

УДК 621.315.592

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-7>

Тарас МЕЛЬНИЧУК

аспірант, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

Галина МИРОНЧУК

доктор фізико-математичних наук, професор, директор навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9088-3825>

SCOPUS-AUTHOR ID: 36245422900

Бібліографічний опис статті: Мельничук, Т., Мирончук, Г. (2024). Оптичні властивості кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легованих Dy. *Фізика та освітні технології*, 2, 47–55, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-7>

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ ЛЕГОВАНИХ Dy

У роботі проведено аналіз впливу легування кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ атомами Dy на оптичні властивості. Для досліджуваних кристалів був проведений контроль фази та визначення хімічних композицій. Встановлено, що кристал має однофазну морфологію, хоча всіх об'єктах дослідження є видимі темні плями, більш світлі та темні ділянки, що виникають унаслідок неоднорідної шорсткості поверхні, викликаної різницями і шліфуванням. Вміст компонентів добре узгоджується з початковим складом синтезованого зразка, що підтверджує якісну оцінку елементного складу та однорідність зразків у масштабах вибраної області сканування.

Для оцінки ширини забороненої зони проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю фундаментального поглинання. Встановлено, що досліджуваний кристал є непрямозонним. Оцінена ширина забороненої в діапазоні температур 100–300 K становить 2,23 eV при $T=300$ K, та 2,41 eV при $T=100$ K. Визначено, що введення рідкоземельного елемента (Dy) до $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ сприяє збільшенню ширини забороненої зони. Встановлено, що робочою областю досліджуваного кристалу можна вважати діапазон від 0,6 мкм до 15 – 16 мкм. Визначено температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони, який становить (β): $-9 \cdot 10^{-4}$ eV/K, що корелює зі значенням β для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ ($-8,5 \cdot 10^{-4}$ eV/K). Отримані результати дозволяють зробити висновок про єдиний механізм теплової зміни ширини забороненої зони для досліджених зразків, оскільки коефіцієнти, що описують цю зміну, мають однаковий порядок. Визначено температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони, який становить (β): $-9 \cdot 10^{-4}$ eV/K, що корелює зі значенням β для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ ($-8,5 \cdot 10^{-4}$ eV/K). Отримані результати дозволяють зробити висновок про єдиний механізм теплової зміни ширини забороненої зони для всіх досліджених зразків, оскільки коефіцієнти, що описують цю зміну, мають однаковий порядок.

Ключові слова: напівпровідники, оптичне поглинання, пропускання, енергія Urbaha.

Taras MELNYCHUK

Graduate student, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

Galyna MYRONCHUK

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Director 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/0000-0002-9088-3825>

SCOPUS-AUTHOR ID: 36245422900

To cite this article: Melnychuk, T., Myronchuk, G. (2024). Optychni vlastyvyosti krystaliv $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ lehovanykh Dy [Optical properties of Dy-doped $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ crystallites]. *Physics and Educational Technology*, 2, 47–55, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-7>

OPTICAL PROPERTIES OF Dy-DOPED AgGaGe₃Se₈ CRYSTALLITES

This study analyzes the impact of doping AgGaGe₃Se₈ crystals with Dy atoms on their optical properties. Phase control and chemical composition determination were conducted on the studied crystals. It was established that the crystal exhibits a single-phase morphology, although all samples show visible dark spots, lighter, and darker areas caused by the non-uniform surface roughness resulting from cutting and grinding. The content of the components is in good agreement with the initial composition of the synthesized sample, confirming the qualitative assessment of the elemental composition and homogeneity of the samples within the selected scanning area.

To estimate the bandgap width, the spectral distribution of the absorption coefficient in the fundamental absorption edge region was investigated. It was found that the studied crystal is an indirect-gap semiconductor. The estimated bandgap width in the temperature range of 100-300 K is 2.23 eV at T=300 K and 2.41 eV at T=100 K. It was determined that the introduction of the rare-earth element (Dy) into AgGaGe₃Se₈ contributes to the increase in the bandgap width. It was established that the operating range of the studied crystal can be considered as the range from 0.6 μm to 15-16 μm. The temperature coefficient of the bandgap width change was determined to be $-9 \cdot 10^{-4}$ eV/K, which correlates with the value for AgGaGe₃Se₈ ($-8.5 \cdot 10^{-4}$ eV/K). The obtained results allow us to conclude about a single mechanism of thermal change in the bandgap width for all studied samples, since the coefficients describing this change have the same order.

The Urbach parameters and the electron-phonon interaction constant were calculated. An analysis of the obtained data indicates an increase in the Urbach energy with increasing temperature of the samples in the range from 100 to 300 K, which can be explained by an increase in the concentration of charged defects, which at low temperatures were neutral but undergo thermal ionization when heated. It was established that doping leads to an increase in the electron-phonon interaction constant. Such an increase is probably due to the presence of dysprosium (Dy) ions at the silver (Ag) sites and an increase in the concentration of vacancies in the silver sublattice. Both of these factors, as charged impurities, affect the electron-phonon interaction, enhancing it.

Key words: optical properties, non-linear optical materials, second harmonic generation.

Останнім часом можна спостерігати підвищений інтерес до дизайну ІЧ-оптичних пристроїв на основі халькогенідів. Особливий інтерес представляють потрійні і четвертинні кристали (Kityk, 2004; Kulyk, 2009; Sahraoui, 2010).

Кристали халькогенідів, на відміну від оксидів, мають більшу область прозорості, яка охоплює також середню ІЧ область спектру (Liang, 2017). Під час переходу від S до Se до Te халькогени стають більш поляризованими, енергія забороненої зони зменшується, а нелінійна оптична сприйнятливості як другого, так і третього порядку посилюється. У той же час включення рідкоземельних атомів, як правило, призводить до значного зменшення ефективної забороненої зони та зниження прозорості, яка є основним параметром для оптоелектронних застосувань. У даній роботі ми приділимо увагу вивченню перспективних халькогенідних оптичних кристалів, легованих рідкоземельними елементами.

Найбільш популярними кристалічними халькогенідними матеріалами для ІЧ-області є такі матеріали, як AgGaS₂, AgGaSe₂ (Piropoulos, 2013). Діапазон твердих розчинів AgGaGe₃Se₈ подібний до AgGaSe₂. Вони були виявлені в системі AgGaSe₂-GeSe₂, у роботі з покращення фізичних параметрів потрійних фаз шляхом додавання дихалькогенідів германію (Liang, 2017). Було встановлено, що додавання GeS₂ до AgGaS₂ та GeSe₂ до AgGaSe₂ покращує три основні параметри:

подвійне променезаломлення, величину забороненої зони та радіаційну стійкість (Shpotyuk, 1997). Покращений поріг лазерного пошкодження четвертинних кристалів робить їх також перспективною альтернативою широко використовуваним AgGaS₂ і AgGaSe₂ для лазерного перетворювача частоти Nd:YAG, а також для багатьох інших застосувань (Abrahams, 1973).

Методика експерименту. Кристали для досліджень були синтезовані методом Бріджмена-Стокбаргера. Умови росту монокристалів наступні: температура в смузї кристалізації – 1250 K; температура відпалу – 720 K; температурний градієнт на межі тверде тіло – розплав – 5 K/мм; швидкість росту – 0,1 мм/год; час відпалу – 150 год; швидкість охолодження до кімнатної – 5 K/год. Отримані таким чином монокристали AgGaGe₃Se₈ мали форму циліндрів діаметром 18 мм і довжиною 30 мм. Для отримання концентрації, близької до концентрації власних структурних дефектів, у вихідну партію вводили домішку Dy (близько 0,2%).

Рентгеноструктурні дослідження (XRD) показали, що легування Nd, Dy, Er не змінило структуру або основні параметри решітки кристала AgGaGe₃Se₈. Проте була помітна зміна висоти та ширини дифракційних відображень. Спостережувана трансформація рентгенограм вказує на спотворення, викликані домішкою, і появу напруженого стану решітки матриці.

Для визначення кількісного та якісного складу кристалів використовуються методи скануючої електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) з використанням скануючого електронного мікроскопа Tescan Vega 3 LMU (Oxford Instruments AZtec ONE System) та REMMA-102-02 з елементним мікроаналізатором.

Спектри пропускання в ІЧ діапазоні отримано з допомогою Фур'є спектрометра «IRAffinity-1S Shimadzu» в режимі пропускання оптичного сигналу.

Спектральні залежності проводили на монохроматорі MDR-208 зі спектральною роздільною здатністю 2 нм. В якості датчика оптичного сигналу ми використали кремнієвий фотодетектор.

Експериментальні результати та їх обговорення. $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ кристалізується в нецентросиметричній простовій групі $Fdd2$ ($a = 12.4423(6) \text{ \AA}$, $b = 23.820(1) \text{ \AA}$, $c = 7.1403(3) \text{ \AA}$) (Parasyuk, 2012). Відомо, що у структурі $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ вузловими точками є атоми Ag, ізотропні параметри яких вказують на значне коливання цих атомів, що призводить до появи дефектів і міграції йонів Ag^{+1} . Іонний радіус йона Ag^{+1} становить 1.15 \AA , а міжатомна відстань $\delta(\text{Ag} - \text{Se})$ рівна 1.25 \AA . Іонні радіуси рідкісно-земельного елемента Dy є досить близькими до іонного радіуса Ag^{+1} , що створює можливість для легування кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ домішками Dy. Кристалічну структуру $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ можна розглядати як аніонну найщільнішу упаковку у відповідних пустотах якої локалізовані атоми катіонів. У першому наближенні атомів координаційне оточення атомів Ag описується як сильно деформований тетраедр (Parasyuk, 2012). З огляду на це, навколо атомів Ag є 4 атоми Se, для атомів статистичної суміші $\{0.25\text{Ga}:0.75\text{Ge}\}$ КЧ = 4 (тетраедр). Атоми статистичної суміші $\{0.25\text{Ga}:0.75\text{Ge}\}$ в структурі $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ займають ті ж самі позиції, що і атоми Ge в структурі VT-GeS_2 (Grande, 1999). У каналах, що утворені з багатогранників p -елементів Ge і Ga, знаходяться атоми Ag. Оскільки міжатомні відстані $\delta(\text{R} - \text{Se})$, (R – Dy) знаходяться в межах $2.7 - 2.9 \text{ \AA}$, то атоми РЗЕ можуть частково займати кристалографічну позицію (16b) атомів Ag і в результаті ізоелектронного гетероатомного заміщення утворювати тверді розчини $\text{Ag}_{1-3x}\text{R}_x\text{GaGe}_3\text{Se}_8$.

На рис.1 представлено теоретичний, експериментальний та різницевий профілі дифрактограм зразків сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, що легована атомами Dy.

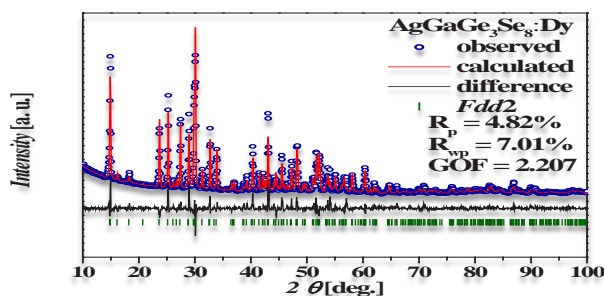


Рис. 1. Теоретичні, експериментальні та різницеві між ними профілі дифрактограм селенідів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{R}$ (R – Dy)

Контроль фази та визначення хімічних композицій був проведений для досліджуваних кристалів за допомогою скануючого електронного мікроскопу TESCAN (SEM), оснащеного детекторами WDS / EDXS для електронних зондових мікроаналізів (EPMA). На рис. 2 представлено SEM мікрозображення частини кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$.

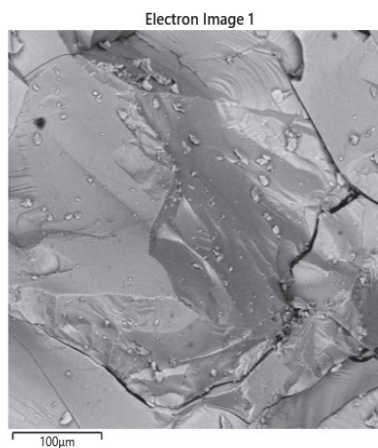


Рис. 2. SEM мікрозображення частини кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$.

EDS зображення та розподіл елементів для кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$, представлено на рис. 3, 4.

Можна бачити, що кристали мають однофазну морфологію, хоча всіх об'єктах дослідження є видимі темні плями, більш світлі та темні ділянки, що виникають унаслідок неоднорідної шорсткості поверхні, викликаної

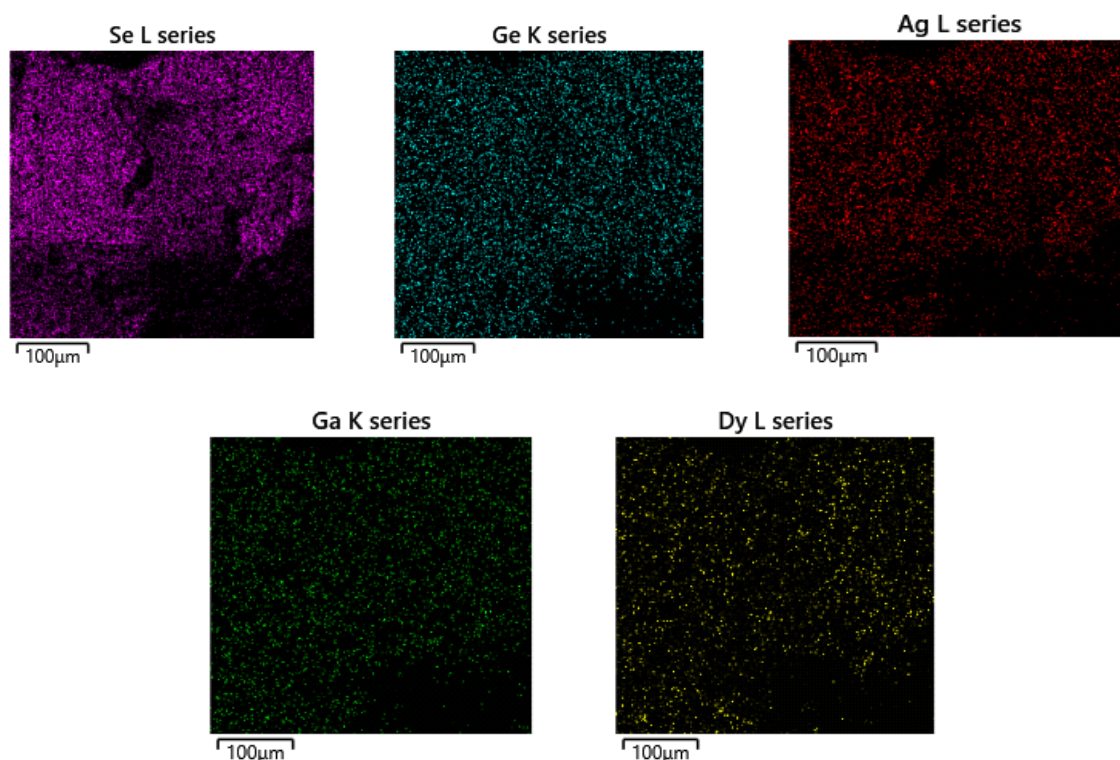


Рис. 3. EDS карта відображуваної області в $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$

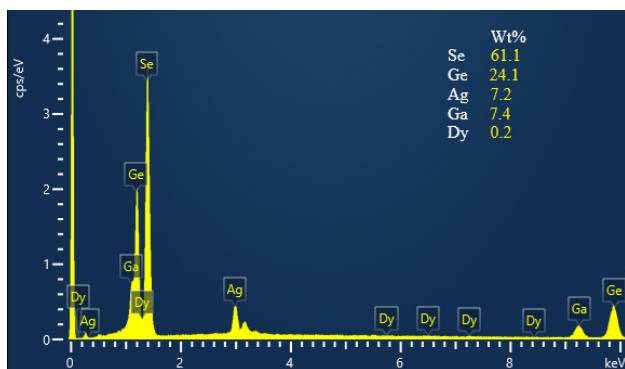


Рис. 4. Присутність елемента Ag, Ga, Ge, Se, Dy в $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$

різанням і шліфуванням. Вміст компонентів визначених методом EPMA, добре узгоджується з початковим складом синтезованого зразка. Цей метод підтверджує якісну оцінку елементного складу та однорідність зразків у масштабах вибраної області сканування.

Аби ефективно використовувати халькогенідні матеріали в якості активних і пасивних середовищ для інфрачервоних лазерів, лідарів та систем оптичного зв'язку, необхідно детально дослідити їхні спектри пропускання в середньому та далекому інфрачервоному діапазонах. Такий аналіз дозволить визначити

ступінь прозорості цих матеріалів у потрібній спектральній області, а також виявити наявність як навмисно доданих, так і випадкових домішок, які можуть впливати на їхні оптичні властивості. З огляду на це нами проведено дослідження спектрів пропускання монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$ в ІЧ діапазоні, які отримано з допомогою Фур'є спектрометра «IRAffinity-1S Shimadzu» в режимі пропускання оптичного сигналу (рис. 5).

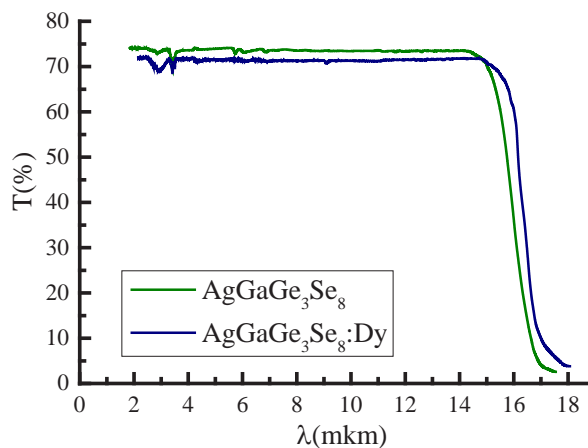


Рис. 5. Спектральний розподіл коефіцієнта пропускання

Таблиця 1

Ширина забороненої зони та параметри правила Урбаха для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$ за різних температур

T, K	E_g , eV	E_u , meV	α_0 , cm^{-1}	E_o , eV	σ , відн.од.
300	2,23	74	1.8*10 ⁴	2.6	0.3494
250	2,28	67			0.3216
200	2,33	62			0.2780
150	2,38	55			0.2350
100	2,41	50			0.1724

Із спектра інфрачервоного пропускання кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, виміряного при кімнатній температурі встановлено, що довгохвильова границя області прозорості припадає на 15–16 мкм, що визначається початком двофоновного поглинання складової компоненти GeSe_2 (Valakh, 2018). Як видно, при введенні в кристал легуючої домішки коефіцієнт пропускання зменшується у всій області прозорості без суттєвих змін в спектрах пропускання. Спостережуване зменшення прозорості, яке обумовлене додатковим поглинанням, можна пояснити, припустивши дію механізму малокутового розсіювання світла на неоднорідностях, які утворені скупченням заряджених домішок. Аналогічний результат спостерігався в кристалах $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ при легуванні їх гадолінієм (Grushka, 2000).

Відомо, область застосування напівпровідників в оптоелектроніці пов'язана з шириною забороненої зони. З огляду на це нами було проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю поглинання (рис. 6а).

Кристал $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ є непрямозонним (Reshak, 2013). Для оцінювання ширини забороненої зони при непрямих E_g і дозволених переходах прямі $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ екстраполювалися до $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ (Рис.6б). Результати оцінки ширини забороненої зони представлено в таблиці 1.

З отриманих результатів видно, що введення рідкісноземельного елемента (Dy) до $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ сприяє збільшенню ширини забороненої зони досліджуваної сполуки. На нашу

думку, це пов'язано з знаком різниць іонних радіусів компонент сполуки та заміщуючого іона ($\text{Dy}^{+3}(0.091 \text{ нм}) \rightarrow \text{Ag}^+(0.113 \text{ нм})$). Додатковим фактором, що впливає на зміну ширини забороненої зони, є наявність точкових дефектів (вакансій та міжвузлових атомів). Введення атомів меншого радіуса призводить до стиснення кристалічної решітки та зменшення міжатомних відстаней. Це, в свою чергу, змінює ступінь перекриття електронних орбіталей сусідніх атомів і, як наслідок, модулює ширину забороненої зони. Цей ефект підтверджується експериментами з гідростатичним стиском кристалів (Brik, 2014; Brik, 2013), які демонструють кореляцію між стиском, міжатомною відстанню і шириною забороненої зони.

Визначено температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони, який становить (β): $-9 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$, що корелює зі значенням β для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ ($-8,5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$). Отримані результати дозволяють зробити висновок про

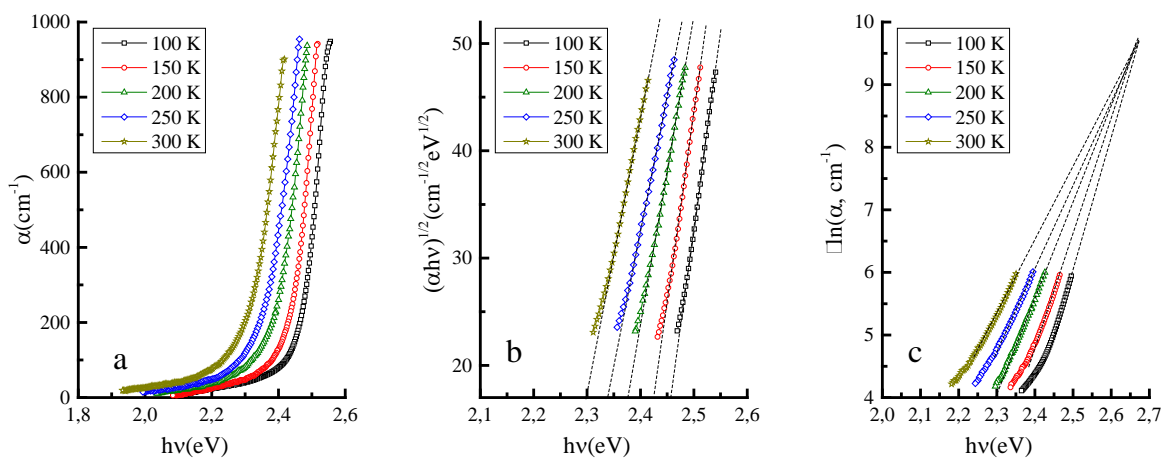


Рис. 6. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$ за різних температур: а) в координатах $\alpha - h\nu$; б) $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$; в) $\ln(\alpha) - h\nu$

єдиний механізм теплової зміни ширини забороненої зони для всіх досліджених зразків, оскільки коефіцієнти, що описують цю зміну, мають однаковий порядок.

Ключовим фактором, що визначає оптичні властивості напівпровідників, є зміна краю фундаментального поглинання при зміні температури. В аморфних і дефектних матеріалах ця зміна має характерну особливість: спектр поглинання в області краю має експоненціальний хвіст, який підпорядковується емпіричному правилу Урбаха (Urbach, 1953). З експериментальних результатів енергія Урбаха (E_U) визначена як $E_U = \Delta(h\nu) / \Delta(\ln \alpha)$, α_0 і E_0 координати точки збіжності $\ln \alpha = f(h\nu, T)$ (Рис.6с). Апроксимація спектрів поглинання за формулою Урбаха для сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$, дозволила отримати значення E_U , α_0 і E_0 , які представлені в таблиці 1. Температурну залежність енергії Урбаха визначену з експериментальних даних за співвідношенням $E_U = \Delta(h\nu) / \Delta(\ln \alpha)$ для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$ представлено на рис. 7 відкритими точками.

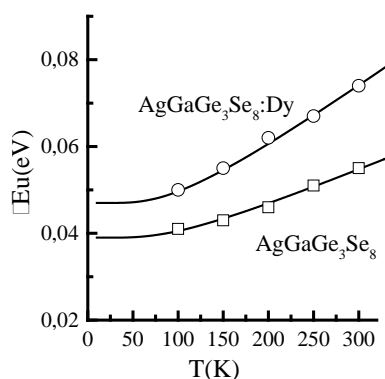


Рис. 7. Енергія Урбаха як функція від температури. Відкриті точки відповідають експериментальним даним, суцільні лінії – апроксимуючим функціям $E_u(T)$

Аналіз даних, представлених у таблиці 1 та на рисунку 7, свідчить про зростання E_U зі збільшенням температури зразків в інтервалі від 100 до 300 К. Така поведінка може бути пояснена зростанням концентрації заряджених дефектів, які при низьких температурах були нейтральними, але при нагріванні піддаються термоіонізації.

E_U можна моделювати як осцилятор Ейнштейна (Kurik, 1971), який враховує вклади динамічних (теплових) та статичних (структурних і композиційних) розупорядкувань.

Згідно цієї моделі енергія Урбаха може бути виражена співвідношенням: $E_U = A \left(\frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right) + B$, де A і B – константи, пов'язані з тепловими, структурними і композиційними розладами. Θ – температура Ейнштейна, яка відповідає середній частоті фононних збуджень невзаємодіючих осциляторів. Перший доданок цього співвідношення 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. 7 представлено найкращу узгодженість експериментальних результатів (відкриті точки) та останнього співвідношення з регульованими параметрами A та B (суцільна лінія). Для кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$ регульований параметр A становить: 25; 43 меВ, а параметр B : 39; 47 меВ відповідно. Аналіз значень параметрів A та B вказує на домінування структурних і композиційних порушень (B) у всіх досліджених зразках. Це пов'язано з їх значно більшим внеском в енергію Урбаха порівняно з термічно-індукованим безладом (A). Збільшення параметра B у легованих зразках є прямим наслідком зростання концентрації структурних дефектів, що підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу.

Щоб отримати оцінку значення енергії фононів, які пов'язані з хвостами Урбаха, експериментальні дані були приведені до рівняння $\sigma(T) = \sigma_0 (2kT / h\nu_0) \text{th}(h\nu_0 / 2kT)$ з σ_0 і $h\nu_0$ у якості регульованих параметрів, 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 $\sigma_0 = (2/3)g^{-1}$ (Kurik, 1971; Kurik, 1991). З експериментальних даних за схилами хвостів області краю власного поглинання розраховано параметр крутизни $\sigma(T) = kT\Delta(\ln \alpha) / \Delta(h\nu)$, що представлено на рис. 8 відкритими точками. Найкраще узгодження експериментальних даних із теоретичними представлено на рис. 8 суцільними лініями.

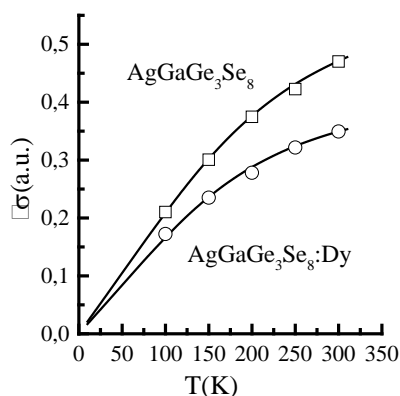


Рис. 8. Параметр крутизни σ як функція від температури. Точки відповідають експериментальним даним, суцільні лінії – апроксимуючим функціям $\sigma(T)$

Параметри апроксимації σ_0 та $h\nu_0$ для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$: 0,61 відн.од.; 50 меВ; для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$: 0,43 відн.од.; 44 меВ. Зменшення σ_0 в легованих зразках можна пов'язати із іонами Dy у вузлах Ag та збільшенням концентрації вакансій срібла, оскільки вони, як заряджена домішка, впливають на електрон-фононну взаємодію. Ефективні енергії фононів $h\nu_0$ для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$ є більшими за найвищу оптичну моду в кристалі AgGaSe_2 , які становлять 276 cm^{-1} (34 меВ) (Miller, 1976). Отриманий результат вказує на те, що енергія фононів $h\nu_p$, яка є вищою ніж найвища оптична мода, пов'язана зі структурними та композиційними розладами викликаними катіон-катіонним заміщенням, катіонними вакансіями, впровадженими атомами та відхиленням від стехіометрії (Abay, 2001). Аналогічний результат був отриманий при дослідженні кристалів AgGaGeS_4 та $\text{AgGaGeS}_4:\text{Er}$ (Миرونчук, 2022).

Розрахована константа електрон-фононної взаємодії (\mathcal{E}) становить 1,0929 для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та 1,5504 для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$. Результати

досліджень свідчать про те, що легування призводить до збільшення константи електрон-фононної взаємодії. Таке підвищення, ймовірно, зумовлене наявністю іонів диспрозію (Dy) у вузлах срібла (Ag) та зростанням концентрації вакансій у срібній підґратці. Обидва ці фактори, як заряджені домішки, впливають на електрон-фононну взаємодію, посилюючи її. Отже, при легуванні кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$ електрон-фононна взаємодія зростає. Отримані величини \mathcal{E} типові для кристалів, які мають дефекти нестехіометрії в катіонних підґратках (Panchenko, 1995).

Висновки. В роботі проведено дослідження кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легованих Dy та проведений порівняльний аналіз з нелегованими зразками. Із спектра інфрачервоного пропускання кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$, вимірюного при кімнатній температурі встановлено, що довгохвильова границя області прозорості припадає на 15-16 мкм, що визначається початком двофононного поглинання складової компоненти GeSe_2 . Встановлено, що введення рідкісноземельного елемента (Dy) до $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ сприяє збільшенню ширини забороненої зони досліджуваної сполуки. Визначена E_g становить 2,23 еВ при $T=300 \text{ K}$ та 2,41 еВ при $T=100 \text{ K}$. Встановлено, що робочою областю досліджуваного кристалу можна вважати діапазон від 0,6 мкм до 15 – 16 мкм. Розраховані параметри правила Урбаха та константа електрон-фононної взаємодії. Результати досліджень свідчать про те, що легування призводить до збільшення константи електрон-фононної взаємодії. Таке підвищення, ймовірно, зумовлене наявністю іонів диспрозію (Dy) у вузлах срібла (Ag) та зростанням концентрації вакансій у срібній підґратці. Обидва ці фактори, як заряджені домішки, впливають на електрон-фононну взаємодію, посилюючи її.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Kityk I.V., Majchrowski A., Ebothe J., Sahraoui B. Nonlinear optical effects in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ nanocrystallites embedded within a photopolymer matrix. *Optics Communications*. 2004. Vol.236. P. 123–129.
2. Kulyk B., Sahraoui B., Krupka O., Kapustianyk V., Rudyk V., Berdowska E., Tkaczyk S., Kityk I. Linear and nonlinear optical properties of ZnO/PMMA nanocomposite films. *Journal Of Applied Physics*. 2009. Vol.106. 093102.
3. Sahraoui B., Czaplicki R., Klöpperpieper A., Andrushchak A. S., Kityk A. V. Ferroelectric $\text{AgNa}(\text{NO}_2)2\text{AgNa}(\text{NO}_2)2$ crystals as novel highly efficient nonlinear optical material: Phase matched second harmonic generation driven by a spontaneous and electric field induced polarizations. *Journal of Applied Physics*. 2010. J. Appl. Phys. 107, 113526.
4. Fei Liang, Lei Kang, Zheshuai Lin, and Yicheng Wu. Mid-infrared nonlinear optical materials based on metal chalcogenides: structure-property relationship. *Cryst. Growth Des.* 2017. 17, 4, 2254–2289.

5. Iliopoulos K., Kasprowicz D., Majchrowski A., Michalski E., Gindre D., Sahraoui B. Multifunctional $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ single crystals for second and third order nonlinear optical applications. *Applied Physics Letters*. 2013. 103. 231103.
6. Shpotyuk O.I., Kasperczyk J., Kityk I.V. Mechanism of reversible photoinduced optical effects in amorphous As_2S_3 . *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997. 215. 218–225.
7. Abrahams S. C., Bernstein, J. L. Crystal structure of piezoelectric nonlinear-optic AgGaS_2 . *J. Chem. Phys.* 1973. 59, 1625–1629.
8. Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Gorgut G.P., Khyzhun O.Y., Wojciechowski A., Kityk I.V. Crystal growth, electron structure and photo induced optical changes in novel $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0.333, 0.250, 0.200, 0.167$) crystals. *Optical materials*, 2012. Vol. 35, Is. 1. P. 65–73.
9. Grande T., Ishii M., Akaishi M., Aasland S., Fjellvag H., Stolen S. *J. Sol. State Chem.* 1999. 145. 167–173.
10. Valakh M.Y., Dzhagan V.M., Havryliuk Ye.O., Yukhymchuk V.O., Parasyuk O.V., Myronchuk G.L., Zahn D.R.T., Linvinchuk A.P. Raman Scattering Study of Mixed Quaternary $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0.167 \leq x \leq 0.333$) Crystals. *Phys. Status Solidi*. 2018. 255, 3, p. 1700230.
11. Grushka O.G., Gorley P.M., Bestseny A.V., Grushka Z.M. Effect of doping with gadolinium on the physical properties of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. *Semiconductors*. 2000, Vol. 34, Is. 10, pp 1147–1150.
12. Reshak A. H., Parasyuk O. V., Fedorchuk A. O., Kamarudin H., Auluck S., and Chysk J. Optical Spectra and Band Structure of $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0.333, 0.250, 0.200, 0.167$) Single Crystals. Experiment and Theory. *J. Phys. Chem. B*. 2013. Vol. 117, № 48. P.15220–15231.
13. Brik M. G., Parasyuk O. V., Myronchuk G. L., Kityk I. V. Specific features of band structure and optical anisotropy of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ quaternary compounds. *Mater. Chem. Phys.* 2014. Vol. 147, № 1–2. P. 155–161.
14. Brik M. G., Kityk I. V., Parasyuk O. V., Myronchuk G. Photoinduced features of energy band gap in quaternary $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2013. Vol. 25. P. 505802 (11pp).
15. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Phys. Rev.* 1953. Vol. 92, № 5. P. 1324.
16. Kurik M. V. Urbach rule (Review). *Phys. Status Solidi A*. 1971. Vol. 8. P. 9–30.
17. Kurik M. V. Experimental evaluation of exciton-phonon interaction constant. *Fiz. Tverd. Tela*. 1991. Vol. 33. P. 615–618.
18. Miller A., Holah G. D., Dunnett W. D. Optical phonons in AgGaSe_2 . *Phys. Rev.* 1976. Vol. 78, № 2. P. 569–576.
19. Abay B., Güder H. S., Efeoğlu 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.
20. Мирончук Г., Мельничук Т., Єндрика Я., Кажукаускас В. Оптичні та нелінійно-оптичні властивості кристалів AgGaGeS_4 , легованих Ер. *Фізика та освітні технології*, 2022, (1), 41–47. <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-5>.
21. Panchenko T., Kopylova S., Osetskii Yu. Edge absorption in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals. *Phys. Sol. State*. 1995. Vol. 37. P. 1415–1419.

REFERENCES:

1. Kityk, I.V., Majchrowski, A., Ebothe, J., & Sahraoui, B. (2004). Nonlinear optical effects in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ nanocrystallites embedded within a photopolymer matrix. *Optics Communications*. Vol.236. P. 123–129.
2. Kulyk, B., Sahraoui, B., Krupka, O., Kapustianyk V., Rudyk V., Berdowska E., Tkaczyk S., & Kityk I. (2009). Linear and nonlinear optical properties of ZnO/PMMA nanocomposite films. *Journal Of Applied Physics*. Vol.106. 093102.
3. Sahraoui, B., Czaplicki, R., Klöpperpieper, A., Andrushchak, A. S., & Kityk, A. V. (2010). Ferroelectric $\text{AgNa}(\text{NO}_2)$ $2\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ crystals as novel highly efficient nonlinear optical material: Phase matched second harmonic generation driven by a spontaneous and electric field induced polarizations. *Journal of Applied Physics*. J. Appl. Phys. 107, 113526.
4. Fei Liang, Lei Kang, Zheshuai Lin, & Yicheng Wu. (2017). Mid-infrared nonlinear optical materials based on metal chalcogenides: structure-property relationship. *Cryst. Growth Des.* 17, 4, 2254–2289.
5. Iliopoulos, K., Kasprowicz, D., Majchrowski, A., Michalski, E., Gindre, D., & Sahraoui, B. (2013). Multifunctional $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ single crystals for second and third order nonlinear optical applications. *Applied Physics Letters*. 103. 231103.
6. Shpotyuk, O.I., Kasperczyk, J., & Kityk, I.V. (1997). Mechanism of reversible photoinduced optical effects in amorphous As_2S_3 . *Journal of Non-Crystalline Solids*. 215. 218–225.
7. Abrahams, S. C., & Bernstein, J. L. (1973). Crystal structure of piezoelectric nonlinear-optic AgGaS_2 . *J. Chem. Phys.* 59, 1625–1629.
8. Parasyuk, O.V., Fedorchuk, A.O., Gorgut, G.P., Khyzhun, O.Y., Wojciechowski, A., & Kityk, I.V. (2012). Crystal growth, electron structure and photo induced optical changes in novel $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0.333, 0.250, 0.200, 0.167$) crystals. *Optical materials*, Vol. 35, Is. 1. P. 65–73.

9. Grande, T., Ishii, M., Akaishi, M., Aasland, S., Fjellvag, H., Stolen, S. (1999). *J. Sol. State Chem.* 145. 167–173.
10. Valakh, M.Y., Dzhagan, V.M., Havryliuk, Ye.O., Yukhymchuk, V.O., Parasyuk, O.V., Myronchuk, G.L., Zahn, D.R.T., & Linvinchuk, A.P. (2018). Raman Scattering Study of Mixed Quaternary $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0.167 \leq x \leq 0.333$) Crystals. *Phys. Status Solidi.* 255, 3, p. 1700230.
11. Grushka, O.G., Gorley, P.M., Bestseny, A.V., & Grushka, Z.M. (2000). Effect of doping with gadolinium on the physical properties of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$. *Semiconductors.* Vol. 34, Is. 10, pp 1147–1150.
12. Reshak, A. H., Parasyuk, O. V., Fedorchuk, A. O., Kamarudin, H., Auluck, S., & Chysk, J. (2013). Optical Spectra and Band Structure of $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0.333, 0.250, 0.200, 0.167$) Single Crystals. Experiment and Theory. *J. Phys. Chem. B.* Vol. 117, № 48. P. 15220–15231.
13. Brik, M. G., Parasyuk, O. V., Myronchuk, G. L., & Kityk, I. V. (2014). Specific features of band structure and optical anisotropy of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ quaternary compounds. *Mater. Chem. Phys.* Vol. 147, № 1–2. P. 155–161.
14. Brik M. G., Kityk I. V., Parasyuk O. V., & Myronchuk G. (2013). Photoinduced features of energy band gap in quaternary $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ crystals. *J. Phys. Condens. Matter.* Vol. 25. P. 505802 (11pp).
15. Urbach, F. (1953). The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Phys. Rev.* Vol. 92, № 5. P. 1324.
16. Kurik, M. V. (1971). Urbach rule (Review). *Phys. Status Solidi A.* Vol. 8. P. 9–30.
17. Kurik, M.V. (1991). Experimental evaluation of exciton-phonon interaction constant. *Fiz. Tverd. Tela.* Vol. 33. P. 615–618.
18. Miller, A., Holah, G. D., & Dunnett, W. D. (1976). Optical phonons in AgGaSe_2 / Iseler. *Phys. Rev.* Vol. 78, № 2. P. 569–576.
19. Abay, B., Güder, H. S., Efeoğlu, 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.* Vol. 62. P. 747–752.
20. Myronchuk, G., Melnychuk T., Yendryka Y., & Kazhukauskas V. (2022). Optychni ta neliniyno-optychni vlastyvoli krystaliv AgGaGeS_4 , lehovanykh Er. [Optical and nonlinear optical properties of Er-doped AgGaGeS_4 crystals]. *Fizyka ta osvichni tekhnolohiyi – Physics and Educational Technology*, 1, 41–47. <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-5>. [in Ukrainian]
21. Panchenko, T., Kopylova, S., & Osetskii, Yu. (1995). Edge absorption in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals. *Phys. Sol. State.* Vol. 37. P. 1415–1419.