

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

Кафедра експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій

На правах рукопису

ГОМІЛКО ВІКТОР ВІКТОРОВИЧ

**ОПТИЧНІ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ
РОЗЧИНІВ $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$**

Спеціальність: 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Освітньо-професійна програма «Прикладна фізика»

Робота на здобуття освітнього ступеня «магістр»

Науковий керівник:

НОВОСАД ОЛЕКСІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ,
кандидат фізико-математичних наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № _____
засідання кафедри _____
від _____ 202_р.

Завідувач кафедри
(_____) _____
(підпис) ПІБ

ЛУЦЬК – 2025

АНОТАЦІЯ

Гомілко В.В. Оптичні та термоелектричні властивості кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

У випускній кваліфікаційній роботі термоелектричними методами визначено тип провідності твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ із вмістом 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, виміряно значення питомої електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС. Досліджено спектральний розподіл коефіцієнта поглинання світла $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та оцінені значення ширини забороненої зони.

Вивчення фізичних та хімічних властивостей твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є актуальним напрямком у матеріалознавстві та прикладній фізиці напівпровідників. Керована заміна атомів селену на атоми сірки впливає на ширину забороненої зони та енергетичне положення дефектних центрів у ній, що, у свою чергу, визначає тип провідності, рухливість вільних носіїв заряду та оптичні характеристики сполук. Такі тверді розчини можуть слугувати модельними об'єктами для дослідження взаємозв'язку між кристалічною структурою та фізико-хімічними властивостями.

У першому розділі розглянуті та проаналізовані основні термоелектричні явища, які використовуються в сучасній техніці, проаналізовано розвиток термоелектричної генерації та її стан на сучасному етапі розвитку. У другому розділі описані основні методики досліджень, які використовувалися для вивчення електричних, термоелектричних та оптичних властивостей кристалів твердих розчинів перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Для експериментальних досліджень кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ застосовували добре перевірене обладнання та загальноприйняті методики. У третьому розділі представлені результати досліджень фізичних властивостей $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та їх аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше досліджувались нові та малодосліджені кристали твердих розчинів по перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Встановлено,

що кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ належать до напівпровідників *n*-типу провідності. Найвищі значення питомої електропровідності ($\sigma \approx 170 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) властиві твердим розчинам $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Значення коефіцієнтів термо-ЕРС становили 205 мкВ/К, 220 мкВ/К, 240 мкВ/К для кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Напівпровідникові матеріали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є перспективними для виготовлення термодатчиків. Оцінені значення ширини забороненої зони становили 1,89 еВ, 1,92 еВ, 1,95 еВ для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Актуальним залишається вимірювання коефіцієнта теплопровідності $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ для розрахунку термоелектричної добротності даних сполук.

Практичне значення досліджень фізичних властивостей кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ проявляється у можливості їхнього застосування в інфрачервоних детекторах, оптоелектроніці, термоелектричних матеріалах та нелінійній оптиці. Контрольований підбір складу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ дозволяє регулювати оптичну прозорість, фоточутливість, електричні та термоелектричні характеристики. Крім того, такі дослідження важливі для вдосконалення технологій вирощування кристалів та підвищення стабільності фаз при їх експлуатації.

Ключові слова: кристали, тип провідності, коефіцієнт термо-ЕРС, питома електропровідність.

ANNOTATION

Gomilko V.V. Optical and Thermoelectric Properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ Solid-Solution Crystals.

In the final qualification thesis, thermoelectric methods were used to determine the conduction type of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ solid solutions containing 10, 20, and 30 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. The values of electrical conductivity and the thermoelectric power (Seebeck coefficient) were measured. The spectral distribution of the light absorption coefficient of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ was investigated, and the band gap values were estimated.

The study of the physical and chemical properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ solid solutions is a relevant area in materials science and applied semiconductor physics. Controlled substitution of selenium atoms with sulfur atoms affects the band gap width and the energy position of defect centers, which, in turn, determines the conduction type, mobility of free charge carriers, and optical characteristics of the compounds. Such solid solutions may serve as model systems for studying the relationship between crystal structure and physicochemical properties.

The first chapter reviews and analyzes the main thermoelectric phenomena used in modern technologies, as well as the development and current state of thermoelectric generation. The second chapter describes the main research methods used to study the electrical, thermoelectric, and optical properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ solid-solution crystals. Well-tested equipment and standard methodologies were used for the experimental investigations of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ crystals. The third chapter presents the results of studies on the physical properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ and their analysis.

The scientific novelty of the obtained results lies in the fact that, for the first time, new and previously insufficiently studied $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ solid-solution crystals containing 10, 20, and 30 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ were investigated. It was established that $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ crystals belong to p-type semiconductors. The highest values of electrical conductivity ($\sigma \approx 170 \, \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) were observed for the solid solution with 20 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. The Seebeck coefficient

values were 205 $\mu\text{V/K}$, 220 $\mu\text{V/K}$, and 240 $\mu\text{V/K}$ for crystals containing 10, 20, and 30 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, respectively. The $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ semiconductor materials are promising for thermosensors applications. The estimated band gap values were 1,89 eV, 1,92 eV, and 1,95 eV for compositions with 10, 20, and 30 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Measurement of the thermal conductivity coefficient of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ remains relevant for calculating the thermoelectric figure of merit of these compounds.

The practical significance of studying the physical properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ crystals lies in the potential application of these materials in infrared detectors, optoelectronics, thermoelectric devices, and nonlinear optics. Controlled adjustment of the $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ composition enables the tuning of optical transparency, photosensitivity, electrical and thermoelectric characteristics. Moreover, such studies are important for improving crystal growth technologies and enhancing the phase stability of these materials during operation.

Keywords: crystals, conduction type, Seebeck coefficient, electrical conductivity.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРИЧНІ, ОПТИЧНІ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	12
1.1. Провідність напівпровідників.....	12
1.2. Поглинання світла напівпровідниками.....	16
1.2.1. Власне поглинання світла	16
1.2.2. Домішкове поглинання світла	22
1.2.3. Екситоне поглинання світла	23
1.2.3. Використання оптичних властивостей напівпровідникових матеріалів.	24
1.2.4. Оптичні властивості кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та перспективи їх використання	25
1.3. Термоелектричні явища в напівпровідниках	27
1.3.1. Ефект Зеєбека	27
1.3.2. Ефект Пельтьє та ефект Томсона	30
1.3.3. Використання термоелектричних явищ.	31
1.3.4. Термоелектричні властивості кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та перспективи їх використання.....	33
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	34
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	36
2.1. Підготовка кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ до вимірювань	36
2.2. Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$	37
2.3. Визначення типу провідності кристалів твердих розчинів перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$	39
2.4. Вимірювання питомої електропровідності кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$	41
2.5. Дослідження оптичних властивостей кристалів твердих розчинів	

$\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$	42
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	43
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	44
3.1. Властивості монокристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$	44
3.2. Оптичні властивості твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$..	45
3.3. Електропровідність та коефіцієнт термо-ЕРС твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$	47
3.4. Термоелектрична потужність твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$	49
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	51
ВИСНОВКИ.....	51
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	53

ВСТУП

Дослідження фізичних властивостей твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є актуальним напрямком у матеріалознавстві та прикладній фізиці напівпровідників. Керована заміна атомів селену на атоми сірки впливає на ширину забороненої зони та енергетичне положення дефектних центрів у ній, що, у свою чергу, визначає тип провідності, рухливість вільних носіїв заряду та оптичні характеристики сполук. Такі тверді розчини можуть слугувати модельними об'єктами для дослідження взаємозв'язку між кристалічною структурою та фізико-хімічними властивостями. Саме цим актуальним питанням присвячено дану випускню кваліфікаційну роботу.

Випускна кваліфікаційна робота присвячена дослідженню деяких електричних, оптичних властивостей та термоелектричних параметрів нових напівпровідникових твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ із вмістом 10, 20, 30 мол. % $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Мета наукового дослідження полягала у:

- 1) Визначенні типу провідності нових кристалів твердих розчинів перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 2) Експериментальному визначенні коефіцієнта термо-ЕРС сполук $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 3) Експериментальному вимірюванні питомої електропровідності напівпровідникових матеріалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 4) Розрахунку термоелектричної потужності $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 5) Дослідженні спектрів оптичного поглинання напівпровідникових матеріалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 6) Визначенні ширини забороненої зони кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 7) Аналізі залежності результатів досліджень від компонентного складу кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- 1) Зробити літературний огляд по темі випускної кваліфікаційної роботи.
- 2) Підготувати зразки твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ до електричних, термоелектричних та оптичних досліджень.
- 3) Підготувати обладнання та експериментальні установки для проведення відповідних досліджень.
- 4) Термоелектричним методом встановити тип провідності твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 5) Експериментально виміряти коефіцієнт термо-ЕРС кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 6) Виміряти питому електропровідність кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 7) Розрахувати термоелектричну потужність монокристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 8) Проаналізувати та дати фізичну інтерпретацію властивостям монокристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ в залежності від вмісту $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Об'єкт дослідження: нові напівпровідникові кристалічні тверді розчини перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ із вмістом 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Предметом дослідження є коефіцієнт термо-ЕРС, тип провідності, термоелектрична потужність, питома електропровідність сполук $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з різним вмістом $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та їх залежність від складу твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Методи дослідження. Під час проведення експериментів застосовували перевірені на практиці стандартні методи визначення питомої електропровідності та термоелектричних характеристик напівпровідникових кристалів. Основні вимірювання виконувалися за допомогою сучасного універсального обладнання з використанням комп'ютерних програм для опрацювання отриманих даних і визначення похибок.

Наукова новизна одержаних результатів представлена у висновках до випускної кваліфікаційної роботи, основні з яких полягають у тому, що **вперше** встановлено, що:

1) Досліджувані кристалічні тверді розчини перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ із вмістом 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є напівпровідниками *n*-типу провідності.

2) Значення питомої електропровідності становили 81 Ом·м, 170 Ом·м, 77 Ом·м для кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

3) Значення коефіцієнтів термо-ЕРС становили 205 мкВ/К, 220 мкВ/К, 240 мкВ/К для кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

4) Найвище значення термоелектричної потужності ($8,2 \cdot 10^{-6}$ Вт/м·К²) мають кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

5) Визначені значення ширини забороненої зони становили 1,89 еВ, 1,92 еВ, 1,95 еВ для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Актуальним залишається вимірювання коефіцієнта теплопровідності $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ для розрахунку термоелектричної добротності даних сполук.

Практичне значення отриманих результатів.

1) Напівпровідникові матеріали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є перспективними для виготовлення термодатчиків.

2) Практичне значення результатів досліджень фізичних властивостей кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ проявляється у можливості їхнього застосування в інфрачервоних детекторах, оптоелектроніці, термоелектричних матеріалах та нелінійній оптиці.

3) Контрольований підбір складу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ дозволяє регулювати оптичну прозорість, фоточутливість, електричні та термоелектричні характеристики.

4) Кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ можуть слугувати модельними

об'єктами для дослідження взаємозв'язку між кристалічною структурою та фізико-хімічними властивостями.

Апробація результатів та публікації.

Результати експериментальних досліджень, представлених у випускній кваліфікаційній роботі, а також їх обґрунтування були представлені на засіданні кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, на якому були присутні викладачі та здобувачі освіти. Значна частина результатів досліджень були апробовані у статті, опублікованій у фаховому виданні (категорія Б) [1] та на трьох наукових конференціях [2-4]:

1. Новосад О., Шигорін О., Беллагра Х. К., Піскач Л., Гомілко В. Термоелектричні та оптичні властивості кристалів твердих розчинів по перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *Фізика та освітні технології*, 2025. №1. С. 108–113. doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-14>

2. Шигорін О.П., Новосад О.В., Гомілко В.В. Термоелектричні властивості твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *VI-і читання Анатолія Вадимовича Свідзинського : матеріали доповідей* (м. Луцьк, 28 лютого – 01 березня 2025 р.). Луцьк, 2025. С. 71-72.

3. Гомілко В.В., Шигорін О.П., Новосад О.В. Оптичні властивості кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень*: матеріали XIX Міжнар. наук.-практ. конф., м. Луцьк, 13-14 травн. 2025 р. Луцьк : ВНУ ім. Лесі Українки, 2025. С. 805-807.

4. Новосад О.В., Шигорін О.П., Піскач Л.В., Гомілко В.В. Оптичні та термоелектричні властивості кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{-Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матеріали VI Міжнар. наук. конф., Луцьк-Світязь, 9-12 черв. 2025 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2025. С. 101-102.

РОЗДІЛ 1

ЕЛЕКТРИЧНІ ОПТИЧНІ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Провідність напівпровідників

Електропровідність напівпровідників є однією з основних характеристик, яка визначає їхнє практичне застосування у сучасній електроніці, фотоніці та термоелектриці. На відміну від металів, де електрони рухаються відносно вільно у зоні провідності, у напівпровідниках носії заряду – електрони і дірки – виникають у значній мірі завдяки тепловому збудженню або наявності домішок. Власна електропровідність напівпровідника обумовлена термічно збудженими носіями заряду, тоді як складова, обумовлена легуванням, обумовлюється домішками, які можуть надавати матеріалу тип *n*-тип або *p*-тип провідності.

У найбільш загальному випадку електропровідність напівпровідників визначається формулою [5-7]:

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p),$$

де σ – питома електропровідність, q – заряд вільних носіїв заряду, n і p – концентрації електронів і дірок відповідно, μ_n і μ_p – їхня рухливість. Ця формула дозволяє врахувати внесок у електропровідність обох типів носіїв заряду. У власних напівпровідниках, де $n=p=n_i$ – власна концентрація носіїв, електропровідність визначається формулою:

$$\sigma = qn_i(\mu_n + \mu_p),$$

а власна концентрація носіїв заряду визначається експоненціальною залежністю від температури [6]:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right),$$

де N_c і N_v – ефективні щільності станів у зоні провідності та у валентній зоні, E_g – ширина забороненої зони, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура. Ця формула показує, що електропровідність власного напівпровідника швидко зростає з підвищенням температури, бо зростає кількість термічно збуджених носіїв заряду.

У легованих матеріалах роль домішок є ключовою. Для напівпровідників *n*-типу провідності донорні домішки збільшують кількість електронів, і концентрація вільних носіїв заряду при високій температурі наближається до концентрації донорів N_D :

$$n \approx N_D,$$

а для напівпровідників *p*-типу акцептори визначають концентрацію дірок

$$p \approx N_A.$$

У цих випадках електропровідність визначається переважно одним типом носіїв:

$$\sigma = qn\mu_n \text{ - для напівпровідників } n\text{-типу,}$$

$$\sigma = qp\mu_p \text{ - для напівпровідників } p\text{-типу.}$$

Рухливість носіїв μ_n та μ_p залежить від температури та від механізму розсіювання. При високих температурах домінує розсіювання на фононах кристалічної решітки, а при низьких – на домішках і дефектах. Емпірично

встановлено, що для більшості напівпровідників, рухливість описується залежністю [8]:

$$\mu(T) \sim T^{-m},$$

де показник степеня m залежить від механізму розсіювання, наприклад, при $m \approx 1,5$ домінуючим є фононне розсіювання [8].

Особливий інтерес викликають кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, які належать до класу тетрагональних напівпровідників. Вони характеризуються високою електропровідністю при помірних температурах та можливістю легування для отримання сполук n - або p -типу провідності. Для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, наприклад, концентрація носіїв може досягати $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при легуванні, а рухливість дірок становить близько $20-30 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, завдяки меншій ширині забороненої зони та більшій рухливості електронів, ефективний у високочутливих термоелектричних та фотодетекторних пристроях.

Температурну залежність електропровідності цих кристалів можна описати формулою Арреніуса для власного напівпровідника [9]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

де σ_0 – параметр, який залежить від напівпровідникового матеріалу. Для легованих кристалів при певних температурах електропровідність майже не змінюється, бо всі донори або акцептори іонізовані, а при високих температурах зростання опору обмежується зменшенням рухливості носіїв.

Електропровідність напівпровідників тісно пов'язана з іншими фізичними характеристиками. Наприклад, у термоелектричних матеріалах коефіцієнт Зеєбека і питома електропровідність пов'язані співвідношенням [10, 11]:

$$Z \cdot T = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\chi_{tot}} \cdot T,$$

де $Z \cdot T$ – термоелектрична добротність матеріалу, S – коефіцієнт Зеєбека, σ – питома електропровідність, χ_{tot} – коефіцієнт теплопровідності, T – абсолютна температура.

Коефіцієнт Зеєбека в багатьох практичних випадках можна розрахувати за формулою [11, 12]

$$S = \frac{k}{q} \left(\frac{E_F - E_C}{kT} + A \right),$$

де E_F – рівень Фермі, E_C – положення дна зони провідності, а A – параметр розсіювання носіїв.

Для кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ це означає, що оптимізація електропровідності автоматично впливає на термоелектричні характеристики, що важливо для проектування ефективних термогенераторів та охолоджувачів [11].

У практичних застосуваннях регулювання електропровідністю цих матеріалів дозволяє створювати:

1. Транзистори та мікроелектронні прилади, де контроль потоку носіїв заряду забезпечує підсилення та перемикання сигналу [8, 13-18].
2. Фотодетектори та сенсори, у яких зміна електропровідності під дією світла перетворюється на електричний сигнал [8, 19-21].
3. Термоелектричні модулі, що перетворюють тепло на електрику або забезпечують ефективне охолодження без рухомих частин [22-25].

На нашу думку, особливо перспективним є використання наноструктурованих форм $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ і $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ [14-15]. У тонких плівках, нанодротах та квантових точках електропровідність можна контролювати завдяки ефектам квантової обмеженості та підвищеної щільності станів. Це дозволяє створювати високочутливі фотодетектори, ефективні термоелектричні пристрої і оптоелектронні компоненти нового покоління.

Таким чином, електропровідність напівпровідників – фундаментальний параметр, який визначає ефективність більшості електронних та

оптоелектронних пристроїв. Кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ демонструють високу рухливість носіїв, керовану концентрацію електронів і дірок, що робить їх перспективними для термоелектрики, фотодетекції та мікроелектроніки. Розуміння фізики електропровідності цих матеріалів дозволяє проектувати ефективні, стабільні та надійні пристрої сучасної техніки.

1.2. Поглинання світла напівпровідниками

1.2.1. Власне поглинання світла

Коли енергія поглинутого кванта світла витрачається на перехід електрона з валентної зони до зони провідності, то таке поглинання світла називають власним або фундаментальним. Для зонної структури, у якій екстремуми розташовані при $k=0$, виконується співвідношення [26, 27]

$$h\nu = E_c(k) - E_v(k).$$

Тут $h\nu$ - енергія кванта світла, що забезпечує перехід електрона з рівня $E_v(k)$ на рівень $E_c(k)$, як показано на рис. 1.1. Переходи, під час яких значення k не змінюється, називаються прямими (вертикальними). Насправді ж вони не є абсолютно «вертикальними», оскільки квант передає електрону певний імпульс, хоча він настільки малий, що ним зазвичай нехтують.

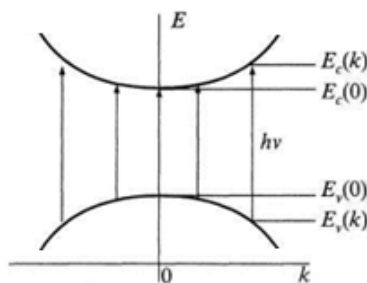


Рис.1.1. Прямі оптичні переходи

Якщо енергетичні спектри електронів і дірок можна описати параболічними залежностями, причому енергії $E_c(k)$ та $E_v(k)$ відраховується відповідно від дна зони провідності $E_c(0)$ та вершини валентної зони $E_v(0)$, то

$$E_c(k) = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*},$$

$$E_v(k) = E_v(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}$$

отримаємо

$$h\nu = E_c(0) - E_v(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}$$

Уведемо поняття приведеної ефективної маси вільних носіїв заряду (електронів та дірок):

$$m_r^* = \frac{m_n^* m_p^*}{m_n^* + m_p^*}.$$

З урахуванням того, що різниця між рівнями $E_c(0)$ та $E_v(0)$ дорівнює ширині забороненої зони E_g , одержуємо співвідношення

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*}.$$

Це означає, що для параболічних енергетичних зон власне поглинання за прямих переходів починається з частоти, яка задовольняє умову

$$h\nu_{\min} = E_g.$$

Мінімальна частота (або відповідно максимальна довжина хвилі) визначає поріг, при якому фотон здатен подолати заборонену зону та забезпечити перехід електрона через заборонену зону. У спектрі поглинання з цієї частоти починається різке зростання коефіцієнта поглинання, і воно посилюється зі збільшенням частоти. Подібний принцип зберігається і для звичайних непараболічних зон.

Незалежно від характеру зон зберігаються закони збереження енергії та імпульсу. Коефіцієнт поглинання α , що характеризує інтенсивність ослаблення світла під час його проходження через матеріал, визначається рівнянням

$$dI = -\alpha I dx.$$

Під час переходу до області власного поглинання спостерігається помітне збільшення значення α .

Для напівпровідникової сполуки *InSb* [5], де зони мають непараболічний характер, але ефективна маса електронів залишається ізотропною, власне поглинання проявляється дуже різким зростанням коефіцієнта α (рис. 1.2).

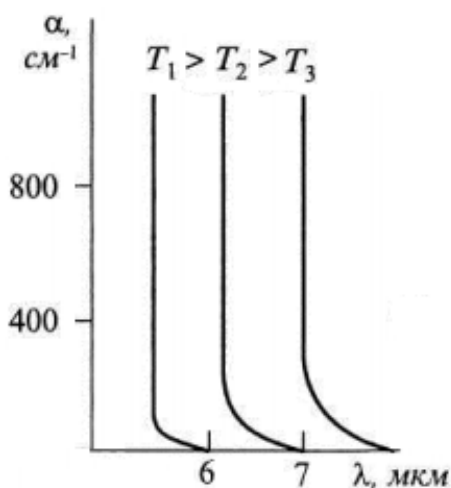


Рис. 1.2. Спектри власного поглинання світла кристалами *InSb*. [5]

Оскільки ефективна маса електронів у цьому кристалі надзвичайно мала ($m_n^* \approx 0,013m$), зона провідності має малу густину станів. Внаслідок цього навіть порівняно невелика концентрація електронів призводить до того, що вони займають досить високі енергетичні рівні.

Зі збільшенням концентрації електронів край фундаментального поглинання поступово зсувається в область коротших хвиль. Причина в тому, що рівні поблизу дна зони провідності вже зайняті і кванти світла можуть «переводити» електрони лише на вищі стани. Наприклад, коли концентрація електронів зростає від 10^{17} до 10^{19} см^{-3} , оптична ширина забороненої зони InSb збільшується на кілька десятків електрон-вольт.

У напівпровідниках зі складнішою структурою зон, наприклад, таких, як германій чи кремній, процес власного поглинання ускладнюється. У них наявні як прямі, так і непрямі переходи, причому ймовірність останніх суттєво менша, але вони все ж відіграють помітну роль у формуванні спектру.

Під час прямих оптичних переходів зміна імпульсу електрона є незначною, адже імпульс поглинутого фотона $h\nu/c$ дуже малий. Натомість у разі непрямих переходів імпульс електрона зазнає суттєвого перетворення. Це відбувається тому, що частина імпульсу електрона передається або отримується від фонона, що є додатковою квазічастинкою, яка бере участь у процесі. Поглинаючи фонон, електрон не лише змінює свій імпульс, а й отримує від нього певну енергію. Для непрямих переходів також характерний зворотний механізм, тобто випромінювання фонона. Усі ці взаємодії підпорядковуються законам збереження енергії та імпульсу.

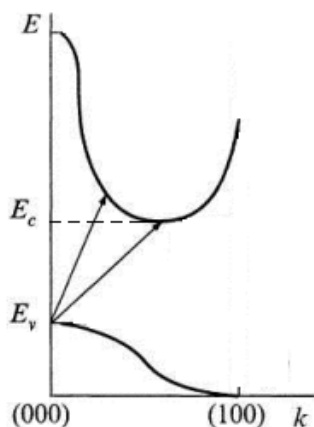


Рис. 1.3. Непрямі оптичні переходи в кристалах Si.

На рис. 1.4 представлено схему переходів електронів із валентної зони до зони провідності в кремнії. Значення ширини забороненої зони, отримані з оптичних експериментів, не завжди збігаються з величинами, визначеними за температурними залежностями електропровідності. Іншими словами, оптична та термічна ширина забороненої зони можуть відрізнятися. Причиною цього є складна зонна структура матеріалу та участь фононів у взаємодії квантів світла з електроном.

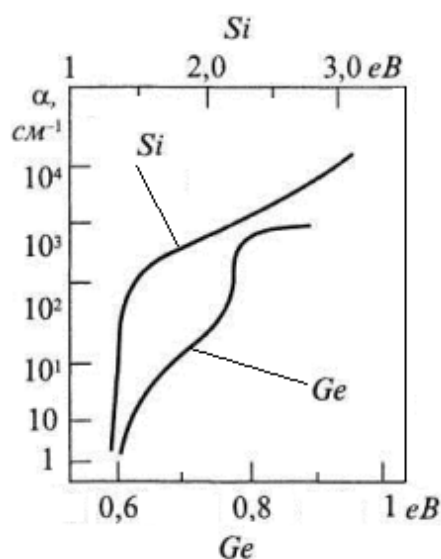


Рис. 1.4. Залежність коефіцієнта поглинання світла в кристалах Si та Ge.

Дослідження краю фундаментального поглинання в надтонких монокристалічних зразках германію та кремнію показало характерні залежності коефіцієнта поглинання (рис. 1.4). Графік $\alpha=f(h\nu)$ для Ge містить дві ділянки різкого зростання: перша починається при $h\nu = 0,62$ eV і відповідає непрямым переходам, а друга - при $h\nu=0,81$ eV і пов'язана з прямими переходами. Таке пояснення узгоджується із зонною діаграмою германію. Для прямого переходу електрона за умови $k = 0$ потрібна певна енергія.

$$h\nu' = E_C' - E_V'$$

У той час, як термічна ширина забороненої зони є меншою й дорівнює різниці $E_C - E_V$, для здійснення непрямого переходу потрібна нижча енергія. Зокрема, під час переходу електрона на мінімум долини справджується умова

$$h\nu = E_c - E_v$$

Для кремнію залежність $\alpha = f(h\nu)$ характеризується різким зростанням, яке починається приблизно від 1 еВ, після чого крива переходить у більш полого ділянку зі збільшенням енергії фотонів. Така поведінка пояснюється специфічною будовою його зон.

Підсумовуючи, слід зазначити, що величина забороненої зони змінюється під впливом температури та зовнішнього тиску. Відповідно, змінюється і положення краю власного оптичного поглинання.

Зі зростанням температури збільшується амплітуда теплових коливань атомів, що зазвичай призводить до зменшення ширини забороненої зони. Крім того, зміна міжатомних відстаней, а отже і об'єму кристалу, також впливає на цю величину: залежно від характеру розширення речовини ширина забороненої зони може як зменшуватися, так і збільшуватися. Проте у більшості напівпровідників з підвищенням температури спостерігають загальну тенденцію до звуження забороненої зони та зсуву краю власного поглинання в довгохвильову область.

Для певного температурного діапазону ширину забороненої зони багатьох матеріалів можна наближено описати лінійною залежністю

$$E_g = (E_g)_{T=0} - \gamma T .$$

В окремих випадках поведінка може бути протилежною. Наприклад, у PbS при підвищенні температури заборонена зона розширюється.

Щодо впливу тиску, то стискання зазвичай спричинює збільшення ширини забороненої зони та зміщення краю власного поглинання в короткохвильову область. Водночас існують матеріали, де ця залежність має складний або нетиповий характер.

1.2.2. Домішкове поглинання світла

Домішковим називають таке поглинання світла, за якого енергія (або імпульс) квантів світла передається електронам і спричиняє іонізацію домішкових центрів [26, 27]. Коли поглинуті фотони переводять електрони з домішкових рівнів у зону провідності, у спектрі з'являється смуга поглинання, зміщена відносно власного поглинання в довгохвильову область. Аналогічне зміщення в той самий бік спостерігається і для смуги, що відповідає переходам електронів із валентної зони на домішкові рівні.

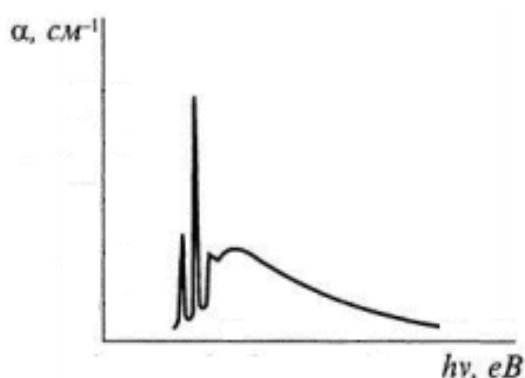


Рис. 1.8. Приклад спектру поглинання світла при наявності домішкового поглинання.

На рис. 1.8 наведено типовий спектр поглинання світла з наявними домішковими максимумами. Зазвичай спектри домішкового поглинання містять кілька максимумів, оскільки електрони на домішкових рівнях можуть перебувати не лише в основному, а й у збуджених станах, подібно до електрона в атомі водню.

Такі спектри зазвичай реєструють при низьких температурах (приблизно нижчих 20 K), оскільки енергія іонізації домішкових центрів може бути малою і необхідно мінімізувати термічну генерацію носіїв. Крім того, взаємодія електронів з фононами призводить до розширення смуг поглинання. Важливо також контролювати концентрацію домішок, адже їх взаємодія між собою додатково розширює ці смуги.

Спектри домішкового поглинання дозволяють із дуже високою точністю визначати енергії іонізації слабкозв'язаних домішкових центрів.

1.2.3. Екситоне поглинання світла

Екситони являють собою збуджені стани електронної підсистеми кристала, у яких електрон і дірка утворюють взаємопов'язану пару [26]. Коли під час поглинання світла електрон залишає валентну зону, але не переходить у зону провідності, а займає певний енергетичний рівень усередині забороненої зони, він може переміщуватися по кристалу, «ведучи» за собою дірку. Такий випадок є нетиповим, оскільки електрон не фіксується на конкретному рівні в забороненій зоні, а спільне переміщення електрона і дірки не створює електричного струму.

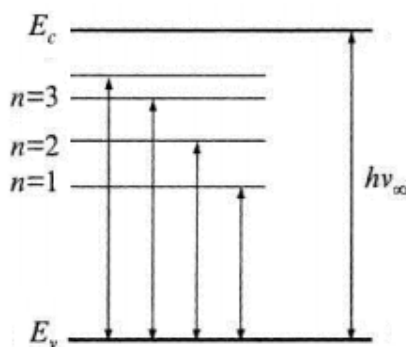


Рис. 1.9. Енергетичні рівні екситона.

Екситон може розпадатися внаслідок теплової дисоціації (додаткового дозбудження), у результаті чого утворюються два вільні носії — електрон у зоні провідності та дірка у валентній зоні. Можливий і інший шлях зникнення екситону. Він полягає у випромінюванні фононів або фотона, коли електрон повертається назад у валентну зону.

Якщо радіус екситона значно перевищує сталу ґратки, взаємодію між електроном і діркою можна описати як кулонівську взаємодію двох точкових зарядів. У цьому сенсі екситон подібний до атомоподібної системи, зокрема, до атома водню. Енергетичні рівні екситону наведено на рис. 1.9. Значення

$$h\nu_{\infty} = E_g$$

відповідає руйнуванню екситона, яке спостерігається при розриві зв'язку між електроном і діркою та переході їх у стан вільних носіїв.

1.2.3. Використання оптичних властивостей напівпровідникових матеріалів.

Оптичні властивості напівпровідників широко використовуються в сучасній техніці, бо вони дозволяють перетворювати світлову енергію в електричну і навпаки, а також забезпечують точне вимірювання та контроль процесів [27-30]. Ці властивості визначаються такими характеристиками, як ширина забороненої зони, здатність матеріалу поглинати світло різної довжини хвилі, фотопровідність та люмінесценція. Саме завдяки цим особливостям напівпровідники стали основою для багатьох оптоелектронних приладів, які сьогодні використовуються практично у всіх сферах: від промисловості до медицини та телекомунікацій.

Одним із найвідоміших прикладів практичного використання є сонячні батареї. Напівпровідники, наприклад, кремній, поглинають світло і перетворюють його енергію на електричну. Це робить їх ключовими для відновлюваної енергетики. Сучасні технології дозволяють використовувати тонкоплівкові або багат шарові структури, що підвищує ефективність перетворення і робить сонячні елементи дешевшими та доступнішими.

Ще одне важливе застосування – це світлодіоди та лазерні діоди. Світлодіоди на основі напівпровідників можуть випромінювати світло різних кольорів залежно від матеріалу та домішок. Завдяки цьому їх використовують у підсвітці, дисплеях, медичних приладах і системах сигналізації. Лазерні діоди, у свою чергу, широко застосовуються в оптоволоконному зв'язку, високоточних вимірювальних системах і навіть у промисловій обробці матеріалів. Головне тут – правильний підбір матеріалу, який визначає довжину хвилі світла та ефективність випромінювання.

Фотодетектори та сенсори – ще одна велика сфера застосування. Напівпровідникові фотоприлади перетворюють світлову енергію на електричний сигнал, що використовується у камерах, системах безпеки, робототехніці та автоматизованих виробництвах. Наприклад, фотодіоди на основі кремнію або арсеніду галію дозволяють дуже точно реєструвати інтенсивність світла і швидко реагувати на зміни умов. Це робить їх незамінними у багатьох сучасних технологіях.

Оптичні властивості напівпровідників також використовують у термографії та спектроскопії. Інфрачервоні детектори дозволяють вимірювати температуру об'єктів без контакту, що важливо для промислових процесів, енергетики та медицини. Спектроскопічні методи, у свою чергу, допомагають аналізувати склад матеріалів, контролювати якість продукції та проводити наукові дослідження.

Важливість практичного використання оптичних властивостей напівпровідників полягає у тому, що вони дозволяють робити техніку більш компактною, енергоефективною та надійною. Це сприяє розвитку відновлюваної енергетики, покращенню медичних та промислових приладів, підвищенню точності вимірювань та автоматизації процесів. Сучасні дослідження спрямовані на створення матеріалів з високою фоточутливістю та оптимальними спектральними характеристиками, що відкриває ще більше можливостей для ефективних оптоелектронних приладів.

Отже, оптичні властивості напівпровідників є однією з ключових основ сучасної техніки. Вони дозволяють перетворювати енергію, контролювати процеси, створювати надійні та ефективні пристрої, а також відкривають перспективи для інновацій у науці та промисловості.

1.2.4. Оптичні властивості кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та перспективи їх використання

Кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ і $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ належать до класу

напівпровідників, що мають тетрагональну кристалічну структуру. Їх оптичні властивості визначаються шириною забороненої зони, здатністю до поглинання світла у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні, а також сильним нелінійним оптичним ефектом. Завдяки цим характеристикам такі кристали є перспективними для застосування у оптоелектроніці, лазерній техніці та приладах для перетворення та детектування світлової енергії [1-4, 31-33].

Кристал $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ відзначається більш широким діапазоном пропускання у ближньому інфрачервоному спектрі порівняно з $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, що робить його особливо цікавим для застосування в інфрачервоних лазерах, детекторах та спектроскопії. Його висока оптична прозорість дозволяє ефективно передавати світлові хвилі, а низька розсіювальна здатність забезпечує стабільну роботу при високих інтенсивностях світла [31-33].

Кристал $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, навпаки, має трохи меншу ширину забороненої зони, що робить його більш чутливим до видимого та ближнього інфрачервоного світла. Це дозволяє використовувати його у світлодіодах, фотодетекторах та лазерах середнього інфрачервоного діапазону. Крім того, його оптичні характеристики роблять його перспективним матеріалом для нелінійної оптики, зокрема, для генерації гармонік лазерного випромінювання та частотного перетворення світла [31-33].

Перспективи практичного використання цих кристалів пов'язані з їх здатністю працювати у високочутливих оптоелектронних системах, де потрібна стабільність спектральних характеристик та висока оптична якість. Їх можна застосовувати у лазерній техніці для створення джерел інфрачервоного та середньохвильового випромінювання, у спектроскопії для аналізу хімічного складу речовин, у фотодетекторах та сенсорах, що працюють у вузькому спектральному діапазоні.

Крім того, кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ перспективні для використання у нелінійній оптиці завдяки високій оптичній однорідності та відносно великому нелінійному коефіцієнту. Це відкриває можливості для

ефективного перетворення частоти лазерного випромінювання, створення генераторів когерентного світла та пристроїв для керування інтенсивністю та фазою світлових хвиль.

Отже, оптичні властивості кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ і $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ роблять їх перспективними матеріалами для сучасної оптоелектроніки, лазерної техніки та сенсорних систем. Використання цих кристалів дозволяє розширювати спектр доступного випромінювання, підвищувати ефективність детектування світла та створювати нові високоточні оптичні прилади. Їхні унікальні характеристики відкривають широкі можливості для наукових досліджень та практичних інновацій у сфері фотоніки.

1.3. Термоелектричні явища в напівпровідниках

1.3.1. Ефект Зеєбека

У напівпровідниках електрорушійна сила (ЕРС) виникає внаслідок просторової нерівномірності концентрації носіїв заряду, дії температурних градієнтів або зовнішніх впливів, що порушують рівновагу електронно-діркової системи. Одним із базових механізмів появи ЕРС є дифузія носіїв, яка відбувається тоді, коли в певній частині кристала концентрація електронів або дірок є більшою, ніж в іншій. У такому випадку носії прагнуть вирівняти свою концентрацію, і при цьому формується дифузійний струм.

Для електронів дифузійний потік описується виразом [11, 12]

$$J_n = -eD_n \frac{dn}{dx},$$

а для дірок

$$J_p = -eD_p \frac{dp}{dx},$$

де D_n і D_p — коефіцієнти дифузії, n і p — концентрації електронів та дірок, e — заряд електрона. Унаслідок просторового розділення зарядів виникає внутрішнє електричне поле E_{en} , яке протидіє дифузії. Це поле створює дифузійну ЕРС, що визначається співвідношенням [34]

$$\varepsilon_d = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right)$$

де k — стала Больцмана, T — абсолютна температура, а n_1 та n_2 — концентрації електронів у двох точках кристала.

Ще одним важливим джерелом ЕРС є контактні явища, що спостерігаються при сполученні двох напівпровідників з різною концентрацією носіїв або з різним типом провідності. На межі p і n областей формується перехід, де внаслідок рекомбінації носіїв виникає запірний шар. Він характеризується власним потенціалом, який у першому наближенні описують рівнянням [17]

$$\varphi_0 = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right),$$

де N_A та N_D — концентрації акцепторів і донорів, а n_i — власна концентрація носіїв. Цей контактний потенціал фактично є однією з форм ЕРС, що виникає без зовнішніх джерел енергії.

Помітна ЕРС може з'являтися також під дією температурного градієнта — явище, відоме як термоелектричний ефект Зеебека. Коли одна частина напівпровідника нагріта, а інша залишається холодною, носії набувають різних середніх енергій. Це спричинює перенесення електронів і дірок у напрямку зменшення температури, формуючи термо-ЕРС:

$$\varepsilon_T = \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT,$$

де $S(T)$ — коефіцієнт термо-ЕРС (коефіцієнт Зеєбека), що залежить від природи носіїв та механізмів їх розсіяння.

У реальних напівпровідниках усі зазначені механізми можуть накладатися один на одного. Дифузійні процеси визначають роботу контактів, температурні зміни впливають на розподіл носіїв і положення рівня Фермі, а домішки здатні модифікувати електричний потенціал локальних областей. Тому ЕРС, що виникає в напівпровіднику, є результатом складної взаємодії дифузійних, дрейфових і термічних ефектів, а її величина відображає баланс усіх цих процесів. Саме тому вимірювання ЕРС часто використовують для визначення типу провідності, рівня легування та фізичних параметрів матеріалу.

У випадку, коли коефіцієнт Зеєбека (S) практично не залежить від температури в робочому діапазоні, вираз для термоелектричної ЕРС істотно спрощується [11,12].

$$\varepsilon_T = S(T_2 - T_1).$$

Це означає, що термоелектрична напруга зростає пропорційно різниці температур між холодним і гарячим кінцем напівпровідника. Така поведінка характерна для матеріалів, у яких домінує один механізм розсіяння носіїв і спектральний розподіл їх енергій мало змінюється з температурою.

У подібних умовах коефіцієнт Зеєбека можна розглядати як матеріальну константу, що визначається типом провідності, концентрацією носіїв та ефективною масою електронів і дірок. Наприклад, для p -типу знак S додатний, оскільки вільними носіями заряду виступають дірки, тоді як у n -типі коефіцієнт має від'ємне значення. Таким чином, вимірявши термо-ЕРС при відомому температурному градієнті, можна не лише оцінити величину S , а й визначити, які носії відіграють основну роль у транспорті заряду.

У практичних застосуваннях лінійна залежність

$$\varepsilon_T \sim \Delta T$$

суттєво полегшує інженерні розрахунки, оскільки дає змогу точно прогнозувати поведінку термодатчиків, термоелектричних генераторів і охолоджувачів Пельтьє у вузьких температурних діапазонах. Для напівпровідників із майже сталим коефіцієнтом Зеєбека саме така лінійність забезпечує стабільність характеристик і високу повторюваність вимірювань.

1.3.2. Ефект Пельтьє та ефект Томсона

Окрім явища Зеєбека, у напівпровідниках проявляються ще два фундаментальні термоелектричні ефекти такі, як ефект Пельтьє та ефект Томсона, які разом описують взаємозв'язок між тепловими й електричними потоками в матеріалі [35, 36].

Ефект Пельтьє полягає у виділенні або поглинанні тепла на межі контакту двох різних матеріалів, коли через них протікає електричний струм. У напівпровідниках це тепло пов'язане з перебудовою енергетичних станів носіїв заряду при переході через контакт: електрони або дірки, проходячи з одного матеріалу в інший, змінюють свою середню енергію. Кількісно явище описується коефіцієнтом Пельтьє Π , а теплота, що виділяється або поглинається за одиницю часу, дорівнює

$$Q = \Pi \cdot I$$

Для напівпровідників знак і величина Π визначаються типом провідності та енергетичною структурою напівпровідникового матеріалу.

Ефект Томсона проявляється у поглинанні або виділенні тепла всередині однорідного провідника при одночасній дії електричного струму та температурного градієнта. Це тепло пропорційне коефіцієнту Томсона τ і визначається співвідношенням

$$q = \tau I \frac{dT}{dx},$$

де dT/dx - просторовий градієнт температури. У напівпровідниках величина τ характеризує зміну енергії носіїв при русі крізь ділянки з неоднаковою температурою.

Ці явища пов'язані між собою через співвідношення Кельвіна [35, 36]:

$$\Pi = S \cdot T$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT}$$

що відображає їх спільну фізичну природу — перетворення теплової енергії на електричну та навпаки — перетворення електричної енергії в теплову - внаслідок руху носіїв заряду в енергетичній зонній структурі напівпровідника. Завдяки цим ефектам напівпровідники відіграють ключову роль у створенні термоелектрогенераторів, холодильників Пельтьє та сенсорних систем.

1.3.3. Використання термоелектричних явищ.

Термоелектричні явища, такі, як ефекти Зеебека, Пельтьє та Томсона, сьогодні активно використовуються у різних галузях техніки [22, 23, 37]. Вони дозволяють перетворювати тепло на електричну енергію і навпаки, що відкриває можливості створення пристроїв без рухомих частин, які відзначаються високою надійністю та довговічністю. Одне з головних застосувань — термоелектричні генератори, здатні перетворювати надлишкове тепло, що виділяється у виробничих процесах, на електрику. Це не тільки підвищує енергоефективність підприємств, а й дозволяє скоротити використання викопного палива та зменшити викиди шкідливих речовин. Такі генератори широко застосовуються у космічній техніці: радіоізотопні термоелектричні модулі забезпечують стабільне живлення апаратів і зондів протягом десятиліть, що критично важливо для тривалих космічних місій.

Інший важливий напрямок – термоелектричні системи охолодження. Вони працюють на ефекті Пельтьє, коли електричний струм безпосередньо переносить тепло, не використовуючи компресори або хімічні холодоагенти. Це дозволяє створювати компактні та тихі охолоджувачі для електроніки, медичних приладів та портативних холодильників, наприклад, для транспортування вакцин у віддалені регіони. Така технологія забезпечує стабільне підтримання температури й безпечне зберігання чутливих матеріалів.

Термоелектричні ефекти також активно застосовуються у сенсорних системах. Термопари, які використовують ефект Зеєбека, залишаються одним із найточніших та надійних способів вимірювання температури у промислових печах, хімічних реакторах та побутових пристроях. Простота й точність роблять їх незамінними у ситуаціях, коли інші методи вимірювання неефективні або неможливі.

Практичне значення термоелектрики важко переоцінити. Вона дозволяє підвищувати ефективність енергоспоживання, зменшувати шкідливий вплив на навколишнє середовище та створювати надійні й довговічні системи. Розвиток нових напівпровідникових матеріалів із високим термоелектричним коефіцієнтом відкриває перспективи для ефективніших генераторів, охолоджувачів та датчиків. Дослідження зараз спрямовані на підвищення коефіцієнта перетворення енергії та термостійкості модулів, що робить термоелектрику ще більш привабливою для практичного застосування у промисловості, медицині, космічній техніці та побуті.

Отже, термоелектричні явища сьогодні відіграють важливу роль у розвитку технологій. Вони дають змогу створювати ефективні, безпечні та екологічні рішення для генерації енергії, охолодження та вимірювання температури, а також відкривають нові шляхи для інноваційних розробок у багатьох сферах науки і техніки.

1.3.4. Термоелектричні властивості кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та перспективи їх використання

Кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ проявляють цікаві термоелектричні властивості, що робить їх перспективними для створення термоелектричних пристроїв. Основні термоелектричні параметри цих матеріалів включають питомий електричний опір, коефіцієнт Зеебека та термоелектричну потужність. Ці характеристики залежать від хімічного складу кристалів, концентрації домішок та умов росту кристалів, що дозволяє частково регулювати їхні термоелектричні властивості під конкретні потреби техніки. Сполуки складів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}(\text{Se})_{12}$ утворюються у квазіпотрійних системах $\text{PbS}(\text{Se})\text{--Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$ [31-33]. Завдяки високим значенням термоелектричної добротності (ZT) халькогенідів свинцю $\text{PbSe}(\text{S})$ [35, 38, 39], кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}(\text{S})_{12}$ та тверді розчини на їх основі можуть стати перспективними для розробки термоелектричних генераторів у високотемпературному інтервалі.

Кристал $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ має високу електропровідність та відносно великий термоелектричний коефіцієнт, що робить його придатним для перетворення теплової енергії у електричну. Його особливість полягає у здатності ефективно працювати при невеликих різницях температур, що важливо для компактних термоелектричних генераторів та охолоджувачів. Завдяки цим властивостям, $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ може застосовуватися у пристроях, де потрібне стабільне джерело електричного струму на основі розсіюваного тепла, наприклад, у датчиках та автономних мікроприладах.

Кристал $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, у свою чергу, відзначається трохи меншою електропровідністю, але вищою термоелектричною чутливістю при підвищених температурах. Це робить його перспективним для застосування у промислових термоелектричних системах, де потрібна робота при значних градієнтах температури. Він здатний ефективно перетворювати теплову енергію від

промислових процесів або тепловідходів у корисний електричний струм, що підвищує енергоефективність систем.

Однією з важливих особливостей цих кристалів є можливість формування твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, що дозволяє регулювати термоелектричні параметри. Зміна співвідношення сірки та селену впливає на ширину забороненої зони, питомий опір та коефіцієнт Зеєбека, що відкриває можливості для створення термоелектричних модулів із заданими характеристиками. Такі модулі можуть бути використані у портативних охолоджувачах, автономних джерелах енергії, а також у мініатюрних пристроях для космічної та медичної техніки.

Перспективи практичного використання термоелектричних властивостей $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ пов'язані зі створенням компактних і надійних джерел електроенергії та систем охолодження без рухомих частин. Їхня здатність працювати у широкому діапазоні температур і при невеликих градієнтах тепла робить ці матеріали цікавими для застосування в автономних електронних пристроях, промислових генераторах та навіть у космічній техніці, де традиційні джерела живлення менш ефективні.

Таким чином, термоелектричні властивості кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ і $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ відкривають широкі можливості для їхнього практичного застосування у сучасній техніці. Вони дозволяють створювати ефективні джерела електроенергії та охолоджувальні системи, підвищують енергоефективність обладнання та розширюють спектр інженерних рішень у галузі мікроелектроніки та оптоелектроніки.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Одним із найрезультативніших підходів до розширення функціональних властивостей напівпровідникових матеріалів є створення твердих розчинів на основі вже відомих та використовуваних у науці і техніці сполук.

Експериментальне вивчення електричних, оптичних та термоелектричних властивостей дає змогу відносно простими методами встановити тип провідності напівпровідникового матеріалу та визначити коефіцієнт термо-ЕРС. До ключових характеристик напівпровідників також належать їхня питома електропровідність та ширина забороненої зони.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Підготовка кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ до вимірювань

Зразки твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ відповідали компонентному складу 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Методика отримання кристалів та деякі фізичні властивості $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ представлені в роботах [1-4].

Для вивчення електричних і термоелектричних характеристик кристалів системи $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ із вирощених кристалічних злитків вирізали зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів. Типові геометричні розміри таких зразків становили приблизно $(6-3) \times (2-0,5) \times (2-0,5)$ мм³. Вимірювання електричного опору зразків здійснювали за допомогою цифрового омметра Щ-34. Щоб зменшити ймовірність випадкових похибок і підвищити достовірність результатів, із кожного злитка виготовляли декілька (2–3) ідентичних зразків.

Для визначення питомої електропровідності, коефіцієнта Зеебека та встановлення типу провідності застосовували контакти на основі галій-індієвої евтектики. Аналіз вольт-амперних характеристик показав, що такі контакти омичні та симетричні.

Для вивчення оптичних характеристик використовували кристалічні зразки з плоско-паралельними поверхнями оптичної якості, товщина яких становила приблизно (0,1–0,15) мм. Щоб забезпечити необхідну якість поверхні, зразки послідовно шліфували та полірували алмазними пастами з різною зернистістю.

Вимірювання спектральної залежності коефіцієнта поглинання виконували на експериментальній установці, побудованій на базі монохроматора МДР-208. Реєстрацію інтенсивності оптичного сигналу

здійснювали за допомогою фотодатчика на основі кремнієвого фотоприймача. Дослідження спектрів поглинання проводились при кімнатних температурах ($T \approx 300$ K).

2.2. Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

Коефіцієнт термо-ЕРС (S) визначається як відношення термоелектрорушійної сили ΔU , що виникає між двома кінцями зразка, до створеної між ними різниці температур ΔT :

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T}. \quad (2.1)$$

Знак S показує, який тип носіїв заряду є домінуючим. Якщо знак S додатний, то p -тип провідності (вільними носіями заряду є дірки), якщо знак S від'ємний, то n -тип (вільними носіями заряду є електрони). У загальному випадку методика вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС полягає в тому, що «холодний» кінець зразка фіксують на тепловому радіаторі або на масивному теплообміннику, а «гарячий» кінець фіксують на нагрівачі. Для вимірювання температури підключають дві однакові термопари - одну біля гарячого кінця T_{hot} , іншу біля холодного T_{cold} . Різницю температур обчислюють, як

$$\Delta T = T_{hot} - T_{cold}.$$

Вольтметром вимірюють напругу між кінцями ΔU . Для мінімізації похибок вимірювання напругу виконують вольтметром з високим вхідним опором і за можливості диференціальним способом.

Вимірювання ΔT починають з малих значень (1–5 K) і поступово збільшують до робочого діапазону (залежно від матеріалу, зазвичай до 10–100 K). Для термочутливих матеріалів використовують менші градієнти. На кожному встановленому значенні ΔT дають системі час на встановлення

стаціонарного стану (температури обох кінців повинні бути стабільними). Фіксують $\Delta T = T_{hot} - T_{cold}$ і ΔU . Для підвищення надійності та точності вимірювань роблять кілька послідовних вимірів і результати усереднюють. Повторюють процедуру для серії значень ΔT , включно зі зворотнім напрямком градієнта (нагріти інший кінець), щоб перевірити лінійність і симетричність.

Для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС і встановлення типу провідності кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ застосовували спеціально зібрану експериментальну установку, структурна схема якої подана на рис. 2.1 [33–35]. Досліджуваний зразок 1 закріплювали у вертикальному положенні всередині кристалотримача 2. Нагрівання верхнього торця забезпечував нагрівальний елемент 3, а створення необхідного температурного градієнта здійснювалося за допомогою терморегулятора 4. Контроль температури обох торців здійснювали дві K -типу (Chromel–Alumel). 5, сигнали з яких реєструвалися вимірювальними приладами 6 і 7

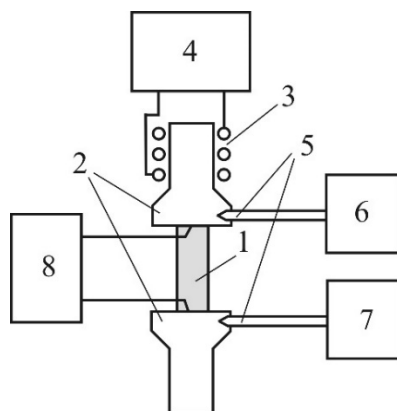


Рис. 2.1. Схема установки для визначення коефіцієнта термо-ЕРС. [41]

Як реєструючі прилади під час експерименту застосовували мультиметри типу M890G. Вимірювання термо-ЕРС здійснювали за допомогою приладу 8, роль якого виконував високочутливий електрометр Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter. Проведені нами спостереження показали, що температура нижнього торця зразка практично не змінювалася й залишалась поблизу кімнатної. Натомість верхній торець нагрівали нагрівальним елементом 3 до $T \approx 80\text{--}90^\circ\text{C}$.

2.3. Визначення типу провідності кристалів твердих розчинів перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

Термоелектричний метод визначення типу провідності напівпровідникового матеріалу ґрунтується на аналізі знаку термоелектрорушійної сили (термо-ЕРС), що виникає в напівпровідниковому зразку при створенні температурного градієнта між його кінцями. Цей метод є одним із найнадійніших і найпростіших способів встановлення, типу провідності напівпровідникового матеріалу.

Для дослідження зразок напівпровідника зазвичай виготовляють у вигляді призми або тонкої пластинки з двома добре обробленими торцями. До цих торців приєднують електроди з інертного металу (наприклад, золота або платини), щоб мінімізувати паразитні контактні напруги. Важливо забезпечити надійний електричний контакт і одночасно не створити додаткових джерел термо-ЕРС на межі метал–напівпровідник. У нашому випадку використовувалися зразки у формі правильних паралелепіпедів. Для забезпечення електричних та теплових контактів використовували галій-індієву евтектику.

Один кінець зразка нагрівають (зазвичай за допомогою електронагрівача), інший залишають холоднішим. Різниця температур ΔT має бути стабільною й контрольованою. Надто велика ΔT може викликати небажані термодинамічні процеси в матеріалі, тому зазвичай використовують помірні градієнти (від кількох градусів до кількох десятків градусів).

Для досліджуваних нами кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ тип провідності визначався в інтервалі температур 20-90 °С з кроком $\Delta T=5$ °С. Для реєстрації температури ми використовували мультиметри типу M890G та термопари К-типу (Chromel–Alumel).

Після створення різниці температур між холодним і нагрітим кінцями виникає термоелектрорушійна сила, яку вимірюють високочутливим вольтметром. Важливо фіксувати не лише величину, а насамперед знак термо-

ЕРС. У дослідженнях, проведених нами, використовувався електрометр Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter.

Термо-ЕРС зумовлена рухом носіїв заряду від гарячої області до холодної. Тип вільних носіїв заряду визначав полярність вимірюваної напруги. Якщо гарячий торець зразка виявляється зарядженим позитивно, то носіями струму є електрони, і матеріал має *n*-тип провідності. Якщо ж гарячий кінець набуває негативного заряду, це означає, що основними носіями заряду є дірки, тобто матеріал належить до *p*-типу провідності. Фізична причина цього полягає в тому, що при нагріванні носії в області вищої температури отримують вищу кінетичну енергію та переходять у холоднішу частину зразка. Переміщення електронів і дірок створює електричне поле протилежного знаку, що й реєструється як термо-ЕРС.

Отже, термоелектричний метод визначення типу провідності зводиться до створення контрольованого температурного градієнта в напівпровіднику та вимірювання виникаючої термо-ЕРС. Знак напруги однозначно показує, яким типом носіїв - електронним чи дірковим - характеризується матеріал. Методика визначення знаку коефіцієнта термо-ЕРС, яку ми використовували, описана в [41].

Обробку експериментальних даних виконували за допомогою табличного процесора Microsoft Excel, який використовували для систематизації результатів та проведення необхідних розрахунків. Побудову графіків і візуалізацію залежностей здійснювали у програмному середовищі OriginPro 2016, що забезпечувало зручне оформлення та детальний аналіз отриманих даних.

2.4. Вимірювання питомої електропровідності кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

Для оцінки значень питомої електропровідності (σ) спершу визначали геометричні розміри монокристалічних зразків за допомогою мікрометра та штангенциркуля. Вимірювання σ проводили при кімнатній температурі ($T \approx 300 \text{ K}$). Виміри електричного опору зразків здійснювали цифровим омметром Щ-34.

Для обчислення питомого опору використовували формулу [44]:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad , \quad (2.2)$$

де R – опір зразка, ρ - питомий опір, S - площа поперечного перерізу зразка, l - довжина зразка.

$$S = a \cdot b \quad (2.3)$$

де (2.3) a – ширина, b – товщина досліджуваного зразка.

З формули (2.2) та (2.3) отримаємо:

$$\rho = R \frac{(a \cdot b)}{l} \quad (2.4)$$

Враховуючи, що

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

та з врахуванням (2.4), отримаємо формулу для розрахунку значень σ :

$$\sigma = \frac{1}{R \cdot (a \cdot b)} \quad .$$

2.5. Дослідження оптичних властивостей кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

Вивчення спектрального розподілу коефіцієнта поглинання світла проводили на експериментальній установці, побудованій на базі монохроматора МДР-208. Джерелом випромінювання слугувала галогенна лампа розжарювання потужністю 20 Вт. Оптичний сигнал реєстрували за допомогою фотоприймача на основі кремнію, після чого через послідовний порт *RS-232* сигнал надходив на комп'ютер, де аналого-цифровий перетворювач переводив його у цифрову форму. Для подальшої обробки даних використовували програмне забезпечення «Монохроматор». Основні складові елементи установки зображені на рис. 2.2.

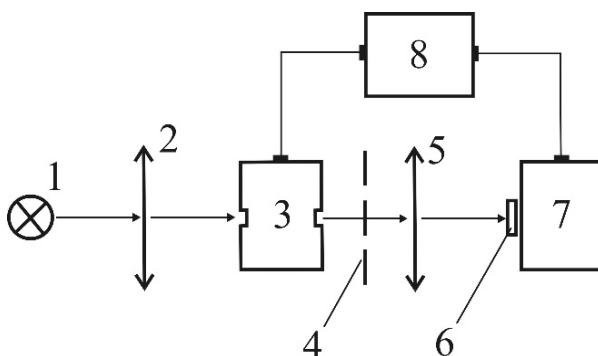


Рис. 2.2. Структурна схема установки для дослідження спектрів оптичного поглинання. [50]

Світловий потік від джерела 1 (рис. 2.2) через фокусуючу оптичну систему 2 направлявся на вхідну щілину монохроматора 3. Промінь, що виходив із вихідної щілини, проходив через модулятор 4 і за допомогою фокусуючої системи 5 фокусувався на зразку 6, який розташовувався перед фотоприймачем 7. Сигнали з фотоприймача 7 та монохроматора 3 передавалися на комп'ютер 8 для подальшої обробки. Для проведення досліджень при низьких температурах зразок розміщували в кріостаті.

Для визначення коефіцієнта поглинання світла застосовували закон Ламберта–Бугера. За умови значного поглинання у зразку він може бути записаний у вигляді [28, 30]:

$$I \approx I_0(1-R)^2 e^{-\alpha d}, \quad (2.5)$$

де I_0 – інтенсивність світла, що падає на зразок, I – інтенсивність світла, що пройшло крізь зразок, α – коефіцієнт поглинання, R – коефіцієнт відбивання при нормальному падінні, d – товщина зразка;

Експериментально визначивши значення відбитого та поглиненого світла і вимірявши товщину зразка, коефіцієнт поглинання можна визначити за формулою:

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 I_0}{I}. \quad (2.6)$$

Якщо відбивання світла врахувати лише від передньої поверхні зразка, формула для обчислення коефіцієнта поглинання світла спрощується:

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)I_0}{I}.$$

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1) У випускній кваліфікаційній роботі досліджувались нові, малодосліджені кристали твердих розчинів перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

2) Для вивчення електричних, оптичних та термоелектричних властивостей кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ застосовували добре перевірене обладнання та загальноприйняті методики. Обробку результатів і побудову графіків виконували із залученням сучасного програмного забезпечення для розрахунків та аналізу даних.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Властивості монокристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

Сполуки типу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ формуються в квазіпотрійних системах $\text{PbS(Se)}\text{--Ga}_2\text{S(Se)}_3\text{--GeS(Se)}_2$ за умов дотримання мольного співвідношення компонентів 4:2:1 [31, 32]. Отримані кристали характеризуються сукупністю специфічних фізико-хімічних параметрів, що робить їх привабливими для застосування в різних сферах сучасної напівпровідникової технології. Зокрема, речовини складу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ розглядаються як перспективні матеріали для нелінійно-оптичних систем [33].

Висока термоелектрична ефективність (коефіцієнт добротності ZT), притаманна халькогенідам свинцю PbSe(S) [35, 38, 39], зумовлює потенційну можливість використання кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та відповідних твердих розчинів у складі термоелектричних генераторів, призначених для функціонування за підвищених температур. Додатковою важливою властивістю цих сполук є їхня здатність пропускати випромінювання середнього інфрачервоного діапазону, що відкриває можливості для застосувань у чутливих ІЧ-детекторах [33].

Таким чином, сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та тверді розчини системи $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ поєднують характерні риси традиційних напівпровідників, матеріалів для нелінійної оптики та високоефективних термоелектриків, що робить їх цінними об'єктами для подальших досліджень у сфері сучасного матеріалознавства.

У даній роботі були проаналізовані кристали твердих розчинів уздовж перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ зі складом 10, 20 і 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

3.2. Оптичні властивості твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

Для визначення ширини забороненої зони E_g твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ було проаналізовано спектральні залежності коефіцієнта поглинання світла (рис. 3.1). Як видно з рис. 3.1, графік залежності $\alpha=\alpha(h\nu)$ добре лініаризується в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$, що є характерною ознакою непрямих дозволених міжзонних переходів. Для отримання величини E_g прямолінійні ділянки відповідних залежностей продовжували до точки перетину з віссю енергій, тобто до умови $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$.

Подібний характер спектральних кривих і спосіб визначення ширини забороненої зони були раніше визначені для монокристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ [31, 40]. Отримані в результаті такого аналізу значення E_g наведено в табл. 1 і продемонстровано на рис. 3.2. Для сполук $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ значення E_g взято з наведених вище літературних джерел [31, 40].

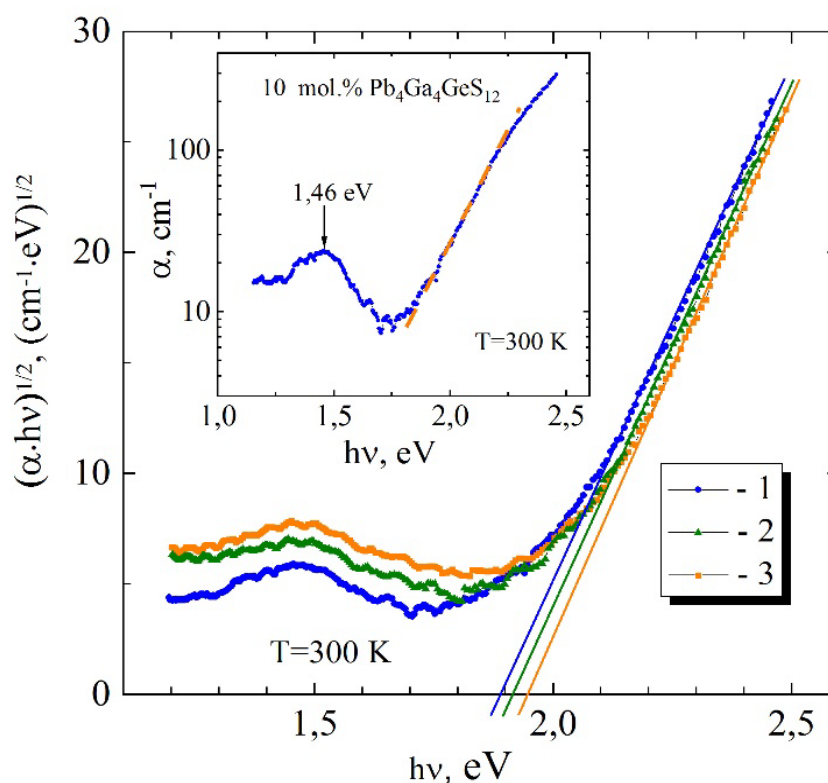


Рис. 3.1. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання світла кристалами $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з: 1 – 10 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, 2 – 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, 3 – 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

На вкладеному фрагменті рис. 3.1 подано криву $\alpha=f(h\nu)$ для кристалів системи $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ із вмістом 10 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, побудовану в напівлогарифмічних координатах. На ділянці енергій квантів світла, що не перевищують приблизно 2,2 еВ, ця залежність набуває вигляду прямої лінії, що добре простежується на рис. 3.1. Подібний характер функції $\alpha(h\nu)$ було зафіксовано також для зразків твердих розчинів із концентраціями 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

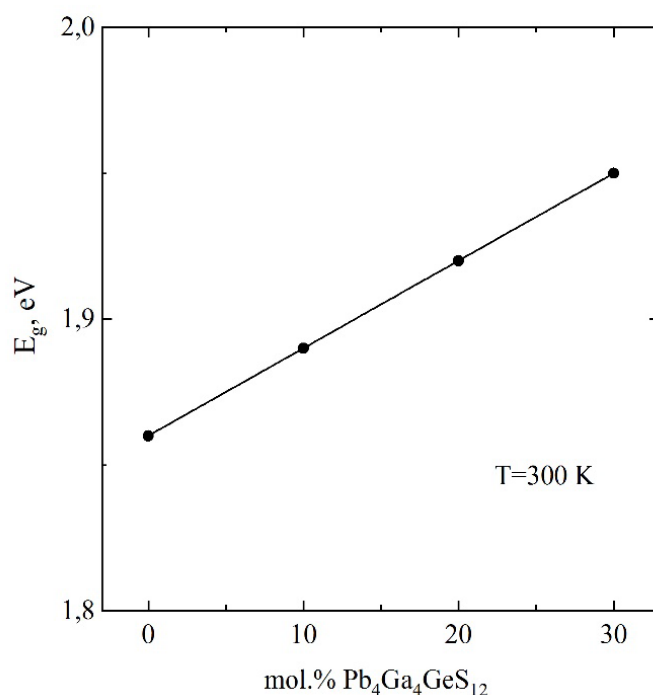


Рис.3.2. Залежність ширини забороненої зони кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ від складу.

Як видно з рисунка, така поведінка коефіцієнта поглинання відповідає правилу Урбаха [45], що вказує на домінуючий внесок «хвостів» щільності станів, спричинених структурною неупорядкованістю та локальними дефектами ґратки, у процес формування оптичних переходів.

$$\alpha(\nu) \sim \exp\left(-\frac{E_{g0} - h\nu}{\Delta_0}\right),$$

де E_{g0} - константа, пропорційна ширині забороненої зони при 0 K ; Δ_0 - характеристична енергія, яка визначає ступінь розмиття краю поглинання і

є мірою розупорядкування (дефектності) кристалічної ґратки сполук.

На спектрах поглинання світла, при енергіях квантів світла $h\nu \approx 1,46$ еВ, спостерігався максимум рис. 3.1. Така поведінка спектрального розподілу поглинання світла може обумовлюватись домішковим поглинанням. По нахилу залежності $\alpha = f(h\nu)$ (вставка на рис.3.1) оцінені значення характеристичної енергії, вона Δ_0 . Великі значення $\Delta_0 \approx 140$ меВ свідчать про високу дефектність монокристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

3.3. Електропровідність та коефіцієнт термо-ЕРС твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

Термоелектричними методами встановлено, що зразки твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ належать до напівпровідників *n*-типу провідності. На нашу думку, *n*-тип провідності може обумовлюватись вакансіями халькогеніду як донорного центру. При заміні атомів Se на атоми S ймовірність утворення вакансій S/Se може зрости. Вакансія халькогеніду в багатьох похідних Pb-систем поводить, як донор: вона звільняє електрон у зону провідності, тому напівпровідниковий матеріал стає (*n*-тип). Також однією з причин електронного типу провідності може бути те, що при утворенні твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ атоми селену частково заміщуються атомами сірки, які мають менший атомний радіус і вищу електронегативність [46, 47]. Це заміщення спричиняє певне стиснення кристалічної ґратки, тобто зменшення параметрів елементарної комірки. Така зміна впливає на просторове розташування орбіталей атомів і, відповідно, на перекривання зонних станів. У результаті цього може змінюватися ширина забороненої зони і положення країв валентної зони та зони провідності.

Для систем Pb–Ga–Ge–S(Se) характерно, що зменшення розміру аніону (перехід від Se до S) зміщує дно зони провідності до нижчих енергій. Це означає, що електронам потрібно менше енергії, щоб перейти у зону провідності, тому

концентрація вільних електронів зростає. Одночасно рівень Фермі зміщується ближче до зони провідності, що є типовою ознакою *n*-типу провідності. Таким чином, навіть без введення сторонніх домішок зміна хімічного складу через заміщення Se на S може природним чином призвести до електронної (донорної) провідності.

Також слід відмітити, що під час кристалізації складних сполук типу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}(\text{S})_{12}$ можливе утворення різних структурних дефектів, атомів заміщення (коли атом одного елемента займає позицію іншого) або міжвузлових (коли атом потрапляє в порожнину ґратки, де зазвичай немає атомів). Для цих матеріалів характерно, що атоми Pb можуть частково займати вузли, призначені для атомів Ga або Ge. Такі $\text{Pb} \rightarrow \text{Ga}$ або $\text{Pb} \rightarrow \text{Ge}$ дефекти заміщення мають надлишковий електрон, який не бере участі в хімічному зв'язку, і цей електрон переходить у зону провідності, виконуючи роль донорного центру. Подібним чином можуть діяти і міжвузлові атоми свинцю, що теж поведуться, як донори. Ймовірність утворення таких дефектів зростає при збільшенні вмісту сірки у твердому розчині, оскільки сірчисті сполуки мають сильніші міжатомні зв'язки і кристалізація відбувається швидше. Це створює умови для появи дефектів упорядкування, які термодинамічно стабілізуються внаслідок зміни складу. Саме наявність цих донорних дефектів забезпечує переважання електронної провідності над дірковою, що пояснює *n*-тип провідності у зразках із 10–30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Таблиця 3.1

Електричні, термоелектричні та оптичні параметри кристалів

$\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$	Тип провідності	σ , $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$	α , мкВ/К	$\alpha^2\sigma$, $10^{-6} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}^2$	E_g , еВ
10	n	81	205	3,4	1,89
20	n	170	220	8,2	1,92
30	n	77	240	4,4	1,95

Значення питомої електропровідності кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ при $T=300\text{ K}$ представлені в табл. 3.1. Високі значення питомої електропровідності можуть свідчити про те, що стан даних сполук при кімнатних температурах є близьким до виродженого.

З даних, представлених в табл. 3.1., видно, що збільшення вмісту другої компоненти в твердих розчинах $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ призводить до зростання коефіцієнта термо-ЕРС. Маючи високі значення коефіцієнта термо-ЕРС, досліджувані кристали можна використовувати для розробки чутливих термодатчиків.

3.4. Термоелектрична потужність твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

Завдяки високим значенням коефіцієнта термо-ЕРС, досліджувані $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20, 30 мол. % $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є перспективними для застосування у створенні термодатчиків. Слід відмітити, що ефективність термоелектричного генератора залежить від термоелектричної якості матеріалів, які в ньому використовуються. Термоелектрична добротність таких матеріалів визначається наступною формулою [11, 12]:

$$Z \cdot T = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\chi_{tot}} \cdot T \quad (3.1),$$

де $Z \cdot T$ – термоелектрична добротність, S – коефіцієнт термо-ЕРС, σ – питома електропровідність, χ_{tot} – повний коефіцієнт теплопровідності, T – температура.

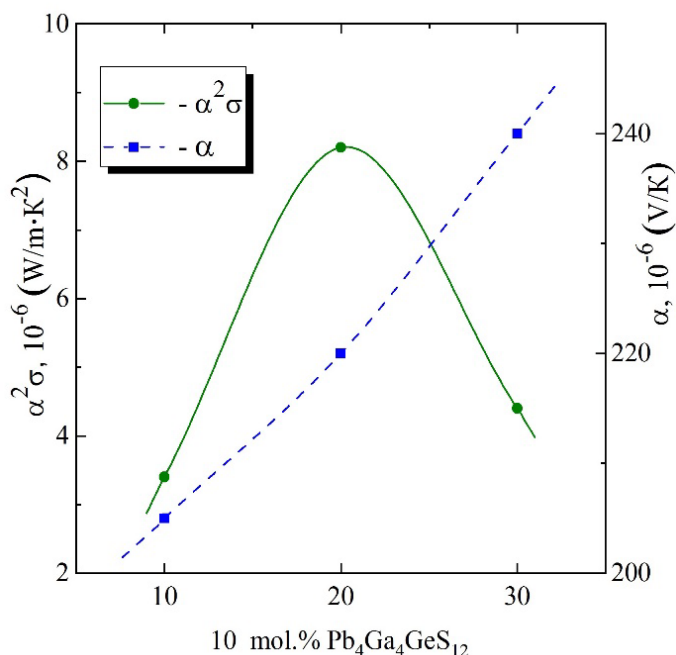


Рис.3.3. Залежність термоелектричної потужності та коефіцієнта термо-ЕРС кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ від вмісту $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

У формулі (3.1) добуток $\alpha^2\sigma$ називають термоелектричною потужністю матеріалу. Значення термоелектричної потужності для твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ подані в табл. 3.1 та графічно на рис. 3.3. Як видно з рис. 3.1, максимальні значення термоелектричної потужності спостерігаються у сполук $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. З формули (3.1) випливає, що така поведінка термоелектричної потужності для цих зразків значною мірою зумовлена збільшенням питомої електропровідності. Водночас слід відзначити, що визначення χ_{tot} для досліджуваних кристалів залишається важливим завданням [48].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

- 1) Кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ належать до напівпровідників *n*-типу провідності.
- 2) Найвищі значення питомої електропровідності ($\sigma \approx 170 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) властиві твердим розчинам $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 3) Значення коефіцієнтів термо-ЕРС становили 205 мкВ/К, 220 мкВ/К, 240 мкВ/К для кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 4) Напівпровідникові матеріали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є перспективними для виготовлення термодатчиків.
- 5) Оцінені значення ширини забороненої зони становили 1,89 еВ, 1,92 еВ, 1,95 еВ для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

ВИСНОВКИ

- 1) Тверді розчини $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ належать до напівпровідників *n*-типу провідності.
- 2) Коефіцієнт термо-ЕРС в інтервалі температур 20-90 °С становив 205, 220, 240 мкВ/К для кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ відповідно.
- 3) Усі досліджувані тверді розчини $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ виявились низькоомними сполуками з питомою електропровідністю 81, 170, 77 (Ом·м)⁻¹ для зразків з вмістом 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 4) Максимальні значення термоелектричної потужності $\alpha^2 \cdot \sigma = 8,2 \cdot 10^{-6}$ Вт/м·К² властиві сполукам $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 5) Оцінені на основі спектрів поглинання світла значення ширини забороненої зони становили 1,89 еВ, 1,92 еВ, 1,95 еВ для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.
- 6) Маючи високі значення коефіцієнта термо-ЕРС, напівпровідникові матеріали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є перспективними матеріалами для термодатчиків.
- 7) Практичне значення результатів досліджень фізичних властивостей кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ проявляється у можливості їхнього застосування в інфрачервоних детекторах, оптоелектроніці, термоелектричних матеріалах та нелінійній оптиці.
- 8) Контрольований підбір складу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ дозволяє регулювати оптичну прозорість, фоточутливість, електричні та термоелектричні характеристики.
- 9) Кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ можуть слугувати модельними об'єктами для дослідження взаємозв'язку між кристалічною структурою та фізико-хімічними властивостями.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Новосад О., Шигорін О., Беллагра Х.К., Піскач Л., Гомілко В. Термоелектричні та оптичні властивості кристалів твердих розчинів по перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *Фізика та освітні технології*, 2025. №1. С. 108–113.
2. Шигорін О.П., Новосад О.В., Гомілко В.В. Термоелектричні властивості твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *VI-і читання Анатолія Вадимовича Свідзинського : матеріали доповідей* (м. Луцьк, 28 лютого – 01 березня 2025 р.). Луцьк, 2025. С. 71-72.
3. Гомілко В.В., Шигорін О.П., Новосад О.В. Оптичні властивості кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень*: матеріали XIX Міжнар. наук.-практ. конф., м. Луцьк, 13-14 травн. 2025 р. Луцьк : ВНУ ім. Лесі Українки, 2025. С. 805-807.
4. Новосад О.В., Шигорін О.П., Піскач Л.В., Гомілко В.В. Оптичні та термоелектричні властивості кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матеріали VI Міжнар. наук. конф., Луцьк-Світязь, 9-12 черв. 2025 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2025. С. 101-102.
5. Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Готра З.Ю. Фізика процесів у напівпровідниках та елементах електроніки : курс лекцій. Івано-Франківськ : Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. 263 с.
6. Третяк О.В., Лозовський В.З. Основи фізики напівпровідників: Підручник: У 2 т. Київ: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2007. 338 с.
7. Глухов О.В., Кравчук О.О., Левченко Є.В., Грицунов О.В., Ануфрієв В.В. Фізика напівпровідників. Частина 1. Основи фізики напівпровідників : навч. посіб. для студентів ЗВО. Харків : ХНУРЕ, 2023. 110 с.

8. Царенко О.М. Основи фізики напівпровідників і напівпровідникових приладів: навчальний посібник. Кіровоград: РВВ КДПУ ім. В. Винниченка, 2011. 243 с.
9. Чебаненко А.П., Каракіс Ю.М. Фізика напівпровідників. Ч. VI. Визначення параметрів напівпровідників без участі оптичного збудження : навч.-метод. посіб. до спец. курсу лекцій «Фізика напівпровідників». Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2023. 90 с.
10. Оптимальне управління властивостями термоелектричних матеріалів і приладів. Чернівці : Прут, 1992. 264 с.
11. D.M. Rowe, Handbook of thermoelectrics. New. York : CRC Press, 1995. 720 pp.
12. Enrique Macia. Thermoelectric Materials: Advances and Applications. CRC Press, 2015. 364 p.
13. Новосад О.В. Елементна база напівпровідникової електроніки: лабораторний практикум. Луцьк : Волин. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2024. 84 с.
14. Проценко І.Ю., Однодворець Л.В. *Технологія одержання і фізичні властивості плівкових матеріалів та основи мікроелектроніки (практикуми)* : навч. посіб. Суми : СумДУ, 2020. 231 с.
15. Бондаренко І.М., Бородін О.В., Карнаушенко В.П., Васильєв Ю.С. Прилади та пристрої інтегральної електроніки. Частина 1: навч. посібник для студентів ЗВО. Харків: ХНУРЕ, 2020. 228 с.
16. Мар'янчук П.Д., Козярський І.П. Електронні процеси в напівпровідниках. Чернівці: Чернівецький нац. ун-т., 2016. 132 с.
17. Цибульський Л.Ю. Фізичні основи електроніки. Ч.1: Фізика твердого тіла. К.: НТУУ «КПІ», 2016. 250 с.
18. Дрозденко К.С. Фізичні основи електроніки: курс лекцій. К.: НТУУ «КПІ», 2021. 153 с.
19. Фізичні основи сенсорики: Конспект лекцій [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка» / КПІ

ім. Ігоря Сікорського; уклад.: В.М. Коваль. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 130 с.

20. Горват А.А., Височанський Ю.М. Фізичні основи сенсорики. Навчальний посібник. Ужгород, УжНУ, 2007. 120 с.

21. Фершал М.В. Аналітичні сенсорні системи: навчальний посібник. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2022. 220 с.

22. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Криницький О.С. Досягнення і проблеми термоелектрики 1. Історичні аспекти (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, №2. С. 297-318.

23. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Галушак М.О., Матеїк Г.Д. Досягнення і проблеми термоелектрики II. Основні положення теорії термоелектричних явищ (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С. 574-585

24. Рожен О. Термоелектрика: від Алессандро Вольта до Лук'яна Анатичука. *Дзеркало тижня*. 2005. 17-23 верес. № 36. С. 14.

25. Черкез Р.Г. Проникні термоелементи з функціонально-градієнтних матеріалів: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / НАН України та МОН України; Інститут термоелектрики. Чернівці, 2004.

26. Поплавко Ю.М. Фізика твердого тіла : підручник. В 2-х томах. Том 2: Діелектрики, напівпровідники, фазові переходи. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017. 379 с.

27. Сминтина В.А. Фотоелектронні та фотоелектричні процеси у напівпровідниках : підручник. Одеса : Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2018. 220 с.

28. Klingshirn C.F. Semiconductor Optics : Graduate Texts in Physics. Berlin : Heidelberg : Springer, 2012. 849 p.

29. Yu P.Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. Berlin : Heidelberg : Springer, 2010. 778 p.

30. Fox M. Optical Properties of Solids. Oxford : Oxford University Press, 2010. 360 p.

31. Bellagra H., Nyhmatullina O., Kogut Y., Myronchuk H., Piskach L. Photoconductivity of the Single Crystals $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ and $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MPDI): Proceedings*. 2020. Vol. 62, №1. P. 3-8.
32. Bellagra, H.K., Kogut, Y.M., Piskach, L.V. Component Interaction in the Quasi-Ternary System $\text{PbSe}\text{--}\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{--}\text{GeSe}_2$. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2023. V. 44. P. 3-16.
33. Chen, Y.K., Chen, M.C., Zhou, L.J., Chen, L., Wu, L.M. Syntheses, structures, and nonlinear optical properties of quaternary chalcogenides: $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeQ}_{12}$ (Q=S, Se). *Inorg. Chem.* 2013. Vol.52. P. 8334–8341.
34. Yang J. Designing Advanced Thermoelectric Materials for Automotive Applications, *2004 DOE/EPRI High Efficiency Thermoelectric Workshop*, CA, San Diego, Feb. 19. 2004.
35. Rowe D.M., *Handbook of thermoelectrics*. New. York, CRC Press, 1995. 703 p.
36. Enrique Macia. Thermoelectric Materials: Advances and Applications. CRC Press, 2015. 364 p.
37. Stabler, F.R. Commercialization of thermoelectric technology. *Mat. Res. Soc. Symp.* 1999. Proc. Vol. 886. P. 145-157.
38. D.M. Freik, L.I. Nykyruy, R.O. Dzumedzey et al. Thermoelectric Figure of Merit Optimization of PbX (X=S, Se, Te) Crystals. *Physics and chemistry of solid state*. 2013. vol. 14. P. 383–389.
39. Новосад О., Пішова П., Божко В., Шпак В. Термoeлектрична добротність монокристалів $(\text{AgSb})_{1-x}\text{Pb}_x\text{Se}_2$. *Фізика та освітні технології*. 2021. №. 1. С. 39–45.
40. Myronchuk G.L., Nyhmatullina O., Rudysh M.Y. et al. Impact of Structural Defects on the Electronic and Optical Properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{Ge}(\text{S},\text{Se})_{12}$ Crystals. *Physica B: Condensed Matter*. 2025. Vol. 699. P. 416834. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416834>

41. Novosad O., Shygorin P., Bozhko V., Pishova P., Venhryn B., Goldun V. Electrical and Thermoelectrical Properties of PbSe–AgSbSe₂ Monocrystals. *Proceedings of 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering*, Lviv-Slavske, Ukraine, February 22–26, 2022, P. 798–801.
42. Новосад О.В., Божко В.В., Федосов С.А., Шигорін П.П. Термоелектричні властивості монокристалів AgSbSe₂–PbSe. *Перспективні технології та прилади*. 2020. №. 17. С. 183–189.
43. Новосад О., Пішова П., Божко В., Шпак В. Термоелектрична добротність монокристалів (AgSb)_{1-x}Pb_xSe₂. *Фізика та освітні технології*. 2021. №. 1, С. 39–45.
44. Кучерук І.М., Горбачук І.Т., Луцик П.П. Загальний курс фізики: У трьох томах. Т.2. Електрика і магнетизм. Київ: Техніка, 2006. 452 с.
45. Studenyak I., Kranjec M., Kurik M. Urbach Rule in Solid State Physics. *International Journal of Optics and Applications*. 2014. Vol.4. № 3. P. 76-83.
46. Shannon R.D.. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 32, 1986, p. 751–767.
47. Lide D. R. Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 2014.
48. Новосад О. Теплопровідність та термоелектрична добротність твердих розчинів CuIn₅S₈-CdIn₂S₄. *Фізика та освітні технології*, 2023. №2. С. 30–35.
49. Поплавко Ю.М., Ільченко В.І., Воронов А.С., Якименко Ю.І. Фізичне матеріалознавство. Ч. 3. Напівпровідники. К.: Політехнік, 2011.
50. Новосад О.В. Електричні, фотоелектричні та оптичні властивості монокристалів Cu_{1-x}Zn_xInSe₂ та Cu_{1-x}Zn_xInS₂ та бар'єрних структур на їх основі : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.10. Київ, 2016. 149 с.