

УДК 621.315.592

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-5>

Галина МИРОНЧУК

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

ORCID ID: 0000-0002-9088-3825

SCOPUS-AUTHOR ID: 36245422900

Тарас МЕЛЬНИЧУК

аспірант, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Україна, 43025

Ярослав ЄНДРИКА

доктор інженерії кафедри автоматики, електротехніки і оптоелектроніки, Ченстоховський політехнічний університет, вул. Армії Крайової, м. Ченстохова, Республіка Польща, 42-200

ORCID ID: 0000-0002-7047-6624

SCOPUS-AUTHOR ID: 55053482500

Вайдотас КАЖУКАУСКАС

доктор фізико-математичних наук, професор, головний науковий співробітник групи дослідження фотоелектричних явищ, Інститут фотоніки та нанотехнологій, Вільнюський університет, м. Вільнюс, Литовська Республіка, LT-10257

ORCID: 0000-0002-1198-5373

SCOPUS-AUTHOR ID: 7003516217

Бібліографічний опис статті: Мирончук, Г., Мельничук, Т., Єндрика, Я., Кажукаускас, В. (2022). Оптичні та нелінійно-оптичні властивості кристалів AgGaGeS_4 легованих Er. *Фізика та освітні технології*, 1, 41–47, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-5>

ОПТИЧНІ ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ AgGaGeS_4 ЛЕГОВАНИХ Er

У роботі проведено аналіз впливу ширини забороненої зони та середніх розмірів зерен на інтенсивність генерації другої гармоніки кристалів AgGaGeS_4 та AgGaGeS_4 легованого Er. Для оцінки ширини забороненої зони проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю фундаментального поглинання. Оцінена ширина забороненої зони на рівні $\alpha = 350 \text{ см}^{-1}$ при $T=300 \text{ K}$ становить 2,83 та 2,91 eV для AgGaGeS_4 та $\text{AgGaGeS}_4:\text{Er}$ відповідно. Встановлено, що введення рідкоземельного елемента (Er) до AgGaGeS_4 сприяє збільшенню ширини забороненої зони досліджуваної сполуки.

Внаслідок нецентросиметричності кристалічної структури кристали AgGaGeS_4 леговані рідкоземельними металами, викликають інтерес внаслідок потенційного їх використання в електрооптичних та нелінійно-оптичних пристроях. З огляду на це нами проведено дослідження генерації другої гармоніки. Встановлено, що інтенсивність генерації другої гармоніки в легованих кристалах є меншою в порівнянні з такою в нелегованих зразках. Важливим є те, що при збільшенні розміру зерен інтенсивність SGH збільшується як у кристалах AgGaGeS_4 так і в $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Er}$

Отриманий результат свідчить про те, що багатокомпонентні халькогеніди, а саме AgGaGeS_4 та $\text{AgGaGeS}_4:\text{Er}$, є перспективними нелінійно-оптичними матеріалами, оскільки в них поріг лазерного пошкодження є більшим, а нелінійно-оптичний відгук порівняний із комерційно використовуваним AgGaS_2 .

Ключові слова: напівпровідники, оптичне поглинання, генерація другої гармоніки.

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: 0000-0002-9088-3825

SCOPUS-AUTHOR ID: 36245422900

Taras MELNYCHUK

Postgraduate Student, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

Jaroslaw JEDRYKA

Dr Inz., Department of Automatic Control, Electrical Engineering and Optoelectronics, Częstochowa University Of Technology, Al. Armii Krajowej 17, 42-200 Częstochowa, Poland, 42-200

ORCID ID: 0000-0002-7047-6624

SCOPUS-AUTHOR ID: 55053482500

Vaidotas KAŽUKAUSKAS

Prof. Habil. Dr., Institute of Photonics and Nanotechnology, Vilnius University, Saulėtekio al. 3, Room A324, LT-10257 Vilnius, LITHUANIA

ORCID: 0000-0002-1198-5373

SCOPUS-AUTHOR ID: 7003516217

To cite this article: Myronchuk, G., Melnychuk, T., Jedryka, J., Kažukauskas, V. (2022) Optychni ta neliniino-optychni vlastyvoli krystaliv AgGaGeS₄ lehovanykh Er [Optical and non-linear optical properties of Er-doped AgGaGeS₄ crystallites]. *Physics and Educational Technology*, 1, 41–47, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-5>

OPTICAL AND NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF Er-DOPED AgGaGeS₄ CRYSTALLITES

The paper analyzes the effect of band gap width and average grain size on the intensity of second harmonic generation of AgGaGeS₄ and Er-doped AgGaGeS₄ crystals. To estimate the band gap, a study of the spectral distribution of the absorption coefficient in the region of the fundamental absorption edge was carried out. The estimated band gap at 350 cm⁻¹ at T=300 K is 2.83 and 2.91 eV for AgGaGeS₄ and AgGaGeS₄:Er, respectively. It was established that the introduction of a rare earth element (Er) to AgGaGeS₄ contributes to an increase in the band gap of the studied compound.

Due to the non-centrosymmetric nature of the crystal structure, AgGaGeS₄ crystals doped with rare earth metals are of interest due to their potential use in electro-optical and nonlinear optical devices. With this in mind, we conducted a study of the generation of the second harmonic. It was established that the intensity of second harmonic generation in doped crystals is lower compared to that in undoped samples. It is important that when the grain size increases, the SGH intensity increases in both AgGaGeS₄ and AgGaGe₃Se₃:Er crystals

The obtained result indicates that multicomponent chalcogenides, namely AgGaGeS₄ and AgGaGeS₄:Er, are promising nonlinear optical materials, as they have a higher laser damage threshold and a nonlinear optical response comparable to commercially used AgGaS₂.

Key words: semiconductors, optical absorption, photoinduced effects, electron-phonon interaction.

Одним із перспективних нелінійно-оптичних (НЛО) матеріалів, який досліджується, є AgGaGeS₄ (AGGS) (Rame Jérémy, Petit Johan etc., 2020; Kasumova, 2013; Ni You-Bao etc., 2008). Кристали AGGS через значне двопронемезаломлення, високу променеву стійкість, відсутність піків поглинання на довжинах

хвиль твердотілих лазерів можуть використовуватися в оптоелектронній техніці для створення параметричних перетворювачів частоти (параметричні генератори світла з накачкою твердотільними лазерами, апконвектори випромінювання CO₂- лазерів у видимий діапазон, подвоювачі частоти) (Rame Jérémy, Petit Johan

etc., 2020). Із 1970-х років у якості нелінійно-оптичних матеріалів практично використовуються AgGaQ_2 ($Q = \text{S, Se}$) (Chemla etc., 1971) та ZnGeP_2 (Boyd, Buehler, Storz, 1971). Проте всім цим кристалам властиві ті чи ті серйозні недоліки. Наприклад, кристали AgGaQ_2 ($Q = \text{S, Se}$) мають низький поріг лазерного пошкодження, а ZnGeP_2 демонструє сильне двофотонне поглинання звичайного 1 мкм (Nd: YAG) або 1,55 мкм (Yb: YAG) джерела лазерного накачування. Тому пошук нових НЛО матеріалів є і досі актуальним. Серед усіх вимог, що ставлять до нових ІЧ нелінійно-оптичних матеріалів, одними з найвагоміших є збільшення порогу лазерного пошкодження та уникнення двофотонного поглинання.

Збільшення променевої стійкості в нелінійних кристалах зазвичай пов'язують зі збільшенням ширини забороненої зони сполук. Багато досліджень зосереджені на включенні в НЛО кристали нелінійно-оптичних активних одиниць, а саме тетраедрів $(\text{Ga/Ge})\text{Q}_4$ ($Q = \text{S, Se}$), що містять халькогени (Bai etc., 2004). Введення рідкоземельних елементів дозволяє збільшити ширину забороненої зони, а щільне розташування мікроскопічних НЛО активних блоків збільшує можливість досягнення великої макроскопічної нелінійно-оптичної відповіді.

Методика експерименту

Кристали для досліджень вирощувались методом Бріджмена-Стокбаргера. Умови отримання монокристалів: температура в зоні кристалізації – 1250 К; температура в зоні відпалу – 720 К; градієнт температури на фоні кристалізації – 5 К/мм; швидкість росту – 0.1 мм/год; час відпалу – 150 год.; швидкість охо-

лодження до кімнатної температури – 5 К/год. Легуючі компоненти Er вводили до складу шихти з розрахунку отримати концентрацію наближену до концентрації вихідних структурних дефектів. Отримані таким чином монокристали представлені на фотографіях (Рис. 1).

Для оцінки оптичної ширини забороненої зони проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання. З Ag вмісних кристалів виготовлялись зразки товщиною 0,06-0,1 мм. Пластини були відполіровані в касторовому маслі, що містить надтонкі добавки абразиву (розміром частинок близько 28 мкм) для отримання високоякісних оптичних поверхонь. У якості спектрального приладу використовувався дифракційний монохроматор МДР – 206 з кремнієвим фотодіодом для діапазону 360-1100 нм (спектральний дозвіл 0,2 нм).

Дослідження генерації другої гармоніки проводили за допомогою установки, представленій на рис. 2. У досліді використовували Nd:YAG наносекундний імпульсний лазер з довжиною хвилі 1064 нм як джерело фундаментального випромінювання. Значення енергії плавно змінювали поляризатором Глана. Значення падаючого фундаментального випромінювання вимірювали за допомогою германієвого детектора, а його другу гармоніку – за допомогою фотопомножувача з встановленим інтерференційним фільтром, що пропускає електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі 532 нм (друга гармоніка).

Зразки поміщали на оборотний стіл у спеціальний тримач. Рівні інтенсивності отриманих сигналів основного випромінювання і його другої гармоніки зчитували за допомогою осцилографа Tektronix із частотою 1 ГГц. Таким чином



а) AgGaGeS_4 ;

б) $\text{AgGaGeS}_4:\text{Er}$;

Рис. 1. Фотографії вирощених кристалів

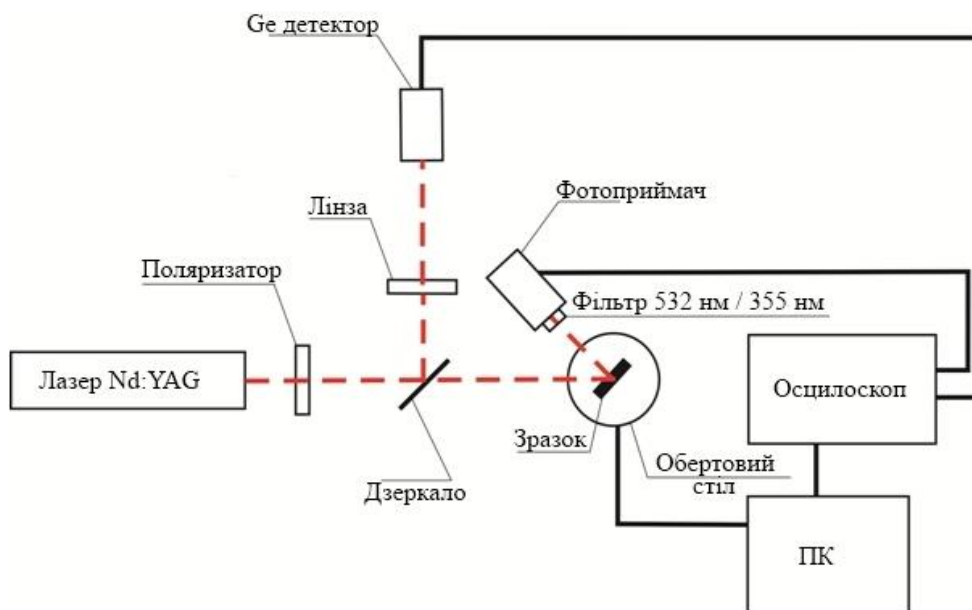


Рис. 2. Вимірювальна система для визначення інтенсивності сигналу другої або третьої гармоніки залежно від застосовуваних фільтрів в результаті опромінення лазерним світлом з довжиною хвилі 1064 нм

фіксувалась залежність генерації гармонік від інтенсивності фундаментального сигналу.

Вимірювання ГДГ виконували за допомогою методики порошку Куртца-Перрі (Kurtz, Perry, 1968). Метод Куртца-Перрі дозволяє давати лише відносну оцінку ефективності нелінійно-оптичних перетворень, при цьому використовується порошок нелінійно-оптичного кристалу. Метод дає можливість досліджувати нові перспективні нелінійно-оптичні матеріали, проте в ньому використовуємо такі наближення: частинки порошку вважаються монокристалами з близькими розмірами до 100 мкм, які хаотично орієнтовані в просторі. Водночас кристаліти рівномірно розподілені між пластинками. Розмір зерен у порошок, що отримані внаслідок механічного дроблення, оцінювали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM FEI VERSA 3D). Вони становили 30-100 мкм.

Експериментальні результати та їх обговорення

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. 3) та оцінена ширина забороненої зони.

Під час розрахунку коефіцієнта поглинання використовувалась формула (Pankove, 1975):

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (1)$$

де α – коефіцієнт поглинання; d – товщина зразка; $T=I/I_0$ – коефіцієнт пропускання; R – коефіцієнт відбивання.

Розв'язок рівняння (1) відносно α має вид:

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

На рис. 3 представлено спектральну залежність коефіцієнта поглинання світла (α) на краю області фундаментального поглинання при $T = 300$ К розрахованого за формулою (2).

Одним із найбільш розповсюджених і ефективних методів оцінки оптичної ширини забороненої зони є метод Тауца (Таус, 1970). Цей метод заснований на припущенні про параболічну форму дисперсії країв валентної зони і зони провідності. У цьому випадку в області краю смуги власного поглинання при $\alpha \geq 10^3 \text{ см}^{-1}$ справедливим є вираз (Pankove, 1975): $(\alpha h\nu)^{1/N} = f(h\nu)$. З останнього співвідношення слідує, що екстраполяція лінійної частини графіка на вісь енергій дозволяє визначити ширину забороненої зони досліджуваного

матеріалу. Слід зауважити, що при вимірюванні спектрів поглинання нам не вдалось отримати значення $\alpha > 1000 \text{ cm}^{-1}$. Це обмеження не дозволило використати метод Тауца для розрахунку E_g . Для оцінки E_g напівпровідників застосовують й інші методи, наприклад, наближене значення E_g при $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ інколи визначають на деякому фіксованому рівні поглинання (Kodolbas, 2003). Потрібно зауважити, що при вимірюванні спектрів у зразках товщиною 0,06-0,08 мм нам не вдалось отримати коефіцієнт поглинання, який достатній для застосування методу Тауца, у таких випадках значення E_g оцінюють при деякому фіксованому значенні α . Різниця в оцінці ширини забороненої зони обома методами, згідно з літературними даними, складає 3-7% залежно від складу сполуки.

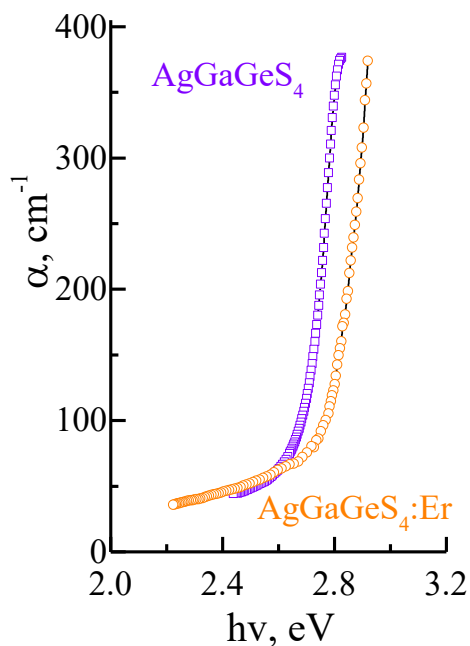


Рис. 3. Спектральний розподіл коефіцієнта фундаментального поглинання

Для порівняння і аналізу отриманих результатів на рис. 3 представлено також спектри поглинання для нелегованих кристалів AgGaGeS_4 . Особливістю структури досліджуваних кристалів є статистичний розподіл катіонів (Ag/Er) по вузлах кристалічної ґратки і наявність в сполуці AgGaGeS_4 нестехіометричних вакансій атомів Ag (V_{Ag}) (Davydyuk, Myronchuk, Lakshminarayana etc., 2012).

Результати оцінки E_g на рівні $\alpha = 350 \text{ cm}^{-1}$ становлять 2,83 та 2,91 eV для AgGaGeS_4 та

$\text{AgGaGeS}_4:\text{Er}$ відповідно. Як видно з отриманих результатів, введення рідкоземельного елемента (Er) до AgGaGeS_4 сприяє збільшенню ширини забороненої зони досліджуваної сполуки. Зменшення ширини забороненої зони досліджуваних сполук на нашу думку пов'язано зі знаком різниць іонних радіусів компонент сполуки та заміщуючого іона ($\text{Er}^{+3}(0.085 \text{ nm}) \rightarrow \text{Ag}^{+}(0.113 \text{ nm})$). Додатковий внесок у зміну ширини забороненої зони можуть також вносити точкові дефекти вакансійного та міжвузлового типів. При введенні атомів із меншим іонним радіусом кристалічна ґратка стискається, що викликає зменшення параметрів решітки. Зміна параметрів решітки призводить до зміни ступеня перекриття електронних оболонок сусідніх атомів і, як наслідок, до зміни ширини забороненої зони. Дане твердження добре узгоджується з експериментами по гідростатичному стиску кристалів, а саме об'ємний гідростатичний тиск призводить до зменшення міжатомної відстані та збільшення E_g . Вплив об'ємного гідростатичного тиску на структурні і електронні властивості халькогенідних кристалів змодельовано в роботах (Brik etc., 2014; Brik etc., 2013).

Внаслідок нецентросиметричності кристалічної структури кристали AgGaGeS_4 леговані РЗМ викликають інтерес внаслідок потенційного їх використання в електрооптичних та нелінійно-оптичних пристроях (Davydyuk, Myronchuk, Lakshminarayana etc., 2012). З огляду на це нами проведено дослідження генерації другої гармоніки. Результати вимірювання ГДГ для досліджуваних зразків представлені на рис. 4.

З аналізу отриманих результатів видно, що інтенсивність генерації другої гармоніки в легованих кристалах є меншою в порівнянні з такою в нелегованих зразках. Аналогічний результат був отриманий для кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$ [14]. Важливим є те, що при збільшенні розміру зерен інтенсивність SGH збільшується як у кристалах $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, так і в $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Er}$ (Рис. 5).

На нашу думку, це може бути спричинено як зміною ширини забороненої зони, так і порушенням густини розподілу заряду, що добре узгоджується з даними роботи (Synthesis, structure, and properties of $\text{Li}_2\text{In}_2\text{MQ}_6$, 2012).

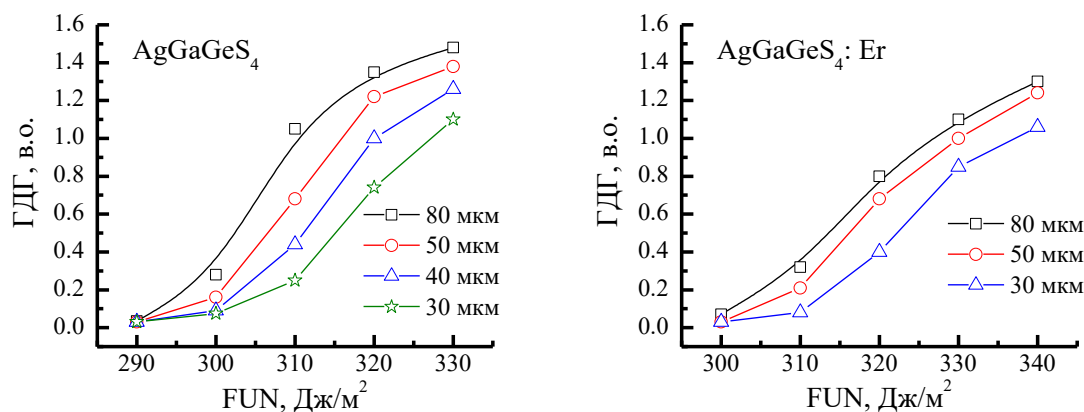


Рис. 4. Залежність інтенсивності генерації другої гармоніки від густини енергії падаючого фундаментального пучка

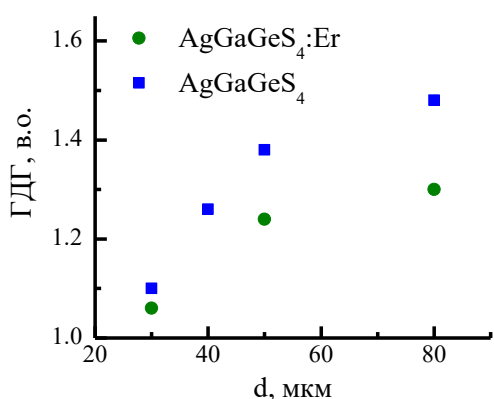


Рис. 5. Залежність інтенсивності генерації другої гармоніки від середніх розмірів зерен кристалічного порошку

Ширина забороненої зони досліджуваних сульфідів є більшою, ніж для еталонних AgGaS_2 (2,64 eV). Через збільшення ширини забороненої зони ці сполуки можуть мати більші пороги лазерного пошкодження в порівнянні з еталонними. Разом із тим інтенсивність сигналу ГДГ для обох сульфідів порівняна з AgGaS_2 , що

і визначає перспективність використання цих сполук.

Висновки

У роботі проведено дослідження кристалів AgGaGeS_4 легованих Er та проведений порівняльний аналіз з нелегованими зразками. Для вивчення можливості використання кристалів $\text{AgGaGeS}_4:\text{Er}$ й розробки на їх основі багатофункціональних матеріалів оптоелектронної техніки досліджено спектральний розподіл коефіцієнта поглинання в області краю фундаментального поглинання. Оцінена ширина забороненої зони на рівні $\alpha = 350 \text{ cm}^{-1}$ при $T=300 \text{ K}$ становить 2,83 та 2,91 eV для AgGaGeS_4 та $\text{AgGaGeS}_4:\text{Er}$ відповідно.

За результатами дослідження генерації другої гармоніки встановлено, що інтенсивність генерації другої гармоніки в легованих кристалах є меншою в порівнянні з такою в нелегованих зразках. Важливим є те, що при збільшенні розміру зерен інтенсивність SGH збільшується як у кристалах $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, так і в $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Er}$.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Rame Jérémy, Petit Johan, Boivin Denis, Horezan Nicolas, Melkonian Jean Michel, Godard Antoine, Viana Bruno. Homogeneity characterization in AgGaGeS_4 , a single crystal for nonlinear mid-IR laser applications. *Journal of Crystal Growth*. 2020. Vol. 54815. 125814.
2. Kasumova Rena J. Second optical harmonic generation of Co2 laser radiation in CGA crystal. *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*. 2013. 22(2). 1350023.
3. Ni You-Bao, Wu Hai-Xin, Geng Lei, Wang Zhen-You, Huang Fei, Mao Ming-Sheng, Cheng Gan-Chao. Numerical analysis of infrared nonlinear optical crystal material AgGaGeS_4 in laser experiments. *Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals*. 2008. 37(4). P. 790–794.
4. D. S. Chemla, P. J. Kupecek, D. S. Robertson, R. C. Smith. Silver thiogallate, a new material with potential for infrared devices. *Opt. Commun*. 1971. Vol. 3. P. 29–31.
5. Boyd G. D., Buehler E., Storz F. G. Linear and nonlinear optical properties of ZnGeP_2 and CdSe . *Appl. Phys. Lett*. 1971. Vol. 18. P. 301–304.

6. L. Bai, Z. Lin, Z. Wang, C. Chen, M. H. Lee. Mechanism of linear and nonlinear optical effects of chalcopyrite AgGaX_2 (X=S, Se, and Te) crystals. *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120. P. 8772–8778.
7. 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.
8. Pankove J. I. *Optical Process in Semiconductors*. Dover, New York, 1975. P. 35.
9. Tauc J. In *optical properties of solids* / ed. by F. Abeles. Amsterdam, 1970. 277 p.
10. Kodolbas Alp Osman. Empirical calibration of the optical gap in $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x < 0.20$) alloys. *Materials Science and Engineering*. 2003. Vol. 98. P. 161–166.
11. G.Ye. Davydyuk, G.L. Myronchuk, G. Lakshminarayana, O.V. Yakymchuk, A.H. Reshak, A. Wojciechowski, P. Rakus, N. AlZayed, M. Chmiel, I.V. Kityk, O.V. Parasyuk. IR-induced features of AgGaGeS_4 crystalline semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2012. 73(3). P. 439–443.
12. M. G. Brik, O. V. Parasyuk, G. L. Myronchuk, I. V. Kityk. 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.
13. M. G. Brik, I. V. Kityk, O. V. Parasyuk, G. Myronchuk. Photoinduced features of energy band gap in quaternary $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2013. Vol. 25. P. 505802 (11pp).
14. I. V. Kityk, G. L. Myronchuk, M. Lelonek, P. Goring, L. Piskach, B. Vidrynsky, A. Ryzhuk, A. O. Fedorchuk, J. Jedryka. Optoelectronic and non-linear optical properties of Lu-doped $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ crystallites. *Optical and Quantum Electronics*. 2020. Vol. 52. Article number: 395.
15. Synthesis, structure, and properties of $\text{Li}_2\text{In}_2\text{MQ}_6$ (M = Si, Ge; Q = S, Se): a new series of IR nonlinear / Wenlong Yin, Kai Feng, Wenyu Hao, Jiyong Yao, and Yicheng Wu. *Opt. Mat. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. P. 5839–5843.

REFERENCES:

1. Rame Jérémy, Petit Johan, Boivin Denis, Horezan Nicolas, Melkonian Jean Michel, Godard Antoine, Viana Bruno. Homogeneity characterization in AgGaGeS_4 , a single crystal for nonlinear mid-IR laser applications. *Journal of Crystal Growth*. 2020. Vol. 54815. 125814. [in English]
2. Kasumova Rena J. Second optical harmonic generation of Co2 laser radiation in CGA crystal. *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*. 2013. 22 (2). 1350023. [in English]
3. Ni You-Bao, Wu Hai-Xin, Geng Lei, Wang Zhen-You, Huang Fei, Mao Ming-Sheng, Cheng Gan-Chao. Numerical analysis of infrared nonlinear optical crystal material AgGaGeS_4 in laser experiments. *Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals*. 2008. 37(4), P. 790 – 794. [in English]
4. D. S. Chemla, P. J. Kupecek, D. S. Robertson, R. C. Smith. Silver thiogallate, a new material with potential for infrared devices. *Opt. Commun.* 1971. Vol. 3. P. 29–31. [in English]
5. Boyd G. D., Buehler E., Storz F. G. Linear and nonlinear optical properties of ZnGeP_2 and CdSe . *Appl. Phys. Lett.* 1971. Vol. 18. P. 301–304. [in English]
6. L. Bai, Z. Lin, Z. Wang, C. Chen, M. H. Lee. Mechanism of linear and nonlinear optical effects of chalcopyrite AgGaX_2 (X=S, Se, and Te) crystals. *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120. P. 8772–8778. [in English]
7. 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. [in English]
8. Pankove J. I. *Optical Process in Semiconductors*. Dover, New York, 1975. P. 35. [in English]
9. Tauc J. In *optical properties of solids* / ed. by F. Abeles. Amsterdam, 1970. 277 p. [in English]
10. Kodolbas Alp Osman. Empirical calibration of the optical gap in $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x < 0.20$) alloys. *Materials Science and Engineering*. 2003. Vol. 98. P. 161–166. [in English]
11. G.Ye. Davydyuk, G.L. Myronchuk, G. Lakshminarayana, O.V. Yakymchuk, A.H. Reshak, A. Wojciechowski, P. Rakus, N. AlZayed, M. Chmiel, I.V. Kityk, O.V. Parasyuk. IR-induced features of AgGaGeS_4 crystalline semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2012. 73(3). P. 439–443. [in English]
12. M. G. Brik, O. V. Parasyuk, G. L. Myronchuk, I. V. Kityk. 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. [in English]
13. M. G. Brik, I. V. Kityk, O. V. Parasyuk, G. Myronchuk. Photoinduced features of energy band gap in quaternary $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2013. Vol. 25. P. 505802 (11pp). [in English]
14. I. V. Kityk, G. L. Myronchuk, M. Lelonek, P. Goring, L. Piskach, B. Vidrynsky, A. Ryzhuk, A. O. Fedorchuk, J. Jedryka. Optoelectronic and non-linear optical properties of Lu-doped $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ crystallites. *Optical and Quantum Electronics*. 2020. Vol. 52. Article number: 395. [in English]
15. Synthesis, structure, and properties of $\text{Li}_2\text{In}_2\text{MQ}_6$ (M = Si, Ge; Q = S, Se): a new series of IR nonlinear / Wenlong Yin, Kai Feng, Wenyu Hao, Jiyong Yao, and Yicheng Wu. *Opt. Mat. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. P. 5839–5843. [in English]