

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДІВ СВИНЦЮ ТА ГАЛІЮ

**С.М. Левицький, В.В. Мінаков, В.В. Таранов,
А.Т. Ворощенко, О.В. Стронський**

У статті досліджено фізико-хімічні властивості твердих розчинів на основі халькогенідів свинцю та галію, зокрема $Pb_{1-x}Ga_xTe$ та $Pb_{1-x}Ge_xTe$, що є критично важливими для розвитку термоелектричних пристроїв. Робота мотивована зростаючою глобальною потребою в альтернативних джерелах енергії та енергозберігаючих технологіях, особливо для автономних систем живлення (космічні, океанологічні, метеорологічні станції) та компактних охолоджуючих/нагрівальних пристроїв. Метою дослідження було вивчення параметрів цих сполук, оптимізація їх синтезу та розширення області застосування, приділяючи увагу зниженню вартості та трудомісткості виготовлення. Синтез $Pb_{1-x}Ge_xTe$ проводився у коливній печі з використанням високочистих компонентів та контрольованого тиску, що дозволило подолати проблеми нестабільності провідності, пов'язані з нерівномірним розподілом германію та аномальною залежністю константи рівноваги від температури. Отримані зразки $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x < 0.1$) продемонстрували стабільний n-тип провідності з коефіцієнтом термо-ЕРС 300 мкВ/К та значно покращену механічну міцність. Для $Pb_{1-x}Ga_xTe$ встановлено донорну дію галію: при вмісті до 0.5 мол.% GaTe спостерігається різке зменшення електропровідності та зміна знаку термо-ЕРС, що пояснюється заміщенням атомами галію вакансій свинцю. При вищих концентраціях (>0.5 мол.% GaTe) переважає заміщення однозарядженими іонами галію октаедричних порожнин та вкорінення тризаряджених іонів у міжвузля, що обумовлює подальше зменшення вакансій у катіонній підгратці та концентрації дірок. Результати дослідження суттєво поглиблюють розуміння дефектної хімії та механізмів провідності в цих матеріалах, відкриваючи перспективи для розробки високоефективних термоелектричних пристроїв з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: $Pb_{1-x}Ga_xTe$, $Pb_{1-x}Ge_xTe$, халькогеніди свинцю, термоелектричні матеріали.

1. ВСТУП

Часті енергетичні кризи, які боляче били по економіці західних країн починаючи із середини 50-х років ХХ століття, змусили науковців багатьох держав до пошуків нових, альтернативних джерел енергії. Україна, перебуваючи у складі Радянського Союзу, із відомих причин не відчувала потреби у таких джерелах. У наш час, коли всі розвинуті країни розробили, та продовжують розробляти і вдосконалювати енергозберігаючі технології, отримують перші успіхи в освоєнні альтернативних джерел енергії, збільшують частку отриманої в такий спосіб енергії, Україна хоч і перебуває серед провідних країн світу, що розробляють та досліджують матеріали цього напрямку, але поки що не відчуває потреби в таких матеріалах та джерелах.

Одним із прикладів таких пошуків, які увінчались успіхом, є сонячна енергетика, що вже досить ефективно працює на людство. Перший патент на продукування сонячних колекторів із 1986 року належить британцям, і досі він охороняється у 92 країнах. А через рік сонячні енергоустановки компанії Thermotax стали експортним хітом у всьому світі.

Зараз більшість країн світу розробили й успішно реалізують програми використання сонячної енергії. В Ізраїлі заощадження на імпорті нафти завдяки використанню сонячних батарей становлять 4% в рік. Данія виготовляє щороку близько 250 тисяч сонячних установок, а Єгипет 1990 року ввів правило, яке зобов'язує до того, щоб в усіх нових будинках був передбачений сонячний підігрів води. У Кувейті геліотехнічні пристрої забезпечують електроенергією периферійні регіони країни. Чимало сонячних установок використовується у США, Азії та Африці.

На думку експертів, сонячні електростанції протягом найближчих 30 років можуть виробити стільки ж електроенергії, як нині атомні станції. Але при умові, що розвиток

© С.М. Левицький, В.В. Мінаков, В.В. Таранов, А.Т. Ворощенко, О.В. Стронський, 2025

досліджень над використанням геліотехнічних інновацій буде збережений на нинішньому рівні.

Іншим напрямком пошуків альтернативних джерел живлення, який дуже сильно прогресує останнім часом є термоелектрика. Термоелектричні генератори вже використовуються при енергопостачанні автономних об'єктів, таких як прилади космічних та океанологічних досліджень, інших об'єктів, що потребують автономного живлення (метеорологічні, полярні станції). А їх використання, як малогабаритних термоелектричних холодильників вже знайшли своє застосування в промисловості та побуті. Теплові насоси дякуючи своїм якостям, таким як: відсутність шуму, здатність знижувати шум від приладів в яких вони використовуються, незначні розміри, які можна регулювати відповідно до вимог обладнання, незначне енергоспоживання, все частіше розглядаються як необхідні в більшості сучасних електронних та оптоелектронних пристроях, широко використовуються для їх охолодження та стабілізації температури. Це дає змогу значно збільшити чутливість і швидкодію апаратури, значно збільшити параметри (наприклад, частоту процесорів) обладнання.

Основні критерії, що висувуються при вивченні матеріалів для термоелектричних приладів є зниження їх вартості, зменшення трудоемкості процесу виготовлення матеріалу та пристроїв, розширення області застосування.

Роботи, що велись у вищезгаданих напрямках, показали, що найкращим матеріалом для термоелектричних пристроїв є халькогеніди свинцю, та інших елементів IV, III і V групи (PbTe, PbS, PbSe, тверді розчини на їх основі $Pb_xSn_{1-x}Te$, $Pb_xSn_{1-x}Se$, PbS_xSe_{1-x} , $Pb_{1-x}Ga_xTe$, $Pb_{1-x}Ge_xTe$, та інші, GaTe, Ga₂Te₃, GaSe, Ga₂Se₃, GaS) [2,4].

2. ОСНОВНА ЧАСТИНА

Термоелектричні явища.

Ефект Зеебека. У 1823 році Зеебек встановив, що в колі яке складається із двох різнорідних провідників, виникає електрорушійна сила V_T , якщо контакт цих провідників А і В підтримувати при різних температурах T_1 і T_2 (рис. 1). Ця ЕРС називається термоелектрорушійною силою (термо-ЕРС). Як показує практика, на відносно вузькому інтервалі температур вона пропорційна різниці температур контактів А і В: $V_T = \alpha(T_2 - T_1)$. Коефіцієнт

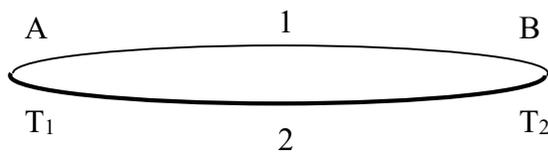


Рис. 1.

пропорційності $\alpha = \frac{dV_T}{dT}$ називають диференціальною чи питомою термо-ЕРС. Він залежить від природи спаяних провідників і температур. [1].

Результуюча диференціальна термо-ЕРС:

$$\alpha = \frac{1}{nq} \frac{\partial p}{\partial T} - \frac{1}{q} \frac{\partial \mu}{\partial T}. \quad (1)$$

Тиск електронного газу в невиродженому напівпровіднику рівний $p = nkT$. Диференціюючи цей вираз по T і помноживши на $1/(nq)$, отримаємо

$$\alpha_V = \frac{k}{q} \left[1 + T \frac{\partial \ln n}{\partial T} \right]. \quad (2)$$

Більш суворий розрахунок приводить до наступного виразу для α :

$$\alpha_V = \frac{k}{q} \left[r + \frac{1}{2} + T \frac{\partial \ln n}{\partial T} \right]. \quad (3)$$

Рівень хімічного потенціалу в невідродженому електронному напівпровіднику визначається співвідношенням: $\mu_n = kT \ln \frac{nh^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}}$.

Диференціюючи μ_n по T і помноживши на $1/q$, отримаємо:

$$\alpha_K = \frac{k}{q} \left[\frac{3}{2} - \frac{\mu_n}{kT} - T \frac{\partial \ln n}{\partial T} \right]. \quad (4)$$

Підставивши (3) і (4) в (1), знайдемо

$$\alpha_n = -\frac{k}{q} \left(r + 2 + \frac{\mu_n}{kT} \right) = -\frac{k}{q} \left[r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m_n kT)^{3/2}}{ph^3} \right]. \quad (5)$$

Знак мінус в першій частині поставлений у відповідності з прийнятою полярністю термо-ЕРС. Для напівпровідника р-типу

$$\alpha_n = \frac{k}{q} \left[r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m_p kT)^{3/2}}{ph^3} \right]. \quad (6)$$

Провівши кількісну оцінку α для напівпровідника з одним знаком носіїв струму, наприклад, для електронного германію з $n=10^{23} \text{ м}^{-3}$ при $T=300 \text{ К}$. Підставивши це в формулу (5), отримаємо $\alpha \approx 10^{-3} \text{ В/К}$.

Для напівпровідників із змішаним типом провідності, в яких електричний струм переноситься одночасно електронами та дірками, термо-ЕРС визначається наступним чином:

$$\alpha_{np} = \frac{\alpha_p p u_p - \alpha_n n u_n}{p u_p + u_n n}. \quad (7)$$

Із цього співвідношення випливає, що при однаковій концентрації і рухливості електронів та дірок термо-ЕРС таких напівпровідників може виявитись невеликою і навіть рівною нулю. [1].

Ефект Пельтьє. Якщо через коло, що складається із різнорідних провідників 1 та 2

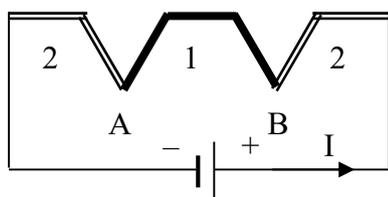


Рис. 2

пропустити електричний струм I , то в місцях контактів А і В, як і в будь-якій іншій ділянці кола буде виділятися тепло $Q=I^2 R t$ (R – опір контакту). В місцях з'єднання подібних однорідних провідників це тепло є єдиним, і з цієї точки зору контакт нічим не відрізняється від будь-якої іншої ділянки кола. В місця контактів різнорідних провідників крім Джоулевого тепла виділяється або поглинається (в залежності від напрямку струму) додаткове тепло, що викликає в

першому випадку нагрівання, а в другому випадку – охолодження контакту. Це явище було відкрите в 1834 році Пельтьє і назване ефектом Пельтьє, а додаткова теплота, що виділяється в контакті, – теплою Пельтьє. Як показує практика, воно пропорційне силі струму і часу його проходження через контакт: $Q_p = \Pi I t$. Коефіцієнт пропорційності Π називають коефіцієнтом Пельтьє. Його значення залежить від природи провідників що з'єднанні та температури.

Між ефектами Пельтьє і Зеєбека існує безпосередній зв'язок: різниця температур викликає в колі, що складається із різнорідних провідників, електричний струм, а струм, що проходить через таке коло, створює різницю температур. Кількісний же зв'язок був встановлений Томсоном, який створив термодинамічну теорію термоелектричних явищ. Він

показав, що $\alpha = \frac{\Pi}{T}$.

Ефект Пельтьє виникає в наслідок різниці середніх енергій електронів провідності в різнорідних матеріалах, що з'єднанні в контакт. В якості прикладу розглянемо контакт метала з невідродженим напівпровідником n-типу (рис. 3). Після встановлення рівноваги рівні Фермі в них розмістяться на одній висоті. В провідності метала беруть участь лише електрони, що розміщенні поблизу рівня Фермі, середня енергія яких практично рівна енергії Фермі. Позначимо середню енергію електронів провідності напівпровідника через E_n . Ця енергія, як показує розрахунок для невідродженого електронного газу рівна

$$E_n = (r + 2)kT \quad (8)$$

де r – показник степеня у співвідношенні $\lambda \sim E^r$ (залежність довжини вільного пробігу електронів від їх енергії).

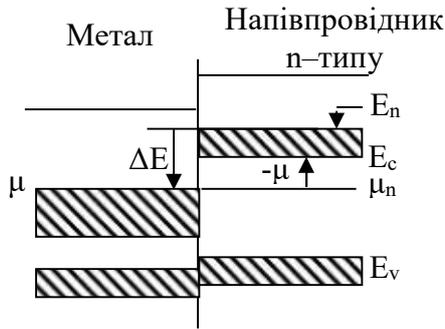


Рис. 3

Припустимо, що електричний струм через контакт тече так, що електрони переходять із напівпровідника в метал, тоді вони переносять додаткову енергію, рівну

$$\Delta E = E_n + (-\mu_n). \quad (9)$$

Ця енергія виділяється у вигляді теплоти поблизу контакту. Вона і являє собою теплоту Пельтьє. При протилежному напрямку струму електрони, переходячи із метала в напівпровідник, поглинають енергію, охолоджуючи контакт.

Поділивши ΔE на заряд електрона, отримаємо

коефіцієнт Пельтьє:

$$\Pi_{Mn} = -\frac{\Delta E}{q} = -\frac{1}{q}[E_n - \mu_n]. \quad (10)$$

Підставивши в (10) μ із $\mu = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$ і E_n із (8), отримаємо

$$\Pi_{Mn} = -\frac{kT}{q} \left[(r + 2) + \ln \frac{2(2\pi m_n k T)^{\frac{3}{2}}}{nh^3} \right]. \quad (11)$$

Аналогічні рівності можна отримати для контакту метал — напівпровідник p-типу:

$$\Pi_{Mp} = -\frac{kT}{q} \left[(r + 2) + \ln \frac{2(2\pi m_p k T)^{\frac{3}{2}}}{nh^3} \right]. \quad (12)$$

Для контакту двох металів існує рівність $\Pi_{1,2} = \frac{\pi^2 k^2 T^2}{3q} (1 + r) \left(\frac{1}{E_{F1}} - \frac{1}{E_{F2}} \right)$ [1].

Із наведених вище міркувань можна зробити такий висновок, матеріали, що мають найкращі термоелектричні характеристики повинні мати такі характеристики:

- незначну концентрацію носіїв;
- велику середню атомну масу елементів, що використовуються для виготовлення матеріалу.

Одними із матеріалів, що володіють такими характеристиками є халькогеніди свинцю та галію, тверді розчини на їх основі.

Халькогеніди свинцю

PbTe. Телурид свинцю кристалізується у структурі тупу NaCl, просторова група $Fm\bar{3}m-O_h^5$ з параметром ґратки $a=6,452 \text{ \AA}$ [2]. Отримується в основному сплавленням відповідної кількості компонентів. Густина $8,16 \text{ г/см}^3$, температура плавлення 1190 К [2, 3], або 1197 К [4]. Погано розчиняється розчинами кислот та лугів. [3].

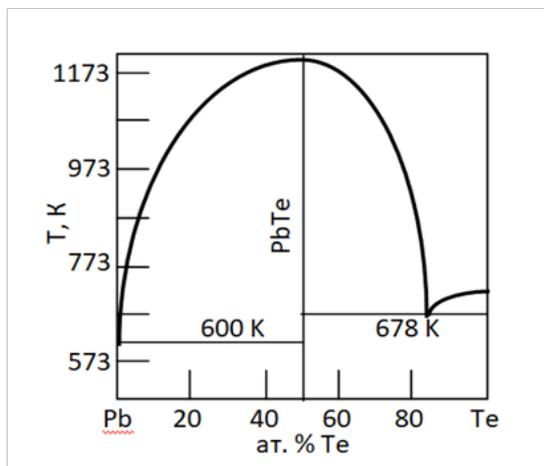


Рис. 4. Діаграма фазової рівноваги системи PbTe.

Як видно із фазової діаграми рівноваги (рис. 4) PbTe можна отримати при температурі синтезу 1190 К . Максимум на кривій ліквідуса не співпадає із стехіометричним складом і знаходиться при $50,002\%$ атомного вмісту Te. Фазова діаграма вказує на існування єдиної сполуки – PbTe. Для одержання сполуки n-типу провідності, необхідно вводити надлишок свинцю, враховуючи його здатність досить швидко окислюватись на повітрі, а оксид свинцю не бере участь у реакції і виділяється в процесі росту кристала, в очищеному вигляді, відповідно при надлишку Te сполука буде мати р-тип провідності.

PbSe. Селенід свинцю може бути як електронного так і діркового типу провідності.

Теплопровідність ґратки PbSe дещо нижча ніж в телуриді свинцю, нижча і рухливість носіїв струму та ширина забороненої зони, а отже і термоелектрична ефективність [4].

Відповідно, як і в системі PbTe, в системі PbSe існує одна сполука, яку можна отримати сплавленням відповідної кількості компонентів при температурі 1360 К , густина матеріалу $8,3 \text{ г/см}^3$ [2].

Незначна термоелектрична добротність є основним чинником, що зумовлює незначну, в порівнянні з PbTe, сферу застосування.

Халькогеніди галію

Сульфіди. Сірководень не осаджує галій із розчинів його солей, так як сульфід галію подібно сульфиду алюмінію гідролізується водою. Однак в присутності носія, наприклад цинку, олова чи миш'яку, галій може бути отриманий осадженням у вигляді сульфиду за рахунок комплексоутворювача. Вищий сульфід Ga_2S_3 може бути отриманий безпосередньою взаємодією металу з сіркою при високій температурі, а також взаємодією сірко водню та окис галію:



Ga_2S_3 . Відомі три модифікації Ga_2S_3 . Низькотемпературна α -модифікація білого кольору з густиною $3,65 \text{ г/см}^3$, що кристалізується в дефектній кубічній ґратці типу сфалерита з неупорядкованим розподілом вакансій. При нагріванні до $550 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ вона переходить в світло-жовту β -модифікацію з густиною $3,74 \text{ г/см}^3$, що кристалізується в гексагональній дефектній неупорядкованій решітці типу вюртциту. При $1020 \text{ }^\circ\text{C}$ утворюється помаранчево-жовта γ -модифікація, що кристалізується в моноклінній ґратці типу сульфиду алюмінію.

Всі модифікації стійкі на сухому повітрі, але легко окисляються при нагріванні. При кімнатній температурі сульфід повільно розкладається водою, більш швидко – кислотою; в лугах він розчиняється. Це малолетка сполука. У вигляді пари дисоціює на Ga_2S і елементарну сірку. При нагріванні в вакуумі Ga_2S_3 частково дисоціює з утворенням нижчих сульфідів.

GaS. Із всі сульфідів галію, найбільш стійкий GaS. Він може бути синтезований взаємодією відповідних компонентів або відновленням вищого сульфідів галію. Це речовина яскраво-жовтого кольору з густиною $3,75 \text{ г/см}^3$, стійке на повітрі. Вода і мінеральні кислоти (крім концентрованої азотної) на нього не діють, тоді як в лугах він легко розчиняється. При кип'ятінні в 15%-вому розчинні оцтової кислоти розкладається з виділенням сірководню. Кристалізується в гексагональній шаруватій гратці, в якій спостерігається зв'язок між атомами металу.

Похідні GaS. Проміжний сульфід Ga_4S_5 утворює світло-жовті пластинчасті кристали густиною $3,82 \text{ г/см}^3$. Він може бути отриманий як синтезом із елементів, так і відновленням чи термічною дисоціацією вищого сульфідів. Властивості цієї речовини мало вивчені. Нижчий сульфід Ga_2S може бути отриманий відновленням GaS воднем чи металевим гелієм, а також дією сірководню на галій при високій температурі і зниженому тиску. Це темно-бура або чорна речовина густиною $4,2 \text{ г/см}^3$, малостійка на повітрі. Вода і розчини кислот розкладають його з виділенням сірководню. Цей сульфід вище 960°C диспропорціонує на GaS і S, які знаходяться в рівновазі з парами Ga_2S , тиск якого досягає 60 мм рт. ст. при 1200°C .

Селеніди. Відомо тільки три селеніди галію. Звичайно їх отримують синтезом із відповідної кількості елементів. Селеніди галію в порівнянні з сульфідами характеризуються більшою хімічною стійкістю і меншими температурами плавлення.

Ga_2Se_3 . Найбільш тугоплавкий із селенідів галію є Ga_2Se_3 , що утворює темно-сірі кристали, але в порошкоподібній формі він червоного кольору; густина $4,92 \text{ г/см}^3$. Для нього відомі три кристалічні модифікації: α – (до 600°C) і γ – (вище 800°C) мають дефектну невпорядковану структуру типу сфалериту; проміжна β -модифікація з упорядкованою структурою, кристалізується в тетрагональній гратці.

GaSe. Другий селенід GaSe темно-червоного чи червоно-бурого кольору з густиною $5,03 \text{ г/см}^3$. Для нього відомо дві поліморфні модифікації. Одна з них кристалізується в гексагональній шаруватій гратці типу GaS, друга – в ромбоєдричній гратці. Нижчий селенід Ga_2Se чорного кольору з густиною $5,02 \text{ г/см}^3$ до даного часу вивчений мало. Вищий селенід галію Ga_2Se_3 – родоначальник ряду селеногалатів, аналогічних по складу і властивостях тіогалатам.

Телуриди. З телуром галій утворює більше сполук, чим з селеном і сіркою, причому діаграма стану (рис. 5) цієї системи встановлена ще не остаточно.

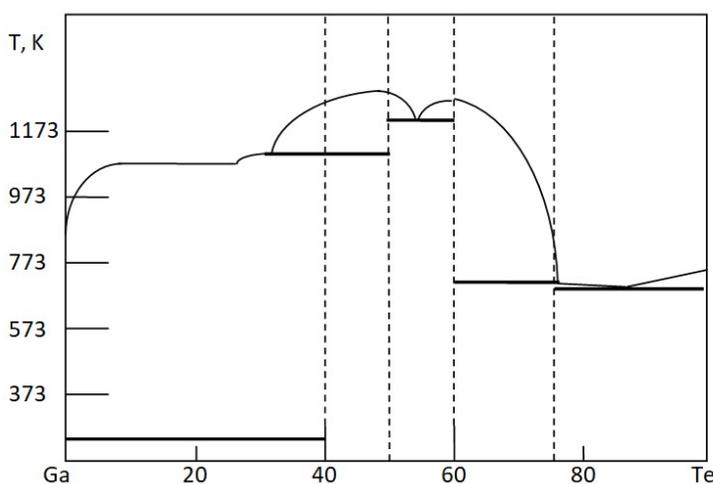


Рис. 5. Діаграма фазової рівноваги системи GaTe [6].

Залишається питання про існування нижчого телуриду Ga_2Te ; крім того є вказівки на існування проміжного телуриду між $GaTe$ і Ga_2Te_3 [6]. Отримують телуриди сплавленням компонентів.

Ga_2Te_3 . Ga_2Te_3 має область однорідності. Він утворює чорні кристали густиною $5,57 \text{ г/см}^3$ з дефектною структурою типу сфалериту. Він стійкий відносно води, розчиняє кислот та лугів, але розкладається концентрованою азотною кислотою, а також царською горілкою. При нагріванні на повітрі окисляється. Отримати сполуку можна сплавленням відповідної кількості компонентів при температурі $792 \text{ }^\circ\text{C}$ [7].

$GaTe$. Монотелурид $GaTe$ м'який, шаруватий, жирний, від світло-сірого, до темно-коричневого кольору, густиною $3,44 \text{ г/см}^3$. Кристалізується в моноклінній ґратці. Отримана його друга, метастабільна модифікація з гексагональною ґраткою. Отримати сполуку можна сплавленням відповідної кількості компонентів при температурі $840 \text{ }^\circ\text{C}$ [7]. Решта телуридів галію до цих пір не вивчені.

Всі халькогеніди галію є напівпровідниками. Із них найбільшу увагу в останні роки привертають увагу монохалькогеніди, в тому числі $GaTe$, а також подвійні селеніди і телуриди [5].

Тверді розчини на основі халькогенідів свинцю

Використання твердих розчинів значно розширює область застосування відповідних матеріалів. Але, як показує практика, використання твердого розчину призводить до погіршення механічної міцності матеріалу, неоднорідності, що виникають при синтезі, призводять до погіршення властивостей пов'язаних із нагрівом та охолодженням, наявність незворотних реакцій висувають до матеріалів додаткові вимоги.

$Pb_{1-x}Ge_xTe$. Перші отримані зразки $Pb_{1-x}Ge_xTe$ мали нестабільний тип провідності, що значно ускладнювало їх дослідження. При цьому нестабільність проявляється як вздовж, так і поперек зразка. Що було пов'язано із нерівномірністю розподілу германію в кристалі.

Германій є найлегшим і найменш легкою компонентою у сполуці $Pb_{1-x}Ge_xTe$, тому, зрозуміло, що ним буде значно насичена верхня частина зразка. Телур, найбільш легка компонента твердого розчину, буде розміщений рівномірно.

Температура синтезу сполуки, розрахована за допомогою константи рівноваги, складає 1210 K – відповідає температурі плавлення германію. При цій температурі твердий розчин повинен відповідати стехіометричному складу [3].

Температура синтезу сполуки визначається із графіка $LgK_p=f(1000/T)$. Утворення хімічної сполуки починається тоді, коли значення десяткового логарифма константи рівноваги приймає додатні значення [8]. Для вище згаданої сполуки даний графік має вигляд, показаний на рис. 6.

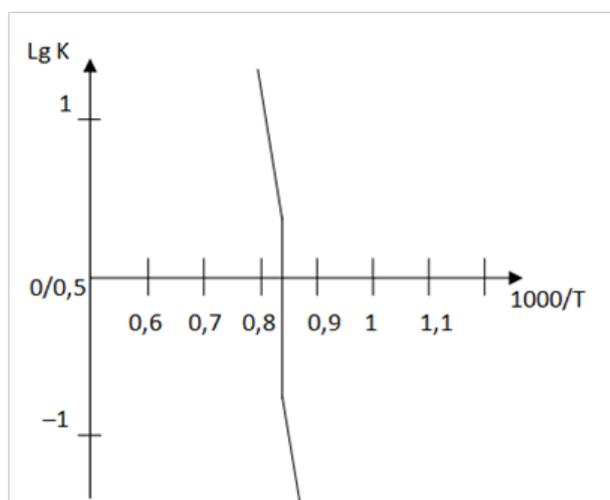


Рис. 6. Залежність константи рівноваги від температури для $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($0 < x < 0,1$)

В загальному випадку цей графік повинен мати вигляд прямої, як, наприклад, для $PbTe$, рис. 7. $PbTe$ має досить точну температуру синтезу (точка в якій графік перетинає вісь абсцис). Відповідно до рис. 6, лінія перетинає вісь оберненої температури під прямим кутом в точці, що відповідає значенню 1210 K , а отже не існує оптимальної температури синтезу $Pb_{1-x}Ge_xTe$. При температурах, нижчих, ніж 1210 K , швидкість росту кристала буде надзвичайно малою і кристал не встигає сформуватись. Якщо температура синтезу вища за

зазначену, швидкість росту буде дуже значна, кристал встигає багаторазово утворитись і зруйнуватись.

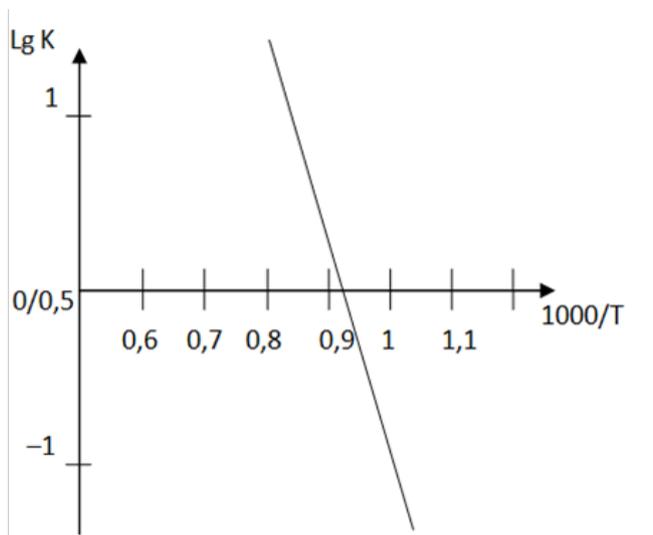


Рис. 7. Залежність константи рівноваги від температури для PbTe

Можна зробити висновок, що саме із незвичайною поведінкою графіка залежності константи рівноваги $Pb_{1-x}Ge_xTe$ від температури слід пов'язувати нестабільність типу провідності зразків.

Розрахунку оптимальної температури синтезу через константу рівноваги ведеться через залежність тиску насиченої пари компонентів від температури. При високих температурах у великій кількості утворюються комплекси Ge_2 та Ge_3 , а інформацію про залежність їх тиску від температури неможливо знайти в довідковій літературі [8].

Синтез сполуки проводився у коливній печі для кращого змішування компонентів, що дає змогу максимально наблизити їх склад до стехіометричного. Використано речовини чистотою не нижчою В9-3, що забезпечувало мінімальний вплив неконтрольованих домішок. Свинець додатково очищено методом вакуумної сублимації. У технологічних контейнерах створено залишковий тиск, не більший 10^{-4} Па.

У технологічному процесі передбачено сплавлення компонентів на початковій стадії та їх багаторазове перемішування у рідкій фазі. Перемішування здійснювалось коливаннями відхиленнями печі від горизонтального положення на кут до 15° . Період коливань складав 5 хв. Таке повільне коливання забезпечувало достатнє перемішування речовин. У одному акті перемішування піч коливалась не менше 10 разів. За технологічний цикл здійснено 11 серій коливань. Температура в печі підтримувалась за допомогою пристроїв регулювання ВРТ і коливалась в незначних межах, але була дещо більшою 1210 К. Піч була однозонною. Охолодження проводилось в вертикальному положенні впродовж 36 годин.

Отримані зразки $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x < 0,1$) при розрахованій температурі мають n-тип

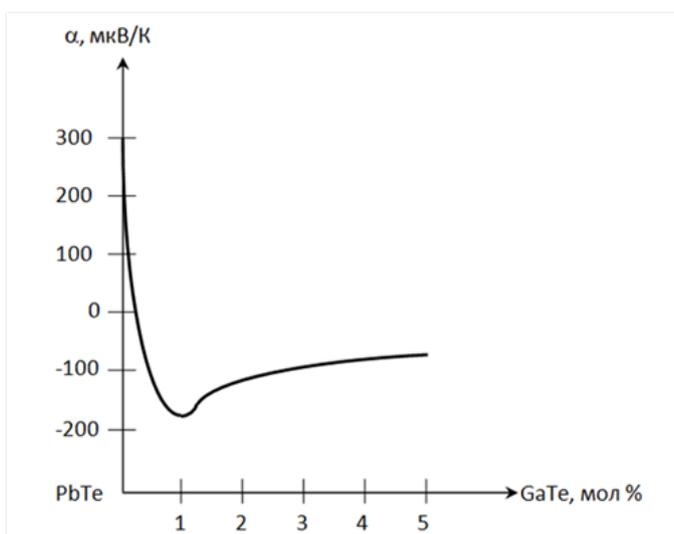


Рис. 8. Залежність термо-ЕРС від складу в області твердих розчинів

провідності та коефіцієнт термо-ЕРС 300 мкВ/К, каплевидну форму та надзвичайну механічну міцність. Числові значення коефіцієнта термо-ЕРС зразків мало відрізняються від літературних даних [2].

Таким чином, введення достатньої кількості легуючої компоненти (Ge) та примусове перемішування компонентів забезпечує можливість отримання зразків з стійким електронним типом провідності, значною механічною міцністю.

$Pb_{1-x}Ga_xTe$. При довгому перебуванні халькогенідів свинцю на

повітрі в них відбувається інверсія типу провідності (зміна n-типу провідності на p-тип), що пов'язано з здатністю свинцю досить швидко окислюватись, процес значно швидше відбувається при нагріванні. Для одержання матеріалу n-типу провідності зразки легувались галієм. Теоретична основа легування телуриду свинцю описано в [6].

Невелике введення легуючого компонента обумовлює донорну дію. При цьому до 0,5 мол. % GaTe має місце різке зменшення питомої електропровідності σ та зміна знаку коефіцієнту термо-ЕРС для твердих розчинів на основі PbTe р-типу провідності (рис. 8).

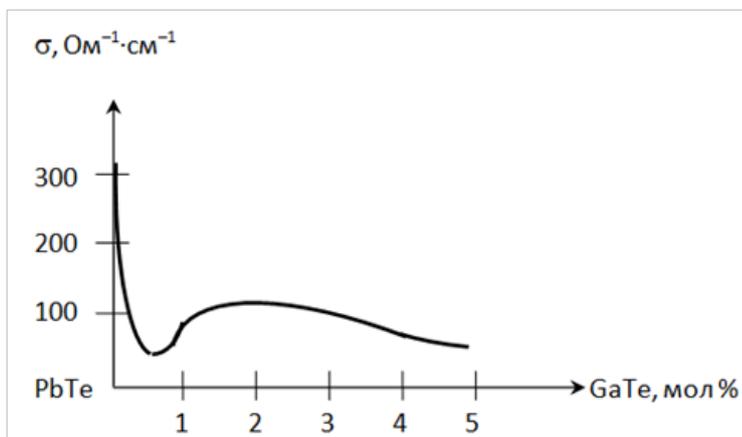


Рис. 9. Залежність електропровідності від складу в області твердих розчинів

порожнин, при більшій ніж 0,5 мол. % GaTe переважаючу роль відіграє заміщення іонами однозарядженого галію октаедричних порожнин, і вкорінення трьохзаряджених у міжвузля. Легування галієм PbTe обумовлює зменшення вакансій у катіонній підгратці і концентрацію дірок [6].

3. ВИСНОВКИ

У даній статті наведений аналіз фізико-хімічні властивості твердих розчинів на основі халькогенідів свинцю і галію, $Pb_{1-x}Ga_xTe$ і $Pb_{1-x}Ge_xTe$, з акцентом на їх потенціал для термоелектричних застосувань.

Щодо $Pb_{1-x}Ge_xTe$, встановлено, що зразки, отриманні одним із методів, мали нестабільний типу провідності, викликані нерівномірним розподілом германію і фундаментальною термодинамічною проблемою, вираженою в аномальній поведінці константи рівноваги при 1210 К. Ця аномалія вказує на відсутність єдиної оптимальної температури синтезу, що ускладнює контроль росту кристала. Однак, завдяки розробці та застосуванню вдосконаленої методики синтезу, що включає використання коливальної печі, високочистих компонентів і багатостадійне перемішування в рідкій фазі, вдалося подолати ці труднощі. Отримані зразки $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x < 0.1$) продемонстрували стабільний n-тип провідності з коефіцієнтом термо-ЕРС 300 мкВ/К і, що особливо важливо, надзвичайну механічну міцність. Це досягнення має велике значення, оскільки воно безпосередньо вирішує загальну проблему погіршення механічних властивостей, характерну для багатьох твердих розчинів, роблячи ці матеріали більш придатними для практичного застосування, де механічна надійність є критичним фактором.

Для $Pb_{1-x}Ga_xTe$ було детально вивчено донорну дію галію. Виявлено, що при малих концентраціях (до 0,5 моль.% GaTe) відбувається різке зменшення електропровідності і зміна знака термо-ЕРС, що пояснюється заміщенням атомами галію вакансій свинцю в кристалічній решітці. При збільшенні вмісту галію (більше 0,5 моль.% GaTe) механізм легування ускладнюється: переважну роль починають відігравати заміщення однозарядними

іонами галію октаедричних порожнин і впровадження тризарядних іонів галію в міжвузля. Це детальне розуміння механізмів впровадження галію в залежності від його концентрації дозволяє точно контролювати електронні властивості матеріалу, що є необхідною умовою для оптимізації термоелектричної добротності.

В цілому, отримані результати дослідження значно розширюють фундаментальне розуміння дефектної хімії і явищ перенесення в складних халькогенідних твердих розчинах. Отримані дані мають важливі практичні значення для проектування і синтезу високоефективних термоелектричних матеріалів із заданими електричними і механічними властивостями. Успішне подолання проблем синтезу та досягнення поліпшених механічних характеристик для $Pb_{1-x}Ge_xTe$ відкривають нові можливості для промислового масштабування та інтеграції в реальні пристрої. Для $Pb_{1-x}Ga_xTe$ точне розуміння механізмів легування дозволяє здійснювати прецизійне налаштування електронних властивостей, що є критично важливим для подальшої оптимізації ЗТ. Майбутні дослідження можуть бути спрямовані на подальшу оптимізацію концентрацій легуючих домішок, вивчення інших допантів, а також на дослідження довгострокової стабільності та продуктивності цих матеріалів в експлуатаційних умовах для повної реалізації їх потенціалу в термоелектричних додатках.

**S.M. Levytskyi, V.V. Minakov, V.V. Taranov,
A.T. Voroshchenko, O.V. Stronsky**

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS BASED ON LEAD AND GALLIUM CHALCOGENIDES

This article investigates the physical-chemical properties of lead and gallium chalcogenide solid solutions, specifically $Pb_{1-x}Ga_xTe$ and $Pb_{1-x}Ge_xTe$, which are crucial for the advancement of thermoelectric devices. The research is motivated by the escalating global demand for alternative energy sources and energy-saving technologies, particularly for autonomous power systems (space, oceanographic, meteorological stations) and compact cooling/heating applications. The study aimed to examine the parameters of these compounds, optimize their synthesis, and broaden their application scope, with an emphasis on reducing manufacturing costs and complexity. The synthesis of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ was conducted in an oscillating furnace using high-purity components and controlled pressure, effectively addressing conductivity instability issues stemming from non-uniform germanium distribution and an anomalous temperature dependence of the equilibrium constant. The resulting $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x < 0.1$) samples exhibited stable n-type conductivity with a thermo-EMF coefficient of 300 $\mu V/K$ and significantly enhanced mechanical strength. For $Pb_{1-x}Ga_xTe$, the donor effect of gallium was established: at concentrations up to 0.5 mol.% GaTe, a sharp decrease in electrical conductivity and a change in thermo-EMF sign were observed, attributed to gallium atoms substituting lead vacancies. At higher concentrations (>0.5 mol.% GaTe), the predominant mechanism involves the substitution of single-charged gallium ions into octahedral voids and the incorporation of triple-charged ions into interstitial sites, further reducing cationic sublattice vacancies and hole concentration. The findings substantially advance the understanding of defect chemistry and conduction mechanisms in these materials, paving the way for the development of high-performance thermoelectric devices with improved operational characteristics.

Keywords: $Pb_{1-x}Ga_xTe$, $Pb_{1-x}Ge_xTe$, lead chalcogenides, thermoelectric materials.

1. H. Pascher and G. Bauer, *Lead Chalcogenides: Physics and Applications* Taylor & Francis, New York, 2003, Vol. 18.
2. Khokhlov, D. (2021). *Lead Chalcogenides: Physics and Applications*, New York. <https://doi.org/10.1201/9780203749081>
3. Yu. I. Ravich, B. A. Efimova, and I. A. Smirnov, *Semiconducting Lead Chalcogenides*, ed. L. S. Stil'bans (Plenum Press, New York, 1970)
4. R. Dalven, in *Solid State Physics*, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, Vol. 28 (Academic Press, New York, 1973)
5. A. Rogalski, HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook. *Rep. Prog. Phys.* 68, 2267–2336 (2005). doi:10.1088/0034-4885/68/10/R01

6. R. Dornhaus, G. Nimtz, and B. Schlicht, *Narrow-Gap Semiconductors* Springer-Verlag, Berlin, 1985
7. *Semiconductors: Group IV Elements, IV-IV and III-IV Compounds*, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 41, Pt. A, edited by O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz SpringerVerlag, Berlin, 2005

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
41, просп. Науки, 03028 Київ, Україна
e-mail:levytskyi@ua.fm

Отримано:18.08.2025