

УДК 548.736

Рогачева Е.И.<sup>1</sup>, Дорошенко А.Н.<sup>1</sup>, Пинегин В.И.<sup>1</sup>, Дресселхаус М.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина;

<sup>2</sup>Массачусетский технологический институт, просп. Массачусетс, 77,  
Кембридж, МА 02139, США

### ЭЛЕКТРОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРНАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Bi_{1-x}Sb_x$

Проведено рентгенографическое исследование сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$  в интервале концентраций  $x = 0 - 0.1$ . Установлено, что при увеличении концентраций Sb до  $x \sim 0.02$ , параметры элементарной ячейки ( $a$ ,  $c$ ) линейно уменьшаются, а ширина дифракционных линий – увеличивается. В интервале концентраций  $x = 0.025 - 0.1$  графики  $a(x)$  и  $c(x)$  заметно отличаются от линейного закона Vegarda, а максимальное отклонение соответствует составам, при которых происходит переход в бесщелевое состояние и инверсия энергетических зон ( $x = 0.03 - 0.035$ ), и переход полуметалл-полупроводник ( $x = 0.06 - 0.07$ ). В указанных интервалах концентраций, а также в интервале  $x = 0.005 - 0.01$ , наблюдается уменьшение ширины дифракционных линий. Предполагается, что структурная неустойчивость, происходящая в этих особенных диапазонах концентраций твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  связана с изменениями в спектре электронов при перколяционном переходе, переходе в бесщелевое состояние и инверсии зон и при переходе полуметалл-полупроводник.

**Ключевые слова:** твердые растворы Bi-Sb, состав, кристаллическая структура, параметры элементарной ячейки, ширина дифракционной линии, электронный переход.

An X-ray study of  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys in the concentration range  $x = 0 - 0.1$  was carried out. It was established that up to Sb concentration  $x \sim 0.02$  the unit cell parameters ( $a$ ,  $c$ ) decrease linearly with increasing concentration, and the diffraction linewidth increases. In the concentration interval of  $x = 0.025 - 0.1$  the  $a(x)$  and  $c(x)$  curves noticeably deviate from the Vegard straight line, with maximum deviations corresponding to the compositions at which the transition to a gapless state and the energy band inversion occurs ( $x = 0.03 - 0.035$ ) and the semimetal-semiconductor transition ( $x = 0.06 - 0.07$ ) takes place. In the indicated concentration regions, and also in the interval  $x = 0.005 - 0.01$ , a decrease in the X-ray diffraction line width is observed. It is suggested that the structural instability occurring in these special concentration ranges in  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions is connected with changes in the electron spectrum under the percolation transition, the transition into a gapless state and band inversion and under a semimetal – semiconductor transition.

**Key words:** Bi-Sb solid solutions, composition, crystal structure, unit cell parameter, X-ray line width, electronic transition.

#### Введение

В настоящее время кристаллы твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  и низкоразмерные структуры на их основе вызывают большой интерес как перспективные термоэлектрические и магнитоэлектрические материалы для холодильных установок при температурах ниже  $\sim 200$  К [1].

С другой стороны, такие твердые растворы являются интересными материалами физики твердого тела, так как имеют очень низкие значения эффективной массы электрона, аномально высокие значения подвижности и длины свободного пробега носителей заряда [2-4]. В последнее время интерес к исследованию транспортных свойств кристаллов и тонких пленок  $Bi_{1-x}Sb_x$  также резко возрос в связи с прогнозом [5, 6] и последующим экспериментальным наблюдением [7] в кристаллах  $Bi_{1-x}Sb_x$  особых свойств, характерных для топологических изоляторов [5, 8].

Полуметаллы  $Bi$  и  $Sb$  являются электронными аналогами, обладают однотипным характером химической связи и в нормальных условиях кристаллизуются в сходную структуру (тип мышьяк), которая описывается с использованием не только ромбоэдрической решетки, но также гексагональной и гранцентрированной псевдокубической решеток [9].  $Bi$  и  $Sb$  образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов [9].

Изучению электронной структуры твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  посвящено большое число работ (например, [10-15]). В висмуте  $T$ -валентная зона перекрывается с зоной проводимости  $L_a$  в  $T$ -точке зоны Бриллюэна. В  $L$ -точке существует еще одна валентная зона  $L_s$ , отделенная от зоны проводимости небольшим зазором ( $E_g$ ). В настоящее время известно, что при увеличении концентрации  $Sb$ , энергетический зазор между зонами  $L_a$  и  $L_s$  уменьшается и, при некоторой критической концентрации ( $x = 0.02 - 0.04$  по данным различных авторов), реализуется бесщелевое состояние (БЩС) и происходит инверсия зон [10-15]. В дальнейшем энергетический зазор между зонами  $L_a$  и  $L_s$  снова увеличивается. С другой стороны, с ростом концентрации  $Sb$ ,  $T$ -валентная зона уменьшается по шкале энергий, и ее перекрытие с зонами в  $L$  и  $T$ -точках ( $\Delta E$ ) обращается в ноль при  $0.06 \leq x \leq 0.07$ , в результате чего происходит переход полуметалл-полупроводник (ПМП). В связи с возможностью радикального изменения зонной структуры твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  при изменении состава в указанном диапазоне концентраций, эти материалы очень удобны при изучении особенностей электронных фазовых переходов (ЭФП).

В [16, 17] мы сообщали о наблюдении в твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$  в интервале концентраций 0.5 – 1.5, 2.5 – 3.5 и 6 – 8 ат.%  $Sb$  аномалий на изотермах гальваномагнитных и термоэлектрических свойств. Полученные аномалии были отнесены к критическим явлениям, которые сопровождают переход перколяционного типа от разбавленных к концентрированным твердым растворам, переходы в БЩС и ПМП соответственно. Беря во внимание сильное электрон-фононное взаимодействие в твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$  [18-20], можно ожидать, что изменение спектра электронов вызовет изменение фононного спектра, что, в свою очередь, приведет к появлению особенностей на изотермах различных физических свойств, которые зависят от структурной подсистемы кристалла. В [20] для твердого раствора  $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$ , легированного акцепторной примесью, наблюдалось увеличение высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$  в размере 30 % от диэлектрической проницаемости для висмута ( $\epsilon_\infty = 100$ ). Увеличение высокочастотной диэлектрической проницаемости свидетельствует об увеличении поляризуемости валентных электронов в кристаллах  $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$  и является следствием аномально малой величины ширины запрещенной зоны в  $L$ -точке для данного состава. В связи с высокой поляризуемостью таких валентных электронов, электронные и решеточные (фононные) свойства, по всей видимости, сильно взаимосвязаны. Это, в свою очередь, вызывает смягчение поперечных фононных мод и увеличение жесткости продольных мод оптических колебаний кристаллической решетки и делает вполне возможным существование фазового перехода. Тем не менее, до сих пор не сообщалось о непосредственном наблюдении в

твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$  предложенных структурных фазовых переходов.

В связи с этим возникает вопрос, может ли ЭФП сопровождаться структурными изменениями кристаллической решетки, обусловленными перераспределением атомов, направленным на достижение конфигураций, соответствующих минимуму потенциальной энергии.

Зависимости параметров элементарной ячейки от состава сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$  определялись в ряде работ [17, 21-33]. Большинство авторов сообщают про почти линейное изменение параметров  $a$  и  $c$  (гексагональная решетка) при изменении состава во всем интервале концентраций, однако некоторые авторы [10, 23, 25, 26, 28] указывают на отклонение этих зависимостей (в основном  $c(x)$ ) от линейного закона Вегарда. Например, в [10] наблюдалось отклонение от линейной зависимости параметра элементарной ячейки  $c$  для монокристаллических сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$  в интервале концентраций  $x = 0 - 0.08$ . Однако, по мнению авторов [24], такое нелинейное поведение вызвано негомогенностью полученных сплавов, что связано с недостаточной длительностью отжига (24 часа при 523 К). Авторы [31] при измерении параметров элементарной ячейки монокристаллических слитков, выращенных методом Чохральского с градиентом концентрации  $x = 0 - 0.18$ , обнаружили увеличение параметра элементарной ячейки  $c$  для сечения слитка, которое соответствует значению  $x \sim 0.07 - 0.09$ . Однако авторы объяснили данный аномальный рост со спецификой технологии приготовления.

В работах [17, 33] для твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  в диапазоне составов  $x = 0 - 0.05$  [17] и  $x = 0 - 0.08$  [33], подвергавшихся отжигу при 520 К в течении 100 [17] или 200 [33] часов, было показано, что параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  уменьшаются почти линейно при увеличении концентрации  $Sb$  до  $x = 0.02$ . Затем наблюдается отклонение от линейной зависимости, которое становится наиболее выраженным вблизи  $x = 0.03$ . Было высказано предположение, что переход в БЦС и инверсия симметрии валентной зоны и зоны проводимости сопровождаются структурными изменениями. Тем не менее, необходимо брать во внимание, что длительность отжига (100 – 200 часов) может оказаться недостаточной для полной гомогенизации образцов. Чтобы исключить влияние этого технологического фактора, необходимо проведение рентгенографических исследований с использованием образцов, подвергавшихся отжигу на протяжении более длительного периода времени.

Задачей данной работы является проведение детальных рентгенографических исследований сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$  после длительного отжига с целью выявления структурной нестабильности, связанной с существованием ЭФП.

Результаты этого исследования показали, что переходы в БЦС и ПМПП сопровождаются структурными изменениями, которые выражаются в аномальном увеличении параметров элементарной ячейки и уменьшении ширины дифракционных линий.

## Эксперимент

Поликристаллические образцы  $Bi_{1-x}Sb_x$  в интервале концентраций  $x = 0 - 0.1$  были получены из высокочистых элементов (не менее 99.999 %) путем их сплавления при  $T = (1020 \pm 10)$  К в кварцевых ампулах, вакуумированных до  $10^{-3}$  Па, и выдержки в расплаве при указанной температуре в течении 5-6 часов. После синтеза слитки охлаждались на воздухе, а затем подвергались отжигу в течении 720 часов при температуре  $(520 \pm 5)$  К, после которого медленно охлаждались вместе с печью. Для обеспечения идентичности условий синтеза, все образцы изготовлялись одновременно. Результаты микроструктурного анализа показали, что все изготовленные поликристаллические сплавы  $Bi_{1-x}Sb_x$  были однофазными со средним

размером зерна  $d \approx 300$  мкм. Химический состав и однородность образцов контролировались электронным микроанализом (JSM-6390 LV, Jeol Ltd.), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией с использованием сканирующего электронного микроскопа (XPS-800 Kratos) и рентгеновским флуоресцентным анализом. Было показано, что отклонение химического состава образцов от заданного не превышает 5 %, и образцы обладают удовлетворительной степенью гомогенности. Однородность образцов дополнительно контролировалась методами измерения микротвердости и термоЭДС, которые показали, что разброс значений указанных параметров не превышал погрешности измерений.

Рентгенографические исследования порошков твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  проводились на дифрактометре ДРОН-2,0 в фильтрованном излучении медного анода (фильтр – Ni). Параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  рассчитаны после обработки дифракционных профилей, которая включала в себя сглаживание, отделение линии фона, исключение  $\lambda$ - $K_{\alpha 2}$  – составляющей дублета и точного определения положения максимума. Ошибка определения  $a$  и  $c$  составила  $\Delta a = 2 \cdot 10^{-4}$  нм и  $\Delta c = 4 \cdot 10^{-4}$  нм. Полученные значения параметров элементарной ячейки ( $a = 0.4546$  нм,  $c = 1.1853$  нм) для чистого  $Bi$  находятся в хорошем соответствии с данными, опубликованными в других работах [22-25].

## Результаты и обсуждения

На рис. 1 а для примера приведены участки дифрактограмм в окрестности рефлекса (0 1 14) для образцов с разным значением  $x$ . На рис. 1 б представлены зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  от состава твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Как видно из рис. 1 б, увеличение концентрации  $Sb$  до  $x = 0.02$  приводит к практически линейному уменьшению параметров  $a$  и  $c$ , в соответствии с законом Vegarda. Однако при дальнейшем увеличении  $x$  в двух концентрационных интервалах:  $x = 0.025 - 0.035$  и  $x = 0.05 - 0.07$ , на графиках  $a(x)$  и  $c(x)$  наблюдаются отклонения от прямой линии.

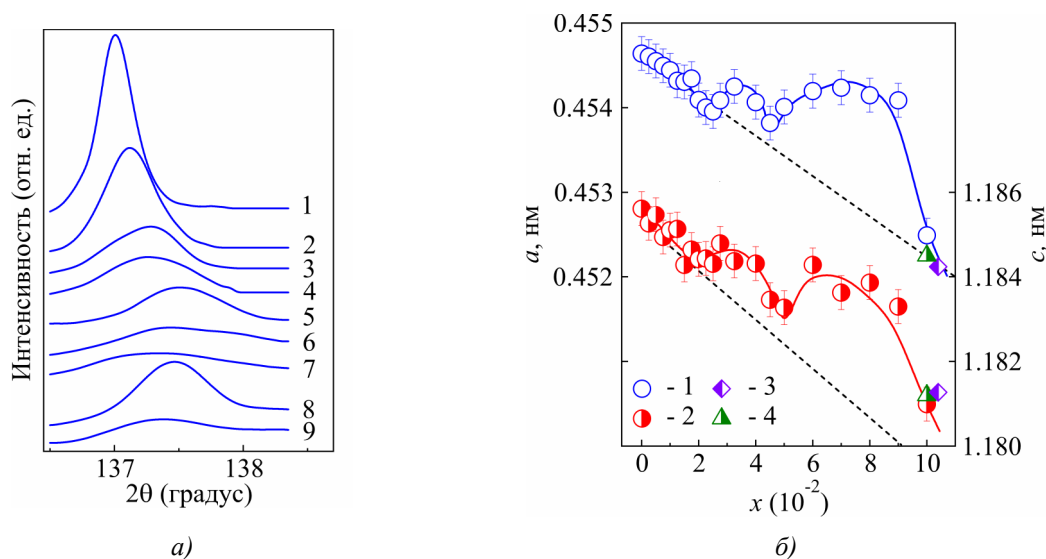


Рис. 1. Участки дифрактограмм в окрестности рефлекса (0 1 14) (а) и графики зависимости параметров  $a$  и  $c$  (б) твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  от концентрации  $Sb$ : (а):  $x = 0$  (1); 0.01 (2); 0.02 (3); 0.0325 (4); 0.045 (5); 0.05 (6); 0.06 (7); 0.07 (8); 0.08 (9). (б): 1 –  $a$ ; 2 –  $c$ ; 3 – [25]; 4 – [28]; линия – закон Vegарда.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость относительной полуширины дифракционной линии  $\Delta B/B_0$  от концентрации  $x$  для рефлекса (1 4 6). Видно, что зависимость имеет сложный немонотонный характер: в концентрационных интервалах  $x = 0.005 - 0.01$ ,  $x = 0.025 - 0.03$  и  $x = 0.05 - 0.07$ , наблюдается уменьшение  $\Delta B/B_0$ .

Существование концентрационных аномалий на графиках  $a(x)$  и  $c(x)$  свидетельствует в пользу структурных изменений в кристаллической решетке. Учитывая характер изменений структуры энергетических зон твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$ , можно предположить, что обнаруженные структурные изменения связаны как с переходом в БЦС и инверсией энергетических зон в  $L$ -точке Бриллюэна [3, 4] ( $x = 0.025 - 0.035$ ), так и с переходом ПМПП ( $x = 0.05 - 0.07$ ).

Известно, что важными характеристиками, оказывающими влияние на ширину рентгеновских дифракционных линий, являются колебания межатомного расстояния из-за наличия микронапряжений и небольшой размер областей когерентного рассеяния [34]. В однородных твердых растворах уширение рентгеновских дифракционных линий может быть вызвано нарушением в распределении атомов разных типов и статичным смещением атомов, окружающих примесный атом, относительно их положения в идеальной кристаллической решетке. В нашем случае инструментальный фактор и структурные характеристики образцов можно исключить, поскольку дифрактограммы для всех твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  были получены в одинаковых условиях съемки, при облучении одного и того же объема вещества, с одинаковой степенью дисперсности порошка и деформационным упрочнением. Поэтому можно предположить, что изменение ширины дифракционной линии  $\Delta B/B_0$  при изменении концентрации примесных атомов можно отнести к внутренним структурным изменениям.

Уширение рентгеновских дифракционных линий, которые мы наблюдаем после введения первой части атомов  $Sb$  (рис. 2), легко объяснить, учитывая, что введенные в кристалл чужеродные атомы увеличивают уровень локальных напряжений кристаллической решетки. Однако дальнейшее резкое уменьшение  $\Delta B/B_0$  показывает, что в определенных интервалах концентрации напряжения кристаллической решетки уменьшаются.

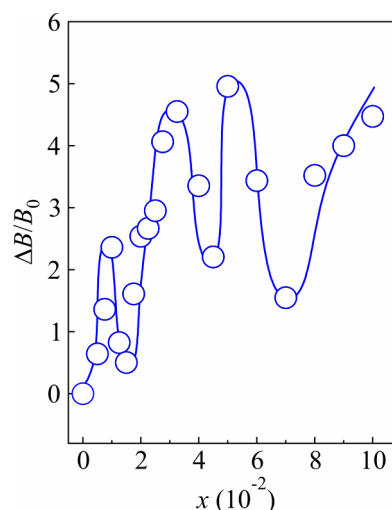


Рис. 2. Зависимость относительной полуширины дифракционной линии  $\Delta B/B_0$  для рефлекса (0 1 14) от концентрации  $Sb$  в твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$ .

В связи с этим можно предположить, что в примесной подсистеме кристалла имеют место процессы самоорганизации, которые приводят к появлению упорядоченной структуры.

Такие процессы самоорганизации могут включать дальний порядок примесных атомов («кристаллизацию примесной жидкости») и ближний порядок (возникновение комплексов). Формирование упорядоченной структуры должно приводить к восстановлению периодичности решетки, то есть к снижению числа дефектов в ней. Поэтому стоит ожидать уменьшение  $\Delta B/B_0$ , что и наблюдается в области концентраций  $x = 0.005 - 0.01$ ,  $x = 0.025 - 0.03$  и  $x = 0.05 - 0.07$ . В свою очередь, формирование сверхструктуры может привести к появлению точки экстремума на зависимостях различных свойств.

Для реализации далекого порядка примесных атомов, среднее расстояние  $d$  между атомами примеси ( $d = 1/n_0^{1/3}$ , где  $n_0$  – концентрация примесных атомов) должно отвечать их равномерному распределению в узлах кристаллической решетки (например,  $d = na_0$  и  $d = na_0/4^{1/3}$ , соответственно, для простой кубической и ГЦК решеток, сформированных атомами примеси, где  $n$  – целое число,  $a_0$  – параметр элементарной ячейки материала матрицы). Если мы предположим, что кристаллическая решетка твердого раствора  $Bi_{1-x}Sb_x$  представляет собой гранецентрированную псевдокубическую структуру, то  $a_0 = V^{1/3}$ , где  $V$  – объем элементарной ячейки. Простой грубый расчет показывает, что составы, которые являются оптимальными для упорядочения в случае формирования гранецентрированной кубической кристаллической решетки из атомов  $Sb$  (то есть составы, для которых соблюдается условие  $d = na_0/4^{1/3}$ ), близки к  $x = 0.01$  ( $n = 4$ ),  $x = 0.02$  ( $n = 3$ ) и  $x = 0.07$  ( $n = 2$ ). Резкое уменьшение  $\Delta B/B_0$ , которое наблюдается в непосредственной близости от указанных составов (рис. 2), подтверждает возможность упорядочения. При достаточно широкой области твердого раствора, с увеличением концентрации примеси, могут быть реализованы разные варианты упорядочения. Однако, чтобы доказать наличие упорядочения и определить его тип, необходимы специальные рентгеноструктурные исследования, что выходит за рамки данной работы.

На рис. 3, вместе с зависимостью  $a(x)$ , которая получена в данной работе (рис. 1 б), приведены изотермы магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  и холловской подвижности носителей заряда  $\mu_H$ , которые были получены для твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  при  $T = 80$  К и  $B = 0.9$  Тл в [16]. Видно, что положение точек экстремумов поблизости  $x = 0.03$  и  $x = 0.07$  на изотермах решеточных и электронных свойств подобны друг другу.

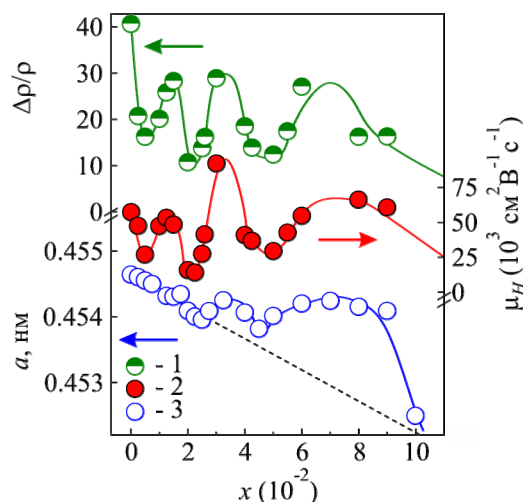


Рис. 3. Зависимости магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  (1), холловской подвижности носителей заряда  $\mu_H$  (2), и параметра элементарной ячейки  $a$  (3) в твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$  от концентрации  $Sb$  при комнатной температуре: (1), (2) – [16] и (3) – данные настоящей работы.

Отметим то, что аномалия в диапазоне  $x = 0.005 - 0.01$ , которая наблюдалась в [16] для электронных свойств и в данной работе для ширины рентгеновской дифракционной линии, не наблюдается для параметров элементарной ячейки. Это наблюдение показывает, что формирование каналов протекания, которые оказывают значительное влияние на транспортные явления и на величину  $\Delta V/V_0$ , не вызывает заметных изменений параметров элементарной ячейки.

Таким образом, как следует из полученных данных, электронные фазовые переходы, происходящие в исследованном диапазоне концентраций, сопровождаются процессами структурного упорядочения. Последние проявляются через резкое уменьшение ширины дифракционных линий и отклонение зависимости параметров элементарной ячейки от закона Вегарда в концентрационных интервалах, в которых наблюдаются экстремумы электронных свойств. В настоящее время сложно говорить, какой фактор – электронный или структурный – первичный при определении концентрационных аномалий свойств твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$ , так как в кристаллах электронная и решеточная подсистемы тесно связаны и могут считаться независимыми только условно. Не следует также исключать, что для каждого из критических диапазонов концентраций ( $x = 0.005 - 0.01$ ,  $x = 0.025 - 0.03$  и  $x = 0.05 - 0.07$ ) может существовать два фазовых перехода – электронный и структурный, – которые происходят при близких составах.

## Выводы

Впервые установлено, что в твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$  в диапазоне концентраций  $x = 0 - 0.1$ , на зависимостях параметров элементарной ячейки и полуширины рентгеновских дифракционных линий от концентрации  $Sb$  обнаружено различное немонокотное поведение: в непосредственной близости от состава  $x = 0.03$  и  $x = 0.07$  наблюдается максимальное положительное отклонение от закона Вегарда, а в непосредственной близости от состава  $x = 0.01$ ,  $0.03$  и  $0.07$  имеет место сужение рентгеновских дифракционных линий. Полученные результаты показывают, что электронные фазовые переходы (переход перколяционного типа к примесному континууму, переход в бесщелевое состояние, сопровождающееся инверсией в  $L$ -точке, и переход полуметалл-полупроводник), имеющие место в тех же интервалах концентраций, при которых происходят структурные изменения в кристаллической решетке, возможно, связаны с формированием упорядоченных структур. Это, в свою очередь, указывает на сильное электрон-фононное взаимодействие в твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$ .

Благодарности. Авторы благодарны Др. Ольге Нащечкиной и Шуан Тан за плодотворное и вдохновляющее обсуждение. Эта работа выполнена при поддержке Украинского фонда государственных фундаментальных исследований (грант № UU 42/006-2011) и CRDF грант № UKP2-7074-KK-12. Автор (МТИ) благодарит за поддержку гранты № NSF/DMR-1107339 и № RF01224242.

## Литература

1. D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995).
2. V.S. Edelman, *Electrons in Bismuth*, *Adv. Phys.* 25 (6), 555 – 613 (1976).
3. B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, and S. Scherrer, *Transport Properties of Bi-Rich Bi-Sb Alloys*, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1), 89 – 99 (1996).
4. A. Banerjee, B. Fauqué, K. Izawa, A. Miyake, I. Sheikin, J. Flouquet, B. Lenoir, and K. Behni,

- Transport Anomalies Across the Quantum Limit in Semimetallic  $Bi_{0.96}Sb_{0.04}$ , *Phys. Rev. B* 78, 161103 (2008).
5. L. Fu, C.L. Kane, and E.J. Mele, Topological Insulators in Three Dimensions, *Phys. Rev. Lett.* 98, 106803 (2007).
  6. S. Murakami, Phase Transition Between the Quantum Spin Hall and Insulator Phases in 3D: Emergence of a Topological Gapless Phase, *New Journal of Physics* 9, 356 – 372 (2007).
  7. 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).
  8. J.E. Moore and L. Balents, Topological Invariants of Time-Reversal-Invariant Band Structures, *Phys. Rev. B* 75, 121306 (2007).
  9. Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом / [Угай Ю.А., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Лазарев В.Б.]. – Москва: Наука, 1989.
  10. A.L. Jain, Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Rev.* 114 (6), 1518 – 1528 (1959).
  11. Брандт Н.Б. Исследование бесщелевого состояния, индуцированного магнитным полем в сплавах висмут-сурьма / Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов, В.Г. Караваев // ЖЭТФ. – 1976. – 70 (6). – С. 2296 – 2317.
  12. E.E. Mendez, A. Misu, and M.S. Dresselhaus, Pressure Dependent Magnetoreflexion Studies of  $Bi$  and  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys, *Phys. Rev. B* 24 (2), 639 – 863 (1981).
  13. E.J. Tichovolsky and J.G. Mavroides, Magnetoreflexion Studies on the Band Structure of Bismuth-Antimony Alloys, *Solid State Commun.* 7, 927 – 931 (1969).
  14. R. Herrmann, W. Braune, and G. Kuca, Cyclotron Resonance of Electrons in Semimetallic Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Stat. Sol. (b)* 68 (1), 233 – 242 (1975).
  15. W. Braune, G. Kuka, H.J. Gollnest, and R. Herrmann, Microwave Spectroscopy in Semimetallic Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Stat. Sol. (b)* 89 (1), 95 – 101 (1978).
  16. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, and M.S. Dresselhaus, *Proc. Conf. Thermoelectrics* (July-August 2006, Vienna, Austria), ISSN 1094 – 2734, p. 107-110.
  17. E.I. Rogacheva, A.A. Yakovleva, V.I. Pinegin, and M.S. Dresselhaus, Concentration Anomalies of Properties in  $Bi$ - $Sb$  Semimetallic Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2), 580 – 584 (2008).
  18. I.L. Yarnell, I.L. Warren, R.G. Wenzel, and S.H. Koenig, Phonon Dispersion Curves in Bismuth, *J. Res. Dev.* 8 (3), 234 – 240 (1964).
  19. J. Sosnowski, S. Bednarski, W. Bührer, A. Czachor, and E. Maliszewski, Phonon Dispersion Relations in the  $Bi_{0.95}Sb_{0.05}$  Alloy, *Phys. Stat. Sol. (b)* 104 (1), 97 – 102 (1981).
  20. Степанов Н.П. Плазмон-фонон-поляритоны в легированных акцепторной примесью кристаллах висмут-сурьма / Н.П. Степанов // ФТП. – 2004. – 38, (5). – С. 552 – 555.
  21. E.G. Bowen and W. Morris-Jones, X-ray Investigation of the Bismuth-Antimony, *Philosophical Magazine Series* 7, 13 (87), 1029 – 1032 (1932).
  22. W.F. Ehret and M.B. Abramson, The Nature of the Solid Phase in the System Antimony-Bismuth. *J. Am. Chem. Soc.* 59 (2), 385 – 388 (1934).
  23. R. Cucka and C.S. Barrett, The Crystal Structure of  $Bi$  and Solid Solutions of  $Pb$ ,  $Sn$ , and  $Te$  in  $Bi$ , *Acta Cryst.* 15 (9), 865 – 872 (1962).
  24. M. Dugue, Proprietes Electriques des Solutions Solides Bismuth-Antimoine *Phys. Stat. Sol.* 11, 149 – 158 (1965).
  25. J.P. Dismukes, R.J. Paff, R.T. Smith, and R.J. Ulmer, Lattice Parameter and Density in Bismuth-Antimony Alloys, *Chemical and Engineering Data* 13 (3), 317 – 320 (1968).



26. V.J. Meisalo, Lattice Parameters of *Bi-Sb* Alloys at 4.2 K, *Applied Crystallography* 3 (2), 224 – 228 (1970).
27. N. Wagner and O. Brümme, Remarks on the Relation between Crystal Structure and Electronic Band Structure in Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Stat. Sol. (b)* 75, K157 – 161 (1976).
28. H. Berger, B. Christ, and J. Troschke, Lattice Parameter Study in the  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid-solution System, *Crystal Research and Technology* 17 (10), 1233 – 1239 (1982).
29. U. Pietsch, The Validity of Vegard's Rule for the Solid Solution System  $Bi_{1-x}Sb_x$ , *Phys. Stat. Sol. (b)* 110 (1), K5 – K9 (1982).
30. R. Martin-Lopez, B. Lenoir, X. Devaux, A. Daucher, and H. Scherrer, Mechanical Alloying of *BiSb* Semiconducting Alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 248, 147 – 152 (1998).
31. G.N. Kozhemyakin, D.V. Lutskiy, M.A. Rom, and P.V. Mateychenko, Growth of  $Sb_xBi_{1-x}$  Gradient Single Crystals by the Czochralski Method with *Bi* Feed, *J. Crystal Growth* 311, 1466 – 1470 (2009).
32. J. Druzek, Positron Preferential Annihilation in *Bi-Sb* Alloys, *Phys. Stat. Sol. B*, 246 (10), 2238 – 2241 (2009)
33. Дорошенко А.Н. Рентгенографическое исследование твердых растворов висмут-сурьма / А.Н. Дорошенко, А.А. Дроздова, В.И. Пинегин, Е.И. Рогачева // Научный вестник Ужгородского национального университета. Серия: Физика. – 2011. – 30. – С. 107 – 112.
34. Уманский Ю.С. Рентгенографическое исследование металлов и полупроводников / Ю.С. Уманский // Москва: Металлургия, 1969. – 38 с.

Поступила в редакцию 26.11.2013.