

УДК 538.9

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-15>**Олег ШИГОРІН***аспірант навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID ID:** <https://orcid.org/0009-0007-6679-1115>**Олексій НОВОСАД***кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0002-9433-7776>**SCOPUS AUTHOR ID:** 55595635700**Людмила ПІСКАЧ***кандидат хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0003-3117-4006>**SCOPUS AUTHOR ID:** 6603765788

Бібліографічний опис статті: Шигорін, О., Новосад, О., Піскач, Л. (2025). Електричні властивості кристалів твердих розчинів перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. *Фізика та освітні технології*, 2, 113–119, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-15>

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ПЕРЕРІЗУ $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$

У роботі представлені результати досліджень електричних властивостей кристалів перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ із вмістом 10, 20, 30, 40 та 50 мол. % $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. Дослідження проводились при кімнатній температурі ($T \approx 300$ K). Напівпровідникові сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, а також тверді розчини системи $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, кристалізуються в тетрагональній просторовій групі $P\text{--}42_1$. Ці матеріали поєднують властивості класичних напівпровідників, термоелектричних матеріалів і кристалів, перспективних для нелінійно-оптичних застосувань.

Монокристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ належать до напівпровідників p -типу провідності, що зумовлено наявністю вакансій VPb , VGa , VGe , або дефектами заміщення PbGa , PbGe . Натомість тверді розчини $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ із вмістом 10–50 мол. % $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ демонструють n -тип провідності. Інверсія типу провідності обумовлюється зменшенням ширини забороненої зони та зростанням концентрації вакансій халькогену (VSe) зі збільшенням частки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$.

Немонотонна залежність питомого опору кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ від вмісту $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ пов'язана з різними механізмами провідності. Збільшення питомого опору при введенні в $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ до 10 мол. % $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ пояснюється частковою заміною атомів S на Se, що підвищує дефектність кристалічної ґратки та зменшує рухливість носіїв заряду. При подальшому зростанні вмісту $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ (понад 20 мол. %) кристалічна решітка поступово стабілізується, набуваючи структури, близької до $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, що призводить до зниження питомого опору. Додатково цей ефект посилюється зменшенням ширини забороненої зони, внаслідок чого зменшується енергія активації донорних та акцепторних центрів, полегшуючи термічну іонізацію носіїв заряду.

Ключові слова: кристали, дефекти, тип провідності, питомий опір, поглинання світла, ширина забороненої зони.

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>

Oleksii NOVOSAD

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at the 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

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 AUTHOR ID: 6603765788

To cite this article: Shygorin, O., Novosad, O., Piskach, L. (2025). Elektrychni vlastyvoli krystaliv tverdykh rozchyniv pererizu $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ [Electrical Properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ Solid Solution Crystals $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$]. *Physics and Educational Technology*, 2, 113–119, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-15>

ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ SOLID SOLUTION CRYSTALS

The paper presents the results of studies on the electrical and optical properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ crystals. The $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ crystals corresponded to the compositional content of 10, 20, 30, 40 and 50 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$.

The semiconductor compounds $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ and $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, as well as their solid solutions $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, crystallize in a tetragonal space group $P\text{--}4_2/c$ and are promising materials for research in advanced areas of semiconductor materials science. These compounds combine the properties of several classes of semiconductors: classical semiconductors, thermoelectric materials, and nonlinear optical materials.

Single crystals of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ exhibit *p*-type conductivity, which is primarily associated with the presence of defects such as Pb, Ga, or Ge vacancies (VPb, VGa, VGe), or substitutional defects like PbGa and PbGe. In contrast, the solid solutions $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ containing 10–50 mol.% of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ demonstrate *n*-type conductivity. The main factors responsible for this conductivity type inversion are the decrease in band gap (E_g) and the increase in selenium vacancy (VSe) concentration with rising $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ content.

The non-monotonic dependence of the electrical resistivity of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ on the Se concentration results from the dominance of different conduction mechanisms at various compositions. The initial increase in resistivity (from 0 to about 10 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$) occurs because some sulfur atoms are replaced by selenium atoms, increasing the crystal lattice defect density and reducing carrier mobility. At concentrations around 20 mol.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ and higher, the crystal lattice gradually transforms into a more thermodynamically stable structure similar to $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, which leads to a decrease in resistivity. Moreover, the reduction of the band gap (E_g) further lowers the thermal activation energy of donor and acceptor centers, enhancing conductivity.

Key words: crystals, defects, conductivity type, resistivity, light absorption, band gap.

Актуальність проблеми. Напівпровідникові сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ 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). Дослідження фізичних властивостей твердих розчинів на їх основі

$\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}\text{--Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ є актуальним для матеріалознавства та прикладної фізики напівпровідників (Novosad, 2025; Myronchuk, 2025). Керована заміна атомів S на Se змінює ширину забороненої зони, енергетичне положення дефектних центрів у забороненій зоні, що визначає тип провідності, рухливість носіїв

та оптичні властивості даних сполук. Дані тверді розчини можуть використовуватися як модельні об'єкти для вивчення кореляції між структурою та фізичними властивостями.

Практична значущість дослідження фізичних властивостей кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ виявляється у перспективі їх застосування в інфрачервоних детекторах, оптоелектроніці, термоелектричних матеріалах та нелінійній оптиці: зміна складу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ є інструментом для налаштування оптичної прозорості, фоточутливості, електричних та термоелектричних параметрів (Novosad, 2025; Myronchuk, 2025). Прикладні дослідження також важливі для оптимізації технологій вирощування кристалів та підвищення стабільності фаз при експлуатації.

Особливість твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ полягає у сильному впливі гомо- та гетероатомних заміщень на електрон-локальні стани й фононні спектри, що породжує унікальні комбіновані властивості, які одночасно корисні і для фундаментальних досліджень, і для практичних пристроїв. Тобто сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та тверді розчини на їх основі, що кристалізуються в тетрагональній просторовій групі $P-42_1c$, є перспективними для досліджень у галузі новітніх матеріалів, оскільки вони поєднують властивості декількох класів напівпровідникових матеріалів: класичних напівпровідників, матеріалів для термоелектричної генерації, матеріалів, перспективних для застосування в нелінійній-оптиці.

Робота присвячена дослідженню електричних властивостей кристалів твердих розчинів перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ з вмістом 10, 20, 30, 40 та 50 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботах (Novosad, 2025; Shygorin, 2025) досліджувались тверді розчини $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ з вмістом 10, 20, 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. Термоелектричними методами встановлено, що вони належать до напівпровідників n -типу провідності. Дані напівпровідникові матеріали виявились низькоомними, найбільшу питому електропровідність ($170 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) мали зразки з 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. Коефіцієнти термо-ЕРС для кристалів із 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ становили відповідно 205, 220 та 240 мкВ/К,

завдяки чому тверді розчини $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ є перспективними матеріалами для створення високочутливих термодатчиків. Максимальне значення термоелектричної потужності ($\alpha^2 \cdot \sigma = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}^2$) було у зразках із вмістом 20 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. За результатами досліджень спектрів оптичного поглинання (Novosad, 2025), E_g твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ становить 1,89 еВ, 1,92 еВ та 1,95 еВ для зразків із 10, 20 та 30 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$.

У роботі (Chen, 2013) було синтезовано сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, а також проведено дослідження їх кристалічної структури та оптичних характеристик. За результатами аналізу оптичних спектрів автори визначили значення E_g , які становлять 1,91 еВ для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та 2,35 еВ для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. Отримані результати свідчать про зменшення E_g при заміні атомів S на Se, що узгоджується з тенденціями у халькогенідних напівпровідниках (Bozhko, 2010; Bozhko, 2015; Novosad, 2015).

У працях (Bellagra, 2020; Myronchuk, 2025) встановлено, що сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ належать до непрямоzonних напівпровідників, а також виконано розрахунок їх зонної структури. На основі аналізу спектрального розподілу коефіцієнта оптичного поглинання були оцінені значення E_g , які добре узгоджуються з результатами, наведеними у роботі (Chen, 2013; Novosad, 2025). Особливістю спектрів фотопровідності кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ є наявність двох максимумів (Bellagra, 2020), що вказує на різну природу процесів фотозбудження. Один із максимумів відповідає власній фотопровідності, тоді як інший пов'язаний із домішковими рівнями у забороненій зоні. Енергетичні положення домішкових максимумів становлять 1,20 еВ для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та 0,92 еВ для $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$.

Мета дослідження. Мета дослідження полягала в експериментальному визначенні типу провідності та вимірюванні питомої електропровідності кристалів твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, а також аналізі залежності цих властивостей від компонентного складу.

Методика та техніка експерименту. Кристали твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ (ПГ $P-42_1c$) (Chen, 2013)

відповідали компонентному складу 0, 10, 20, 30, 40 та 50 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. Методика вирощування кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, їх оптичні та фотоелектричні властивості представлені в роботах (Bellagra, 2020; Bellagra, 2023; Myronchuk, 2025). Для визначення типу провідності та питомого опору $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ зі злитків одержаних кристалів твердих розчинів виготовлялись зразки у формі паралелепіпедів. Розміри зразків у формі правильних паралелепіпедів становили $(4 - 3) \cdot (2 - 0,5) \cdot (2 - 0,5) \text{ мм}^3$. З метою запобігання неточностей та випадкових похибок виготовляли 2–4 зразки із кожного злитка.

Для вимірювання значень питомого опору та визначення типу провідності використовували електричні контакти з галій-індієвої евтектики. Дослідження ВАХ зразків з такими контактами показали, що контакти є симетричними та омичними. Для вимірювань опору використовували електрометр Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter. Схема установки для визначення типу провідності досліджуваних матеріалів представлена в (Novosad, 2022). Виміряти значення коефіцієнта термо-ЕРС (коефіцієнта Зеебека) не вдалось через малі значення напруги, які виявились на межі чутливості наших приладів. Усі дослідження проводились при $T \approx 300 \text{ К}$.

Виклад основного матеріалу дослідження. Термоелектричними методами встановлено, що монокристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ належать до напівпровідників p -типу провідності, що узгоджується з даними роботи (Chen, 2013, Myronchuk, 2025). Напівпровідниковий кристал $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ має структуру, що включає іонні стани атомів: Pb^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} та S^{2-} . Відповідно до цього, p -тип провідності кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ може обумовлюватись V_{Pb} , V_{Ga} , V_{Ge} , або дефектами заміщення Pb_{Ga} , Pb_{Ge} , які виконують роль акцепторних центрів. У роботі (Novosad, 2025) термоелектричними методами встановлено, що кристали $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ з вмістом 70, 80 та 90 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ належать до напівпровідників

n -типу провідності. У досліджуваних твердих розчинах $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ з вмістом 10–50 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$, на відміну від кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, також спостерігався n -тип провідності (табл. 1).

Інверсія типу провідності (табл. 1) може обумовлюватись зменшенням E_g при збільшенні вмісту $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ в $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. Зменшення E_g кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ зі збільшенням вмісту $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ підтверджується результатами дослідження спектрів поглинання світла. Внаслідок зменшення E_g зменшується енергія активації донорних центрів. При заміні атомів S на Se зростає ймовірність утворення вакансій халькогеніду, оскільки (Shannon, 1976; Lide, 2014) іонний радіус Se^{2-} ($r_a \approx 198 \text{ пм}$) більший за атомний радіус S^{2-} ($r_a \approx 184 \text{ пм}$). Різний атомний радіус Se^{2-} та S^{2-} змінює локальну напругу та симетрію кристала, відповідно, змінюється енергія утворення дефектів. Внаслідок послаблення зв'язків з Pb^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} енергія «вивільнення» халькогеніду з вузла кристалічної ґратки (енергія утворення вакансії) зменшиться для Se-положень порівняно з S-положеннями. Менша енергія утворення V_{Se} призведе до збільшення концентрації V_{Se} при тих же умовах. V_{Se} та V_{S} у кристалах $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ та $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ зазвичай поведуться як донори (Chen, 2013). Тобто за таких умов система переходить від p -типу провідності до n -типу провідності, концентрація електронів різко зростає.

На рис. 1 представлена залежність питомого опору (ρ) кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ від вмісту $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. Числові значення ρ подані в табл. 1. Не монотонна залежність ρ кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ від вмісту $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ обумовлена домінацією різних механізмів провідності при різному вмісті $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. Зростання ρ в кристалах твердих розчинах $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ з 10 мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ обумовлюється тим, що частина атомів S заміщують атомами Se, у результаті утворюється твердий розчин, в якому, як уже відмічалось раніше, атоми халькогеніду

Таблиця 1

Питомий опір та тип провідності кристалів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$

мол.% $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$	0	10	20	30	40	50
$\rho, 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$	0,36	5,9	4,7	1,7	0,68	0,00022
Тип провідності	p	n	n	n	n	n

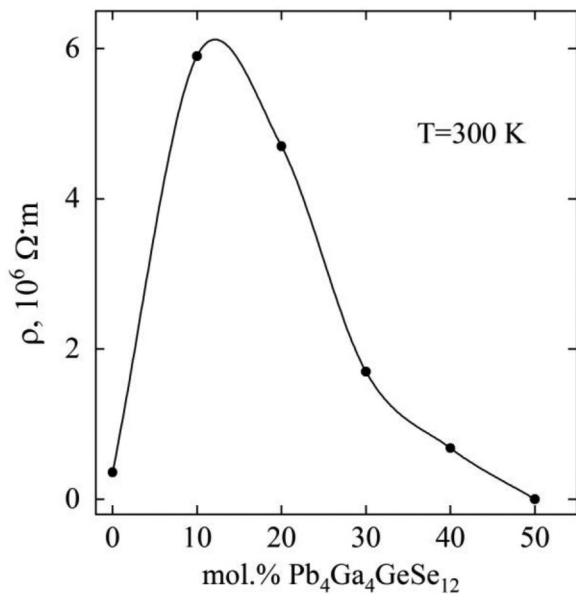


Рис. 1. Залежність питомого опору кристалів Pb₄Ga₄GeS₁₂–Pb₄Ga₄GeSe₁₂ від вмісту Pb₄Ga₄GeSe₁₂

мають різний радіус та електронегативність. Відповідно, кристалічна решітка буде деформуватися, це обумовить локальні напруження, точкові дефекти, дислокації, розупорядкування атомів кристалічної решітки. Внаслідок зростання дефектності зростає розсіювання вільних носіїв заряду, тобто зменшується їх рухливість.

Потрібно враховувати і те, що зона провідності й валентна зона формуються з різних p -орбіталей: S $3p$ та Se $4p$. $4p$ -орбіталі Селену (Se) мають меншу енергію зв'язку, ніж $3p$ -орбіталі Сульфуру (S). Через розупорядкування орбіталей на границях домішкових центрів з'являються локалізовані стани у забороненій зоні (пастки), які захоплюють вільні носії заряду. Це призводить до зменшення концентрації вільних носіїв заряду. Не слід виключати, що у твердих розчинах Pb₄Ga₄GeS₁₂–Pb₄Ga₄GeSe₁₂, особливо при невеликих концентраціях Se (~10 мол.% Pb₄Ga₄GeSe₁₂), може частково зберігатись фазова неоднорідність, яка являє собою мікрообласті з різним вмістом атомів S та атомів Se. Границі між такими фазами будуть виконувати роль енергетичних бар'єрів для вільних носіїв заряду, що призведе до зростання ρ .

Після певної критичної концентрації (у нашому випадку можемо припустити 10–20 мол.% Pb₄Ga₄GeSe₁₂) кристалічна решітка поступово переходить до більш стабільної структури типу Pb₄Ga₄GeSe₁₂ з більш

однорідним розподілом Se. Також потрібно враховувати, що із зростанням вмісту Se зменшується E_g . Внаслідок зменшення E_g зменшується термічна енергія активації донорних та акцепторних центрів. Після введення атомів Se і появи донорних центрів біля дна зони провідності рівень Фермі зміщується до зони провідності спочатку у центр забороненої зони (~10–20 мол.% Pb₄Ga₄GeSe₁₂), потім ближче до зони провідності (~30–50 мол.% Pb₄Ga₄GeSe₁₂).

Висновки і перспективи подальших досліджень. Напівпровідникові сполуки Pb₄Ga₄GeSe₁₂ та Pb₄Ga₄GeS₁₂ та тверді розчини Pb₄Ga₄GeS₁₂–Pb₄Ga₄GeSe₁₂ кристалізуються в тетрагональній просторовій групі $P-42_1c$, є перспективними для досліджень у новітніх напрямках напівпровідникового матеріалознавства, вони поєднують властивості декількох класів напівпровідників: класичних напівпровідників, матеріалів для термоелектричної генерації та матеріалів, перспективних для застосування в нелінійній оптиці.

Монокристали Pb₄Ga₄GeSe₁₂ належать до напівпровідників p -типу провідності. p -тип провідності Pb₄Ga₄GeS₁₂ обумовлюється V_{Pb} , V_{Ga} , V_{Ge} , або дефектами заміщення Pb_{Ga} , Pb_{Ge} . Тверді розчини Pb₄Ga₄GeS₁₂–Pb₄Ga₄GeSe₁₂ з вмістом 10–50 мол.% Pb₄Ga₄GeSe₁₂ є напівпровідниками n -тип провідності. Основними причинами інверсії типу провідності є зменшення E_g та зростання концентрації V_{Se} зі зростанням вмісту Pb₄Ga₄GeSe₁₂.

Не монотонна залежність питомого опору Pb₄Ga₄GeS₁₂–Pb₄Ga₄GeSe₁₂ від вмісту Pb₄Ga₄GeSe₁₂ обумовлена домінацією різних механізмів провідності при різному вмісті Pb₄Ga₄GeSe₁₂. Зростання питомого опору в Pb₄Ga₄GeS₁₂–Pb₄Ga₄GeSe₁₂ з інтервалі від 0 мол.% Pb₄Ga₄GeSe₁₂ до 10 мол.% Pb₄Ga₄GeSe₁₂ обумовлюється тим, що частина атомів S заміщують атомами Se. У результаті зростає дефектність кристалічної ґратки та зменшується рухливість вільних носіїв заряду. При вмісті ~20 мол.% Pb₄Ga₄GeSe₁₂ і більше кристалічна решітка поступово переходить до більш стабільної структури типу Pb₄Ga₄GeSe₁₂. В результаті питомий опір зменшується. Також до зменшення питомого опору призводить зменшення E_g , в результаті чого зменшується термічна енергія активації донорних та акцепторних центрів.

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 $\text{PbSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2023. Vol. 44. P. 3–16. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01017-9>
3. Bozhko V. V., Davydyuk G. Ye., Parasyuk O. V., Novosad O. V., Kozar V. R. Electrical and optical properties of solid solutions $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x = 0,05-0,2$). *Ukrainian Journal of Physics*. 2010. Vol. 55, № 3. P. 312–316.
4. Bozhko V. V., Novosad A. V., Parasyuk O. V., Khyzhun O. Y., Vainorius N., Nekrošius A., Vertelis V., Kažukauskas V. Electrical properties and electronic structure of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ and $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2015. Vol. 82. P. 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.02.012>
5. Chen Y.-K., Chen M.-Ch., Zhou L.-J., Chen L., Wu L.-M. Syntheses, Structures, and Nonlinear Optical Properties of Quaternary Chalcogenides: $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeQ}_{12}$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$). *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52(15). P. 8334–8341. <https://doi.org/10.1021/ic400995z>
6. Lide D. R. Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 2014. 2640 p.
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. Новосад О., Шигорін О., Беллагра Х. К., Піскач Л., Гомілко В. Термоелектричні та оптичні властивості кристалів твердих розчинів по перерізу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}-\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *Фізика та освітні технології*. 2025. № 1. С. 108–113.
9. Novosad O. V., Bozhko V. V., Kityk I. V., Vertelis V., Nekrosius A., Kazukauskas V. Photoelectrical and piezooptical properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ solid solutions. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 2015. T. 12, № 1. P. 53–62. <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-14>
10. 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>
11. Novosad O., Shygorin P., Bozhko V., Pishova P., Venhryn B., Goldun V. Electrical and Thermoelectrical Properties of $\text{PbSe}-\text{AgSbSe}_2$ Monocrystals. *Proceedings of the 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>
12. Шигорін О. П., Новосад О. В., Гомілко В. В. Термоелектричні властивості твердих розчинів $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}-\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. *VI-і читання Анатолія Вадимовича Свідзинського : матеріали доповідей*, м. Луцьк, 28 лютого – 01 березня 2025 р. Луцьк, 2025. С. 71–72.
13. 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>

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 $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MPDI): Proceedings*, Vol. 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 $\text{PbSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$. *J. Phase Equilib. Diffus.*, 44, 3–16. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01017-9>
3. Bozhko, V. V., Davydyuk, G. Ye., Parasyuk, O. V., Novosad, O. V., Kozar, V. R. (2010). Electrical and optical properties of solid solutions $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x = 0,05-0,2$). *Ukrainian Journal of Physics*, 55(3), 312–316.
4. Bozhko, V. V., Novosad, A. V., Parasyuk, O. V., Khyzhun, O. Y., Vainorius, N., Nekrošius, A., Vertelis, V., Kažukauskas, V. (2015). Electrical properties and electronic structure of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ and $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 82, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.02.012>
5. Chen, Y. K., Chen, M. Ch., Zhou, L. J., Chen, L., Wu, L. M. (2013). Syntheses, Structures, and Nonlinear Optical Properties of Quaternary Chalcogenides: $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeQ}_{12}$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$). *Inorganic Chemistry*, 52, 8334–8341. <https://doi.org/10.1021/ic400995z>
6. Lide, D. R. (2014). Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition. Boca Raton, FL: CRC Press.
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, O., Bellagra, H. K., Piskach, L., Gomilko, V. (2025). Termoelektrychni ta optychni vlastyvyosti 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]. *Fizyka ta osvitni tekhnolohii – Physics and Educational Technologies*, 1, 108–113. doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-14> [in Ukrainian].

9. Novosad, O. V., Bozhko, V. V., Kityk, I. V., Vertelis, V., Nekrosius, A., Kazukauskas, V. (2015). Photoelectrical and piezooptical properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ solid solutions. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 12 (1). 53–62. <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-14>

10. 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 osvitni tekhnolohii – Physics and Educational Technologies*, 1, 39–45. <https://doi.org/10.32782/pet-2021-1-7>. [in Ukrainian].

11. 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>

12. Shygorin, O. P., Novosad, O. V., Gomilko, V. V. (2025) Thermoelectric Properties of $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$ – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ Solid Solutions. *VI Anatolii Vadymovych Svidzynskyi Readings: Proceedings of the Conference*, Lutsk, February 28 – March 1, Lutsk, 71–72. [in Ukrainian]

13. Shannon, R. D. (1986). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 32, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Дата надходження статті: 22.09.2025

Дата прийняття статті: 09.10.2025

Опубліковано: 30.12.2025