

УДК 544.015.33:548.5

Людмила ПІСКАЧ¹, Ганна МАХНОВЕЦЬ², Галина МИРОНЧУК²

СИСТЕМА $TlInS_2$ – ZnS ТА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛУ $TlInS_2:Zn^{2+}$

¹*Кафедра неорганічної та фізичної хімії,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
проспект Волі 13, 43025 Луцьк, Україна*

²*Кафедра фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
проспект Волі 13, 43025 Луцьк, Україна
e-mail: lyuda0760@ukr.net*

Досліджено взаємодію в системі $TlInS_2$ – ZnS (евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю вихідних компонентів у твердому стані; координати точки евтектики: 90 мол.% $TlInS_2$ / 10 мол.% ZnS та 997 К); отримано монокристал легований атомами Zn з вихідним складом 2 мол. % ZnS . В інтервалі 100–300 К досліджено спектральний розподіл коефіцієнта поглинання, оцінено ширину забороненої зони у прямих дозволених переходах.

Ключові слова: фазова діаграма, рентгенофазовий аналіз, диференційний термічний аналіз, твердий розчин, монокристал, легування, ширина забороненої зони.

Вступ

Талій(I) індій(III) дисульфід належить до великої групи потрійних халькогенідів $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ з яскраво вираженою шаруватою структурою, в яких із зниженням температури реалізується складна послідовність фазових переходів [1, 2] з утворенням неспіврозмірних фаз. Характерна особливість кристалів цієї сім'ї – наявність напівпровідникових і сегнетоелектричних властивостей. Оскільки кристалічна структура сполук зазначеного типу є шаруватою, то це, зазвичай, призводить до утворення політипних модифікацій, що значно позначається на їхніх фізичних властивостях [3–5]. Сучасний розвиток твердотільної електроніки потребує пошуку нових напівпровідникових матеріалів, детальнішого вивчення їхніх фізичних властивостей. З цього погляду цікаво отримати тверді розчини на основі потрійних сполук $TlInS(Se, Te)_2$ і дослідити їхні фізичні властивості [6–8].

$TlInS_2$ плавиться конгруентно за 1048 К. Відомо п'ять стабільних структурних модифікацій цієї сполуки – моноклінна [9, 10], ромбічна [9], тетрагональна [11], гексагональна [12, 13] та триклінна [14]. Проте на діаграмі стану проявляється лише одне поліморфне перетворення за 803 К [15]: поблизу температури ліквідуса стійкою є гексагональна модифікація з ПГ $R6_3/mmc$ [12], а за нижчих температур – моноклінна модифікація з ПГ $C2/c$ [10].

ZnS – конгруентна сполука з температурою плавлення 1830 К, може існувати у структурах сфалериту (ПГ $F-43m$) чи вюрциту (ПР $P63mc$) [16].

Мета нашого дослідження – побудувати діаграми фазових рівноваг у системі $\text{TlInS}_2\text{-ZnS}$, розробити технології синтезу та вирощування монокристалів твердих розчинів на основі TlInS_2 , отримати монокристал з вихідним складом 98 мол.% TlInS_2 / 2 мол.% ZnS , дослідити спектральні залежності коефіцієнта оптичного поглинання в інтервалі температур 100–300 К.

Методика експерименту

Для дослідження фазових рівноваг у системі $\text{TlInS}_2\text{-ZnS}$ виготовили 15 сплавів. Для їхнього синтезу використовували високочисті прості речовини талій, цинк, індій і сірку (вміст основного компонента не менше ніж, 99,99 мас. %). Синтез зразків проводили однотемпературним методом шляхом сплавляння стехіометричних кількостей простих речовин у вакуумованих до 10–2 Па кварцових ампулах у печі шахтного типу. Ампули з шихтою на початковому етапі нагрівали до 720 К зі швидкістю 30 К/год, за якої витримували впродовж доби (для зв'язування сірки); потім нагрівання проводили до 1000–1350 К залежно від складу зразків (20 К/год). За максимальної температури витримка становила 5 год. Охолоджували зразки зі швидкістю 10–20 К/год. Гомогенізуюче відпалювання проводили за 670 К протягом 240 год. Після відпалювання ампули зі сплавами загартували у холодній воді.

Одержані сплави досліджували за допомогою диференційно-термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА) та мікроструктурного (МСА) аналізів. ДТА проводили на дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey з використанням комбінованої Pt/Pt-Rh термопари [17]. Нагрівали печі зі швидкістю 10 К/хв, охолоджували – в інерційному режимі. Порошкограми зразків отримували на дифрактометрі ДРОН-4-13 з використанням CuK_α -випромінювання, реєстрація проводилася у межах 10–80° з кроком 0.05° та експозицією 5 с [18]. МСА виконували на мікротвердометрі Leica VMHT Auto зі збільшенням $\times 1894$) [19].

Наявність α -твердого розчину на основі TlInS_2 дає змогу одержати його кристали, щоб вивчити вплив незначного вмісту ZnS на властивості тернарної сполуки. Монокристал вирощували горизонтальним варіантом методу Бріджмена-Сток-баргера. Технологічні параметри для отримання кристала твердого розчину $\text{TlInS}_2\text{:Zn}^{2+}$ (процентний вміст ZnS в кристалах TlInS_2 дорівнює 2,0 мол. %) вибирали з урахуванням аналізу літературних даних щодо побудованої діаграми $\text{TlInS}_2\text{-ZnS}$, літературних даних щодо отримання монокристалів [20, 21] і термограм охолодження зразків, за якими визначали температури переохолодження.

Синтез вихідного сплаву та ріст кристала проводили в одному вакуумованому кварцовому контейнері. Ростовий контейнер з дном у вигляді конуса поміщали у трубчасту горизонтальну двозонну ростову електричну піч (кут нахилу печі $\sim 10^\circ$), що складається з двох температурних зон із незалежним регулюванням температури. Точність підтримування температури в печах становила $\pm 0,5$ К. Температурний градієнт на фронті кристалізації становив 20 К/см. Максимальна температура гарячої зони становила 1100 К. Швидкість росту – 0,1 мм/год. Використовували переміщення нагрівника у фіксованому положенні контейнера. Наважку шихти масою 10 г завантажували у кварцові контейнери, які вакуумували та запаювали. Попередньо синтезований полікристалічний зразок у контейнері поміщали у «гарячу» зону ростової печі, де зразок розплавлявся і витримувався протягом 4–5 год. Ампулу з розплавом переміщали у зону росту зі швидкістю 10 мм/добу.

Після кристалізації усього розплаву проводили відпалювання протягом 100 год. Охолоджували до кімнатної температури обидві зони печі зі швидкістю 20–30 К/год. Отримали однорідний темно-оранжевий монокристал довжиною 30 мм і діаметром 9 мм.

Для вимірювання спектрів оптичного поглинання зразки сколювалися від середньої частини монокристалічного злитку і мали форму тонких пластинок товщиною 0,1–0,08 мм. Для оптичного збудження використовували галогенну лампу з відповідними фільтрами. Дослідження спектральних залежностей коефіцієнта поглинання проводили у кріостаті з можливістю стабілізації температури в інтервалі 100–300 К. Температуру задавали терморегулятором Utrecs K 41-3 з точністю $\pm 0,2$ К. Як спектрограф використовували монохроматор МДР-206 з кремнієвим фотоприймачем.

Результати експерименту та їхнє обговорення

Фазова діаграма системи $\text{TlInS}_2\text{--ZnS}$ зображена на рис. 1. Вона евтектичного типу з обмеженою розчинністю на основі компонентів (V тип класифікації по Розебому). Ліквідус складається з трьох ділянок, які відповідають кристалізації твердих розчинів на основі TlInS_2 (α) та ZnS (β та β'). Солідус представлений горизонтальною нонваріантною евтектичною процесу $L \Leftrightarrow \alpha' + \beta$ (α' та β – тверді розчини на основі VT модифікації TlInS_2 та HT модифікації ZnS , відповідно), який відбувається за 997 К та граничними твердими розчинами вище цієї температури. Координати евтектичної точки становлять ~ 90 мол.% TlInS_2 / 10 мол. % ZnS . У середині системи відбуваються перитектоїдні процеси фазових перетворень TlInS_2 та ZnS ($\alpha' + \beta \Leftrightarrow \alpha$ за 886 К; $\beta' \Leftrightarrow L + \beta$ за 1301 К).

На рис. 2 показані типові дифрактограми сплавів системи. Як бачимо, наявна значна область співіснування гексагональної та моноклінної модифікацій TlInS_2 (комбінація двох наборів дифракційних відбить). За таких умов синтезу для ZnS виявляється кубічна структура типу сфалериту. За 670 К на основі TlInS_2 границя твердого розчину становить близько 5 мол. % ZnS , а на основі ZnS розчинність у твердому стані становить менше 2,5 мол. %.

Рентгенівським методом порошку за допомогою пакета програм CSD [22] уточнено кристалічну структуру вирощеного кристала (98 мол.% TlInS_2 / 2 мол.% ZnS): моноклінна сингонія: пр. гр. $C2/c$ з параметрами: $a=1,0962(2)$, $b=1,0957(5)$, $c=1,5190(3)$ нм, $\beta=100,02(2)^\circ$.

Вагомими характеристиками, які визначають комплекс оптичних властивостей матеріалів, є положення й форма краю фундаментального поглинання. Поблизу фундаментального краю коефіцієнт поглинання (α) визначається дисперсією зон і пропорційний густині станів. Разом з тим, за допомогою дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання можна оцінити ширину забороненої зони (E_g) матеріалу.

З огляду на вищесказане, за спектрами пропускання в області краю власного поглинання розраховано коефіцієнт поглинання α за формулою, яка враховує багатократне внутрішнє відбивання у плоскопаралельному зразку [23]

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

де d – товщина зразка; $T=I/I_0$ – коефіцієнт пропускання; R – коефіцієнт відбивання за нормального падіння світла.

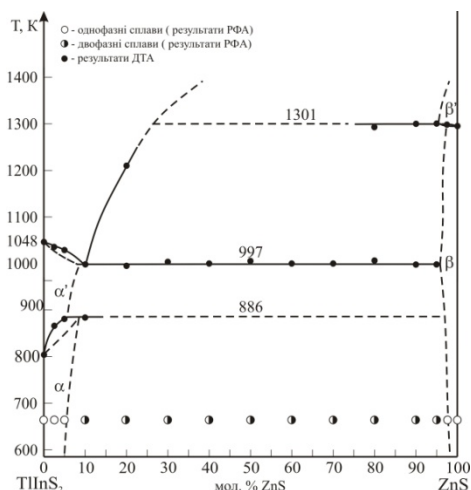


Рис. 1. Діаграма стану системи TlInS₂-ZnS.

Fig. 1. Phase diagram of the TlInS₂-ZnS system.

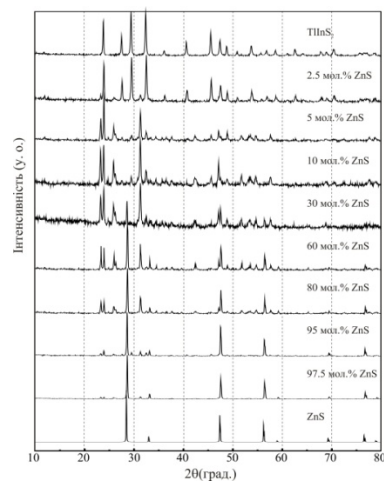


Рис. 2. Дифрактограми сплавів системи TlInS₂-ZnS, відпалених при T=670 K.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the alloys of the TlInS₂-ZnS system homogenated at T=670 K.

На краю смуги фундаментального поглинання залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотона набуває вигляду степеневі функції:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^N. \quad (2)$$

Тут B – коефіцієнт пропорційності; N – показник ступеня, який має значення 1/2, 3/2, 2 і 3, залежно від характеру електронного переходу, відповідального для поглинання. Величина $N = 1/2$ для прямого дозволеного переходу, $N = 3/2$ для забороненого прямого переходу, $N = 2$ для непрямого дозволеного переходу, $N = 3$ для забороненого непрямого переходу [24].

Для оцінки оптичної ширини забороненої зони кристалічних і аморфних напівпровідників зазвичай використовують метод Тауца [25]. Згідно з цим методом вираз (2) треба перетворити до виду $(\alpha h\nu)^{1/N} = f(h\nu)$, побудувати графік цієї залежності, виділити на ньому лінійну ділянку й екстраполювати її до перетину з віссю абсцис. Точка перетину відповідає величині E_g .

Аналіз спектрів поглинання в області 100–300 K виявив, що експериментальні залежності $\alpha(h\nu)$ спрямляються в координатах $(\alpha h\nu)^2$ (рис. 3). Це свідчить про те, що в досліджуваному твердому розчині реалізуються прямі дозволені переходи. Це добре узгоджується з результатами [26], де зазначено, що кристали TlInS₂ прямозонні. Проте про реалізацію непрямих і прямих дозволених переходів у кристалах типу A^{III}B^{III}C^{VI}₂ йшлося у працях [27, 28]. Неоднозначність у літературних

даних може бути наслідком сильної дефектності структури, властивості шаруватим напівпровідникам, і проявом політіпії.

Для оцінки ширини забороненої зони при прямих дозволених переходах (E_{gd}) прямі $(ahv)^2 = f(hv)$ екстраполювались до $(ahv)^2 = 0$ (рис. 4). Результати проведеної оцінки подано у таблиці.

Таблиця 1

Ширина забороненої зони (E_{gd}) при прямих дозволених переходах за різних температур (T)

Table 1

Bandgap energy (E_{gd}) for direct permitted transitions at different temperatures (T)

T , K	100	150	200	250	300
E_{gd} , eV	2,30	2,28	2,26	2,24	2,21

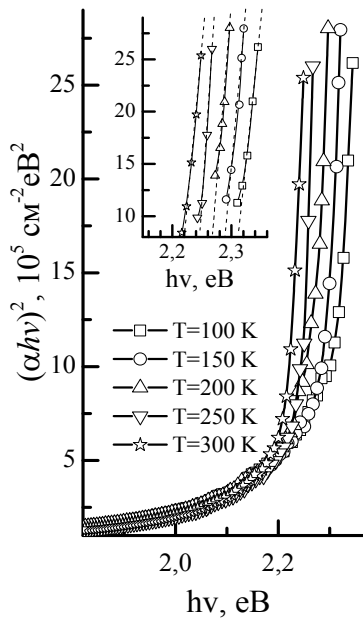


Рис. 3. Спектральна залежність $(ahv)^2$ кристала $\text{TlInS}_2:\text{Zn}^{2+}$ за різних температур.

Fig. 3. Spectral dependence $(ahv)^2$ of the $\text{TlInS}_2:\text{Zn}^{2+}$ crystal at different temperatures.

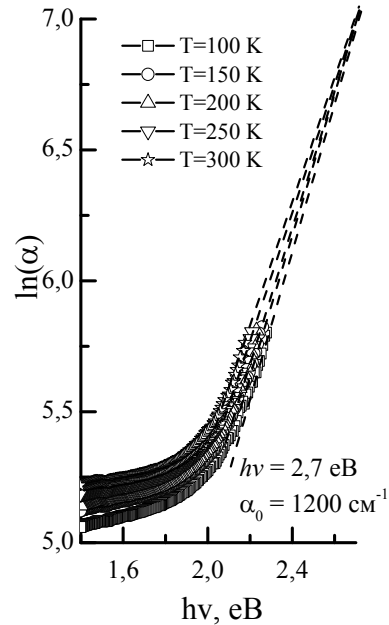


Рис. 4. Логарифмічна спектральна залежність коефіцієнта поглинання $\ln(\alpha)=f(hv)$ кристала $\text{TlInS}_2:\text{Zn}^{2+}$ за різних температур.

Fig. 4. Logarithmic spectral dependence of the absorption coefficient $\ln(\alpha)=f(hv)$ of the $\text{TlInS}_2:\text{Zn}^{2+}$ crystal at different temperatures.

Як видно з табл. 1, легування призводить до зменшення значень прямої та непрямої ширини забороненої зони порівняно з нелегованим кристалом TlInS_2 , яка становить 2,28–2,55 eV [29]. Таке зменшення E_{gd} можна пояснити, враховуючи результати рентгеноструктурного аналізу, введення 2 мол. % ZnS в TlInS_2 приводить

до двох процесів: статичного заміщення атомів In атомами Zn і збільшення концентрації вакансій талію (V_{Tl}). Можна вважати, що ці процеси – домінуючі чинники у зміні ширини енергетичної щілини. Заразом у роботі [30] зазначено, що енергетична щілина зменшується від 2,333 до 2,255 еВ зі збільшенням товщини зразка від 27 до 66 мкм.

Коефіцієнт поглинання в області енергій нижче краю смуги виражений як експоненційна функція енергії фотона, що свідчить про участь хвостів щільності станів у формуванні власних оптичних переходів. Зміна $\ln(\alpha)$ з енергією фотонів поблизу краю поглинання за різних температур зображена на рис. 4.

Лінійна залежність $\ln(\alpha)$ спостерігалась в усіх досліджуваних температурах у діапазоні $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, а всі екстраполяції призводять до кривих збіжності (рис. 4). Точка збіжності кривих відповідає ширині забороненої зони (E_{g0}) при $T = 0\text{ K}$. Отримане значення E_{g0} , розраховане зі спектральної залежності коефіцієнта поглинання, виміряного за різних температур, становить $\sim 2,7$ еВ, що добре узгоджується з даними [31].

Висновки

Дослідження фазових рівноваг виявили, що діаграма стану системи $\text{TlInS}_2\text{-ZnS}$ є квазібінарним перерізом евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю вихідних компонентів у твердому стані квазітернарної системи $\text{Tl}_2\text{S-ZnS-In}_2\text{S}_3$.

З урахуванням фізико-хімічних особливостей вибрані оптимальні технологічні параметри та вирощений однорідний монокристал складу 98 мол.% TlInS_2 / 2 мол. % ZnS з області твердого розчину TlInS_2 . З оптичних спектрів поглинання оцінено ширину забороненої зони у разі реалізації прямих дозволених переходів у температурному інтервалі $100\text{--}300\text{ K}$ для $\text{TlInS}_2\text{:Zn}^{2+}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Panich A. M.* Electronic properties and phase transition in low-dimensional semiconductors // J. Phys. Condens. Matter. – 2008. – № 20. – P. 93202-1–293202-42. – doi: 10.1088/0953-8984/20/29/293202.
2. *Kashida S., Kobayashi Y.* X-ray study of the incommensurate phase of TlInS_2 , J. Phys. Condens. Matter. – 1999. – № 11. – P.1027-1035. – doi: 10.1088/0953-8984/11/4/010.
3. *Pliushch O. B., Sheleg A. U.* Polytypism and phase transitions in the crystals of TlInS_2 and TlGaSe_2 // Kristallografiya. – 1999. – Vol. 44, № 5. – P. 873–877. (in Russian) – doi: 10.1134/1.171106.
4. *Borovoy N. A., Gololobov Y. P., Isayenko G. L., Stepanishchev N. B.* Specifics of the phase transformations of the polytypes of the monoclinic modification of TlInS_2 // Neorgan. Mater. – 2009. – Vol. 45, № 1. – P. 3–8. (in Russian)
5. *Alekperov O. Z., Najafov A. I.* Polytypes of the monoclinic TlInS_2 // Neorgan. Mater. – 2009. – Vol. 45, № 1. – P. 9–14. (in Russian)
6. *Marahashli M., Yukes N. S.* Determination of trapping center parametrs of TlInGaS_4 layered crystals by thermally stimulated current measurements // J. Alloys Comp. – 2006. – Vol. 417. – №. 1–2. – С. 23. – doi: 10.1016/j.jallcom.2005.09.024.
7. *Sardarova N. S., Barkhalov B. S., Nurullayev Y. G. et al.* Electric properties of the crystals of various compositions of the solid solutions $\text{TlInS}_2\text{-TlInEuS}_2$ // Nauka, Technika i Obrosovaniye. – 2016. – № 11 (29). – P. 6–9. (in Russian)

8. *Sheleg A. U., Chumak V. A., Gurtovoy V. G. et al.* Crystallographic and magnetic characteristics of the solid solutions of the $\text{Tl}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeS}_2)_x$ system // *Izvestiya Akad. Nauk Belarusi, Series Phys.-Math. Sci.* – 2013. – Vol. 4. – P. 38–43. (in Russian)
9. *Henkel W., Hochheimer H. D., Carlone C. et al.* High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlInS_2 and TlInSe_2 // *Phys. Rev. B* – 1982. – Vol. 26, № 6. – P. 3211–3221. – doi: 10.1103/PhysRevB.26.3211.
10. *Hahn H., Wellman B.* Über ternare Chalkogenide des Talliums mit Gallium und Indium // *Naturwis.* – 1967. – Vol. 54, № 2 – P. 42.
11. *Range K.-J., Engert G., Müller W. A., Weiss A.* Hochdrucksynthese und Kristallstrukturen von TlInS_2 -II und TlInS_2 -III // *Z. Naturforsch. B.* – 1974. – Vol. 29. – P. 181–185.
12. *Aliyev S. N., Najafov A. I., Alekperov O. Z.* Obtaining and investigation of the hexagonal modification of TlInS_2 // *Izv. Akad. Nauk USSR. Neorgan. Mater.* – 1991. – Vol. 27. – P. 621–622. (in Russian)
13. *Isaacs T. I.* Determination of the crystal symmetry of the polymorphs of thallium indium disulphide TlInS_2 // *Z. Krist.* – 1975. – Vol. 141, № 1–2. – P. 104–108.
14. *Alekperov O. Z., Nadzhafov A. I.* Polytypes of Monoclinic TlInS_2 // *Inorg. Mater.* – 2009. – Vol. 45. – № 1. – P. 7–12. – doi: 10.1134/S0020168509010026.
15. *Babanly M. B., Kulyev A. A.* Investigation of the $\text{Tl}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ system // *Zhurn. Neorg. Khim.* – 1977. – Vol. 22, № 22. – P. 471–475. (in Russian)
16. *Abrikosov N. K., Bankina V. F., Poretzkaya L. V. et al.* Semiconductor Chalcogenides and Their Alloys, Nauka, Moscow, 1975. (in Russian)
17. *Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V.* Obtaining and Investigation of Inorganic Semiconductor, Vezha, Lutsk, 2005. (in Ukrainian)
18. X-ray diffractometer DRON 4-13. User Manual. Burevestnik, Saint Petersburg, 1998. (in Russian)
19. Leica VMHT AUTO. Operating instructions. Leica Microsystems GmbH, Vienna, 2001.
20. *Vilke K.-T.* Crystal Growth. Nedra, Leningrad, 1977. (in Russian)
21. *Tairov Y. M., Tsvetkov V. F.* Technology of Semiconductor and Dielectric Materials. Vysshaya Shkola, Moscow, 1990. (in Russian)
22. *Akselrud L., Zavalij P. Yu., Grin' Yu. N. et al.* CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // *Mater. Sci. Forum.* – 1993. – Vol. 133. – P. 335–338.
23. *Ukhanov Y. C.* Optical Properties of Semiconductors, Nauka, Moscow, 1977. (in Russian)
24. *Pankove J. I.* Optical Processes in Semiconductors. Prentice-Hall, New Jersey, 1971.
25. *Tauc J.* Optical Properties of Solids (ed. *F. Abeles*). North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972. – 277 p.
26. *El-Nahass M. M., Sallam M. M., Abd Al-Wahaba A. H. S.* Optical and Photoelectric Properties of TlInS_2 Layered Single Crystals // *Curr. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 9, № 2. – P. 311–316 – doi: 10.1016/j.cap.2008.02.011.
27. *Kerimova E., Mustafaeva S., Guseinova D. et al.* The Influence of Hydrostatic Pressure on the Electrical Conductivity and Optical Properties of Chain-Layered TlInSe_2 and TlInS_2 - TlInS_2 Solid Solutions // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2000. – Vol. 179. – P. 199–203. – doi: 10.1002/1521-396X(200005)179:1<199::AID-PSSA199>3.0.CO;2-W.
28. *Gasany N. M.* Coexistence of Indirect and Direct Optical Transitions, Refractive Indices, and Oscillator Parameters in TlGaS_2 , TlGaSe_2 , and TlInS_2 Layered Single Crystals // *J. Korean Phys. Soc.* – 2010. – Vol. 57, № 1. – P. 164–168. – doi: 10.3938/jkps.57.164.
29. *Allakhverdiev K. R., Mammadov T. G., Suleymanov R. A., Gasanov N. Z.* Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors TlGaS_2 , TlGaSe_2 and TlInS_2 // *J. Phys.: Cond. Mat.* – 2003. – Vol. 15. – P. 1291–1298. – doi: 10.1088/0953-8984/15/8/313.

30. *Qasrawi A. F., Gasanly N. M.* Optical properties of TlInS₂ layered single crystals near the absorption edge // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 41. – P. 3569–3572. – doi: 10.1007/s10853-005-5618-0.
31. *Abay B., Guder H. S., Efeoglu H., Yogurtcu Y. K.* Influence of temperature and phase transitions on the Urbach's tails of absorption spectra for TlInS₂ single crystals // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84(7). – P. 3872–3879. – doi: 10.1063/1.368566.

SUMMARY

Lyudmyla PISKACH¹, Ganna MACHNOVETS², Galyna MYRONCHUK²

THE TlInS₂-ZnS SYSTEM AND THE PROPERTIES OF THE TlInS₂:Zn²⁺ CRYSTAL

¹*Department of Inorganic and Physical Chemistry,
Lesya Ukrainka Eastern European National University,
Voli Ave. 13, 43025 Lutsk, Ukraine*

²*Department of Solid State Physics and Information-Measuring Technologies,
Lesya Ukrainka Eastern European National University,
Voli Ave. 13, 43025 Lutsk, Ukraine
e-mail: lyuda0760@ukr.net*

Interactions of components in the TlInS₂-ZnS systems were investigated by physico-chemical analysis methods. The system is of the eutectic type with limited mutual solid solubility of the starting components: $L \leftrightarrow \alpha' + \beta$ (α' and β are solid solution ranges of HT modification of TlInS₂ and LT modification of ZnS, respectively). The eutectic point coordinates are 90 mol.% TlInS₂ / 10 mol.% ZnS and 997 K. The system features peritectoid processes of the phase transitions of TlInS₂ and ZnS according to the reactions $\alpha' + \beta \leftrightarrow \alpha$ at 886 K; $\beta' \leftrightarrow L + \beta$ at 1301 K. The solid solution range of TlInS₂ extends to 5 mol.% ZnS at 670 K, while the solid solubility based on ZnS is less than 2.5 mol.% TlInS₂.

A TlInS₂ single crystal doped with Zn was grown by the horizontal version of Bridgman-Stockbarger method with the starting composition 98 mol.% TlInS₂ and 2 mol.% ZnS. The structure of the grown crystal was determined by X-ray powder method: monoclinic symmetry, space group *C2/c*. Spectral distribution of the absorption coefficient in the 100–300 K range was investigated, and bandgap energy for direct permitted transitions was estimated.

The absorption coefficient in the energy region below the band edge is an exponential function of the photon energy which indicated the participation of the tails of the density of states in the formation of intrinsic optical transitions.

Doping leads to some decrease of both direct and indirect bandgap energy compared to the original TlInS₂ crystal (2.21–2.30 eV vs 2.28–2.55 eV). Such decrease of E_g may be explained by the mutually complementary processes upon the introduction of 2 mol.% ZnS to TlInS₂, namely statistical substitution of In atoms by Zn atoms, and the increase of the concentration of thallium vacancies (V_{Tl}). We consider these processes as the dominating factors in the bandgap energy variations.

Keywords: phase diagram, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, solid solutions, single crystal, doping, bandgap energy.

Стаття надійшла 24.07.2018.
Після доопрацювання 21.08.2018.
Прийнята до друку 28.09.2018.