

УДК 621.315.592

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2022-2-2>**Оксана ЗАМУРУЄВА**

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної та комп'ютерної фізики імені А.В. Свідзинського, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

Scopus Author ID: 56181742100

Бібліографічний опис статті: Замуруєва, О., (2022) Властивості халькогенідних напівпровідників групи $A^I B^{III} C_2^{VI}$ *Фізика та освітні технології*, 2, 9–15, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2022-2-2>

ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ ГРУПИ $A^I B^{III} C_2^{VI}$

Показано, якщо на один аніон алмазоподібних і похідних від них структур припадає одна октаедрична та дві тетраедричні пустоти, коли катіони мають заповнювати половину тетраедричних пустот, це означає, що на формульну одиницю $Ag_2In_2SiSe_6$ для утворення бездефектної моделі потрібно шість катіонів. Для іонів Ag^+ у халькопіритній структурі відводиться 25 % усіх пустот (1/4 частину). У структурі $Ag_2In_2SiSe_6$ аргентум заповнює 16,7 % (1/6 частину) загальної кількості тетраедричних пустот. При переході $AgInSe_2$ до $Ag_2In_2SiSe_6$ індій замінюється германієм, тому загальна кількість заповнених тетраедрів (In , Si) Se_4 на комірку залишається незмінною, а позиції Аргентуму стають дефектними.

При порівнянні на основі єдиної енергетичної шкали рентгенівських емісійних смуг $Se K\beta_2$ і рентгенівських фотоелектронних спектрів валентної зони кристалів показано, що значний внесок до верхньої частини валентної зони здійснюють $Se 4p$ -стани. Визначено енергії зв'язку основних електронів складових елементів неопромінених й опромінених іонами Ar^+ поверхонь кристалів. Спостерігаємо деяку чутливість до бомбардування їх іонами Ar^+ з енергією 3,0 кеВ упродовж 5 хв. Вміст атомів індію (In) в шарах збільшився в 1,4 – 1,5 рази, атомів селену (Se) – не змінився.

Оцінено ефективну масу електронів і дірок із застосуванням потенціалу DFT/PBE для різних структур у двох взаємоперпендикулярних напрямках. Відношення обчисленої ефективної маси електронів до вільного електрона становить 0,1449.

Оцінено ширину забороненої зони при різних температурах, значення E_g для сполуки $Ag_2In_2SiSe_6$ становлять 1,76 еВ (100 К) та 1,68 еВ (300 К). У роботі встановлено, що кристали $Ag_2In_2SiSe_6$ прямозонні напівпровідники. Виконання правила Урбаха й велике значення E_U засвідчує, що кристали належать до дефектних напівпровідників, які за своєю електронною структурою наближаються до неупорядкованих систем.

Ключові слова: основні рівні, енергія активації, прямо зонні напівпровідники, правило Урбаха.

Оксана ZAMURUEVA

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at the Department of Theoretical and Computer Physics named by A.V. Svidzynskyi, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

Scopus Author ID: 56181742100

To cite this article: Zamurueva, O. (2022) Vlastyvosti halkogenidnyh napivprovodnykiv grupi $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (Properties of chalcogenide semiconductors of the group $A^I B^{III} C_2^{VI}$) *Physics and educational technology*, 2, 9–15, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2022-2-2>

PROPERTIES OF CHALCOGENIDE SEMICONDUCTORS OF GROUP $A^I B^{III} C_2^{VI}$

It is shown that if one anion of diamond-like structures and structures derived from them has one octahedral and two tetrahedral voids, when cations must fill half of the tetrahedral voids, this means that six cations are required per $Ag_2In_2SiSe_6$ formula unit to form a defect-free model. For Ag^+ ions in the chalcopyrite structure, 25% of all voids (1/4 part) are allocated. In the $Ag_2In_2SiSe_6$ structure, argentine fills 16.7% (1/6th) of the total number of tetrahedral voids. In the transition from $AgInSe_2$ to $Ag_2In_2SiSe_6$, indium is replaced by germanium, so the total number of filled (In , Si) Se_4 tetrahedra per cell remains unchanged, and Argentine positions become defective.

A comparison based on a single energy scale of the X-ray emission bands of $Se K\beta_2$ and the X-ray photoelectron spectra of the valence band of crystals shows that a significant contribution to the upper part of the valence band is made by $Se 4p$ states. The binding energies of core electrons of the constituent elements of non-irradiated and Ar^+ ion-irradiated crystal

surfaces were determined. We observe some sensitivity to their bombardment with Ar^+ ions with an energy of 3.0 keV for 5 min. The content of indium atoms (In) in the layers increased by 1.4-1.5 times, selenium atoms (Se) did not change.

The effective mass of electrons and holes was estimated using the DFT/PBE potential for various structures in two mutually perpendicular directions. The ratio of the calculated effective mass of electrons to the free electron is 0.1449.

The band gap at different temperatures was evaluated, the values E_g for the compound $Ag_2In_2SiSe_6$ are 1.76 eV (100K) and 1.68 eV (300K). The work established that $Ag_2In_2SiSe_6$ crystals are direct-band semiconductors. The fulfillment of Urbach's rule and its great significance proves that the crystals belong to defective semiconductors, which in terms of their electronic structure are close to disordered systems.

Key words: core levels, activation energy, direct bandgap semiconductors, Urbach's rule.

Вступ. В сучасному світі у різних галузях оптоелектронної техніки широко застосовують комплексні халькогеніди срібла (Khyzhun, 1996). Деякі з цих халькогенів використовують як фотоелементи, вузькосмугові оптичні фільтри (Lazarev, 1993), і тощо. Багато представників цієї групи має нецентросиметричну структуру (Khyzhun, 1996) й перспективні для нелінійної оптики.

Сполуки із загальною формулою $AgB^III X_2$ (B^III – Ga, In; X – S, Se, Te) кристалізуються в структурі халькопїриту і є електронно-хімічними аналогами бінарних сполук $A^IV B^VI$ (Lazarev, 1993). Найбільш широко застосовуються сьогодні, знайшли $AgGaS_2$ і $AgGaSe_2$ – одні з кращих нелінійних оптичних матеріалів для ближньої ІЧ-області спектра електромагнітного випромінювання (Olekseyuk, 1996). Додавання дихалькогенів германію до вказаних вище кристалів приводить до утворення сполук $AgGaGeS_4$ (Halyan, 2009) й $AgGaGe_3Se_8$ (Badikov, 1991), що кристалізуються в орторомбічній структурі й мають кращі нелінійно-оптичні властивості порівняно з потрійними сполуками. Вплив інших дихалькогенів, зокрема дихалькогену кремнію на сполуки типу $AgB^III X_2$ недостатньо вивчений. Тетрарні кристали $Ag_2In_2SiSe_6$ мають потенційне застосування в інфрачервоній оптоелектроніці, квантовій електроніці, світловипромінювальних діодах і сонячних системах як перспективні вузькосмугові напівпровідникові матеріали (Zhang, 2012).

Мета роботи. Дослідити властивості халькогенідних напівпровідників групи $A^IV B^III C_2^{VI}$, а саме $Ag_2In_2SiSe_6$.

Методика та техніка експерименту. Халькогенідні сполуки вирощувались за методом Бріджмена-Стокбаргера. В результаті були отримані монокристали, розміри яких придатні для фізичних досліджень.

Для вивчення структурних, електронних, оптичних параметрів досліджуваних кристалів використано теорію функціоналу щільності (DFT) із відбором двох різних потенціалів.

Для вимірювання енергії зв'язку основних рівнів електронів атомів використано метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФ), а також для запису РФ-спектрів валентних електронів. Як спектрограф використовувався монохроматор МДР – 208 з комп'ютерною системою управління і обробкою результатів експерименту. При дослідженні спектрів поглинання світла використовувався кремнієвий фотоприймач.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Насамперед у роботі (Makowska-Janusik, 2014) оптимізовано геометрію обох досліджуваних структур. Розмір елементарної комірки й симетрія структури збережені під час процедури оптимізації геометрії. Схема Бройдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно (BFGS) використана як алгоритм мінімізації. Обрано такі конвергентні параметри оптимізації: енергія, що дорівнює 2×10^{-5} еВ/атом; сила, що діє на атом, менша за 0,01 еВ/Å, тиск, що діє на атом, менший, за 0,02 ГПа, максимальне атомне зміщення дорівнює 5×10^{-4} Å.

Електронну обмінно-кореляційну енергію враховували в межах узагальненої градієнтної апроксимації (GGA), використовуючи потенціал Пердю – Бурке – Ернцхофа (PBE). Щоб виконати розрахунки з найменшою можливою граничною енергією для базису плоских хвиль, в обчисленнях потрібно використовувати псевдопотенціали, які зберігають норму. Псевдоатомні обчислення виконані для Ag 4s2 4p6 4d10 5s1, In 5s2 5p1, Si 3s2 3p2, Se 4s2 4p4. Гранична енергія базису плоских хвиль дорівнює 650 еВ. Інтегрування за відібраними особливими точками по зоні Бріллюєна здійснювали за допомогою методу Монкхорста – Пака, застосовуючи спеціальну К-точкову сітку розміром $3 \times 5 \times 3$. Повну енергію вважають конвергованою, коли допустиме відхилення самоузгодженого поля (SCF) становить 10^{-5} еВ/атом. Обчислення елементарної комірки, виконані

для обох систем, створені елементарні комірки представлені на рис. 1.

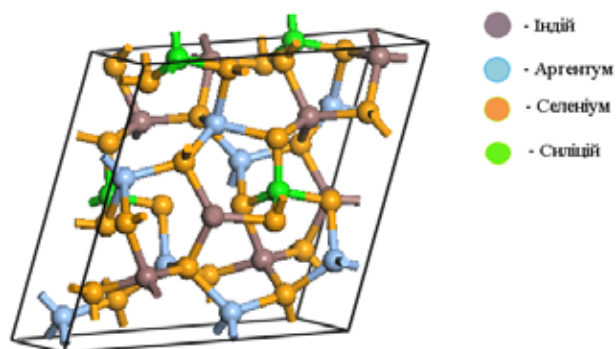


Рис. 1. Елементарна комірка $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$

У структурі знайденої сполуки можна чітко виділити аніонну підрешітку Селену, тетраедричні порожнини якої частково заповнені катіонами аргентуму, германію та індію. Порядок розміщення катіонів у тетраедричних порожнинах вибрано відповідно до розмірів порожнин й іонних радіусів металів. У структурі досліджуваної сполуки існує три види таких порожнин: найбільші – радіусом 0,073 – 0,074 нм; середні – 0,062 нм; найменші – 0,034 нм. Ці розміри усереднені для кожної з порожнин, оскільки майже всі координаційні многогранники катіонів деформовані. Можна також оцінити радіуси порожнин із найкоротших міжатомних віддалей Se-Se, вважаючи, що аніони утворюють жорсткі тетраедри. Отже, аргентум має заповнювати порожнини з найбільшим, індій – із середнім, германій – із найменшим радіусом.

Отже, якщо на один аніон алмазоподібних і похідних від них структур припадає одна октаедрична та дві тетраедричні порожнини, коли катіони мають заповнювати половину тетраедричних порожнин, це означає, що на формульну одиницю $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ для утворення бездефектної моделі потрібно шість катіонів. Для іонів Ag^+ у халькопіритній структурі відводиться 25 % усіх порожнин (1/4 частину). У структурі $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ аргентум заповнює 16,7 % (1/6 частину) загальної кількості тетраедричних порожнин. При переході AgInSe_2 до $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ індій заміщується германієм, тому загальна кількість заповнених тетраедрів $(\text{In}, \text{Si}) \text{Se}_4$ на комірку залишається незмінною, а позиції Аргентуму стають дефектними. Унаслідок відсутності одного із шести всіх необхідних на формульну одиницю катіонів різко змінюється

тетрагональна симетрія структури на низькосиметричну моноклінну.

На сьогодні фізико-хімічні властивості сполук $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ недостатньо вивчені. У літературі немає даних про експериментальні вимірювання й «першопринципні» розрахунки електронної структури селенідів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$. У багатьох експериментальних дослідженнях та «першопринципних» розрахунках зонної структури бінарних, тернарних і тетрарних ді- й тетрасульфідів (селенідів) було встановлено, що їх електронні структури визначаються значними внесками валентних S (Se) p-станів по всій області валентної зони (Khyzhun, 2014).

Рентгенівські емісійні Se $K\beta_2$ -смуги досліджуваних селенідів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ суміщено в єдиній енергетичній шкалі з їх рентгенівськими фотоелектронними спектрами валентних електронів. У межах досліджень розглядаємо вплив опромінення іонами Ar^+ , як метод очищення поверхні, що широко застосовують в епітаксійних технологіях (Hüfner, 2013).

Оглядові рентгенівські фотоелектронні спектри неопромінених й опромінених іонами Ar^+ поверхонь кристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ (Hüfner, 2013) наведено на рис. 2. Очевидно, що всі спектральні характеристики, за винятком 1s рівнів та Оже-ліній вуглецю та кисню, належать до основних рівнів або Оже-ліній складових елементів. Коли поверхні піддаються впливу повітря впродовж порівняно тривалого часу (кілька тижнів), жодної активної хімічної взаємодії з киснем не спостерігається. Відносні інтенсивності ліній O1s досить невеликі (рис. 2) на досліджуваних неопромінених поверхнях кристалів, при чому не виявлено будь-яких слідів присутності кисню після бомбардування іонами Ar^+ поверхонь $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$. Отримані РФС-дані вказують на низьку гігроскопічність поверхонь кристалів, що важливе для використання таких матеріалів у пристроях, що працюють в умовах навколишнього середовища.

Значення енергії зв'язку основних електронів складових елементів неопромінених й опромінених іонами Ar^+ поверхонь кристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ наведено в табл. 1. Отримані результати показують деяку чутливість поверхонь кристалів до бомбардування їх іонами Ar^+ з енергією 3,0 кеВ упродовж 5 хв. Вміст атомів індію (In) в шарах збільшився в 1,4 – 1,5 рази, атомів селену (Se) – не змінився.

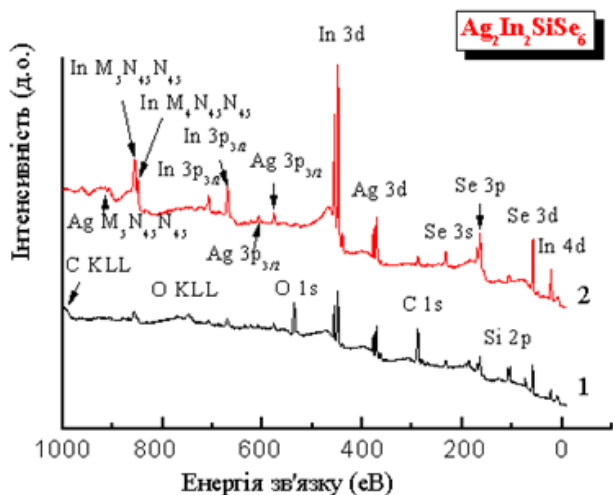


Рис. 2. Оглядові рентгенівські фотоелектронні спектри досліджуваних поверхонь кристалів $Ag_2In_2SiSe_6$ для: 1 – неопромінених; 2 – опромінених іонами Ar^+

Отже, така обробка не змінює значення енергій зв'язку остовних електронів усіх атомів – складових елементів сполук $Ag_2In_2SiSe_6$, окрім індію (In). З даних, наведених у табл. 1, опромінення іонами Ar^+ поверхонь кристалів знижує значення енергій зв'язку остовних In 3d та In 4d електронів приблизно на 0,2 еВ.

Таблиця 1
Енергії зв'язку (в еВ*) остовних рівнів складових елементів необроблених та опромінених іонами Ar^+ поверхонь кристалів $Ag_2In_2SiSe_6$

Остовний рівень/валентна зона	$Ag_2In_2SiSe_6$ / необроблена поверхня	$Ag_2In_2SiSe_6$ / поверхня опромінена іонами Ar^+
максимум валентної зони	4,74	4,65
In 4d	17,56	17,34
Si 2p	100,67	100,58
Se 3p _{3/2}	159,79	159,75
Se 3p _{1/2}	165,51	165,55
Ag 3d _{5/2}	367,11	367,19
Ag 3d _{3/2}	373,18	373,15
In 3d _{5/2}	444,08	443,87
In 3d _{3/2}	451,72	451,46

* Похибка вимірювань $\pm 0,05$ еВ.

** Похибка вимірювань $\pm 0,1$ еВ.

Під час досліджень електронних властивостей і оптичних характеристик обчислено електронні зонні структури кристалів $Ag_2In_2SiSe_6$ із застосуванням потенціалів DFT/PBE і DFT/B3LYP.

Насамперед геометрії двох зазначених систем було оптимізовано, зберігаючи симетрію кристалів і параметрів ґратки, точкова група була визначена як C_c . Експериментально одержані міжатомні відстані та дані, що теоретично отримані після оптимізації геометрії, наведені в табл. 1.

Таблиця 2
Міжатомні відстані в кристалах

Ідентифікація зв'язку	Довжина зв'язку	
	$Ag_2In_2SiSe_6$	
	Експ [нм]	DFT/PBE [нм]
Ag1-Se1	0,2711	0,274496
Ag1-Se2	0,2648(8)	0,266620
Ag1-Se4	0,2745(15)	0,270416
Ag1-Se5	0,2671(14)	0,272499
Ag2-Se2	0,2690(14)	0,269275
Ag2-Se3	0,2799(11)	0,282534
Ag2-Se5	0,2652(15)	0,268887
Ag2-Se6	0,2693(10)	0,267130
In1-Se1	0,2654	0,254664
In1-Se2	0,2607(13)	0,254939
In1-Se5	0,2654(13)	0,254435
In1-Se6	0,2631(14)	0,254332
In2-Se2	0,2588(14)	0,255183
In2-Se3	0,2588(12)	0,254757
In2-Se4	0,2573(13)	0,252890
In2-Se5	0,2597(9)	0,253565
Si / Ge-Se1	0,2330	0,226638
Si / Ge-Se3	0,222(2)	0,225268
Si / Ge-Se4	0,227(3)	0,225843
Si / Ge-Se6	0,225(2)	0,228132

Обчислена дисперсія зонної структури – основа для розрахунку ефективних мас носіїв. Ефективну масу електронів (m_e^*) визначено (Makowska-Janusik, 2014) за кривизною в нижній частині зони провідності в k -просторі. Діагональні елементи тензора ефективної маси для електронів і дірок обчислено за рівнянням навколо Γ точки зони Брілюєна для зони провідності та валентної зони, відповідно:

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \quad (1).$$

Ефективну масу електрона визначають через узгодження структури зони провідності з параболічною функцією.

Відношення обчисленої ефективної маси електронів до вільного електрона для кристалів $Ag_2In_2SiSe_6$ дорівнює 0,1449. Рухливість електронів у напрямку, паралельному до осей α елементарних комірок нижча, ніж у перпен-

дикулярному напрямку (див. табл. 3), підтверджуючи значну анізотропію. Варто наголосити, що отримані параметри оцінено без урахування електрон-фононої взаємодії, яка спричиняє розширення енергетичних зон й особливо сильна в халькогенідних сполуках.

Для експериментальної оцінки ширини забороненої зони проведено спектральне дослідження коефіцієнта пропускання й відбивання (Andreev, 2000). Коефіцієнт поглинання розраховано за зареєстрованими спектрами пропускання за формулою (2) (Makowska-Janusik, 2014):

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

На рис. 3. представлено залежності $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$. Оскільки встановлено, що досліджувані сполуки – прямозонні напівпровідники, то ширину забороненої зони (E_g) оцінювали екстраполяцією прямолінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона $h\nu$ до перетину з віссю абсцис.

Отримані нами значення E_g для сполуки $Ag_2In_2SiSe_6$ становлять 1,76 eV (100 K) та 1,68 eV (300 K). Зі збільшенням температури ширина забороненої зони зменшується (рис. 3), що може бути зумовлено: а) взаємним відштовхуванням рівнів у зонах при збільшенні електрон-фононої взаємодії; б) тепловим розширенням решітки (ангармонізм коливань) і відповідною залежністю енергетичної щільності від сталої решітки; в) згладжуванням періодичного потенціалу, що описується фактором Дебая-Уоллера; г) взаємодією міжзонних станів.

Найбільший вклад у зміну ширини забороненої зони вносять перших два механізми. Розраховані температурні коефіцієнти зміни ширини забороненої зони ($\frac{\partial E_g}{\partial T}$) становлять $-0,35 \cdot 10^{-3}$

eВ/К. Як видно з отриманих результатів, температурні коефіцієнти має негативний знак, а це дає змогу припустити, що внесок електрон-фононої взаємодії при збільшенні температури більший, ніж внесок від теплового розширення решітки.

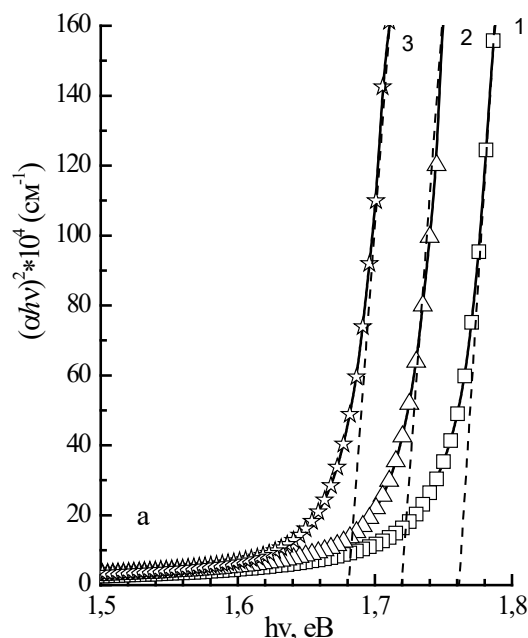


Рис. 3. Енергетична залежність коефіцієнта поглинання світла $\alpha = \alpha(h\nu)$ для кристалів $Ag_2In_2SiSe_6$ за різних температур T , К: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300

Нижче області сильного поглинання слідує експоненційна залежність α від $h\nu$ («хвіст» Урбаха) (Urbach, 1953). Для пояснення такої експоненційної залежності було запропоновано декілька механізмів: варіації ширини забороненої зони зумовлені флуктуаціями густини, а також розширення краю зони, яке індуковане внутрішніми електричними полями. У роботі (Meisel, 1989) висунуто припущення, що край

Таблиця 3

Ефективна маса електронів і дірок, обчислена при застосуванні потенціалу DFT/PBE для різних структур у двох взаємноперпендикулярних напрямках

Структура	Ефективна маса електронів		Ефективна маса дірок	
	$m_e^* \parallel \alpha$	$m_e^* \perp \alpha$	$m_h^* \parallel \alpha$	$m_h^* \perp \alpha$
$Ag_2In_2SiSe_6$	0,1944 m_e	0,1449 m_e	0,5372 m_e	0,4015 m_e
$Ag_2In_2SiSe_6 + Se_6$	0,2014 m_e	0,5008 m_e	2,0568 m_e	0,5045 m_e
$Ag_2In_2SiSe_6 + Ag$	0,7007 m_e	0,1899 m_e	3,2632 m_e	2,2294 m_e

поглинання відображає появу густини станів унаслідок флуктуації кутів і довжин зв'язків.

У досліджуваних зразках на експоненційній ділянці залежність α від $h\nu$ підпорядковується правилу Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(E - E_0 / E_U), \quad (3)$$

Форма краю поглинання, яка описана емпіричним правилом Урбаха, добре виконується для багатьох кристалічних й аморфних сполук (Meisel, 1989). Для кристалічних напівпровідників за низьких температур $T < T_0$ (де T_0 – характеристична температура) величина E_U не залежить від T , але залежить від концентрації дефектів. За $T > T_0$ E_U залежить від температури за законом: $E_U = cT$, де c – константа.

Для аморфних напівпровідників T_0 значно більше, ніж для кристалічних речовин, які підпорядковані правилу Урбаха. Для більшості з них T_0 лежить вище температури розм'якшення, тому можна вважати, що E_U для аморфних сполук не залежить від температури.

Виконання правила Урбаха й велике значення E_U засвідчує, що кристали $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$

належать до дефектних напівпровідників, які за своєю електронною структурою наближаються до неупорядкованих систем. Водночас, оскільки речовини – складні фази, вони багаті структурними дефектами і домішкового, і технологічного походження, які утворюють енергетичні рівні в забороненій зоні напівпровідника. Тому слід сподіватися, що спектр електронних станів у досліджуваних сплавах подібний до таких, як у сильнодефектних неупорядкованих або аморфних напівпровідниках.

Висновки. За розрахунками зонної структури встановлено, що кристали $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ прямозонні напівпровідники. Порівняння на основі єдиної енергетичної шкали рентгенівських емісійних смуг $\text{Se K}\beta_2$ і рентгенівських фотоелектронних спектрів валентної зони кристалів дає підстави зробити висновок, що значний внесок до верхньої частини валентної зони здійснюють $\text{Se } 4p$ -стани. Оцінено ширину забороненої зони за $T=100$ К і $T=300$ К. Обчислений термічний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони для інтервалу 100 – 300К становить $3,5 \cdot 10^{-4}$ і $4,0 \cdot 10^{-4}$ eB/K.

ЛІТЕРАТУРА:

1. O. Y. Khyzhun, Y. V. Zaulychny, E. A. Zhurakovsky Electronic Structure of Tungsten and Molybdenum Germanides Synthesized at High Pressures *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 244, № 1–2. P. 107–112.
2. V. B. Lazarev, Z. Z. Kish, E. Yu. Peresh, E. E. Semrad. Complex Chalcogenides in $A_{\text{I}}-B_{\text{III}}-C_{\text{VI}}$ Systems *Moscow : Metallurgiya.* 1993. 240 p.
3. I. D. Olekseyuk, A. V. Gulyak, L. V. Sysa [et al.] Crystal Chemical Properties and Preparation of Single Crystals of $\text{AgGaSe}_2-\text{GeSe}_2$ γ -solid Solutions *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 241. № 1–2. P. 187–190.
4. V. V. Halyan, M. V. Shevchuk, G. Ye. Davydyuk [et al.] Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in $\text{AgGaSe}_2+\text{GeSe}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ system *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2009. Vol. 12, № 2. P. 138–142.
5. V. V. Badikov, A. G. Tyulyupa, G. S. Shevyrdyaeva, S. G. Sheina Solid Solu in the $\text{AgGaS}_2-\text{GeSe}_2$ and $\text{AgGaSe}_2-\text{GeSe}_2$ System *Inorg. Mater.* 1991. Vol. 27, № 2. P. 177–180.
6. Y. Zhang, X. Sun, P. Zhang [et al.] Structural Properties and Quasiparticle Band Structures of Cu-based Quaternary Semiconductors for Photovoltaic Applications *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111, № 6. P. 063709-6.
7. M. Makowska-Janusik, I. V. Kityk, G. Myronchuk [et al.] Manifestation of Intrinsic Defects in the Band Structures of Quaternary Chalcogenide $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ and $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ Crystals *Cryst. Eng. Commun.* 2014. Vol. 16, № 40. P. 9534–9544.
8. O. Y. Khyzhun, G. L. Myronchuk, O. V. Zamurueva, O. V. Parasyuk Electronic Structure and Photoelectrical Properties of $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ and $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ *Opt. Mater.* 2014. Vol. 38. P. 10–16.
9. S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, Springer Science & Business Media, 2013.
10. Yu. Andreev, P. Geiko, V. Voevodin, A. Gusamov Optical Properties of $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ Crystals *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 39, № S1. P. 94–95.
11. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids *Phys. Rev.* 1953. Vol. 92, № 5. P. 1324.
12. A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan, X-Ray Spectra and Chemical Binding New York: Springer-Verlag, 1989.

REFERENCES:

1. O. Y. Khyzhun, Y. V. Zaulychny, E. A. Zhurakovsky Electronic Structure of Tungsten and Molybdenum Germanides Synthesized at High Pressures *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 244, № 1–2. P. 107–112.

2. V. B. Lazarev, Z. Z. Kish, E. Yu. Peresh, E. E. Semrad. Complex Chalcogenides in A_I-B_{III}-C_{VI} Systems *Moscow : Metallurgiya*. 1993. 240 p.
3. I. D. Olekseyuk, A. V. Gulyak, L. V. Sysa [et al.] Crystal Chemical Properties and Preparation of Single Crystals of AgGaSe₂-GeSe₂ γ -solid Solutions *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 241. № 1–2. P. 187–190.
4. V. V. Halyan, M. V. Shevchuk, G. Ye. Davydyuk [et al.] Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in AgGaSe₂+GeSe₂ \leftrightarrow AgGaS₂+GeSe₂ system *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2009. Vol. 12, № 2. P. 138–142.
5. V. V. Badikov, A. G. Tyulyupa, G. S. Shevyrdyaeva, S. G. Sheina Solid Solu in the AgGaS₂-GeSe₂ and AgGaSe₂-GeSe₂ System *Inorg. Mater.* 1991. Vol. 27, № 2. P. 177–180.
6. Y. Zhang, X. Sun, P. Zhang [et al.] Structural Properties and Quasiparticle Band Structures of Cu-based Quaternary Semiconductors for Photovoltaic Applications *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111, № 6. P. 063709-6.
7. M. Makowska-Janusik, I. V. Kityk, G. Myronchuk [et al.] Manifestation of Intrinsic Defects in the Band Structures of Quaternary Chalcogenide Ag₂In₂SiSe₆ and Ag₂In₂GeSe₆ Crystals *Cryst. Eng. Commun.* 2014. Vol. 16, № 40. P. 9534–9544.
8. O. Y. Khyzhun, G. L. Myronchuk, O. V. Zamurueva, O. V. Parasyuk Electronic Structure and Photoelectrical Properties of Ag₂In₂SiSe₆ and Ag₂In₂GeSe₆ *Opt. Mater.* 2014. Vol. 38. P. 10–16.
9. S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, Springer Science & Business Media, 2013.
10. Yu. Andreev, P. Geiko, V. Voevodin, A. Gusamov Optical Properties of AgGa_xIn_{1-x}Se₂ Crystals *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 39, № S1. P. 94–95.
11. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids *Phys. Rev.* 1953. Vol. 92, № 5. P. 1324.
12. A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan, X-Ray Spectra and Chemical Binding New York: Springer-Verlag, 1989.