

УДК 538.9

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-14>

Олексій НОВОСАД

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9433-7776>

SCOPUS ID: 55595635700

Олег ШИГОРІН

аспірант навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0007-6679-1115>

Хадж Каддур БЕЛЛАГРА

аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

Людмила ПІСКАЧ

кандидат хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3117-4006>

SCOPUS ID: 6603765788

Віктор ГОМІЛКО

здобувач освіти навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

Бібліографічний опис статті: Новосад, О., Шигорін, О., Беллагра, Х. К., Піскач, Л., Гомілко, В. (2025). Термоелектричні та оптичні властивості кристалів твердих розчинів по перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *Фізика та освітні технології*, 1, 108–113, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-14>

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

У роботі представлені результати досліджень термоелектричних та оптичних властивостей кристалів по перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ із вмістом 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Мета роботи полягала в експериментальному визначенні питомої електропровідності, типу провідності, коефіцієнта Зеебека, оцінці ширини забороненої зони та розрахунку термоелектричної потужності кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Усі дослідження проводились при кімнатній температурі ($T \approx 300$ K). Найвищими значення питомої електропровідності ($\approx 170 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) володіли зразки твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Високі значення σ можуть свідчити про стан матеріалів, близький до вродженого. Термоелектричними методами встановлено, що кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ належать до напівпровідників n-типу провідності. Значення коефіцієнтів Зеебека становили 205 мкВ/К, 220 мкВ/К, 240 мкВ/К для кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Маючи високі значення коефіцієнта Зеебека, кристали твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є перспективними матеріалами для виготовлення чутливих термодатчиків. Встановлено, що найвищі значення термоелектричної потужності ($\alpha^2 \cdot \sigma = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}^2$) властиві кристалам $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Для оцінки ширини забороненої зони досліджено спектральний розподіл коефіцієнта поглинання світла в області краю фундаментального поглинання. Оцінені із спектрів оптичного поглинання значення ширини забороненої зони становили 1,89 eV, 1,92 eV, 1,95 eV для кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Встановлено, що досліджувані кристали є непрямозонними.

Ключові слова: напівпровідники, кристали, коефіцієнт Зеебека, оптичне поглинання, ширина забороненої зони.

Oleksii NOVOSAD

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9433-7776>

SCOPUS AUTHOR ID: 55595635700

Oleg SHYGORIN

Postgraduate Student at the Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0007-6679-1115>

Hadj Kaddur BELLAGRA

Postgraduate Student at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

Lyudmyla PISKACH

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

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3117-4006>

SCOPUS ID: 6603765788

Victor GOMILKO

Student at the Educational and Scientific Physical and Technological Institute, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

To cite this article: Novosad, O., Shygorin, O., Bellagra, H. K., Piskach, L., Gomilko, V. (2025). Termoelektrychni ta optychni vlastyivosti krystaliv tverdykh rozchyniv po pererizu $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ [Thermoelectric and optical properties of solid solution crystals across the $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ section]. *Physics and Educational Technology*, 1, 108–113, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-14>

THERMOELECTRIC AND OPTICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTION CRYSTALS ACROSS THE $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ SECTION

The paper presents the results of studies on the thermoelectric and optical properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ crystals. The $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ crystals corresponded to the compositional content of 10, 20, and 30 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

The aim of the study was to experimentally determine the specific electrical conductivity, conductivity type, Seebeck coefficient, estimate the band gap width, and calculate the thermoelectric power of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ crystals. All studies were conducted at room temperature ($T \approx 300$ K). The highest values of specific electrical conductivity ($\sigma \approx 170 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) were observed in $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ crystals with a 20 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ content. High values of σ may indicate that the materials are in a state close to degeneracy. Thermoelectric methods have established that $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ crystals belong to n-type semiconductors. The Seebeck coefficient values were 205 $\mu\text{V/K}$, 220 $\mu\text{V/K}$, and 240 $\mu\text{V/K}$ for $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ crystals with 10, 20, and 30 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ content, respectively. Having high Seebeck coefficient values, $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ compounds are promising materials for the fabrication of sensitive thermal sensors. It has been established that the highest values of thermoelectric power ($\alpha^2 \cdot \sigma = 8.2 \times 10^{-6} \text{ W/m} \cdot \text{K}^2$) are characteristic of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ crystals with a 20 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ content.

To estimate the band gap width, light absorption spectra were studied in the region of the fundamental absorption edge. The band gap values estimated from the optical absorption spectra were 1.89 eV, 1.92 eV, and 1.95 eV for $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ - $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ solid solutions with 10, 20, and 30 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, respectively. It was established that the investigated crystals are indirect band gap semiconductors.

Key words: semiconductors, crystals, Seebeck coefficient, optical absorption, band gap.

Актуальність проблеми. Сполуки складів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}(\text{Se})_{12}$ утворюються у квазіпотрійних системах $\text{PbS}(\text{Se})\text{--Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$ при співвідношенні вихідних компонентів 4:2:1 (Bellagra, 2020; Bellagra, 2023). Кристали цих сполук мають низку унікальних фізичних та хімічних властивостей, що робить їх перспективними для застосування в різних галузях напівпровідникової електроніки. Так, сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}(\text{S})_{12}$ мають перспективи використання в нелінійній оптиці (Chen, 2013). Завдяки високим значенням термоелектричної добротності (ZT) халькогенідів свинцю $\text{PbSe}(\text{S})$ (Rowe, 1995; Freik, 2013; Novosad, 2021), кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}(\text{S})_{12}$ та тверді розчини на їх основі можуть стати перспективними для розробки термоелектричних генераторів у високотемпературному інтервалі. Їх можна використовувати як матеріали для детекторів ІЧ-випромінювання – завдяки прозорості в середньому ІЧ-діапазоні (Chen, 2013). Тобто сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та тверді розчини на їх основі – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є перспективними для досліджень у галузі новітніх матеріалів, оскільки вони поєднують властивості декількох класів матеріалів: класичних напівпровідників, нелінійно-оптичних матеріалів та матеріалів для термоелектричної генерації.

Робота присвячена дослідженню оптичних та термоелектричних властивостей кристалів твердих розчинів по перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботі (Chen, 2013) авторами було синтезовано сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, досліджено їх кристалічну структуру та деякі оптичні властивості. На основі досліджень оптичних властивостей (Chen, 2013) оцінені значення ширини забороненої зони даних сполук, вони виявились рівними 1,91 eV та 2,35 eV для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ відповідно. Також показано, що дані матеріали мають широкі області прозорості в середньому ІЧ-діапазоні 0,80 мкм – 22,5 мкм та 0,75 мкм – 22,5 мкм для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ відповідно, та є перспективними матеріалами для нелінійної оптики.

У роботах (Bellagra, 2020; Myronchuk, 2025) показано, що кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та

$\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є непрямоzonними напівпровідниками та розрахована їх зонна структура. На основі досліджень спектрального розподілу коефіцієнта поглинання світла оцінені значення ширини забороненої зони, отримані значення E_g добре узгоджуються з даними роботи (Chen, 2013).

Особливістю спектрального розподілу фотопровідності кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є наявність двох максимумів (Bellagra, 2020). Один із максимумів обумовлювався власною фотопровідністю, інший – домішковою. Енергетичне положення максимумів домішкової фотопровідності відповідало енергії квантів світла 1,20 eV і 0,92 eV для кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ і $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ відповідно.

Мета дослідження. Мета дослідження полягала в експериментальному визначенні питомої електропровідності, коефіцієнта Зеебека та дослідженні спектрального розподілу коефіцієнта поглинання світла кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ із вмістом 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. На основі одержаних даних розрахувати термоелектричну потужність, оцінити значення ширини забороненої зони та проаналізувати залежність цих параметрів від компонентного складу кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Методика та техніка експерименту. Зразки твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ відповідали компонентному складу 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Методика отримання кристалів та деякі фізичні властивості $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ представлені в роботах (Bellagra, 2020; Bellagra, 2023; Myronchuk, 2025). Для дослідження електричних та термоелектричних властивостей із отриманих злитків кристалів перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ вирізались зразки у формі правильних паралелепіпедів. Середні розміри зразків становили $(6\text{--}3) \times (2\text{--}0,5) \times (2\text{--}0,5)$ мм³. Для вимірювань опору зразків використовували «Омметр цифровий ІЩ-34». Схема установки для визначення коефіцієнта Зеебека та типу провідності кристалів описана в (Novosad, 2022).

Для дослідження спектрів поглинання світла використовувалися кристалічні зразки з плоско-паралельними поверхнями оптичної якості товщиною $(0,1\div 0,15)$ мм. Поверхні зразків оброблялись шліфуванням та поліруванням алмазними пастами різної зернистості.

Дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання світла здійснювалося на установці, зібраній на основі монохроматора МДР-208. Оптичний сигнал фіксували датчиком на основі Si фотоприймача.

Виклад основного матеріалу дослідження. Термоелектричними методами встановлено, що зразки твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ належать до напівпровідників *n*-типу провідності. Значення питомої електропровідності кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, при $T=300$ К, представлені в табл. 1. Високі значення питомої електропровідності можуть свідчити про те, що стан даних сполук, при кімнатних температурах, є близьким до виродженого.

З даних, представлених в табл. 1., видно, що збільшення вмісту другої компоненти в твердих розчинах $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ призводить до плавного зростання коефіцієнта Зеебека. Маючи високі значення коефіцієнта Зеебека, досліджувані кристали можна використовувати для розробки термодатчиків. Відомо, що ефективність роботи термоелектрогенератора визначається термоелектричною добротністю використаних у ньому матеріалів, яка визначається формулою (Macia, 2015; Rowe, 1995):

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

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

У попередній формулі величину $\alpha^2 \cdot \sigma$ називають термоелектричною потужністю матеріалу. Числові значення $\alpha^2 \cdot \sigma$ для твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ представлені в табл. 1. та на рис. 1. З рис. 1. видно, що найвищими значеннями $\alpha^2 \cdot \sigma$ володіють сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. З формули (1) видно,

що така поведінка $\alpha^2 \cdot \sigma$ для зразків з 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ в значній мірі обумовлена зростанням σ . Слід відмітити, що важливим завданням залишається визначення χ_{tot} (Новосад, 2023), для досліджуваних кристалів.

Для оцінки значень E_g досліджувались спектральні розподіли коефіцієнта поглинання світла (рис. 2.). Із рис. 2. видно, що залежність коефіцієнта поглинання світла від енергії квантів світла добре спрямляється в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$, що свідчить про непрямі дозволені оптичні переходи. Для визначення E_g при непрямих дозволенних переходах прямолінійні ділянки екстраполювалися до $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$. Аналогічні результати були отримані для монокристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ (Bellagra, 2020; Myronchuk, 2025). Отримані таким чином значення E_g представлені в табл. 1 та на рис. 3. Значення E_g для кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ взяті з робіт (Bellagra, 2020; Myronchuk, 2025).

На вставці рис. 2. показана залежність $\alpha = f(h\nu)$ для кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 10 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ в напівлогарифмічному масштабі. При енергії квантів світла менших за $\approx 2,2$ еВ залежність $\alpha = f(h\nu)$ описується прямою лінією в напівлогарифмічному масштабі (рис. 2). Аналогічні результати спостерігались і для зразків твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Як слідує з рис. 2, залежність $\alpha = f(h\nu)$ добре описується правилом Урбаха (Studeniyak, 2014), що свідчить про участь хвостів щільності станів, обумовлених дефектністю кристалічної ґратки у формуванні оптичних переходів:

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

де E_{g0} – константа, пропорційна ширині забороненої зони при 0 К; Δ_0 – характеристична енергія, яка визначає ступінь розмиття краю поглинання і є мірою розупорядкування (дефектності) кристалічної ґратки сполук.

Таблиця 1

Електричні, термоелектричні та оптичні параметри кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

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

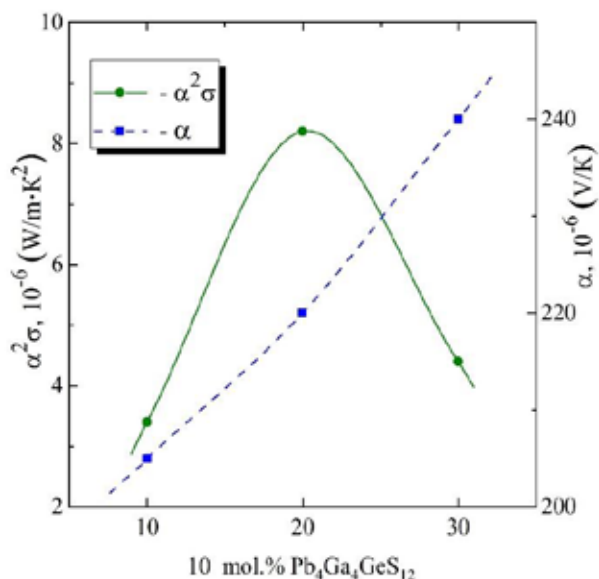


Рис. 1. Залежність термоелектричної потужності та коефіцієнта Зеебека кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ від вмісту $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

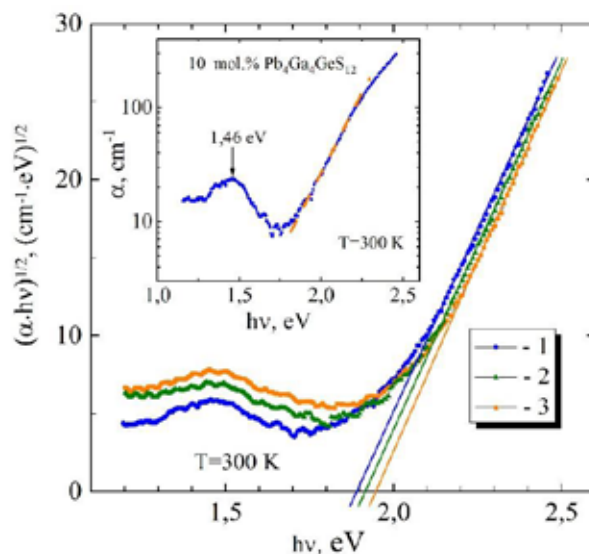


Рис. 2. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання світла кристалами $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з: 1 – 10 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, 2 – 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, 3 – 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

На спектрах поглинання світла, при енергіях квантів світла $h\nu \approx 1,46$ eV, спостерігався максимум рис. 2. Така поведінка спектрального розподілу поглинання світла може обумовлюватись домішковим поглинанням. По нахилу залежності $\alpha=f(h\nu)$ (вставка на рис. 2) оцінені значення характеристичної енергії, вона Δ_0 . Великі значення $\Delta_0 \approx 140$ меВ свідчать про високу дефектність монокристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

Висновки і перспективи подальших досліджень. Термоелектричними методами встановлено, що кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ належать до напівпровідників *n*-типу провідності. Найвищі значення питомої електропровідності ($\sigma \approx 170$ Ом⁻¹·м⁻¹) мали кристали твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Значення коефіцієнтів Зеебека становили 205 мкВ/К, 220 мкВ/К, 240 мкВ/К для твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Маючи високі значення коефіцієнта Зеебека, $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ є перспективними матеріалами для виготовлення чутливих термодатчиків. Найвищі значення термоелектричної потужності ($\alpha^2 \cdot \sigma = 8,2 \cdot 10^{-6}$ Вт/м·К²) властиві кристалам твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Про перспективність даних сполук

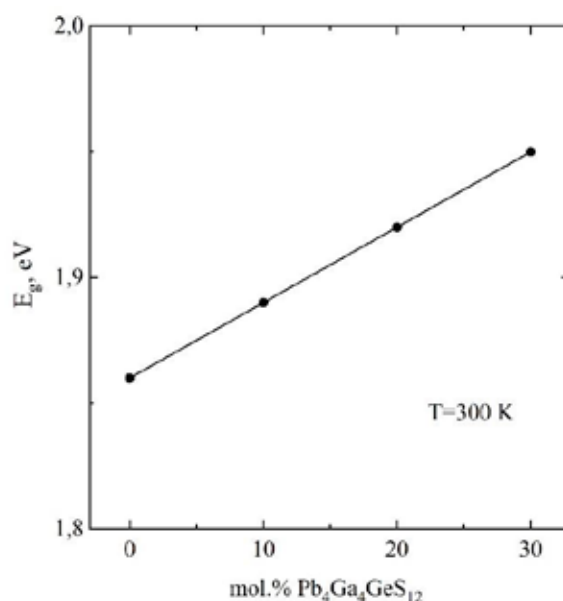


Рис. 3. Залежність ширини забороненої зони кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ від складу

як матеріалів для термоелектричної генерації можна буде стверджувати після досліджень їх коефіцієнта теплопровідності.

Оцінені із спектрів оптичного поглинання значення ширини забороненої зони становили 1,89 eV, 1,92 eV, 1,95 eV для зразків твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ з вмістом 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Bellagra H., Nyhmatullina O., Kogut Y., Myronchuk H., Piskach L. Photoconductivity of the Single Crystals $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ and $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MPDI) : Proceedings*. 2020. Vol. 62, № 1. P. 3–8. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062004>
2. Bellagra H.K., Kogut Y.M., Piskach L.V. Component Interaction in the Quasi-Ternary System $\text{PbSe-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2023. V. 44. P. 3–16. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01017-9>
3. Chen, Y.K., Chen, M.C., Zhou, L.J., Chen, L., Wu, L.M. Syntheses, structures, and nonlinear optical properties of quaternary chalcogenides: $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeQ}_{12}$ (Q=S, Se). *Inorg. Chem.* 2013. Vol.52. P. 8334–8341. <https://doi.org/10.1021/ic400995z>
4. Rowe D. M. Handbook of thermoelectrics. New York : CRC Press, 1995. 720 pp.
5. 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.
6. Новосад О., Пішова П., Божко В., Шпак В. Термоелектрична добротність монокристалів $(\text{AgSb})_{1-x}\text{Pb}_x\text{Se}_2$. *Фізика та освітні технології*. 2021. №. 1. С. 39–45. <https://doi.org/10.32782/pet-2021-1-7>
7. Myronchuk G. L., Nyhmatullina O., Rudysh M. Y. et al. Impact of Structural Defects on the Electronic and Optical Properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{Ge}(\text{S},\text{Se})_{12}$ Crystals. *Physica B: Condensed Matter*. 2025. Vol. 699. P. 416834. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416834>
8. Novosad O., Shygorin P., Bozhko V., Pishova P., Venhryn B., Goldun V. Electrical and Thermoelectrical Properties of PbSe-AgSbSe_2 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. <https://doi.org/10.1109/TCSET55632.2022.9767085>
9. Enrique Macia. Thermoelectric Materials: Advances and Applications. CRC Press, 2015. 364 p.
10. Новосад О. Теплопровідність та термоелектрична добротність твердих розчинів $\text{CuIn}_3\text{S}_8\text{-CdIn}_2\text{S}_4$. *Фізика та освітні технології*, 2023. № 2. С. 30–35. <https://doi.org/10.32782/pet-2023-2-4>
11. Studenyak I., Kranjec M., Kurik M. Urbach Rule in Solid State Physics. *International Journal of Optics and Applications*. 2014. Vol.4. № 3. P. 76–83. <https://doi.org/10.5923/j.optics.20140403.02>

REFERENCES:

1. Bellagra, H., Nyhmatullina, O., Kogut, Y., Myronchuk, H., & Piskach, L. (2020). Photoconductivity of the Single Crystals $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ and $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. *Proceedings – Proceedings*, 62(1), 3–8. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062004>.
2. Bellagra, H. K., Kogut, Y. M., & Piskach, L. V. (2023). Component Interaction in the Quasi-Ternary System $\text{PbSe-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion – Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 44, 3–16. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01017-9>.
3. Chen, Y. K., Chen, M. C., Zhou, L. J., Chen, L., & Wu, L. M. (2013). Syntheses, structures, and nonlinear optical properties of quaternary chalcogenides: $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeQ}_{12}$ (Q = S, Se). *Inorganic Chemistry – Inorganic Chemistry*, 52, 8334–8341. <https://doi.org/10.1021/ic400995z>.
4. Rowe, D. M. (1995). *Handbook of thermoelectrics*. CRC Press.
5. Freik, D. M., Nykyruy, L. I., Dzumedzey, R. O., et al. (2013). Thermoelectric Figure of Merit Optimization of PbX (X = S, Se, Te) Crystals. *Physics and Chemistry of Solid State – Physics and Chemistry of Solid State*, 14, 383–389.
6. Novosad, O., Pishova, P., Bozhko, V., & Shpak, V. (2021). Termoelektrychna dobrotist monokystaliv $(\text{AgSb})_{1-x}\text{Pb}_x\text{Se}_2$ [Thermoelectric figure of merit of $(\text{AgSb})_{1-x}\text{Pb}_x\text{Se}_2$ monocrystals]. *Fizyka ta osvritni tekhnolohii – Physics and Educational Technologies*, 1, 39–45. <https://doi.org/10.32782/pet-2021-1-7>.
7. Myronchuk, G. L., Nyhmatullina, O., Rudysh, M. Y., et al. (2025). Impact of Structural Defects on the Electronic and Optical Properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{Ge}(\text{S},\text{Se})_{12}$ Crystals. *Physica B: Condensed Matter – Physica B: Condensed Matter*, 699, 416834. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416834>.
8. Novosad, O., Shygorin, P., Bozhko, V., Pishova, P., Venhryn, B., & Goldun, V. (2022). Electrical and Thermoelectrical Properties of PbSe-AgSbSe_2 Monocrystals. *Proceedings of the 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering – Proceedings of the 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering*, 798–801. <https://doi.org/10.1109/TCSET55632.2022.9767085>.
9. Macia, E. (2015). *Thermoelectric Materials: Advances and Applications*. CRC Press.
10. Novosad, O. (2023). Teploprovodnist ta termoelektrychna dobrotist tverdykh rozchyniv $\text{CuIn}_3\text{S}_8\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ [Thermal conductivity and thermoelectric efficiency of $\text{CuIn}_3\text{S}_8\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ solid solutions]. *Fizyka ta osvritni tekhnolohii – Physics and Educational Technologies*, 2, 30–35. <https://doi.org/10.32782/pet-2023-2-4> [in Ukrainian].
11. Studenyak, I., Kranjec, M., & Kurik, M. (2014). Urbach Rule in Solid State Physics. *International Journal of Optics and Applications – International Journal of Optics and Applications*, 4(3), 76–83. <https://doi.org/10.5923/j.optics.20140403.02>.