

Дорошенко А.Н., Рогачова О.І., Дроздова А.А., Мартинова К.В., Меньшов Ю.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Фрунзе, 21, 61002, Харків, Україна

**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛКРИСТАЛІЧНИХ  
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ  $Bi_{1-x}Sb_x$  В ІНТЕРВАЛІ КОНЦЕНТРАЦІЙ  
 $x = 0 - 0.25$**

Проведено детальне дослідження залежності термоелектричних властивостей полікристалічних твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  від складу в широкому інтервалі концентрацій ( $x = 0 - 0.25$ ) при кімнатній температурі. Об'єкти дослідження – литі зразки різного складу, отримані ампульним методом в одному технологічному циклі, що полягає в охолодженні ампул з розплавами на повітрі й наступному тривалому гомогенізуючому відпалі при температурі  $(520 \pm 5)$  К протягом 720 годин. Показано, що залежності властивостей від складу носять виражений немонотонний характер. Підтверджена наявність концентраційних аномалій термоелектричних властивостей, спостережуваних раніше в інтервалі  $x = 0 - 0.1$  на литих зразках після інших видів термічної обробки й інтерпретованих як прояв електронних фазових переходів. Складний характер залежностей при  $x > 0.1$  пояснюється якісними змінами в зонній структурі  $Bi_{1-x}Sb_x$  при певних критичних складах, зміною відносного внеску в провідність носіїв заряду з різних енергетичних зон при зміні концентрації сурми й високою чутливістю енергетичного спектра й фізичних властивостей  $Bi_{1-x}Sb_x$  до зовнішніх впливів.

**Ключові слова:** твердий розчин вісмут-сурма, сполука, термоелектричні властивості, електронний перехід, критичні явища

*A detailed investigation of the dependence of thermoelectric properties of polycrystalline  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions on composition in a wide concentration range ( $x = 0 - 0.25$ ) was performed at room temperature. The objects of study were cast samples of various composition obtained by ampoule method in one technological cycle consisting in cooling of ampoules with melts in the air and subsequent long homogenizing annealing at temperature  $(520 \pm 5)$  K for 720 hours. It was shown that the composition dependences of properties are of clearly expressed non-monotonic type. The presence of concentration anomalies of thermoelectric properties was confirmed that had been earlier observed in the range  $x = 0 - 0.1$  on cast samples after different kinds of thermal treatment and interpreted as manifestation of electron phase transitions. A complicated nature of dependences at  $x > 0.1$  is attributable to qualitative changes in  $Bi_{1-x}Sb_x$  band structure at certain critical compositions, a change in relative contribution to conductivity of charge carriers from different energy bands with a change in antimony concentration and high sensitivity of energy spectrum and physical properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  to external effects.*

**Key words:** bismuth-antimony solid solution, composition, thermoelectric properties, electronic transition, critical phenomena.

## Вступ

Тверді розчини між напівметалами  $Bi$  і  $Sb$  відомі як кращі термоелектричні (ТЕ)

матеріали  $n$ -типу й перспективні термомагнітні матеріали для температур нижче  $\sim 150$  К [1 – 4]. Тільки в цих матеріалах досягаються найвищі значення ТЕ добротності  $Z = (S^2 \sigma) / \lambda$ , де  $S$  – коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  – коефіцієнт електропровідності й  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності ( $Z = (6 \div 7) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Останнім часом інтерес до дослідження властивостей кристалів і тонких плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  зріс у зв'язку зі спостереженням в  $Bi_{1-x}Sb_x$  особливих властивостей, характерних для 3D-Топологічних ізоляторів [5, 6], і висловлюваними припущеннями про можливість використання цих властивостей при створенні високоефективних ТЕ матеріалів [7].

Володіючи близькими значеннями атомних радіусів, однотипними кристалічними структурами й електронними конфігураціями, напівметали  $Bi$  і  $Sb$  утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів, зонна структура яких при зміні складу змінюється складним чином [1 – 4, 8]. На рис. 1 схематично представлена прийнята на сьогоднішній день структура енергетичних зон твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 0 К. У чистому  $Bi$  є зона «легких» ( $L_a$ ) і «важких» ( $T$ ) дірок і в результаті перекриття діркової  $T$  і електронної  $L_s$  зон вісмут проявляє напівметалеві властивості. Аналогічна зонна структура властива сурмі, в якій перекриваються зона «важких» дірок  $H$  і електронна  $L_a$  зона.

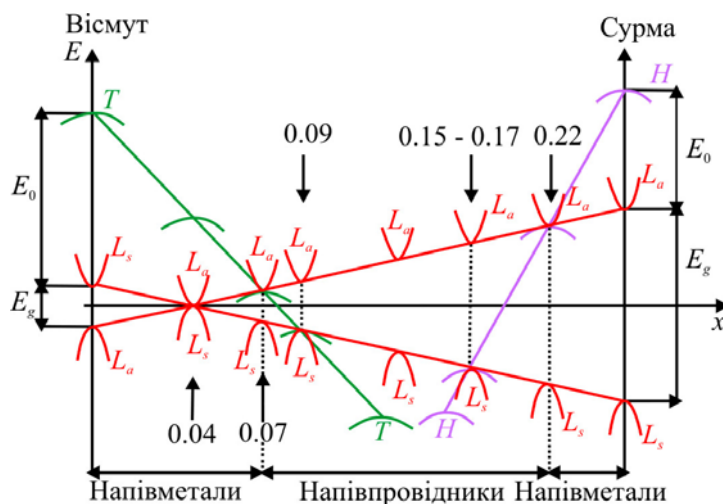


Рис. 1. Схема розташування енергетичних зон в твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 0 К [2].

При додаванні сурми у вісмут, відбувається зближення зон  $L_s$  і  $L_a$ , при  $x = 0.03 \div 0.04$  енергетична щілина  $E_g$  між ними звертається в нуль, реалізується безщільний стан, зони  $L_s$  і  $L_a$  інвертують і при подальшому збільшенні  $x$  щілина між ними знову зростає. Одночасно з ростом концентрації  $Sb$  стеля валентної зони  $T$  зміщується вниз по енергії відносно дна зони провідності  $L_s$ , приводячи до зменшення перекриття  $T$  й  $L_s$  зон, і при концентрації  $x = 0.06 \div 0.07$  перекриття зон зникає й відбувається перехід напівметал – непрямозонний напівпровідник, ширина забороненої зони якого визначається положенням зон  $T$  і  $L_a$ . Оскільки при подальшому збільшенні  $x$  стеля зони  $T$  продовжує зміщуватися вниз по енергії, при  $x = 0.08 \div 0.09$  стелі  $T$  і  $L_s$  валентних зон збігаються й в інтервалі концентрацій  $x \cong 0.09 - 0.15$  ширина забороненої зони визначається відстанню між зонами  $L_s$  і  $L_a$  тобто напівпровідник стає прямозонним. При  $x = 0.15 \div 0.17$  сполучаються стелі зон  $L_s$  і  $H$  і при наступному рості концентрації  $Sb$  (до  $x \sim 0.22$ ) ширина забороненої зони визначається відстанню між  $L_a$  і  $H$  зонами й напівпровідник знову стає непрямозонним. Максимальне значення енергетичної щілини в напівпровідниковій області ( $E_g \sim 0.025$  еВ) досягається поблизу  $x = 0.15 \div 0.17$ , коли збігаються стелі  $L_s$  і  $H$ -зон, після чого ширина забороненої зони зменшується, тобто тверді

розчини  $Bi_{1-x}Sb_x$  у напівпровідниковій області відносяться до вузькозонних напівпровідників. При  $x \sim 0.22$  встановлюються на одному рівні стелі  $H$  і  $L_a$  зон, здійснюється перехід напівпровідник-напівметал і при  $x > 0.22$  тверді розчини  $Bi_{1-x}Sb_x$  здобувають напівметалеві властивості. Їхня зонна структура якісно аналогічна зонній структурі чистої сурми з локалізацією носіїв заряду в точках  $L$  (електрони) і  $H$  (дірки) зони Бріллюена [1 – 4, 8]. Висока непараболічність електронних  $L$  – зон, сильні залежності параметрів зон від температури (на сьогоднішній день остаточно вірогідно не встановлені) у значній мірі утруднюють інтерпретацію кінетичних властивостей навіть при досить низьких температурах.

Більшість робіт з вивчення ТЕ властивостей  $Bi_{1-x}Sb_x$  проведені на монокристалічних зразках [9 – 25] з більшим кроком по концентрації. Було встановлено, що залежності електропровідності  $\sigma(x)$  і теплопровідності  $\lambda(x)$  являють собою криві з мінімумом у напівпровідниковій області [9 – 20], а залежності коефіцієнта Холла  $R_H(x)$  і коефіцієнта Зеєбека  $S(x)$  – криві з максимумом при найбільших значеннях  $E_g$  [8, 9, 12 – 15, 17 – 20]. Автори [24] на залежності  $\sigma(x)$  для монокристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  виявили аномальне зменшення  $\sigma$  поблизу  $x \sim 0.03$ . Характер залежності рухливості носіїв заряду від складу  $\mu(x)$  за даними різних авторів різний. Наприклад, відповідно до робіт [9, 22, 23] з ростом концентрації  $Sb$  до  $x = 0.3$  величина  $\mu$  зменшується для монокристалів, а за даними [26, 27], це спостерігається й для полікристалів. У той же час для монокристалів [13] і полікристалів [28, 29] виявлений ріст рухливості в інтервалах концентрацій  $x = 0 - 0.08$  [13],  $x = 0 - 0.10$  [28] і  $x = 0.08 - 0.10$  [29].

Автори робіт [21,25] повідомили про виявлення ними для монокристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  двох максимумів на залежності  $Z(x)$  при  $T \sim 70$  К [21],  $\sim 82$  К і  $\sim 95$  К [25] поблизу складу  $x = 0.09$  і  $0.16$ , при яких вершини  $T$  і  $H$  зон перебувають на одному рівні з  $L$  зонами. Автори [21, 25] висловили припущення, що спостережувана залежність  $Z(x)$  обумовлена міжзонним розсіюванням дірок, що мають місце при переходах між зонами «легких» і «важких» дірок. Усередині інтервалу  $x = 0.09 - 0.16$  міжзонне розсіювання максимальне, коли екстремуми зон «важких» дірок ( $T$  і  $H$ ) збігаються з екстремумом зони «легких» дірок, що й має місце поблизу сполук  $x = 0.09$  і  $0.16$ . Відзначалося, що при більш високих температурах максимуми не проглядаються, а при кімнатній температурі спостерігається дуже слабка залежність  $Z(x)$ .

У роботах, присвячених вивченню ТЕ властивостей полікристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$ , в основному досліджувалися пресовані зразки, причому вивчалися або окремі склади [35 – 45], або сплави у вузькому інтервалі складів [31 – 34], або тверді розчини  $Bi_{1-x}Sb_x$  з більшим кроком по концентрації  $Sb$  [26 – 30]. Було встановлено, що характер концентраційних і температурних залежностей ТЕ властивостей полікристалів і монокристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  в основному аналогічний [26 – 34], хоча на властивості полікристалів істотний вплив виявляє розмір зерна  $d$ : при зменшенні  $d$  величини  $\sigma$  і  $\lambda$  зменшуються, а значення  $S$  – збільшуються [37 – 45]. Остання обставина пов'язувалася [40] зі зменшенням часу релаксації носіїв заряду за рахунок додаткового розсіювання на границях зерен. У роботах [37 – 39] було показано, що при  $d > 200$  мкм значення  $\sigma$  і  $\lambda$  полікристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  наближаються до значень  $\sigma$  і  $\lambda$  для монокристалів, виміряних уздовж напрямку, перпендикулярного тригональній осі, а значення коефіцієнта Зеєбека – менше величин, що відповідають  $S$  монокристалів. При розмірах зерна  $d \sim 2.5$  мкм [38, 39],  $\sim 10$  мкм [40] і  $\sim 0.05$  мкм [45] у полікристалах  $Bi_{1-x}Sb_x$  в інтервалі сполук  $x = 0.12 - 0.15$  досягаються значення  $Z = (0.9 - 1.1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при 300 К. Максимальне значення  $Z = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при кімнатній температурі було отримано для полікристалів  $Bi_{85}Sb_{15}$  з розміром зерна  $d \sim 0.04$  мкм, виготовлених методом пресування при 523 К в інтервалі 20 хв під тиском 6 ГПа [44, 45].

У роботах [46 – 55] нами досліджувалися полікристали  $Bi_{1-x}Sb_x$  зі вмістом сурми, що не перевищує  $x = 0.12$ , отримані шляхом сплавлення  $Bi$  і  $Sb$  у вакуумованих кварцових ампулах з наступним відпалом при температурі 520 К. Крім литих зразків готувалися й холодно пресовані при тиску 400 МПа зразки, які після пресування відпалювались протягом 250 год. [49 – 51]. Було показано [49], що час відпалу литих зразків, а також перехід від литих зразків до пресованих зразків практично не впливає на значення  $S$  і що відпал як литих, так і пресованих зразків приводить до росту електропровідності й рухливості носіїв заряду, визначаючи підвищення  $Z$ . На залежностях параметрів елементарної ґратки [47, 53], мікротвердості [48, 49, 54], теплопровідності [52], теплоємності [55], ТЕ й гальваномагнітних властивостей [46 – 51] від концентрації  $Sb$  поблизу складів  $x = 0.01, 0.03$  і  $0.06$  нами були виявлені аномальні ділянки, наявність яких зв'язувалася нами із критичними явищами, що супроводжують перехід перколяційного типу від розведених до концентрованих твердих розчинів, перехід у безщілинний стан і перехід напівметал- напівпровідник, відповідно. Залежності  $Z(x)$  також носили немонотонний характер. Було встановлено, що зміна технології приготування зразків не впливає на факт існування концентраційних аномалій ТЕ й гальваномагнітних властивостей.

Однак, у роботах [46 – 53] полікристали  $Bi_{1-x}Sb_x$  досліджувалися в різних інтервалах концентрацій:  $x < 0.02$  [51],  $x < 0.05$  [48],  $x = 0.01 - 0.05$  [49],  $x < 0.09$  [47, 50, 52, 53],  $x < 0.12$  [46, 54], а литі зразки відрізнялися часом відпалу після синтезу:  $\sim 100$  годин [48],  $\sim 200$  год [46 – 48, 50, 51],  $\sim 1200$  год. [49, 50, 51], 720 год. [52 – 54]. Крім того, у зазначених публікаціях досліджувалися різні властивості, що додатково утруднює зіставлення результатів окремих робіт. Що стосується значень ТЕ добротності, то величини  $Z$  оцінювалися звичайно в цих роботах з використанням значень теплопровідності, отриманих для монокристалів; тільки в роботі [52] були виміряні значення  $\lambda$  для полікристалічних пресованих зразків в інтервалі сполук  $x = 0 - 0.09$  і показано, що ці значення близькі до значень, отриманих шляхом усереднення значень  $\lambda$  монокристалів, вимірюваних вздовж напрямку тригональної осі й перпендикулярно цьому напрямку.

У зв'язку з вищевикладеним становить інтерес вивчення ТЕ властивостей залежно від складу полікристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$ , приготування у широкому інтервалі концентрацій і в ідентичних технологічних умовах.

Це визначило основні завдання, поставлені в даній роботі: 1) збільшити кількість різних досліджуваних сполук  $Bi_{1-x}Sb_x$  для збільшення ймовірності виявлення особливостей на концентраційних залежностях властивостей; 2) одержати зразки різного складу не просто в строго ідентичних умовах (як, наприклад, вирощуються монокристали різного складу), а в одному технологічному циклі; 3) досліджувати широкий інтервал складів ( $x = 0 - 0.25$ ), що охоплює напівметалеву й напівпровідникову області, що й дозволяє простежити вплив якісної зміни електронної структури при зміні сполуки на властивості; 4) використовувати в якості об'єктів дослідження литі полікристалічні зразки на відміну від більшості робіт, у яких вивчалися або монокристали, або пресовані зразки.

З отриманих у даній роботі результатів випливає, що при детальному дослідженні ТЕ властивостей полікристалічних литих зразків  $Bi_{1-x}Sb_x$  навіть при кімнатній температурі, крім виявлених нами раніше концентраційних аномалій ТЕ властивостей в інтервалі  $x = 0 - 0.1$ , вдається виявити немонотонний характер зміни ТЕ властивостей зі складом в інтервалі концентрацій  $x > 0.1$ , пов'язаний з особливостями зміни зонної структури твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при зміні складу (перерозподілом носіїв заряду по різних енергетичних зонах ( $L, T, H$ ), міжзонним розсіюванням і т.д.).

## Методика експерименту

Полікристалічні литі зразки твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x = 0 - 0.25$ ) були отримані з високочистих (не менш 99.999 % основної компоненти) елементів  $Bi$  і  $Sb$  шляхом їхнього сплавлення у вакуумованих кварцових ампулах при температурі  $(1020 \pm 10)$  К, витримки в розплаві протягом 5 годин із застосуванням вібраційного перемішування. З метою одержання зразків з малим розміром зерна (для прискорення процесів дифузії у твердому стані), розплав зазнав загартування на повітрі, після чого зразки знову поміщалися в піч і відпалювалися протягом 720 год. при температурі  $(520 \pm 5)$  К з метою гомогенізації сплавів і одержання однорідних по складу злитків. В одному технологічному процесі було одночасно синтезовано й термічно оброблено 30 зразків різного складу із кроком по концентрації від  $\Delta x = 0.0025$  до  $\Delta x = 0.02$ . Аналогічна термічна обробка застосовувалася нами при приготуванні литих сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$  в інтервалі сполук  $x < 0.1$  у роботі [52], однак синтезовані зразки зазнали потім холодного пресування під тиском 400 МПа й наступного відпалу протягом 250 год. і на цих зразках проводилися вимірювання теплопровідності й інших ТЕ властивостей.

У даній роботі вимірювання ТЕ й гальваномагнітних властивостей проводилися на литих зразках. Для цього з отриманих злитків вирізалися зразки у формі паралелепіпедів розміром  $10 \times 3 \times 2$  мм<sup>3</sup> для вимірювання  $\sigma$  і  $R_H$ , і у формі циліндрів висотою 5 мм і діаметром 15 мм для вимірювання  $\lambda$  і  $S$ . Коефіцієнт Зеєбека  $S$  вимірювався компенсаційним методом відносно мідних електродів з похибкою  $\pm 3$  %, а вимірювання  $R_H$  і  $\sigma$  проводилося з використанням стандартного  $dc$  методу в магнітному полі  $B = 0.05$  Тл, яке для твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 300 К є слабким магнітним полем [55], з похибкою, що не перевищує 5 %. Теплопровідність  $\lambda$  вимірювалася методом динамічного калориметра на установці ІТ  $\lambda - 400$  в інтервалі температур 170 – 520 К [56]. Методика проведених вимірювань  $\lambda$  детально описана в роботі [52]. Для кожного зразка одержували, принаймні, два рази температурні залежності  $\lambda(T)$ , при цьому різниця між отриманими значеннями  $\lambda$  не перевищувала 5 %, що відповідало похибці вимірювання теплопровідності. За результатами вимірювань  $\lambda$  була побудована залежність  $\lambda(x)$  при  $T = 300$  К. За отриманими значеннями  $\sigma$ ,  $S$  і  $\lambda$  були розраховані значення ТЕ добротності  $Z$ .

## Результати експерименту

На рис. 2а-в представлені залежності  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  і  $\sigma(x)$ , отримані для сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$ , що мають, як видно, незвичайний для неперервних твердих розчинів немонотонний характер.

Відзначимо насамперед спостережувану подібність залежностей  $S(x)$  і  $R_H(x)$ . По-перше, до  $x \sim 0.12$ , незважаючи на немонотонний, осцилюючий характер цих кривих має місце тенденція до росту  $S$  і  $R_H$  при збільшенні  $x$ . По-друге, в обох випадках у концентраційних інтервалах  $x = 0.01 \div 0.015$ ,  $x = 0.025 \div 0.035$  і  $x \sim 0.05 \div 0.10$  на залежностях  $S(x)$  і  $R_H(x)$  спостерігається аномальне зменшення  $S$  і  $R_H$  при збільшенні вмісту сурми. Такі концентраційні аномалії спостерігалися нами раніше [46 – 55] при дослідженні литих зразків  $Bi_{1-x}Sb_x$ , отриманих з використанням інших термічних обробок, а також приготування з них пресованих зразків. Наявність аномалій пов'язувалася нами із проявом критичних явищ, що супроводжують електронні фазові переходи, що відбуваються у твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$  при збільшенні концентрації сурми. По- третє, положення максимумів і мінімумів на залежностях  $S(x)$  і  $R_H(x)$  практично збігаються для концентраційних інтервалів  $x = 0.01 - 0.015$  і  $x = 0.025 - 0.035$  (хоча вимірювання  $S$  і  $R_H$  проводилися незалежно одне від другого), але відрізняються для інтервалу  $x \sim 0.05 - 0.10$ : на залежності  $R_H(x)$  в інтервалі складів  $x = 0.05 - 0.10$  спостерігаються дві

ділянки аномального зниження  $R_H$  на відміну від  $S$ , де спостерігається один мінімум поблизу  $x \sim 0.07$ .

Із залежності  $\sigma(x)$  видно (рис. 2в), що у всьому дослідженому інтервалі складів ( $x = 0 - 0.25$ ) при загальному немонотонному характері кривої спостерігається тенденція до падіння електропровідності з ростом  $x$ . В області сполук  $x = 0 - 0.1$ , як і у випадку  $S$  і  $R_H$ , мають місце концентраційні аномалії (ріст  $\sigma$  при збільшенні  $x$ ), причому максимумам на кривих  $S$  і  $R_H$  відповідають мінімуми на кривій  $\sigma(x)$ , що неважко пояснити різною залежністю цих кінетичних коефіцієнтів від концентрації носіїв заряду.

Що стосується теплопровідності  $Bi_{1-x}Sb_x$ , то спостерігається тенденція до зменшення  $\lambda$  з ростом концентрації  $Sb$  до  $x \sim 0.16$ , після чого  $\lambda$  незначно зростає (рис. 3).

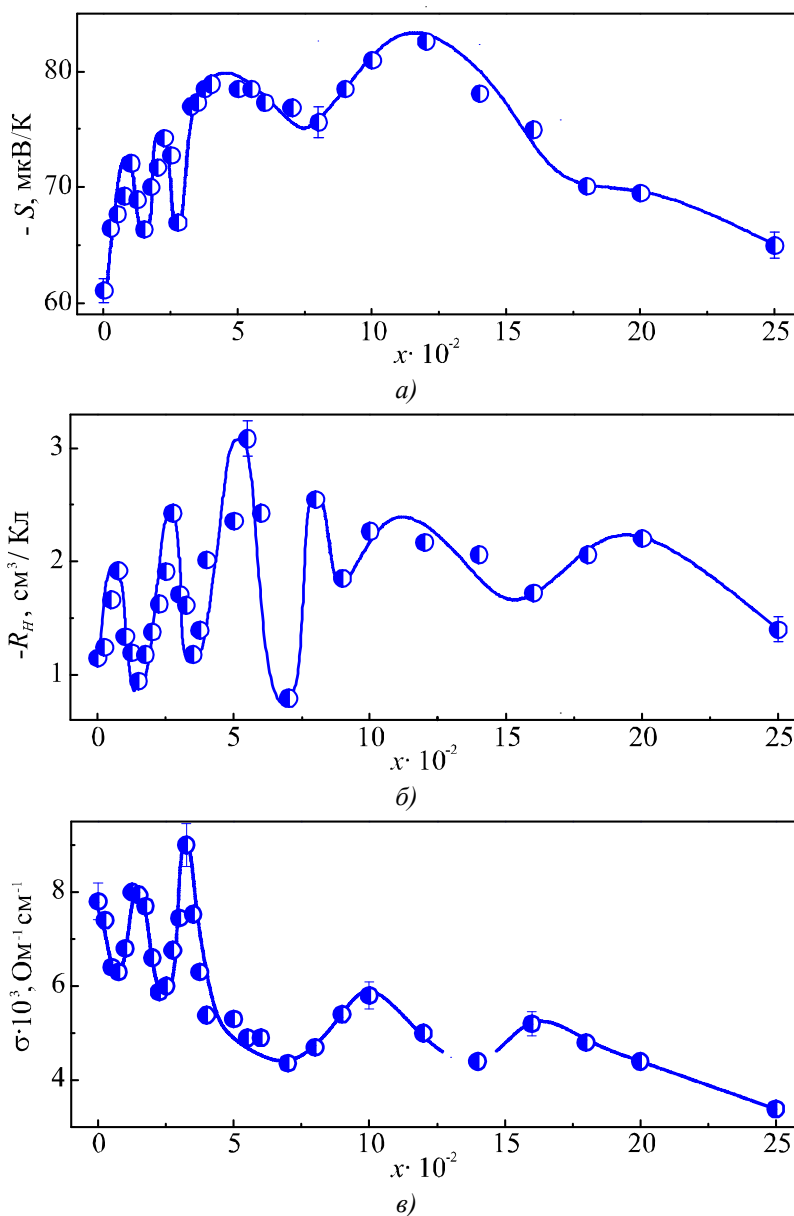


Рис. 2. Залежності коефіцієнта Зеебека  $S$  (а), коефіцієнта Холла  $R_H$  (б) і електропровідності  $\sigma$  (в) від складу  $x$  полікристалічних твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при температурі 300 К.

Як і у випадку інших кінетичних коефіцієнтів, на кривій  $\lambda(x)$  спостерігаються ділянки аномальної зміни (росту) теплопровідності при збільшенні концентрації  $Sb$ , хоча аномалії,

відповідні до переходу в безщільний стан і переходу напівметал – напівпровідник, не настільки чітко розділені за концентрацією, як у випадку кривих  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$  і  $R_H(x)$ , і частково перекриваються. Слід зазначити також, що значення  $\lambda$ , отримані в даній роботі для литих зразків практично збігаються зі значеннями  $\lambda$ , про які повідомлялося в роботі [52], де проводилися вимірювання  $\lambda$  пресованих зразків ( $x < 0.1$ ), приготовлених перед пресуванням по тій же методиці, що й литі зразки в даній роботі.

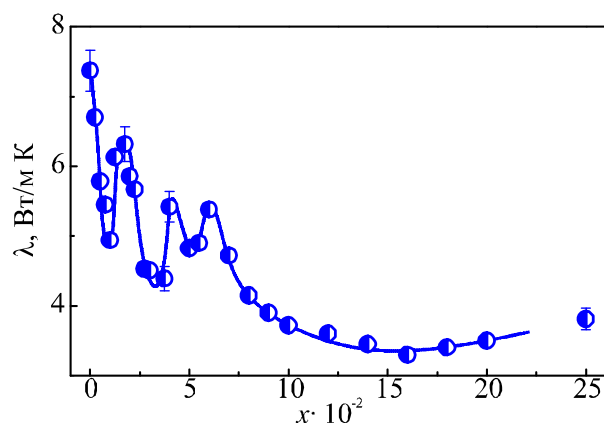


Рис. 3. Залежність теплопровідності  $\lambda$  від складу  $x$  полікристалічних твердих розчинів  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  при температурі 300 К.

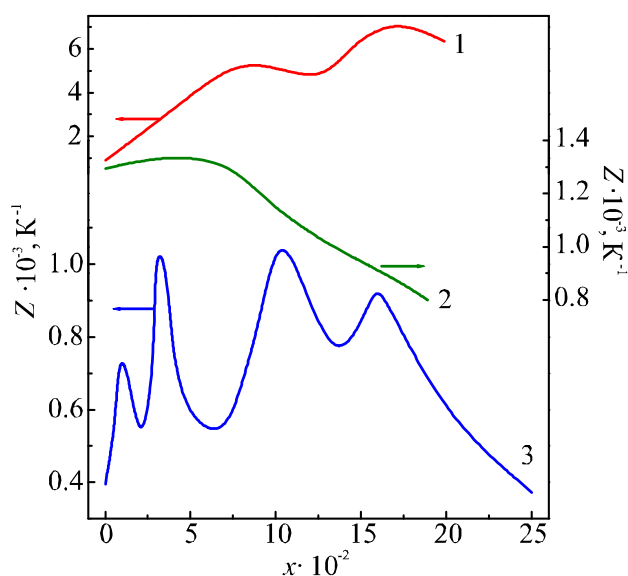


Рис. 4. Залежності термоелектричної добротності  $Z$  від складу  $x$  монокристалів (криві 1 і 2) і полікристалів (крива 3) твердих розчинів  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  при температурах 300 К (криві 2 і 3) і 60 К (крива 1). Криві 1 і 2 – дані роботи [21], крива 3 – дані даної роботи.

При  $x > 0.1$  настільки чітко виражених екстремумів на залежностях  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ , і  $R_H(x)$  не спостерігається. Можна бачити, що на кривій  $S(x)$  поблизу складу  $x = 0.12$  відзначається максимум, після чого  $S$  монотонно знижується при зростанні  $x$  з деяким перегином в околі  $x = 0.15$ . Що стосується електропровідності, то після складу  $x = 0.1$  електропровідність падає до  $x \sim 0.14$ , потім незначно зростає до  $x \sim 0.16$  і знову знижується (рис. 2в). Таким чином, в околі складу  $x = 0.15$  спостерігаються мінімуми на залежностях  $\lambda(x)$  і  $R_H(x)$ , максимум на залежності  $\sigma(x)$  і перегин на кривій  $S(x)$ .

На основі отриманих значень  $\sigma$ ,  $S$  і  $\lambda$  були розраховані значення ТЕ добротності. На рис. 4 представлена залежність  $Z(x)$ , отримана в даній роботі для кімнатної температури, з якої видно, що в досліджуваному інтервалі концентрацій на кривій  $Z(x)$  спостерігаються чотири максимуми, відповідно до складів  $x \cong 0.01, 0.03, 0.1$  і  $0.16$ . Максимальне значення  $Z$  відповідає складам  $x = 0.03$  і  $x = 0.1$  ( $Z = 1.05 \pm 0.05$ ). Для порівняння на рис. 4 наведені залежності  $Z(x)$ , отримані в роботі [19] для монокристалів при температурах 60 К і 300 К.

## Обговорення результатів

1. Якщо подумки провести монотонні складові залежностей  $S(x)$ ,  $R_H(x)$ ,  $\sigma(x)$  і  $\lambda(x)$ , то можна сказати, що залежності  $S(x)$  і  $R_H(x)$  являють собою криві з максимумом в околі складу  $x = 0.12$ , а криві  $\sigma(x)$  і  $\lambda(x)$  показують, що з ростом вмісту сурми  $\sigma$  і  $\lambda$  падають. Такий характер залежності різних властивостей від складу твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  в основному узгоджується з наявними в літературі відомостями (див. вище).

Що стосується падіння  $\sigma$  і  $\lambda$  при збільшенні  $x$ , то подібний характер залежностей властивий твердим розчинам і легко може бути пояснений тим, що введення домішкової компоненти в матрицю приводить до викривлень кристалічної ґратки й хімічних зв'язків і, відповідно, до появи додаткових центрів розсіювання електронів і фононів, зменшення рухливості носіїв заряду й довжини вільного пробігу фононів.

З іншого боку, при збільшенні вмісту  $Sb$  зменшується величина перекриття діркової  $T$  й електронної  $L_s$  зон, що приводить до зменшення концентрації носіїв заряду, а, отже, до росту  $S$  і  $R_H$ . Після переходу напівметал – вузькозонний напівпровідник ріст ширини забороненої зони з ростом  $x$  до  $x \sim 0.12 - 0.15$  також приводить до падіння концентрації носіїв заряду, а, отже, до росту  $S$  і  $R_H$ . При збільшенні концентрації  $x > 0.12 - 0.15$  ширина забороненої зони зменшується, відбувається ріст концентрації носіїв заряду й спостерігається падіння  $S$  і  $R_H$ .

2. Розглядаючи отримані в даній роботі залежності кінетичних коефіцієнтів від складу твердого розчину  $Bi_{1-x}Sb_x$ , у широкій області концентрацій ( $x = 0 - 0.25$ ) і враховуючи отримані нами раніше дані, можна побачити, що основна відмінність цих результатів від численних робіт інших авторів по дослідженню концентраційних залежностей властивостей у системі  $Bi_{1-x}Sb_x$ , – це виявлений нами вперше складний, осцилюючий характер залежностей  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  і  $\lambda(x)$ . Априорі важко було передбачити такий хід ізотерм властивостей, беручи до уваги ту обставину, що подібні за структурою, хімічним зв'язком, будовою енергетичного спектра вісмут і сурма утворюють неперервний ряд твердих розчинів при всіх температурах. Однак пояснити такий характер залежностей, принаймні, якісно можна, ґрунтуючись на експериментальних даних, багаторазово підтверджених, прийнявши до уваги специфіку вихідних компонент і встановлені на сьогоднішній день дані по характеру перебудови електронного енергетичного спектра при зміні складу твердого розчину  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Згідно з роботами [46 – 55], спостережувані концентраційні аномалії кінетичних коефіцієнтів вказують на існування в твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$  при певних концентраціях  $Sb$  фазових переходів, супроводжуваних критичними явищами: переходу перколяційного типу від розведених твердих розчинів до концентрованих, переходу в безщільний стан і переходу напівметал – напівпровідник.

Характер залежностей  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  і  $\lambda(x)$  при кімнатній температурі в інтервалі складів  $x < 0.1$  – наявність явно виражених екстремумів при певних сполуках – збігається з тим, що ми спостерігали раніше [46 – 55] для литих і пресованих зразків, приготованих за різними методиками (в основному – різний час відпалу після синтезу).



З отриманих результатів випливає, що й більш детальне дослідження залежностей властивостей від складу (використання великої кількості сплавів різного складу) і використання як об'єктів дослідження литих полікристалічних зразків, приготованих у строго ідентичних умовах, підтверджує наявність трьох концентраційних аномалій, які ми пов'язуємо з електронними фазовими переходами.

Однак наявність більшої кількості сплавів з різними складами дало можливість виявити на залежності  $R_H(x)$ , крім піка поблизу  $x = 0.06$ , додатковий пік поблизу  $x = 0.08$ , наявність якого можна пояснити, беручи до уваги особливості зонної структури  $Bi_{1-x}Sb_x$  і, зокрема, існування зон «легких» і «важких» дірок (рис. 1).

Дійсно, коли при збільшенні концентрації  $Sb$  стеля валентної  $H$ -зони й дно  $L$ -зони провідності встановлюються на одному рівні, відбувається електронний перехід напівметал-непрямозонний напівпровідник. При подальшому збільшенні  $x$  по мірі опускання по енергії стелі  $H$ -зони досягається ситуація, коли стеля  $H$ -зони встановлюється на одному рівні зі стелею валентної  $L$ -зони й напівпровідник стає прямозонним. Характер зміни кінетичних властивостей, у тому числі термоелектричних, в області переходу від непрямозонного до прямозонного напівпровідника ( $x = 0.06 - 0.09$ ) досить складний, оскільки супроводжується зміною внеску «легких»  $L$  і «важких»  $T$  дірок у кінетичні коефіцієнти, зміною ширини забороненої зони, ефективної маси, фактора Холла й інших параметрів. По мірі збільшення  $x$  і подальшого зниження по енергії зони  $T$ , зростає внесок у кінетичні коефіцієнти «легких» дірок і знижується внесок «важких». У той же час збільшується ширина забороненої зони, що повинно приводити до зниження концентрації носіїв заряду, тобто до росту  $R_H$ . Вплив цих факторів на різні кінетичні коефіцієнти не буде ідентичним. Слід вказати також на сильну непараболічність зони легких дірок і пов'язану із цим сильну залежність зонних параметрів в  $L$ -точках зони Бріллюена від температури, складу й технології приготування зразків. Усі ці особливості зонної структури  $Bi_{1-x}Sb_x$  ускладнюють аналіз транспортних властивостей і визначення електронних параметрів по кінетичних властивостях.

Коефіцієнт Холла дуже чутливий до зміни типу й концентрації носіїв заряду. Наявність гострих піків  $R_H$  при складах, що відповідають переходу системи в безщілинний стан і переходу напівметал-непрямозонний напівпровідник (рис. 2б) свідчить про високу чутливість цього кінетичного коефіцієнта до якісних змін у зонній структурі. Очевидно, що зміна  $R_H$  буде не настільки значною, коли зонна структура не змінюється так радикально, наприклад, у ситуації, коли здійснюється перехід від непрямозонного напівпровідника до прямозонного, як це має місце при  $x \sim 0.08 - 0.09$ . Складний характер залежності  $R_H(x)$  в інтервалі сполук  $x = 0.05 - 0.1$ , де спостерігаються дві ділянки аномального зниження  $R_H$ , ми зв'язуємо з наявністю двох електронних переходів у цьому інтервалі сполук: переходу напівметал-непрямозонний напівпровідник (з'являється енергетична щілина між зонами  $T$  і  $L_s$ ) при  $x \sim 0.06 - 0.07$  і переходу від непрямозонного напівпровідника до прямозонного (з'являється енергетична щілина між  $L_s$  і  $L_a$  зонами) при  $x \sim 0.08 - 0.09$  (рис. 1). На залежностях  $\sigma(x)$  і  $S(x)$  «розрізнити» по концентрації ці два переходи не вдається через меншу чутливість  $\sigma$  і  $S$  (у порівнянні з  $R_H$ ) до змін відносного внеску носіїв різного типу в кінетичні коефіцієнти, а також через близькість концентрацій, при яких ці переходи відбуваються, що приводить до перекриття аномальних ділянок на залежностях  $\sigma(x)$  і  $S(x)$  в інтервалах концентрацій  $x = 0.05 - 0.10$ .

3. Відповідно до зонної структури твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 0 К (рис. 1), в інтервалі  $x = 0.1 \div 0.25$  наявність особливостей на залежностях  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  і  $\lambda(x)$  можна було б очікувати при критичних складах, що відповідають встановленню на одному рівні стель

«важкої»  $H$  і «легкої»  $L_s$  валентних зон, коли ширина забороненої зони максимальна ( $x = 0.15 - 0.17$ ), а також торкання стелі «важкої»  $H$ -зони й дна  $L_a$ -зони провідності (при  $x = 0.22$ ). При підвищенні температури критичні склади можуть зміщуватися в ту або іншу сторону залежно від температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів, ширини забороненої зони, ефективних мас і т.д. Виходячи з отриманих залежностей  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  і  $\lambda(x)$ , можна припустити, що аномалії на цих кривих в області складів поблизу  $x = 0.14 - 0.16$  пов'язані з торканням стелі «важкої»  $H$  і «легкої»  $L_s$  валентних зон, коли досягається максимальне значення енергетичної щільності й відбувається перехід від прямозонних напівпровідників до непрямозонних, з перерозподілом носіїв заряду з  $L_s$  валентної зони в  $H$ -зону. Мала кількість досліджених складів в інтервалі  $x = 0.16 \div 0.25$  не дає можливості зафіксувати перехід напівпровідник – напівметал.

4. Як відзначалося вище, автори робіт [21, 25] повідомили про спостереження ними при низьких температурах у нелегованих твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$  двох максимумів на залежності  $Z(x)$  поблизу сполук  $x = 0.09$  і  $x = 0.16$ , зв'язавши їх наявністю зі збігом при зазначених складах екстремумів «важких»  $T$  і  $H$  валентних зон з максимумами «легких» діркових  $L$  зон. Зниження  $Z$  за межами концентраційного інтервалу  $x = 0.09 \div 0.16$  трактувалося як результат зменшення термічної щільності. З рисунка, наведеного в роботі [21], видно, що при підвищенні температури до 120 К на залежності  $Z(x)$  спостерігається один розмитий максимум поблизу  $x = 0.12$ , а при кімнатній температурі  $Z = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  до  $x \sim 0.07$ , а потім з ростом  $x$  знижується до  $Z = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при  $x = 0.2$ .

Автори [21, 25] висловили припущення, що в інтервалі  $x = 0.09 \div 0.16$  вершина валентної зони складається з «легких» рухливих дірок, наявність яких негативним чином впливає на величину  $Z$ . Оскільки «важкі» дірки, що відповідають додатковим зонним максимумам, мають суттєво більш низьку рухливість, то наближення одного із цих максимумів до головного  $L$ -екстремуму зменшує концентрацію «легких» дірок, одночасно збільшуючи концентрацію електронів. Якщо концентрація не оптимальна, це може привести до збільшення  $Z$ . З іншого боку, ще одним фактором, що сприяє росту  $Z$ , може бути міжзонне розсіювання внаслідок переходів між зонами «легких» і «важких» дірок, яке може суттєво знизити рухливість «легких» дірок і, відповідно, збільшити  $Z$  у напівпровідниках  $n$ -типу. З погляду авторів [21, 25], мінімум між двома максимумами поблизу сполук  $x = 0.09$  і  $x = 0.16$  може зникати, коли температура росте, оскільки з ростом температури величина  $kT$  швидко наближається до величини енергетичної щільності між валентними зонами.

Однак, як впливає з рис. 4, нам удалося навіть при кімнатній температурі на залежності  $Z(x)$  виявити чотири максимуми поблизу складів, що відповідають  $x = 0.01, 0.03, 0.1$  і  $0.16$ . Автори [21, 25] повідомляли лише про наявність двох останніх екстремумів, які спостерігалися ними тільки при низьких температурах. Відзначимо також, що отримані в нашій роботі для литих полікристалічних зразків величини  $Z$ , що відповідають екстремумам поблизу сполук  $x = 0.1$  і  $0.16$ , практично збігаються зі значеннями  $Z$  отриманими авторами [21, 25] для монокристалічних зразків при кімнатній температурі.

## Висновки

Проведено детальне дослідження при кімнатній температурі концентраційних залежностей гальваномагнітних і ТЕ властивостей полікристалічних литих зразків  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x = 0 - 0.25$ ), приготовлених шляхом загартування розплаву на повітрі й наступного гомогенізуючого

відпалу протягом 720 годин при температурі  $(520 \pm 5)$  К. Аналіз отриманих результатів дозволив сформулювати наступні висновки.

1. Підтверджена наявність аномалій на залежностях електропровідності, коефіцієнта Зеебека, коефіцієнта Холла й теплопровідності від складу сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$ , які спостерігалися нами раніше поблизу  $x = 0.01$ ;  $x = 0.03$  і  $x = 0.07$  на литих зразках після інших термічних обробок і на пресованих зразках, і зв'язувалися із проявом критичних явищ при фазовому переході перколяційного типу, переході в безщілинний стан і переході напівметал-напівпровідник, відповідно.
2. Вперше виявлений складний характер залежності  $R_H(x)$  в інтервалі сполук  $x = 0.05 - 0.1$ , котрий проявляється в наявності двох ділянок аномального зниження  $R_H$ . Спостережуваний ефект інтерпретується як послідовний прояв переходів напівметал – непрямозонний напівпровідник і непрямозонний напівпровідник – прямозонний напівпровідник.
3. Показано, що при  $x > 0.1$  концентраційні залежності властивостей також носять немонотонний характер. Складний характер залежностей при  $x > 0.1$  пояснюється якісними змінами в структурі енергетичного спектра  $Bi_{1-x}Sb_x$  при певних критичних складах, зміною відносного внеску в провідність носіїв заряду з різних енергетичних зон при зміні концентрації сурми, а також високою чутливістю електронного спектра й фізичних властивостей  $Bi_{1-x}Sb_x$  до зовнішніх впливів.
4. На залежності ТЕ добротності  $Z$  від складу твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при кімнатній температурі виявлено чотири максимуми поблизу складів, що відповідають  $x = 0.01, 0.03, 0.1$  і  $0.16$ . Наявність екстремумів на кривій  $Z(x)$  пов'язується з якісними змінами енергетичного спектра носіїв заряду при деяких критичних складах у системі  $Bi_{1-x}Sb_x$ , які визначають існування електронних концентраційних фазових переходів, супроводжуваних критичними явищами.
5. Показано, що при кімнатній температурі на литих полікристалічних зразках, приготовлених шляхом загартування на повітрі й наступного відпалу протягом 720 год. при температурі  $(520 \pm 10)$  К, можна досягти значень ТЕ добротності  $Z$ , які не поступаються значенням  $Z$ , отриманим на полікристалах, що зазнали більш тривалого відпалу, а також на монокристалічних зразках.

## Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев, 1979. 768 с.
2. B. Lenoir, H. Scherrer, and T. Caillat, An Overview of Recent Developments for  $BiSb$  Alloys, Chapter 4, In: *Tritt T.M. (ed.) Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, Vol. 69* (San Diego, Academic Press, 2001), p. 101 –137.
3. V.M. Grabov and O.N. Uryupin,  $Bi-Sb$  Alloys: Thermopower in Magnetic Field, Chapter 28. In: *Rowe D.M. (Ed.) Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano* (Boca Raton, CRC Press), 2006.
4. Ya.A. Ugay, Ye.G. Goncharov, G.V. Semenova, and V.B. Lazarev, *Phase Equilibria Between Phosphorus, Arsenic and Bismuth* (Moscow: Nauka, 1989), 233 p.
5. L. Fu, C.L. Kane, and E.J. Mele, Topological Insulators in Three Dimensions, *Phys. Rev. Lett.* 98, 106803 (2007).
6. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, and M.Z. Hasan, A Topological Dirac Insulator in a Quantum Spin Hall Phase, *Nature* 452, 970 – 974 (2008).
7. P. Ghaemi, R.S.K. Mong, and J. Moore, In-Plane Transport and Enhanced Thermoelectric Performance in Thin Films of the Topological Insulators  $Bi_2Te_3$  and  $Bi_2Se_3$ , *Phys. Rev. Lett.* 105, 166603 (2010).

8. N.B. Brandt, R. Hermann, G.I. Golysheva, L.I. Devyatkova, D. Kusnik, D. Kraak, and Ya.G.Ponomarev, Electron Fermi Surface of Semimetallic Alloy  $Bi_{1-x}Sb_x$ , *Sov. Phys. JEPT* **56** (6), 1247 – 1256 (1982).
9. A.L. Jain, Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Rev.*, 114 (6). – 1959. - p. 1518-1528.
10. T. Yazaki, Thermal Conductivity of Bismuth-Antimony Alloy Single Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.* **25** (4), 1054 – 1060. (1968)
11. T. Yasaki and Y. Abe, Galvanomagnetic Investigations of the  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $0 < x < 0.15$ ) System at 77 K, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24** (2), 290 – 295 (1968). Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Rev.* **114** (6), 1518 – 1528 (1959).
12. Иванов Г.А. и Регель А.Р. Электрические свойства сплавов висмута. Растворимость примесей и характер их воздействия на электрические свойства висмута. *ЖТФ*. 1955. 25, №1. С. 39 – 48.
13. Иванов Г.А., Попов А.М. Электрические свойства сплавов висмут-сурьма. *ФТТ*. 1963. 5, №9. С. 2409 – 2419.
14. Иванов Г.А., Колпачников Г.Н., Налетов В.Л. и Яковлева Т.А. Электрические и гальваномагнитные свойства сплавов  $Bi-Sb$  в интервале температур 77-293 К. *Полуметаллы: Уч. зап. Л.: ЛГПИ*. 1968. 384, №4. С. 39 – 47.
15. Налетов В.Л., Иванов Г.А., Яковлева Т.Я., Николаев В.И. О явлениях переноса в сплавах  $Bi-Sb$ . *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1971. 7, №8. С. 1321 – 1324.
16. N. Wagner, O. Brümmer, and H.R. Prietzsch, Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit von  $Bi-Sb$ -einkristallen, *Kristall und Technik* **9**(10), 1153 – 1165 (1974).
17. W.M. Yim and A. Asmith,  $Bi-Sb$  Alloys for Magneto-Thermoelectric and Thermomagnetic Cooling, *Solid State Electronics* **15**(10), 1141 – 1165 (1972).
18. S.D. Probert and C.B. Thomas, Transport Properties of Some Bismuth-Antimony Alloys, *Applied Energy* **5**(2), 127 – 140 (1979).
19. B. Lenoir, M. Cassart, Yu. Ravich, and H. Scherrer, Highest Figure of Merit in Undoped  $Bi_{1-x}Sb_x$  Alloys, *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics (St. Petersburg, 1995)*, p.96 – 99.
20. B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, and S. Scherrer, Transport Properties of  $Bi$ -rich  $Bi-Sb$  Alloys, *J. Phys. Solids* **57**(1), 89 – 99 (1996).
21. B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassart, Y.I. Ravich, and H. Scherrer, Effect of Antimony Content on the Thermoelectric Figure of Merit of  $Bi_{1-x}Sb_x$  Alloys, *J. Phys. Chem. Solids* **59**(1), 129 – 134 (1998).
22. L.A. Kirakozova, A. Krapf, W. Kraak, M.Yu. Lavrenyuk, and N.Ya. Minin, Energy Gap Structure in Semiconducting  $Bi_{1-x}Sb_x$  Alloys, *Phys. Stat. Sol. (b)* **169**, 417 – 427 (1992).
23. V.S. Zemskov, A.D. Belaya, U.S. Beluy, and G.N. Kozhemyakin, Growth and Investigation of Thermoelectric Properties of  $Bi-Sb$  Alloy Single Crystals, *J. Cryst. Growth* **212**, 161 – 166 (2000).
24. Бондарев Ю.М., Гончаров Е.Г., Миллер И.В. Экстремумы свойств в системе висмут-сурьма. *Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология. Фармация*. 2004. №1. С. 16 – 20.
25. V.M. Grabov, G.A. Ivanov, V.L. Naliorov, and A.F. Panarin, Interband Scattering of Charge Carriers and Thermoelectric Figure of Merit of Bismuth-Antimony Alloys, *Soviet Seminar of Semiconductor Materials for Thermoelectric Conversion (Leningrad, 1985)*, p. 30 – 31.
26. Иванов Г.А., Попов А.М., Чистяков Б.И. Электрические свойства двойных сплавов висмута в широком температурном интервале. I твердые растворы  $Sn$ ,  $Sb$  и  $Te$  в висмуте (поликристаллы) *ФММ*. 1963. 16, №2. С. 184 – 192.
27. S. Tanuma, Semiconducting Properties of  $Bi-Sb$  Alloys, *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, 1246 (1959).

28. S. Tanuma, Concentration Dependence of Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, *J. Phys. Soc. Jpn.* 16, 2349 (1961).
29. S. Tanuma, Thermoelectric Power of Bismuth-Antimony Alloys, *J. Phys. Soc. Jpn.* 16, 2354–2355 (1961).
30. V.M. Grabov, O.N. Uryupin, and V.A. Komarov, Thermoelectric Properties of Polycrystalline *Bi* and *Bi-Sb* Alloys, *Proc. 17th Int. Conf on Thermoelectrics (Nagoya, Japan, 1998)*, p. 78–81.
31. T.K. Dey and S.K. Ghatak, Temperature Dependence of Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of *Bi-Sb* Tapes Prepared by Liquid Quenching, *J. Phys.* **32**(2), 161–166 (1989).
32. H. Kitagawa, H. Noguchi, M. Itoh, and Y. Noda, Thermoelectric Properties of Semiconducting *Bi*-rich *Bi-Sb* Alloys, *Proc. 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics*, 2003, 290–293.
33. H. Kitagawa, H. Noguchi, T. Kiyabu, M. Itoh, and Y. Noda, Thermoelectric Properties of *Bi-Sb* Semiconducting Alloys Prepared by Quenching and Annealing, *J. Phys. Chem. Solids* 65, 1223–1227 (2004).
34. K. Malik, D. Das, D. Mondal, D. Chattopadhyay, A.K. Deb, S. Bandyopadhyay, and A. Banerjee, *Sb* Concentration Dependent Structural and Resistive Properties of Polycrystalline *Bi-Sb* Alloys, *J. Appl. Phys.* **112**(12), 083706 (2012).
35. S. Dutta, V. Shubha, T.G. Ramesh, and F. D'Sa, Thermal and Electronic Properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  Alloys, *J. Alloy Compd.* 467, 305–309 (2009).
36. S. Dutta, V. Shubha, and T.G. Ramesh, Effect of Pressure and Temperature on Thermopower of *Bi-Sb* Alloys, *Physica B* **405**(5), 1239–1243 (2010).
37. Иванов Г.А., Налетов В.А., Фадеева И.И., Яковлева Т.А. О некоторых свойствах поликристаллических образцов висмута и его сплавов с сурьмой. *Полуметаллы: Уч. зап. Л.: ЛГПИИ.* 1968. 384, №4. С. 21–29.
38. X. Devaux, F. Brochin, A. Dauscher, B. Lenoir, R. Martin-Lopez, H. Scherrer, and S. Scherrer, Observation of the Grain Size Influence on the Thermoelectric Properties of Polycrystalline Bismuth-Antimony Alloys, *Proc. 16th Int. Conf on Thermoelectrics*, 199–201 (1997).
39. X. Devaux, F. Brochin, R. Martin-Lopez, and H. Scherrer, Study of the Microstructure Influence on the Transport Properties of  $Bi_{86.5}Sb_{13.5}$  Polycrystalline Alloy, *J. Phys. Chem. Solids* 62, 119–125 (2002).
40. R. Martin-Lopez, A. Dauscher, H. Scherrer, J. Hejtmanek, H. Kenzari, and B. Lenoir, Thermoelectric Properties of Mechanically Alloyed *Bi-Sb* Alloys, *Appl. Phys. A* 68, 597–602 (1999).
41. G. Cochrane and W.V. Youdelis, Transport and Thermoelectric Properties of Bismuth and *Bi-12 at.pct Sb* Alloy Powder Compacts, *Metal. Trans.* 3, 2843–2850 (1972).
42. D. Cadavid and J.E. Rodrigues, Thermoelectric Properties of *Bi-Sb* Samples Grown by Mechanical Alloy, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**(10), 3677–3680 (2005).
43. H.J. Liu and L.F. Li, Thermoelectric Properties of  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$  Alloys Prepared by High Press Method, *AIP Conf. Proc.* 824, 43–50 (2006).
44. H.J. Liu, Y.L. Wu, R.J. Huang, Ch. Song and L.F. Li, Thermoelectric Properties of  $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$  Prepared by High Pressure, *J. Phys. Chem. Solids* **67**(7), 1492–1495 (2006).
45. H.J. Liu, Ch.M. Song, S.T. Wu, and L.F. Li, Processing Method Dependency of Thermoelectric
46. Properties of  $Bi_{85}Sb_{15}$  Alloys in Low Temperature, *Cryogenics* **47**(1), 56–60 (2007).
47. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, and M.S. Dresselhaus, Anomalies in the Isotherms of the Thermoelectric Properties of *Bi-Sb* Solid Solutions, *Proc. 25th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 2006 (p. 107–110).
48. E.I. Rogacheva and A.A. Drozdova, Thermoelectric Properties of Polycrystalline Bismuth-

- Antimony Solid Solutions, *J. Thermoelectricity* 2, 22 – 28 (2006).
49. E.I. Rogacheva, A.A. Yakovleva (A.A. Drozdova), V.I. Pinegin, and M.S. Dresselhaus, Concentration Anomalies of Properties in *Bi-Sb* Semimetallic Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Solids* **69**(2 – 3), 580 – 584 (2008).
50. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, O.N. Nashchekina, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Transition into a Gapless State and Concentration Anomalies in the Properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions, *Appl. Phys. Lett.* **94**(20), 202111 (2009).
51. A.A. Drozdova, E.I. Rogacheva, M.V. Dobrotvorskaya, and P.V. Mateichenko, Influence of Specimen Preparation Technique on Isotherms of Properties in Bismuth-Antimony Solid Solutions, *J. Thermoelectricity* 2, 76 – 83 (2009).
52. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, and O.N. Nashchekina, Percolation Effects in Semimetallic *Bi-Sb* Solid Solutions, *Phys. Stat. Sol. (a)* **207**(2), 344 – 347 (2010).
53. E.I. Rogacheva, A.N. Doroshenko, O.N. Nashchekina, and Yu.V. Men'shov, Thermal Conductivity in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions, *J. Electron. Mater.* **42**(7), 2098 – 2102 (2013).
54. E.I. Rogacheva, A.N. Doroshenko, V.I. Pinegin, and M.S. Dresselhaus, Electronic Phase Transitions and Structural Instability in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions, *J. Thermoelectricity* 6, 13 – 20 (2013).
55. E.I. Rogacheva, A.N. Doroshenko, O.N. Nashchekina, and M.S. Dresselhaus, Specific Heat Critical Behavior in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions, *Appl. Phys. Lett.* 109(13), 131906 (2016).
56. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, I.I. Izhnin, and M.S. Dresselhaus, Magnetic Field Dependences of Galvanomagnetic Properties of Polycrystalline *Bi-Sb* Solid Solutions, *Phys. Stat. Sol. (a)* **206** (2), 298 – 302 (2009).
57. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Ленингр. отд-ние, Энергия. 1973. 143 с.

Надійшла до редакції 10.09.16