

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

Кафедра експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій

На правах рукопису

ГАВРИЛЮК МИКОЛА ДМИТРОВИЧ

**ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8(\text{Se}_8)$**

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) ПБ

ЛУЦЬК – 2025

АНОТАЦІЯ

Гаврилюк М.Д. Електричні та термоелектричні властивості монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8(\text{Se}_8)$.

Напівпровідникові кристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ привертають увагу дослідників завдяки поєднанню низки фізичних властивостей, які роблять їх перспективними для практичного використання в сучасній електроніці та енергетиці. Дані матеріали належать до класу складних халькогенідних напівпровідників, для яких характерні анізотропія електричних і теплових параметрів, наявність виражених термоелектричних ефектів та чутливість до зовнішніх впливів, зокрема температури й електричного поля.

Особливий інтерес становить можливість керування електропровідністю та термо-ЕРС у кристалах $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ шляхом зміни температурних режимів або дефектного складу, що відкриває перспективи їх застосування у термоелектричних перетворювачах, датчиках температури та елементів енергозбереження. Крім того, наявність порівняно вузької забороненої зони та складної кристалічної ґратки зумовлює специфічні механізми перенесення заряду, які можуть бути використані при створенні функціональних матеріалів з наперед заданими параметрами.

Дослідження фізичних властивостей цих кристалів є актуальним завданням прикладної фізики, оскільки дозволяє встановити взаємозв'язок між кристалічною структурою, дефектним станом та макроскопічними електричними і термоелектричними характеристиками. Отримані в роботі результати не лише поглиблюють фундаментальні уявлення про процеси перенесення заряду в складних напівпровідниках, але й створюють наукове підґрунтя для розробки нових матеріалів і приладів з покращеними експлуатаційними характеристиками.

У першому розділі кваліфікаційної роботи розглянуті та проаналізовані електричні та термоелектричні явища в напівпровідниках. Другий розділ кваліфікаційної роботи присвячений методиці одержання та дослідження деяких електричних та термоелектричних явищ в монокристалах $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та

$\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$. У третьому розділі представлені результати експериментальних досліджень деяких електричних та термоелектричних явищ в монокристалах $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$.

Наукова новизна досліджень, проведених у роботі, полягає в тому, що встановлено, що монокристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ є напівпровідниками *p*-типу провідності. Показано, що дірковий характер електропровідності обумовлений домінуванням акцепторних дефектів, насамперед V_{Pb} . Нестехіометрія за халькогенідом (S, Se) сприяє формуванню акцепторних рівнів і зміщенню рівня Фермі до валентної зони. Особливості зонної структури та значна ковалентна складова хімічного зв'язку забезпечують ефективну генерацію дірок у широкому температурному інтервалі. Для монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ при кімнатній температурі отримано відносно високі значення коефіцієнта Зеєбека ($\alpha \approx 110$ мкВ/К) та питомої електропровідності ($\sigma \approx 60$ Ом⁻¹·м⁻¹). Розрахована термоелектрична потужність монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ ($\alpha^2 \sigma \approx 0,7 \cdot 10^{-6}$ Вт/(м·К²)) свідчить про перспективність цих кристалів для використання при розробці чутливих термодотчиків. Монокристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ характеризуються невисокою електропровідністю ($\sigma \approx 10^{-7}$ Ом⁻¹·м⁻¹), що обумовлено широкою забороненою зоною та низькою концентрацією вільних носіїв заряду. Температурна залежність електропровідності в сполуках $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ має термоактиваційний характер з енергією активації $E_a \approx 0,6$ еВ. Отримані в кваліфікаційній роботі результати вказують на визначальну роль дефектної структури та хімічного складу у формуванні електричних і термоелектричних властивостей досліджуваних халькогенідних монокристалів.

Ключові слова: монокристали, коефіцієнт Зеєбека, питома електропровідність, дефекти.

ABSTRACT

Havryliuk M.D. Electrical and Thermoelectric Properties of $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8(\text{Se})_8$ Single Crystals

Semiconducting crystals $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ and $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ attract considerable research interest due to a combination of physical properties that make them promising for practical applications in modern electronics and energy technologies. These materials belong to the class of complex chalcogenide semiconductors, which are characterized by anisotropy of electrical and thermal parameters, pronounced thermoelectric effects, and sensitivity to external influences, particularly temperature and electric fields.

Of particular interest is the possibility of controlling the electrical conductivity and thermoelectric electromotive force (thermo-EMF) in $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ and $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ crystals by varying temperature regimes or defect composition, which opens prospects for their use in thermoelectric converters, temperature sensors, and energy-saving devices. In addition, the presence of a relatively narrow band gap and a complex crystal lattice gives rise to specific charge-transport mechanisms that can be exploited in the design of functional materials with tailored properties.

The investigation of the physical properties of these crystals is an important task of applied physics, as it enables establishing correlations between crystal structure, defect states, and macroscopic electrical and thermoelectric characteristics. The obtained results not only deepen fundamental understanding of charge and heat transport processes in complex semiconductors, but also provide a scientific basis for the development of new materials and devices with improved performance characteristics.

In the first chapter of the qualification thesis, electrical and thermoelectric phenomena in semiconductors are reviewed and analyzed. The second chapter is devoted to the methods of crystal growth and to the experimental techniques used to study selected electrical and thermoelectric phenomena in $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ and $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ single crystals. The third chapter presents the results of experimental

investigations of certain electrical and thermoelectric properties of $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ and $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ single crystals.

The scientific novelty of the research lies in establishing that $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ and $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ single crystals are p-type semiconductors. The hole-type conductivity is caused by the dominance of intrinsic acceptor defects, primarily lead vacancies. Nonstoichiometry with respect to the chalcogen component (S, Se) promotes the formation of acceptor levels and shifts the Fermi level toward the valence band. Features of the band structure and a significant covalent component of chemical bonding ensure efficient hole generation over a wide temperature range. For $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ single crystals at room temperature, relatively high values of the Seebeck coefficient ($\alpha \approx 110 \text{ } \mu\text{V/K}$) and electrical conductivity ($\sigma \approx 60 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) were obtained. The calculated thermoelectric power factor of $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ ($\alpha^2 \sigma \approx 0,7 \times 10^{-6} \text{ W/(m} \cdot \text{K}^2)$) indicates the promise of these crystals for use in the development of sensitive thermal sensors. $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ single crystals are characterized by extremely low electrical conductivity ($\sigma \approx 10^{-7} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), which is due to a wide band gap and a low concentration of charge carriers. The temperature dependence of the electrical conductivity of $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ exhibits a thermally activated behavior with an activation energy of $E_a \approx 0,6 \text{ eV}$. The obtained results indicate the decisive role of defect structure and chemical composition in the formation of the electrical and thermoelectric properties of the studied chalcogenide single crystals.

Keywords: single crystals, Seebeck coefficient, electrical conductivity, defects.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ В НАПІВПРОВІДНИКАХ.....	12
1.1. Електропровідність напівпровідникових матеріалів.....	12
1.1.1. Загальні положення.....	12
1.1.2. Рухливість вільних носіїв заряду.....	13
1.1.3. Електропровідність напівпровідників	17
1.2. Термоелектричні явища в напівпровідниках	21
1.2.1. Загальні відомості про термоелектричні явища	21
1.2.2. Ефект Зеебека у напівпровідниках.....	23
1.2.3. Контактна складова термо-ЕРС.....	28
1.2.4. Об'ємна складова термо-ЕРС	30
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	36
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	38
2.1. Передумови та причини вибору фізичних властивостей монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ для досліджень.....	38
2.2. Підготовка зразків монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ до вимірювань.....	39
2.3. Визначення типу провідності та коефіцієнта Зеебека кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$	40
2.4. Дослідження температурної залежності електропровідності кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$	43
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	44
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	45
3.1. Використання монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ та роль дефектів кристалічної решітки	45
3.2. Тип провідності монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$	46
3.3. Електричні та термоелектричні властивості монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$	48

3.4. Температурна залежність електропровідності монокристалів	
$\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$	51
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	53
ВИСНОВКИ.....	54
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	55

ВСТУП

Напівпровідникові кристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ привертають увагу дослідників завдяки поєднанню низки фізичних властивостей, які роблять їх перспективними для практичного використання в сучасній електроніці та енергетиці. Дані матеріали належать до класу складних халькогенідних напівпровідників, для яких характерні анізотропія електричних і теплових параметрів, наявність виражених термоелектричних ефектів та чутливість до зовнішніх впливів, зокрема температури й електричного поля.

Особливий інтерес становить можливість керування електропровідністю та термо-ЕРС у кристалах $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ шляхом зміни температурних режимів або дефектного складу, що відкриває перспективи їх застосування у термоелектричних перетворювачах, датчиках температури та елементів енергозбереження. Крім того, наявність порівняно невеликої забороненої зони та складної кристалічної ґратки зумовлює специфічні механізми перенесення заряду, які можуть бути використані при створенні функціональних матеріалів з наперед заданими параметрами.

Дослідження фізичних властивостей цих кристалів є актуальним завданням прикладної фізики, оскільки дозволяє встановити взаємозв'язок між кристалічною структурою, дефектним станом та макроскопічними електричними і термоелектричними характеристиками. Отримані результати не лише поглиблюють фундаментальні уявлення про процеси перенесення заряду й тепла в складних напівпровідниках, але й створюють наукове підґрунтя для розробки нових матеріалів і приладів з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Мета наукового дослідження:

- 1) Дослідити електричні властивості монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$.
- 2) Дослідити термоелектричні властивості монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$.

3) Обґрунтувати та дати фізичну інтерпретацію результатів досліджень електричних та термоелектричних властивостей монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити наступні **завдання**:

- 1) Здійснити літературний огляд за темою кваліфікаційної роботи.
- 2) Підготувати зразки до вимірювань.
- 3) Підготувати обладнання та установки для експериментальних досліджень електричних та термоелектричних властивостей монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$.
- 4) Термоелектричними методами встановити тип провідності монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$.
- 5) Визначити коефіцієнт Зеебека монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$.
- 6) Виміряти значення питомої електропровідності монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ при кімнатній температурі та дослідити температурну залежність електропровідності монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$.

Об'єкт дослідження: нові напівпровідникові монокристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$.

Предметом дослідження є тип провідності, питома електропровідність коефіцієнт Зеебека, температурна залежність електропровідності напівпровідникових монокристалічних сполук $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$.

Методи дослідження. Під час вивчення електричних і термоелектричних характеристик монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ застосовували апробовані експериментальні підходи та високонадійні вимірювальні засоби. Збір експериментальних даних і їх подальшу обробку здійснювали з використанням сучасної апаратури та спеціалізованого програмного забезпечення, що забезпечило підвищену точність результатів і дало можливість обґрунтовано оцінити величини експериментальних похибок.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Термоелектричними методами встановлено, що монокристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ є напівпровідниками p -типу провідності.
2. Дірковий характер провідності зумовлений домінуванням акцепторних дефектів, насамперед V_{Pb} .
3. Нестехіометрія за халькогенідом (S, Se) сприяє формуванню акцепторних рівнів і зміщенню рівня Фермі до валентної зони.
4. Особливості зонної структури та значна ковалентна складова хімічного зв'язку забезпечують ефективну генерацію дірок у широкому температурному інтервалі.
5. Для монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ за кімнатної температури отримано відносно високі значення коефіцієнта Зеєбека ($\alpha \approx 110$ мкВ/К) та питомої електропровідності ($\sigma \approx 60$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$).
6. Розрахована термоелектрична потужність $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ ($\alpha^2\sigma \approx 0,7 \cdot 10^{-6}$ Вт/(м·К 2)) свідчить про перспективність цих кристалів для використання при розробці чутливих термодотчиків.
7. Монокристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ характеризуються надзвичайно малою електропровідністю ($\sigma \approx 10^{-7}$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$), що обумовлено широкою забороненою зоною та низькою концентрацією носіїв.
8. Температурна залежність електропровідності $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ має термоактиваційний характер з енергією активації $E_a \approx 0,6$ еВ.
9. Отримані результати вказують на визначальну роль дефектної структури та хімічного складу у формуванні електричних і термоелектричних властивостей досліджуваних халькогенідних монокристалів.

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 на конференціях [1, 2]:

1. Шигорін О.П., Гаврилюк М.Д. Новосад О.В. Електричні та термоелектричні властивості кристалів $Pb_3Ga_2GeSe_8$. *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. 821-823.

2. Шигорін О.П., Новосад О.В., Піскач Л.В., Гаврилюк М.Д. Термоелектричні властивості кристалів $Pb_3Ga_2GeSe_8$. *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матеріали VI Міжнар. наук. конф., Луцьк-Світязь, 9-12 черв. 2025 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2025. С. 123.

РОЗДІЛ 1

ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ В НАПІВПРОВІДНИКАХ

1.1. Електропровідність напівпровідникових матеріалів

1.1.1. Загальні положення

Під час вивчення процесів, що відбуваються з носіями заряду в твердих кристалічних матеріалах, особливу увагу приділяють так званим кінетичним явищам. Саме вони описують поведінку електронів і дірок у відповідь на дію різноманітних зовнішніх факторів, наприклад електричних та магнітних полів, а також температурних градієнтів. Ці процеси мають фундаментальне значення, оскільки визначають роботу більшості електронних і напівпровідникових приладів.

До таких явищ відносять кілька ключових фізичних ефектів. Передусім це електропровідність, яка описує здатність матеріалу проводити електричний струм за рахунок впорядкованого руху носіїв заряду. Крім неї, важливими є термоелектричні явища, пов'язані з виникненням електрорушійної сили при наявності різниці температур між різними ділянками напівпровідника. Не менш суттєву роль відіграють гальваномагнітні ефекти, що проявляються при одночасній дії електричного та магнітного полів і дозволяють оцінювати рухливість та концентрацію носіїв заряду. Окрему групу становлять термомагнітні явища, які виникають у випадку впливу магнітного поля на матеріал із нерівномірним розподілом температури.

Усі зазначені ефекти формують основу сучасної фізики твердого тіла та мають важливе прикладне значення. На їх базі працюють вимірювальні прилади, датчики, засоби діагностики матеріалів, а також складні елементи електронних схем. Саме тому розуміння цих явищ є необхідним для розробки нових

напівпровідникових структур і вдосконалення вже існуючих технологічних рішень.

1.1.2. Рухливість вільних носіїв заряду

За наявності одного типу вільних носіїв заряду (електронів) питома електропровідність:

$$\sigma_n = en\mu_n \quad (1.1)$$

де e – заряд електрона; n - концентрація вільних електронів; μ_n – дрейфова рухливість електронів, тобто величина, яка чисельно дорівнює середній швидкості їх дрейфу v , в електричному полі одиничної напруженості E :

$$\mu_n = v/E$$

Якщо носії заряду дірки, то міркування аналогічні.

Згідно з елементарною електронною теорією «кінцева» дрейфова швидкість електронів,

$$v_k = at$$

де a - прискорення електрона під дією електричного поля; t – час релаксації, тобто середній час між двома зіткненнями електрона з ґраткою (середній час вільного пробігу). Оскільки вважається, що після кожного наступного зіткнення напрямлений рух припиняється, то початкова дрейфова швидкість $v_0 = 0$.

Другий закон Ньютона для електрона у електричному полі напруженістю E_0 має такий вигляд:

$$eE_0 = ma$$

звідки

$$a = \frac{e}{m} E_0$$

Оскільки

$$v = \frac{v_k + v_0}{2} = \frac{et}{2m} E_0$$

то остаточно отримуємо

$$\mu_n = et/2m \quad (1.2)$$

При більш строгому підході, із врахуванням розподілу електронів за швидкостями, отримують:

$$\mu_n = et/m \quad (1.3)$$

тобто вдвічі більший результат.

Якщо використовувати формулу (1.3) для одного з кристалографічних напрямів у напівпровіднику, то:

$$\mu_{ni} = \frac{e}{m_i} t \quad (1.4)$$

де μ_{ni} – рухливість електрона в одному з напрямків; m_i – відповідний компонент тензора ефективної маси.

У загальному випадку рухливість (і електропровідність) у напівпровідникових кристалах є тензором. Але оскільки в кристалах типу кремнію та германію є симетричні еквівалентні долини, то рухливість (і електропровідність) таких кристалів усереднюється і стає ізотропною:

$$\mu_{\sigma n} = \frac{1}{3} (\mu_{n1} + \mu_{n2} + \mu_{n3})$$

Крім того, за аналогією з (1.4) можна записати:

$$\mu_{\sigma n} = \frac{e}{m_{\sigma n}} t$$

Отже,

$$\frac{1}{m_{\sigma n}} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right)$$

тобто отримуємо співвідношення, з якого можна визначити ефективну масу провідності $m_{\sigma n}$. Зокрема можна знайти величину $m_{\sigma n}$ для кремнію та германію. Підрахунок дає значення: $(m_{\sigma n})_{Si}=0,22 m$; $(m_{\sigma n})_{Ge}=0,12 m$ (m – маса електрона).

У фізиці твердого тіла, коли аналізують поведінку електронів та дірок, особливу увагу приділяють процесам, що пов'язані з їх рухом під впливом електричного або магнітного полів, а також температурних градієнтів. Саме ці процеси визначають кінетичні властивості матеріалу. Вони охоплюють електропровідність, термоелектричні та гальваноманітні ефекти, а також явища, що виникають при одночасній дії температури й магнітного поля.

На відміну від спрощеної електронної теорії провідності, де зазвичай оперують лише середнім часом вільного пробігу частинки між зіткненнями, у більш точному описі вводять поняття часу релаксації τ . Під цим часом розуміють проміжок, необхідний носію заряду для повернення до рівноважного стану після припинення дії зовнішнього електричного поля. Іншими словами, τ відображає, наскільки швидко система «забуває» про порушення, викликане прикладеною напругою.

Хоча ці два параметри - час релаксації та середній час вільного пробігу - вводяться з різних міркувань, їх чисельні значення зазвичай близькі. Це пояснюється тим, що в багатьох випадках вже одне зіткнення носія заряду з перешкодою (наприклад, з дефектом кристалічної решітки чи домішкою) повністю руйнує упорядковану складову його руху. Таким чином, після такого зіткнення носій фактично втрачає набутий під дією електричного поля напрямлений імпульс, і процес релаксації завершується.

Додатково варто зауважити, що під час взаємодії електронів або дірок із тепловими коливаннями кристалічної ґратки (фононами) можливі різні переходи енергії. Носій заряду може передавати частину своєї енергії фонону, фактично «народжуючи» нове ґраткове коливання, або ж, навпаки, поглинати енергію існуючого фонона. Ці мікроскопічні процеси значною мірою визначають величину опору матеріалу та його температурну залежність. Вони ж формують механізми розсіювання, що безпосередньо впливають на значення часу релаксації.

При цьому справедливі закони збереження енергії та квазіімпульсу, тобто при народженні фонона маємо:

$$E(k) = E_1(k_1) + \hbar v_q$$

$$k = k_1 + q$$

де $E(k)$ – енергія електрона до зіткнення; k - відповідний хвильовий вектор; $E_1(k_1)$ – енергія електрона після народження нового фонона з хвильовим вектором q і енергією $\hbar v_q$. При поглинанні електроном фонона маємо:

$$E_1(k_1) = E(k) + \hbar v_q$$

$$k_I = k + q$$

де $E_I(k_I)$ – енергія електрона після поглинання фонона, k_I – хвильовий вектор цього електрона.

Механізм, описаний вище, зазвичай називають однофононним розсіянням. Його особливість полягає в тому, що ефективність такого процесу безпосередньо залежить від кількості фононів у кристалі, а їх концентрація, у свою чергу, визначається температурою. Чим вища температура ґратки, тим активніше відбуваються теплові коливання і тим вірогідніше електрони або дірки взаємодіятимуть із фононами. Тому при зростанні температури інтенсивність однофононного розсіяння закономірно збільшується.

Поряд із цим існує й інший, значно менш імовірний, але можливий механізм - багатофононне розсіяння. У такому випадку під час одного зіткнення може народжуватися або поглинатися більше ніж один фонон. Хоча внесок такого механізму у загальний процес розсіяння менший, він все ж відіграє помітну роль у складних кристалічних структурах та при високих температурах.

У реальних напівпровідникових матеріалах поведінка носіїв заряду ускладнюється ще й тим, що вони стикаються не лише з тепловими коливаннями, а й з численними структурними недосконаlostями. До таких центрів розсіяння належать точкові та лінійні дефекти, домішкові атоми, вакансії та інші порушення періодичності ґратки. Оскільки відстань між цими дефектами може бути порівнянною з довжиною хвилі електрона, їх вплив на рух носіїв стає значним.

Теоретичний розрахунок часу релаксації для кожного виду дефектів є надзвичайно складним і потребує врахування багатьох параметрів мікроструктури. Тому в практиці зазвичай використовують уже отримані узагальнені залежності рухливості електронів і дірок від температури, розраховані для різних механізмів розсіяння. Ці залежності дають можливість прогнозувати поведінку носіїв заряду в кристалі при зміні температурних умов і є основою для моделювання електрофізичних процесів у напівпровідниках.

При розсіянні тепловими коливаннями ґратки $\mu \sim T^{-3/2}$ для невідродженого

газу і $\mu \sim T^{-1}$ для виродженого. При розсіянні на іонізованих домішках $\mu \sim T^{-3/2}$. Розсіяння на нейтральних атомах домішки в кристалі практично не залежить від температури.

За наявності декількох різних типів дефектів у твердому тілі час релаксації визначається з виразу:

$$\frac{1}{t} = \sum_i \frac{1}{t_i}$$

де t_i – час релаксації в кристалі з i -м типом дефектів.

При цьому рухливість

$$m = \frac{e}{m^*} < \sum_i \frac{1}{t_i} >$$

де m^* – ефективна маса носія заряду. Однак з достатнім наближенням можна вважати, що

$$m = \left(\sum_i \frac{1}{\mu_i} \right) \quad (1.5)$$

де μ_i – рухливість носіїв заряду в кристалі з i -м типом дефекту.

У невироджених домішкових напівпровідниках залежність рухливості від температури може бути якісно описана графіком рис. 1.1. За високих температур переважає розсіяння носіїв заряду тепловими коливаннями ґратки і $\mu \sim T^{-3/2}$ за низьких температур визначальним є розсіяння на іонах домішки і $\mu \sim T^{3/2}$.

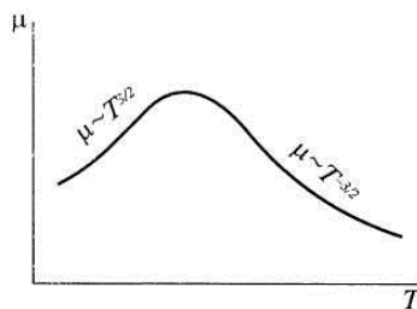


Рис. 1.1 Залежність рухливості від температури в невироджених домішкових напівпровідниках

1.1.3. Електропровідність напівпровідників

Розглянемо залежність електропровідності напівпровідників від температури і концентрації домішок. У загальному випадку питома

електропровідність є сумою, де кожен доданок визначається формулою типу (1.1). Зокрема, якщо носіями заряду є електрони і дірки, то отримуємо:

$$\sigma = enm_n + enm_p \quad (1.6)$$

В області власної електропровідності рівноважні концентрації електронів і дірок однакові тому:

$$\sigma_i = e(m_n + m_p)n_i = e(m_n + m_p)\sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (1.7)$$

де E_g – ширина забороненої зони. Хоча рухливості μ_n і μ_p , а також ефективні густина станів N_c і N_v залежать від температури, все ж основний вклад у температурну залежність σ_i дає експоненціальний член. Тому коефіцієнт перед експонентою вважатимемо константою, що спостерігається в широких інтервалах температур.

Звідси

$$\ln \sigma_i = A - \frac{0,43E_g}{2k} \frac{10^3}{T}$$

Де

$$A \sim \ln[(m_n + m_p)\sqrt{N_c N_v}]$$

тобто в області власної електропровідності $\lg \sigma_i$, є практично лінійною функцією ($1/T$); причому кутовий коефіцієнт прямої визначається шириною забороненої зони E_g , а саме:

$$tga = \frac{0,43E_g}{2k} \frac{10^3}{10^3} \text{ і } E_g = 0,4 tga, \text{ eV}$$

У домішковій області один із доданків (1,7) малий, порівняно з іншими, оскільки концентрація неосновних носіїв заряду набагато менша від концентрації основних носіїв заряду. Звідси для рівноважних концентрацій (1,7) дає одночленну експоненціальну залежність від температури аж до області виснаження домішки або, якщо така відсутня, до області власної електропровідності. В електронному напівпровіднику маємо:

$$\sigma_n = em_n \sqrt{\frac{N_c N_d}{2}} e^{\frac{E_g}{2kT}}$$

відповідно у дірковому напівпровіднику

$$\sigma_p = em_p \sqrt{\frac{N_v N_a}{2}} e^{\frac{E_g}{2kT}}$$

де N_c , N_d , N_v , N_a – густини станів в зоні провідності, донорних рівнів, валентній зоні, акцепторних рівнів відповідно.

Тоді

$$\ln \sigma_n = B - \frac{0,43E_g}{2k} \frac{10^3}{T}$$

де

$$B \sim \ln m_n \sqrt{\frac{N_c N_v}{2}}$$

Звідки

$$\operatorname{tga}_d = \frac{0,43E_d}{2k} \frac{10^3}{T}$$

$$E_d = 0,4 \operatorname{tga}_d, \text{ eV} \quad (1.8)$$

Аналогічно

$$\ln \sigma_3 = C - \frac{0,43E_a}{2k} \frac{10^3}{T}$$

де

$$C = \ln m_p \sqrt{\frac{N_v N_a}{2}}$$

Звідки

$$\operatorname{tga}_a = \frac{0,43E_a}{2k} \frac{10^3}{T}$$

$$E_a = 0,4 \operatorname{tga}_a, \text{ eV} \quad (1.9)$$

Для області виснаження домішок хід функції $\sigma(T)$ визначається залежністю $\mu(T)$. Зокрема, якщо в області виснаження μ зменшується зі збільшенням T , то $\sigma(T)$ також буде зменшуватися.

На рис. 1.3 наведено криві $\lg \sigma = f(1/T)$ для електронного напівпровідника

при різній концентрації донорів N_d і для діркового напівпровідника при різній концентрації акцепторів N_a . Якщо в обох випадках розглядається один і той самий напівпровідник (наприклад, кремній), то в області власної електропровідності крива має однаковий нахил. Кут нахилу кривих у домішковій області визначається енергією іонізації донорів і акцепторів, згідно з (1.8), (1.9). Однак у реальних напівпровідниках хід кривих може дещо відрізнятися від ідеалізованих кривих, зображених на рис. 1.3.

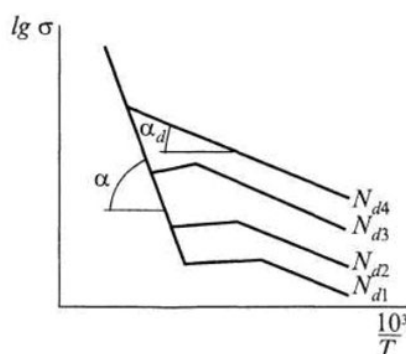


Рис. 1.3. Залежність питомої електропровідності σ від абсолютної температури T в напівпровіднику з різною концентрацією донорів N_d

При концентрації домішок порядку $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$, як, наприклад, у германії, хвильові функції електронів, пов'язаних із сусідніми домішковими атомами, починають помітно перекриватися. У реальних кристалах практично завжди присутня певна частка скомпенсованих домішок, тобто таких, коли концентрація донорів N_d дещо перевищує концентрацію акцепторів N_a . За таких умов перекриття хвильових функцій сусідніх донорних центрів створює умови для тунелювання електронів між ними. Іншими словами, електрони можуть переміщуватися від одного домішкового центру до іншого, не переходячи в зону провідності.

За дуже низьких температур, близьких до абсолютного нуля ($T \approx 0 \text{ K}$), більшість донорних рівнів лишається заповненою. У цьому випадку концентрація зайнятих електронних станів становить

$$N_d' = N_d - N_a,$$

а число вільних, незаповнених центрів дорівнює N_a . Проте навіть за такої

температури можлива провідність по домішкових рівнях, тобто переміщення електронів відбувається не в зоні провідності, а всередині системи локалізованих домішкових станів.

Водночас між окремими домішковими центрами відстань залишається досить великою, тому рухливість електронів у такій “домішковій провідності” значно менша порівняно з рухливістю електронів у зоні провідності. Саме тому при збільшенні температури електрони поступово отримують можливість переходити в зону провідності, де їхня рухливість вища, і звичайна зонна електропровідність починає переважати.

Якщо ж концентрацію домішок і далі збільшувати, то перекриття хвильових функцій між сусідніми домішковими центрами стає настільки сильним, що окремі локалізовані рівні перестають існувати як ізольовані стани. Вони розширюються у вигляді смуги енергетичних рівнів, яка утворює так звану домішкову зону всередині забороненої зони напівпровідника або діелектрика. У такій зоні густина електронних станів уже не дорівнює нулю, на відміну від “чистої” забороненої зони.

Подальше збільшення кількості донорів може призвести до того, що сформована домішкова зона зникається із зоною провідності. Аналогічно, для напівпровідника р-типу за високих концентрацій акцепторів домішкова зона може злитися з валентною зоною. Внаслідок цього матеріал починає проявляти властивості, близькі до металевих, оскільки енергетичні заборони для переходу носіїв заряду суттєво зменшуються або взагалі зникають.

1.2. Термоелектричні явища в напівпровідниках

1.2.1. Загальні відомості про термоелектричні явища в напівпровідниках

Термоелектричні явища в напівпровідниках посідають важливе місце серед фізичних процесів, що пов'язують електричні та теплові властивості

твердих тіл. Їхня суть полягає у взаємному перетворенні теплової та електричної енергії, яке зумовлене рухом носіїв заряду в умовах температурного градієнта або електричного струму. Саме напівпровідники є найбільш придатними матеріалами для прояву та практичного використання термоелектричних ефектів, оскільки їхні електрофізичні параметри можна змінювати в широких межах шляхом легування, структурних модифікацій і зміни температури.

Найбільш відомим термоелектричним явищем є ефект Зеєбека. Він полягає у виникненні електрорушійної сили в замкненому колі, складеному з двох різнорідних провідників або напівпровідників, за наявності різниці температур між контактами. У напівпровідниках величина термо-ЕРС істотно залежить від типу провідності, концентрації носіїв заряду та механізмів їх розсіяння. Для матеріалів n- і p-типу знак коефіцієнта Зеєбека є протилежним, що широко використовується при створенні термоелектричних пар. Завдяки цьому ефекту можливе пряме перетворення теплової енергії в електричну без використання рухомих частин, що є важливою перевагою термоелектричних пристроїв.

Зворотним до ефекту Зеєбека є ефект Пельтьє, який проявляється у виділенні або поглинанні тепла на межі двох різнорідних матеріалів при протіканні через контакт електричного струму. У напівпровідникових структурах цей ефект виражений значно сильніше, ніж у металах, що пов'язано з особливостями енергетичного спектра та участю носіїв заряду в перенесенні тепла. Напрямок теплового потоку залежить від напрямку струму та типу провідності матеріалів, що дозволяє реалізувати кероване охолодження або нагрівання. Саме ефект Пельтьє лежить в основі роботи термоелектричних охолоджувачів, які застосовуються в електроніці, оптоелектронних приладах і системах стабілізації температури.

Окрім зазначених ефектів, у напівпровідниках проявляється також ефект Томсона, який виникає в однорідному матеріалі за одночасної дії електричного струму та температурного градієнта. У цьому випадку вздовж провідника відбувається додаткове виділення або поглинання тепла, величина якого визначається коефіцієнтом Томсона. Хоча на практиці цей ефект складніше

відокремити експериментально, він є важливим для повного опису термоелектричних процесів і тісно пов'язаний з ефектами Зеєбека та Пельтьє через фундаментальні термодинамічні співвідношення.

Практичне використання термоелектричних явищ у напівпровідниках ґрунтується на оптимальному поєднанні високого коефіцієнта Зеєбека, достатньої електропровідності та низької теплопровідності матеріалу. Саме тому значна увага приділяється пошуку й дослідженню нових напівпровідникових сполук і твердих розчинів зі складною кристалічною структурою, у яких перенесення тепла фононами є пригніченим, тоді як електричні властивості залишаються сприятливими. Такі матеріали є основою для створення ефективних термоелектричних генераторів і холодильних елементів.

У прикладному аспекті термоелектричні ефекти широко використовуються для перетворення відпрацьованого тепла в електричну енергію, зокрема в автономних джерелах живлення, космічній техніці та системах утилізації теплових втрат. Термоелектричні генератори відзначаються високою надійністю, довговічністю та можливістю роботи в широкому діапазоні температур. Окремий напрям застосування пов'язаний зі створенням високочутливих температурних датчиків, у яких термо-ЕРС безпосередньо відображає зміну температури.

Таким чином, термоелектричні явища в напівпровідниках є важливим об'єктом фізичних досліджень і водночас ефективним інструментом для вирішення практичних завдань сучасної науки й техніки. Їх вивчення дозволяє глибше зрозуміти процеси перенесення заряду та енергії в твердих тілах і сприяє розробці нових функціональних матеріалів для енергетики, електроніки та приладобудування.

Розглянемо більш детально ефект Зеєбека.

1.2.2. Ефект Зеєбека у напівпровідниках

В 1823 р. Т. Зеєбек встановив, що в електричному колі, яке складається з двох різнорідних провідників 1 і 2, виникає електрорушійна сила U_T , якщо

контакти цих провідників А і В підтримуються при різних температурах T_T і T_x (рис. 2.1, б). Ця ЕРС називається термоелектрорушійною силою.

Як показує експеримент, у порівняно незначному діапазоні температур вона пропорційна різниці температур контактів А і В:

$$U_T = \alpha(T_T - T_x) \quad (2.1)$$

Коефіцієнт пропорційності

$$\alpha = \frac{dU_T}{dT} \quad (2.2)$$

називають диференційною або питомою термо-ЕРС. Він залежить від природи провідників, які дотикаються, і від температури.

У разі виникнення різниці температур між спаями термоелемента в електричному колі з'являється термо-ЕРС. Вона формується не однією, а трьома складовими, кожна з яких пов'язана з певними фізичними процесами, що відбуваються всередині матеріалу термоелемента. Найсуттєвіший внесок у термо-ЕРС вносить дифузія носіїв заряду, яка виникає внаслідок того, що один зі спаїв нагрівається сильніше, ніж інший. Різниця температур може бути створена будь-яким зовнішнім джерелом тепла, тому на гарячому спаю температура завжди перевищує температуру холодного.

Дифузія носіїв заряду у вітках термоелемента може проявлятися з двох основних причин.

Перша причина пов'язана зі зміною ступеня іонізації домішок або атомів у матеріалі. Поблизу нагрітого спаю, де температура вища, частина атомів додатково іонізується. Це означає, що кількість основних носіїв заряду, електронів або дірок, залежно від типу провідності матеріалу, збільшується. У результаті виникає градієнт концентрації: біля гарячого спаю концентрація носіїв більша, ніж у холоднішій частині гілки. Така нерівномірність змушує носії рухатися від області з вищою концентрацією до області з нижчою, тобто від гарячого спаю до холодного. Таким чином, виникає дифузійний потік носіїв заряду, що й створює внесок у термо-ЕРС.

Друга причина реалізується в іншому режимі, коли всі домішкові атоми в матеріалі термоелемента вже іонізовані навіть за невисоких температур. Це означає, що концентрація основних носіїв заряду практично не залежить від подальшого підвищення температури. Проте нагрівання все одно впливає на носії: вони отримують більшу середню енергію. Через це носії біля гарячого спаю рухаються активніше, мають більшу швидкість і прагнуть вирівняти свій енергетичний стан по всій довжині гілки. Таким чином, навіть без зміни концентрації виникає дифузійний потік, викликаний не градієнтом концентрації, а різницею середньої енергії носіїв.

Отже, у термоелементі дифузія може бути зумовлена як зміною концентрацій основних носіїв (через додаткову іонізацію при нагріванні), так і їх прагненням вирівняти енергію за умов постійної концентрації. Обидва процеси призводять до переміщення носіїв заряду і, відповідно, до появи однієї з головних складових термоелектрорушійної сили.

Переміщення носіїв заряду в термоелементі, зумовлене температурною різницею між його спаями, не є симетричним для двох гілок, оскільки кожна з них обмежена власним потенціальним бар'єром у зоні гарячого з'єднання. Наприклад, електрони в негативній вітці можуть дифундувати тільки вздовж її довжини, від нагрітого спаю у напрямку холоднішого. Потрапити в позитивну гілку вони не здатні, адже цьому перешкоджає потенціальний бар'єр, який виникає в області гарячого контакту. Аналогічно, у позитивній вітці дірки також можуть рухатися лише всередині своєї гілки, зміщуючись від теплішого кінця до холоднішого.

Таке одностороннє переміщення електронів і дірок призводить до порушення локальної електронейтральності в матеріалі. На гарячих кінцях обох гілок термоелемента після відходу носіїв заряду залишаються некомпенсовані іонізовані домішкові атоми, тоді як на холодних кінцях, навпаки, накопичується надлишок основних носіїв відповідного типу. У результаті між спаями формується певна різниця потенціалів.

Так виникає перша складова термо-ЕРС, яку доцільно називати

дифузійною, оскільки її природа прямо пов'язана з процесами дифузії носіїв заряду. Цей внесок є фундаментальною частиною термоелектричного ефекту й відіграє ключову роль у формуванні електричної напруги між спаями термоелемента, коли один із них нагрівається.

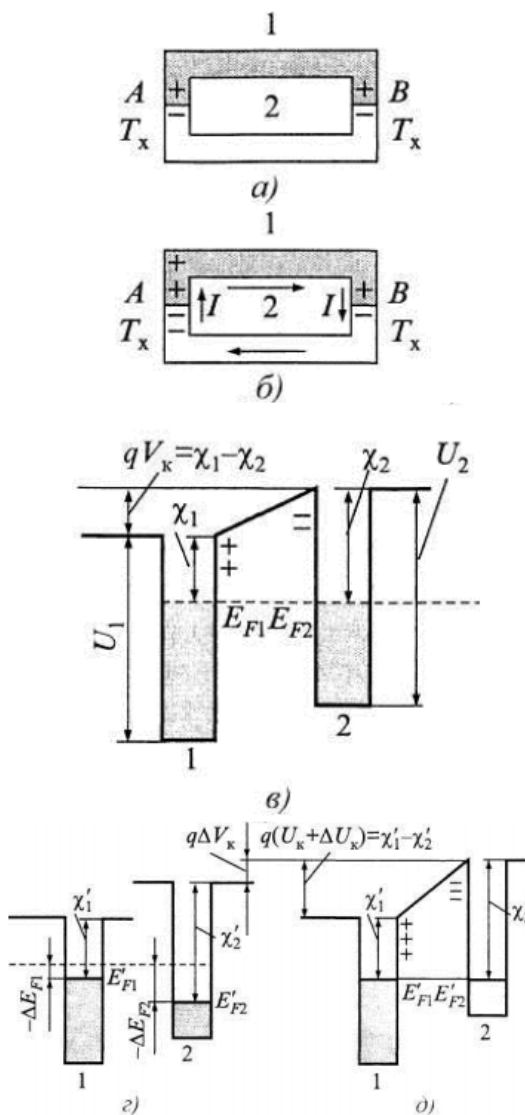


Рис. 2.1. Виникнення термоелектрорушійної сили [3].

Друга складова термо-ЕРС – це наслідок температурної залежності контактної різниці потенціалів. Якщо обидва спаї термоелемента мають однакову температуру, то контактні різниці потенціалів на цих спаях рівнонаправлені в протилежні боки при обході контура з термоелементом і не дають результуючої ЕРС.

Якщо ж температура спаїв термоелемента різна, то значення контактної різниці потенціалів на спаях буде також різне (рис. 2.3). Тоді у колі

термоелемента виникає друга складова термо-ЕРС з тією ж полярністю, що і перша складова.

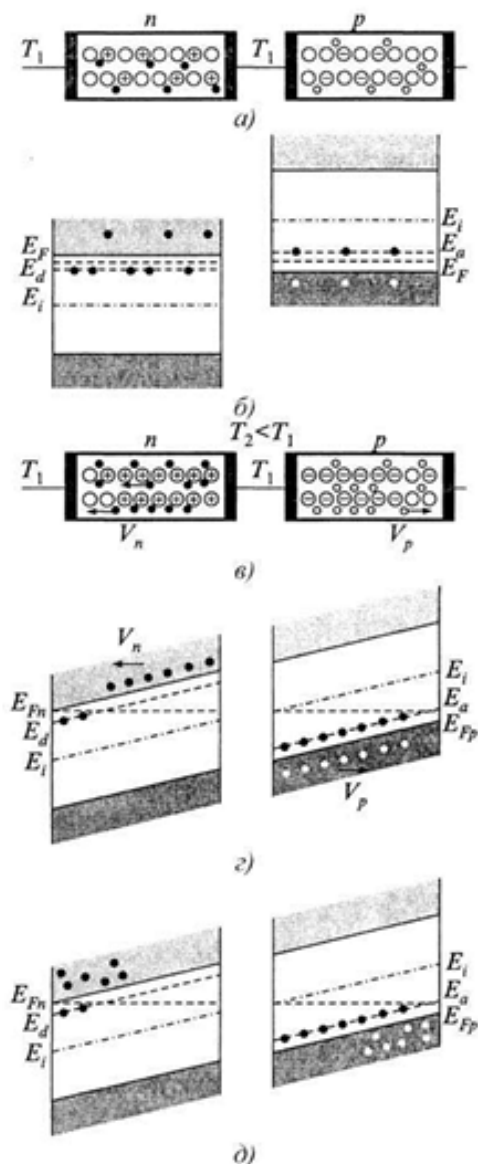


Рис. 2.2. Діаграма термо-ЕРС: а) спаї термоелемента при однаковій температурі T (не всі домішки іонізовані); б) в стані термодинамічної рівноваги (при T_1); в) спаї при різних температурах (поблизу спаїв всі домішки іонізовані); г) при опорі навантаження $R_H=0$ (струм дорівнює струму короткого замикання термоелемента); д) при опорі навантаження R_H (виникла термо-ЕРС) [3].

Третя складова термо-ЕРС виникає у термоелементі внаслідок захоплення носіїв заряду квантами теплової енергії – фононами. Якщо у вітках термоелемента є градієнт температури, виникає направлений рух фононів від

нагрітих кінців гілок. У результаті зіткнень фононів з носіями заряду фонони тягнуть за собою електрони у від'ємній вітці і дірки у додатній гілці. Цей ефект може виявитися переважаючим за низьких температур.

Результуюча термо-ЕРС, що складається з трьох розглянутих складових, залежить від різниці температур спаїв термоелемента і від електричних властивостей напівпровідникових матеріалів, що утворюють гілки термоелемента. У невеликому діапазоні температур термо-ЕРС ε можна вважати (з достатньою для практичної мети точністю) пропорційною різниці температур спаїв термоелемента і деякому коефіцієнту $\alpha_{1,2}$, який називається коефіцієнтом термо-ЕРС:

$$\varepsilon = \alpha_{1,2} \Delta T$$

Існують два основні джерела виникнення термо-ЕРС: зміна контактної різниці потенціалів при зміні температури (контактна складова U_K) і утворення направленого руху носіїв в провіднику за наявності градієнта температури (об'ємна складова $U_{об}$).

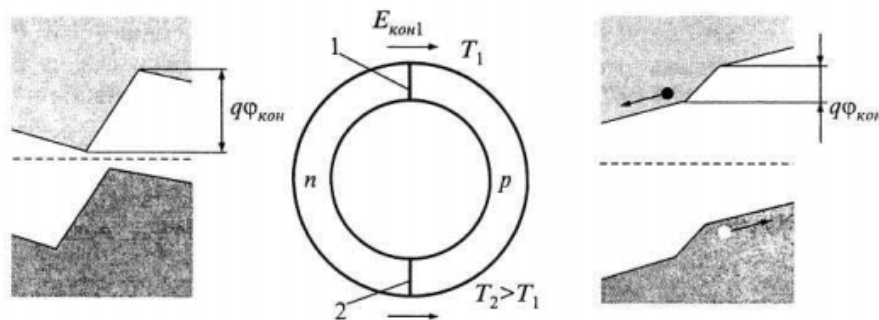


Рис. 2.3. Виникнення термо ЕРС внаслідок температурної залежності контактної різниці потенціалів під час короткого замикання віток термоелемента і енергетичні діаграми спаїв, які перебувають при різних температурах [3].

1.2.3. Контактна складова термо-ЕРС

На рис. 2.1, а показано електричне коло, яке складається з двох різних провідників, які перебувають в контакті один з одним при температурі T_x ; на рис.

2.1, в – зони провідності цих провідників в рівноважному стані. Рівні Фермі E_{F1} і E_{F2} встановлюються на одній висоті, і між провідниками виникає контактна різниця потенціалів,

$$U_k = \frac{C_2 - C_1}{q}$$

де C_1 і C_2 – термодинамічні роботи виходу електронів з провідників. При однаковій температурі контактів A і B різниці потенціалів однакові за величиною і направлені назустріч одна одній. Тому вони зрівноважують одна одну і результуюча напруга дорівнює нулю.

Нагріємо контакт A до температури $T_r > T_x$, залишаючи контакт B при температурі T_x . В нормальних металах і електронних напівпровідниках підвищення температури викликає пониження рівня Фермі. Позначимо це пониження в провіднику 1 через ΔE_{F1} , в провіднику 2 через ΔE_{F2} . Зміна положення рівня Фермі призводить до зміни термодинамічної роботи виходу, яка в провіднику 1 дорівнює $C_1' = C_1 - \Delta E_{F1}$, в провіднику 2 $C_2' = C_2 - \Delta E_{F2}$. Якщо $\Delta E_{F1} \neq \Delta E_{F2}$, то при цьому рівні Фермі в провідниках 1 і 2 у гарячому контакті виявляються різні, що свідчить про порушення рівноваги в контакті, яка була встановлена при температурі T_x (рис. 2.1, з). Нова рівновага досягається за рахунок перетікання електронів з першого провідника в другий до встановлення рівнів Фермі на одній висоті (рис. 2.1, д). Різниця потенціалів, яка тепер виникла, дорівнюватиме

$$U_k + \Delta U_k = \frac{C_2' - C_1'}{q} = \frac{C_2 - C_1}{q} - \frac{\Delta E_{F2} - \Delta E_{F1}}{q}$$

Вона є більшою, ніж в контакті В, який перебуває при температурі $T_x < T_r$, на величину

$$\Delta U_k = \frac{\Delta E_{F2} - \Delta E_{F1}}{q} \quad (2.3)$$

Отже, підвищення температури одного з контактів призводить до зміни контактної різниці потенціалів в ньому і виникнення між гарячим і холодним контактом різниці потенціалів ΔU_k , яка і являє собою контактну складову термо-

ЕРС.

Позначимо різницю температур між контактами через ΔT , тоді ΔE_{F1} і ΔE_{F2} , можна записати наступним чином:

$$\Delta E_{F1} = (\partial E_{F1} / \partial T) \Delta T$$

$$\Delta E_{F2} = (\partial E_{F2} / \partial T) \Delta T$$

Підставляючи в (2.3), отримаємо:

$$\Delta U_k = \frac{1}{q} \left(\frac{\partial E_{F2}}{\partial T} - \frac{\partial E_{F1}}{\partial T} \right) \Delta T \quad (2.4)$$

Звідси легко визначити контактну складову питомої термо-ЕРС електричного кола, яке складається з провідників 1 і 2 (рис. 2.1, б):

$$\alpha_k^{12} = \frac{dU_k}{dT} = \frac{1}{q} \left(\frac{\partial E_{F2}}{\partial T} - \frac{\partial E_{F1}}{\partial T} \right) \quad (2.5)$$

Вона дорівнює різниці контактних складових

$$\alpha_k = \frac{1}{q} \frac{\partial E_F}{\partial T} \quad (2.6)$$

окремих провідників, які утворюють це коло. Для металів енергія E_F дорівнює

$$E_F(T) = E_F(0) \left[1 - \frac{p^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right) \right]$$

де $E_F(0)$ – енергія Фермі при 0 К. Диференціюючи E_F по T і підставляючи $\partial E_F / \partial T$ в (2.6), знаходимо:

$$\alpha_k = \frac{p^2 k^2}{6q E_F(0)} T \quad (2.7)$$

Для невироджених напівпровідників n -типу енергія Фермі дорівнює

$$E_{Fn} = kT \ln \frac{n}{N_c} = kT \ln \frac{nh^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}}$$

Диференціюючи E_F по T і підставляючи в (2.6), отримаємо

$$\alpha_k = \frac{k}{q} \left(\frac{E_{Fn}}{kT} + T \frac{d(\ln n)}{dT} - \frac{3}{2} \right) \quad (2.8)$$

1.2.4. Об'ємна складова термо-ЕРС

У напівпровідникових матеріалах концентрація носіїв заряду істотно змінюється під впливом температури. На відміну від металів, де кількість вільних електронів майже не залежить від нагрівання (оскільки електрони там

уже достатньо делокалізовані, а зміна їх числа зумовлена лише незначним термічним розширенням кристалічної ґратки), у напівпровідниках ситуація кардинально інша. Підвищення температури сприяє інтенсивній термічній генерації електронно-діркових пар, через що концентрація носіїв може зростати на порядки.

Унаслідок цього на гарячому кінці напівпровідника кількість носіїв заряду завжди більша, ніж на холодному. Різниця концентрацій породжує дифузійний потік носіїв від області з вищою концентрацією до області з нижчою. Наприклад, у напівпровіднику n -типу електрони переміщуються від нагрітої ділянки до холоднішої. Це переміщення не є електрично нейтральним: на холодному кінці накопичується надлишок електронів, що створює там від'ємний просторовий заряд, тоді як поблизу гарячого кінця формується додатний заряд, пов'язаний з нестачею електронів.

Таким чином, у матеріалі з'являється електричне поле, спрямоване від гарячої частини до холодної. Це поле породжує різницю потенціалів, яку називають об'ємною складовою термо-ЕРС і позначають як $U_{об}$

Коли система досягає стаціонарного стану, встановлюється баланс двох протилежно спрямованих процесів: дифузійного потоку, що рухається від гарячої області до холодної через градієнт концентрацій; дрейфового потоку, спрямованого у протилежний бік, від холодного кінця до гарячого, під дією створеного різницею потенціалів електричного поля.

Рівновага між цими потоками означає, що сумарний електричний струм у провіднику дорівнює нулю, хоча всередині матеріалу продовжують існувати просторові заряди та термоелектричне поле. Саме ця взаємодія дифузійних і дрейфових процесів формує об'ємний внесок у термо-ЕРС, що є одним із ключових явищ термоелектрики.

Для n напівпровідника дифузійний потік носіїв дорівнює $D_n(dn/dx)$ (D_n – коефіцієнт дифузії електронів); а dn/dx – градієнт їх концентрації; дрейфовий потік дорівнює $n v_d = -n \mu_n E$, де v_d – дрейфова швидкість; μ_n – рухливість електронів; E – напруженість поля, яке виникло в напівпровіднику.

У стаціонарних умовах:

$$n\mu_n E + D_n \left(\frac{dn}{dx} \right) = 0 \quad (2.9)$$

Розв'язування цього рівняння призводить до наступного результату для об'ємної складової термо-ЕРС, яка зумовлена дифузією носіїв заряду і яка виникає внаслідок зміни концентрації носіїв заряду з температурою:

$$\alpha_{об} = \frac{dU_{об}}{dT} = -\frac{k}{q} T \frac{d(\ln n)}{dT} \quad (2.10)$$

Підкреслимо ще раз, що у металів, в яких концентрація носіїв надзвичайно слабо залежить від температури, ця складова практично дорівнює нулю; вона також буде малою в напівпровідниках в температурному інтервалі виснаження домішок.

Існує ще одна причина виникнення об'ємної складової термо-ЕРС – інтенсифікація теплового руху носіїв заряду у разі збільшення температури. Зростання температури викликає підвищення середньої енергії носіїв, а, відповідно, і зміни довжини їх вільного пробігу λ , яка таким чином пов'язана з енергією носіїв E :

$$I \sim E'. \quad (2.11)$$

Показник r залежить від механізму розсіювання: при розсіюванні носіїв на теплових коливаннях ґратки $r=0$, при розсіюванні на іонізованих домішках $r=2$ і т. д.

З (2.11) видно, що збільшення температури провідника, яке викликає збільшення енергії носіїв, повинно призводити в загальному випадку до збільшення довжини їх вільного пробігу, а, відповідно, і до зміни коефіцієнта дифузії, пропорційного λ . Тому від гарячого кінця до холодного встановиться термодифузійний потік носіїв, який призводить до формування додатної різниці потенціалів $V'_{об}$.

Розрахунок показує, що для невироджених напівпровідників n -типу термодифузійна складова термо-ЕРС:

$$\alpha_{ia} = \frac{k}{q} \left(r + \frac{1}{2} \right) \quad (2.12)$$

Підсумовуючи (2.8), (2.10) і (2.12), отримуємо результуючу питому термо-

ЕРС напівпровідника n -типу:

$$\alpha_n = -\frac{k}{q} \left(r + 2 - \frac{E_{Fc}}{kT} \right) \quad (2.13)$$

де E_{Fc} - відстань від рівня Фермі до зони провідності.

Аналогічно для напівпровідника p -типу:

$$\alpha_i = -\frac{p^2 k}{3q} (r + 1) \frac{kT}{E_F} \quad (2.14)$$

де через E_{Fp} відстань від рівня Фермі до валентної зони.

У металів термодифузійна складова термо-ЕРС також не дорівнює нулю. Враховування її і контактної складової (2.7) призводить до наступного виразу для питомої термо-ЕРС металу з параболічною залежністю енергії від хвильового вектора:

$$\alpha_i = -\frac{p^2 k}{3q} (r + 1) \frac{kT}{E_F} \quad (2.15)$$

У випадку електричного кола, утвореного металом та напівпровідником, внесок металевої частини в термоелектрорушійну силу настільки малий, що ним зазвичай можна знехтувати. Тому вважають, що основний внесок у формування термо-ЕРС забезпечується саме напівпровідниковим матеріалом, адже температурна залежність параметрів носіїв заряду в ньому значно відчутніша.

Варто також звернути увагу на те, що коефіцієнт r , який входить до виразу (2.15), може набувати не тільки додатних, а й від'ємних значень. Фізичний зміст цього полягає в тому, що зі зростанням температури середня довжина вільного пробігу носіїв не завжди збільшується. У ряді випадків, зокрема при певних механізмах розсіяння, вона навпаки зменшується. Через це напрям термодифузійного потоку змінюється на протилежний: носії заряду переносяться не від гарячого кінця напівпровідника до холодного, а від холоднішої ділянки до нагрітої.

Як наслідок, різниця потенціалів, що створюється цим термодифузійним процесом, також має полярність, протилежну полярності контактної складової термо-ЕРС. Іншими словами, у такій ситуації об'ємна термодинамічна складова термо-ЕРС «працює» у зворотному напрямку щодо контактної, частково або повністю її компенсуючи. Співвідношення цих компонентів визначає

підсумкову величину та знак термоелектрорушійної сили для конкретного напівпровідникового матеріалу.

У цьому випадку результуюча термо-ЕРС може виявитися такою, яка дорівнює нулю або навіть змінити свій напрямок. Така картина спостерігається, зокрема, в ряді перехідних металів і сплавів (ніхром, хромель та ін.). Для напівпровідників зі змішаною провідністю, в яких електричний струм переноситься одночасно електронами і дірками, термо-ЕРС визначається таким співвідношенням:

$$a_{i\partial} = \frac{a_n m_n n + a_p m_p p}{n m_n + p m_p} \quad (2.16)$$

Для власних напівпровідників $n=p=n_i$

$$a_i = \frac{a_n m_n + a_p m_p}{m_n + m_p} \quad (2.17)$$

Нехтуючи у виразах (2.13) і (2.14) доданком $(r+2)$ в порівнянні з E_F/kT і пам'ятаючи, що у власному напівпровіднику $E_F \approx E_g/2$, отримуємо:

$$a_i = \frac{E_g}{2qT} \frac{m_n - m_p}{m_n + m_p} \quad (2.18)$$

Оскільки переважно $\mu_n > \mu_p$, то a_i у власному напівпровіднику є величиною від'ємною. В акцепторному напівпровіднику при переході до власної провідності відбувається зміна додатного знака термо-ЕРС на від'ємний. На рис. 2.4 наведено залежність термо-ЕРС акцепторного напівпровідника від температури. В області низьких температур, в якій рівень Фермі порівняно слабо міняється з температурою, величина E_{Fp}/kT буде приблизно обернено пропорційна температурі T . Тому і питома термо-ЕРС $\alpha_p \sim 1/T$ (ділянка *а-б* кривої на рис. 2.4).

В області виснаження домішки

$$\frac{E_{F0}}{kT} = \ln\left(\frac{N_v}{N_a}\right) = \ln N_v - \ln N_a$$

Оскільки $N_v \sim T^{3/2}$, то в цій області a_p незначно росте при підвищенні температури (ділянка *б-в*). В області переходу до власної провідності μ стає величиною практично постійною і такою, яка дорівнює μ_i тому a_p знову зменшується при зростанні температури і крива повинна би поводити себе так,

як показано на відрізку $\nu\text{-}z$ на рис. 2.4. Насправді ж внаслідок того, що в цій області концентрації електронів і дірок практично зрівнюються, термо-ЕРС різко спадаючи, переходить через нуль і стає від'ємною (відрізок $\nu\text{-}\delta$). При подальшому зростанні температури абсолютна величина термо-ЕРС, згідно з (2.18), зменшується (крива $\delta\text{-}e$ для власного напівпровідника).

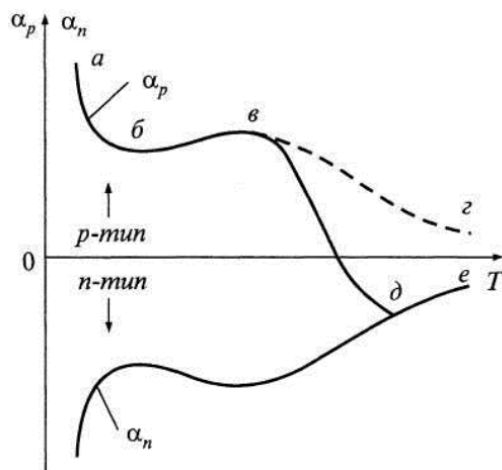


Рис. 2.4. Залежність термо-ЕРС від температури напівпровідників n -типу провідності і p -типу.

У нижній частині рис. 2.4 наведено криву зміни термо-ЕРС донорного напівпровідника з температурою. В області власної провідності вона зливається з кривою для напівпровідника p -типу.

Термоелектричний ефект знайшов широке практичне застосування, зокрема в радіоелектроніці та приладобудуванні. Він дозволяє безпосередньо перетворювати теплову енергію в електричну, що використовується, наприклад, у термогенераторах. ККД перетворення теплової енергії в електричну визначається величиною $\alpha^2\sigma/K$, де K – коефіцієнт теплопровідності напівпровідника; σ – питома електропровідність.

Якісно це можна пояснити так: у термогенераторах прагнуть отримати максимальний перепад температур між гарячим і холодним кінцями провідника при мінімальній витраті теплової енергії. Чим менша теплопровідність матеріалу, тим більша термо-ЕРС. Водночас збільшувати теплопередачу шляхом видовження провідника недоцільно, оскільки це призведе до зростання

внутрішнього опору термогенератора й зменшення ККД. З іншого боку, для досягнення високого ККД бажано, щоб електропровідність σ була максимальною. Однак підвищення ступеня легування напівпровідника, хоча й збільшує σ , одночасно підвищує теплопровідність K . Внаслідок цього для кожного матеріалу існує оптимальний ступінь легування, який забезпечує максимальне значення $\alpha^2\sigma/K$, а відповідно, максимальний ККД.

Термоелектричний ефект також широко використовується для вимірювання температури (термопари) та для інших видів вимірювань, які зводяться до визначення теплового стану об'єкта. Наприклад, у світлових фотоприймачах поглинання світла здійснюється на затемненій приймальній площадці, до якої приєднано спай термопари. Нагрів цієї площадки під дією світла викликає появу термо-ЕРС, і, вимірюючи силу струму, можна визначити інтенсивність випромінювання.

У вакуумметрах використовується інший принцип: через металевий провідник, до середини якого під'єднано спай термопари, пропускають фіксований струм. Температура спаю залежить від теплопровідності газу, що оточує провідник. Оскільки теплопровідність газу визначається його тиском, за величиною термо-ЕРС можна визначати тиск у діапазоні від 10^{-1} Па до 10 Па.

У техніці вимірювань електрофізичних параметрів напівпровідників термоелектричний ефект застосовують для визначення типу провідності (за знаком термо-ЕРС) та ширини забороненої зони, що робить його незамінним інструментом для дослідження властивостей матеріалів.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

У цьому розділі випускної кваліфікаційної роботи було розглянуто електричні та термоелектричні властивості напівпровідникових матеріалів, які відіграють ключову роль у формуванні їх функціональних характеристик та визначають можливості практичного застосування. Показано, що

електропровідність, концентрація та рухливість носіїв заряду істотно залежать від температури, кристалічної структури та дефектного стану напівпровідника, що дає змогу цілеспрямовано керувати його параметрами.

Проаналізовані термоелектричні явища, зокрема виникнення термо-ЕРС, продемонстрували важливість взаємозв'язку між електричними і тепловими процесами в напівпровідниках. Саме ці властивості лежать в основі роботи термоелектричних перетворювачів, сенсорів та елементів енергозбереження, що робить їх надзвичайно актуальними для сучасної прикладної фізики та інженерії.

Описані в першому розділі теоретичні положення та узагальнення створюють необхідну базу для подальших експериментальних досліджень і аналізу конкретних напівпровідникових матеріалів. Таким чином, вивчення електричних і термоелектричних властивостей є важливим етапом у розумінні фізичних процесів у напівпровідниках та у розробці нових ефективних матеріалів і пристроїв на їх основі.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Передумови та причини вибору фізичних властивостей для досліджень

На сучасному етапі розвитку технологій питання енергетичної безпеки тісно пов'язане з розвитком і широким застосуванням нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії [4, 5]. В умовах зростання цін на традиційні енергетичні ресурси та обмеженості викопних видів палива вирішення проблеми енергетичної незалежності стає стратегічним завданням для науки та економіки будь-якої держави.

Якщо на початку 2000-х років основним пріоритетом було збільшення обсягів виробництва електроенергії, то в останнє десятиліття на передній план виходять нові вимоги: електроенергія повинна вироблятися екологічно чистими методами, бути відновлюваною та мінімізувати або повністю усувати викиди вуглецю. У зв'язку з цим сучасні наукові дослідження спрямовані на розвиток так званої «зеленої» енергетики, що включає сонячні, вітрові, гідроелектричні та термоелектричні технології.

Особливо актуальним це стає для країн Європи та США, де питання скорочення вуглецевих викидів і переходу до стійких енергетичних систем є одним із пріоритетних напрямків національної політики [6]. Таким чином, наукові зусилля сьогодні спрямовані на пошук нових матеріалів і технологій, які забезпечують ефективне перетворення енергії з мінімальним впливом на навколишнє середовище [7], а також на підвищення енергетичної автономності держав у глобальному масштабі.

Одним із найпростіших способів перетворення теплової енергії в електричну є застосування термоелектрогенераторів [8, 9], які дозволяють безпосередньо отримувати електричний струм із градієнта температури. Крім того, сучасна тенденція до постійного зростання споживання електроенергії та її вартості підштовхує до активного пошуку та розробки нових матеріалів для ефективних термоелектричних перетворювачів.

Як зазначено у роботі [10], сполуки $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ утворюються на перетині системи $\text{PbGa}_2\text{GeS}(\text{Se})_6\text{--PbS}(\text{Se})$, що визначає її структурні та фізико-хімічні особливості. Халькогеніди свинцю (PbX , де $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) широко використовуються як функціональні матеріали для термоелектричних генераторів, завдяки їхнім високим електропровідним та термоелектричним характеристикам [8, 11]. У зв'язку з цим, дослідження електричних і термоелектричних властивостей кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ є важливим завданням сучасного напівпровідникового матеріалознавства. Результати таких досліджень мають значення не лише для фундаментальної фізики напівпровідників, але й для прикладних розробок у галузі енергоефективних матеріалів та пристроїв перетворення енергії. Вони дозволяють отримати інформацію про вплив хімічного складу та кристалічної структури на електричні та термоелектричні параметри, що є ключовим для створення нових високоефективних термоелектричних генераторів [12].

2.2. Підготовка зразків монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ до вимірювань

Напівпровідникові кристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ були одержані в ростових лабораторіях факультету хімії та екології Волинського національного університету імені Лесі Українки. Для досліджень фізичних властивостей вони були надані нам науковцями факультету хімії та екології. Методика вирощування твердих розчинів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$, синтез матеріалів та

деякі їх кристалографічні параметри представлені в роботі [10]. Деякі фізичні властивості були опубліковані нами в [1, 2].

Для комплексного дослідження електричних і термоелектричних властивостей кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ із вирощених монокристалічних злитків підготовку зразків здійснювали шляхом механічного вирізання прямокутних паралелепіпедів. Такий геометричний формат забезпечує рівномірний розподіл струму та температури під час експериментальних вимірювань, що критично для точного визначення питомої електропровідності та термоелектричних параметрів. Типові розміри зразків становили приблизно $(5-3) \times (2-1) \times (2-1)$ мм³, що дозволяло забезпечити достатню об'ємну однорідність кристалу та мінімізувати ефект поверхневих дефектів.

Для підвищення достовірності експериментальних даних із кожного кристалічного злитка виготовляли декілька (зазвичай 2–3) ідентичних зразків. Це дозволяло усереднювати результати та зменшувати вплив випадкових похибок [13], які можуть виникати через локальні неоднорідності структури або контактні опори.

2.3. Визначення типу провідності та коефіцієнта Зеебека кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$

Для визначення коефіцієнта Зеебека, типу провідності та питомої електропровідності використовували спеціальні контакти на основі галій-індієвої евтектики. Такий тип контактів забезпечує надійне електричне з'єднання без формування бар'єрів на межі контакт-кристал. Аналіз вольт-амперних характеристик показав, що контакти мають омичний характер та симетричну поведінку, що підтверджує їх придатність для точних вимірювань [14].

Особливу увагу приділяли контролю температурних умов під час експериментів, оскільки електропровідність і термоелектричні властивості кристалів системи $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ значною мірою залежать від

температури. Для цього використовували термостабілізовані камери та точні термопари, що дозволяло забезпечити стабільність температури з точністю до $\pm 0,1$ К. Завдяки такому підходу було можливо отримати детальну інформацію про поведінку електричних параметрів у широкому діапазоні температур і встановити тип провідності з високою точністю.

Коефіцієнт термоелектрорушійної сили (коефіцієнт Зеєбека) α визначають як відношення термоелектрорушійної сили ΔU , що виникає між кінцями зразка, до створеної між ними різниці температур ΔT :

$$\alpha = \Delta U / \Delta T$$

Знак α вказує на домінуючий тип носіїв заряду: додатний знак свідчить про *p*-тип провідності (носіями є дірки), а від'ємний - про *n*-тип (носіями є електрони).

Загальна методика вимірювання термо-ЕРС передбачає закріплення одного кінця зразка на теплообміннику або радіаторі («холодний» кінець), а іншого - на нагрівачі («гарячий» кінець). Температуру обох торців контролюють за допомогою двох однакових термопар: одну встановлюють біля нагрівного кінця T_z , іншу - біля холодного T_x .

Напругу між кінцями зразка ΔU вимірюють вольтметром з високим вхідним опором бажано диференційним способом для зменшення похибок. Експеримент починають із малих температурних градієнтів (1–5 К), поступово збільшуючи їх до робочого діапазону (залежно від матеріалу - зазвичай 10–100 К). Для термочутливих матеріалів застосовують менші градієнти. На кожному встановленому значенні ΔT дають системі час на досягнення стаціонарного стану, після чого фіксують ΔT і ΔU . Щоб підвищити точність, проводять кілька послідовних вимірювань та усереднюють результати. Процедуру повторюють для серії градієнтів, включаючи зворотний напрямок теплового потоку, щоб перевірити лінійність та симетричність.

Для дослідження коефіцієнта термо-ЕРС та визначення типу провідності кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ використовували спеціально розроблену експериментальну установку, структурна схема якої наведена на рис. 2.1 [15–17].

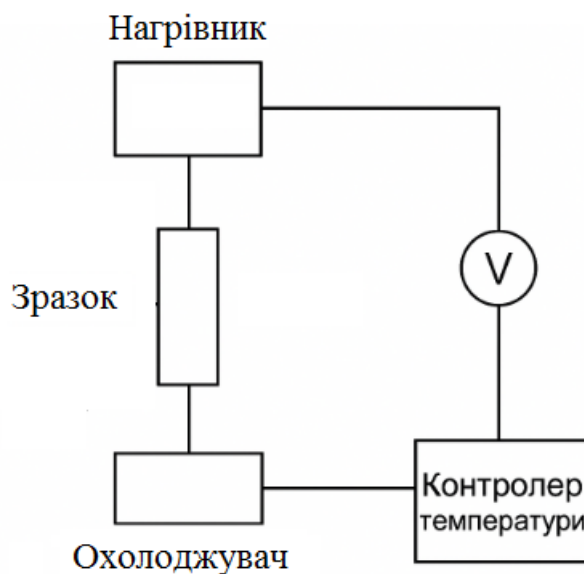


Рис. 2.1. Схема установки для визначення коефіцієнта термо-ЕРС.

Зразок закріплювали вертикально в кристалотримачі, нагрівання верхнього кінця здійснював нагрівальний елемент, а потрібний температурний градієнт підтримувався за допомогою терморегулятора. Контроль температури обох торців проводився двома термопарами, сигнали з яких надходили на вимірювальні прилади.

У якості реєструючих приладів використовували мультиметри M890G та високочутливий електрометр Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter, який забезпечував точне вимірювання термо-ЕРС. Спостереження показали, що температура нижнього кінця зразка залишалася практично сталою, близькою до кімнатної, тоді як верхній кінець нагрівався до приблизно 80–90 °C за рахунок нагрівального елемента.

2.4. Дослідження температурної залежності електропровідності кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$

Метою даного експериментального дослідження є вивчення температурної залежності питомої електропровідності напівпровідникових матеріалів у діапазоні 293–393 К. Це дозволяє встановити механізм провідності, оцінити енергію активації електропровідності та охарактеризувати електронно-діркову структуру матеріалу. Знання цих параметрів є важливим для розробки термоелектричних та фотоелектричних приладів, а також для оцінки впливу домішок і дефектів кристалічної решітки на електричні властивості.

Зразок встановлювали у спеціальний нагрівальний елемент, що забезпечує рівномірний прогрів зразка. Температуру зразка змінювали поступово у межах 293–393 К з кроком 5 К, забезпечуючи стабільність на кожному рівні температури. Для вимірювання опору використовували мегаомметр Е6-17. На основі виміряного опору розраховували питому електропровідність:

$$\sigma = l / (R \cdot S),$$

де l - довжина зразка, а S - площа його поперечного перерізу.

Результати вимірювань представляли у вигляді графіка $\sigma(T)$. Для визначення енергії активації електропровідності використовували лінійну апроксимацію в координатах $\ln\sigma - 1/T$, оскільки у термічно активній області електропровідність напівпровідника описується експоненційною залежністю [18–20]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT),$$

де k - стала Больцмана, а E_a - енергія активації.

З нахилу прямої на графіку обчислюють енергію активації

$$E_a = -k \cdot d(\ln\sigma) / d(1/T) = -k \cdot \text{tg}\alpha.$$

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

У випускній кваліфікаційній роботі досліджувались електричні та термоелектричні властивості монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$, при $T \approx 300$ К. Для дослідження електричних і термоелектричних властивостей монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ використовували надійне, багаторазово апробоване експериментальне обладнання, а також загальноприйняті та детально описані в літературі методики вимірювань. Під час експериментів дотримувалися стабільних та відтворюваних умов, що забезпечувало високу точність і достовірність отриманих результатів. Первинні експериментальні дані піддавали статистичній обробці, після чого виконували їх аналіз і візуалізацію. Побудову графічних залежностей та апроксимацію експериментальних кривих здійснювали із використанням сучасного програмного забезпечення для чисельних розрахунків і аналізу даних, що дозволило коректно інтерпретувати отримані результати та встановити характерні особливості електричних і термоелектричних властивостей досліджуваних монокристалів.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Використання монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ та роль дефектів кристалічної решітки

Особливості використання монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ тісно пов'язані з їх дефектною структурою та специфікою кристалічної ґратки, які суттєво впливають на електричні, термоелектричні й оптичні властивості цих матеріалів. Завдяки поєднанню порівняно вузької забороненої зони, високої чутливості до дефектного стану та стабільної p -типу провідності, зазначені кристали розглядаються як перспективні матеріали для напівпровідникових і функціональних пристроїв [21].

Одним із основних напрямів використання кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ є термоелектричні перетворювачі та сенсорні елементи, де ключову роль відіграє концентрація та рухливість дірок. Дефекти кристалічної ґратки, зокрема V_{Pb} та V_{S} , V_{Se} , безпосередньо впливають на величину електропровідності та коефіцієнта Зеєбека, визначаючи ефективність перетворення теплової енергії в електричну [22].

Суттєве значення мають також точкові дефекти, які формуються внаслідок нестехіометрії та умов росту монокристалів. Вакансії, міжвузлові атоми та дефекти заміщення створюють локалізовані енергетичні рівні в забороненій зоні, що зумовлює рекомбінаційні процеси та визначає температурну залежність фізичних параметрів. Контроль концентрації таких дефектів є важливим чинником оптимізації властивостей матеріалу для практичного застосування [23].

У контексті оптоелектроніки та фоточутливих структур дефекти кристалічної ґратки відіграють подвійну роль. З одного боку, вони можуть погіршувати характеристики пристроїв через збільшення рекомбінаційних втрат,

а з іншого боку - сприяти формуванню внутрішніх електричних полів і підвищенню фоточутливості в окремих спектральних діапазонах. Це робить $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ потенційно придатними для використання в детекторах випромінювання та сенсорних системах [24].

Крім того, дефектна структура цих кристалів істотно впливає на їх механічні та термічні властивості, що є важливим з огляду на стабільність параметрів під час тривалої експлуатації. Наявність локальних спотворень ґратки може зумовлювати анізотропію властивостей і зміну характеристик під дією зовнішніх чинників, таких, як температура або електричне поле [25].

Таким чином, особливості використання монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ визначаються складною дефектною будовою їх кристалічної ґратки. Саме контроль типу, концентрації та розподілу дефектів є ключовим завданням під час синтезу цих матеріалів і необхідною умовою для реалізації їх потенціалу в напівпровідникових, термоелектричних та оптоелектронних застосуваннях.

3.2. Тип провідності монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$

Термоелектричними методами встановлено, що напівпровідникові монокристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ мають р-тип провідності. р-тип провідності монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ зумовлений сукупною дією власних дефектів кристалічної ґратки, відхилень від стехіометричного складу та особливостей їх електронної зонної структури, характерних для багатокомпонентних халькогенідних напівпровідників [26].

Визначальну роль у формуванні діркової провідності відіграють акцепторні власні дефекти, серед яких найбільш імовірними є вакансії атомів свинцю V_{Pb} . Свинець у цих сполуках перебуває у двовалентному стані (Pb^{2+}). За відсутності Pb^{2+} у вузлах кристалічної ґратки порушується умова локальної електронейтральності, що приводить до появи акцепторних рівнів у забороненій зоні поблизу верхньої межі валентної зони. Термічна іонізація таких рівнів

супроводжується генерацією дірок, концентрація яких істотно перевищує концентрацію електронів у зоні провідності [27].

Додатковим чинником є нестехіометрія за халькогенідним компонентом (S, Se), яка неминуче виникає в процесі росту монокристалів. Надлишок атомів S або Se сприяє формуванню дефектних станів акцепторного типу та зміщенню рівня Фермі у напрямку валентної зони. Унаслідок цього зменшується електронна складова провідності, тоді як діркова провідність стає термодинамічно стабільною [28].

Важливу роль у стабілізації *p*-типу провідності відіграють особливості хімічного зв'язку та зонної структури сполук $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$. Значна ковалентна складова міжатомних зв'язків у поєднанні з високою поляризованістю халькогенідів зумовлює формування валентної зони з великою густиною електронних станів. За таких умов акцепторні рівні мають порівняно малу енергію іонізації, що забезпечує ефективну генерацію дірок у широкому температурному інтервалі [29].

Окрім вакансій, певний внесок у діркову провідність можуть робити дефекти заміщення та дефекти, пов'язані з частковим зміщенням атомів із рівноважних положень або локальними порушеннями порядку. Такі дефекти формують локалізовані енергетичні стани в забороненій зоні, які, як правило, проявляють акцепторні властивості [30].

Таким чином, *p*-тип провідності монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ є наслідком домінування акцепторних дефектів, передусім V_{Pb} , у поєднанні з нестехіометрією за халькогенідом і специфікою електронної структури, що визначає дірковий характер електропровідності цих матеріалів.

3.3. Електричні та термоелектричні властивості монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$

Як уже відмічалось раніше, термоелектричними методами встановлено, що монокристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ належать до напівпровідників p -типу провідності, що підтверджується додатним знаком коефіцієнта Зеєбека. Це свідчить про те, що основними носіями заряду в даному матеріалі є дірки, а механізми струмоперенесення зумовлені їх рухом у валентній зоні.

Експериментально визначені значення коефіцієнта Зеєбека для кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ становлять $\alpha \approx 110$ мкВ/К при кімнатній температурі. Отримане значення є відносно високим для напівпровідникових матеріалів. Це, у свою чергу, робить досліджувані кристали перспективними для використання в термочутливих елементах і температурних сенсорах.

Питома електропровідність кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ при температурі $T \approx 300$ К становить $\sigma \approx 60$ Ом⁻¹·м⁻¹, що свідчить про достатньо високу електропровідність. Поєднання відносно високого значення коефіцієнта Зеєбека з високим значенням електропровідності є важливою передумовою для реалізації термоелектричних властивостей.

Таблиця 3.1

Електричні та термоелектричні параметри монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$

$\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$	Тип провідності	σ , (Ом·м) ⁻¹	α , мкВ/К	$\alpha^2\sigma$, 10 ⁻⁶ Вт/м·К ²
	p	60	110	0,7

На основі експериментально визначених значень коефіцієнта Зеєбека та питомої електропровідності було розраховано термоелектричну потужність, яка для кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ становить $\alpha^2 \cdot \sigma \approx 0,7 \cdot 10^{-6}$ Вт/(м·К²). Цей параметр є одним із ключових показників, що характеризує ефективність матеріалу в термоелектричних застосуваннях, оскільки відображає здатність одночасно забезпечувати значну термо-ЕРС та струмоперенесення.

Водночас отриманих результатів недостатньо для остаточного висновку щодо перспективності кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ як матеріалів для

термоелектричної генерації. Для комплексної оцінки необхідно визначити термоелектричну добротність матеріалу, яка описується безрозмірним параметром

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

де α - коефіцієнт Зеебека, σ - питома електропровідність, χ_{tot} - коефіцієнт теплопровідності, T - абсолютна температура. Саме величина ZT є інтегральним показником ефективності термоелектричного матеріалу та визначає доцільність його практичного застосування.

Таким чином, актуальним і необхідним етапом подальших досліджень залишається експериментальне визначення коефіцієнта теплопровідності кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$. Лише після встановлення цього параметра стане можливим повноцінний розрахунок термоелектричної добротності та обґрунтована оцінка потенціалу даних кристалів для використання в термоелектричних перетворювачах та генераторах.

Виміряти значення коефіцієнта термо-ЕРС (коефіцієнта Зеебека) монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ не вдалось через малі значення термонапруги, які виявились на межі чутливості наших приладів. Питома електропровідність монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ при температурі $T \approx 300$ К становить $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Значна різниця між питомою електропровідністю монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ ($\sigma \approx 60 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ ($\sigma \approx 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) обумовлена комплексною дією кристалохімічних, електронних і дефектних чинників, насамперед заміною атомів Se на атоми S в кристалічній ґратці.

По-перше, вирішальну роль відіграють відмінності в електронній зонній структурі цих сполук. Атоми Se мають більший атомний радіус і вищу поляризованість порівняно з атомами S. Згідно з [37, 38], іонний радіус Se^{2-} ($r_a \approx 198$ пм) більший за атомний радіус S^{2-} ($r_a \approx 184$ пм). Унаслідок цього в кристалах $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ формується вужча заборонена зона, а валентна зона характеризується більшою густиною електронних станів поблизу її вершини. Це

сприяє ефективнішій термічній іонізації акцепторних рівнів і, відповідно, більшій концентрації дірок, що безпосередньо приводить до зростання питомої електропровідності.

Натомість у кристалах $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ заборонена зона є суттєво більшою, а енергетичні рівні акцепторних дефектів розташовані глибше відносно валентної зони. При кімнатній температурі це призводить до слабкої іонізації акцепторів і дуже малої концентрації вільних носіїв заряду. У результаті електропровідність має надзвичайно низьке значення, характерне для високоомних напівпровідників.

Суттєвий вплив має рухливість носіїв заряду. У $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ завдяки більш «м'якій» кристалічній ґратці та меншій іонності хімічних зв'язків ймовірність розсіяння дірок на фононах і дефектах зменшується. Це забезпечує вищу рухливість носіїв і, відповідно, більшу електропровідність. У $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ сильніші міжатомні зв'язки та більша жорсткість ґратки призводять до інтенсивнішого розсіяння носіїв, що різко зменшує їх рухливість.

Важливу роль відіграє дефектна структура. Для Se-вмісних кристалів характерна вища концентрація вакансій свинцю та халькогену, які проявляють акцепторний характер і формують діркову провідність. У сірковмісних кристалах такі дефекти є енергетично менш вигідними або частково компенсуються іншими дефектами, що додатково знижує концентрацію вільних носіїв.

Таким чином, значно вища питома електропровідність монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ ($\sigma \approx 60 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) порівняно з $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ ($\sigma \approx 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) пояснюється вужчою забороненою зоною, більшою концентрацією та рухливістю дірок, а також специфікою дефектної будови Se-вмісної сполуки. Саме ці фактори визначають принципово різний рівень електропровідності в ізоstrukturних, але різних за хімічним складом халькогенідних монокристалах.

3.4. Температурна залежність електропровідності монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$.

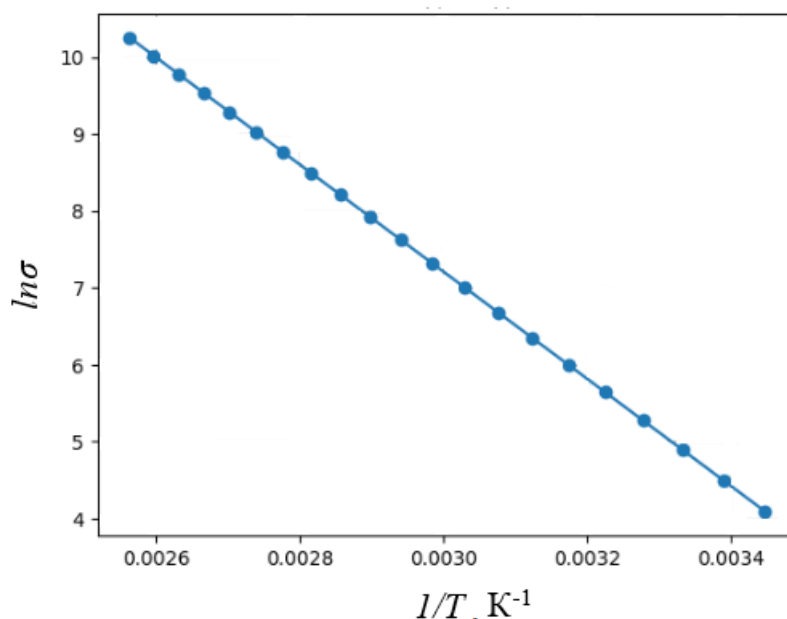


Рис. 3.1. Температурна залежність електропровідності монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ в інтервалі температур 290–390 К

На рис. 3.1 представлено температурну залежність питомої електропровідності монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ в координатах $\ln \sigma - 1/T$. Перехід до таких координат здійснено на основі експоненційного закону термоактиваційної провідності напівпровідників:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT),$$

де σ_0 - передекспоненційний множник, де k - стала Больцмана, а E_a - енергія активації, T - абсолютна температура.

Логарифмування цього виразу приводить до лінійної залежності:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T}.$$

Як видно з рис. 3.1, експериментальні точки добре апроксимуються прямою лінією, що свідчить про домінування термоактиваційного механізму

переносу носіїв заряду в досліджуваному температурному інтервалі. Лінійний характер залежності $\ln\sigma(1/T)$ підтверджує коректність використання моделі активаційної провідності для монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$. По куту нахилу експериментальної прямої було визначено енергію активації, вона виявилась рівною $E_a=0,6$ еВ. Таке значення енергії активації електропровідності у монокристалах $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ може бути обумовлене наявністю глибоких дефектних рівнів у забороненій зоні, пов'язаних зі структурними та хімічними неоднорідностями кристалічної ґратки [30, 31]. Основні можливі механізми та типи дефектів наведено нижче.

Суттєвий внесок можуть давати вакансії катіонів свинцю V_{Pb} . У халькогенідних сполуках свинець є хімічно активним елементом, і його нестача при рості кристалів призводить до утворення акцепторних центрів [32]. Такі вакансії формують глибокі акцепторні рівні, розташовані на значній відстані від вершини валентної зони, що зумовлює відносно велику енергію термічної іонізації носіїв заряду та [33].

Важливу роль можуть відігравати V_S або комплекси дефектів типу $V_{\text{Pb}}-V_S$. Такі дефекти часто створюють локалізовані рівні у середині забороненої зони, які беруть участь у процесах термоактиваційного переносу заряду [31, 34]. Активація носіїв у цьому випадку відбувається з глибоких пасток, що також приводить до збільшення енергії активації електропровідності.

Можливим джерелом глибоких рівнів є дефекти заміщення, зокрема, заміщення атомів Ga або Ge у вузлах, нехарактерних для їх кристалохімічної позиції [31, 35]. У багатокомпонентних халькогенідних кристалах зі складною ґраткою такі дефекти є ймовірними і можуть формувати енергетичні рівні, слабо пов'язані із зонними станами.

Таким чином, значення енергії активації $E_a \approx 0,6$ еВ в монокристалах $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ найімовірніше зумовлене домінуванням глибоких акцепторних дефектів, насамперед V_{Pb} та комплексних дефектів за їх участю, що є типовим для халькогенідних напівпровідників зі складною кристалічною структурою [31, 32, 35]. Такий характер дефектної структури узгоджується з термоактиваційним

механізмом провідності, виявленим у температурному інтервалі 290–390 К [30, 33].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Для монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ при кімнатній температурі отримано відносно високі значення коефіцієнта Зеєбека ($\alpha \approx 110$ мкВ/К) та питомої електропровідності ($\sigma \approx 60$ Ом⁻¹·м⁻¹).
2. Розрахована термоелектрична потужність кристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ ($\alpha^2\sigma \approx 0,7 \cdot 10^{-6}$ Вт/(м·К²)) свідчить про перспективність цих кристалів для використання при розробці чутливих термодотчиків.
3. Монокристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ характеризуються надзвичайно малою електропровідністю ($\sigma \approx 10^{-7}$ Ом⁻¹·м⁻¹), що обумовлено широкою забороненою зоною та низькою концентрацією носіїв.
4. Температурна залежність електропровідності $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ має термоактиваційний характер з енергією активації $E_a \approx 0,6$ еВ.

ВИСНОВКИ

1. Термоелектричними методами встановлено, що монокристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ є напівпровідниками p -типу провідності.
2. Дірковий характер провідності $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ та $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ обумовлений домінуванням акцепторних дефектів, насамперед V_{Pb} .
3. Нестехіометрія за халькогенідом (S, Se) сприяє формуванню акцепторних рівнів і зміщенню рівня Фермі до валентної зони.
4. Особливості зонної структури та значна ковалентна складова хімічного зв'язку забезпечують ефективну генерацію дірок у широкому температурному інтервалі.
5. Для монокристалів $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ при кімнатній температурі отримано відносно високі значення коефіцієнта Зеєбека ($\alpha \approx 110$ мкВ/К) та питомої електропровідності ($\sigma \approx 60$ Ом⁻¹·м⁻¹).
6. Розрахована термоелектрична потужність $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeSe}_8$ ($\alpha^2\sigma \approx 0,7 \cdot 10^{-6}$ Вт/(м·К²)) свідчить про перспективність цих кристалів для використання при розробці чутливих термодотчиків.
7. Монокристали $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ характеризуються надзвичайно малою електропровідністю ($\sigma \approx 10^{-7}$ Ом⁻¹·м⁻¹), що обумовлено великим значенням E_g та низькою концентрацією носіїв.
8. Температурна залежність електропровідності $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ має термоактиваційний характер з енергією активації $E_a \approx 0,6$ еВ.
9. Отримані в роботі результати вказують на визначальну роль дефектної структури та хімічного складу у формуванні електричних і термоелектричних властивостей досліджуваних халькогенідних монокристалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шигорін О.П., Гаврилюк М.Д. Новосад О.В. Електричні та термоелектричні властивості кристалів $Pb_3Ga_2GeSe_8$. *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. 821-823.
2. Шигорін О.П., Новосад О.В., Піскач Л.В., Гаврилюк М.Д. Термоелектричні властивості кристалів $Pb_3Ga_2GeSe_8$. *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матеріали VI Міжнар. наук. конф., Луцьк-Світязь, 9-12 черв. 2025 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2025. С. 123.
3. 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.
4. 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.
5. 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
6. Шостаковський П. Термоелектричні джерела альтернативного електроживлення. Компоненти та технології. 2010. № 12. С. 131–138.
7. Рожен О. Термоелектрика: від Алессандро Вольта до Лук'яна Анатичука. *Дзеркало тижня*. 2005. 17-23 верес. № 36. С. 14.
8. D.M. Rowe, Handbook of thermoelectrics. New. York : CRC Press, 1995. 720 pp.

9. Enrique Macia. Thermoelectric Materials: Advances and Applications. CRC Press, 2015. 364 p.
10. Піскач Л., Беллагра Х. Взаємодія між PbS(Se) та PbGa₂GeS(Se)₆. Збірник наукових праць: *XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021»*, м. Львів, 31 травня – 2 червня 2021 р. Львів: Видавництво від А до Я, 2021. С. 359.
11. Freik D.M., Nykyruy L.I., Dzumedzey R.O. 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.
12. Оптимальне управління властивостями термоелектричних матеріалів і приладів. Чернівці : Прут, 1992. 264 с.
13. Демків Т. М., Конопельник О. І., Шопя Я. І. Основи теорії похибок фізичних величин. Методичні матеріали для загального фізичного практикуму. Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2008. 20 с. URL: <https://physics.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/pohybky.pdf> (дата звернення: 25.08.2025)
14. 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.
15. 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.
16. 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.

17. 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.
18. 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.
19. Третяк О.В., Лозовський В.З. Основи фізики напівпровідників: Підручник: У 2 т. Київ: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2007. 338 с.
20. Мар'янчук П.Д., Козярьський І.П. Електронні процеси в напівпровідниках. Чернівці: Чернівецький нац. ун-т., 2016. 132 с.
21. Rowe D. M. (Ed.). *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Boca Raton: CRC Press, 2006. 952 p.
22. Goldsmid H. J. *Introduction to Thermoelectricity*. 2nd ed. Berlin: Springer, 2016. 274 p.
23. Shockley W. *Electrons and Holes in Semiconductors*. New York: D. Van Nostrand Company, 1950. 558 p.
24. Kasap S. O. *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices*. 2nd ed. Boston: Pearson, 2013. 560 p.
25. Hull D., Bacon D. J. *Introduction to Dislocations*. 5th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011. 296 p.
26. Sze S. M., Ng K. K. *Physics of Semiconductor Devices*. 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. 832 p.
27. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook*. 3rd ed. Berlin: Springer, 2004. 691 p.

28. Pamplin B. R. *Crystal Growth*. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1980. 684 p.
29. Yu P. Y., Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 4th ed. Berlin: Springer, 2010. 778 p.
30. Tauc J. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Boston: Springer, 1974. 460 p.
31. Фістуль В. І. Вступ до фізики напівпровідників. К. : Наукова думка, 1988. 560 с.
32. Bletskan D. I., Kabatsiy V. N., Frolova V. V. Electrical and optical properties of complex chalcogenide semiconductors. 2001. Vol. 35, No. 4. P. 421–426.
33. Shevelkov A. V., Dikarev E. V. Semiconducting chalcogenides with complex crystal structures. *Journal of Solid State Chemistry*. 1996. Vol. 122. P. 107–116.
34. Franz M., Löhneysen H. v. Defect states and transport mechanisms in chalcogenide semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003. Vol. 15. P. S2255–S2272.
35. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Abishev V. T. Phase equilibria and defect chemistry of multicomponent chalcogenides. *Inorganic Materials*. 2008. Vol. 44, No. 2. P. 137–145.
36. Jaegermann W., Klein A. Electronic structure and defect states in ternary and quaternary chalcogenides. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515. P. 5924–5930.
37. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 1976, 32, P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
38. Lide D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 95th Edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 2014. 2640 p.