

УДК: 621.315.592

ISSN 1729-4428 (Print)

ISSN 2309-8589 (Online)

О.О. Спесивих¹, Т.М. Заяць¹, І.М. Юркін¹, І.І. Небола¹, М.М. Поп^{1,2}, В.М. Рубіш^{1,2}

Дослідження енергетичної структури кристалічних сполук в системах Ag(Tl)-As(P)-S(Se)

¹Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна,

²Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, Ужгород, Україна, center.uzh@gmail.com

У роботі представлено результати дослідження особливостей формування валентної зони та зони провідності кристалічних сполук в системах Ag(Tl)-As(P)-S(Se) з sp^3 -типом зв'язку методом фотоелектронної спектроскопії. Зі спектрального розподілу фотоemisії по енергіях визначено фотоелектронну роботу виходу $h\nu_0$ кристалів. Показано, що використання обмеженого базису (тільки потенціалів іонізації атомів та міжатомних відстаней) для кристалів з sp^3 -типом зв'язку у рамках моделі ЛКАО дають достатньо точні результати положення верху валентної зони та величини електронної спорідненості. Розрахунки свідчать, що положення верху валентної зони визначають зв'язки атомів As-S(Se) і P-S(Se), тоді як гібридизовані орбіталі атомів Ag та Tl формуються у зоні провідності.

Ключові слова: поріг фотоemisії, напівемпіричні розрахунки, валентна зона, зона провідності, рівень Фермі, електронна спорідненість.

Подано до редакції 12.05.2024; прийнято до друку 28.11.2024.

Вступ

При введенні у склад сполук бінарних систем As(P)-S(Se) (наприклад, As₂S₃, As₂Se₃) певних концентрацій срібла або талію можливе утворення нових потрійних кристалічних сполук (наприклад, AgAsS(Se)₂, TlAsS(Se)₂, Tl₃As(P)S(Se)₄) з унікальними властивостями, які можуть бути використані як активні елементи пристроїв мікро- та наноелектроніки, оптики та оптоелектроніки [1-10].

Атомна структура таких матеріалів досить детально вивчена в [1, 2, 8, 11-15]. Аналіз цих робіт показав, що при введенні Ag або Tl у склад халькогенідів миш'яку або фосфору за рахунок передачі валентних електронів сірці або селену можуть формуватися структурні одиниці різної форми: від ланцюжкових для As₂S(Se)₃, AgAsS(Se)₂, TlAsS(Se)₂, до тригональних (для Ag₃AsS(Se)₃ і Tl₃AsS(Se)₃) та тетрагональних (для Tl₃As(P)S(Se)₄) пірамід. Однак, у всіх випадках зберігається sp^3 -тип зв'язку. Міжатомні відстані As-S складають 1.93-2.59 Å.

Мінімальні міжатомні відстані Tl-S в TlAsS₂ (2.97 Å) і T₃AsS₄ (3.03-3.52 Å) значно більші ніж сума їх ковалентних тетраедричних радіусів (2.48 Å). Міжатомні відстані в Tl₃AsSe₄ дорівнюють 3.18 Å, тоді як мінімальні відстані Tl-Se дорівнюють 2.58 Å. Згідно з проаналізованими даними можна зробити висновок, що структура досліджених кристалічних сполук може бути представлена у вигляді молекулярних комплексів S(Se)-As(P)-S(Se), As-3S(Se) та As(P)-4S(Se), з'єднаних атомами срібла або талію.

Якщо структура кристалічних сполук у системах Ag(Tl)-As(P)-S(Se) добре вивчена, то механізм формування їхнього електронного спектра вивчений недостатньо, що дещо стримує більш широке практичне застосування цих матеріалів. Знання особливостей формування зонної структури дає можливість її модифікації під конкретні вимоги. Одними з найважливіших параметрів напівпровідникових матеріалів є положення рівня Фермі (E_F), який визначає контактну різницю потенціалів при побудові електронних пристроїв,

положення енергії верху валентної зони та величина електронної спорідненості (χ).

Дана робота присвячена дослідженню спектрального розподілу фотоелектронів і визначенню особливостей формування валентної зони та зони провідності кристалічних сполук з sp^3 -типом зв'язку в системах $Ag(Tl)-As(P)-S(Se)$.

I. Методика експерименту

Дослідження спектрального розподілу фотоелектронів $Y(h\nu)$ кристалічних сполук системи $A^V B^{VI}-Ag(Tl)$ ($A^V-As, P; B^{VI}-S, Se$) проводились при енергіях падаючих фотонів 4.5-7.0 еВ. Випромінювання отримано електричним розрядом у водні. При дослідженні використано 0.5 м монохроматор Сейя-Наміюкі з дифракційною решіткою 1200 штрихів на мм. Реєстрація фотоелектронів здійснювалась вторинним електронним помножувачем ВЕП-6. Чутливість становила $(1...3) \cdot 10^{-19}$ А. Точність визначення порогу фотоemisії – не гірше ± 0.1 еВ. Вакуум у вимірювальній камері $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ мм.рт.ст.

Положення енергії верху валентної зони (фотоелектронна робота виходу $h\nu_0$) визначалось екстраполяцією припорогової ділянки спектрального розподілу квантового виходу фотоemisії $Y^{1/3}(h\nu)$.

II. Експериментальні та розрахункові результати

Залежності $Y^{1/3}(h\nu)$ у відносних одиницях

наведені на рис. 1. Наявність прямих ділянок на цих залежностях може свідчити про непрямий характер збудження фотоелектронів. Відмітимо, що для сполук $TlAsS_2$ і Tl_3AsS_3 залежності $Y^{1/3}(h\nu)$ практично ідеально співпадають. Результати вимірювань та розрахунків параметрів енергетичних спектрів сполук в системах $As(P) - S(Se) - Ag(Tl)$ наведені в табл. 1. Видно, що у порівнянні з As_2S_3 , для якого $h\nu_0=6,2$ еВ, трикомпонентні сполуки, у склад яких входять As, P, S, Ag і Tl, мають значно менші значення фотоелектронної роботи виходу. Для сполук $AgAsS_2$ і Ag_3AsS_3 значення $h\nu_0$ взяті з роботи [17].

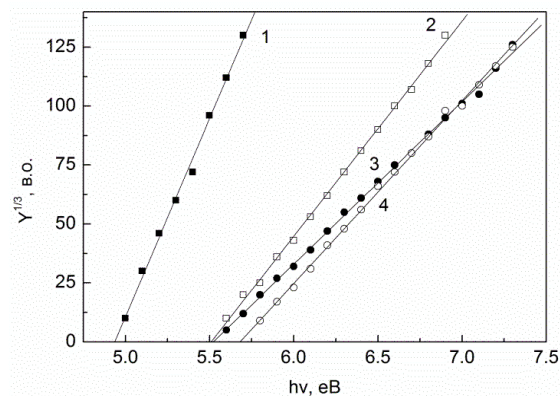


Рис. 1. Залежність $Y^{1/3}(h\nu)$ для кристалів Tl_3PSe_4 (1), Tl_3AsS_2 (2), Tl_3PS_4 (3), Tl_3PS_4 (4).

Положення рівня Фермі E_F і величина електронної спорідненості χ визначались із виразів:

$$E_F = h\nu_0 - \frac{E_g}{2} \quad (1)$$

Таблиця 1.

Параметри енергетичного спектра кристалічних сполук в системах $Ag(Tl)-As(P)-S(Se)$

Сполука	E_0 , еВ (*)	$d_{кор. E0}$, Å	$h\nu_0$, ± 0.1 еВ	E_g , ± 0.1 еВ	$d_{кор. E1}$, Å	E_1 , еВ	χ , ± 0.1 еВ	E_F , ± 0.2 еВ
As_2S_3	5,8	2,155	6,2	2,36	-	-	3,84	5,0
As_2Se_3	5,1	2,20	5,6	1,6	-	-	4,0	4,8
$AgAsS_2$	5,8	2,19	5,9	2,2	2,56	3,7	3,7	4,8
$AgAsSe_2$	5,1	-	-	1,95	2,54	3,34	3,37	4,1**
Ag_3AsS_3	5,8	2,19	5,9	2,2	2,56	3,7	3,7	4,8
Ag_3AsSe_3	5,1	-	-	1,23	2,64	3,44	3,47	4,1**
$TlAsS_2$	5,8	2,31	5,5	1,8	2,72	3,7	3,7	4,6
$TlAsSe_2$	5,1	-	-	1,36	2,60	3,5	3,5	4,2**
Tl_3AsS_3	5,8	2,31	5,5	1,6	2,59	3,9	3,9	4,7
Tl_3AsS_4	5,8	2,31	5,5	2,06	3,03	3,4	3,44	4,5
Tl_3AsSe_4	5,1	-	-	1,38	2,502	3,72	3,72	4,4**
Tl_3PS_4	6,3	2,25	5,7	2,48	3,380	3,22	3,22	4,46
Tl_3PSe_4	5,5	2,38	4,9	1,46	2,645	3,4	3,44	4,2

Примітка:

(*) – при розрахунку використана сума ковалентних тетраедричних радіусів атомів, значення яких наведені в табл. 2.

(**) – при розрахунку положення рівня Фермі використано значення роботи виходу E_0

$$\chi = hv_0 - E_g \quad (2)$$

В цих виразах E_g – ширина забороненої зони кристалів. У випадку відсутності даних по фотоемісії (hv_0) для сполук $AgAsSe_2$, Ag_3AsSe_3 , $TlAsSe_2$, Tl_3AsSe_4 рівень Фермі оцінювався з виразу $E_F = hv_0 - \frac{E_g}{2}$. Значення E_g досліджуваних сполук наведені в [18] і представлені в табл. 1. Як видно з табл. 1 значення E_F і χ знаходяться в межах 4.1-5.0 eV і 3.2-4.0 eV, відповідно. При цьому відмітимо, що рівень Фермі для селенідних сполук має значення 4.1-4.4 eV (виключення становить As_2Se_3), а для сульфідних 4.5-5.0 eV. Результати визначення положення рівня Фермі добре корелюють в межах точності експерименту з результатами, наведеними в [19].

Відмітимо, що інформацію про будову енергетичного спектра кристалічних сполук у системах $Ag(Tl)-As(P)-S(Se)$ з sp^3 -типом хімічного зв'язку можна отримати в рамках моделі ЛКАО (лінійної комбінації атомних орбіталей) [20], в якій для розрахунків значень енергій використовується обмежений базис даних – потенціали іонізації атомів і міжатомні відстані.

Згідно з [20], фотоелектронна робота виходу з напівпровідникових матеріалів з sp^3 -типом хімічного зв'язку може бути описана виразом:

$$E_{0,1} = \frac{1}{2}(\varepsilon_h^c + \varepsilon_h^a) - (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} - V_1 - \Phi_0 \quad (3)$$

де E_0 – фотоелектронна робота виходу для комплексів $As(P)-S(Se)$; E_1 – фотоелектронна робота виходу для комплексів $Ag(Tl)-S(Se)$; ε_h^c , ε_h^a – енергії гібридизованих sp^3 -станів катіона та аніона відповідно; Φ_0 – адитивна стала, величина якої для багатьох напівпровідників дорівнює 3,8 eV; V_1^a і V_1^c – матричні елементи, які описують переходи в межах орбіталей аніона та катіона і характеризують енергію металічного зв'язку; V_2 – матричний елемент, який описує переходи з орбіталі аніона на найближчу орбіталь катіона, і характеризує енергію ковалентного зв'язку; V_3 – матричний елемент, який характеризує енергію іонного зв'язку.

Значення матричних елементів V_1^a і V_1^c , V_2 і V_3 задавались виразами [20]:

$$V_1^{a,c} = \pm(\varepsilon_p - \varepsilon_s)/4 \quad (4)$$

$$V_2 \sim 39.5 \cdot d^{-3} \quad (5)$$

$$V_3 = \pm(\varepsilon_h^c - \varepsilon_h^a)/2 \quad (6)$$

В цих виразах ε_p і ε_s – потенціали іонізації p і s орбіталей атомів катіона або аніона [21]; d – міжатомна відстань в Å. Енергії гібридизованих станів аніона або катіона визначались з виразу:

$$\varepsilon_h^{a,c} = \frac{(\varepsilon_s + 3\varepsilon_p)}{4} - \frac{14.4}{4d} \quad (7)$$

В даній роботі для розрахунків E_0 і E_1 , які для комплексів $As(P)-S(Se)$ і $Ag(Tl)-S(Se)$ проводились

окремо, як міжатомні відстані d приймалась сума тетраедричних радіусів атомів (r). Значення r атомів, наведених в табл. 2, взято з [22]. В цій же таблиці наведені і значення потенціалів іонізації ε_p і ε_s .

З табл. 1 видно, що для бінарних сполук As_2S_3 і As_2Se_3 та потрійних $AgAsS_2$ і Ag_3AsS_3 значення розрахункової роботи E_0 менші за значення фотоелектронної роботи виходу hv_0 . Для сполук, які у своєму складі містять талій і фосфор, $E_0 > hv_0$. Така різниця в значеннях E_0 і hv_0 комплексів $As(P)-S(Se)$ може бути пов'язана з тим, що міжатомні відстані в реальних кристалах не завжди відповідають сумі тетраедричних радіусів атомів. Відповідно є різниця і в значеннях розрахованих енергій зв'язку E_1 комплексів $Ag(Tl)-S(Se)$.

Відхилення у значеннях d , визначених з даних рентгеноструктурного аналізу та одержаних підсумовуванням табличних радіусів атомів, може бути як у більшу, так і меншу сторону. З метою визначення величини цього відхилення розраховано E_0 і E_1 для різних значень міжатомних відстаней d . Залежності $E_0(d)$ і $E_1(d)$ наведені на рис. 2. Видно, що значення E_0 і E_1 суттєво залежать від міжатомних відстаней. Використавши залежності $E_0(d)$ і $E_1(d)$ та експериментальні значення фотоелектронної роботи виходу hv_0 сполук, визначено скореговані відстані $d_{кор, E_0}$ та $d_{кор, E_1}$ для комплексів $As(P)-S(Se)$ і $Ag(Tl)-S(Se)$ відповідно. Значення $d_{кор, E_0}$ і $d_{кор, E_1}$ наведені в табл. 1.

З порівняння даних табл. 1 і 2 видно, що значення скорегованих міжатомних відстаней $d_{кор, E_0}$ і міжатомних відстаней d , одержаних підсумовуванням табличних тетраедричних радіусів r , дещо відрізняються. Різниця в значеннях d та $d_{кор, E_0}$ визначає і різницю в значеннях розрахованих E_0 і експериментально визначених hv_0 робіт виходу кристалів. Так, для As_2S_3 значення роботи виходу E_0 складає 5.8 eV. Це відповідає величині d , яка дорівнює 2.216 Å. Робота виходу hv_0 As_2S_3 дорівнює 6.2 eV. У цьому випадку міжатомна відстань ($d_{кор, E_0}$) між атомами миш'яку і сірки повинна складати 2.155 Å.

Для As_2Se_3 $E_0=5.1$ eV ($d=2.319$ Å), а $hv_0=5.6$ eV ($d_{кор, E_0}=2.20$ Å). Відповідно різниця у значеннях hv_0 і E_0 0.4 eV для As_2S_3 і 0.5 eV для As_2Se_3 . Для сполук, які містять срібло, $d_{кор, E_0} < d$, а для сполук, які містять талій і фосфор, $d_{кор, E_0} > d$. Наприклад, для сполук системи $Tl-As-S$ значення d і $d_{кор, E_0}$ складають 2.422 Å і 2.31 Å відповідно. Для сполуки Tl_3PS_4 ці значення становлять 2.124 Å і 2.25 Å відповідно. Одержані експериментальні та розрахункові результати дають змогу зробити висновок, що положення верху валентної зони кристалічних сполук систем $Ag(Tl)-As(P)-S(Se)$ визначають зв'язки атомів $As(P)-S(Se)$.

Розрахунки енергій зв'язку E_1^* комплексів $Ag(Tl)-S(Se)$ показали, що якщо як міжатомні відстані вибрати суму тетраедричних радіусів атомів Ag , Tl , S і Se , то величини E_1^* становлять 3.8 eV для $AgAsS_2$ і Ag_3AsS_3 , 3.2 eV для $AgAsSe_2$ і Ag_3AsSe_3 та 3.4 eV для всіх сполук, що містять у своєму складі талій.

Розрахунки ж енергій зв'язку E_1 комплексів $Ag(Tl)-S(Se)$, проведені з урахуванням експериментальних результатів, указали на деяку відмінність в значеннях E_1 і E_1^* (табл. 1). Це

Таблиця 2.

Параметри для розрахунків роботи виходу кристалів.

Параметр	Атом					
	P	As	S	Se	Tl	Ag
ϵ_s , eV	17,10	17,33	20,80	20,32	9,92	6,41
ϵ_p , eV	8,33	7,91	10,27	9,53	4,61	2,06
$r_{тетр.}$, Å	1,084	1,176	1,04	1,145	1,44	1,473

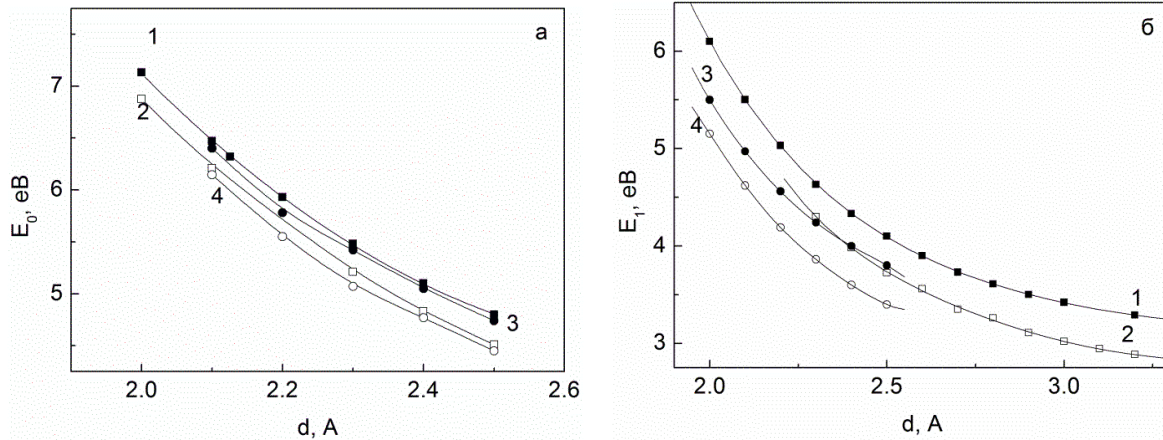


Рис. 2. Залежності E_0 (а) і E_1 (б) від міжатомних відстаней: а) P-S (1), P-Se (2), As-S (3), As-Se (4); б) Tl-S (1), Tl-Se (2), As-S (3), Ag-Se (4).

зумовлено, на нашу думку, відмінностями в значеннях міжатомних відстаней в реальних кристалах та міжатомних відстаней d , одержаних сумуванням тетрагональних радіусів атомів (d). Наприклад, для зв'язків Tl-S міжатомні відстані d складають 2.422 Å. Ці ж відстані для деяких сполук в системі Tl-As-S, як зазначено у вступі даної статті, визначених по даним рентгенівського аналізу, знаходяться в межах 3.03-3.52 Å. Скореговані міжатомні відстані $d_{кор.Е1}$ для комплексів Ag(Tl)-S(Se) наведені в табл. 1. Видно, що в залежності від хімічного складу досліджених сполук систем Ag(Tl)-As(P)-S(Se) значення $d_{кор.Е1}$ можуть бути як меншими, так і більшими ніж значення d . Найбільш ймовірно, що різниця в значеннях d і $d_{кор.Е1}$ зумовлена особливостями атомної будови досліджених матеріалів.

З табл.1. видно, що значення енергії зв'язку E комплексів Ag(Tl)-S(Se) при скорегованих міжатомних відстанях Ag-S(Se) і Tl-S(Se) знаходяться в межах 3.22 – 3.72 eV. Це означає, що енергетичні рівні розташовані в зоні провідності і можуть бути визначені як рівні електронної спорідненості χ .

Висновки

Досліджено спектральний розподіл фотоemisії в кристалічних сполуках систем Ag(Tl)-As(P)-S(Se) та визначено їх фотоелектронну роботу виходу $h\nu_0$. Показано, що у порівнянні з As_2S_3 , для якого $h\nu_0=6.2$ eV, трикомпонентні сполуки, у склад яких входять As, P, S, Ag і Tl, мають значно менші значення фотоелектронної роботи виходу. Показано, що використання обмеженого базису (тільки потенціалів іонізації атомів та міжатомних відстаней) для

кристалів з sp^3 -типом зв'язку у рамках напівемпіричного методу дають достатньо точні результати положення верху валентної зони та величини електронної спорідненості.

Розраховано значення роботи виходу E_0 для комплексів As(P)-S(Se) і енергії зв'язку E_1 для комплексів Ag(Tl)-S(Se). Виявлено відмінності в значеннях $h\nu_0$ і E_1 , зумовлених різницею в значеннях міжатомних відстаней в реальних кристалах $d_{кор.Е0}$ та міжатомних відстаней d , одержаних підсумовуванням тетраедричних радіусів атомів. Показано, що положення верху валентної зони визначають зв'язки атомів As(P)-S(Se), а положення дна зони провідності – зв'язки Ag(Tl)-S(Se).

Спесивих О.О. – доцент кафедри електронних систем Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук, доцент;

Заяць Т.М. – завідувач кафедри електронних систем Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук, доцент;

Юркін І.М. – доцент кафедри електронних систем Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук, доцент;

Небола І.І. – завіуюючий кафедри прикладної фізики та квантової електроніки Ужгородського національного університету, докторт фіз.-мат. наук, професор;

Поп М.М. – доцент кафедри прикладної фізики та квантової електроніки Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук, доцент;

Рубіш В.М. – завідувач Ужгородської лабораторії матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор.

- [1] O.V. Marchuk, O.V. Smitiukh., A.O. Fedorchuk, *Crystal structure and synthesis of Ag_3AsS_3 : Ho* <https://evnuir.vnu.edu.ua/bitstream/123456789/22102/1/75-77.pdf>.
- [2] T. Suleymanova, *Production of Nanoparticles of $AgAsSe_2$ and Ag_3AsSe_3 Compounds*, J. of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry, 4(sp. is. 1), 103 (2018); <https://doi.org/10.18596/jotcsa.315648>.
- [3] D. Adamenko, M. Kushnirevych, O. Kokhan and R. Vlokh, *Faraday effect in Tl_3AsS_4 crystals*, Ukr. J. Phys. Opt., 16 (3), 134 (2015); <https://doi.org/10.3116/16091833/17/1/27/2016>.
- [4] I. Martynyuk-Lototska, O. Mys, B. Zapeka, A. M. Solomon, O. Kokhan, R. Vlokh, *Acoustic, elastic and acoustooptic properties of Tl_3AsSe_3 crystals: acoustic isotropic point*, Ukr. J. Phys.Opt., 16, 178 (2015); <https://doi.org/10.3116/16091833/16/4/178/2015>.
- [5] W. Bardsley, P.H. Davies, M.V. Hobden, W. Pomeroy, D. Warner, *Synthetic Proustite ($Ag AsS$): A Summary of its Properties and Uses*, Optoelectronics, 1, 29 (1969); <https://doi.org/10.1007/BF01476789>.
- [6] D.V. Gitsu, N.N. Syrбу, P.I. Prunich, A.A. Popesku, *Exciton and Phonon Spectra of Acoustooptic Tl_3AsS_3 Crystals*, Optics and Spectroscopy, 91(1), 73 (2001); <https://doi.org/10.1134/1.1388327>.
- [7] I. Martynyuk-Lototska, I. Roman, O. Gomonnai, T. Kryvyi, O. Mys, R. Vlokh, *Anisotropies of crystals Acoustic and Elastic Anisotropies of Acoustooptic Tl_3PSe_4 Crystals*, Acta Acustica United with Acustica 104, 956 (2018).
- [8] M.Ya. Rudysh, O.V. Smitiukh, G.L. Myronchuk, S.M. Ponedelnyk, O.V. Marchuk, *Band Structure Calculation and Optical Properties of Ag_3AsS_3 Crystals*, Physics and chemistry of solid state, 24(1), 17 (2023); <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.17-22>.
- [9] N.N. Syrбу, V.T. Krasovsky, D.V. Gitsu, I.N. Grincheshen, *Optical properties and energetic band structure of Tl_3AsS_3 , Tl_3AsSe_3 and Tl_3SbS_3 crystals*, Physica B, 210, 114 (1995); [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00919-M](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)00919-M).
- [10] N. Uchida, Niizeki N., *Acoustooptic deflection materials and techniques*, Pr. of the IEEE, 61(8), 1073 (1973); <http://dx.doi.org/10.1109/PROC.1973.9212>.
- [11] T. Satow et al. *Structure and electronic properties of molten $TlAsSe_2$* , J. Non-Cryst., Sol., 57, 91 (1983); [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90411-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90411-8).
- [12] K. Wacker, A. Kutoglu, *Crystal structure of thallium arsenic diselenide, $TlAsSe_2$* , Z. Kristallogr. NCS, 218, 7 (2003); <https://doi.org/10.1524/ncrs.2003.218.jg.7>.
- [13] I.J. Fritz, T. Issaacs, M. Gottlieb, B. Morozin, *Structure and soft mode behavior of two chalcogenide*, Sol. St. Comm., 27, 535 (1978); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90389-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90389-7).
- [14] M.E. Fleet, *The crystal structure and bonding of larondite, $Tl_2As_2S_4$* , Zeitschrift für Kristallographie, 138 (1), 147 (1975).
- [15] H.Y. Hong, J.S. Mikkelsen, G.M. Roland, *Crystal structure of Tl_3AsSe_3* , Mat. Res. Bull., 9 (4), 365 (1974); [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90203-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90203-7).
- [16] B.T. Kolomiets, *Vitreous arsenic sulfide and its alloys* (Kishinev: Shtiintsa, 212 p., 1984).
- [17] Y.Y. Holovach, V.Yu. Slyvka, V.V. Matyashovsky et al., *Photoemission studies and reflection spectra of crystalline and amorphous $AgAsS_2$* , Solid State Physics, 18(11), 3313 (1976).
- [18] O.O. Spesyvykh, V.M. Rubish, *Study of the output of compounds of the system $Tl(Ag)-As(P,Sb)-S(Se)$ by the method of photoelectron spectroscopy*, Mat. VII Ukrainian Scientific Conf. in semiconductor physics (UNKFN-7, Dnipro, Ukraine), P. 457 (2016).
- [19] O.O. Spesyvykh, *Investigation curves distribution of photoelectron on the energies compound $Tl(Ag)-As-S$* , Mat. Intern. meeting "Clusters and nanostructured materials (CNN-5)", Uzhgorod, Ukraine, P.261 (2018).
- [20] W. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids: The physics of the chemical bond*, Stanford university (W.H.Freeman and Company, San Francisco, (1982).
- [21] F. Herman, S. Skillman, *Atomic structure calculation* (Frantice Hall, Tngllwood Cliffs, New York, 1963).
- [22] P. Pyykkö, *Refitted tetrahedral covalent radii for solids*, Phys. Rev. B, 85 (2), 024115 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.024115>.

O.O. Spesyvykh¹, T.M. Zajac¹, I.M. Yurkin¹, I.I. Nebola¹, M.M. Pop^{1,2}, V.M. Rubish^{1,2}

Research of energy structure of crystalline compounds in Ag(Tl)-As(P)-S(Se) systems

¹*Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine,*

²*Institute for Information Recording, NAS of Ukraine, Uzhgorod Ukraine, center.uzh@gmail.com*

The paper presents the results of studying the peculiarities of formation of the valence band and the conduction band of crystalline compounds in Ag(Tl)-As(P)-S(Se) systems with sp^3 -type bond by using the photoelectron spectroscopy method. From the spectral distribution of photoemission by energy, the crystal photoelectron work function $h\nu_0$ was determined. It was shown that the use of a limited basis (only ionization potentials of atoms and interatomic distances) for crystals with sp^3 -type bond within the framework of the LCAO model gives sufficiently accurate results of the position of the valence band top and the electron affinity value. Calculations show that the position of the valence band top defines the bonds of As-S(Se) and P-S(Se) atoms, while the hybridized orbitals of Ag and Tl atoms are formed in the conduction band.

Keywords: photoemission threshold, semi-empirical calculations, valence band, conduction band, Fermi level, electron affinity.