

УДК 378.147:621.3

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-11>

Денис МИРОНЧУК

аспірант 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: 57201743694

Андрій КЕВШИН

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій 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/0000-0002-3581-8852>

SCOPUS AUTHOR ID: 35422272900

Олег МАРЧУК

доктор хімічних наук, 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

Дмитро ІВАНЮК

аспірант 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/0000-0003-0807-2140>

Бібліографічний опис статті: Мирончук, Д., Кевшин, А., Марчук, О., Іванюк, Д. (2025). Синтез та властивості кристалів Ag_3SbS_3 , легованих Празеодимом. *Фізика та освітні технології*, 2, 78–85, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-11>

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ Ag_3SbS_3 , ЛЕГОВАНИХ ПРАЗЕОДИМОМ

У статті представлено результати дослідження синтезу, структурних і оптичних властивостей кристалів піраргіриту Ag_3SbS_3 , легованих празеодимом (Pr). Ця робота належить до напрямку вивчення халькогенідних напівпровідникових матеріалів, які завдяки своїм унікальним електрофізичним та оптичним характеристикам знаходять широке застосування в оптоелектроніці, сенсорній техніці, термоелектриці й нелінійній оптиці. Тернарні сполуки, зокрема Ag_3SbS_3 , відомі своєю здатністю поєднувати хімічну стабільність і високу чутливість до легування, що робить їх придатними для цілеспрямованої модифікації електронних властивостей.

Кристали Ag_3SbS_3 синтезовано з високочистих елементів срібла, стибію та сірки методом Бріджмена–Стокбаргера із застосуванням контрольованого температурного режиму. Додатково було отримано серію зразків, легованих празеодимом у концентраціях 0,3; 0,6 та 0,9 ат.%. Під час синтезу використано прецизійне вакуумне обладнання та тривалий гомогенізуючий відпал, що забезпечило однорідність матеріалів. Рентгенофазовий аналіз (ДРОН-4-13, SiKa-випромінювання) засвідчив однофазність усіх легованих зразків, відсутність сторонніх фаз і стабільність основної решітки піраргіриту, що підтверджує успішне впровадження іонів Pr у кристалічну структуру Ag_3SbS_3 .

Легування рідкоземельним елементом спричинило суттєві зміни в оптичних властивостях сполуки. Вимірювання спектрів поглинання показали стабільне зниження оптичної ширини забороненої зони зі зростанням концентрації Pr: від 1,84 eV для 0,3 ат.% до 1,81 eV для 0,9 ат.%. Така закономірність свідчить про формування додаткових енергетичних рівнів поблизу країв валентної та зони провідності, зумовлених частково заповненими 4f-орбіталями празеодиму. Ці стани виконують роль проміжних енергетичних рівнів, що зменшують енергію міжзонних переходів і зміщують край фундаментального поглинання до менших фотонних енергій. Одночасно

легування супроводжується утворенням точкових дефектів, вакансій та локальних деформацій кристалічної ґратки, які додатково впливають на електронну структуру матеріалу. Таким чином, комплексний ефект електронних і структурних чинників призводить до звуження забороненої зони.

Зменшення ширини забороненої зони має прямий вплив на нелінійно-оптичні властивості матеріалу. Дослідження генерації другої гармоніки (ГДГ), проведене за методом Куртца–Перрі, показало зростання інтенсивності ГДГ із підвищенням концентрації празеодиму, тобто із зменшенням ширини E_g . Такий результат узгоджується з теоретичними уявленнями про підсилення електронної поляризованості у матеріалах із меншою енергією міжзонних переходів. У цьому випадку електрони валентної зони легше збуджуються електромагнітним полем лазерного випромінювання, що приводить до збільшення нелінійної сприйнятливості другого порядку χ^2 та інтенсифікації генерації другої гармоніки.

Отримані результати доводять, що легування Ag_3SbS_3 празеодимом є ефективним способом керування його оптичними параметрами. Зменшення ширини забороненої зони та підвищення ефективності ГДГ роблять такі кристали перспективними для використання в нелінійно-оптичних елементах, модуляторах випромінювання, системах частотного перетворення інфрачервоних лазерів і сенсорних пристроях нового покоління. З огляду на стабільність структури, добру відтворюваність синтезу та передбачуваність змін електронної структури при легуванні, система $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{--Pr}$ може розглядатися як основа для створення нових функціональних матеріалів із регульованими оптоелектронними властивостями.

Ключові слова: піраргірит Ag_3SbS_3 , празеодим, халькогенідні напівпровідники, ширина забороненої зони, генерація другої гармоніки, нелінійна оптика, метод Бріджмена–Штокбаргера.

Denis MYRONCHUK

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

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

SCOPUS AUTHOR ID: 57201743694

Andriy KEVSHYN

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies 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/0000-0002-3581-8852>

SCOPUS AUTHOR ID: 35422272900

Oleg MARCHUK

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

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

SCOPUS AUTHOR ID: 57191781842

Dmytro IVANYUK

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

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0807-2140>

To cite this article: Myronchuk, D., Kevshyn, A., Marchuk, O., Ivanyuk, D. (2025). Synteza ta vlastyvyosti krystaliv Ag_3SbS_3 , lehovanykh prazeodymom [Synthesis and properties of Ag_3SbS_3 crystals doped with praseodymium]. *Physics and Educational Technology*, 2, 78–85, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-11>

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF Ag_3SbS_3 , CRYSTALS DOPED WITH PRASEODYMIUM

The article presents the results of a study on the synthesis, structural, and optical properties of praseodymium (Pr)-doped pyrrargrite Ag_3SbS_3 crystals. This work belongs to the field of chalcogenide semiconductor materials, which, due to their unique electrophysical and optical characteristics, have found wide application in optoelectronics, sensor

technology, thermoelectrics, and nonlinear optics. Ternary compounds, particularly Ag_3SbS_3 , are known for combining chemical stability with high sensitivity to doping, making them suitable for targeted modification of electronic properties.

Ag_3SbS_3 crystals were synthesized from high-purity elements-silver, antimony, and sulfur-using the Bridgman–Stockbarger method under a controlled temperature regime. Additionally, a series of samples doped with praseodymium at concentrations of 0.3, 0.6, and 0.9 at.% were obtained. The synthesis was carried out using precision vacuum equipment and prolonged homogenizing annealing to ensure material uniformity. X-ray phase analysis (DRON-4-13, CuK α radiation) confirmed the single-phase nature of all doped samples, the absence of secondary phases, and the structural stability of pyrrargyrite, indicating the successful incorporation of Pr ions into the Ag_3SbS_3 crystal lattice.

Doping with the rare-earth element led to significant changes in the optical properties of the compound. Absorption spectra measurements showed a consistent decrease in the optical band gap with increasing Pr concentration: from 1.84 eV for 0.3 at.% to 1.81 eV for 0.9 at.%. This trend indicates the formation of additional energy levels near the valence and conduction band edges, caused by the partially filled 4f orbitals of praseodymium. These states act as intermediate energy levels that reduce the interband transition energy and shift the fundamental absorption edge toward lower photon energies. Simultaneously, doping is accompanied by the formation of point defects, vacancies, and local lattice distortions, which further affect the material's electronic structure. Thus, the combined effect of electronic and structural factors results in the narrowing of the band gap.

The reduction of the band gap directly influences the nonlinear optical properties of the material. The study of second harmonic generation (SHG), conducted using the Kurtz–Perry powder technique, demonstrated an increase in SHG intensity with rising praseodymium concentration, i.e., with a decreasing E_g value. This observation agrees with theoretical predictions that link enhanced electronic polarizability to materials with smaller interband transition energies. In such cases, valence band electrons are more easily perturbed by the electromagnetic field of laser radiation, leading to an increase in the second-order nonlinear susceptibility (χ^2) and enhancement of second harmonic generation.

The obtained results prove that doping Ag_3SbS_3 with praseodymium is an effective way to control its optical parameters. The reduction of the band gap and the enhancement of SHG efficiency make these crystals promising candidates for use in nonlinear optical components, radiation modulators, infrared laser frequency conversion systems, and next-generation sensor devices. Given their structural stability, reproducible synthesis, and predictable electronic modifications under doping, the Ag_3SbS_3 –Pr system can be considered a promising basis for developing new functional materials with tunable optoelectronic properties.

Key words: pyrrargyrite Ag_3SbS_3 , praseodymium, chalcogenide semiconductors, band gap width, second harmonic generation, nonlinear optics, Bridgman–Stockbarger method.

Актуальність проблеми. Халькогенідні напівпровідники, зокрема тернарні сполуки типу Ag–Sb–S, належать до класу функціональних матеріалів, що поєднують у собі високу хімічну стабільність, регульовані електронні властивості та широкий спектр оптоелектронних застосувань. Піраргірит Ag_3SbS_3 привертає значну увагу як перспективний матеріал для нелінійно-оптичних пристроїв, фотокаталізу та термоелектрики. Одним із ефективних способів керування його властивостями є легування, зокрема введення атомів рідкоземельних елементів, які здатні створювати додаткові енергетичні рівні в забороненій зоні й тим самим модифікувати оптичні та електрофізичні характеристики матеріалу. Незважаючи на наявність окремих публікацій, вплив іонів празеодиму (Pr^{3+}) на структурні та оптичні властивості піраргіриту досліджений недостатньо. Тому вивчення особливостей синтезу та зміни ширини забороненої зони в кристалах Ag_3SbS_3 , легованих Pr, є актуальним з погляду пошуку нових матеріалів для нелінійної оптики та оптоелектроніки.

Метою дослідження є синтез кристалів Ag_3SbS_3 , легованих празеодимом, та дослідження впливу концентрації Pr на їхні

структурні, оптичні й нелінійно-оптичні властивості, зокрема на зміну ширини забороненої зони та інтенсивності генерації другої гармоніки.

Виклад основного матеріалу. Бінарні, тернарні та тетрарні халькогенідні напівпровідникові матеріали займають важливе місце серед функціональних матеріалів завдяки різноманіттю фізичних властивостей, які роблять їх перспективними для практичного застосування (Abbas, 2022; Andriyevsky, 2019; Alhebshi, 2022; Petrus, 2018). Тернарні напівпровідникові сполуки часто мають деякі властивості кращі, ніж бінарні матеріали, що спонукає до інтенсивних досліджень в цій галузі. Вони використовуються в оптоелектроніці (Gan, 2022), нелінійній оптиці (Elkatlawy, 2022) сенсорній техніці (Halenkovič, 2022) та енергетиці (Benseddik, 2020).

Сульфід Ag_3SbS_3 володіє широким спектром фізичних властивостей, що є причиною перспективи його практичного використання. Для прикладу, піраргірит має потенційне застосування в нелінійній оптиці (Ewen, 1983). Ag_3SbS_3 може бути використаний як катализатор для фотохімічного розкладу деяких шкідливих органічних речовин (катионних, аніонних і нейтральних барвників), метиленового синього, метилового оранжевого, родаміну 6G

і малахітового зеленого (Gusain, 2014). Згідно з (Govindaraj, 2023) матеріали на основі Ag_3SbS_3 є ефективними термоелектриками.

Для синтезу піраргіриту Ag_3SbS_3 використовували прості речовини високого ступеня чистоти: срібло (99,995 %), стибій (99,999 %) та сірку (99,999 %), попередньо очищену багатократною вакуумною дистиляцією. Синтез вихідної шихти здійснювали у вакуумованій (0,13 Па) кварцовій ампулі з перемішуванням шляхом осьового обертання ампули (2 об/хв) у слабо похилений печі опору з програмованим нагріванням і охолодженням. Режим синтезу: нагрівання до 723 К з швидкістю 50 К/год (витримка 24 год) та подальше підвищення температури з швидкістю 50 К/год до 823 К; витримка при максимальній температурі 12 год; охолодження з швидкістю 70 К/год до кімнатної температури.

Монокристал Ag_3SbS_3 вирощували методом Бріджмена-Стокбаргера у вертикальній двозонній печі опору з програмованим регулятором температури. Температура зони розплаву складала 783 К, зони відпалу – 663 К. Вирощування проводили на монокристалічних затравках, сформованих попередньо у нижній (фігурній) частині ростового контейнера методом збірної рекристалізації. Ріст кристалу відбувався з швидкістю 0,10–0,24 мм/год; градієнт

температури у зоні росту складав 4–6 К/мм. Після відпалу протягом 72 год за температури 663 К кристали охолоджували до кімнатної температури з швидкістю 5 К/год.

З метою підтвердження гіпотези про можливість легування піраргіриту атомами РЗМ, синтезовано сплави Ag_3SbS_3 із вмістом Празеодиму (Pr) 0,3, 0,6 та 0,9 ат. %. Для синтезу сплавів використовували вихідні речовини (Ag, Sb, Pr, S) високого ступеня чистоти (99,99 % основного компонента). Загальна маса вихідної шихти становила 2,0 г. Кварцові ампули з вихідною шихтою перед синтезом вакуумували до залишкового тиску 10^{-2} Па. Синтез проводили у муфельній печі з технологічним управлінням процесами МП-30: максимальна температура синтезу – 650 °С, гомогенізуючий відпал за температури 200 °С тривав 500 годин. Після завершення відпалу сплави (без розбивання контейнера) гартували у воду кімнатної температури.

Експериментальні порошкограми (рис. 1) отримано на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α випромінювання, $20^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 5 с).

Результати рентгенофазового аналізу засвідчують однофазність досліджуваних матеріалів.

На практиці введення перехідних *p*, *d*-елементів (наприклад, Cr, In) та лантаноїдів (La, Ce,

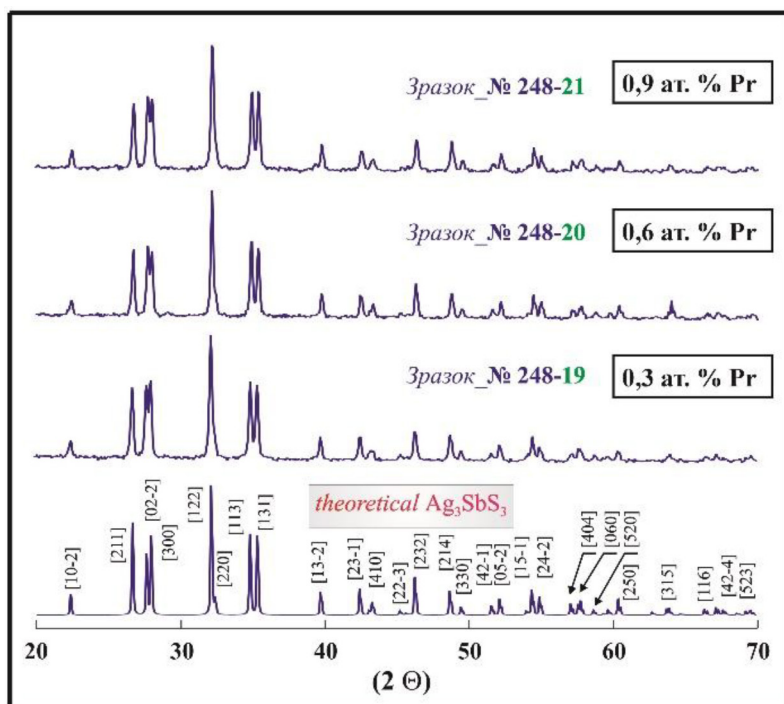


Рис. 1. Теоретична (для Ag_3SbS_3) та експериментальні порошкограми піраргіриту, легованого Празеодимом

Pr, Eu, Tb, Ho) у кристалічну структуру сульфосоли Ag_3SbS_3 зазвичай спричиняє зменшенню оптичної ширини забороненої зони. Лантанойди (f -елементи) зазвичай мають низку f -орбіталей, які можуть утворювати локалізовані стани та впливати на формування підзон (підзон у забороненій зоні або біля її країв). Основна причина цього полягає у тому, що домішкові йони можуть вносити додаткові енергетичні рівні в заборонену зону або поблизу країв валентної та зони провідності, формуючи підрівні, через які відбуваються переходи з меншою енергією. Ще однією важливою складовою є структурні зміни, які супроводжують легування. Утворення точкових дефектів, вакансій, а також варіації міжатомних відстаней і кутів зумовлені тим, що розмір та електронна конфігурація введеного домішкового елемента можуть відрізнятися від параметрів іонів, які вони заміщують у кристалічній решітці. Такі спотворення локально впливають на енергетичні рівні атомів матриці (Ag_3SbS_3), через що порушується початкова структура електронних зон: зсуваються межі валентної та зони провідності. Ці процеси прямо впливають на спектральну залежність коефіцієнта поглинання: край фундаментального поглинання зміщується в бік менших фотонних енергій, що зумовлює зменшення вимірюваної ширини забороненої зони. У деяких випадках можуть формуватися локалізовані електронні стани, через які відбуваються додаткові поглинальні переходи. Варто зауважити, що конкретне значення зменшення

забороненої зони залежить і від природи, і від концентрації домішки. Для різних домішок або навіть різних технологій отримання зразків, ступінь цього звуження може бути не однаковим. При невеликих концентраціях легування зміни в ширині забороненої зони можуть бути мінімальними, проте зі збільшенням вмісту домішок оптичні властивості змінюються суттєвіше. Таким чином, легування Ag_3SbS_3 p - d - чи f -елементами найчастіше призводить до появи додаткових енергетичних рівнів, локальних деформацій ґратки та формування дефектної підсистеми, що в сукупності сприяє пониженню енергії фундаментального поглинання і, як наслідок, зменшенню ширини забороненої зони.

Безсумнівно, що впровадження f -, p - та d -елементів у кристалічну ґратку піраргіриту (Ag_3SbS_3) позначається на ширині його забороненої зони. Для оцінки цього параметра нами було проаналізовано спектральний розподіл коефіцієнта поглинання в ділянці краю смуги власного поглинання (рис. 2). Визначення ширини забороненої зони здійснювали за допомогою методу Тауца. У межах зазначеної області поглинання виконується співвідношення $(\alpha h\nu)^{1/N} = f(h\nu)$, де N – показник степеня, що може набувати значень $1/2$, $3/2$, 2 або 3 залежно від типу електронного переходу, відповідального за поглинання: $N = 1/2$ відповідає прямим дозволеним переходам, $N = 3/2$ – забороненим прямим, $N = 2$ – непрямим дозволеним і $N = 3$ – забороненим непрямим переходам.

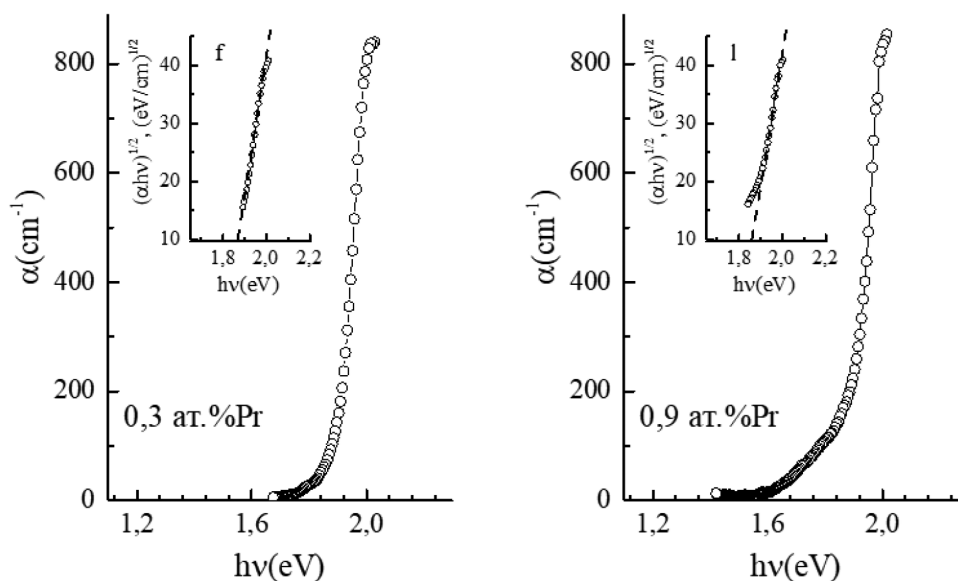


Рис. 2. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ кристала Ag_3SbS_3 , легуваного Pr при 300 K

Введення Pr у кристалічну ґратку піраргіриту (Ag_3SbS_3) спричиняє послідовне зменшення його оптичної ширини забороненої зони. Це видно з конкретних значень, отриманих експериментально при 300 К: 1,84 еВ та 1,81 еВ для 0,3 ат.% та 0,9 ат.% Pr відповідно. Порівняно з чистим (нелегованим) піраргіритом, ці результати свідчать про стійку тенденцію до зниження енергії фундаментального поглинання із зростанням концентрації домішки.

Зменшення ширини забороненої зони пояснюється комплексом причин, центральною з яких є специфіка електронної структури лантаноїдів. Такі елементи мають $4f$ -орбіталі, що можуть частково залишатися незаповненими. При введенні до ґратки Ag_3SbS_3 їхні f -електрони формують додаткові енергетичні стани, розташовані поблизу країв валентної та зони провідності або навіть усередині забороненої зони. Ці нові рівні слугують проміжними сходинками для переходів електронів і знижують загальний бар'єр між валентною зоною та зоною провідності. У результаті край фундаментального поглинання в спектрах зміщується в бік менших фотонних енергій, що фіксується як звуження E_g .

Важливою складовою є також структурні зміни. Оскільки іони лантаноїдів мають радіуси й електронні конфігурації, відмінні від тих, що характерні для Ag чи Sb, заміщення або проникнення на міжвузлові позиції в ґратці піраргіриту може спричиняти локальні деформації. Виникають напруження і перекоси, що впливають на розподіл електронних станів у кристалі. Крім того, процес легування часто супроводжується появою вакансій і точкових дефектів – вони можуть формувати власні рівні поглинання або додатково модифікувати вже наявні, знову ж таки зрушуючи енергетичні зони та сприяючи зниженню енергії міжзонних переходів.

Порівнюючи ширину забороненої зони при різних концентраціях, неважко помітити, що за вищого вмісту (наприклад, 0,9 ат.% замість 0,3 ат.%) E_g виявляється ще меншою. Це пов'язано з тим, що підвищення концентрації домішки підсилює кожен із перелічених механізмів: зростає кількість місць, на яких з'являються нові енергетичні рівні, а також дефекти, вакансії й локальні спотворення стають поширенішими. Тож у сукупності ці чинники обумовлюють помітніше зниження енергії фундаментального поглинання, а отже, і звуження ширини

забороненої зони. Крім того, у різних лантаноїдів $4f$ -орбіталі розташовані дещо інакше, іонні радіуси теж різняться, тому ефект від легування (тобто величина зсуву E_g) може відрізнятися навіть за однакової концентрації. Проте загальна тенденція залишається сталою: лантаноїди майже завжди приводять до додаткових електронних станів, що зменшують ширину забороненої зони, а збільшення їх вмісту посилює цей ефект. Усе це підтверджується наведеними експериментальними результатами, де зі збільшенням концентрації Pr в Ag_3SbS_3 величина E_g знижується від 1,84 еВ до 1,81 еВ, що є наочним прикладом описаних механізмів.

Таким чином, зменшення ширини забороненої зони піраргіриту (Ag_3SbS_3) при введенні Pr пояснюється: появою додаткових енергетичних рівнів за рахунок f -орбіталей; змінами кристалічної структури та виникненням дефектів; посиленням цих ефектів зі зростанням концентрації лантаноїда. У результаті, край фундаментального поглинання зсувається до менших енергій, і експериментально реєструється звуження забороненої зони, величина якого залежить як від типу лантаноїда, так і від його вмісту.

Перетворення частоти інфрачервоних (ІЧ) лазерів, яке іноді називають частотною модуляцією або частотною конверсією, є одним із пріоритетних завдань сучасної оптоелектроніки. Застосування такої технології досить широке: від цивільних систем (атмосферний моніторинг, виявлення домішок у повітрі) до військових програм (лазерні радары, системи інфрачервоного виявлення та цілевказування). Базовим фізичним явищем, що дає змогу змінювати вихідну частоту лазерного випромінювання, є генерація гармонік (найчастіше другої та третьої).

Генерацію другої гармоніки (ГДГ) визначали за допомогою порошкового методу Куртца–Перрі (Kurtz, 1968). Важливо підкреслити, що цей спосіб дає лише відносну оцінку ефективності нелінійно-оптичних перетворень, оскільки передбачає використання порошку досліджуваного кристалу. Незважаючи на це, метод широко застосовується для вивчення перспективних НЛО матеріалів. Водночас у його межах роблять низку припущень: частинки порошку вважаються монокристалами, близькими за розмірами (до 100 мкм); кристали орієнтовані в просторі хаотично; зерна рівномірно розташовані між пластинами. Розмір

частинок порошку, отриманого механічним подрібненням, оцінювали за допомогою оптичного мікроскопа, і виявилось, що він лежить у межах 30–100 мкм.

Внаслідок нецентросиметричності кристалічної структури Ag_3SbS_3 легування піраргіриту рідкоземельними металами викликає інтерес внаслідок потенційного його використання в електрооптичних та нелінійно-оптичних пристроях. З огляду на це нами проведено дослідження генерації другої гармоніки (ГДГ) в синтезованих матеріалах. Результати досліджень представлено на рис. 3.

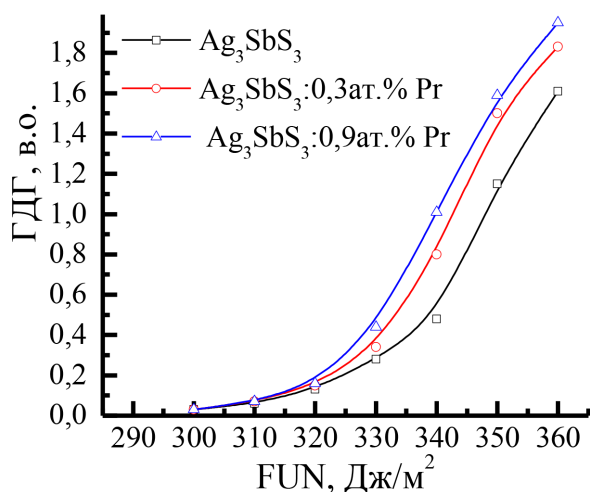


Рис. 3. Залежність інтенсивності генерації другої гармоніки від густини енергії падаючого фундаментального пучка

З отриманих результатів видно, що із зменшенням ширини забороненої зони спостерігається збільшення інтенсивності генерації другої гармоніки.

Зв'язок між шириною забороненої зони та інтенсивністю генерації другої гармоніки часто пояснюють двома головними аспектами, це підсилення електронної поляризованості та можливість резонансних або квазірезонансних

процесів. Щодо підсилення електронної поляризованості. Нелінійно-оптична відповідь (зокрема друга гармоніка) залежить від того, наскільки сильно електронна хмара в матеріалі збуджується електромагнітною хвилею. У матеріалах із меншою шириною забороненої зони електрони валентної зони «ближчі» до зони провідності; їх легше збудити або відхилити від рівноважного стану навіть за слабших полів. Як наслідок, друга гармоніка посилюється, бо зростає ефективна нелінійна поляризованість матеріалу.

Висновки. У роботі подані результати синтезу кристалів піраргіриту Ag_3SbS_3 , легуваних іонами празеодиму (Pr^{3+}), методом Бріджмена–Стокбаргера, а також досліджено їхні структурні, оптичні та нелінійно-оптичні властивості. Рентгенофазовий аналіз показав однофазність отриманих зразків.

Встановлено, що введення іонів Pr^{3+} у кристалічну ґратку Ag_3SbS_3 призводить до послідовного зменшення оптичної ширини забороненої зони (з 1,84 еВ до 1,81 еВ при збільшенні концентрації празеодиму від 0,3 до 0,9 ат.%). Звуження забороненої зони зумовлене появою додаткових енергетичних рівнів унаслідок участі 4f-орбіталей лантанію, а також локальними структурними деформаціями і формуванням дефектів у ґратці.

Показано, що зменшення ширини забороненої зони сприяє зростанню інтенсивності генерації другої гармоніки, що пов'язано з підвищенням електронної поляризованості та можливістю резонансних переходів.

Таким чином, легування Ag_3SbS_3 празеодимом є ефективним інструментом для керування його електронною структурою й покращення нелінійно-оптичних характеристик. Отримані результати підтверджують перспективність таких матеріалів для використання в оптоелектроніці та нелінійній оптиці.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Abbas Z., Fatima K., Gorczyca I., Irfan M., Alotaibi N., Alshahrani T., Raza H. H., Muhammad S. Proposition of new stable rare-earth ternary semiconductor sulfides of type LaTlS_2 ($\text{La} = \text{Er}, \text{Eu}, \text{Tb}$): Ab-initio study and prospects for optoelectronic, spintronic and thermoelectric applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2022. Vol. 146, № 1. P. 106662.
2. Andriyevsky B., Kashuba A. I., Kuny I. M., Dorywalski K., Semkiv I. V., Karpa I. V., Stakhura V. B., Andriyevska L., Piekarski J., Piasecki M. Electronic bands and dielectric functions of $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ solid state solution with structural defects. *J. Electron. Mater.* 2019. Vol. 48, № 9. P. 5586–5594.
3. Alhebshi A., Sharaf Aldeen E., Mim R. S., Tahir B., Tahir M. Recent advances in constructing heterojunctions of binary semiconductor photocatalysts for visible light responsive CO_2 reduction to energy efficient fuels: A review. *Int. J. Energy Res.* 2022. Vol. 46, № 5. P. 5523–5584.
4. Petrus R. Yu., Ilchuk H. A., Sklyarchuk V. M., Kashuba A. I., Semkiv I. V., Zmiiivska E. O. Transformation of band energy structure of solid solutions CdMnTe . *J. Nano- electron. phys.* 2018. Vol. 10, № 6. P. 06042-1-06042-5.

5. Gan Y., Miao N., Lan P., Zhou J., Elliott S. R., Sun Z. Robust design of high-performance optoelectronic chalcogenide crystals from high-throughput computation. *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144, № 13. P. 5878–5886.
6. Elkatlawy S. M., El-Dosoky A. H., Gomaa H. M. Structural properties, linear, and non-linear optical parameters of ternary $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20-x}\text{In}_x$ chalcogenide glass systems. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2022. Vol. 61, № 3. P. 203–209.
7. Halenkovič T., Baillieul M., Gutwirth J., Němec P., Nazabal V. Amorphous Ge–Sb–Se–Te chalcogenide films fabrication for potential environmental sensing and nonlinear photonics, *J. Materiomics*. 2022. Vol. 8, № 3. P. 1009–1019.
8. Benseddik N., Belkacemi B., Boukabrine F., Ameer K., Mazari H., Boumesjed A., Benyahya N., Benamara Z. Numerical study of AgInTe_2 solar cells using SCAPS. *Adv. Mater. Technol.*, 2020. Vol. 8, № 1. P. 1–9.
9. Ewen P. J. S., Taylor W. The low-temperature Raman spectra of pyrrargyrite (Ag_3SbS_3). *Solid Stat. Comm.* 1983. Vol. 45, № 3. P. 227–230.
10. Gusain M., Rawat P., Nagarajan R. Soft chemical synthesis of Ag_3SbS_3 with efficient and recyclable visible light photocatalytic properties. *Mat. Res. Bull.* 2014. Vol. 60. P. 872–875.
11. Govindaraj P., Murugan K., Veluswamy P., Salleh F., Venugopal K. Efficacy of pyrotilpnite (Ag_3SbS_3) mineral as thermoelectric material: a first principles study. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2023. Vol. 162, № 1. P. 107513.
12. Kurtz S. K., Perry T. T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.* 1968. Vol. 39. P. 3798–3813.

REFERENCES:

1. Abbas, Z., Fatima K., Gorczyca, I., Irfan, M., Alotaibi, N., Alshahrani, T., Raza, H. H., & Muhammad, S. (2022). Proposition of new stable rare-earth ternary semiconductor sulfides of type LaTlS_2 (La = Er, Eu, Tb): Ab-initio study and prospects for optoelectronic, spintronic and thermoelectric applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* Vol. 146, № 1. R. 106662.
2. Andriyevsky, B., Kashuba A. I., Kunyo, I. M., Dorywalski K., Semkiv, I. V., Karpa, I. V., Stakhura V. B., Andriyevska, L., Piekarski, J., & Piasecki, M. (2019). Electronic bands and dielectric functions of $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ solid state solution with structural defects. *J. Electron. Mater.* Vol. 48, № 9. P. 5586–5594.
3. Alhebshi, A., Sharaf Aldeen, E., Mim, R. S., Tahir, B., & Tahir, M. (2022). Recent advances in constructing heterojunctions of binary semiconductor photocatalysts for visible light responsive CO_2 reduction to energy efficient fuels: A review. *Int. J. Energy Res.* Vol. 46, № 5. P. 5523–5584.
4. Petrus, R. Yu., Ilchuk, H. A., Sklyarchuk, V. M., Kashuba, A. I., Semkiv, I. V., & Zmiiivska, E. O. (2018). Transformation of band energy structure of solid solutions CdMnTe . *J. Nano- electron. phys.* Vol. 10, № 6. P. 06042-1-06042-5.
5. Gan, Y., Miao, N., Lan, P., Zhou, J., Elliott, S. R., & Sun, Z. (2022). Robust design of high-performance optoelectronic chalcogenide crystals from high-throughput computation. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 144, № 13. P. 5878–5886.
6. Elkatlawy, S. M., El-Dosoky, A. H., & Gomaa, H. M. (2022). Structural properties, linear, and non-linear optical parameters of ternary $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20-x}\text{In}_x$ chalcogenide glass systems. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 61, № 3. P. 203–209.
7. Halenkovič, T., Baillieul, M., Gutwirth, J., Němec P., & Nazabal, V. (2022). Amorphous Ge–Sb–Se–Te chalcogenide films fabrication for potential environmental sensing and nonlinear photonics, *J. Materiomics*. Vol. 8, № 3. P. 1009–1019.
8. Benseddik, N., Belkacemi, B., Boukabrine, F., Ameer, K., Mazari, H., Boumesjed, A., Benyahya, N., & Benamara, Z. (2020). Numerical study of AgInTe_2 solar cells using SCAPS. *Adv. Mater. Technol.*, Vol. 8, № 1. P. 1–9.
9. Ewen, P. J. S., & Taylor, W. (1983). The low-temperature Raman spectra of pyrrargyrite (Ag_3SbS_3). *Solid Stat. Comm.* Vol. 45, № 3. P. 227–230.
10. Gusain, M., Rawat, P., & Nagarajan, R. (2014). Soft chemical synthesis of Ag_3SbS_3 with efficient and recyclable visible light photocatalytic properties. *Mat. Res. Bull.* Vol. 60. P. 872–875.
11. Govindaraj, P., Murugan, K., Veluswamy, P., Salleh, F., & Venugopal, K. (2023). Efficacy of pyrotilpnite (Ag_3SbS_3) mineral as thermoelectric material: a first principles study. *Mater. Sci. Semicond. Process.* Vol. 162, № 1. P. 107513.
12. Kurtz, S. K., & Perry, T. T. (1968). A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.* Vol. 39. P. 3798–3813.

Дата надходження статті: 30.09.2025

Дата прийняття статті: 22.10.2025

Опубліковано: 30.12.2025