

УДК 378.147:621.3

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-9>

Максим КИРИЧЕНКО

аспірант навчально-наукового фізико-технологічного інституту, 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

Міхал ПЯСЕЦЬКИЙ

доктор габілітований, професор інституту фізики, Університет імені Яна Длугоша в Ченстохові, ал. Армії Крайової 13/15, м. Ченстохова, Польща, 42-200

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1040-8811>

SCOPUS AUTHOR ID: 7004429911

Олег МАРЧУК

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5618-7156>

SCOPUS AUTHOR ID: 57191781842

Мирон РУДИШ

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, м. Львів, Україна, 79000

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5431-5652>

SCOPUS AUTHOR ID: 55858314300

Бібліографічний опис статті: Кириченко, М., Мирончук, Г., Пясецький, М., Марчук, О., Рудиш, М. (2025). Оптичні властивості кристала Ag_3AsS_3 з домішками Ho. *Фізика та освітні технології*, 2, 60–68, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-9>

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛА Ag_3AsS_3 З ДОМІШКАМИ Ho

У роботі представлено комплексне дослідження впливу легування рідкісноземельним елементом гольмієм (Ho) на електронну структуру, кристалічну будову та оптичні властивості напівпровідникового кристала пруститу (Ag_3AsS_3). Досліджувані зразки з концентраціями домішки 0,3, 0,6 та 0,9 мас. % були синтезовані методом сплавлення вихідних компонентів високої чистоти з подальшим гомогенізуючим відпалом. Рентгенофазовий аналіз підтвердив однофазність отриманих матеріалів та відповідність їхньої структури просторовій групі симетрії $R\bar{3}c$.

Теоретичні розрахунки електронної енергетичної будови виконано в межах теорії функціоналу густини (DFT) із використанням програмного коду CASTEP. Для опису обмінно-кореляційної взаємодії застосовано узагальнене градієнтне наближення (GGA) у параметризації Пердю-Бурке-Ернзергофа (PBE) та ультрам'який псевдопотенціал Вандербілта. Геометричну оптимізацію кристалічної ґратки здійснено за алгоритмом Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шенно (BFGS). Розрахунки, проведені методом суперкомірки, показали, що введення атомів Ho, які заміщують атоми Ag, призводить до появи вузьких смуг локалізованих f -електронів поблизу вершини валентної зони, сформованої p -станами сірки. Встановлено, що легування не змінює непрямий тип забороненої зони матриці Ag_3AsS_3 .

Експериментально досліджено спектральний розподіл коефіцієнта поглинання в температурному діапазоні 100–300 К. Ширину забороненої зони (E_g) визначено методом Таука для непрямих переходів. Виявлено, що збільшення концентрації Ho від 0,3 до 0,9 мас.% призводить до монотонного зменшення E_g за кімнатної температури від 2,09 eV до 2,06 eV. Це звуження пояснюється локальними деформаціями кристалічної ґратки внаслідок відмінності іонних радіусів Ag^+ та Ho^{3+} . Температурна залежність краю поглинання проаналізована в межах моделі Варині. Встановлено, що параметр, пов'язаний із температурою Дебая, залишається стабільним для всіх концентрацій (~180 K), що свідчить про збереження коливальних властивостей ґратки матриці. Отримані результати демонструють, що легування гольмієм є ефективним методом керованої модифікації оптичних параметрів кристалів Ag_3AsS_3 для перспективного застосування в оптоелектроніці та нелінійній оптиці.

Ключові слова: кристал Ag_3AsS_3 , легування Ho, електронна структура, теорія функціоналу густини (DFT), оптичне поглинання, ширина забороненої зони, модель Варині.

Maxym KYRYCHENKO

Postgraduate Student at the Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

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

Michał PIASECKI

Doktor Habilitatus, Professor of Institute of Physics, Jan Długosz University in Częstochowa, 13/15 Armii Krajowej al., Częstochowa, Poland, PL-42-200

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1040-8811>

SCOPUS AUTHOR ID: 7004429911

Oleh MARCHUK

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5618-7156>

SCOPUS AUTHOR ID: 57191781842

Myron RUDYSH

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at the Department of Experimental Physics, Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyrylo and Mefodii str., Lviv, Ukraine, 79000

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5431-5652>

SCOPUS AUTHOR ID: 55858314300

To cite this article: Kyrychenko, M., Myronchuk, G., Piasecki, M., Marchuk, O., Rudysh M. (2025). Optychni vlastyvyosti krystalu Ag_3AsS_3 z domishkamy Ho [Optical properties of Ag_3AsS_3 crystal doped with Ho]. *Physics and Educational Technology*, 2, 60–68, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-9>

OPTICAL PROPERTIES OF Ag_3AsS_3 CRYSTAL DOPED WITH Ho

This paper presents a comprehensive study of the effect of rare-earth holmium (Ho) doping on the electronic structure, crystal lattice, and optical properties of the semiconductor proustite crystal (Ag_3AsS_3). The investigated samples with impurity concentrations of 0.3, 0.6, and 0.9 wt% were synthesized by melting high-purity components followed by homogenizing annealing. X-ray diffraction analysis confirmed the single-phase nature of the obtained materials and the correspondence of their structure to the $R3c$ space group symmetry.

Theoretical calculations of the electronic energy structure were performed within the framework of Density Functional Theory (DFT) using the CASTEP code. The Generalized Gradient Approximation (GGA) with Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parameterization and Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials were applied to describe the exchange-correlation interaction. Geometric optimization of the crystal lattice was carried out using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) algorithm. Supercell calculations revealed that the incorporation of Ho atoms, substituting Ag sites, leads to the appearance of narrow bands of localized f-electrons near the top of the valence band formed by sulfur p-states. It was established that doping does not alter the indirect nature of the Ag_3AsS_3 matrix band gap.

The spectral distribution of the absorption coefficient was experimentally investigated in the temperature range of 100–300 K. The optical band gap (E_g) was determined using the Tauc method for indirect transitions. It was found that increasing the Ho concentration from 0.3 to 0.9 wt% results in a monotonic decrease of E_g at room temperature from 2.09 eV to 2.06 eV. This narrowing is attributed to local lattice distortions arising from the difference in ionic radii between Ag^+ and Ho^{3+} . The temperature dependence of the absorption edge was analyzed within the Varshni model. The parameter related to the Debye temperature remained stable for all concentrations (~ 180 K), indicating the preservation of the vibrational properties of the host lattice. The obtained results demonstrate that holmium doping is an effective tool for the controlled modification of the optical parameters of Ag_3AsS_3 crystals for prospective applications in optoelectronics and nonlinear optics.

Key words: Ag_3AsS_3 crystal, Ho doping, electronic structure, Density Functional Theory (DFT), optical absorption, band gap, Varshni model.

Вступ. Серед потрійних халькогенідних сполук кристали Ag_3AsS_3 (прустит) є перспективними об'єктами для досліджень у галузі оптоелектроніки. Вони привертають значну увагу завдяки поєднанню унікальних фізичних властивостей та потенціалу практичного застосування в лазерній техніці (Zalamai, 2022; Lin, 2020; Liang, 2017; Wu, 2018). Прустит кристалізується в нецентросиметричній просторовій групі C_{3v}^6 з параметрами ґратки $a = b = 10.813 \text{ \AA}$, $c = 8.691 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 880.199 \text{ \AA}^3$ (Gagor, 2009). Відсутність центру інверсії зумовлює високу ефективність нелінійно-оптичних ефектів другого порядку, що відкриває широкі можливості для генерації лазерного випромінювання.

Згідно з даними (Liang, 2017; Wu, 2018; Abudurusuli, 2021), Ag_3AsS_3 характеризується високими нелінійно-оптичними коефіцієнтами ($d_{31} = 10,4 \text{ пм/В}$), що приблизно в 1,1 раза перевищує показники комерційного кристала AgGaS_2 . Крім того, матеріал має високий показник заломлення ($n \sim 3,0$) та широке вікно прозорості в діапазоні 0,6–13 мкм. Коефіцієнт двофотонного поглинання становить $\beta = 3\text{--}20 \text{ cm/GW @}3/1\text{eV}$ (Weber, 2003).

Попередні дослідження показали, що Ag_3AsS_3 є напівпровідником із дірковим типом провідності та високим питомим опором (Abudurusuli, 2021; Weber, 2003; Nikogosyan, 2005; Rudysh, 2023). Розрахунки зонної структури в межах теорії функціоналу густини (DFT) свідчать, що цей кристал має непряму заборонену зону шириною $E_g = 1,22 \text{ eV}$ (Rudysh, 2023). Верхня частина валентної зони сформована переважно 3p-станами S, а дно зони

провідності – 5s-станами срібла і 3p-станами сірки.

Актуальним завданням матеріалознавства є модифікація фізичних властивостей пруститу для покращення його функціональних характеристик. Ефективним підходом для досягнення цієї мети є легування, яке дозволяє керувати електронною структурою та оптичними параметрами матеріалу (Chen, 2021). Метою цієї роботи є встановлення закономірностей трансформації електронної структури та оптичних властивостей кристала Ag_3AsS_3 при легуванні іонами рідкісноземельного елемента гольмію (Ho). Для реалізації мети виконано першопринципні розрахунки електронного спектра та проведено експериментальні дослідження температурної залежності краю оптичного поглинання в діапазоні 100–300 K.

Методика обрахунків. Розрахунки електронної структури кристалів виконували самоузгоджено в межах теорії функціоналу густини (DFT) з використанням програмного пакету CASTEP (Clark, 2005). Електронну підсистему описували за допомогою розкладу хвильових функцій за базисом плоских хвиль (Sanchez-Portal, 1995). Повну енергію системи знаходили шляхом розв'язання рівнянь Кона-Шема (Kohn, 1965). Критерієм самоузгодження була різниця повної енергії на послідовних ітераціях, що не перевищувала $24 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$.

Взаємодію валентних електронів з іонним остовом описували за допомогою ультрам'якого псевдопотенціалу Вандербільта (USPP) (Vanderbilt, 1990), який дозволяє суттєво зменшити енергію відсікання плоских хвиль без втрати точності (Rudysh, 2022; Rudysh, 2021;

методу. В роботі для цього використано BFGS метод (Pfrommer, 1997), що включав оптимізацію параметрів ґратки кристала та координат атомів. Оптимізована кристалічна структура Ag_3AsS_3 перебуває у доброму узгодженні з експериментальними даними роботи (Gagor, 2009). Для GGA функціоналу використаному у роботі спостерігається типове незначне відхилення параметрів ґратки, що знаходиться в межах 0.3–8 %. Об'єм елементарної комірки кристала є на $72 \text{ \AA}^3$ більшими за значення отримане в роботі (Gagor, 2009), що становить $\sim 8 \%$ від експериментального значення. Для оцінки ступеня відхилення оптимізованої кристалічної структури від експериментальної використано формулу параметр d_r :

$$d_r = \frac{V_c^{(opt)1/3} - V_c^{(exp)1/3}}{V_c^{(exp)1/3}}, \quad (1)$$

де $V_c^{(opt)}$ та $V_c^{(exp)}$ є оптимізований та експериментальний об'єм комірки кристала. Отримане для кристала відхилення становить $d_r = 0,026$. Мале значення відхилення вказує на незначну відмінність теоретичної та експериментальної структури.

Оптимізовані параметри ґратки та координати атомів використовувались для моделювання кристала з домішками іонів Ho. Для цього створювалась суперкомірка $1 \times 1 \times 1$, та проводилась заміна атома срібла на атом домішки. Відповідна структура повторно оптимізовувалась за фіксованих параметрів ґратки і позицій

атомів матриці. За відповідного моделювання отримувалась домішка кристала з концентрацією 2,3 ат. %. Розрахована зонно-енергетична структура кристала Ag_3AsS_3 з домішкою Ho зображена на рис. 2, а, тоді як парціальна густина електронних станів $N(E)$ кристала приведена на рис. 2, б.

Електронні стани матриці залишаються практично без змін, порівняно з чистим кристалом. Вплив домішкування гольмієм на загальну структуру електронних рівнів матеріалу виражається в появі рівнів f -електронів, що разом зі станами сірки формують вершину валентної зони кристала. Ці стани формують одну вузьку смугу локалізованих станів (рис. 2, а та б). У зону провідності головний внесок дають d -стани за енергій більше за 3 еВ.

Аналіз показує, що введення домішки Ho не змінює непрямий тип забороненої зони: дно зони провідності локалізоване в точці M , а вершина валентної зони – в точці Γ зони Бріллюена. Основний вплив легування полягає у появі вузької смуги локалізованих f -станів Ho у забороненій зоні поблизу вершини валентної зони, яка перекривається з p -станами сірки. У зоні провідності (при енергіях > 3 еВ) домінують d -стани гольмію. Електронні стани матриці при цьому зазнають лише незначних збурень.

Оптичні властивості. На рис. 3 наведено спектральні залежності коефіцієнта поглинання для кристалів із різною концентрацією Ho. Оскільки Ag_3AsS_3 є непрямозонним

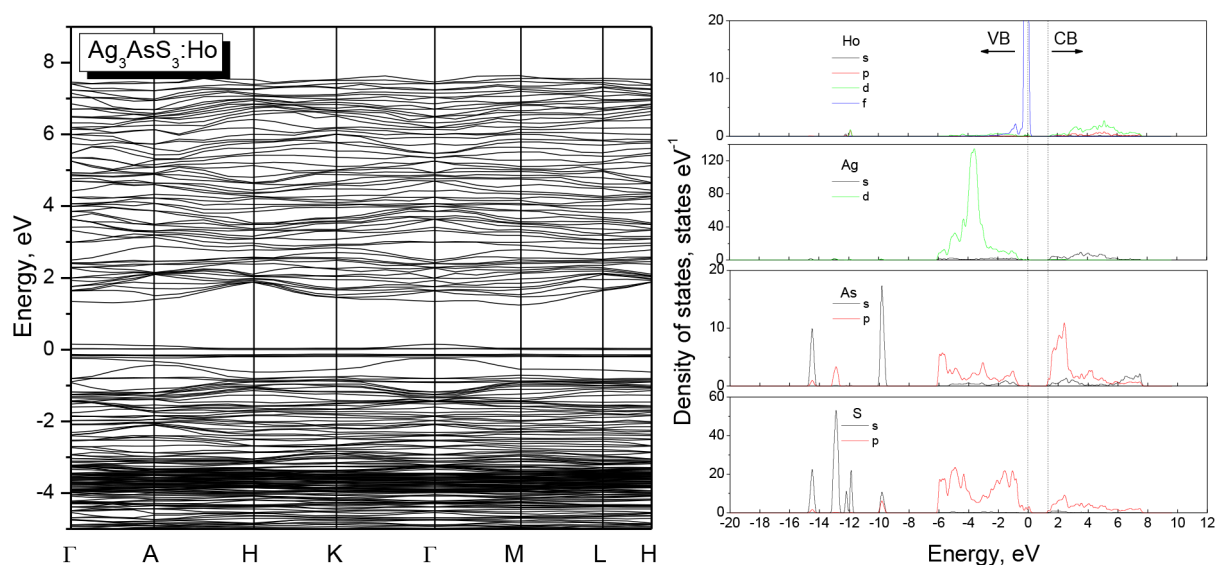


Рис. 2. Зонна структура (а) та парціальна густина станів (б) кристала Ag_3AsS_3 з домішкою Ho розраховані з використанням GGA функціонала

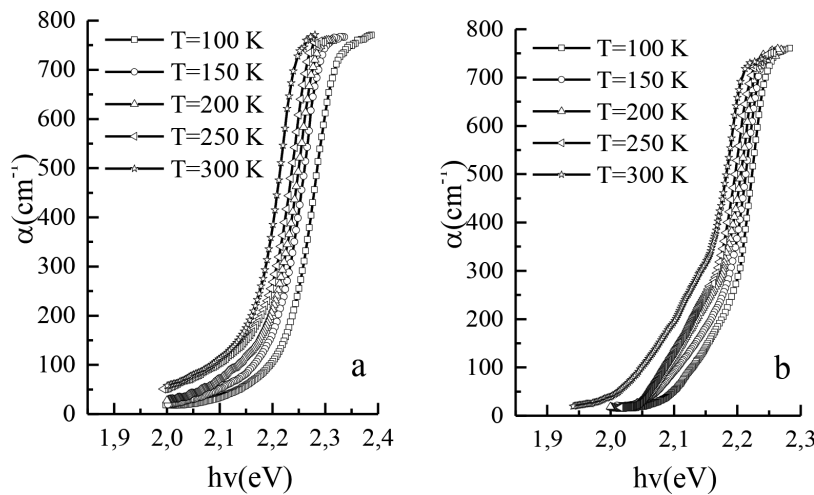


Рис. 3. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання кристалів Ag_3AsS_3 з домішкою Ho: а) 0.3 wt% Ho, б) 0.9 wt% Ho

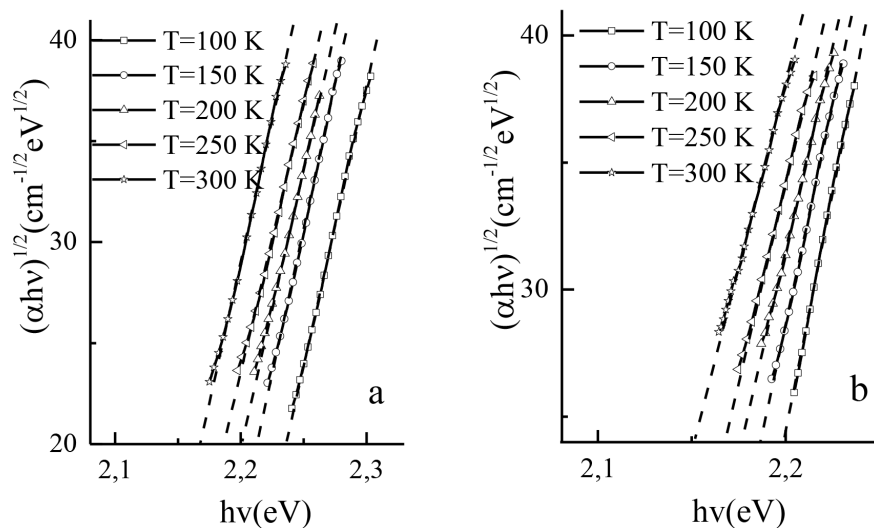


Рис. 4. Спектральний розподіл коефіцієнта фундаментального поглинання кристалів Ag_3AsS_3 за різних температур в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$: а) 0.3 wt% Ho, б) 0.9 wt% Ho

напівпровідником (Rudysh, 2023; Smitiukh, 2022), ширину забороненої зони (E_g) визначали методом Таука (Таус, 1974) шляхом екстраполяції лінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^{1/2}$ від енергії фотона ($h\nu$) на нульове поглинання (рис. 4).

Результати оцінки ширини забороненої зони представлено в таблиці 1.

Результати (рис. 4, таблиця 1) демонструють дві основні закономірності:

1. Концентраційна залежність: зі збільшенням вмісту Ho від 0,3 до 0,9 мас.% ширина

забороненої зони при 300 K зменшується від 2,09 еВ до 2,06 еВ. Це звуження (*red shift*) пов'язане зі зміною параметрів ґратки та виникненням локальних механічних напружень внаслідок різниці іонних радіусів домішки та матриці.

2. Температурна залежність: для всіх зразків спостерігається нелінійне зменшення E_g з ростом температури (рис. 5), що є типовим для напівпровідників і зумовлено термічним розширенням ґратки та електрон-фононою взаємодією.

Таблиця 1

Зміна ширини забороненої зони (E_g) в еВ

Кристал	$T = 100 \text{ K}$	$T = 150 \text{ K}$	$T = 200 \text{ K}$	$T = 250 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$
$\text{Ag}_3\text{AsS}_3 : 0,3\text{Ho}$	2,16	2,14	2,13	2,11	2,09
$\text{Ag}_3\text{AsS}_3 : 0,6\text{Ho}$	2,15	2,13	2,12	2,1	2,08
$\text{Ag}_3\text{AsS}_3 : 0,9\text{Ho}$	2,14	2,12	2,10	2,09	2,06

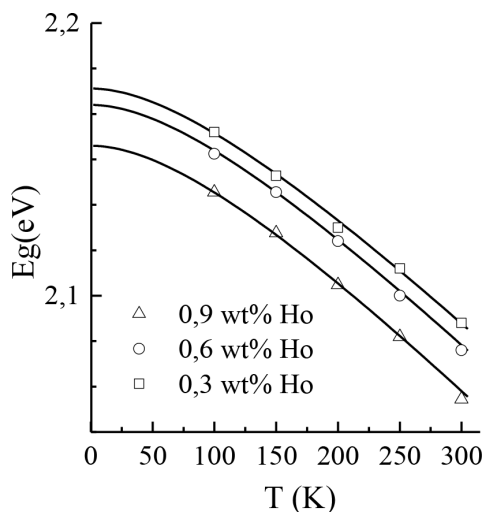


Рис. 5. Температурна зміна ширини забороненої зони для кристалів Ag_3AsS_3 з домішкою Ho: а) 0.3 wt% Ho, б) 0.9 wt% Ho. Символами представлені експериментальні результати, а лініями найкраще узгодження з рівнянням Вашні

Ми виконали апроксимацію експериментальних даних за рівнянням Вашні і отримали добре узгодження теоретичних кривих з експериментальними точками (суцільні лінії на рис. 5). Екстрапольована ширина забороненої зони за 0 K, $E_g(0)$, відтворює ту саму тенденцію, що й за кімнатної температури: вона зменшується від 2.09 eV (0.3 wt% Ho) до 2.06 eV (0.9 wt% Ho). Параметр α , який відображає силу електрон-фононої взаємодії та термічне розширення ґратки (Varshni, 1967), демонструє незначну зміну, що вказує на слабку модифікацію електрон-фононного зв'язку рідкісноземельними йонами. Важливо, що параметр β , пов'язаний із температурою Дебая, залишається стабільним для всіх зразків і рівне 180 K. Це свідчить про те, що загальні коливальні властивості ґратки материнського кристала істотно не змінюються за даної концентрації легування.

Отже, встановлено, що легування рідкісноземельними елементами є ефективним інструментом керованого звуження забороненої зони в кристалах Ag_3AsS_3 , що визначає подальшу модифікацію функціональних характеристик матеріалу.

Висновки. У роботі проведено комплексне дослідження впливу легування гольмієм на електронну структуру та оптичні властивості кристалів Ag_3AsS_3 . На основі отриманих теоретичних та експериментальних результатів зроблено такі висновки: встановлено, що легування Ho не змінює непрямий тип забороненої зони Ag_3AsS_3 . Основна зміна в електронному спектрі полягає у виникненні вузької смуги локалізованих f-станів гольмію поблизу вершини валентної зони та домінуванні d-станів у зоні провідності; експериментально підтверджено, що збільшення концентрації домішки від 0,3 до 0,9 мас.% призводить до монотонного зменшення ширини забороненої зони від 2,09 eV до 2,06 eV (при 300 K). Цей ефект пояснюється структурними деформаціями ґратки внаслідок заміщення іонів срібла меншими за розміром та вищими за валентністю іонами гольмію; температурна залежність краю поглинання в діапазоні 100–300 K добре описується моделлю Варшні. Сталість параметра, пов'язаного з температурою Дебая (~180 K), свідчить про збереження коливальних властивостей ґратки при легуванні.

Отримані результати вказують на перспективність використання легування рідкісноземельними елементами для тонкого налаштування оптичних параметрів халькогенідних напівпровідників.

Подяки. Частина результатів отримана за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках виконання проекту молодих вчених (номер державної реєстрації 0123U100599).

ЛІТЕРАТУРА:

1. Zalamai V. V., Tiron A. V., Stamov I. G., Beril S. I. Wavelength modulation optical spectra of Ag_3AsS_3 crystals in the energy gap. *Optical Materials*. 2022. Vol. 129. Art. 112560. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112560>
2. Lin H., et al. Rational design of infrared nonlinear optical chalcogenides by chemical substitution. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020. Vol. 406. Art. 213150. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213150>
3. Liang F., et al. Mid-infrared nonlinear optical materials based on metal chalcogenides: Structure–property relationship. *Crystal Growth & Design*. 2017. Vol. 17. P. 2254–2289. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00214>
4. Wu K., Pan S. A review on structure-performance relationship toward the optimal design of infrared nonlinear optical materials with balanced performances. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. Vol. 377. P. 191–208. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.002>

5. Gagar A., Pawłowski A., Pietraszko A. Silver transfer in proustite Ag_3AsS_3 at high temperatures: Conductivity and single-crystal X-ray studies. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009. Vol. 182. P. 451–456. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.005>
6. Abudurusuli A., Li J., Pan S. A review on the recently developed promising infrared nonlinear optical materials. *Dalton Transactions*. 2021. Vol. 50. P. 3155–3160. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1DT00054C>
7. Weber M. J. Handbook of optical materials. Boca Raton: CRC Press, 2003. 536 p.
8. Nikogosyan D. N. Nonlinear optical crystals: A complete survey. New York : Springer, 2005. 439 p.
9. Rudysh M. Y., et al. Band structure calculation and optical properties of Ag_3AsS_3 crystals. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023. Vol. 24, No. 1. P. 17–22. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.17-22>
10. Chen J.-A., et al. Synthesis, luminescent properties and ab initio study of yellow-emitting $\text{Sr}_8\text{MgGa}(\text{PO}_4)_7\text{:Eu}^{2+}$ phosphors for white light-emitting diodes. *Journal of Luminescence*. 2021. Vol. 235. Art. 117982. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117982>
11. Clark S. J., et al. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2005. Vol. 220. P. 567–570. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>
12. Sanchez-Portal D., Artacho E., Soler J. M. Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals. *Solid State Communications*. 1995. Vol. 95. P. 685–690. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00341-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00341-X)
13. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 1965. Vol. 140. P. A1133–A1138. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
14. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*. 1990. Vol. 41. P. 7892–7895. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
15. Rudysh M. Ya. Electronic structure, optical and elastic properties of AgAlS_2 crystal under hydrostatic pressure. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2022. Vol. 148. Art. 106814. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106814>
16. Rudysh M. Ya., et al. Impact of anionic system modification on the desired properties for $\text{CuGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions. *Computational Materials Science*. 2021. Vol. 196. Art. 110553. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110553>
17. Ilchuk H. A., et al. Elastic properties of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 1/16$) solid solution: First principles study. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2020. Vol. 23. P. 355–360. DOI: <https://doi.org/10.15407/spqeo23.04.355>
18. Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*. 1981. Vol. 23. P. 5048–5079. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
19. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
20. Pfrommer B. G., et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *Journal of Computational Physics*. 1997. Vol. 131. P. 233–240. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>
21. Tauc J. Amorphous and liquid semiconductors. New York : Plenum Press, 1974. 441 p.
22. Fedorchuk A. O., Parasyuk O. V., Kityk I. V. Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 139. P. 92–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.058>
23. Smitiukh O. V., et al. Effect of rare-earth doping on the structural and optical properties of the Ag_3AsS_3 crystals. *Optical and Quantum Electronics*. 2022. Vol. 54. Art. 224. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11082-022-03542-w>
24. Varshni Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*. 1967. Vol. 19, No. 1. P. 459–473. DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6)

REFERENCES:

1. Zalamai, V. V., Tiron, A. V., Stamov, I. G., & Beril, S. I. (2022). Wavelength modulation optical spectra of Ag_3AsS_3 crystals in the energy gap. *Optical Materials*, 129, 112560. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112560>
2. Lin, H., Wei, W.-B., Chen, H., Wu, X.-T., & Zhu, Q.-L. (2020). Rational design of infrared nonlinear optical chalcogenides by chemical substitution. *Coordination Chemistry Reviews*, 406, 213150. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213150>
3. Liang, F., Kang, L., Lin, Z., & Wu, Y. (2017). Mid-infrared nonlinear optical materials based on metal chalcogenides: Structure–property relationship. *Crystal Growth & Design*, 17(5), 2254–2289. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00214>
4. Wu, K., & Pan, S. (2018). A review on structure-performance relationship toward the optimal design of infrared nonlinear optical materials with balanced performances. *Coordination Chemistry Reviews*, 377, 191–208. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.002>

5. Gabor, A., Pawłowski, A., & Pietraszko, A. (2009). Silver transfer in proustite Ag_3AsS_3 at high temperatures: Conductivity and single-crystal X-ray studies. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(3), 451–456. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.005>
6. Abudurusuli, A., Li, J., & Pan, S. (2021). A review on the recently developed promising infrared nonlinear optical materials. *Dalton Transactions*, 50, 3155–3160. <https://doi.org/10.1039/D1DT00054C>
7. Weber, M. J. (2003). *Handbook of optical materials*. CRC Press.
8. Nikogosyan, D. N. (2005). *Nonlinear optical crystals: A complete survey*. Springer.
9. Rudysh, M. Y., Smitiukh, O. V., Myronchuk, G. L., Ponedelnyk, S. M., & Marchuk, O. V. (2023). Band structure calculation and optical properties of Ag_3AsS_3 crystals. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(1), 17–22. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.17-22>
10. Chen, J.-A., Piasecki, M., Yang, C.-C., Rudysh, M., & Liu, W.-R. (2021). Synthesis, luminescent properties and ab initio study of yellow-emitting $\text{Sr}_8\text{MgGa}(\text{PO}_4)_7\text{:Eu}^{2+}$ phosphors for white light-emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 235, 117982. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117982>
11. Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I. J., Refson, K., & Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 220(5–6), 567–570. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>
12. Sanchez-Portal, D., Artacho, E., & Soler, J. M. (1995). Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals. *Solid State Communications*, 95(10), 685–690. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00341-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00341-X)
13. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
14. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
15. Rudysh, M. Y. (2022). Electronic structure, optical and elastic properties of AgAlS_2 crystal under hydrostatic pressure. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 148, 106814. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106814>
16. Rudysh, M. Y., Shchepanskyi, P. A., Fedorchuk, A. O., Brik, M. G., Stadnyk, V. Y., Myronchuk, G. L., Kotomin, E. A., & Piasecki, M. (2021). Impact of anionic system modification on the desired properties for $\text{CuGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions. *Computational Materials Science*, 196, 110553. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110553>
17. Ilchuk, H. A., Korbutyak, D. V., Kashuba, A. I., Andriyevsky, B., Kupchak, I. M., Petrus, R. Y., & Semkiv, I. V. (2020). Elastic properties of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 1/16$) solid solution: First principles study. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, 23(4), 355–360. <https://doi.org/10.15407/spqeo23.04.355>
18. Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
19. Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
20. Pfrommer, B. G., Côté, M., Louie, S. G., & Cohen, M. L. (1997). Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *Journal of Computational Physics*, 131(1), 233–240. <https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>
21. Tauc, J. (1974). *Amorphous and liquid semiconductors*. Plenum Press.
22. Fedorchuk, A. O., Parasyuk, O. V., & Kityk, I. V. (2013). Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice. *Materials Chemistry and Physics*, 139(1), 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.058>
23. Smitiukh, O. V., Marchuk, O. V., Kogut, Y. M., Yukhymchuk, V. O., Mazur, N. V., Myronchuk, G. L., Ponedelnyk, S. M., Cherniushok, O. I., Parashchuk, T. O., Khyzhun, O. Y., Wojciechowski, K. T., & Fedorchuk, A. O. (2022). Effect of rare-earth doping on the structural and optical properties of the Ag_3AsS_3 crystals. *Optical and Quantum Electronics*, 54, 224. <https://doi.org/10.1007/s11082-022-03542-w>
24. Varshni, Y. P. (1967). Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*, 19(1), 459–473. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6)

Дата надходження статті: 17.09.2025

Дата прийняття статті: 02.10.2025

Опубліковано: 30.12.2025