

УДК 546.683.1'814'87'23:(546.05+537.322)

ПРО ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ТЕХНОЛОГІЧНИХ УМОВ ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИХІДНИХ СПОЛУК СИСТЕМИ $\text{SnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-TlBiSe}_2$

Козьма А.А.^{1,2}, Барчій І.Є.¹, Переш Є.Ю.¹, Сабов М.Ю.¹,
Беца В.В.², Цигика В.В.², Габорець Н.Й.^{1,2}

¹ДВНЗ “Ужгородський національний університет”,
хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46;
²НДІ Фізики та хімії твердого тіла ДВНЗ “УжНУ”, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46.
Anton_Kozma@yahoo.com

Розробка нових матеріалів і технологій їх отримання є об'єктивною необхідністю розвитку науки та техніки [1].

Індивідуальні сполуки SnSe_2 , Bi_2Se_3 і TlBiSe_2 – перспективні матеріали з різними функціональними властивостями. Станум (IV) селенід використовується в якості перемикачів у запам'ятовуючих пристроях ЕОМ [2], має також перспективу використання в портативних електронних носіях інформації [3]. Бісмут (III) селенід – класичний термоелектрик, який входить до складу термоелектричних матеріалів n-типу для твердотільних мікрохолодильників і термогенераторів [4]. Сполука TlBiSe_2 також відноситься до перспективних термоелектриків, які можна використовувати для рекуперації електроенергії з відпрацьованого тепла [5]. Зазначені селеніди утворюють квазіпотрійну систему $\text{SnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-TlBiSe}_2$, в якій встановлено евтектичний тип взаємодії [6-8]. Відомості про характер фізико-хімічної взаємодії дозволяють цілеспрямовано підбирати склад та технологічні умови одержання нових функціональних матеріалів на основі проміжних фаз відповідних систем. Такий підхід відкриває перспективи пошуку новітніх матеріалів, але, як буде показано нижче, на сьогоднішній день ще недостатньо вивчені можливості оптимізації властивостей вихідних індивідуальних сполук, а отже їх робочий потенціал використовується не в повній мірі. Відомий вплив різних факторів

на електрофізичні та термоелектричні властивості матеріалів: особливостей синтезу сполук, відхилення від стехіометрії, легування, термічної обробки, дисперсності зразків та ряд інших [9]. У даній роботі розглянуто вплив технологічних умов синтезу та термічної обробки індивідуальних сполук SnSe_2 , Bi_2Se_3 і TlBiSe_2 (отриманих у вигляді масивних моно- та полікристалів, тонких аморфних і полікристалічних шарів) на їх електрофізичні та термоелектричні параметри.

Станум (IV) селенід та бісмут (III) селенід одержують сплавленням протягом 3-4 годин стехіометричних кількостей вихідних елементарних компонентів у вакуумованих ампулах при температурах 1023-1073 К. У процесі синтезу використовують вібраційне перемішування розплаву [10, 11]. Сполуку TlBiSe_2 синтезують за аналогічною методикою, сплаваючи стехіометричні кількості вихідних елементарних при температурі 600 К або бінарних компонентів при температурі 1073 К [12, 13-20]. Після сплавлення проводять гомогенізуючий відпал при температурах від 1/5 до 2/3 відповідних температур плавлення сполук, тривалістю від 2-3 до 30 діб [10-12, 14, 18, 21, 22].

Ідентифікацію зразків здійснювали методами ДТА та РФА. Сполуки SnSe_2 , Bi_2Se_3 і TlBiSe_2 плавляться конгруентно при 948±5 К [11, 23, 24], 979 К [21, 25, 26] та 980 К [16] відповідно. Їх кристалохімічні параметри наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалохімічні параметри сполук SnSe₂, Bi₂Se₃ і TlBiSe₂ [27-29]

Сполука	Сингонія	ПГ	Параметри ґратки, нм	$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³
SnSe ₂	тригон.	$P\bar{3}m1$	$a=0.3811$; $c=0.6137$ [27]	5,95
Bi ₂ Se ₃	тригон.	$R\bar{3}m$	$a=0.4143$; $c=2.8640$ [28]	7,66
TlBiSe ₂	тригон.	$R\bar{3}m$	$a=0.4240$; $c=2.2330$ [29]	8,19

Складні селеніди одержують у вигляді масивних моно- та полікристалів, тонких аморфних або полікристалічних шарів. Монокристали сполук SnSe₂, Bi₂Se₃ і TlBiSe₂ вирощують методом спрямованої кристалізації [14, 30-32], а станум (IV) селенід, крім того, можна отримати із газової фази [33, 34]. Масивні полікристалічні брикети готують подрібненням, пресуванням та, в деяких випадках, додатковим відпалом сформованих зразків [5, 22, 35, 36]. Конгруентний характер плавлення сполук SnSe₂, Bi₂Se₃ і TlBiSe₂ дозволяє одержати їх у вигляді плівкових матеріалів, зокрема, термічним випаровуванням у вакуумі. При напиленні на скляні підкладки за кімнатної температури утворюються аморфні шари [37]. В роботі [3] показана можливість одержання аморфних плівок SnSe₂ методами молекулярної епітаксії або магнетронного розпилення. Кристалізація тонких шарів (перехід з аморфного у полікристалічний стан) відбувається після відпалу матеріалів при температурах 450-500 К [3, 37].

Електропровідність вимірювали потенціометричним методом [22, 38, 39], термо-ЕРС по відношенню до платини [37] або міді [22] за методиками [39-41], теплопровідність стаціонарним [22, 36] або динамічним [42] методами, термоелектричну добротність можна визначити за виразом (1) або безпосередньо за методом Хармана [40, 41]. Електрофізичні та термоелектричні властивості взаємопов'язані виразом Релея-Альтенкірха-Йоффе [43]:

$$Z = \frac{\alpha^2 \times \sigma}{\chi} \quad (1)$$

де α – коефіцієнт термо-ЕРС, σ – електропровідність, χ – теплопровідність, Z – термоелектрична добротність.

Ширину забороненої зони (ΔE_g) визначали із температурної залежності електропровідності [37] або за даними оптичної спектроскопії [3].

Електрофізичні та термоелектричні властивості сполук SnSe₂, Bi₂Se₃ і TlBiSe₂, досліджені на різних зразках, представлені в табл. 2.

Сполука SnSe₂. Максимальною шириною забороненої зони характеризуються тонкі шари сполуки SnSe₂ (від 1.5 до 1.3 еВ). Мінімальні значення ΔE_g спостерігали на монокристаличних зразках (1.0 еВ). Необхідно відмітити, що для полікристалічних тонких шарів та масивних зразків значення ширини забороненої зони виявилися ідентичними (1.3 еВ). Електропровідність приймала максимальні значення для монокристалів та мінімальні – для аморфних плівок. Цікаво відмітити, що тонкі шари володіють електронним, а масивні полікристали – дірковим типом електропровідності [22, 44, 45]; монокристали, вирощені із газової фази, мають електронний, а кристали одержані із розплаву – дірковий тип провідності [33, 34]. Тонкі шари володіють вищими абсолютними значеннями коефіцієнта термо-ЕРС, ніж масивні зразки.

Слід відмітити, що монокристали SnSe₂ характеризуються значною анізотропією властивостей: поздовжня теплопровідність відрізняється від поперечної більш, ніж у чотири рази (1.5 та 6.7 Вт/м×К відповідно). На відповідних полікристалах (ізотропних матеріалах) χ суттєво зменшується (до 0.5 Вт/м×К).

Станум (IV) селенід, в температурному інтервалі 300-600 К, характеризується невисокими показниками термоелектричної добротності [22].

Сполука Bi_2Se_3 . Мінімальні значення ΔE_g для сполуки Bi_2Se_3 спостерігаються на монокристалах (0.115-0.2 eV), а для тонкоплівкових зразків ширина забороненої зони суттєво зростає (до 0.67 eV). Незважаючи на спосіб отримання, електропровідність змінюється в межах одного порядку. Термічна обробка та різна пробопідготовка не впливають на тип електропровідності. Змінити електронну провідність на діркову можна тільки шляхом

відхилення від стехіометрії або застосувавши легування [31, 32].

У залежності від способу отримання, коефіцієнт термо-ЕРС змінюється приблизно в три рази (від -75 до -200 мкВ/К), а теплопровідність – майже в два рази (від 1.4 до 2.4 Вт/м×К). Проте, за відомими даними [36, 48, 53], термоелектрична добротність для різних зразків, при кімнатній температурі, змінюється в незначній мірі: $(0.61-0.80) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Таблиця 2

Властивості сполук SnSe_2 , Bi_2Se_3 і TlBiSe_2 при кімнатній температурі

SnSe_2				
ΔE_g , eV	σ , См/м	α , мкВ/К	χ , Вт/м×К	$Z \times 10^{-3}$, K^{-1}
0.96-1.10 [45]; 0.97 [48]; 1.0 [25, 44]; 1.21 [46]; 1.3 [47]; 1.32-1.50 [3]	0.1-10 (290 K) [44]; $(0.05-1) \times 10^{-3}$ (290 K) [45]; 370 (293 K) [48]; 0.5 (300 K) [22]*	-570 (290 K) [44]; -(360-675) (290 K) [45]; 435 (300 K) [22]*	0.5 (300 K) [22]*; 1.5 (0°/c) [49]; 6.7 (90°/c) [49]	$0.19 \cdot 10^{-3}$ (300 K) [22]**
Bi_2Se_3				
0.115 [48]; 0.175 [48, 50]; 0.2 [51]; 0.35 [25]; 0.67 [52]	$5 \cdot 10^4$ (298 K) [53]; $10.8 \cdot 10^4$ (300 K) [36]*; $(16.7-20) \cdot 10^4$ (298 K) [48]	-200 (298 K) [53]; -94 (300 K) [36]*; -75 (298 K) [48]	1.4 (298 K) [53]; 1.55 (298 K) [48]; 2.1 (300 K) [36]*; 2.4 (300 K) [49]	0.61-0.73 (298 K) [48]; 0.67 (300 K) [36]*; 0.80 (298 K) [53]
TlBiSe_2				
0.24 [37]; 0.45 [56]; 0.8 [55]	10^3-10^5 (300 K) [37, 54-56]; 2500 (300 K) [35]*	-(75-390) (298 K) [37]; -48 (298 K) [35]; -80 (300 K) [5]; -220(300 K) [18]	1.7 (298 K) [37]	0.33 (298 K) [37]**

Примітка. * – значення взяті із графічних залежностей наведених в оригінальних роботах; ** – значення одержані із співвідношення (1); (90°/c), (0°/c) – відповідно перпендикулярно та паралельно до осі c.

Сполука TlBiSe_2 . При переході від аморфних шарів до масивних монокристалів електропровідність сполуки TlBiSe_2 зростає на два порядки (від 10^3 до 10^5 См/м), а ширина забороненої зони зменшується від 0.80 до 0.24 eV. На всіх зразках, у досліджених температурних інтервалах, спостерігається електронний тип провідності. Максимальними значеннями коефіцієнта термо-ЕРС при кімнатній температурі характеризуються аморфні плівки

(-390 мкВ/К), а загартовані полікристали [35] – мінімальними (-48 мкВ/К). Відомо [54], що змінюючи температурні умови відпалу, можна в широких межах змінювати електропровідність монокристалів TlBiSe_2 .

У роботі [5] вперше досліджено температурні залежності термоелектричних властивостей полікристалічних зразків зазначеної сполуки в температурному інтервалі 300-600 K. Встановлено, що максимальні значення її термоелектричних

параметрів складала: $\alpha=620$ мкВ/К і $Z=0.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 570 К. Беручи за основу попередні результати, розроблено технологічні умови термічної обробки

сполуки TlBiSe_2 , які дозволили, у цьому ж температурному інтервалі, суттєво вплинути на значення термоелектричних параметрів її полікристалічних зразків (рис. 1).

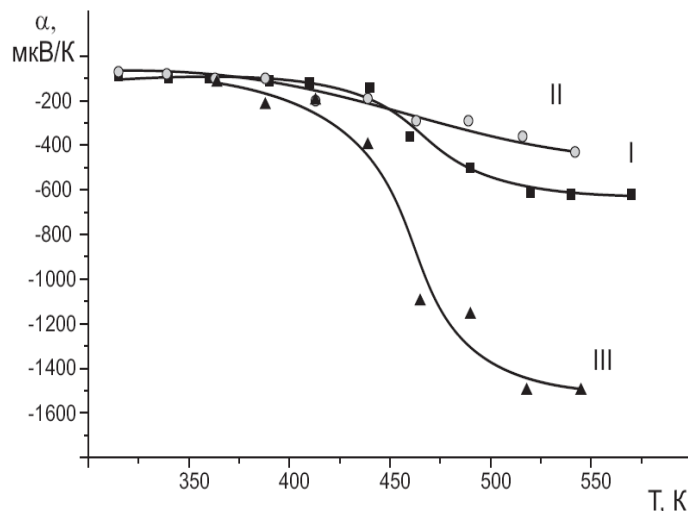


Рис. 1 Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС різних зразків сполуки TlBiSe_2

(I – традиційна методика одержання [5]; II, III – різні режими загартування).

Встановлено, що варіюванням швидкості нагрівання та охолодження термоелектричного матеріалу, можна в широких межах змінювати максимальні значення коефіцієнта термо-ЕРС: $\alpha_{\text{max}} = - (420-1500)$ мкВ/К (рис. 1).

Розглянувши наведені залежності електрофізичних та термоелектричних властивостей сполук, які утворюють квазіпотрійну систему $\text{SnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-TlBiSe}_2$, можна зробити висновок, що при переході від монокристалічного до полікристалічного і навіть до аморфного стану виникає ряд факторів (сильна деформація окремих частинок, поява різних дефектів, підвищена адсорбція та абсорбція чужорідних атомів, окиснення тощо), які проявляються одночасно із специфічними особливостями дрібнодисперсних систем (пористість, міжзернові контактні явища і т. д.) та ускладнюють розуміння і передбачення всіх процесів, які проходять в них [9].

Загалом виявлено наступні закономірності:

1) при вимірюваннях електрофізичних та термоелектричних параметрів важливо враховувати технологічні особливості синтезу та підготовки зразків;

2) при прогнозуванні властивостей індивідуальних сполук з метою запобігання впливу побічних ефектів (значного розсіювання носіїв струму на сильно подрібнених кристалітах) ширину забороненої зони бажано вимірювати на монокристалічних зразках;

3) при переході від аморфного до монокристалічного стану електропровідність розглянутих селенідів може змінюватися в межах кількох порядків, що узгоджується з відомими даними для значного числа телуридів [9];

4) технологічні умови синтезу та обробки зразків здатні впливати на тип електропровідності (особливо для сполуки SnSe_2);

5) відома якісна залежність [57] взаємопротилежності зміни величин електропровідності та термо-ЕРС спрацьовує в деякому наближенні навіть для різних зразків однієї сполуки (на прикладі SnSe_2 , Bi_2Se_3 , TlBiSe_2 встановлено, що в більшості випадків зменшення електропровідності на аморфних шарах призводить до збільшення значень коефіцієнта термо-ЕРС);

6) при переході від монокристалічних до полікристалічних зразків теплопровідність

суттєво понижується – за рахунок розсіювання фононів на границях великої кількості кристалітів (особливо для сполуки SnSe_2);

7) на прикладі TlBiSe_2 показана можливість порівняно простим технологічним способом суттєво змінювати її термоелектричні властивості.

Аналіз та узагальнення наведених даних дозволяє припустити, що оптимальні термоелектричні властивості слід очікувати на полікристалічних зразках, в яких реалізуються кристаліти проміжних розмірів порівняно з монокристалами та тонкими шарами.

Накопичені на сьогодні експериментальні дані ще не дозволяють створити єдину теорію, яка могла б пояснювати, а отже і прогнозувати залежність електрофізичних та термоелектричних параметрів твердотільних матеріалів від технологічних режимів їх синтезу та обробки. Можливий тільки якісний підхід, при якому експериментально підбираються умови кристалізації або термічної обробки зразків, а отримані результати визначають подальший напрямок досліджень.

Література

1. Карабасов Ю.С. Новые материалы // Справочник под редакцией Карабасова Ю.С. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
2. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х диаграммы состояния систем металл-халькоген. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
3. Kyung-Min Chung, Wamwangi D., Woda M., Wuttig M., Bensch W. Investigation of SnSe , SnSe_2 and Sn_2Se_3 alloys for phase change memory applications // *J. Applied Physics*. – 2008. – V.103, №8. – P. 083523: 1-7.
4. Чижевская С.Н., Шелимова Л.Е., Зайцева И.А. Критическая оценка и согласование данных по диаграмме состояния системы Bi-Se // *Неорган. материалы*. – 1994. – Т.30, №11. – С. 1379–1387.
5. Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В., Беца В.В., Соломон А.М., Сабов М.Ю. Одержання та термоелектричні властивості полікристалічних сполук TlBiSe_2 і Tl_9BiSe_6 // *Вісник УжНУ. Серія “Хімія”*. – 2010. – Вип.23. – С. 22-25.
6. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчий І.Є., Цигика В.В., Барчий О.І. Система $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2$ // *Вісник УжНУ. Серія “Хімія”*. – 2008. – Вип.19-20. – С. 89-92.
7. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчий І.Є., Цигика В.В. Фазові рівноваги на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ // *Укр. хім. журнал*. – 2010. – Т.76, №4. – С. 80-84.
8. Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійній системі $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ // *Вісник УжНУ. Серія “Хімія”*. – 2009. – Вип.21. – С. 6-12.
9. Гольцман Б.М., Саркисян В.Ш., Сильбанс Л.С., Шлыков В.В. Исследование влияния пор и границ зерен на электропроводность и теплопроводность термоэлектрических материалов // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. – 1969. – Т.5, №2. – С. 283-286.
10. Оболончик В.А. Селениды. – М.: Металлургия, 1972. – 296 с.
11. Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. О диаграмме плавкости системы олово–селен / // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. – 1966. – Т.2, №7. – С. 1186-1189.
12. Гицу Д.В., Канцер В.Г., Попович Н.С. Тройные узкозонные полупроводники $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ и их твердые растворы. – Кишинев: Штиинца, 1986. – 308 с.
13. Збигли К.Р., Раевский С.Д. Диаграмма состояния системы $\text{Tl}_2\text{Se-Bi}_2\text{Se}_3$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. – 1984. – Т.20, №2. – С. 211–214.
14. Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Лазарев В.Б. и др. Фазовые равновесия в системах $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})\text{-Bi}_2\text{Se}_3(\text{Te}_3)$, $\text{Tl}_9\text{Bi-Se}(\text{Te})$ и свойства образующихся соединений // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. – 1988. – Т.24, №11. – С. 1791–1795.
15. Бабанлы М.Б., Замани И.С., Азизулла Ахмадьяр, Кулиев А.А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы $\text{Tl}_2\text{Se-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ // *Журн. Неорганической химии*. – 1990. – Т.35, №5. – С. 1285-1289.
16. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. Фазовые равновесия в системе Tl-Bi-Se // *Журн. Неорган. химии*. – 2003. – Т.48, №12. – С. 2091-2096.
17. Бабанлы М.Б., Вейсова С.М., Гусейнов З.А., Джафаров Я.И. Квазитройная система $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ // *Журн. Неорган. химии*. – 2002. – Т.47, №6. – С. 1020-1025.
18. Барчий І.Є. Взаимодействие в системах $\text{Tl-B}^{\text{IV}}(\text{B}^{\text{V}})\text{-C}^{\text{VI}}$ ($\text{B}^{\text{IV}}\text{-Ti}$, $\text{B}^{\text{V}}\text{-Sb}$, Bi , $\text{C}^{\text{VI}}\text{-S}$, Se , Te), получение и свойства монокристаллов образующихся соединений: Дис. ... кандидата химических наук: 02.00.01 “Неорганическая химия”. – Ужгород, 1988. – С.147.

19. Глух О.С. Фазові рівноваги та властивості проміжних сполук у системі $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 "Неорганічна хімія". – Ужгород, 2007. – 19 с.
20. Wolfing B., Kloc S., Ramirez A., Bucher E. Thermoelectric properties of the compounds Tl_9-X-Q_6 (X=antimony, bismuth; Q=selenium, tellurium) // materials of 18-th International Conference on Thermoelectrics. – Baltimore, MD, USA, 08-09.02.1999. – P.546-549.
21. Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. Исследование фаз в системе Bi-Se // Журн. Неорганической химии. – 1986. – Т.31, №3. – С. 764-767.
22. Насибов И.О., Султанов Т.И., Рустамов П.Г., Алиджанов М.А. Исследование некоторых физических свойств сплавов области твердого раствора в системе $Ce_2Se_3-SnSe_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т.13, №6. – С. 982-985.
23. Bletskan D.I. Phase Equilibrium in binary systems $A^{IV}B^{VI}$ // J. Ovonic Research. – 2005. – V.1, №5. – P. 61-69.
24. Mooser E., Schlüter I., Schlüter M. The electronic charge densities in semiconducting layer and chain structures // J.Phys.and Chem.Solids. – 1974. – V.35, №9. – P. 1269-1284.
25. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
26. Bros H., Castanet R., Kehiaian H. Étude calorimétrique du système bismuth-sélénium // High Temp. - High Pressures. – 1976. – V.8, №3. – P. 271-278.
27. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2, PbI_2, SnS_2 and $SnSe_2$ // J. Appl. Crystallography. – 1989. – V.22, №6. – P. 622-623.
28. Nakajima S. The crystal structure of $Bi_2Te_3-xSe_x$ // J.Phys.and Chem.Solids. – 1963. – V.24, №3. – P. 479-485.
29. Ман Л.И., Семилетов С.А. О структуре тонких пленок соединения $TlBiSe_2$ // Журн. Кристаллография. – 1962. – Т.7, №6. – С. 844-849.
30. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. – Ужгород: ВАТ Видавництво Закарпаття, 2004. – 292 с.
31. Боечко В.Ф., Псарев В.И. Условия кристаллизации и свойства монокристаллов Bi_2Se_3 р-типа // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1975. – Т.11, №8. – С. 1510-1512.
32. Боечко В.Ф., Псарев В.И. Электрофизические свойства монокристаллов Bi_2Se_3 р-типа // Укр. физ. журнал. – 1975. – Т.20, №4. – С. 687-689.
33. Minagawa T. Common polytypes of SnS_2 and $SnSe_2$ // J. Phys. Soc. Japan. – 1980. – V.49, №6. – P. 2317-2318.
34. Likhter A.I., Pel E.G., Prysyzhnyuk S.I. Electrical properties of tin diselenide under pressure // Phys. Status Solidi (a). – 1972. – V.14. – P. 265-270.
35. Гицу Д.В., Гринчешен Й.Н., Попович Н.С., Чебановский А.В. Физико-химические и электрофизические свойства сплавов разреза $TlSbSe_2-TlBiSe_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т.16, №6. – С. 1111-1112.
36. Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. Влияние Cd, Sn и их селенидов на термоэлектрические свойства селенидов висмута // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т.20, №8. – С. 1287-1290.
37. Войнова Л.Г., Базакуца В.А., Дембовский С.А. и др. Термоэлектрические параметры тонких слоев $TlBiS_2, TlBiSe_2, TlBiTe_2$ // Изв. вузов. Физика. – 1971. – Т.14, №5. – С. 154-155.
38. Ковтанюк Н.Ф., Концевой Ю.А. Измерение параметров полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1970. – 429 с.
39. Воробьев Ю.В., Добровольский В.Н., Стриха В.И. Методы исследования полупроводников. – К.: Выща школа, 1988. – 232 с.
40. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.J. Measurement of thermal conductivity by utilization of the Peltier effect // J. Applied Physics. – 1959. – V.30, №9. – P. 1351-1359.
41. Голдсמיד Х.Д. Эксперименты по непосредственному измерению термоэлектрической добротности // Журн. Термоэлектричество. – 2006. – №1. – С. 5-15.
42. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме – М.: Энергия, 1971.
43. Анатычук Л.И. К истории применения полупроводников в термоэлектричестве // Журн. Термоэлектричество. – 2002. – №4. – С. 7-10.
44. Busch G., Fröhlich C., Hulliger F., Steigmeier E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von $SnSe_2$ // Helv. Phys. Acta. – 1961. – Bd.34, №4. – S. 359-368.
45. Abdel Hady D., Soliman H., El-Shazly A., Mahmoud M. Electrical properties of $SnSe_2$ thin films // Vacuum. – 1999. – V.52. – P. 375-381.
46. Acharya S., Srivastava O. Occurrence of polytypism in $SnSe_2$ // J. Cryst. Growth. – 1981. – V.55, №2. – P. 395-397.
47. Бацанов С.С., Дербенева С.С., Шестаков Н.А. Оптическая ширина запрещенной зоны. Галогениды и халькогениды олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т.2, №12. – С. 1251.

48. Новоселова А.В., Лазарев В.В. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. – М.: Наука, 1979. – 370 с.
49. Spitzer D. Lattice thermal conductivity of semiconductors: A chemical bond approach // J. Phys. and Chem. Solids. – 1970. – V.31, №1. – P. 19-40.
50. Гавриленко В.И., Греков А.М., Корбутяк Д.В. и др. Оптические свойства полупроводников. – К.: Наукова думка, 1987. – 620 с.
51. Григорьев И.С., Мелихов Е.З. Физические свойства полупроводников. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
52. Augustine S., Ampili S., Kang J., Mathai E. Structural, electrical and optical properties of Bi_2Se_3 and $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-XTe}_x$ thin films // Mater.Res.Bull. – 2005. – V.40. – P. 1314-1325.
53. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
54. Mitsas C.L., Siapkas D.I., Polychroniadis E.K. and th. Growth, electrical and optical properties of TlBiSe_2 , single crystals // Phys. Stat. Sol. (a). – 1993. – V.136. – P. 483-495.
55. Лазарев В.Б., Беруль С.И., Сомов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{V}}\text{-C}^{\text{VI}}$. – М.: Наука, 1982. – 148 с.
56. Anagnostopoulos A., Vogevolnov V.B., Ivankiv I.M. and th. The electrophysical properties of the surface layer of the semiconductor TlBiSe_2 // Phys. Stat. Sol. (b). – 2002. – V.231, №2. – P. 451-456.
57. Йоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.-Л., 1956. – 105 с.

INFLUENCE OF TECHNOLOGY FACTORS ON ELECTROPHYSICAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE COMPOUNDS THE $\text{SnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-TlBiSe}_2$ SYSTEM

Kozma A.A., Barchij I.Y., Peresh E.Yu., Sabov M.Yu.,
Betza V.V., Tsygyka V.V., Haborets N.J.

Influence of technology factors (modes of synthesis of connections and processing of samples) on electrophysical and thermoelectric properties of the compounds the $\text{SnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-TlBiSe}_2$ system are considered. It is established that at transition from the bulk monocrystals to thin amorphous films of corresponding compounds the electrical and thermal conductivity decrease, and the width of the band gap and Seebeck coefficient increase.