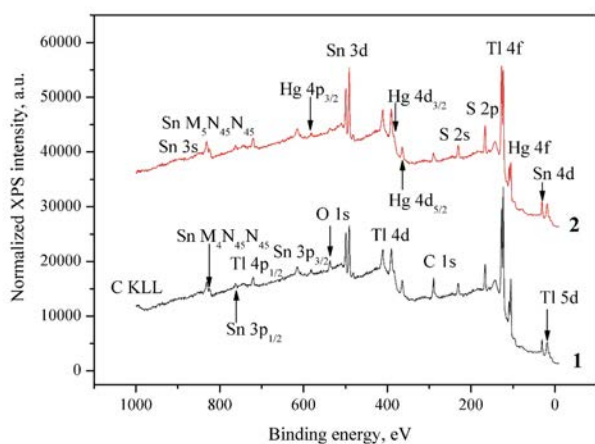


Рис. 1. Оглядові XP-спектри кристалу Tl_2HgSnS_4 : (1) вихідна поверхня, (2) після чищення алмазним скребком в камері спектрометра

Відомо, що XPS є надзвичайно важливим експериментальним методом, який дозволяє отримувати вичерпну інформацію про наявність хімічних

елементів у досліджуваній сполуці, особливостях хімічного зв'язку, а також про енергетичний розподіл електронних станів у валентній зоні. Однак метод XPS є дуже чутливим методом до наявності адсорбованих на поверхні вуглеводневих та кисеньвмісних домішок. Наявність останніх обумовлена взаємодією поверхні кристалу з навколишньою атмосферою. Під час XPS досліджень для усунення впливу вуглеводневих та кисеньвмісних домішок на форму і енергетичне положення максимумів XP спектрів часто застосовують опромінення іонами Ar^+ з енергією 1,5–3,0 кеВ. Правда, такий метод часто призводить до суттєвої зміни стехіометрії досліджуваних сполук в межах приповерхневого шару, що аналізується методом XPS.

Як видно з рис. 1, відносні інтенсивності XP-спектрів внутрішніх C(O) 1s електронів від вуглеводневих та кисеньвмісних домішок для вихідної поверхні кристалу Tl_2HgSnS_4 не досить суттєві, але їх наявність добре значні, але добре реєструються методом XPS. Після *in situ* чищення поверхні кристалу Tl_2HgSnS_4 алмазним скребком, відносна інтенсивність XP-спектру внутрішніх C 1s електронів від вуглеводневих домішок суттєво знижується, а XP-спектр внутрішніх O 1s електронів від кисеньвмісних домішок практично не реєструється (рис. 2). Це свідчить про те, що запропонований нами метод усунення вуглеводневих та кисеньвмісних домішок, адсорбованих на поверхні кристалу Tl_2HgSnS_4 в результаті її контакту з навколишньою атмосферою є досить ефективним для отримання XPS спектрів сполуки Tl_2HgSnS_4 .

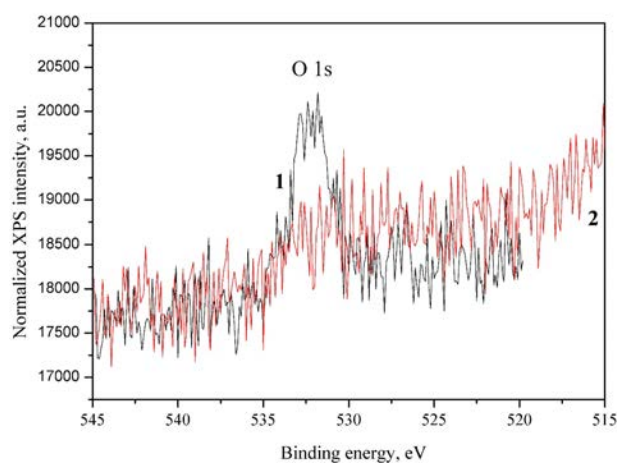


Рис. 2. XP-спектр внутрішніх O 1s електронів від кисеньвмісних домішок, адсорбованих на поверхні кристалу Tl_2HgSnS_4 у випадку вихідної поверхні (1) та після її чищення алмазним скребком у камері спектрометра (2)

Результати дослідження найбільш інформативних ХР спектрів внутрішніх електронів складових хімічних елементів досліджуваного кристалу Tl_2HgSnS_4 у випадку вихідної поверхні та після її чищення алмазним скребком у камері спектрометра представлені на рис. 3, значення

енергій зв'язку наведені в таблиці 2. Видно, що енергії зв'язку ХР спектрів внутрішніх електронів складових атомів у випадку дослідження вихідної поверхні кристалу Tl_2HgSnS_4 збігаються в межах похибки вимірювань з такими, що отримані після *in situ* чищення поверхні алмазним скребком.

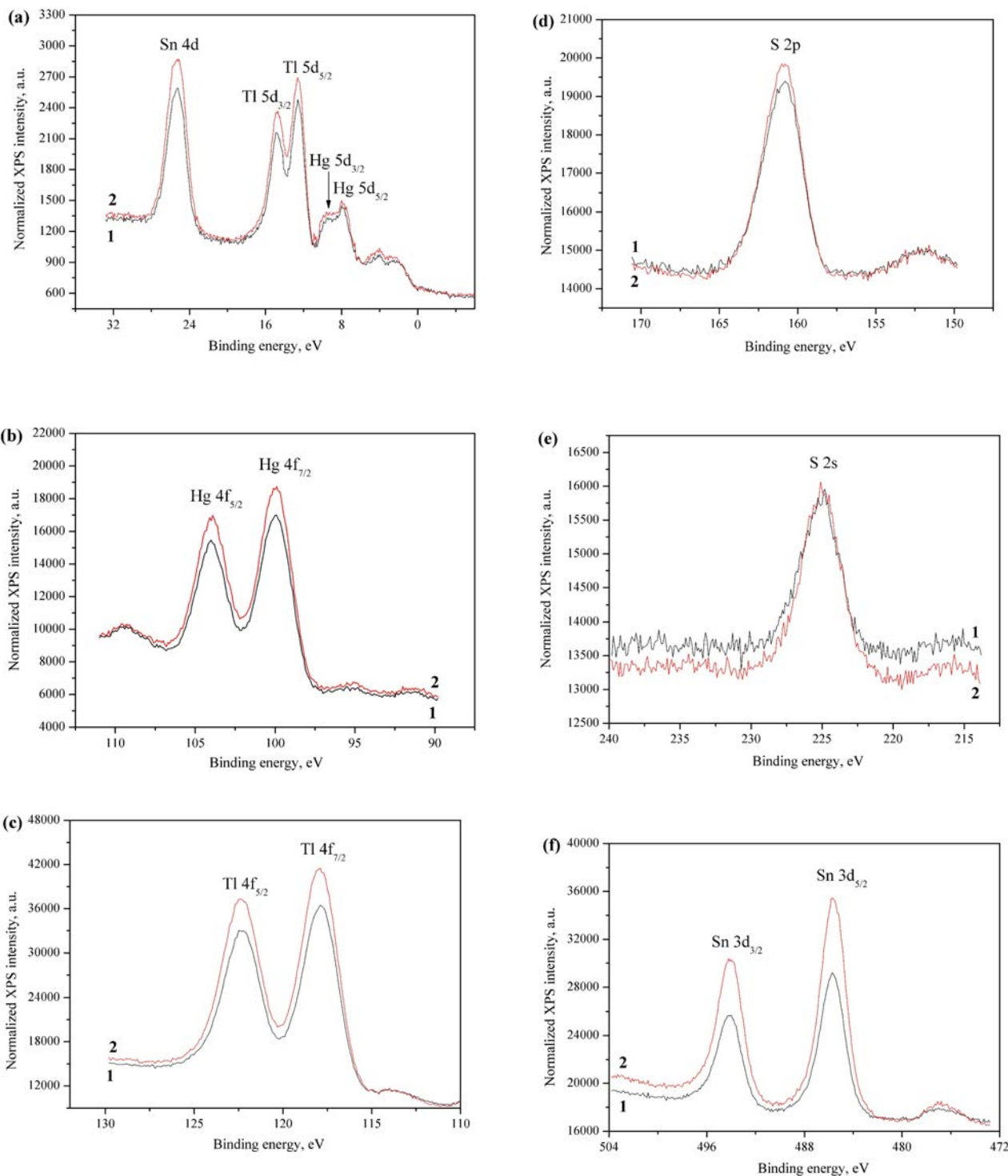


Рис. 3. ХР-спектри внутрішніх електронів кристалу Tl_2HgSnS_4 , досліджених для вихідної поверхні (1) та після її чищення алмазним скребком в камері спектрометра (2): (a) VB, (b) Hg 4f, (c) Tl4f, (d) S 2p, (e) S 2s і (f) Sn3d

Таблиця 2

Енергії зв'язку (в eV*) внутрішніх електронів складових хімічних елементів досліджуваного кристалу Tl_2HgSnS_4

Рівень внутрішніх електронів	Вихідна поверхня кристалу Tl_2HgSnS_4	Кристал Tl_2HgSnS_4 після чищення поверхні алмазним скребком у камері спектрометра
Tl $5d_{3/2}$	12.66	12.73
Tl $5d_{5/2}$	14.79	14.86
Sn 4d	25.42	25.37
Hg $4f_{7/2}$	100.07	100.01
Hg $4f_{5/2}$	103.98	104.04
Tl $4f_{7/2}$	117.88	118.93
Tl $4f_{5/2}$	122.39	122.36
S 2p	161.11	161.14
S 2s	225.22	225.16
Sn $3d_{5/2}$	485.68	485.72
Sn $3d_{3/2}$	494.27	494.21

Примітка: * похибка вимірювань: ± 0.08 eV.

Варто зазначити, що виходячи з умови нейтральності заряду кристалу Tl_2HgSnS_4 , його атомний склад можна записати як $(Tl^+)_2(Hg^{2+}Sn^{4+}(S^{2-})_4$. Тим не менш, порівнюючи величини енергій зв'язку XP спектрів внутрішніх електронів складових атомів у випадку кристалу Tl_2HgSnS_4 з літературними даними (Briggs, 1990), можна стверджувати, що зарядові стани атомів талію, ртуті та олова в даному кристалі менші, ніж очікувані +1, +2 і +4, відповідно. Ці експериментальні дані можна пояснити, якщо припустити, що ковалентна складова хімічного зв'язку (на додаток до іонної частини) є досить суттєвою в кристалі Tl_2HgSnS_4 .

На рис. 4 представлено суміщення в єдиній енергетичній шкалі XP спектру валентних електронів (VB) та рентгенівської емісійної S $K\beta_{1,3}$ смуги, що відображає енергетичний розподіл S $3p$ електронних станів, котрі досліджені для кристалу Tl_2HgSnS_4 . Видно, що основний внесок S $3p$ електронних станів у досліджуваному кристалі спостерігається у верхній частині валентної зони.

На рис. 5 представлено спектральну залежність коефіцієнта поглинання світла. Враховуючи значення енергії квантів світла в області краю поглинання 300 см^{-1} , ми оцінили ширину забороненої зони, яка дорівнює $1,82\text{ eV}$ при $T=300\text{ K}$. В області краю смуги власного поглинання частотна залежність коефіцієнта поглинання добре описується експоненціальною

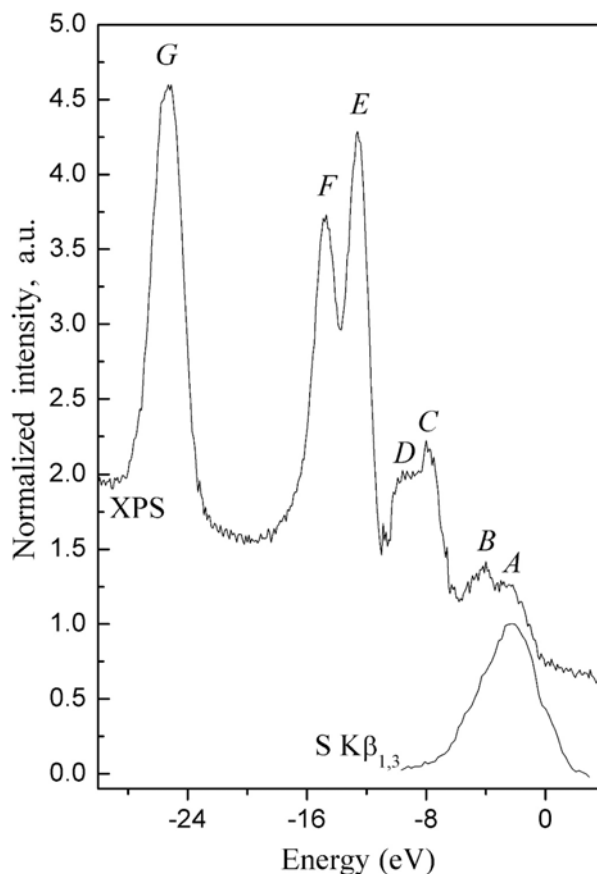


Рис. 4. Суміщення в єдиній енергетичній шкалі XP спектра валентних електронів та рентгенівської емісійної S $K\beta_{1,3}$ смуги кристалу Tl_2HgSnS_4

залежністю. Це вказує на те, що оптичні переходи в цій області утворюються за участі хвостів щільності станів, прилеглих до країв дозволених смуг.

Розрахований коефіцієнт оптичного поглинання $\alpha(\omega)$ сполуки Tl_2HgSnS_4 представлено на рис. 6. Видно, що розрахований край оптичного поглинання починається при енергіях фотонів близько $1,67\text{ eV}$. Це значення трохи менше експериментального значення E_g кристалу Tl_2HgSnS_4 . Занижене значення теоретичної енергетичної щільності у порівнянні з експериментальним значенням можна пояснити тим, що при розрахунках в якості обмінно-енергетичного потенціалу ми використовували наближення узагальненої градієнтної апроксимації (Perdew, 1996), котре зазвичай дає менші величини енергетичних щільностей в напівпровідниках і діелектриках. З рис. 6 видно, що при енергіях більших за $1,67\text{ eV}$, інтенсивність теоретичного

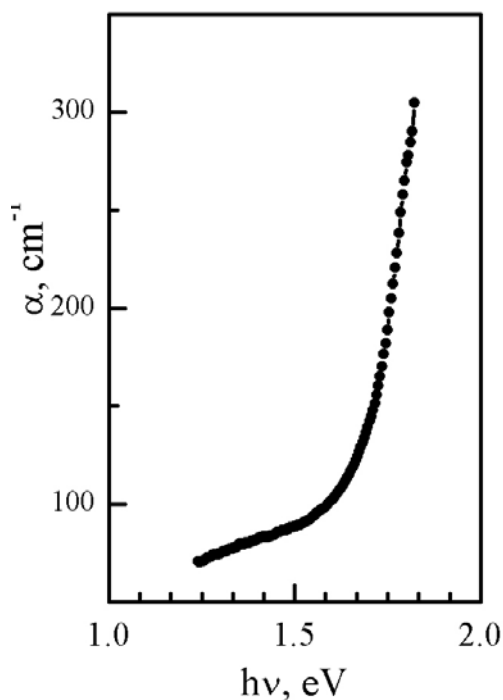


Рис. 5. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання кристалу Tl_2HgSnS_4 при 300 К

коефіцієнта поглинання стрімко зростає зі збільшенням енергії фотонів.

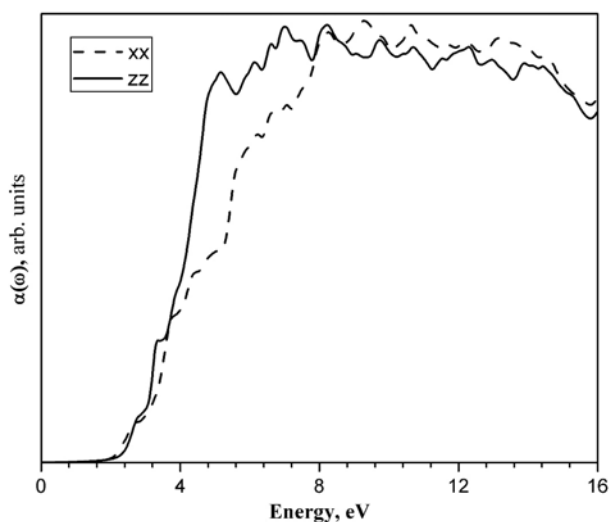


Рис. 6. Дисперсія коефіцієнта поглинання $\alpha(\omega)$ Tl_2HgSnS_4

Висновки. Проведено експериментальні та теоретичні дослідження електронно-зонної структури та оптичних властивостей сполуки Tl_2HgSnS_4 – перспективного напівпровідника для застосування в оптоелектроніці. Вимірювання кристалу Tl_2HgSnS_4 , вирощеного методом

Бріджмена-Стокбаргера, вказує на його високу оптичну якість. Оглядовий ХР-спектр вихідної поверхні досліджуваного кристалу не виявляє присутності якихось додаткових хімічних елементів, окрім складових компонентів. Винятком є ХР-спектри внутрішніх $C(O) 1s$ електронів від вуглеводневих та кисеньвмісних домішок. Наявність останніх обумовлена взаємодією поверхні кристалу з навколишньою атмосферою.

В даній роботі було запропоновано *in situ* чищення поверхні кристалу Tl_2HgSnS_4 алмазним скребком. В результаті такого чищення, ХР-спектр внутрішніх $O 1s$ електронів від кисеньвмісних домішок практично не реєструється. Енергії зв'язку ХР-спектрів внутрішніх електронів складових атомів у випадку дослідження вихідної поверхні кристалу Tl_2HgSnS_4 збігаються в межах похибки вимірювань з такими, що отримані після *in situ* чищення поверхні алмазним скребком. Цей метод не призводить до зміни стехіометрії досліджуваної сполуки. Це свідчить про те, що запропонований нами метод усунення вуглеводневих та кисеньвмісних домішок, адсорбованих на поверхні кристалу Tl_2HgSnS_4 в результаті її контакту з навколишньою атмосферою, є досить ефективним для отримання ХР спектрів сполуки Tl_2HgSnS_4 .

Суміщення в єдиній енергетичній шкалі ХР спектру валентних електронів та рентгенівської емісійної $S K\beta_{1,3}$ смуги, що відображає енергетичний розподіл $S 3p$ електронних станів, свідчать про те, що основний внесок $S 3p$ електронних станів у досліджуваному кристалі спостерігається у верхній частині валентної зони.

Було досліджено спектральний розподіл коефіцієнта поглинання для кристалу Tl_2HgSnS_4 . Показано, що ширина забороненої зони дорівнює 1,82 eV при кімнатній температурі. Розрахований край оптичного поглинання починається при енергіях фотонів близько 1,67 eV. Занижене значення теоретичної енергетичної щілини у порівнянні з експериментальним значенням можна пояснити тим, що при розрахунках в якості обмінно-енергетичного потенціалу ми використовували наближення узагальненої градієнтної апроксимації, котре зазвичай дає менші величини енергетичних щілин в напівпровідниках і діелектриках. Отримані результати свідчать, що Tl_2HgSnS_4 є перспективним матеріалом для використання в оптоелектронних пристроях.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Piskach L. V., Mozolyuk M. Yu, Fedorchuk A.O., et al. Phase equilibria in the $Tl_2S-HgS-SnS_2$ system at 520 K and crystal structure of Tl_2HgSnS_4 . *Chem. Met. Alloys*, 2017. P. 136–141.
2. Atuchin V. V., Galashov E. N., Khyzhun O. Y., Bekenev V. L., Pokrovsky L. D., Borovlev Y. A., Zhdankov V. N. Low Thermal Gradient Czochralski growth of large $CdWO_4$ crystals and electronic properties of (010) cleaved surface. *J. Solid State Chem*, 2016. V. 236. P. 24–31.
3. Lavrentyev A. A., Gabrelian B. V., Vu V. T., Shkumat P. N., Ocheretova V. A., Parasyuk O. V., O. Y. Khyzhun. Electronic structure and optical properties of Cu_2CdGeS_4 : DFT calculations and X-ray spectroscopy measurements. *Opt. Mater.*, 2015. V. 47. P. 435–444
4. Ocheretova V. A., Parasyuk O. V., Fedorchuk A. O., Khyzhun O. Y. Electronic structure of $Cu_2CdGeSe_4$ single crystals determined from X-ray spectroscopy data. *Mater. Chem. Phys.*, 2015. V. 160. P. 345–351.
5. Tarasova A. Y., Isaenko L. I., Kesler V. G., Pashkov V. M., Yelisseyev A. P., Denysyuk N. M., Khyzhun O. Y. Electronic structure and fundamental absorption edges of KPb_2Br_5 , $K_{0.5}Rb_{0.5}Pb_2Br_5$ and $RbPb_2Br_5$ single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 2012. V. 73. P. 674–682.
6. Vu T. V., Lavrentyev A. A., Gabrelian B. V., Ocheretova V. A., Parasyuk O. V., Khyzhun O. Y. Electronic band-structure and optical constants of Pb_2GeS_4 : Abinitio calculations and X-ray spectroscopy experiments. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018. V. 29, P. 16088–16100.
7. Briggs, D. Seach P.M. *Practical Surface Analysis (2nd Ed.): Vol. 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Willey & Sons Ltd., Chichester, 1990.
8. Perdew J. P., Burke S., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77, P. 3865–3868.

REFERENCES:

1. Piskach, L. V., Mozolyuk, M. Yu, Fedorchuk, A.O., et al. (2017). Phase equilibria in the $Tl_2S-HgS-SnS_2$ system at 520 K and crystals tructure of Tl_2HgSnS_4 . *Chem. Met. Alloys*, P. 136–141.
2. Atuchin, V. V., Galashov, E. N., Khyzhun, O. Y., Bekenev, V. L., Pokrovsky, L. D., Borovlev, Y. A., & Zhdankov, V. N. (2016). Low Thermal Gradient Czochralski growth of large $CdWO_4$ crystals and electronic properties of (010) cleaved surface. *J. Solid State Chem*, V. 236. P. 24–31.
3. Lavrentyev, A. A., Gabrelian, B. V., Vu, V. T., Shkumat, P. N., Ocheretova, V. A., Parasyuk, O. V., & Khyzhun, O. Y. (2015). Electronic structure and optical properties of Cu_2CdGeS_4 : DFT calculations and X-ray spectroscopy measurements. *Opt. Mater.*, V. 47. P. 435–444.
4. Ocheretova, V. A., Parasyuk, O. V., Fedorchuk, A. O., Khyzhun, O. Y. (2015). Electronic structure of $Cu_2CdGeSe_4$ single crystals determined from X-ray spectroscopy data. *Mater. Chem. Phys.*, V. 160. P. 345–351.
5. Tarasova, A. Y., Isaenko, L. I., Kesler, V. G., Pashkov, V. M., Yelisseyev, A. P., Denysyuk, N. M., & Khyzhun, O. Y. (2012). Electronic structure and fundamental absorption edges of KPb_2Br_5 , $K_{0.5}Rb_{0.5}Pb_2Br_5$ and $RbPb_2Br_5$ single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, V. 73. P. 674–682.
6. Vu, T. V., Lavrentyev, A. A., Gabrelian, B. V., Ocheretova, V. A., Parasyuk, O. V., & Khyzhun, O. Y. (2018). Electronic band-structure and optical constants of Pb_2GeS_4 : Abinitio calculations and X-ray spectroscopy experiments. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, V. 29, P. 16088–16100.
7. Briggs, D., & Seach, P.M. (1990). *Practical Surface Analysis (2nd Ed.): Vol. 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Willey & Sons Ltd., Chichester,
8. Perdew, J. P., Burke, S., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* V. 77, P. 3865–3868.