

# Влияние примесей на транспортные свойства слоистого анизотропного соединения $PbBi_4Te_7$ . Эксперимент и расчеты

© М.К. Житинская<sup>¶</sup>, С.А. Немов, А.А. Мухтарова, Л.Е. Шелимова\*, Т.Е. Свечникова\*, П.П. Константинов<sup>+</sup>

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

<sup>+</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 ноября 2009 г. Принята к печати 16 ноября 2009 г.)

Проведены экспериментальные исследования комплекса кинетических коэффициентов на высококачественных монокристаллах тройных слоистых соединений  $PbBi_4Te_7$   $n$ -типа в интервале температур 77–400 К. Эти кристаллы, легированные электроактивными примесями Cd и Ag, были выращены методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля. Найдена значительная анизотропия термоэлектрических свойств. Установлен механизм вхождения электроактивных примесей в решетку тройных соединений. Экспериментальные результаты по коэффициенту Нернста–Эттингсгаузена проанализированы совместно с данными по эффектам Зеебека, Холла и электропроводности. Показано, что вся совокупность данных по явлениям переноса в  $PbBi_4Te_7$  может быть объяснена в рамках однозонной модели энергетического спектра зоны проводимости с учетом непараболичности и смешанного механизма рассеяния электронов на акустических фононах и кулоновском потенциале примесей. Предполагается, что вдоль плоскости скола преобладает рассеяние на акустических фононах, а вдоль тригональной оси становится существенным примесное рассеяние.

## 1. Введение

Поиск высокоэффективных термоэлектрических материалов нового поколения в настоящее время является приоритетной областью науки и техники. Активно развивается направление по созданию новых термоэлектрических материалов на основе тройных или четверных слоистых халькогенидов со сложными кристаллическими решетками [1]. Соединение  $PbBi_4Te_7$   $n$ -типа принадлежит к большой группе слоистых длиннопериодических систем на основе  $Bi_2Te_3$  со сложной кристаллической структурой и низкой теплопроводностью решетки [2]. Оно имеет 12-слойную решетку со следующими параметрами:  $a = 0.4409$  нм,  $c = 2.4000$  нм (пространственная группа  $P3m1$ ) [3]. Элементарная ячейка  $PbBi_4Te_7$  содержит слоевые пакеты двух типов: один 7-слойный Te-Bi-Te-Pb-Te-Bi-Te и один 5-слойный Te-Bi-Te-Bi-Te, упорядоченно чередующиеся в направлении тригональной оси  $c$  [4]. Связи внутри многослойных пакетов ионно-ковалентные, а связь между пакетами осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. К настоящему времени имеется небольшое количество экспериментальных данных по температурным зависимостям кинетических коэффициентов: электро- и теплопроводности, коэффициентов Зеебека и Холла в этом соединении [2–5]. При измерении электро- и теплопроводности, коэффициентов Зеебека и Холла на монокристаллах этих соединений, ориентированных параллельно и пер-

пендикулярно тригональной оси  $c$ , была обнаружена существенная анизотропия [4].

Изучение закона дисперсии в разрешенных зонах, механизма рассеяния носителей тока, характера рассеяния фононов, характера взаимодействия атомов в соединении в плоскости слоя и в межплоскостном пространстве может оказаться полезным с точки зрения описания электронных свойств данного соединения и оценки перспективности исследуемого термоэлектрического материала. Результаты экспериментальных исследований и анализ теории показали, что применительно к термоэлектрическим материалам (которые имеют, как правило, высокую концентрацию носителей  $10^{19} - 10^{21}$  см<sup>-3</sup>) весьма доступным и информативным методом является изучение поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена в совокупности с другими кинетическими коэффициентами.

В данной работе приведены результаты измерений температурных зависимостей (77–400 К) тензоров коэффициентов Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{ikl}$ , электропроводности  $\sigma_{ii}$ , Зеебека  $S_{ii}$  и Холла  $R_{ikl}$  на монокристаллах  $n$ - $PbBi_4Te_7$ , легированных атомами Cd или Ag, и проведен их качественный и количественный анализ.

## 2. Образцы

Монокристаллы  $n$ - $PbBi_4Te_7$  были выращены методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля [4]. Соединения идентифицировали путем рентгенографического исследования монокристаллических сколов с использованием автоматического дифрактометра ДРОН-УМ ( $CuK_\alpha$ -излучение). Было найдено [5], что

<sup>¶</sup> E-mail: m\_zhitinskaya@mail.ru

**Таблица 1.** Коэффициенты Зеебека и электропроводности  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  при 300 К в направлении, параллельном гексагональной оси  $c$  ( $S_{33}$ ,  $\sigma_{33}$ ) и перпендикулярном ( $S_{11}$ ,  $\sigma_{11}$ ) для  $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$

№ образца	Соединение	$S_{11}$ , мкВ/К	$S_{33}$ , мкВ/К	$\Delta S$ , мкВ/К	$\sigma_{11}$ , См/см	$\sigma_{33}$ , См/см
1	$\text{PbBi}_4\text{Te}_7$	-18	-40	22	3358	784
2	$\text{PbBi}_4\text{Te}_7:\text{Cd}$	-20	-40	20	3694	654
3	$\text{PbBi}_4\text{Te}_7:\text{Ag}$	-28	-36	8.0	3655	1584

при легировании соединения  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  атомами Cd параметр  $c$  уменьшается и в соединении  $\text{PbBi}_{3.94}\text{Cd}_{0.06}\text{Te}_7$  он равен  $c = 2.3928(2)$  нм. Это связано с меньшими размерами атомов Cd (октаэдрический ковалентный радиус Cd:  $R_{\text{Cd}} = 0.138$  нм) по сравнению с размерами атомов Bi ( $R_{\text{Bi}} = 0.165$  нм), которые кадмий замещает в катионной подрешетке. Введение Ag приводит к росту параметра  $c$  кристаллической решетки. Параметр  $c$  для нелегированного монокристалла  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  равен  $c = 2.3934(2)$  нм, а параметр  $c$  соединения, легированного Ag, составляет  $c = 2.3964(2)$  нм, что заметно выше первого значения. На основании небольшого размера атомов Ag (октаэдрический ковалентный радиус серебра равен  $R_{\text{Ag}} = 0.136$  нм) можно было бы ожидать уменьшения параметра  $c$  в случае замещения в слое больших по размеру атомов Pb или Bi. Однако в противоположность этому предположению наблюдается увеличение параметра  $c$ , что может быть объяснено вхождением атомов серебра в ван-дер-ваальсовы щели между 7-слойными и 5-слойными пакетами в структуре  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ .

### 3. Эксперимент

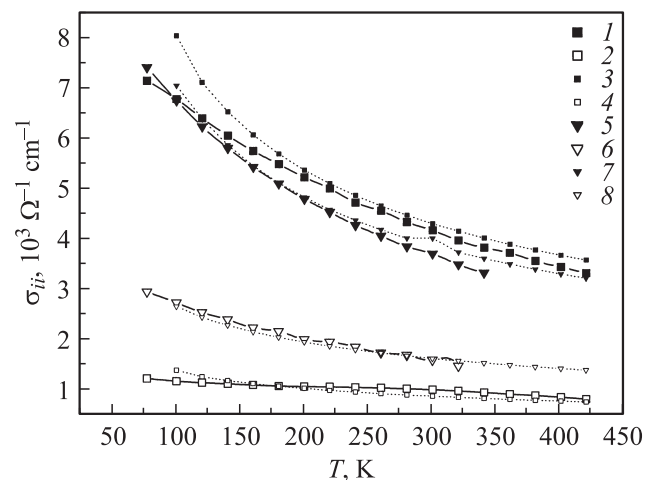
В тетрадимитоподобных кристаллах, обладающих тригональной симметрией, а именно такой симметрией обладают исследуемые кристаллы, тензоры электропроводности  $\sigma_{ij}$  и коэффициента Зеебека  $S_{ij}$  диагональны и имеют по две независимые компоненты: вдоль тригональной оси  $\sigma_{33}$  и  $S_{33}$  и в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ :  $\sigma_{11} = \sigma_{22}$  и  $S_{11} = S_{22}$ . Тензор коэффициента Холла  $R_{ikl}$  имеет две независимые компоненты:  $R_{123}$  и  $R_{321}$ . Тензор коэффициента поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена  $Q_{ikl}$  имеет три независимые компоненты:  $Q_{123}$ ,  $Q_{321}$  и  $Q_{132}$ .

На образцах соединения  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  экспериментально измерены температурные зависимости всех независимых 9 компонент тензоров  $\sigma_{ii}$ ,  $S_{ii}$ ,  $R_{ikl}$  и  $Q_{ikl}$ . Первый индекс  $i$  означает направление измеряемого электрического поля, второй  $k$  — направление тока или потока тепла, третий  $l$  — направление магнитного поля. Температурный диапазон измерений кинетических коэффициентов 77–400 К. Отметим, что все компоненты тензоров Зеебека, Холла и Нернста-Эттингсгаузена отрицательны.

### 3.1. Результаты эксперимента

Результаты измерений кинетических коэффициентов  $\sigma_{ij}$  и  $S_{ij}$  монокристаллов  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7:\text{Cd}$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7:\text{Ag}$  при 300 К в направлении тригональной оси  $c$  и в перпендикулярном к ней направлении представлены в табл. 1, температурные зависимости 9 измеренных кинетических коэффициентов  $\sigma_{ii}$ ,  $S_{ii}$ ,  $R_{ikl}$  и  $Q_{ikl}$  — на рис. 1–4. Видно, что все кинетические коэффициенты сильно анизотропны.

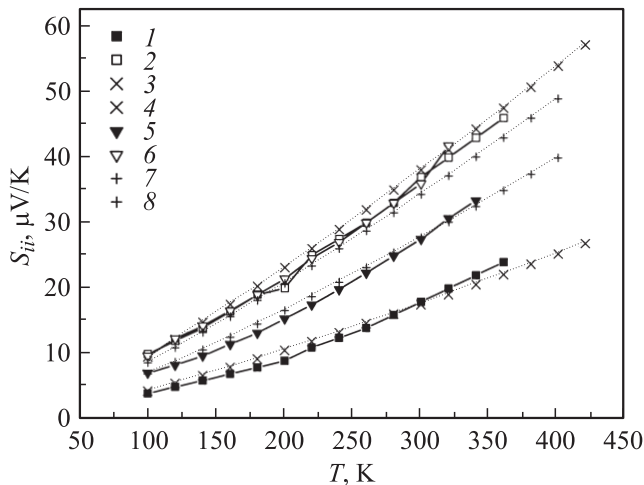
Введение атомов Cd в решетку  $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$  не изменяет электронного типа проводимости, а лишь приводит к небольшому уменьшению концентрации электронов. Это связано с тем, как предполагают авторы работы [4], что атомы Cd встраиваются в катионную подрешетку на места атомов Bi или Pb. При этом образуются следующие дефекты замещения: электронейтральные дефекты  $\text{Cd}_{\text{Pb}}$  или дефекты акцепторного типа  $\text{Cd}_{\text{Bi}}$ . В этом случае легирующая добавка способствует росту  $\sigma_{11}$  без существенного изменения  $\sigma_{33}$ . Легирование же атомами Ag приводит к росту компоненты  $\sigma_{33}$ . Изменение электропроводности при легировании  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  серебром согласуется с результатами рентгеновского анализа [5], согласно которому атомы серебра встраиваются в ван-дер-ваальсовы щели между 5- и 7-слойными пакетами. Увеличение компоненты тензора  $\sigma_{33}$  при введении Ag



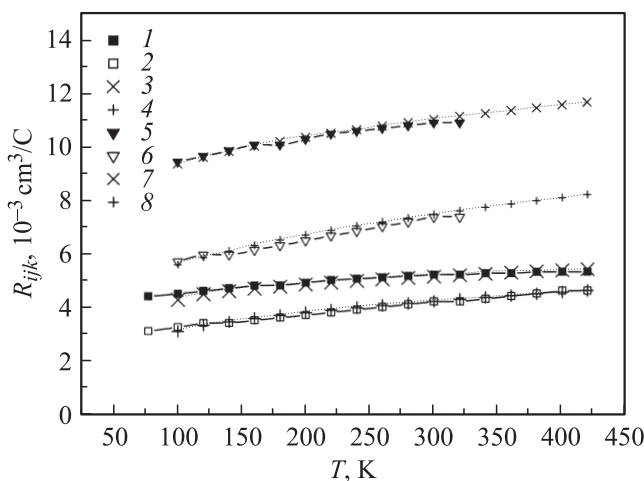
**Рис. 1.** Температурные зависимости компонент тензора электропроводности  $\sigma_{ij}$   $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ : легированного атомами Cd (1–4) и легированного атомами Ag (5–8); 1, 2, 5, 6 — эксперимент; 3, 4, 7, 8 — расчет; 1, 3, 5, 7 —  $\sigma_{11}$ ; 2, 4, 6, 8 —  $\sigma_{33}$ .

может быть связано с усилением взаимодействия между слоевыми пакетами и уменьшением роли потенциальных барьеров на границе между этими пакетами. В то же время компонента  $\sigma_{11}$  изменяется мало при введении Ag. Это указывает на то, что дефекты замещения типа  $\text{Ag}_{\text{Bi}}$  или  $\text{Ag}_{\text{Pb}}$  в слое не образуются. Таким образом, слабое изменение  $\sigma_{11}$  и сильное изменение  $\sigma_{33}$  при легировании свидетельствуют в пользу механизма встраивания атомов Ag в ван-дер-ваальсовы щели.

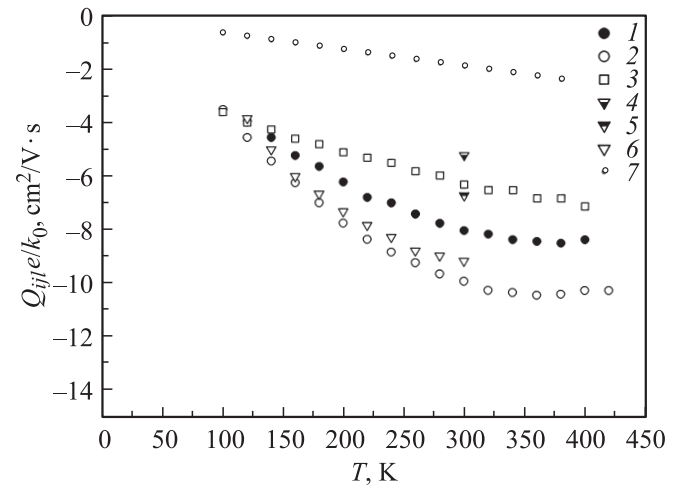
Как видно из рис. 2 обе компоненты тензора Зеебека  $S_{ii}$  увеличиваются с ростом температуры при легировании атомами Cd и Ag. Анизотропия коэффициента Зеебека  $\Delta S$  для  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  практически не изменяется при легировании атомами Cd и сильно уменьшается



**Рис. 2.** Температурные зависимости компонент тензора Зеебека  $S_{ij}$   $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ : легированного атомами Cd (1–4) и легированного атомами Ag (5–8); 1, 2, 5, 6 — эксперимент; 3, 4, 7, 8 — расчет; 1, 3, 5, 7 —  $S_{11}$ ; 2, 4, 6, 8 —  $S_{33}$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости компонент тензора Холла  $R_{ijk}$   $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ , легированного Cd (1–4) и легированного атомами Ag (5–8): 1, 2 — экспериментальные кривые; 3, 4 — расчет. 1, 3 —  $R_{321}$ , магнитное поле  $H$  перпендикулярно тригональной оси  $c$ ; 2, 4 —  $R_{123}$ ,  $H$  параллельно оси  $c$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости компонент тензора эффекта Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{ijk}$  монокристаллов  $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ , не легированного (1–2); легированного атомами Cd (3); легированного атомами Ag (4–6); 1–6 — экспериментальные кривые; 7 — расчет. 1, 4 —  $Q_{231}$ , магнитное поле  $H$  перпендикулярно тригональной оси  $c$ ; 2, 3, 6 —  $Q_{123}$ ,  $H$  параллельно оси  $c$ .

при легировании атомами Ag. Анизотропия термоэдс и электропроводности  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  близка к анизотропии этих свойств в бинарном соединении  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Анизотропия термоэдс — явление нетривиальное и подробнее будет рассмотрено далее в этой работе.

Обе компоненты тензора Холла  $R_{321}$  и  $R_{123}$  (рис. 3) в исследуемом соединении  $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7:\text{Cd}$  достаточно слабо растут при повышении температуры, причем  $|R_{321}| > |R_{123}|$ , как и в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Анизотропия коэффициента Холла уменьшается и при повышении температуры и при увеличении концентрации электронов.

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости измеренных коэффициентов поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена (ПЭНЭ)  $Q_{ikl}$ . Температурные зависимости нернстовской подвижности  $|Q_{123}|e/k_0$  и  $|Q_{132}|e/k_0$  имеют вид кривых с производной  $d|Q|/dT > 0$ , имеющих максимум около  $T \approx 350$  К. На одном из образцов (№ 3) при  $T = 300$  К измерены три компоненты тензора коэффициента ПЭНЭ. Все компоненты имеют разную величину, а знак всех трех компонент тензора коэффициента Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$ ,  $Q_{132}$  и  $Q_{321}$  отрицателен.

#### 4. Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1–4, ярких аномалий в температурных зависимостях кинетических коэффициентов, указывающих на сложное строение зоны проводимости в  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ , мы не наблюдали. Поэтому анализ экспериментальных данных сначала был проведен в рамках однозонной параболической модели.

Таблица 2. Концентрация электронов

№ образца	Соединение	Тип проводимости	$R_{321}, \text{см}^3/\text{Кл}$	$R_{321}, \text{см}^3/\text{Кл}$	$n, 10^{20} \text{см}^{-3}$
			77.3 К	300 К	77.3 К
1	PbBi <sub>4</sub> Te <sub>7</sub>	<i>n</i>	-0.0057	-0.0072	11.0
2	PbBi <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> :Cd	<i>n</i>	-0.0045	-0.0053	13.9
3	PbBi <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> :Ag	<i>n</i>	-0.012	-0.012	5.2

#### 4.1. Однозонная модель

Из большей компоненты тензора Холла  $R_{321}$  по формуле  $n \approx (eR_{321})^{-1}$  была сделана оценка концентрации электронов. Результаты приведены в табл. 2. Столь высокие значения концентрации электронов позволили нам использовать для анализа экспериментальных результатов формулы для кинетических коэффициентов при сильном вырождении газа свободных носителей.

В условиях сильного вырождения формула для концентрации электронов имеет вид

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} (2m_d)^{3/2} \mu_0^{3/2}, \quad (1)$$

где  $\mu_0$  — значение уровня химического потенциала при абсолютном нуле,  $m_d$  — эффективная масса плотности состояний на уровне Ферми  $\mu$ .

Значение приведенного химического потенциала  $\mu^* = \mu/k_0T$  ( $k_0$  — постоянная Больцмана) мы определяли двумя способами.

1. При известном параметре рассеяния  $r$  ( $r$  — показатель степени в энергетической зависимости длины свободного пробега носителей ( $l$ ) от энергии  $\varepsilon$ , т.е.  $l \propto \varepsilon^r$ ) химический потенциал определяется из выражения для коэффициента термоэдс  $S$  в случае вырожденной статистики:

$$\frac{|S_{ii}|}{k_0/e} = \frac{\pi^2}{3} \frac{r+1}{\mu^*}, \quad (2)$$

$e$  — величина заряда электрона.

Наиболее распространенным механизмом рассеяния электронов в полупроводниках в области температур 77–400 К является рассеяние на акустических колебаниях кристаллической решетки, для которого параметр рассеяния  $r = 0$ . В пользу существенной роли акустического рассеяния свидетельствует также отрицательный знак всех компонент  $Q_{ikl}$ . Из меньшего значения коэффициента термоэдс  $|S_{11}|$  в предположении  $r = 0$  мы получили для всех измеренных образцов  $\mu^* = \mu/k_0T = 10-50 \gg 1$ . Найденные значения  $\mu^*$  подтверждают наше предположение о сильном вырождении электронного газа и справедливость использования формулы (2). Из формулы (1) мы определили массу плотности состояний  $m_d^* = m_d/m_0$ :

$$m_d^* = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{T} n^{2/3} \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{\mu^*}. \quad (3)$$

Эффективная масса плотности состояний оказалась достаточно большой,  $m_d \approx 0.6m_0$ . Столь высокое значение  $m_d^*$ , учитывая подобие свойств PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>,

по-видимому, свидетельствует в пользу многоэллипсоидной модели зонной структуры. Найденные зависимости  $m_d^*$  от температуры ( $m_d^* \propto T^{0.25}$ ) и от концентрации электронов могут указывать на непараболичность закона дисперсии электронов  $\varepsilon(k)$  в *n*-PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> (здесь  $k$  — волновой вектор электронов проводимости).

2. Полученные нами экспериментальные данные позволяют выполнить независимые от предположений о механизме рассеяния электронов и вида закона дисперсии расчеты массы плотности состояний  $m_d^*$ . Анализ теоретических выражений для кинетических коэффициентов показал, что уровень химического потенциала  $\mu^*$  можно определить из комбинации 4 кинетических коэффициентов:  $\sigma_{ii}$ ,  $S_{ii}$ ,  $R_{ikl}$ ,  $Q_{ikl}$  с помощью соотношения

$$\frac{S_{11} e}{k_0} - \frac{Q_{123} e}{k_0 R_{123} \sigma_{11}} \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{\mu^*} \quad (4)$$

и затем из формулы (3) определить величину  $m_d^*$ .

Полученные таким способом значения эффективной массы хорошо согласуются с оценкой  $m_d^*$  из величины термоэдс  $S_{11}(T)$  в предположении  $r = 0$ . Этот факт подтверждает то, что в плоскости скола рассеяние на акустических фононах является доминирующим.

#### 4.2. Механизмы рассеяния электронов в *n*-PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>

Из наличия анизотропии термоэдс следует смешанный механизм рассеяния электронов с разными энергетическими зависимостями времени релаксации в плоскости скола и вдоль оси *c*. Используя найденное ранее из величины компоненты  $S_{11}$  значение приведенного химического потенциала  $\mu^*$  в предположении  $r_{11} = 0$ , мы рассчитали параметр рассеяния  $r_{33}$  в направлении оси *c* из компоненты термоэдс  $S_{33}$  по формуле (2) во всем измеренном интервале температур. Полученные значения  $r_{33}$  оказались больше, чем  $r_{11}$ , и близкими к величине  $r_{33} \approx 2$ . Это свидетельствует о значительном вкладе примесного рассеяния вдоль оси *c*. Этот результат согласуется с более слабой температурной зависимостью электропроводности вдоль тригональной оси *c*

$$\sigma_{33} \propto T^{-0.3},$$

в то время как  $\sigma_{11} \propto T^{-1}$  (см. рис. 1).

Следует отметить, что попытка определить независимо параметр рассеяния  $r_{ii}$  из данных по 4 кинетическим

коэффициентам по формуле

$$\frac{Q_{ikl}}{S_{ii}\sigma_{ii}R_{ikl}} = \frac{r_{ii} - 1/2}{r_{ii} + 1}$$

оказалась неудачной, так как получились отрицательные значения параметра, не имеющие физического смысла. Полученный результат вместе с наблюдаемой нами зависимостью эффективной массы от температуры и концентрации электронов может быть объяснен, если предположить непараболичность закона дисперсии электронов в  $n$ -PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>.

### 4.3. Непараболическая модель энергетического спектра $n$ -PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>. Компьютерные расчеты

В непараболической модели кейновского типа при определении эффективного параметра рассеяния учитывается концентрационная зависимость эффективной массы. Параметры рассеяния  $r_{11}$  и  $r_{33}$  описываются формулой

$$r_{np} = \frac{3}{2} \frac{S_0}{S_0 - Q_0} - 1 + 3 \frac{d \ln m_d}{d \ln n},$$

где использованы следующие обозначения:  $r_{np}$  — параметр рассеяния с учетом непараболичности;  $S_0 = S_{ii} e/k_0$  — приведенный коэффициент Зеебека;  $Q_0 = Q_{123}/R_{123}\sigma_{11}$  для ориентации в плоскости скола и  $Q_0 = Q_{231}/R_{231}\sigma_{33}$  для другой ориентации.

Полученные таким образом значения параметра рассеяния имели значения в направлении оси  $c$ :  $r_{33} \approx 1.5$  и в направлении, перпендикулярном оси  $c$ :  $r_{11} \approx 0.8$ . Найденные значения свидетельствуют о смешанном механизме рассеяния электронов и подтверждают высказанное ранее предположение о большем вкладе примесного рассеяния в направлении тригональной оси  $c$ .

Учет непараболичности в температурной зависимости эффективной массы плотности состояний  $m_{dn}^* = m_{dn0}^*(T/T_0)^k$  позволил согласовать расчеты с экспериментальными данными. Результаты расчетов в сопоставлении с экспериментальными значениями представлены на рис. 1–4.

## 5. Заключение

Рентгеновский анализ и величины электропроводности  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{33}$  и их температурные зависимости свидетельствуют о вхождении атомов Cd и Ag в кристаллическую решетку  $n$ -PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>.

Наблюдение анизотропии термоэдс при легировании Cd и Ag говорит о сохранении анизотропного смешанного механизма рассеяния электронов на акустических фононах и ионах примеси в  $n$ -PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>.

Учет непараболичности энергетического спектра электронов позволил получить корректное значение эффективного параметра рассеяния вдоль оси  $c$  и в плоскости скола, а также сделать оценку эффективной массы плотности состояний  $m_d \approx 0.6m_0$  ( $n \approx 5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>).

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 07-03-00146 и программой фундаментальных исследований президиума РАН № 8 „Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов“.

## Список литературы

- [1] M.G. Kanatzidis. In: *Semiconductors and Semimetals*, ed. by Terry M. Tritt, San Diego San Francisco (N.Y.–Boston–London–Sydney–Tokyo, Academ. Press, 2001) v. 69, p. 51.
- [2] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е. Свечникова и др. Неорг. матер., **40** (12), 1440 (2004).
- [3] О.Г. Карпинский, Л.Е. Шелимова, Е.С. Авилов и др. Неорг. матер., **38** (1), 24 (2002).
- [4] Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов и др. Неорг. матер., **43**, 125 (2007).
- [5] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов и др. Перспективные матер., **2**, 1 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

## Influence of impurities on the thermoelectric properties of layered anisotropic PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> compound. Experiment and calculations

M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemov, A.A. Muhtarova, L.E. Shelimova\*, T.E. Svechnikova\*, P.P. Konstantinov<sup>+</sup>

St. Petersburg State Politechnical University, 195251 St. Petersburg, Russia

\* Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

+ Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The measurements of the transport tensors: electrical  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{33}$ , Seebeck  $S_{11}$ ,  $S_{33}$  and Hall effect  $R_{123}$ ,  $R_{321}$  (the index 11 — along the cleavage plane and 33 — along the trigonal crystal axis) have been made on the high-quality single crystals of the ternary layered  $n$ -type PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> compounds in the temperature range 77–400 K. These crystals doped with electroactive impurities Cd and Ag were grown by Czochralski pulling with melt supply through a floating crucible. The significant anisotropy in thermoelectric properties has been discovered. The way of entering of electroactive impurities into PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> crystal lattice was determined. Experimental results of Nernst–Ettingshausen coefficient was analysed together with Seebeck, Hall effects and electrical conductivity. The results can be explained in a framework of a singleband model of nonparabolic energy spectrum and mixed mechanism of hole scattering on the acoustic phonon and on the Coulomb potential of impurities. It was assumed that the acoustic phonon scattering was predominant along the cleavage plane and the impurity scattering was predominated in the direction of the trigonal  $c$  axis.