

УДК 378.147:621.3

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-3>

Дмитро ІВАНЮК

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

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

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, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

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

SCOPUS AUTHOR ID: 35422272900

Бібліографічний опис статті: Іванюк, Д., Кевшин, А. (2025). Оптичні властивості кристалів $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($x=0,05; 0,1$). *Фізика та освітні технології*, 1, 20–30, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-3>

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($X=0,05; 0,1$)

Розвиток сучасних технологій потребує пошуку нових перспективних матеріалів, як основного джерела розширення та покращення функціональних можливостей приладів напівпровідникової електроніки. Науковою основою такого пошуку є вивчення фізичних властивостей багатокомпонентних систем, дослідження структури та властивостей виявлених фаз.

Потенціал, який відкривають шаруваті напівпровідники для вивчення ряду нових явищ у фізиці твердого тіла, далеко ще не вичерпаний, та інтерес дослідників до них постійно зростає. Властивості твердих розчинів на основі халькогенідів Талію дозволяють керувати їх фізичними параметрами та використовувати у ролі детекторів, оптичних аналізаторів, фото- та рентгеноперетворювачів, приймачів видимої та ІЧ-областей спектру.

Дослідження системи $\text{TlInSe}_2\text{--SnSe}_2$ (Mozolyuk, 2011), вказують на утворення широкої області твердих розчинів в інтервалі 0–28 мол. % SnSe_2 . Для кристалів $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{Sn}_x\text{Se}_2$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,25$) досягнуті значення параметрів нелінійно-оптичних ефектів третього порядку є максимально критичними, що дозволяє передбачити їх широке використання як ефективних матеріалів для нелінійного перетворення частот у ІЧ області спектру, що є критично для ІЧ лідарних систем. Особливим інтересом може бути їх застосування у фотонних гратках (Myronchuk, 2013).

Сімейство бінарних сполук TiX ($X=\text{S, Se, Te}$) та їх похідних добре відоме як напівпровідники для оптичних застосувань (Itoga, 1971). Існують також упорядковані потріпні представники TiTiX_2 ($\text{Ti}=\text{Al, Ga, In}$) з двома кристалографічними центрами з різними координаційними середовищами, але не можна виключити існування твердих розчинів для різних халькогенідів. Для збільшення можливостей керування фізичними властивостями сполук на основі талію були синтезовані кристали $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($x=0,05; 0,1$). У даній роботі представлені результати експериментальних досліджень оптичних властивостей даних сполук для розуміння їх потенціалу в оптоелектронних і фотонних пристроях.

Ключові слова. Напівпровідник, оптичні властивості, заборонена зона, край поглинання, правило Урбаха.

Dmytro IVANYUK

Postgraduate 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>

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

To cite this article: Ivanyuk, D., Kevshyn, A. (2025). Optychni vlastyvoli krystaliv $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($x=0,05; 0,1$) [Optical properties of crystals $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($x=0,05; 0,1$)]. *Physics and Educational Technology*, 1, 20–30, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-3>

OPTICAL PROPERTIES OF CRYSTALS $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$

The development of modern technologies requires the search for new promising materials as the main source of expanding and improving the functionality of semiconductor electronics devices. The scientific basis of such a search is the study of the physical properties of multicomponent systems, the study of the structure and properties of the identified phases.

The potential that layered semiconductors open for the study of a number of new phenomena in solid-state physics is far from exhausted, and the interest of researchers in them is constantly growing. The properties of solid solutions based on Thallium chalcogenides make it possible to control their physical parameters and use them as detectors, optical analyzers, photo- and X-ray converters, and receivers of the visible and IR regions of the spectrum.

Studies of the TlInSe_2 – SnSe_2 system (Mozolyuk, 2011) indicate the formation of a wide range of solid solutions in the range of 0–28 mol.% SnSe_2 . For $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Sn}_x\text{Se}_2$ crystals ($x=0; 0,1; 0,2; 0,25$), the achieved values of the parameters of the third-order nonlinear optical effects are maximally critical, which allows us to predict their wide use as effective materials for nonlinear frequency conversion in the IR region of the spectrum, which is critical for IR lidar systems. Of particular interest may be their use in photonic gratings (Myronchuk, 2013).

The family of binary compounds TiX ($X=\text{S, Se, Te}$) and their derivatives are well known as semiconductors for optical applications (Itoga, 1971). There are also ordered ternary representatives of TiTlX_2 ($\text{Tl}=\text{Al, Ga, In}$) with two crystallographic centers with different coordination environments, but the existence of solid solutions for different chalcogenides cannot be excluded. Crystals $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($x=0,05; 0,1$) were synthesized to increase the possibilities of controlling the physical properties of thallium-based compounds. This work presents the results of experimental studies of the optical properties of these compounds to understand their potential in optoelectronic and photonic devices.

Key words: semiconductor, optical properties, band gap, absorption edge, Urbach's rule.

Актуальність проблеми. Дослідження оптичних властивостей матеріалів на основі талію є актуальним з кількох ключових причин, які пов'язані з їх унікальними характеристиками та широким спектром потенційного застосування у сучасних технологіях. Талієві халькогеніди мають регульовану ширину забороненої зони (від ультрафіолетового до інфрачервоного спектру), що робить їх ідеальними для фотодетекторів у видимому та інфрачервоному діапазонах, оптичних сенсорів для автоматизації, телекомунікацій та медицини. Розвиток сучасної оптоелектроніки вимагає нових матеріалів із точним налаштуванням оптичних параметрів, які легко забезпечити завдяки багатокомпонентним системам на основі талію.

Мета дослідження – дослідити оптичні властивості кристалів $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($x=0,05; 0,1$).

Виклад основного матеріалу. Як вихідні компоненти для виготовлення досліджуваних зразків використовували високочисті елементи Tl , Sn , Ga , Se (чистота є більшою 99,99 вагових %). Зразки виготовляли сплавлянням у вакуумованих кварцевих ампулах в печі шахтного типу. Зразки нагрівали до максимальної температури, при якій витримували 5 год. Далі розплави охолоджували з швидкістю 10–20 К/

год до температури 520 К і відпалювали для встановлення рівноважного стану протягом 500 год. Після відпалу ампули зі зразками загартували до кімнатної температури на повітрі.

Методом Бріджмена-Стокбаргера були отримані монокристали з області твердих розчинів із вмістом 5, 10 мол.% SnSe_2 у двозонній вертикальній печі. Розраховані кількості елементів загальною масою 10 г у кожному випадку завантажували у кварцові контейнери з конусоподібним дном, вакуумували та запаювали. Спочатку синтез проводився у печі шахтного типу, де розміщувалися кварцові контейнери з шихтою (конусною частиною вверх) і нагрівалися до температури 1220 К. При максимальній температурі проводилася витримка протягом 10 год, після якої контейнери в розплаві переносилися у попередньо виведені на режим вирощування ростові печі (конусною частиною донизу). Максимальні температури зони росту (верхня піч) підбиралися із врахуванням фазової діаграми системи TiGaSe_2 – SnSe_2 і становили 70–80 К вище температур лінії ліквідуса, а температури зони відпалу (нижня піч) складала 720–770 К. Градієнт температур на фронті кристалізації знаходився в інтервалі 3–3,5 К/мм. Швидкість переміщення контейнера з розплавом становила 7 мм/добу. Після досягнення ізотермічної зони

кристали відпалювали протягом 100 год. Ще 100 год було витрачено на їх охолодження до кімнатної температури. Максимальні розміри монокристалів були лімітовані вагою шихти і розмірами контейнера і не перевищували 20-25 мм довжиною та були у діаметрі до 13 мм.

Для проведення оптичних досліджень зразки сколювались від середньої частини монокристалічного злитку. Слід зауважити, що всі досліджувані кристали мали шарувату структуру. Це дозволило проводити оптичні вимірювання на плоско-паралельних поверхнях оптичної якості без додаткового шліфування та полірування кристалів. В якості диспергуючого приладу слугував монохроматор MDR-206. В досліджуваному діапазоні довжин хвиль роздільна здатність становила 0,5 нм. Для проведення досліджень в діапазоні температур 100-300 К використовували азотний кріостат з можливістю стабілізації температури за допомогою терморегулятора Utrecs K41-3 (точність стабілізації становила $\pm 0,2$ К).

Область застосувань напівпровідників в оптоелектроніці пов'язана з шириною забороненої зони. Тому для оцінки оптичної ширини забороненої зони було проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта пропускання, та за формулою (Pankove, 1971):

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

де I – інтенсивність світла, що пройшло через зразок; I_o – інтенсивність світла, що падає на поверхню зразка; R – коефіцієнт відбивання за нормального падіння світла; α – коефіцієнт поглинання світла; d – товщина зразка; $T = \frac{I}{I_o}$ – коефіцієнт пропускання, розраховано коефіцієнти поглинання в білякрайовій області. Результати розрахунків представлено на рис. 1.

Аналіз спектральної залежності коефіцієнта поглинання в білякрайовій області показав, що в досліджуваному діапазоні температур в кристалах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($x=0,05; 0,1$) реалізуються як прямі дозволені (рис. 2) так і непрямі дозволені переходи (рис. 3), що добре узгоджується з даними робіт (Vytautas, 2006; Simon Johnsen, 2011).

Для визначення ширини забороненої зони при реалізації прямих (E_g^d) і непрямих (E_g^i)

дозволених переходів прямі $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ та $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ екстраполювались до $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ та $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (рис. 2, рис. 3., табл. 1).

Із рис. 2 та табл. 1 видно, що з збільшенням x (тобто збільшенням вмісту SnSe_2) край смуги фундаментального поглинання зміщується в область менших енергій. Зменшення ширини забороненої зони можна пов'язати з механізмом утворення твердого розчину, згідно з яким відбувається статистичне заміщення атомів Ga ($r(\text{Ga}^{+3})=0,062$ нм) атомами Sn ($r(\text{Sn}^{+4})=0,067$ нм) і збільшення концентрації вакансій талію. Отримані результати засвідчують, що зі збільшенням температури для всіх досліджуваних зразків ширина забороненої зони зменшується. У роботі (Mott, 1971) зміну ширини забороненої зони з температурою пов'язують зі зміною частоти фононів, які стимулюють різні ефекти, а саме: теплове розширення решітки, збільшення електрон-фононного зв'язку, і, як наслідок, взаємного відштовхування внутрішньозонних електронних станів.

Числове моделювання температурної залежності ширини забороненої зони з врахуванням теплового розширення енергетичних станів дозволених зон напівпровідника проведено в роботі (Huliamov, 2011). Встановлено, що зі збільшенням температури, границі зон провідності і валентної зони починають помітно проникати в глибину забороненої зони, що призводить до її зменшення. За результатами представленими у таблиці 2 визначено температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони, який становить $3 \div 4,5 \cdot 10^{-4}$ еВ/К, що добре узгоджується з даними роботи (Myronchuk, 2014; Davydyuk, 2013). Нижче області сильного поглинання у всьому діапазоні можливих складів і температур спостерігається експоненційна залежність α від λ (рис. 4).

На експоненційній ділянці залежність $\alpha(\lambda)$ підпорядковується правилу Урбаха (Urbach, 1953):

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\nu - E_0}{E_u(T)} \right], \quad (2)$$

де α – коефіцієнт поглинання світла, α_0 – стала, яка залежить від якості зразка, E_0 – параметр близький до ширини забороненої зони при $T = 0$ К, E_u – енергія Урбаха ($E_u = \frac{k_B T}{\sigma(T)}$), k_B – стала Больцмана, $\sigma(T)$ – параметр

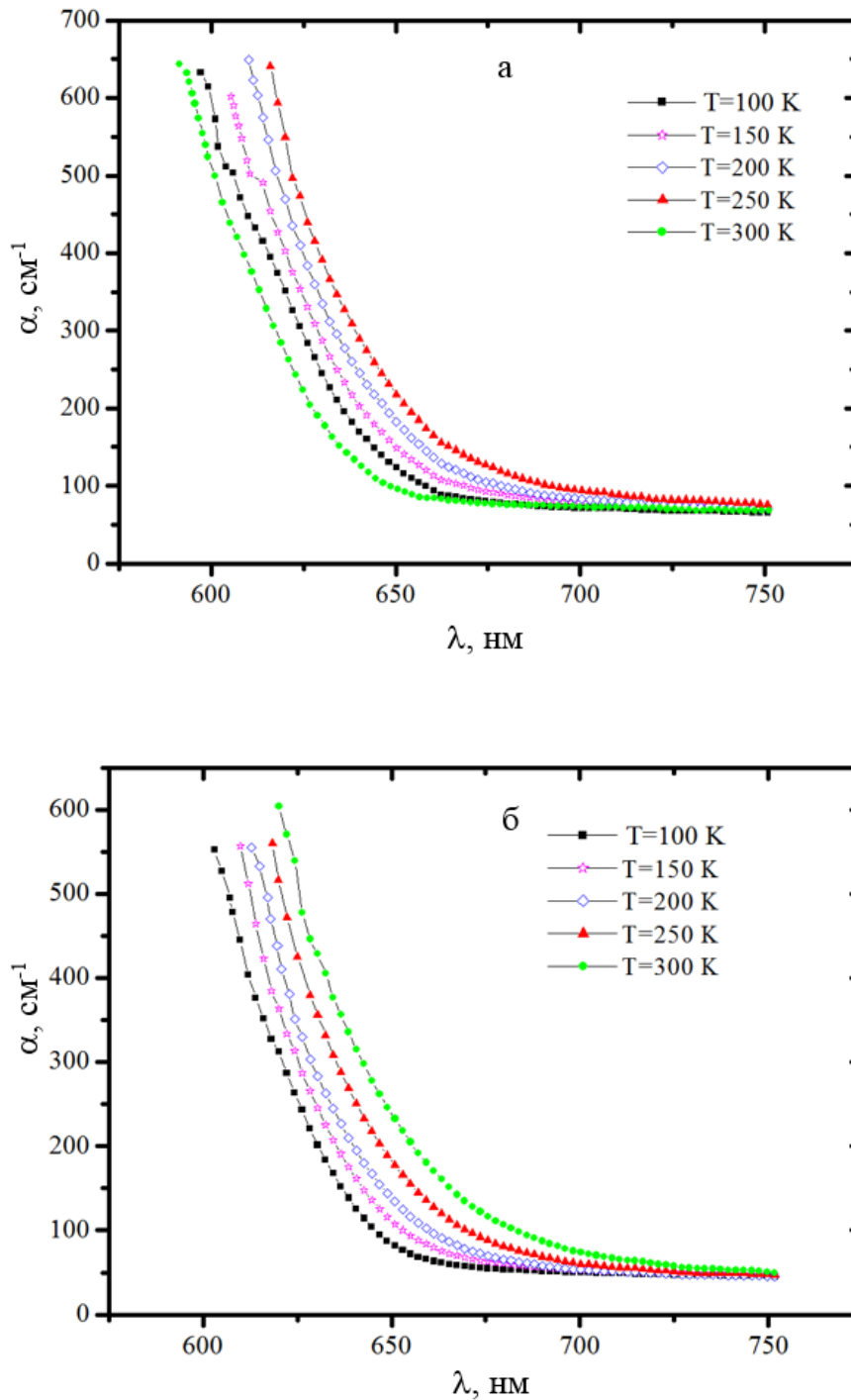


Рис. 1. Типові спектри коефіцієнта поглинання при 100, 150, 200 і 300 К для кристалів $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$: а) $x=0,05$; б) $x=0,1$

крутизни краю поглинання, яка рівна енергетичній ширині області краю поглинання і є мірою розупорядкування матеріалу. З експериментальних результатів E_U визначена як $E_U = \Delta(h\nu) / \Delta(\ln \alpha)$, α_0 і E_0 координати точки збіжності $\ln \alpha = f(h\nu, T)$.

Апроксимація спектрів поглинання за формулою Урбаха дозволила отримати значення E_U ,

α_0 і E_0 , які представлені в таблиці 2 та на рис. 5.

Температурну залежність енергії Урбаха визначену з експериментальних даних за співвідношенням $E_U = \frac{\Delta(h\nu)}{\Delta(\ln \alpha)}$ представлено на рис. 3.7 відкритими точками.

Як видно з таблиці 2 та рис. 5, характерним для сполук різного складу є зростання E_U

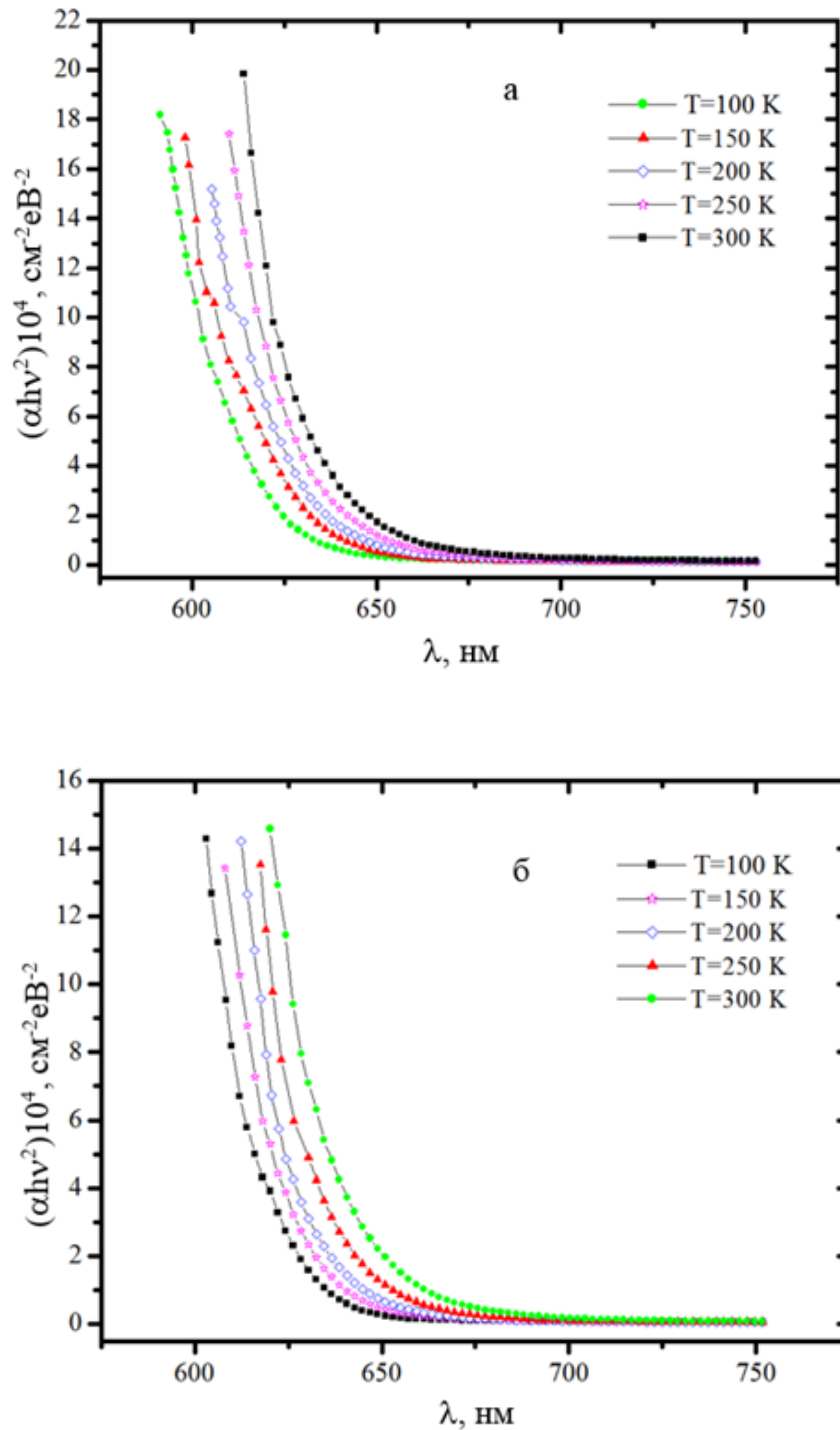


Рис. 2. Прямая зависимость коэффициента поглощения от длины волны для кристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$: а) $x=0,05$; б) $x=0,1$

при збільшенні температури зразків від 100 до 300 K. Ми вважаємо, що це зв'язано зі збільшенням концентрації заряджених дефектів, які були нейтральні при низькій температурі внаслідок їх термоіонізації.

Деякий вклад у зростання E_U при збільшенні температури вносить додаткова іонізація дефектних центрів у зразку, що зумовлює

порушення періодичності потенціалу випадковим електричним полем, створеним флуктуацією концентрації заряджених дефектів (Mott, 1971).

Температурна залежність E_U достатньо добре узгоджується з емпіричною моделлю, запропонованою З. Янгом та ін. (Yang, 1995), яка враховує вплив електрон/екситон-фононної

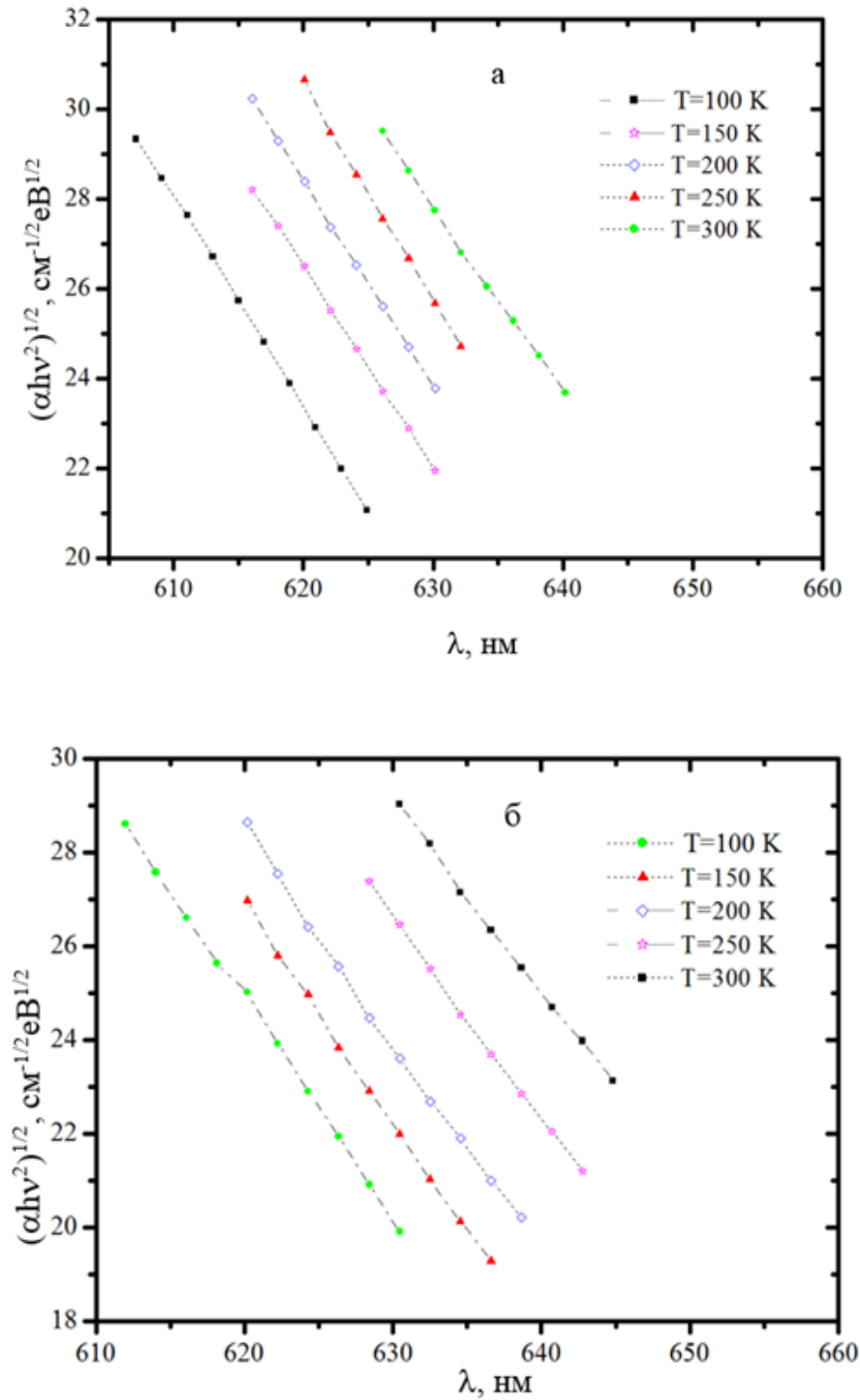


Рис. 3. Неряма залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі для кристалів $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$: а) $x=0,05$; б) $x=0,1$

Залежність ширини забороненої зони від температури в кристалах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ Таблиця 1

Зразок	Температура зразка, К	E_g^d , еВ	E_g^i , еВ	Зразок	Температура зразка, К	E_g^d , еВ	E_g^i , еВ
x=0,05	100	2,02	1,82	x=0,10	100	1,99	1,81
	150	2,00	1,80		150	1,98	1,80
	200	1,98	1,79		200	1,97	1,77
	250	1,96	1,77		250	1,95	1,75
	300	1,95	1,75		300	1,93	1,72

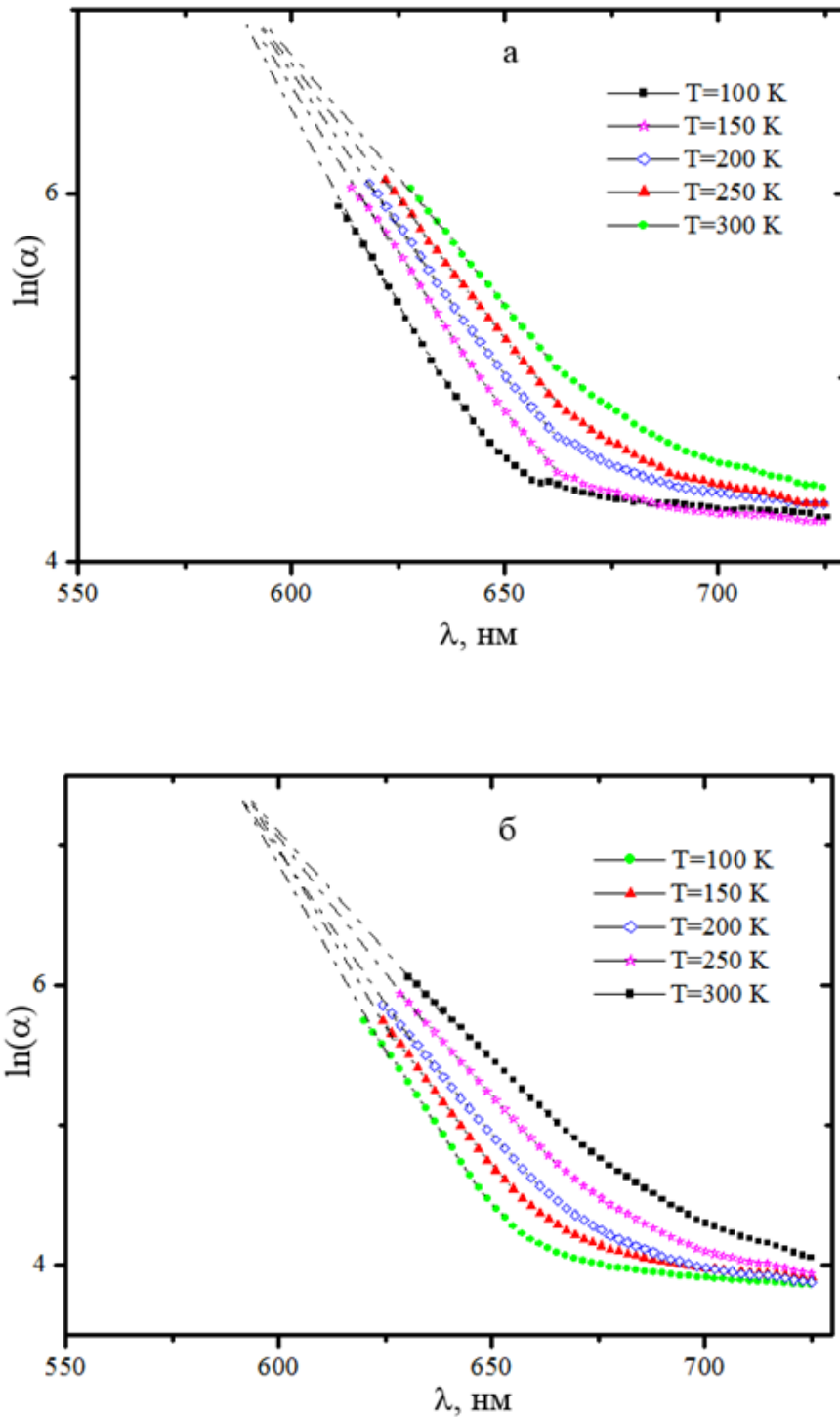


Рис. 4. Логарифмічна спектральна залежність коефіцієнта поглинання кристалів $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$: а) $x=0,05$; б) $x=0,1$

взаємодії та структурних і композиційних порушень на енергію фононів, які пов'язані з хвостами Урбаха. Для оцінки домінуючих механізмів, які вносять вклад у розмиття краю власного поглинання проаналізована температурна залежність енергії Урбаха. Встановлено, E_U можна моделювати як осцилятор Ейнштейна (Beaudoin, 1997), який враховує вклади

динамічних (теплових) та статичних (структурних і композиційних) розупорядкувань. Згідно цієї моделі енергія Урбаха може бути виражена наступним співвідношенням:

$$E_U = A \left(\frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right) + B,$$

де A і B – константи, пов'язані з тепловими,

Таблиця 2

Параметри правила Урбаха

Зразок	Температура зразка, К	Енергія Урбаха, меВ	Параметр крутизни	Зразок	Температура зразка, К	Енергія Урбаха, меВ	Параметр крутизни
x=0,05	100	66	0,13	x=0,10	100	79	0,11
	150	75	0,17		150	87	0,15
	200	85	0,20		200	96	0,18
	250	90	0,23		250	102	0,21
	300	103	0,25		300	111	0,23

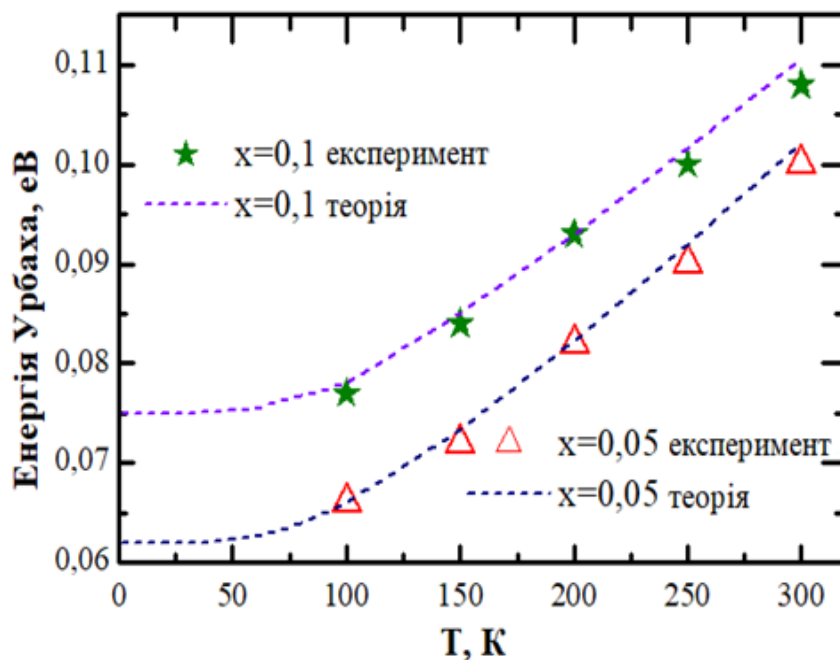


Рис. 5. Температурна залежність енергії Урбаха для кристалів $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$

структурними і композиційними розладами. Θ – температура Ейнштейна, яка відповідає середній частоті фононних збуджень невзаємодіючих осциляторів.

Рівняння (3) означає, що енергія Урбаха, залежить від електрон-фононної взаємодії і структурних розладів як сума двох доданків. Перший доданок рівняння (3) являє собою вклад електрон-фононної взаємодії як фактор Дебая-Уоллера, а другий зумовлений середньоквадратичним відхиленням атомів від положення рівноваги, яке викликане структурним безладом від ідеально впорядкованої решітки. На рис. 5 представлено найкращу узгодженість експериментальних результатів (відкриті точки) та рівняння 3 з регульованими параметрами A та B (суцільна лінія). Для кристалів $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ при $x=0,05$ регульований параметр A та B становить 62 та 62 меВ; при $x=0,1$: 55 та 75 меВ відповідно.

Враховуючи значення параметрів A та B , видно, що при $x=0,05$ вклад в енергію Урбаха обох доданків співмірний. Збільшення параметра B зі збільшенням концентрації SnSe_2 ($x=0,1$), очевидно, зумовлено зростанням концентрації структурних дефектів, що підтверджено рентгеноструктурними дослідженнями.

З експериментальних даних за схилами хвостів області краю власного поглинання розраховано параметр крутизни $\sigma(T) = \frac{kT\Delta(\ln \alpha)}{\Delta(h\nu)}$, що представлено на рис. 6 відкритими точками.

У всьому досліджуваному діапазоні температур залежність $\sigma(T)$ апроксимується виразом для краю поглинання, який формується з участю електрон-фононної взаємодії (Kurik, 1971; Kurik, 1991):

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left(\frac{2kT}{h\nu_0} \right) \text{th} \left(\frac{h\nu_0}{2kT} \right), \quad (1)$$

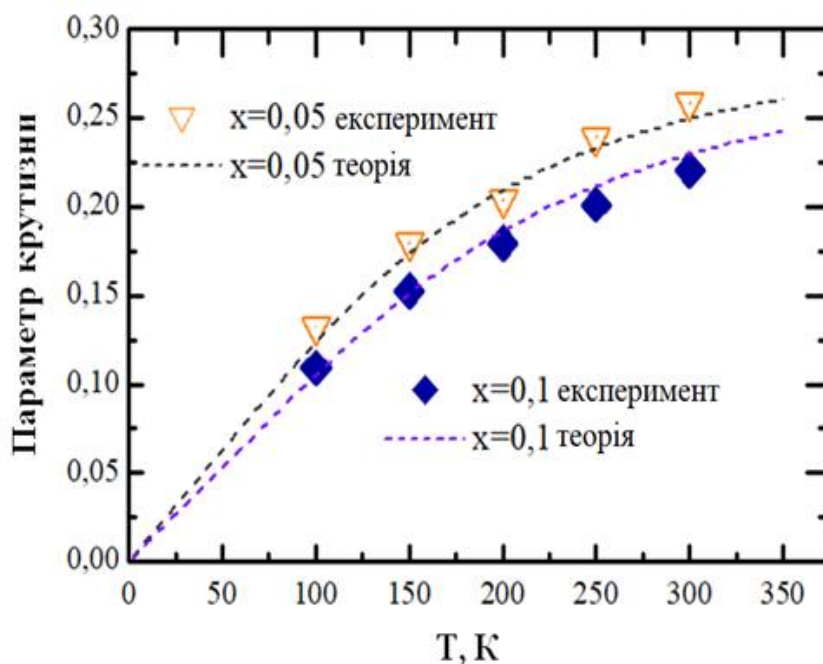


Рис. 6. Температурна залежність параметра крутизни для кристалів $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$

де $h\nu_0$ – ефективна енергія фононів, яка в більшості випадків співпадає з енергією фононів, що беруть участь в утворенні довгохвильової сторони краю поглинання; σ_0 – температурно-незалежний, але залежний від матеріалу параметр, який обернено пропорційний константі взаємодії g між електронами/екситонами і фононами за формулою $\sigma_0 = (2/3)g^{-1}$.

Щоб отримати оцінку значення енергії фононів, які пов'язані з хвостами Урбаха, експериментальні дані були приведені до рівняння (1) з σ_0 і $h\nu_0$ у якості регульованих параметрів. Найкраще узгодження експериментальних даних із рівнянням 1 представлене на рис. 6 суцільними лініями. Параметри апроксимації були наступні: $\sigma_0 = 0.30$ та 0.29 ; $h\nu_0 = 41$ та 47 меВ для $x=0.05$ та 0.1 відповідно, що добре узгоджується з результатами (Piasecki, 2016). Ефективні енергії фононів $h\nu_0$ є більшими за найвищу оптичну моду в кристалах TlGaSe_2 (Paucar, 2015). Більше значення $h\nu_0$ у халькогенідах були пов'язані зі структурними порушеннями, що викликані катіонними розладами (міжвузовими атомами, катіонними вакансіями) та відхиленням від ідеальної стехіометрії (Abay, 2001). Зменшення σ_0 при збільшенні концентрації SnSe_2 можна пов'язати зі збільшенням

концентрації іонів Sn^{+4} у вузлах Ga^{+3} та збільшенням концентрації вакансій срібла, оскільки вони, як заряджена домішка, впливають на електрон-фононну взаємодію. Аналогічний результат отриманий для кристалів TlInSe_2 при заміщенні іонів In іонами Si або Ge (Piasecki, 2016; Davydyuk, 2013).

Висновки. Проведено експериментальні дослідження оптичних властивостей кристалів $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($x=0.05; 0.1$) в діапазоні температур 100-300 К. Аналіз спектральної залежності коефіцієнта поглинання в білякрайовій області показав, що в досліджуваному діапазоні температур в досліджуваних кристалах реалізуються як прямі дозволені так і непрямі дозволені переходи. За результатами експериментальних досліджень визначено ширину забороненої зони кристалів. Встановлено, що при збільшенні вмісту SnSe_2 відбувається збільшення ширини забороненої зони, що можна пов'язати з механізмом утворення твердого розчину, згідно з яким відбувається статистичне заміщення атомів Ga атомами Sn і збільшення концентрації вакансій талію.

За допомогою апроксимації спектрів поглинання було визначено температурну залежність енергії Урбаха, за схилами хвостів області краю власного поглинання розраховано параметр крутизни. Оцінено значення енергії фононів, які пов'язані з хвостами Урбаха.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Mozolyuk M. Yu., Piskach L. V., Fedorchuk A. O., Kityk I. V., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Phase diagram of the quasi-binary system $\text{TlInSe}_2\text{--SnSe}_2$. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 2693–2696.
2. Myronchuk G. L., Davydyuk G. E., Parasyuk O. V., Khyzhun O. Y., Andrievski R. A., Fedorchuk A. O., Danylchuk S. P., Piskach L. V., Mozolyuk M. Yu. $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25$) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013. Vol. 24. P. 3555–3563.
3. Itoga R.S., Kannewurf C.R. Electrical resistivity, hall effect and optical absorption in TlS , $\text{TlS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ and TlSe . *J. Phys. Chem. Solids*. 1971. Vol. 32. № 6. P. 1099–1110.
4. Pankove J. I. *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, New Jersey. 1971. 422 p.
5. Vytautas Grivickas, Vitalijus Bikbajevs, and Paulius Grivickas. Indirect absorption edge of TlGaSe_2 crystals *Phys. stat. sol. (b)*. 2006. Vol. 243. №. 5. P. R31–R33.
6. Simon Johnsen, Zhifu Liu, John A. Peters, Jung-Hwan Song, Sebastian C. Peter, Christos D. Malliakas, Nam Ki Cho, Hosub Jin, Arthur J. Freeman, Bruce W. Wessels, and Mercouri G. Kanatzidis. Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-Gap Semiconductors: TlGaSe_2 for Radiation Detectors. *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 3120–3128.
7. Mott N. F., Davis E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press, New York. 1971. 590 p.
8. Гулямов Г., Шарибаев Н. Ю. Влияние температуры на ширину запрещенной зоны полупроводника. *Физическая инженерия поверхности*. 2011. Т. 9. № 1. С. 40–43.
9. Myronchuk G. L., Zamurueva O. V., Parasyuk O. V., Piskach L. V., Fedorchuk A. O., AlZayed N. S., El-Naggar A. M., Ebothe J., Lis M., Kityk I. V. Structural and optical properties of novel optoelectronic $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$ single crystals. *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2014. Vol. 25. P. 3226–3232.
10. Davydyuk G. E., Piasecki M., Parasyuk O.V., Myronchuk G. L., Fedorchuk A. O., Danylchuk S. P., Piskach L. V., Mozolyuk M. Yu., AlZayed N., Kityk I. V. Twophoton absorption of $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25$) single crystalline alloys and their nanocrystallites. *Optical Materials*. 2013. Vol. 35. P. 2514–2518.
11. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographie Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* 1953. Vol. 92. № 5. P. 1324–1324.
12. Yang Z., Homewood K. P., Finney M. S., Harry M. A., Reeson K. J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting FeSi_2 . *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. № 3. P. 1958–1963.
13. Beaudoin M., DeVries A. J. G., Johnson S. R., Laman H., Tiedje T. Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures. *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 70. P. 3540–3542.
14. Kurik, M. V. (1971). Urbach rule. *Phys. Status Solidi A.*, 8, 9–30.
15. Kurik, M. V. (1991). Experimental evaluation of exciton-phonon interaction constant. *Fiz. Tverd. Tela.*, 33, 615–618.
16. Piasecki M., Myronchuk G. L., Zamurueva O. V., Khyzhun O. Y., Parasyuk O. V., Fedorchuk A. O., Albassam A., El-Naggar, Kityk A. M., I. V. Huge Operation by Energy Gap of Novel Narrow Band Gap $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{B}_x\text{Se}_2$ ($\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}$): DFT, X-ray Emission and Photoconductivity Studies. *Mater. Res. Express*. 2016. Vol. 3. № 2. P. 025902.
17. Paucar R., Itsuwa H., Wakita K., Shim Y., Alekperov O., Mamedov N. Phase transitions and Raman scattering spectra of TlGaSe_2 . *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. Vol. 619 P. 012018.
18. Abay B., Güder H. S., Efeoglu H., Yoğurtçu Y. K. Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach-Martienssen's tail in the absorption spectra of the layered semiconductor $\text{Ti}_2\text{GaInSe}_4$. *J. Phys. Chem. Solids*. 2001. Vol. 62. P. 747–752.

REFERENCES:

1. Mozolyuk, M. Yu., Piskach, L. V., Fedorchuk, A. O., Kityk, I. V., Olekseyuk, I. D., & Parasyuk, O. V. (2011). Phase diagram of the quasi-binary system $\text{TlInSe}_2\text{--SnSe}_2$. *J. Alloys Compd.*, 509, 2693–2696.
2. Myronchuk, G. L., Davydyuk, G. E., Parasyuk, O. V., Khyzhun, O. Y., Andrievski, R. A., Fedorchuk, A. O., Danylchuk, S. P. et. al. (2013). $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25$) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24, 3555–3563.
3. Itoga, R. S., & Kannewurf, C. R. (1971). Electrical resistivity, hall effect and optical absorption in TlS , $\text{TlS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ and TlSe . *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 1099–1110.
4. Pankove, J. I. (1971). *Optical Processes in Semiconductors*. Prentice-Hall, New Jersey.
5. Vytautas Grivickas, Vitalijus Bikbajevs, and Paulius Grivickas. (2006). Indirect absorption edge of TlGaSe_2 crystals *Phys. stat. sol. (b)*, 243, R31–R33.
6. Simon Johnsen, Zhifu Liu, John A. Peters, Jung-Hwan Song, Sebastian C. Peter, Christos D. Malliakas et. al. (2011). Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-Gap Semiconductors: TlGaSe_2 for Radiation Detectors. *Chem. Mater.*, 23, 3120–3128.

7. Mott N. F., Davis E. A. (1971). *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, New York.
8. Huliymov, H., & Sharybaev, N. Yu. (2011). Vliyaniye temperatury na shyrynu zapreshchennoi zony poluprovodnyka [Effect of temperature of the bandgap energy of a semiconductor]. *Fyzycheskaia ynzheneryia poverkhnosty – Journal of Surface Physics and Engineering*, 9, 40–43.
9. Myronchuk, G. L., Zamurueva, O. V., Parasyuk, O. V., Piskach, L. V., Fedorchuk, A. O., AlZayed, N. S. et. al. (2014). Structural and optical properties of novel optoelectronic $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$ single crystals. *J. Mater Sci: Mater Electron*, 25, 3226–3232.
10. Davydyuk, G. E., Piasecki, M., Parasyuk, O. V., Myronchuk, G. L., Fedorchuk, A. O., Danylchuk, S. P. et. al. (2013). Twophoton absorption of $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25$) single crystalline alloys and their nanocrystallites. *Optical Materials*, 35, 2514–2518.
11. Urbach, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids (1953). *Phys. Rev.*, 92, 1324–1324.
12. Yang, Z., Homewood, K. P., Finney, M. S., Harry, M. A., & Reeson, K. (1995). J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting FeSi_2 . *J. Appl. Phys.*, 78, 1958–1963.
13. Beaudoin, M., DeVries, A. J. G., Johnson, S. R., Laman, H., Tiedje, T. (1997). Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures. *Appl. Phys. Lett.*, 70, 3540–3542.
14. Kurik, M. V. (1971). Urbach rule. *Phys. Status Solidi A*. Vol. 8. P. 9–30.
15. Kurik, M. V. (1991). Experimental evaluation of exciton-phonon interaction constant. *Fiz. Tverd. Tela*. Vol. 33. P. 615–618.
16. Piasecki, M., Myronchuk, G. L., Zamurueva, O. V., Khyzhun, O. Y., Parasyuk, O. V., Fedorchuk, A. O. et. al. (2016). Operation by Energy Gap of Novel Narrow Band Gap $\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{B}_x\text{Se}_2$ ($\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}$): DFT, X-ray Emission and Photoconductivity Studies. *Mater. Res. Express*, 3, 025902.
17. Paucar, R., Itsuwa, H., Wakita, K., Shim, Y., Alekperov, O., & Mamedov, N. (2015). Phase transitions and Raman scattering spectra of TlGaSe_2 . *Journal of Physics: Conference Series*, 619, 012018.
18. Abay, B., Güder, H. S., Efeoglu, H., & Yoğurtçu, Y. K. (2001). Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach-Martienssen's tail in the absorption spectra of the layered semiconductor $\text{Tl}_2\text{GaInSe}_4$. *J. Phys. Chem. Solids*, 62, 747–752.