

УДК: 621.315.592

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

Т. Мельничук¹, Г. Мирончук¹, П. Ракуш², К. Озга², Я. Єндрика², О. Марчук¹,
О. Смітюх¹, В. Юхимчук³, О. Замуруєва¹

Структурні особливості кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легованих Er, Dy та Nd

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна, Melnichuk.Taras@vnu.edu.ua

²Ченстоховський політехнічний університет, Ченстохова, Польща,

³Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна,

У даній роботі досліджено вплив легування рідкоземельними елементами (Nd, Dy, Er) на структурні характеристики кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. За допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено, що додавання зазначених іонів викликає локальні спотворення та напруження, що проявляється в модифікації дифракційних відбиттів. Мікроструктурний аналіз методами SEM та EPMA підтвердив однофазну морфологію та хімічну однорідність кристалів у межах зони аналізу. Раманівська спектроскопія виявила наявність базової структурної одиниці у вигляді тетраедрів $(\text{Ga,Ge})\text{Se}_4$. Незважаючи на те, що легування рідкоземельними елементами незначно впливає на положення основних коливних мод, спостерігається зростання інтенсивності окремих смуг. Отримані результати свідчать про збереження ключових властивостей матеріалу після легування, що робить можливим використання таких модифікованих кристалів у пристроях нелінійної оптики та фотоніки, зокрема там, де потрібне тонке налаштування оптичних параметрів.

Ключові слова: легування, рідкоземельні елементи, кристалічна структура, раманівські спектри.

Подано до редакції 07.01.2025; прийнято до друку 12.05.2025.

Вступ

Останнім часом спостерігається зростання інтересу до розробки інфрачервоних (ІЧ) оптично активованих і керованих пристроїв на основі халькогенідів. Особливу увагу привертають потрібні та почетверненні кристали [1–5]. Халькогенідні кристали, на відміну від оксидів, мають ширший діапазон прозорості, який охоплює також середньо-інфрачервону область спектра [6]. При переході від S до Se до Te галогени стають більш поляризованими, енергія забороненої зони зменшується, а нелінійна оптична сприйнятливості як другого, так і третього порядку зростає. Водночас введення атомів рідкісноземельних елементів, як правило, призводить до зменшення ефективної ширини забороненої зони та зниження прозорості, що є ключовим параметром для оптоелектроніки.

Як добре відомо, кристали AgGaSe_2 є ефективними нелінійними кристалами, які використовують для створення когерентних випромінювачів світла [7]. Однак, для цих кристалів притаманний суттєвий недолік – низький поріг лазерного руйнування. Щоб подолати цю перешкоду вирощують четверні кристали $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, які можна розглядати як тверді розчини AgGaSe_2 та $(\text{GeSe}_2)_n$, де $n=1, 2, 3, 4$ та 5. Кристали з $n=4$ $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ мають суттєво вищий поріг лазерного руйнування. Крім того, такі кристали можуть слугувати матрицями для випромінюючих джерел, зокрема для інкорпорованих в них рідкоземельних металів.

Тому метою цієї роботи було вивчення впливу легуючих рідкоземельних елементів Er, Dy та Nd на структурні та оптичні властивості $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ кристалів.

I. Методика експерименту

Кристали були синтезовані за традиційним методом Бріджмена-Стокбаргера. Умови вирощування монокристалів були такими: температура у зоні кристалізації – 1250 К; температура відпалу – 720 К; температурний градієнт на межі тверде-рідина – 5 К/мм; швидкість росту – 0,1 мм/год; час відпалу – 150 годин; швидкість охолодження до кімнатної температури – 5 К/год. Отримані таким чином монокристали $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ мали форму циліндрів діаметром 18 мм і довжиною 30 мм. Домішка Dy/Nd/Er (приблизно 0,2 %) була введена у вихідну суміш для досягнення концентрації, близької до концентрації власних структурних дефектів.

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.

To record the Raman spectra, we used an MDR-23 spectrometer equipped with an iDus 420 Andor (UK) cooled CCD detector. The Raman signals were excited by a solid-state laser line with a wavelength of 671 nm. The laser power density on the sample surface was less than 10^3 W/cm^2 , which excluded thermal modification of the samples. A spectral resolution for all excitation radiation wavelengths did not exceed 2 cm^{-1} and as determined from the Si phonon peak width of a Si single crystal. The Si phonon peak position of 520.5 cm^{-1} was used as a reference for determining the position of the peaks in the Raman spectra.

II. Експериментальні результати на їх обговорення

Кристалічна структура селеніду $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ належить до структурного типу GeSe_2 (ПГ $Fdd2$ [8]). Також відомо, що у структурі $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ вузловими точками є атоми Ag, ізотропні параметри яких вказують на їх значне коливання, що призводить до появи дефектів і міграції йонів Ag^+ . У структурі $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ (рис. 1) атоми Ag і Se формують сильно деформовані тетраедри (distortion index (bond length) = 0.0271; effective coordination number = 3.87). Атоми статистичних сумішей $\{0.25\text{Ga}:0.75\text{Ge}\}$ з атомами селену також формують тетраедри $[\text{Ga},\text{Ge} 4\text{Se}]$. Варто відзначити, що ці тетраедри є досить симетричними (distortion index (bond length) = 0.00038; effective coordination number = 4.0).

Радіус йона Ag^+ становить $1.13 \text{ \AA}$, відстань $\delta(\text{Ag}-\text{Se})$, що розрахована, як сума йонних радіусів, рівна $3.04 \text{ \AA}$ [9]. Йонні радіуси $r(\text{Nd}^{+3}) = 1.04 \text{ \AA}$, $r(\text{Dy}^{+3}) = 0.91 \text{ \AA}$ і $r(\text{Er}^{+3}) = 0.89 \text{ \AA}$ є досить близькими до йонного радіуса Ag^+ , що створює можливість для легування кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ домішками РЗЕ та отримання халькогенідів із стехіометричним складом

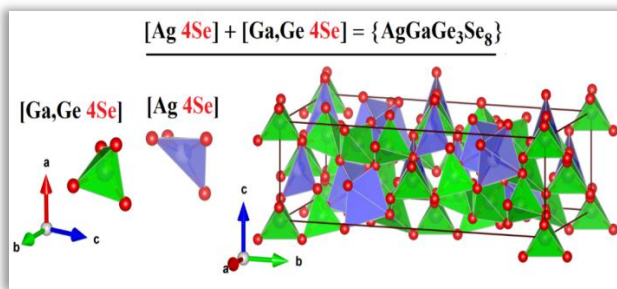


Рис. 1. Координаційне оточення атомів Ag і $\{\text{Ga},\text{Ge}\}$ та кристалічна структура $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$.

На рис. 2 представлено теоретичні, експериментальні та різниці між ними профілі дифрактограм зразків сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, що легована неодимом, диспрозієм та ербієм.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що легування Nd, Dy, Er не змінило структуру або основні параметри решітки кристала $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. Проте була помітна зміна висоти та ширини дифракційних відображень. Спостережувана трансформація рентгенограм вказує на спотворення, викликані домішкою, і появу напруженого стану решітки матриці.

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). Для прикладу на рис.3 представлено SEM мікрозображення частини кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$: Nd.

EDS зображення та розподіл елементів для кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$:Nd, представлено на рис. 4, 5.

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, викликані 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.

Кристали $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ мають нецентросиметричну орторомбічну структуру і відносяться до просторової групи $Fdd2 (C_{2v}^{19})$ [10].

Структура твердих розчинів $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ при "додаванні" AgGaSe_2 до GeSe_2 утворюється шляхом заміщення Ge^{4+} на Ga^{3+} в катіонній підгратці GeSe_2 , а утворений при цьому дефіцит заряду компенсується іонами Ag^+ . Як було показано нами в попередній роботі [11] при легуванні кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ рідкоземельними іонами, останні вбудовуються в ґратку кристалів на позиції, які займають іони Ag^+ . В роботі [12] нами було детально досліджено раманівські спектри кристалів

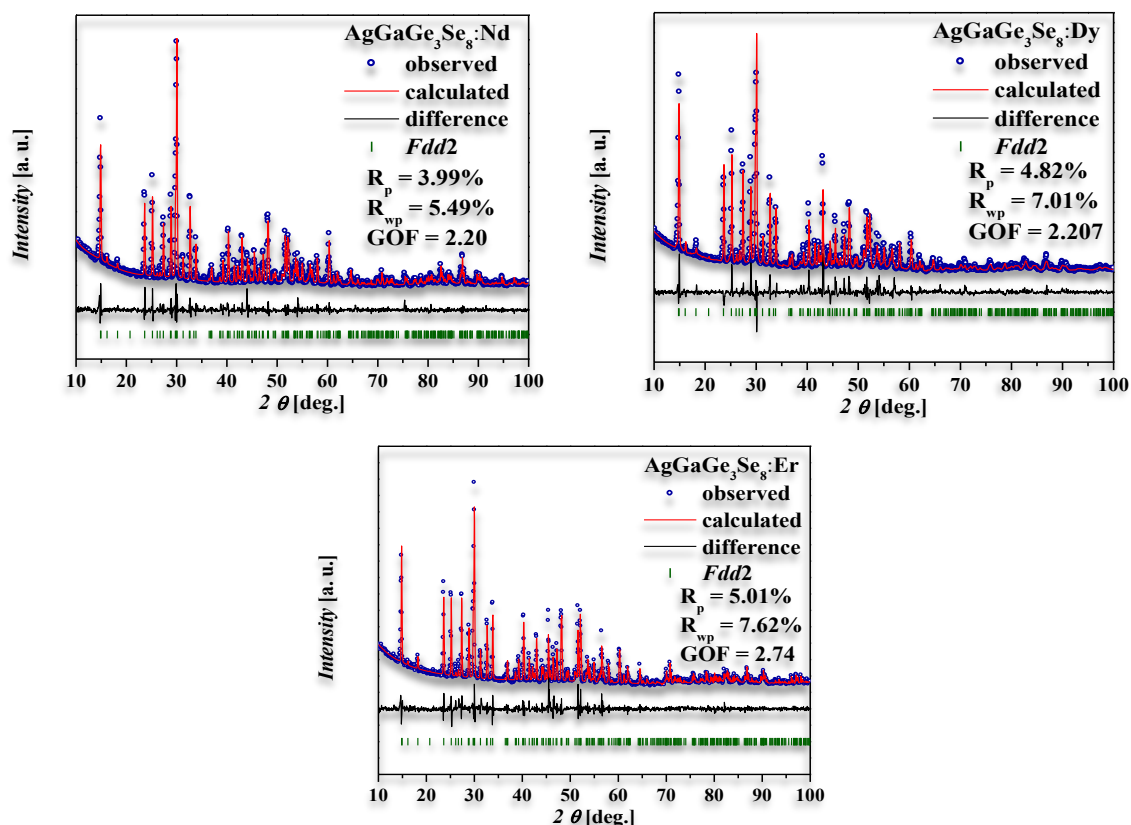


Рис. 2. Теоретичні, експериментальні та різниці між ними профілі дифрактограм селенідів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{R}$ (R – Nd, Dy, Er).

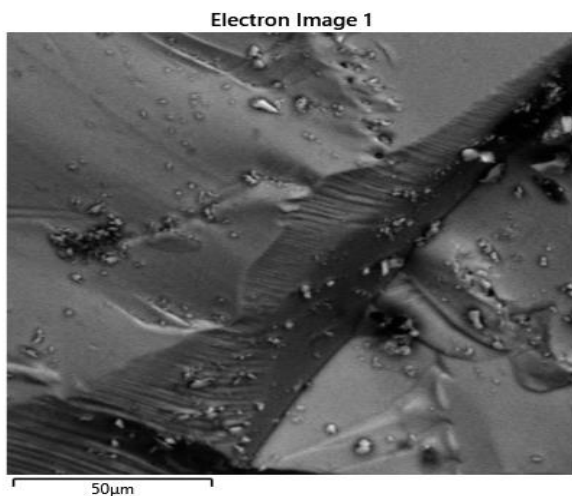


Рис. 3. SEM мікрозображення частини кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$.

$\text{AgGaGe}_2\text{Se}_6$, $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, $\text{AgGaGe}_4\text{Se}_{10}$ та $\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$ і зроблено віднесення основних смуг раманівських спектрів до тих чи інших коливних мод. Подібність експериментальних раманівських спектрів вищезазначених кристалів засвідчила, що для всіх сполук базовою структурною одиницею є $(\text{Ga,Ge})\text{Se}_4$ тетраедри. Найбільш інтенсивні коливні моди в спектрах цих сполук з частотами 199 та 210 cm^{-1} пов'язані з коливаннями структурних одиниць GeSe_2 , а смуга з частотою 192 cm^{-1} з коливною модою в структурних одиницях AgGaSe_2 . В тій же роботі показано, що фоновий спектр змішаної сполуки

$\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ являє собою одночасний прояв смуг характерних для обох кінцевих сполук AgGaSe_2 ($x = 1$) та GeSe_2 ($x = 0,5$). При цьому, перебудова спектру зі зміною компонентного складу носить двомодовий характер.

На рис. 6 приведено нормовані на інтенсивність смуги з частотою 199 cm^{-1} раманівські спектри нелегованого кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та таких же кристалів, які легувалися рідкоземельними іонами Nd^{3+} , Dy^{3+} та Er^{3+} . Легування кристалів рідкоземельних елементами з такими малими дозами (0,2 мас. %) особливо не впливає на зміни коливних мод, які можуть проявитися в раманівських спектрах. Дійсно, як видно з рис. 6 всі спектри досить подібні. Тим не менш, розглянемо більш детально окремі ділянки цих спектрів.

На рис. 7 (а) приведено раманівські спектри вищезазначених кристалів в спектральній ділянці найбільш інтенсивних смуг $199, 210\text{ cm}^{-1}$, що відносяться до коливних мод структурних одиниць GeSe_2 кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, та смуги з частотою 192 cm^{-1} , що відноситься до коливної моди структурних одиниць AgGaSe_2 . Зі спектрів видно, що легування кристалів рідкоземельними елементами призводить до незначного зменшення інтенсивності смуги з частотою 192 cm^{-1} . Такі зміни можуть бути зумовлені тим, що зв'язків з іонами Ag^+ стає менше в AgGaSe_2 . Водночас заміна їх на зв'язки з рідкоземельними іонами ще не достатня, щоб вони проявилися як окрема, більш низькочастотна (оскільки атомна маса рідкоземельних елементів суттєво більша за атомну масу Ag) смуга.

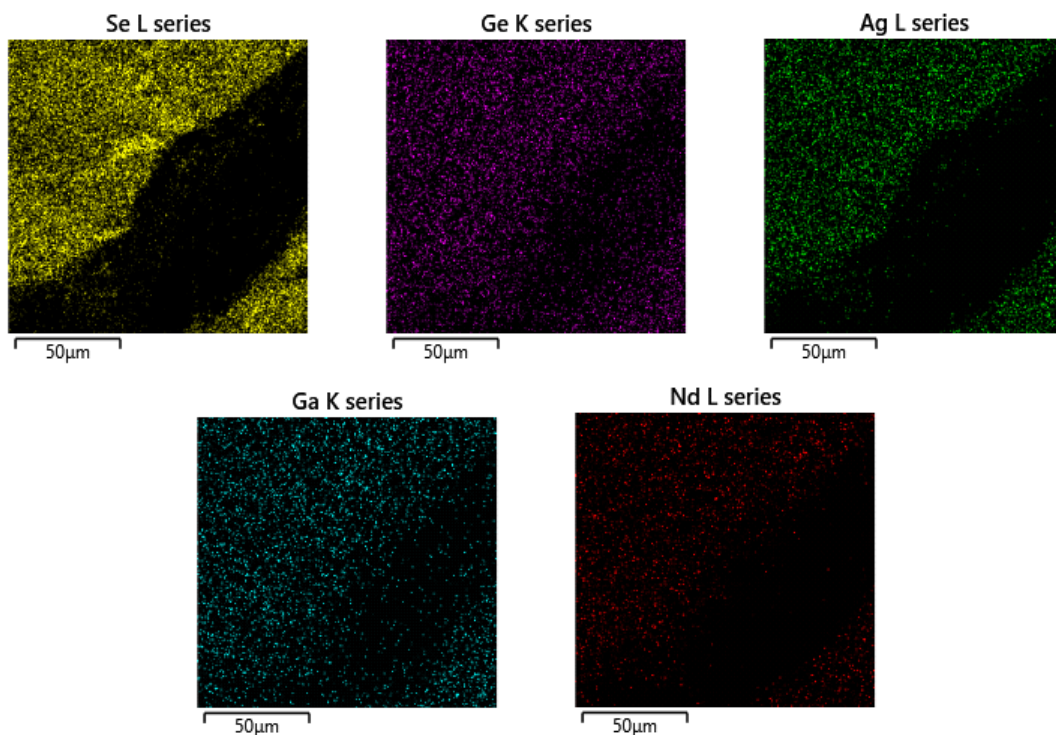


Рис. 4. EDS карта відображеної області в $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$.

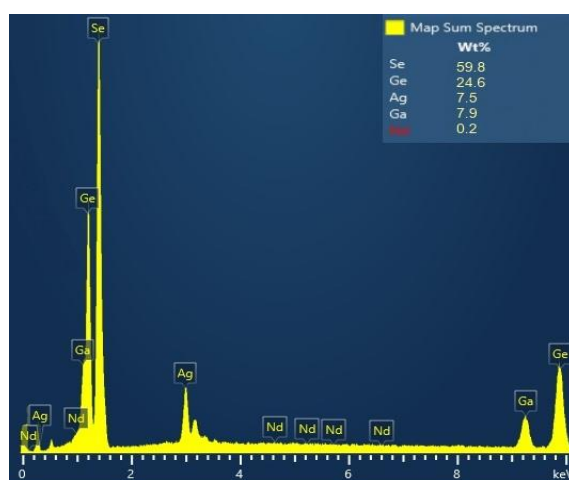


Рис. 5. Присутність елементів Ag, Ga, Ge, Se, Dy в $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$.

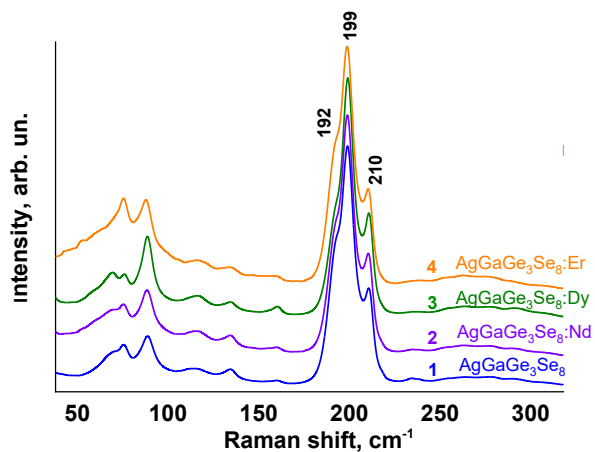


Рис. 6. Нормовані на інтенсивність смуги з частотою 199 cm^{-1} раманівські спектри кристалічних сполук: нелегованої $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ (спектр 1) та легованих $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ рідкоземельними іонами: Nd^{3+} (спектр 2) Dy^{3+} (спектр 3) та Er^{3+} (спектр 4).

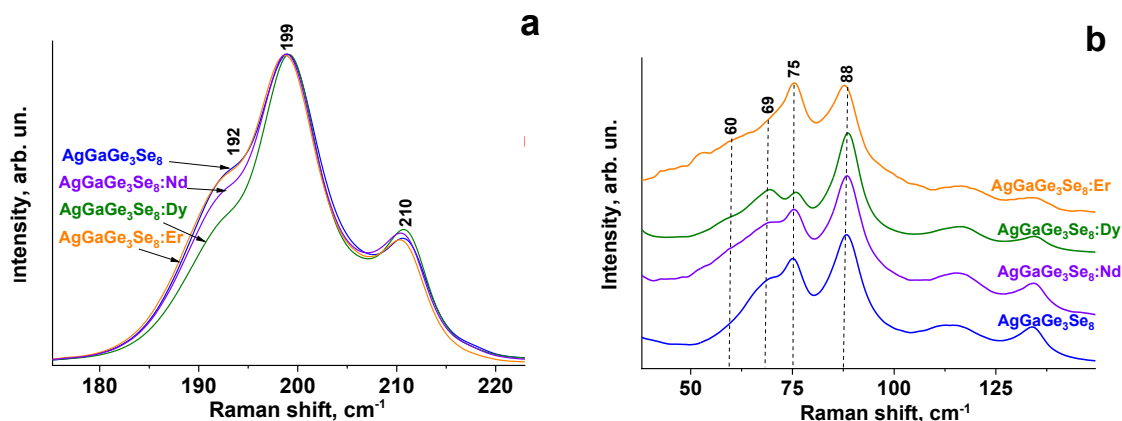


Рис. 7. Раманівські спектри кристалічних сполук: нелегованої $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та легованих $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ рідкоземельними іонами Nd^{3+} , Dy^{3+} та Er^{3+} в різних спектральних ділянках.

На рис. 7 (b) приведено раманівські спектри нелегованого кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та раманівські спектри таких же кристалів, які легувалися іонами Nd^{3+} , Dy^{3+} та Er^{3+} . Очікувано відбуваються незначні зміни (збільшення інтенсивності) в області прояву смуги з частотою 60 cm^{-1} , яка відноситься до коливних мод AgGaSe_2 [12]. Більш інтригуючим проявом легування кристалів рідкоземельними іонами є суттєве збільшення інтенсивності смуги з частотою 75 cm^{-1} , яка зумовлена колюваннями структурних одиниць GeSe_2 [12]. Такі зміни в інтенсивності вищезазначеної смуги можуть бути зумовлені опосередкованим впливом іонів рідкоземельних елементів на колювання атомів Se в GeSe_4 тетрадрах, оскільки міжатомні дистанції при заміні іонів Ag^+ на іони рідкоземельних елементів суттєво змінюються [11].

Висновки

В роботі вивчено вплив легуючих рідкоземельних елементів Er , Dy та Nd на структурні та оптичні властивості $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ кристалів. Рентгеноструктурний аналіз виявив, що легування Nd , Dy , Er не вплинуло на кристалічну структуру $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, проте призвело до спотворень та напруження в решітці, про що свідчать зміни у дифракційних відбиттях. Результати SEM та EPMA аналізів підтверджують однофазну морфологію та хімічну однорідність кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$ у межах досліджуваної області. Дослідження раманівських спектрів показало, що кристали $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ мають базову структурну одиницю $(\text{Ga},\text{Ge})\text{Se}_4$. Легування рідкоземельними іонами (Nd^{3+} ,

Dy^{3+} , Er^{3+}) майже не впливає на основні коливні моди, проте спричиняє збільшення інтенсивності окремих смуг, що свідчить про опосередкований вплив на структурні колювання в тетрадрах GeSe_4 через зміну міжатомних відстаней. Таким чином, в роботі встановлено, що легування кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ рідкоземельними елементами (Nd , Dy , Er) не порушує їхньої структурної цілісності та хімічної однорідності, що дозволяє зберегти основні оптичні властивості, водночас відкриваючи можливості для тонкого регулювання коливних характеристик і потенційної оптимізації матеріалу для застосування в нелінійній оптиці та фотоніці.

Мельничук Т. – аспірант;

Мирончук Г. – д.ф.-м.н, професор, директорка навчально-наукового фізико-технологічного інституту;

Ракуш П. – Інститут оптоелектроніки та вимірювальних систем, електротехнічний факультет;

Озга К. – д.ф.-м.н, професор;

Єндрика Я. – д.ф.-м.н, професор;

Марчук О. – д.х.н., професор кафедри неорганічної та фізичної хімії та екології;

Смітюх О. – к.х.н., старший викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії факультету хімії та екології;

Юхимчук В. – д.ф.-м.н, професор, завідувач відділу оптики і спектроскопії;

Замуруєва О. – к.ф.-м.н., доцент кафедри теоретичної та комп'ютерної фізики імені А.В. Свідзинського.

- [1] I.V. Kityk, A. Majchrowski, J. Ebothe, B. Sahraoui, *Nonlinear optical effects in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ nanocrystallites embedded within a photopolymer matrix*. Optics Communications., 236(1-3), 123 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.03.031>.
- [2] Wenhua Bi, Nicolas Louvain, Nicolas Mercier, Jérôme Lucb, Bouchta Sahraoui: *Type structure, which is composed of organic diammonium, triiodide and hexaiodobismuthate, varies according to different structures of incorporated cations*. CrystEngComm., 9, 298 (2007); <https://doi.org/10.1039/B617178H>.

- [3] B. Kulyk, B. Sahraoui, O. Krupka, V. Kapustianyk, V. Rudyk, E. Berdowska, S. Tkaczyk, I. Kityk, *Linear and nonlinear optical properties of ZnO/PMMA nanocomposite films*. J. Appl. Phys., 106, 093102 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3253745>.
- [4] B. Sahraoui, R. Czaplicki, A. Klöpperpieper, A.S. Andrushchak, A.V. Kityk, *Ferroelectric AgNa(NO₂)₂ crystals as novel highly efficient nonlinear optical material: Phase matched second harmonic generation driven by a spontaneous and electric field induced polarizations*. J. Appl. Phys., 107, 113526 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3415545>.
- [5] K. Iliopoulos, D. Kasproicz, A. Majchrowski, E. Michalski, D. Gindre, B. Sahraoui, *Multifunctional Bi₂ZnOB₂O₆ single crystals for second and third order nonlinear optical applications*. Appl. Phys. Lett., 103, 231103, (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4837055>.
- [6] Fei Liang, Lei Kang, Zheshuai Lin, Yicheng Wu, *Mid-infrared nonlinear optical materials based on metal chalcogenides: structure-property relationship*. Cryst. Growth Des., 17(4), 2254 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00214>.
- [7] H.J. Hou, F.J. Kong, J.W. Yang, L.H. Xie, S.X. Yang, *First-principles study of the structural, optical and thermal properties of AgGaSe₂*. Phys. Scr. 89, 065703 (2014); <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/6/06570>.
- [8] A.S. Krymus, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk, I.V. Kityk, M. Piasecki, *Influence the cationic substitution in AgGaGe₃Se₈ on the electro-optical, IR optical and nonlinear properties*. Functional Materials. 24(4), 521 (2017); <https://doi.org/10.15407/fm24.04.521>.
- [9] Emsley J. *The Elements*. Oxford University Press; 2nd edition (October 10, 1991). 264 p.
- [10] O. V. Parasyuk, A. O. Fedorchuk, G. P. Gorgut, O. Y. Khyzhun, A. Wojciechowski, I. V. Kityk, *Crystal growth, electron structure and photo induced optical changes in novel Ag_xGa_xGe_{1-x}Se₂ (x= 0.333, 0.250, 0.200, 0.167) crystals*. Opt. Mater. 35, 65 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.002>.
- [11] 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 AgGaGe₃Se₈ Crystallites*. Opt. Electron. 52, 395 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02453-y>.
- [12] M.Ya. Valakh, V.M. Dzhagan, Ye.O. Havryliuk, V.O. Yukhymchuk, O.V. Parasyuk, G.L. Myronchuk, D.R.T. Zahn, A.P. Litvinchuk. *Raman Scattering Study of Mixed Quaternary Ag_xGa_xGe_{1-x}Se₂ (0.167 ≤ x ≤ 0.333) Crystals*. Phys. Status Solidi B. 255(3), 1700230 (2017); <https://doi.org/10.1002/pssb.201700230>.

T. Melnychuk¹, H. Myronchuk¹, P. Rakush², K. Ozga², Ya. Yendryka², O. Marchuk¹, O. Smityukh¹, V. Yukhymchuk³, O. Zamuruyeva¹

Structural features of the AgGaGe₃Se₈ crystal doped with Er, Dy and Nd

¹Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine. Melnychuk.Taras@vnu.edu.ua

²Częstochowa Polytechnic University, Częstochowa, Poland,

³V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NASU, Kyiv, Ukraine

In the work, the effect of changes of structural properties by doping with rare-earth metals (REM) (Nd, Dy, Er) of the AgGaGe₃Se₈ has been investigated. According to the results of the X-ray analysis, it is obvious that adding REM to the structure is the point of local distortion and stress, which manifests itself in the modification of diffraction reflections. Microstructural analysis based on SEM and EPMA confirmed the single-phase morphology and chemical homogeneity of the crystals within the analysis area. The presence of the basic structural unit of the (Ga,Ge)Se₄ tetrahedrons has been indicated by Raman Spectroscopy. Although rare-earth doping has little effect on the position of the fundamental vibrational modes, an increase in the intensity of individual bands is observed. The obtained results indicate that the key properties of the material are preserved after doping, which makes it possible to use such modified crystals in nonlinear optics and photonics devices, in particular where fine-tuning of the optical parameters is required.

Keywords: alloying, rare-earth elements, crystal structure, Raman spectra.