

## Явления переноса в слоистых анизотропных соединениях $\text{MeBi}_4\text{Te}_7$ ( $\text{Me} = \text{Ge, Pb, Sn}$ )

© М.К. Житинская<sup>†¶</sup>, С.А. Немов<sup>+</sup>, Н.М. Благих<sup>+</sup>, Л.Е. Шелимова<sup>\*</sup>, Т.Е. Свечникова<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 5 апреля 2012 г. Принята к печати 16 апреля 2012 г.)

Проведены экспериментальные исследования кинетических коэффициентов (Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$ , электропроводности  $\sigma_{11}$ , теплопроводности  $\kappa_{ii}$ , Зеебека  $S_{11}$ ,  $S_{33}$  и Холла  $R_{213}$ ) в образцах слоистых соединений из гомологического ряда  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}-\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  ( $\text{A}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn, Pb}$ ;  $\text{A}^{\text{V}}-\text{Bi, Sb}$ ;  $\text{B}^{\text{VI}}-\text{Te}$ ), именно  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$   $n$ -типа проводимости, в интервале температур 77–400 К. Кристаллы были выращены методом Чохральского. Анализ результатов показал, что полученные данные по явлениям переноса в  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  можно описать в рамках однозонной модели энергетического спектра. Сравнение найденных параметров для стехиометрических образцов показало, что при переходе от  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  к  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  плотность электронных состояний растет и увеличивается доля рассеяния электронов на ионах примесей. Определено, что дополнительное легирование кадмием и серебром соединения  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  оказывает существенное влияние на его электронную и фононную системы, подобно тому, как легирование медью влияет на электрические и тепловые свойства соединения  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ .

### 1. Введение

В настоящее время перечень используемых в технике эффективных термоэлектрических материалов (ТЭМ) не слишком велик. Разработка же новых материалов находится на стадии фундаментальных исследований. Изучение свойств квазибинарных систем  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}-\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  ( $\text{A}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn, Pb}$ ;  $\text{A}^{\text{V}}-\text{Bi, Sb}$ ;  $\text{B}^{\text{VI}}-\text{Te}$ ) проводилось в работах [1–4]. В них было показано, что эти соединения имеют сложную кристаллическую структуру, обладают низкими значениями решеточной теплопроводности вследствие эффективного рассеяния фононов на длиннопериодических решетках и характеризуются высокой плотностью состояний вблизи уровня Ферми, что приводит к достаточно высокому значению коэффициента Зеебека. Эти соединения имеют 12-слоистую решетку и относятся к пространственной группе  $P3m1$ . Элементарная ячейка этих соединений содержит слоевые пакеты двух типов: один семислойный  $\text{TeBiTeMeTeBiTe}$  ( $\text{Me} = \text{Ge, Sn, Pb}$ ) и один пятислойный  $\text{TeBiTeBiTe}$ , упорядоченно чередующиеся в направлении тригональной оси  $c_3$  [2,5]. В табл. 1 представлены параметры решетки  $a$ ,  $c$  этих соединений. Семь слоев атомов Te расположены по закону плотнейшей кубической упаковки. В октаэдрических пустотах Te-подрешетки находятся статистически расположенные атомы Bi и Ge (Sn, Pb). Из 7 катионных слоев 5 заняты атомами металлов, а 2 слоя остаются „пустыми“ (ван-дер-ваальсовы щели). В работе [3] были рассчитаны межатомные расстояния Bi–Te в 5- и 7-слойных пакетах. Оказалось, что атомы Bi не находятся в центрах октаэдров, а смещены по направлению к краям слоевых пакетов.

Авторы работы [3] нашли, что параметр решетки  $c$  увеличивается в  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  при введении атомов меди.

Они связали это увеличение со статистическим встраиванием атомов Cu в ван-дер-ваальсовы щели между 5- и 7-слойными пакетами, характерными для структуры  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ .

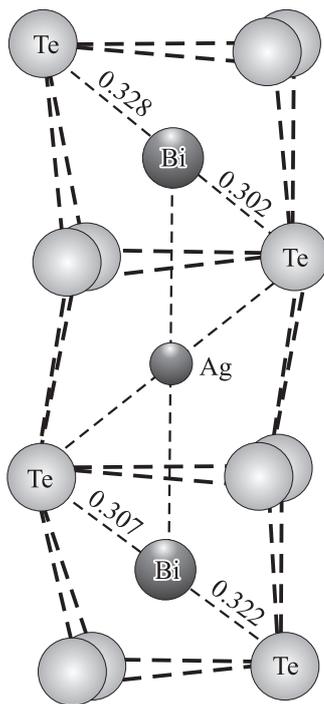
На рис. 1 схематически показан фрагмент структуры  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  с октаэдром, в центре которого изображена пора, куда может встроиться атом примеси. В работе [4] отмечалось, что при легировании  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  атомами Ag и Cd атомы серебра также встраиваются в межслоевое пространство, увеличивая при этом параметр  $c$ , а атомы Cd размещаются статистически на местах Bi. Связи внутри многослойных пакетов — ионно-ковалентные, а связь между пакетами осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами.

К настоящему времени имеется небольшое количество экспериментальных данных по температурным зависимостям кинетических коэффициентов в соединении  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  [6,7]: электропроводности  $\sigma$  и теплопроводности  $\kappa$ , коэффициентов Зеебека  $S$  и Холла  $R$ . Данное исследование проводилось в рамках изучения свойств новых термоэлектрических материалов. В статье представлены результаты изучения электрофизических и тепловых свойств кристаллов  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$   $n$ -типа проводимости. Были измерены в интервале температур  $T = 77-400$  К следующие кинетические коэффициенты: Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$ , электропроводности  $\sigma_{11}$ ,

Таблица 1. Параметры решетки в исследуемых соединениях

Состав	$a$ , нм	$c$ , нм
$\text{GeBi}_4\text{Te}_7$	0.4348	2.392(2)
$\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ (0.05 at% Cu)	—	2.3923
$\text{SnBi}_4\text{Te}_7$	0.4392	2.399(1)
$\text{PbBi}_4\text{Te}_7$	0.4409	2.4000

¶ E-mail: m\_zhitinskaya@mail.ru



**Рис. 1.** Схематическое изображение фрагмента структуры, иллюстрирующее вхождение атома Ag в вандер-ваальсовы щели. Указаны межатомные расстояния в нм.

теплопроводности  $\kappa_{11}$ ,  $\kappa_{33}$ , Зеебека  $S_{11}$ ,  $S_{33}$  и Холла  $R_{213}$ . Проведено сравнение свойств электронной и фононной подсистем этих соединений со свойствами подсистем  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ .

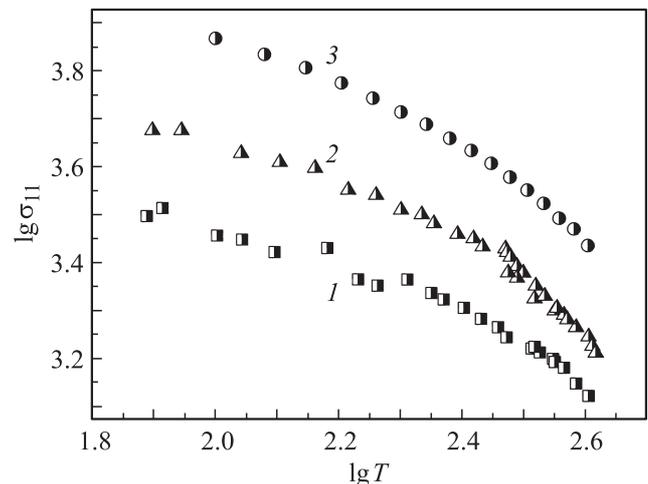
## 2. Эксперимент

Эксперимент проводился на кристаллах  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$   $n$ -типа проводимости, которые были впервые выращены в Институте металлургии и металловедения им. А.А. Байкова РАН методом Чохральского [4,5]. Идентификация монокристаллических сколов с использованием автоматического дифрактометра ДРОН-УМ ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) показала, что эти соединения имеют кристаллическую структуру, подобную структуре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Это — ромбоэдрическая структура с точечной группой  $D_{3d}$  и наличием инверсионно-поворотной оси  $c_3$ . Кинетические коэффициенты в некубических кристаллах  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  имеют тензорный характер. Благодаря наличию оси  $c_3$  тензоры электропроводности  $\sigma_{ii}$ , теплопроводности  $\kappa_{ii}$  и Зеебека  $S_{ii}$  диагональны и имеют по две независимые компоненты: вдоль тригональной оси ( $\sigma_{33}$ ,  $\kappa_{33}$ ,  $S_{33}$ ) и в плоскости спайности, перпендикулярной  $c_{33}$  ( $\sigma_{11}$ ,  $\kappa_{11}$  и  $S_{11}$ ). Тензор коэффициента Холла также имеет две независимые компоненты  $R_{ijk}$ :  $R_{123}$  и  $R_{321}$ . Первый индекс  $i$  означает направление измеряемого электрического поля, второй  $j$  — направление тока, третий  $k$  — направление магнитного поля.

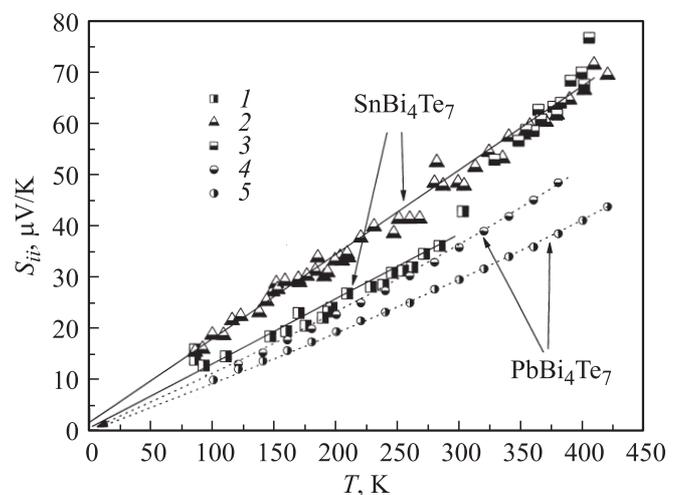
Структура полученных образцов была различной. Образцы  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  #12 и  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  #11, 14 имели блочно-

кристаллическую структуру, т.е. они представляли собой совокупность кристаллитов, разориентированных друг относительно друга следующим образом: в плоскости скола кристаллиты ориентированы вдоль длинной стороны образца, а в поперечном сечении они не были параллельны друг другу. Для таких образцов наибольшую достоверность представляют измерения, проводимые вдоль плоскости скола, т.е. измерения  $\sigma_{11}$ ,  $\kappa_{11}$  и  $S_{11}$ . Образцы  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  (Cd) #8,  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  (Ag) #34 были монокристаллическими, и на них была измерена анизотропия кинетических коэффициентов.

Результаты измерений кинетических коэффициентов  $\sigma_{11}$ ,  $\kappa_{11}$ ,  $S_{11}$  и  $R_{321}$  кристаллов  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  в направлении, параллельном плоскости скола (перпендикулярном тригональной оси  $c_3$ ), при 300 К представлены в табл. 2, температурные зависимости измеренных кинетических коэффициентов  $\sigma_{11}$ ,  $S_{ii}$ ,  $\kappa_{11}$ ,  $\kappa_{33}$  и  $Q_{213}$  — на рис. 2–5.



**Рис. 2.** Температурные зависимости электропроводности  $\sigma_{11}$  образцов  $n\text{-SnBi}_4\text{Te}_7$  #14 (1), #11 (2) и  $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$  #12 (3).



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента Зеебека  $S_{11}$  (1,5),  $S_{33}$  (2–4). (1–3) —  $n\text{-SnBi}_4\text{Te}_7$  (результаты настоящей работы), (4–5) —  $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$  [8].

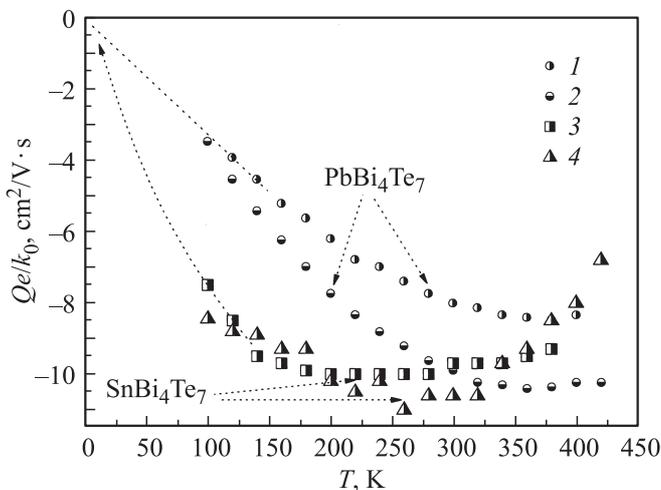
**Таблица 2.** Концентрация электронов и коэффициенты удельной электропроводности, Зеебека, Холла  $n$ - $SnBi_4Te_7$  и  $n$ - $PbBi_4Te_7$  при 300 К

Состав (примесь)	Образец	$R_{213}$ , $10^{-2}$ см <sup>3</sup> /Кл	$n$ , $10^{20}$ см <sup>-3</sup>	$\sigma_{11}$ , См/см	$S_{11}$ , мкВ/К	$R_{231}/R_{213}$	$R\sigma$ , см <sup>2</sup> /В·с	$k_{tot}$ , $10^{-3}$ Вт/см·К	ZT
$SnBi_4Te_7$	#11	-1.4	4.46	2520	-50	1.0	35	—	0.06
$SnBi_4Te_7$	#14	-1.6	3.91	2833	-55	1.0	45	35	0.07
$PbBi_4Te_7$	#12 [8]	-0.72	8.68	3358	-18	1.29	28	39	0.01
$PbBi_4Te_7$ (Cd)	#8 [8]	-0.53	11.79	3694	-20	1.23	18	34	0.015
$PbBi_4Te_7$ (Ag)	#34[8]	-1.2	5.21	3655	-28	1.49	27	34	0.025
$GeBi_4Te_7$	[3]	-0.23	0.273	213	171	—	49	7.7	0.25
$PbBi_4Te_7$ (0.05 at% Cu)	[3]	-0.2	0.316	412	169	—	82	6.2	0.6

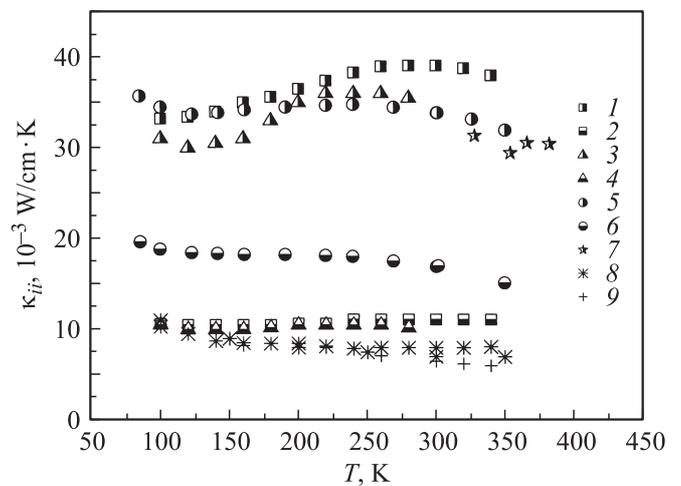
Примечание. ZT — термоэлектрическая эффективность.

Исследуемые образцы имели электронный тип проводимости и высокую концентрацию электронов  $n$ , которая определялась из большей компоненты тензора Холла при 77 К по формуле  $n \approx 1/eR_{321}$  (см. табл. 2). Концентрация электронов в двух исследованных образцах  $SnBi_4Te_7$  была практически одинаковой и почти в 2 раза меньше, чем в образце  $PbBi_4Te_7$ . Из рис. 2–5, видно, что температурные зависимости коэффициентов  $\sigma_{11}$ ,  $S_{11}$ ,  $Q_{123}$  в  $SnBi_4Te_7$  и  $PbBi_4Te_7$  подобны. Различие в абсолютных значениях коэффициентов связано с тем, что концентрация электронов в  $SnBi_4Te_7$  меньше, чем в  $PbBi_4Te_7$  (табл. 2). Характер наблюдаемых зависимостей кинетических коэффициентов вместе с высокой концентрацией электронов свидетельствует о сильном вырождении электронного газа.

Результаты измерений тензора Зеебека  $S_{ii}$  образцов  $SnBi_4Te_7$  и  $PbBi_4Te_7$  в направлении плоскости скола и в перпендикулярном к ней направлении представлены на рис. 3. Обе компоненты  $S_{ii}$  тензора Зеебека имеют низкие значения, характерные для вырожденной статистики носителей тока в полупроводниках, и увеличиваются



**Рис. 4.** Температурные зависимости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена образцов  $n$ - $SnBi_4Te_7$  #14 (3), #11 (4) и  $n$ - $PbBi_4Te_7$  #12 (1,2) [8].



**Рис. 5.** Температурные зависимости компонента тензора теплопроводности  $\kappa_{11}$  (1,3,5,7) и  $\kappa_{33}$  (2,4,6,8,9). Образцы:  $n$ - $PbBi_4Te_7$ , нелегированный (1,2), легированный Cd (3,4) и Ag (5,6);  $n$ - $SnBi_4Te_7$  (7);  $n$ - $GeBi_4Te_7$ , нелегированный (8) и легированный Cu (9).

почти линейно с ростом температуры. На всех трех образцах наблюдается увеличение анизотропии коэффициента термоэдс ( $\Delta S = S_{33} - S_{11}$ ) с ростом температуры.

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости коэффициентов поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$ . Отметим, что этот эффект в соединении  $n$ - $SnBi_4Te_7$  измерялся впервые. В исследованных образцах он имел отрицательный знак во всем интервале температур. Максимум нернстовской подвижности  $|Qe/k_0|$  ( $e$  — заряд электрона,  $k_0$  — постоянная Больцмана) наблюдался вблизи  $T \approx 250$ – $300$  К для соединений  $n$ - $SnBi_4Te_7$  и  $n$ - $PbBi_4Te_7$  [8]. Различие в абсолютных значениях  $|Qe/k_0|$  этих соединений коррелирует с величиной холловской подвижности  $R\sigma$  (см. табл. 2).

На рис. 5 представлены результаты измерений коэффициентов теплопроводности  $\kappa_{11}$  и  $\kappa_{33}$  соединений  $PbBi_4Te_7$ ,  $SnBi_4Te_7$  и  $GeBi_4Te_7$ . Как уже было отмечено, образцы  $PbBi_4Te_7$  #12 и  $SnBi_4Te_7$  #11, 14 имели блочно-

кристаллическую структуру, образцы  $PbBi_4Te_7(Cd)$  #8 и  $PbBi_4Te_7(Ag)$  #34 были монокристаллическими. Образцы  $GeBi_4Te_7$  и  $GeBi_4Te_7(Cu)$  из работы [3] были поликристаллическими. Качество кристаллов  $PbBi_4Te_7$  позволило измерить анизотропию теплопроводности. Было найдено, что компоненты тензора теплопроводности в направлении, параллельном ( $\kappa_{11}$ ) и перпендикулярном ( $\kappa_{33}$ ) плоскости скола, сильно различаются (рис. 5). Коэффициент теплопроводности  $\kappa_{11}$  соединения  $SnBi_4Te_7$  оказался практически равным  $\kappa_{11}$  в  $PbBi_4Te_7(Ag)$  вблизи  $T \approx 300$  К (кривые 5,7). Почти одинаковыми оказались значения  $\kappa_{33}$ , измеренные в стехиометрических поликристаллических образцах  $PbBi_4Te_7$  и  $GeBi_4Te_7$  (кривые 2,8).

### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Эффективная масса плотности состояний электронов

Как видно из данных, приведенных на рис. 2–5 и в табл. 2, температурные зависимости коэффициентов  $\sigma_{11}$ ,  $S_{11}$ ,  $Q_{123}$  имеют вид, соответствующий однозонной модели. Явных признаков сложного строения электронного спектра и участия нескольких групп носителей в явлениях переноса мы не наблюдали, поэтому мы используем для анализа однозонную модель. В рамках этой модели мы сделали оценку эффективной массы плотности состояний  $m_d$  на уровне Ферми и рассмотрели наиболее вероятные механизмы рассеяния электронов.

Полученные нами экспериментальные данные по 4 основным кинетическим коэффициентам позволили нам рассчитать массу плотности состояний  $m_d$  независимо от предположений о механизме рассеяния электронов и вида закона дисперсии. Вычисления химического потенциала  $\mu^*$  производилось по формуле

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

Формула для концентрации электронов имеет вид

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

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

Найденные значения  $\mu^* = \mu/k_0T = 16-5$  подтвердили наше предположение о сильном вырождении электронного газа. С использованием формул (1), (2) из формулы (3) была определена масса плотности состояний  $m_d$ :

$$m_d = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{k_0T} n^{2/3} \frac{\pi^2}{2} (\mu^*)^{-1}. \quad (3)$$

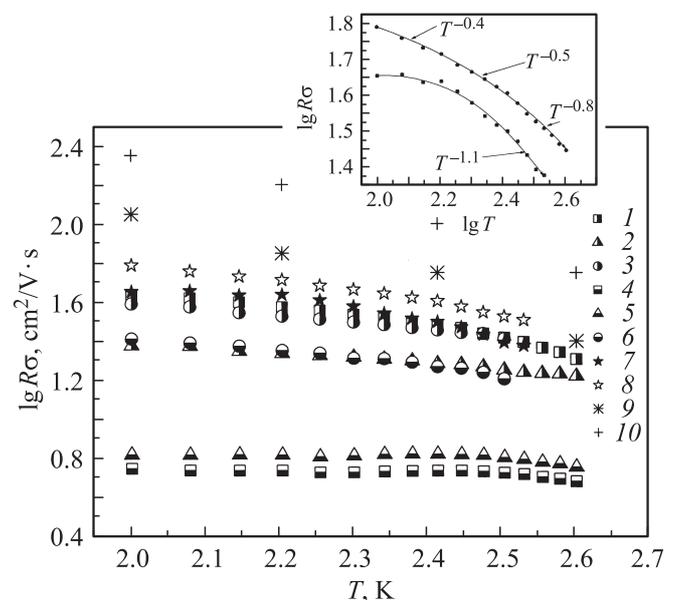
Эффективная масса плотности состояний оказалась достаточно большой: для образца #11  $m_d \approx 1.5m_0$

( $m_0$  — масса свободного электрона) и для образца #14  $m_d \approx 1.0m_0$ . Столь большое значение  $m_d$ , если учесть подобие структур  $SnBi_4Te_7$  и  $Bi_2Te_3$ , по-видимому, свидетельствует в пользу многоэллипсоидной модели зонной структуры. Подобную величину и зависимость  $m_d$  от температуры ( $m_d \propto T^{0.25}$ ) мы наблюдали в образце  $n-PbBi_4Te_7$ .

#### 3.2. Механизмы рассеяния электронов

Исследуемые образцы принадлежат к классу слоистых соединений гомологического ряда  $A^{IV}B^{VI}-A_2^{VI}B_3^{VI}$  ( $A^{IV}$  — Ge, Sn, Pb;  $A^{VI}$  — Bi, Sb;  $B^{VI}$  — Te). Среди этих материалов механизм рассеяния носителей тока наиболее подробно исследован в  $p-PbSb_2Te_4$  [9]. Согласно выводам этой работы, основанным на изучении поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена и анизотропии коэффициента Зеебека, в этом соединении в интервале температур  $T = 77-400$  К реализуется смешанный механизм рассеяния дырок: рассеяние на акустических фононах и на кулоновском потенциале примесей. В плоскости доминирует рассеяние на акустических фононах, а вдоль кристаллографической оси  $c_3$  — на ионах примесей. В этом случае должна появиться анизотропия термоэдс, что авторы [9] и наблюдали в эксперименте.

По-видимому, смешанный механизм рассеяния электронов также реализуется в  $n-PbBi_4Te_7$  и  $n-SnBi_4Te_7$ . Он может быть одной из причин возникновения анизотро-



**Рис. 6.** Температурные зависимости холловской подвижности  $R\sigma$   $n-PbBi_4Te_7$  (1–6),  $SnBi_4Te_7$  (7,8),  $n-GeBi_4Te_7$  (9,10). 1–3, 7–10 — в направлении роста кристалла, т.е. параллельно плоскости скола; (4–6) — перпендикулярно. На вставке — температурные зависимости подвижности образцов  $n-SnBi_4Te_7$  (кривые 7,8) в двойном логарифмическом масштабе; указаны показатели степенной зависимости.

пии кинетических коэффициентов, в частности анизотропии коэффициента Зеебека  $S_{ii}$ . На рис. 3 отчетливо видна анизотропия коэффициентов Зеебека, увеличивающаяся с ростом температуры. Величина ее в  $n\text{-SnBi}_4\text{Te}_7$  меньше, чем в  $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ . Одна из компонент  $S_{11}$  измерялась вдоль длинной стороны образца, другая  $S_{33}$  — перпендикулярно длинной стороне. Поскольку исследуемые образцы не были идеальными монокристаллами, наблюдаемая анизотропия коэффициента термоэдс явно меньше присущей этому соединению. Тем не менее из наличия анизотропии термоэдс следует смешанный механизм рассеяния электронов с разными энергетическими зависимостями времени релаксации в плоскости скола и вдоль оси  $e_3$ . Оценка параметра рассеяния  $r_{33}$ , проведенная по формуле для компоненты тензора Зеебека  $S_{33}$  с использованием полученного из  $S_{11}$  значения химического потенциала, дала значение  $r_{33} = 1.8$ , что свидетельствует о значительном вкладе примесного рассеяния в направлении тригональной оси  $e_3$ . Этот вывод подтверждается характером температурной зависимости холловской подвижности  $R\sigma$  вдоль и перпендикулярно оси  $e_3$  (рис. 6). При низких температурах она становится более пологой и величина приближается к константе, что свидетельствует о значительном влиянии рассеяния электронов на ионах примеси.

Независимая оценка параметра рассеяния  $r_{11}$  из данных по 4 кинетическим коэффициентам по формуле

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

дала значения, близкие к нулю:  $r_{11} \approx 0.01$ . Полученный результат согласуется с выводом о преобладании рассеяния электронов на акустических фононах в плоскости скола и с отрицательным знаком коэффициента Нернста–Эттингсгаузена  $Qe/k_0$  (рис. 4).

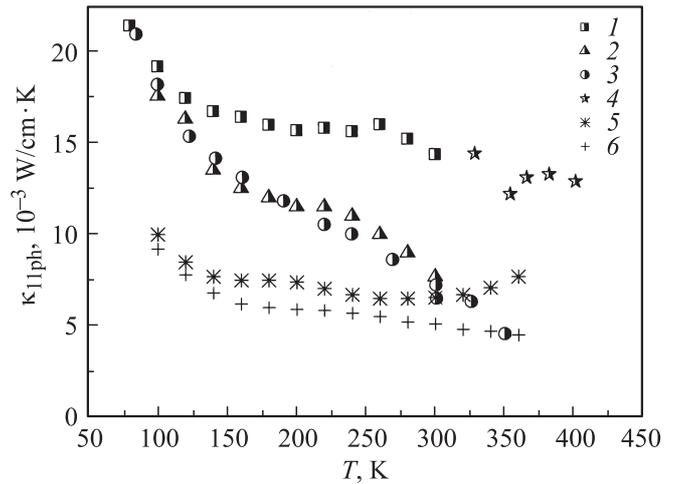
### 3.3. Теплопроводность

В полупроводниках общая теплопроводность складывается из переноса тепла фононами (теплопроводность кристаллической решетки  $\kappa_{ph}$ ) и свободными носителями тока (электронная теплопроводность  $\kappa_{el}$ ):

$$\kappa_{tot} = \kappa_{ph} + \kappa_{el}.$$

В рамках однозонной модели и в условиях сильного вырождения электронного газа электронная компонента теплопроводности  $\kappa_{el} = (k_0/e)^2 L\sigma T$ , где число Лоренца  $L = \pi^2/3$ .

На рис. 7 представлены температурные зависимости теплопроводности решетки соединения  $PbBi_4Te_7$  (кривая 1) и  $SnBi_4Te_7$  (кривая 4). Видно, что решеточная часть теплопроводности  $\kappa_{11}$  (в направлении плоскости скола) этих двух нелегированных соединений практически одинакова, в то время как дополнительное легирование (на примере соединения  $PbBi_4Te_7$ ) атомами Cd (кривая 2) или Ag (кривая 3) существенно изменяет



**Рис. 7.** Температурные зависимости фононной части компонент тензора теплопроводности  $\kappa_{11}$ . Образцы:  $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ , нелегированный (1), легированный Cd (2) и Ag (3);  $n\text{-SnBi}_4\text{Te}_7$ , нелегированный (4);  $GeBi_4Te_7$  (5);  $GeBi_4Te_7$ , легированный Cu (6).

величину фононной теплопроводности  $\kappa_{ph}$  и ее температурной зависимости.

Температурная зависимость  $\kappa_{ph}$  для  $GeBi_4Te_7$  также имеет вид, типичный для сильно легированных полупроводников [3]. Следует отметить, что в исходном нелегированном соединении  $GeBi_4Te_7$  решеточная теплопроводность имеет низкие значения в широком интервале температур (80–300 К). Легирование медью приводит к дальнейшему понижению  $\kappa_{ph}$ .

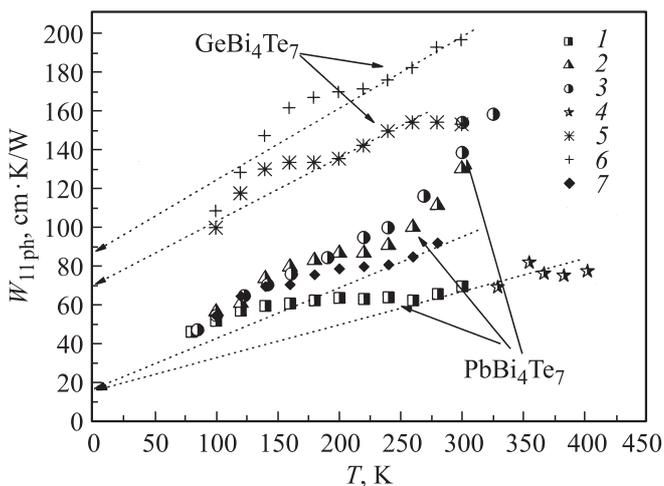
### 3.4. Тепловое сопротивление

Тепловое сопротивление решетки  $PbBi_4Te_7$  было определено по формуле

$$W_{ph} = \kappa_{ph}^{-1} = (\kappa_{tot} - \kappa_{el})^{-1}.$$

Из рис. 8 видно, что сопротивление решетки исследуемых соединений растет по закону, близкому к линейному. Этот результат соответствует теории теплопроводности и означает, что расчет числа Лоренца в выбранной модели удовлетворителен. Оценка сопротивления решетки в направлении плоскости скола нелегированных кристаллов  $PbBi_4Te_7$  и  $SnBi_4Te_7$  дала значение  $W_{11ph} \approx 20 \text{ см} \cdot \text{К/Вт}$ , которое оказалось примерно равным сопротивлению решетки монокристалла  $PbTe$  с той же концентрацией электронов  $n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $W_{ph} \approx 14 \text{ см} \cdot \text{К/Вт}$ ).

В области температуры Дебая ( $\Theta = 160 \text{ К}$ ) наблюдается отклонение температурной зависимости  $W_{11ph}$  от линейного закона. Такой вид зависимости  $W_{11ph}$  может указывать на появление дополнительного механизма рассеяния (например, на оптических фононах). При приближении к температуре Дебая начинают возбуждаться



**Рис. 8.** Температурные зависимости теплового сопротивления решетки  $W_{11ph}$  в направлении плоскости скола. Образцы:  $n$ - $PbBi_4Te_7$ , нелегированный (1), легированный Cd (2) и Ag (3);  $n$ - $SnBi_4Te_7$ , нелегированный (4);  $GeBi_4Te_7$  (5);  $GeBi_4Te_7$ , легированный Cu (6);  $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$  (7).

оптические колебания [10]. Они могут вызвать как увеличение, так и уменьшение теплопроводности. Увеличение происходит тогда, когда дополнительный перенос тепла осуществляется за счет оптических ветвей колебаний, имеющих большую дисперсию, уменьшение — когда имеется сильное взаимодействие акустических фононов с оптическими и рассеяние их друг на друге.

### 3.5. Влияние примесей на термоэлектрические свойства

При введении легирующей добавки Cd в соединение  $PbBi_4Te_7$  происходит образование дефектов замещения в слое типа  $Cd_{Bi}$ , что способствует росту  $\sigma_{11}$  и уменьшению  $\kappa_{11ph}$  без существенного изменения  $\sigma_{33}$  и  $\kappa_{33ph}$ . Это делает кадмий перспективной добавкой в  $PbBi_4Te_7$ , приводящей к улучшению термоэлектрических характеристик в направлении плоскостей спайности.

При легировании  $PbBi_4Te_7$  атомами Ag происходит увеличение решеточной компоненты теплопроводности в направлении тригональной оси, что, возможно, связано с усилением химической связи при встраивании серебра в ван-дер-ваальсовы щели в структуре. В целом введение серебра улучшает термоэлектрические характеристики  $PbBi_4Te_7$  в направлении тригональной оси  $c_3$ , так как возрастает электропроводность  $\sigma_{33}$  при незначительном изменении коэффициента термоэдс.

## 4. Заключение

Исследованные в работе монокристаллы  $SnBi_4Te_7$  и  $PbBi_4Te_7$  имели электронную проводимость с концентрацией электронов  $n \sim (10^{20} - 10^{21}) \text{ см}^{-3}$ . Температурные зависимости электропроводности, теплопроводности,

коэффициентов Зеебека, Холла и Нернста–Эттинггаузена имели вид, характерный для однозонной модели. В рамках последней определена эффективная масса плотности состояний электронов:  $m_d \approx 1.0m_0$ .

Исследованные кристаллы характеризовались значительной анизотропией термоэдс  $\Delta S$ , достигающей десятков мкВ/К. Столь большая анизотропия термоэдс свидетельствует о смешанном механизме рассеяния электронов.

Оценки параметра рассеяния  $r$  из 4 кинетических коэффициентов в плоскости скола монокристаллов дают значение, близкое к нулю, что указывает на доминирующую роль акустического рассеяния. В направлении, перпендикулярном оси  $c_3$ , в рассеяние электронов заметный вклад вносят примеси.

Измерены температурные зависимости теплопроводности кристаллов  $SnBi_4Te_7$  и  $PbBi_4Te_7$ . Произведено разделение вкладов электронов и кристаллической решетки в общую теплопроводность. Сделана оценка теплового сопротивления решетки кристаллов:  $W_{11ph} \approx 20 \text{ см} \cdot \text{K}/\text{Вт}$ .

Проведен анализ влияния примесей Cd и Ag на теплопроводность монокристаллов слоистого соединения  $n$ - $PbBi_4Te_7$ . Показано, что кадмий является перспективной добавкой в  $PbBi_4Te_7$ , приводящей к улучшению термоэлектрических характеристик в направлении плоскостей спайности. Введение серебра улучшает термоэлектрические характеристики  $PbBi_4Te_7$  в направлении тригональной оси  $c_3$ , так как в этом направлении возрастает электропроводность  $\sigma_{33}$  при незначительном изменении коэффициента термоэдс.

## Список литературы

- [1] M.G. Kanatzidis. In: *Semiconductors and Semimetals*, ed. by T.M. Tritt (San Diego–San–Francisco–N. Y.–Boston–London–Sydney–Tokyo, Academic Press, 2001) v. 69, p. 51.
- [2] L.E. Shelimova, P.P. Konstantinov, O.G. Karpinsky. *J. Alloys Comp.*, **329** (1), 50 (2001).
- [3] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Е.С. Авилов. *Неорг. матер.*, **38** (8), 947 (2002).
- [4] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е. Свечникова. *Неорг. матер.*, **40** (12), 1440 (2004).
- [5] О.Г. Карпинский, Л.Е. Шелимова, М.А. Кретова. *Неорг. матер.*, **39** (3), 1 (2003).
- [6] V.L. Kuznetsov, L.A. Kuznetsova, D.M. Rowe. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 700 (2001).
- [7] Т.Б. Жукова, В.А. Кутасова, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов. *Неорг. матер.*, **10**, 2221 (1974).
- [8] М.К. Житинская, С.А. Немов, А.А. Мухтарова, Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов. *ФТП*, **44** (6), 759 (2010).
- [9] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова. *ФТТ*, **50** (7), 1166 (2008).
- [10] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1968).

Редактор Л.В. Шаронова

## Transport phenomena in anisotropic layered compounds

### $\text{MeBi}_4\text{Te}_7$ ( $\text{Me} = \text{Ge}, \text{Pb}, \text{Sn}$ )

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

<sup>+</sup> St. Petersburg Polytechnical University  
195251 St. Petersburg, Russia

<sup>\*</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** Experimental studies of the transport coefficients (Nernst–Etingshausen  $Q_{123}$ , electrical conductivity  $\sigma_{11}$ , thermoconductivity  $\kappa_{11}$ ,  $\kappa_{33}$ , conductivities, Seebeck  $S_{11}$ ,  $S_{33}$  and Hall  $R_{321}$ ,  $R_{321}$  coefficient) in samples of layered compounds of the homologous series  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}-\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  ( $\text{A}^{\text{IV}}-\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{A}^{\text{V}}-\text{Bi}, \text{Sb}$ ;  $\text{B}^{\text{VI}}-\text{Te}$ )  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  of  $n$ -type conductivity were carried out in the temperature range 77–400 K. The crystals were grown by the Czochralski method. Analysis of results showed that the obtained data on transport phenomena in  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  can be considered in the one-band model of the energy spectrum. Comparison of the parameters found for the stoichiometric samples showed that electronic density of states is growing and fraction of scattering of electrons by impurity ions also is growing at the transition from  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  to  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ . It was determined that additional doping with cadmium and silver of  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  influenced significantly on the electronic and phonon systems, just as the Cu-doping effects on the properties of  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ .