

Дорошенко А.Н., Рогачева Е.И., Дроздова А.А.,  
Мартынова К.В., Меньшов Ю.В.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Bi_{1-x}Sb_x$  В ИНТЕРВАЛЕ  
КОНЦЕНТРАЦИЙ  $x = 0 - 0.25$**

*Проведено детальное исследование зависимости термоэлектрических свойств поликристаллических твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  от состава в широком интервале концентраций ( $x = 0 - 0.25$ ) при комнатной температуре. Объекты исследования – литые образцы различного состава, полученные ампульным методом в одном технологическом цикле, состоящем в охлаждении ампул с расплавами на воздухе и последующем длительном гомогенизирующем отжиге при температуре  $(520 \pm 5)$  К в течение 720 часов. Показано, что зависимости свойств от состава носят отчетливо выраженный немонотонный характер. Подтверждено наличие концентрационных аномалий термоэлектрических свойств, наблюдаемых ранее в интервале  $x = 0 - 0.1$  на литых образцах после других видов термической обработки и интерпретируемых как проявление электронных фазовых переходов. Сложный характер зависимостей при  $x > 0.1$  объясняется качественными изменениями в зонной структуре  $Bi_{1-x}Sb_x$  при определенных критических составах, изменением относительного вклада в проводимость носителей заряда из различных энергетических зон при изменении концентрации сурьмы и высокой чувствительностью энергетического спектра и физических свойств  $Bi_{1-x}Sb_x$  к внешним воздействиям.*

**Ключевые слова:** твердый раствор висмут-сурьма, состав, термоэлектрические свойства, электронный переход, критические явления

*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.

## Введение

Твердые растворы между полуметаллами  $Bi$  и  $Sb$  известны как лучшие термоэлектрические (ТЭ) материалы  $n$ -типа и перспективные термомагнитные материалы для температур ниже  $\sim 150$  К [1-4]. Только в этих материалах достигаются самые высокие значения ТЭ добротности  $Z = (S^2 \sigma) / \lambda$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – коэффициент электропроводности и  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности ( $Z = (6 \div 7) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). В последнее время интерес к исследованию свойств кристаллов и тонких пленок  $Bi_{1-x}Sb_x$  возрос в связи с наблюдением в  $Bi_{1-x}Sb_x$  особых свойств, характерных для 3D-топологических изоляторов [5, 6], и высказываемыми предположениями о возможности использования этих свойств при создании высокоэффективных ТЭ материалов [7].

Обладая близкими значениями атомных радиусов, однотипными кристаллическими структурами и электронными конфигурациями, полуметаллы  $Bi$  и  $Sb$  образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов, зонная структура которых при изменении состава изменяется сложным образом [1 – 4, 8]. На рис. 1 схематически представлена принятая на сегодняшний день структура энергетических зон твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 0 К. В чистом  $Bi$  имеются зоны «легких» ( $L_a$ ) и «тяжелых» ( $T$ ) дырок и в результате перекрытия дырочной  $T$  и электронной  $L_s$  зон висмут проявляет полуметаллические свойства. Аналогичная зонная структура присуща сурьме, в которой перекрываются зона «тяжелых» дырок  $H$  и электронная  $L_a$  зона. При добавлении сурьмы в висмут происходит сближение зон  $L_s$  и  $L_a$ , при  $x = 0.03 \div 0.04$  энергетический зазор  $E_g$  между ними обращается в нуль, реализуется бесщелевое состояние, зоны  $L_s$  и  $L_a$  инвертируют и при дальнейшем увеличении  $x$  зазор между ними вновь возрастает. Одновременно с ростом концентрации  $Sb$  потолок валентной зоны  $T$  смещается вниз по энергии относительно дна зоны проводимости  $L_s$ , приводя к уменьшению перекрытия  $T$  и  $L_s$  зон, и при концентрации  $x = 0.06 \div 0.07$  перекрытие зон исчезает и происходит переход полуметалл – непрямозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны которого определяется положением зон  $T$  и  $L_a$ . Поскольку при дальнейшем увеличении  $x$  потолок зоны  $T$  продолжает смещаться вниз по энергии, при  $x = 0.08 \div 0.09$  потолки  $T$  и  $L_s$  валентных зон совпадают и в интервале концентраций  $x \cong 0.09 - 0.15$  ширина запрещенной зоны определяется расстоянием между зонами  $L_s$  и  $L_a$ , т.е. полупроводник становится прямозонным. При  $x = 0.15 \div 0.17$  совмещаются потолки зон  $L_s$  и  $H$  и при последующем росте концентрации  $Sb$  (до  $x \sim 0.22$ ) ширина запрещенной зоны определяется расстоянием между  $L_a$  и  $H$  зонами и полупроводник вновь становится непрямозонным. Максимальное значение энергетического зазора в полупроводниковой области ( $E_g \sim 0.025$  эВ) достигается вблизи  $x = 0.15 \div 0.17$ , когда совпадают потолки  $L_s$  и  $H$ -зон, после чего ширина запрещенной зоны уменьшается, т.е. твердые растворы  $Bi_{1-x}Sb_x$  в полупроводниковой области относятся к узкозонным полупроводникам. При  $x \sim 0.22$  устанавливаются на одном уровне потолки  $H$  и  $L_a$  зон, осуществляется переход полупроводник-полуметалл и при  $x > 0.22$  твердые растворы  $Bi_{1-x}Sb_x$  приобретают полуметаллические свойства. Их зонная структура качественно аналогична зонной структуре чистой сурьмы с локализацией носителей заряда в точках  $L$  (электроны) и  $H$  (дырки) зоны Бриллюэна [1 – 4, 8]. Высокая непараболичность электронных  $L$ -зон, сильные зависимости параметров зон от температуры (на сегодняшний день окончательно достоверно не установленные) в значительной степени затрудняют интерпретацию кинетических свойств даже при достаточно низких температурах.

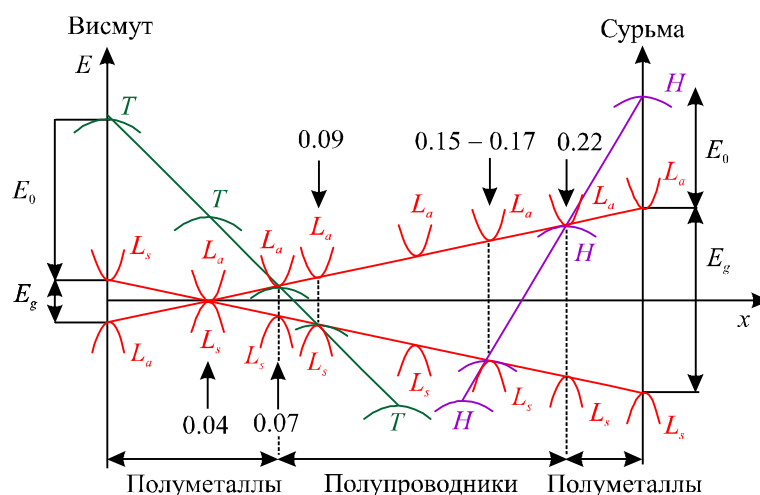


Рис. 1. Схема расположения энергетических зон в твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 0 K [2].

Большинство работ по изучению ТЭ свойств  $Bi_{1-x}Sb_x$  проведены на монокристаллических образцах [9 – 25] с большим шагом по концентрации. Было установлено, что зависимости электропроводности  $\sigma(x)$  и теплопроводности  $\lambda(x)$  представляют собой кривые с минимумом в полупроводниковой области [9 – 20], а зависимости коэффициента Холла  $R_H(x)$  и коэффициента Зеебека  $S(x)$  – кривые с максимумом при наибольших значениях  $E_g$  [8, 9, 12 – 15, 17 – 20]. Авторы [24] на зависимости  $\sigma(x)$  для монокристаллов  $Bi_{1-x}Sb_x$  обнаружили аномальное уменьшение  $\sigma$  вблизи  $x \sim 0.03$ . Характер зависимости подвижности носителей заряда от состава  $\mu(x)$  по данным различных авторов различен. Например, в соответствии с работами [9, 22, 23] с ростом концентрации  $Sb$  до  $x = 0.3$  величина  $\mu$  уменьшается для монокристаллов, а по данным [26, 27] это наблюдается и для поликристаллов. В то же время для монокристаллов [13] и поликристаллов [28, 29] обнаружен рост подвижности в интервалах концентраций  $x = 0 – 0.08$  [13],  $x = 0 – 0.10$  [28] и  $x = 0.08 – 0.10$  [29].

Авторы работ [21, 25] сообщили об обнаружении ими для монокристаллов  $Bi_{1-x}Sb_x$  двух максимумов на зависимости  $Z(x)$  при  $T \sim 70$  К [21],  $\sim 82$  К и  $\sim 95$  К [25] вблизи составов  $x = 0.09$  и  $0.16$ , при которых вершины  $T$  и  $H$  зон находятся на одном уровне с  $L$  зонами. Авторы [21, 25] высказали предположение, что наблюдаемая зависимость  $Z(x)$  обусловлена межзонным рассеянием дырок, имеющим место при переходах между зонами «легких» и «тяжелых» дырок. Внутри интервала  $x = 0.09 – 0.16$  межзонное рассеяние максимально, когда экстремумы зон «тяжелых» дырок ( $T$  и  $H$ ) совпадают с экстремумом зоны «легких» дырок, что и имеет место вблизи составов  $x = 0.09$  и  $0.16$ . Отмечалось, что при более высоких температурах максимумы не видны, а при комнатной температуре наблюдается очень слабая зависимость  $Z(x)$ .

В работах, посвященных изучению ТЭ свойств поликристаллов  $Bi_{1-x}Sb_x$ , в основном исследовались прессованные образцы, причем изучались либо твердые растворы  $Bi_{1-x}Sb_x$  с большим шагом по концентрации  $Sb$  [26 – 30], либо сплавы в узком интервале составов [31 – 34], либо отдельные составы [35 – 45]. Было установлено, что характер концентрационных и температурных зависимостей ТЭ свойств поликристаллов и монокристаллов  $Bi_{1-x}Sb_x$  в основном аналогичен [26 – 34], хотя на свойства поликристаллов существенное влияние оказывает размер зерна  $d$ : при уменьшении  $d$  величины  $\sigma$  и  $\lambda$  уменьшаются, а значения  $S$  – увеличиваются [37 – 45]. Последнее обстоятельство связывалось [40] с уменьшением времени релаксации носителей заряда за счет дополнительного рассеяния на границах зерен. В работах [37 – 39] было показано, что при  $d > 200$  мкм значения  $\sigma$  и  $\lambda$  поликристаллов  $Bi_{1-x}Sb_x$  приближаются к значениям  $\sigma$  и  $\lambda$  для

монокристаллов, измеренным вдоль направления, перпендикулярного тригональной оси, а значения коэффициента Зеебека – меньше величин, соответствующих  $S$  монокристаллов. При размерах зерна  $d \sim 2.5$  мкм [38, 39],  $\sim 10$  мкм [40] и  $\sim 0.05$  мкм [45] в поликристаллах  $Bi_{1-x}Sb_x$  в интервале составов  $x = 0.12 - 0.15$  достигаются значения  $Z = (0.9 - 1.1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при 300 К. Максимальное значение  $Z = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при комнатной температуре было получено для поликристаллов  $Bi_{85}Sb_{15}$  с размером зерна  $d \sim 0.04$  мкм, изготовленных методом прессования при 523 К в течении 20 мин под давлением 6 ГПа [44, 45].

В работах [46 – 55] нами исследовались поликристаллы  $Bi_{1-x}Sb_x$  с содержанием сурьмы, не превышающем  $x = 0.12$ , полученные путем сплавления  $Bi$  и  $Sb$  в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом при температуре 520 К. Кроме литых образцов, готовились и холодно прессованные при давлении 400 МПа образцы, которые после прессования отжигались в течение 250 часов [49 – 51]. Было показано [49], что время отжига литых образцов, а также переход от литых образцов к прессованным образцам практически не влияет на значения  $S$  и что отжиг как литых, так и прессованных образцов приводит к росту электропроводности и подвижности носителей заряда, определяя повышение  $Z$ . На зависимостях параметров элементарной ячейки [47, 53], микротвердости [48, 49, 54], теплопроводности [52], теплоемкости [55], ТЭ и гальваномагнитных свойств [46 – 51] от концентрации  $Sb$  вблизи составов  $x = 0.01, 0.03$  и  $0.06$  нами были обнаружены аномальные участки, наличие которых связывалось нами с критическими явлениями, сопровождающими переход перколяционного типа от разбавленных к концентрированным твердым растворам, переход в бесщелевое состояние и переход полуметалл-полупроводник, соответственно. Зависимости  $Z(x)$  также носили немонотонный характер. Было установлено, что изменение технологии приготовления образцов не влияет на факт существования концентрационных аномалий ТЭ и гальваномагнитных свойств.

Однако в работах [46 – 53] поликристаллы  $Bi_{1-x}Sb_x$  исследовались в различных интервалах концентраций:  $x < 0.02$  [51],  $x < 0.05$  [48],  $x = 0.01 - 0.05$  [49],  $x < 0.09$  [47, 50, 52, 53],  $x < 0.12$  [46, 54], а литые образцы отличались временами отжига после синтеза:  $\sim 100$  часов [48],  $\sim 200$  ч. [46 – 48, 50, 51],  $\sim 1200$  ч. [49, 50, 51], 720 ч. [52 – 54]. Кроме того, в указанных публикациях исследовались различные свойства, что дополнительно затрудняет сопоставление результатов отдельных работ. Что касается значений ТЭ добротности, то величины  $Z$  оценивались обычно в этих работах с использованием значений теплопроводности, полученных для монокристаллов; только в работе [52] были измерены значения  $\lambda$  для поликристаллических прессованных образцов в интервале составов  $x = 0 - 0.09$  и показано, что эти значения близки к значениям, полученным путем усреднения значений  $\lambda$  монокристаллов, измеренных вдоль направления тригональной оси и перпендикулярно этому направлению.

В связи с вышеизложенным представляет интерес изучение ТЭ свойств в зависимости от состава поликристаллов  $Bi_{1-x}Sb_x$ , приготовленных в широком интервале концентраций и в идентичных технологических условиях.

Это определило основные задачи, поставленные в данной работе: 1) увеличить количество различных исследуемых составов  $Bi_{1-x}Sb_x$  для увеличения вероятности выявления особенностей на концентрационных зависимостях свойств; 2) получить образцы различного состава не просто в строго идентичных условиях (как, например, выращиваются монокристаллы различного состава), а в одном технологическом цикле; 3) исследовать широкий интервал составов ( $x = 0 - 0.25$ ), охватывающий полуметаллическую и полупроводниковую области и позволяющий проследить влияние качественного изменения электронной структуры при изменении состава на свойства; 4) использовать в качестве

объектов исследования литые поликристаллические образцы в отличие от большинства работ, в которых изучались либо монокристаллы, либо прессованные образцы.

Из полученных в настоящей работе результатов следует, что при детальном исследовании ТЭ свойств поликристаллических литых образцов  $Bi_{1-x}Sb_x$  даже при комнатной температуре, помимо обнаруженных нами ранее концентрационных аномалий ТЭ свойств в интервале  $x = 0 - 0.1$ , удается выявить немонотонный характер изменения ТЭ свойств с составом в интервале концентраций  $x > 0.1$ , связанный с особенностями изменения зонной структуры твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  при изменении состава (перераспределением носителей заряда по различным энергетическим зонам ( $L$ ,  $T$ ,  $H$ ), межзонным рассеянием и т.д.).

## Методика эксперимента

Поликристаллические литые образцы твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x = 0 - 0.25$ ) были получены из высокочистых (не менее 99.999 % основного компонента) элементов  $Bi$  и  $Sb$  путем их сплавления в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре  $(1020 \pm 10)$  К, выдержки в расплаве в течение 5 часов с применением вибрационного перемешивания. С целью получения образцов с малым размером зерна (для ускорения процессов диффузии в твердом состоянии), расплав подвергался закалке на воздухе, после чего образцы вновь помещались в печь и отжигались в течение 720 часов при температуре  $(520 \pm 5)$  К с целью гомогенизации сплавов и получения однородных по составу слитков. В одном технологическом процессе было одновременно синтезировано и термически обработано 30 образцов различного состава с шагом по концентрации от  $\Delta x = 0.0025$  до  $\Delta x = 0.02$ . Аналогичная термическая обработка применялась нами при приготовлении литых сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$  в интервале составов  $x < 0.1$  в работе [52], однако синтезированные образцы подвергались затем холодному прессованию под давлением 400 МПа и последующему отжигу в течение 250 часов и на этих образцах проводились измерения теплопроводности и других ТЭ свойств.

В настоящей работе измерения ТЭ и гальваномагнитных свойств проводились на литых образцах. Для этого из полученных слитков вырезались образцы в форме параллелепипедов размером  $10 \times 3 \times 2$  мм для измерения  $\sigma$  и  $R_H$  и в форме цилиндров высотой 5 мм и диаметром 15 мм для измерения  $\lambda$  и  $S$ . Коэффициент Зеебека  $S$  измерялся компенсационным методом относительно медных электродов с погрешностью  $\pm 3$  %, а измерение  $R_H$  и  $\sigma$  проводилось с использованием стандартного  $dc$  метода в магнитном поле  $B = 0.05$  Тл, которое для твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 300 К является слабым магнитным полем [55], с погрешностью, не превышающей 5 %. Теплопроводность  $\lambda$  измерялась методом динамического калориметра на установке ИТ- $\lambda$ -400 в интервале температур 170 – 520 К [56]. Методика проводимых измерений  $\lambda$  детально описана в работе [52]. Для каждого образца получали, по крайней мере, два раза температурные зависимости  $\lambda(T)$ , при этом разница между полученными значениями  $\lambda$  не превышала 5 %, что соответствовало погрешности измерения теплопроводности. По результатам измерений  $\lambda$  была построена зависимость  $\lambda(x)$  при  $T = 300$  К. По полученным значениям  $\sigma$ ,  $S$  и  $\lambda$  были рассчитаны значения ТЭ добротности  $Z$ .

## Результаты эксперимента

На рис. 2а – рис. 2в представлены зависимости  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  и  $\sigma(x)$ , полученные для сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$  и имеющие, как видно, необычный для непрерывных твердых растворов немонотонный характер.

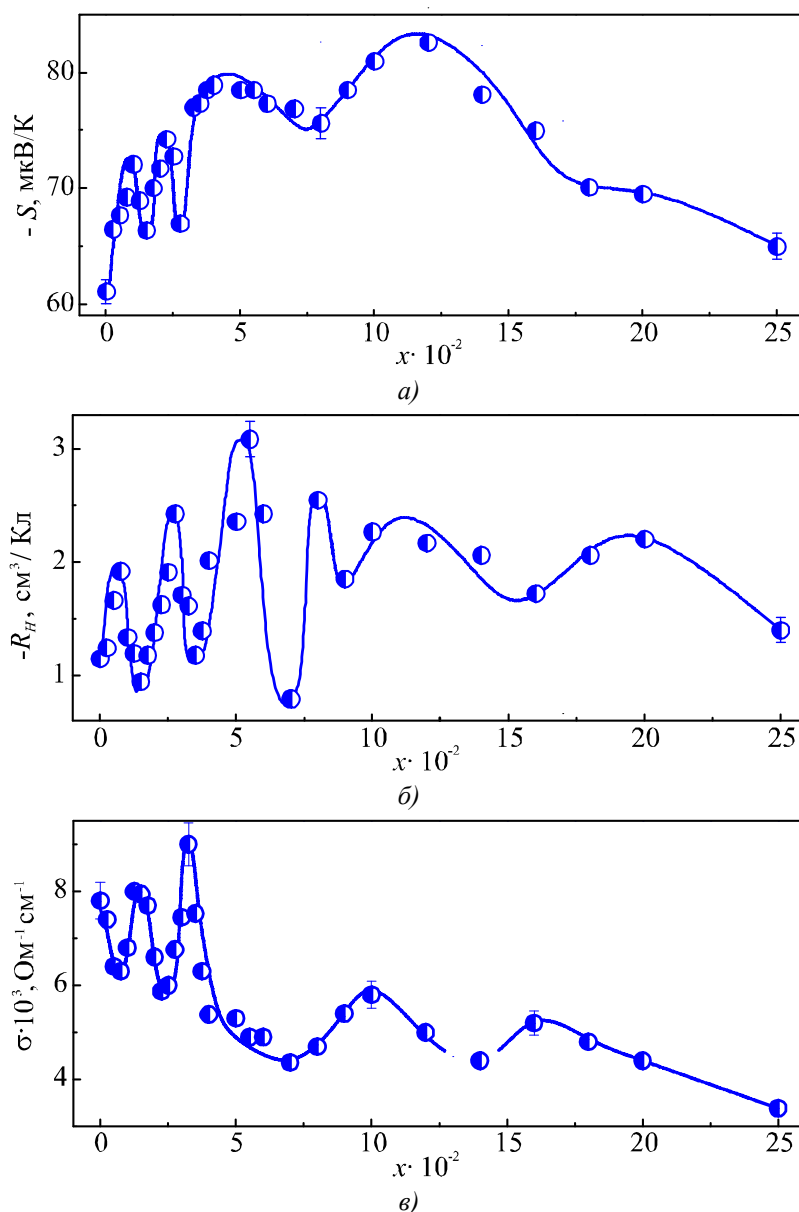


Рис. 2. Зависимости коэффициента Зеебека  $S$  (а), коэффициента Холла  $R_H$  (б) и электропроводности  $\sigma$  (в) от состава  $x$  поликристаллических твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  при температуре 300 К.

Отметим, прежде всего, наблюдаемое сходство зависимостей  $S(x)$  и  $R_H(x)$ . Во-первых, до  $x \sim 0.12$ , несмотря на немонотонный, осциллирующий характер этих кривых, имеет место тенденция к росту  $S$  и  $R_H$  при увеличении  $x$ . Во-вторых, в обоих случаях в концентрационных интервалах  $x = 0.01 \div 0.015$ ,  $x = 0.025 \div 0.035$  и  $x \sim 0.05 \div 0.10$  на зависимостях  $S(x)$  и  $R_H(x)$  наблюдается аномальное уменьшение  $S$  и  $R_H$  при увеличении содержания сурьмы. Такие концентрационные аномалии наблюдались нами ранее [46 – 55] при исследовании литых образцов  $Bi_{1-x}Sb_x$ , полученных с использованием других термических обработок, а также приготовленных из них пресованных образцов. Наличие аномалий связывалось нами с проявлением критических явлений, сопровождающих электронные фазовые переходы, происходящие в твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$  при увеличении концентрации сурьмы. В-третьих, положение максимумов и минимумов на зависимостях  $S(x)$  и  $R_H(x)$  практически совпадают для

концентрационных интервалов  $x = 0.01 - 0.015$  и  $x = 0.025 - 0.035$  (хотя измерения  $S$  и  $R_H$  проводились независимо друг от друга), но отличаются для интервала  $x \sim 0.05 - 0.10$ : на зависимости  $R_H(x)$  в интервале составов  $x = 0.05 - 0.10$  наблюдаются два участка аномального снижения  $R_H$  в отличие от  $S$ , где наблюдается один минимум вблизи  $x \sim 0.07$ .

Из зависимости  $\sigma(x)$  видно (рис. 2в), что во всем исследованном интервале составов ( $x = 0 - 0.25$ ) при общем немонотонном характере кривой наблюдается тенденция к падению электропроводности с ростом  $x$ . В области составов  $x = 0 - 0.1$ , как и в случае  $S$  и  $R_H$ , имеют место концентрационные аномалии (рост  $\sigma$  при увеличении  $x$ ), причем максимумам на кривых  $S$  и  $R_H$  соответствуют минимумы на кривой  $\sigma(x)$ , что нетрудно объяснить различной зависимостью этих кинетических коэффициентов от концентрации носителей заряда.

Что касается теплопроводности  $Bi_{1-x}Sb_x$ , то наблюдается тенденция к уменьшению  $\lambda$  с ростом концентрации  $Sb$  до  $x \sim 0.16$ , после чего  $\lambda$  незначительно возрастает (рис. 3). Как и в случае других кинетических коэффициентов, на кривой  $\lambda(x)$  наблюдаются участки аномального изменения (роста) теплопроводности при увеличении концентрации  $Sb$ , хотя аномалии, соответствующие переходу в бесщелевое состояние и переходу полуметалл – полупроводник, не столь отчетливо разделены по концентрации, как в случае кривых  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$  и  $R_H(x)$ , и частично перекрываются. Следует отметить также, что значения  $\lambda$ , полученные в настоящей работе для литых образцов, практически совпадают со значениями  $\lambda$ , о которых сообщалось в работе [52], где проводились измерения  $\lambda$  прессованных образцов ( $x < 0.1$ ), приготовленных перед прессованием по той же методике, что и литые образцы в настоящей работе.

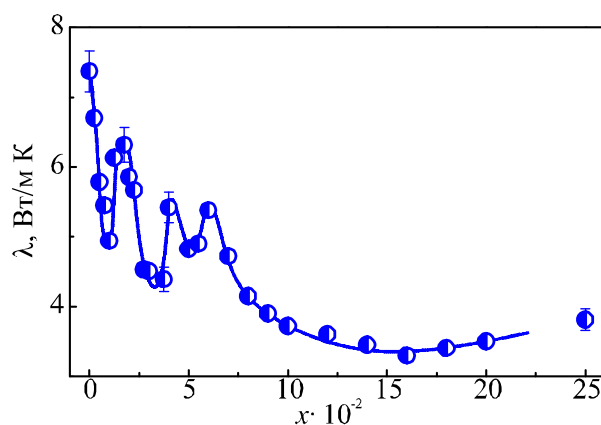


Рис. 3. Зависимость теплопроводности  $\lambda$  от состава  $x$  поликристаллических твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  при температуре 300 К.

При  $x > 0.1$  столь отчетливо выраженных экстремумов на зависимостях  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ , и  $R_H(x)$  не наблюдается. Можно видеть, что на кривой  $S(x)$  вблизи состава  $x = 0.12$  отмечается максимум, после чего  $S$  монотонно снижается при возрастании  $x$  с некоторым перегибом в окрестности  $x = 0.15$ . Что касается электропроводности, то после состава  $x = 0.1$  электропроводность падает до  $x \sim 0.14$ , затем незначительно возрастает до  $x \sim 0.16$  и вновь снижается (рис. 2в). Таким образом, в окрестности состава  $x = 0.15$  наблюдаются минимумы на зависимостях  $\lambda(x)$  и  $R_H(x)$ , максимум на зависимости  $\sigma(x)$  и перегиб на кривой  $S(x)$ .

На основе полученных значений  $\sigma$ ,  $S$  и  $\lambda$  были рассчитаны значения ТЭ добротности. На рис. 4 представлена зависимость  $Z(x)$ , полученная в настоящей работе для комнатной температуры, из которой видно, что в исследуемом интервале концентраций на кривой  $Z(x)$  наблюдаются четыре максимума, соответствующие составам  $x \cong 0.01, 0.03, 0.1$  и  $0.16$ .

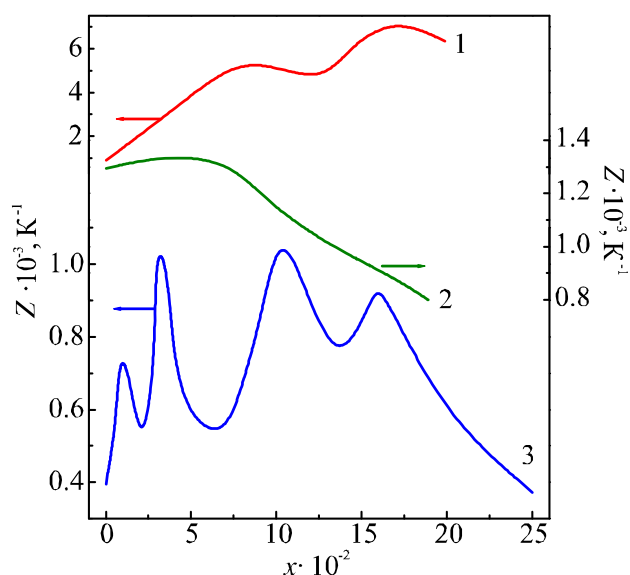


Рис. 4. Зависимости термоэлектрической добротности  $Z$  от состава  $x$  монокристаллов (кривые 1 и 2) и поликристаллов (кривая 3) твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  при температурах 300 К (кривые 2 и 3) и 60 К (кривая 1). Кривые 1 и 2 – данные работы [21], кривая 3 – данные настоящей работы.

Максимальные значения  $Z$  отвечают составам  $x = 0.03$  и  $x = 0.1$  ( $Z = 1.05 \pm 0.05$ ). Для сравнения на рис. 4 приведены зависимости  $Z(x)$ , полученные в работе [19] для монокристаллов при температурах 60 К и 300 К.

### Обсуждение результатов

1. Если мысленно провести монотонные составляющие зависимостей  $S(x)$ ,  $R_H(x)$ ,  $\sigma(x)$  и  $\lambda(x)$ , то можно сказать, что зависимости  $S(x)$  и  $R_H(x)$  представляют собой кривые с максимумом в окрестности состава  $x = 0.12$ , а кривые  $\sigma(x)$  и  $\lambda(x)$  показывают, что с ростом содержания сурьмы  $\sigma$  и  $\lambda$  падают. Такой характер зависимости различных свойств от состава твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  в основном согласуется с имеющимися в литературе сведениями (см. выше).

Что касается падения  $\sigma$  и  $\lambda$  при увеличении  $x$ , то подобный характер зависимостей присущ твердым растворам и легко может быть объяснен тем, что введение примесного компонента в матрицу приводит к искажениям кристаллической решетки и химических связей и, соответственно, к появлению дополнительных центров рассеяния электронов и фононов, уменьшению подвижности носителей заряда и длины свободного пробега фононов.

С другой стороны, при увеличении содержания  $Sb$  уменьшается величина перекрытия дырочной  $T$  и электронной  $L_s$  зон, что приводит к уменьшению концентрации носителей заряда, а, следовательно, к росту  $S$  и  $R_H$ . После перехода полуметалл – узкозонный полупроводник рост ширины запрещенной зоны с ростом  $x$  примерно 0.12 – 0.15 также приводит к падению концентрации носителей заряда, а, следовательно, росту  $S$  и  $R_H$ . При увеличении концентрации  $x > 0.12 - 0.15$  ширина запрещенной зоны уменьшается, происходит рост концентрации носителей заряда и наблюдается падение  $S$  и  $R_H$ .

2. Рассматривая полученные в настоящей работе зависимости кинетических коэффициентов от состава твердого раствора  $Bi_{1-x}Sb_x$  в широкой области концентраций ( $x = 0 - 0.25$ ) и учитывая полученные нами ранее данные, можно видеть, что основное отличие этих результатов от многочисленных работ других авторов по исследованию концентрационных зависимостей свойств в системе  $Bi_{1-x}Sb_x$ , – это обнаруженный нами впервые



сложный, осциллирующий характер зависимостей  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  и  $\lambda(x)$ . Априори трудно было предсказать такой ход изотерм свойств, принимая во внимание то обстоятельство, что сходные по структуре, химической связи, строению энергетического спектра висмут и сурьма образуют непрерывный ряд твердых растворов при всех температурах. Однако объяснить такой характер зависимостей, по крайней мере, качественно можно, основываясь на экспериментальных данных, многократно подтвержденных, приняв во внимание специфику исходных компонентов и установленные на сегодняшний день данные по характеру перестройки электронного энергетического спектра при изменении состава твердого раствора  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Согласно работам [46 – 55], наблюдаемые концентрационные аномалии кинетических коэффициентов указывают на существование в твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$  при определенных концентрациях  $Sb$  фазовых переходов, сопровождаемых критическими явлениями: перехода перколяционного типа от разбавленных твердых растворов к концентрированным, перехода в бесщелевое состояние и перехода полуметалл – полупроводник.

Характер зависимостей  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  и  $\lambda(x)$  при комнатной температуре в интервале составов  $x < 0.1$  – наличие отчетливо выраженных экстремумов при определенных составах – совпадает с тем, что мы наблюдали ранее [46 – 55] для литых и прессованных образцов, приготовленных по различным методикам (в основном – различное время отжига после синтеза).

Из полученных результатов следует, что и более детальное исследование зависимостей свойств от состава (использование большого количества сплавов различного состава) и использование в качестве объектов исследования литых поликристаллических образцов, приготовленных в строго идентичных условиях, подтверждает наличие трех концентрационных аномалий, которые мы связываем с электронными фазовыми переходами.

Однако наличие большего количества сплавов с различными составами дало возможность обнаружить на зависимости  $R_H(x)$ , кроме пика вблизи  $x = 0.06$ , дополнительный пик вблизи  $x = 0.08$ , наличие которого можно объяснить, принимая во внимание особенности зонной структуры  $Bi_{1-x}Sb_x$  и, в частности, существование зон «легких» и «тяжелых» дырок (рис. 1).

Действительно, когда при увеличении концентрации  $Sb$  потолок валентной  $T$ -зоны и дно  $L$ -зоны проводимости устанавливаются на одном уровне, происходит электронный переход полуметалл-непрямозонный полупроводник. При дальнейшем увеличении  $x$  по мере опускания по энергии потолка  $T$ -зоны достигается ситуация, когда потолок  $T$ -зоны устанавливается на одном уровне с потолком валентной  $L$ -зоны и полупроводник становится прямозонным. Характер изменения кинетических свойств, в том числе, термоэлектрических, в области перехода от непрямозонного к прямозонному полупроводнику ( $x = 0.06 – 0.09$ ) достаточно сложен, поскольку сопровождается изменением вклада «легких»  $L$  и «тяжелых»  $T$  дырок в кинетические коэффициенты, изменением ширины запрещенной зоны, эффективной массы, фактора Холла и других параметров. По мере увеличения  $x$  и дальнейшего снижения по энергии зоны  $T$ , возрастает вклад в кинетические коэффициенты «легких» дырок и снижается вклад «тяжелых». В то же время увеличивается ширина запрещенной зоны, что должно приводить к снижению концентрации носителей заряда, т.е. к росту  $R_H$ . Влияние этих факторов на различные кинетические коэффициенты не будет идентичным. Следует указать также на сильную непараболичность зоны легких дырок и связанную с этим сильную зависимость зонных параметров в  $L$ -точках зоны Бриллюэна от температуры, состава и технологии приготовления образцов. Все эти особенности зонной структуры  $Bi_{1-x}Sb_x$  усложняют анализ транспортных свойств и определение электронных параметров по кинетическим свойствам.

Коэффициент Холла очень чувствителен к изменению типа и концентрации носителей

заряда. Наличие острых пиков  $R_H$  при составах, соответствующих переходу системы в бесщелевое состояние и переходу полуметалл-непрямозонный полупроводник (рис. 2б), свидетельствуют о высокой чувствительности этого кинетического коэффициента к качественным изменениям в зонной структуре. Очевидно, что изменение  $R_H$  будет не столь значительным, когда зонная структура не изменяется так радикально, например, в ситуации, когда осуществляется переход от непрямозонного полупроводника к прямозонному, как это имеет место при  $x \sim 0.08 - 0.09$ . Сложный характер зависимости  $R_H(x)$  в интервале составов  $x = 0.05 - 0.1$ , где наблюдаются два участка аномального снижения  $R_H$ , мы связываем с наличием двух электронных переходов в этом интервале составов: перехода полуметалл-непрямозонный полупроводник (появляется энергетический зазор между зонами  $T$  и  $L_s$ ) при  $x \sim 0.06 - 0.07$  и перехода от непрямозонного полупроводника к прямозонному (появляется энергетический зазор между  $L_s$  и  $L_a$  зонами) при  $x \sim 0.08 - 0.09$  (рис. 1). На зависимостях  $\sigma(x)$  и  $S(x)$  «разрешить» по концентрации эти два перехода не удастся ввиду меньшей чувствительности  $\sigma$  и  $S$  (по сравнению с  $R_H$ ) к изменениям относительного вклада носителей различного типа в кинетические коэффициенты, а также ввиду близости концентраций, при которых эти переходы происходят, что приводит к перекрытию аномальных участков на зависимостях  $\sigma(x)$  и  $S(x)$  в интервалах концентраций  $x = 0.05 - 0.10$ .

3. В соответствии с зонной структурой твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 0 К (рис. 1), в интервале  $x = 0.1 \div 0.25$  наличие особенностей на зависимостях  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  и  $\lambda(x)$  можно было бы ожидать при критических составах, соответствующих установлению на одном уровне потолков «тяжелой»  $H$  и «легкой»  $L_s$  валентных зон, когда ширина запрещенной зоны максимальна ( $x = 0.15 - 0.17$ ), а также касанию потолка «тяжелой»  $H$ -зоны и дна  $L_a$ -зоны проводимости (при  $x = 0.22$ ). При повышении температуры критические составы могут сдвигаться в ту или иную сторону в зависимости от температурных зависимостей кинетических коэффициентов, ширины запрещенной зоны, эффективных масс и т.д. Исходя из полученных зависимостей  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  и  $\lambda(x)$ , можно предположить, что аномалии на этих кривых в области составов вблизи  $x = 0.14 - 0.16$  связаны с касанием потолков «тяжелой»  $H$  и «легкой»  $L_s$  валентных зон, когда достигается максимальное значение энергетического зазора и происходит переход от прямозонных полупроводников к непрямозонным, с перераспределением носителей заряда из  $L_s$  валентной зоны в  $H$ -зону. Малое количество исследованных составов в интервале  $x = 0.16 \div 0.25$  не дает возможности зафиксировать переход полупроводник – полуметалл.

4. Как отмечалось выше, авторы работ [21, 25] сообщили о наблюдении ими при низких температурах в нелегированных твердых растворах  $Bi_{1-x}Sb_x$  двух максимумов на зависимости  $Z(x)$  вблизи составов  $x = 0.09$  и  $x = 0.16$ , связав их наличие с совпадением при указанных составах экстремумов «тяжелых»  $T$  и  $H$  валентных зон с максимумами «легких» дырочных  $L$  зон. Снижение  $Z$  за пределами концентрационного интервала  $x = 0.09 \div 0.16$  трактовалось как результат уменьшения термического зазора. Из рисунка, приведенного в работе [21], видно, что при повышении температуры до 120 К на зависимости  $Z(x)$  наблюдается один размытый максимум вблизи  $x = 0.12$ , а при комнатной температуре  $Z = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  до  $x \sim 0.07$ , а затем с ростом  $x$  снижается до  $Z = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при  $x = 0.2$ .

Авторы [21, 25] высказали предположение, что в интервале  $x = 0.09 \div 0.16$  вершина валентной зоны состоит из «легких» подвижных дырок, наличие которых отрицательным образом влияет на величину  $Z$ . Поскольку «тяжелые» дырки, соответствующие

дополнительным зонным максимумам, имеют существенно более низкие подвижности, то приближение одного из этих максимумов к главному  $L$  – экстремуму уменьшает концентрацию «легких» дырок, одновременно увеличивая концентрацию электронов. Если концентрация не оптимальна, это может привести к увеличению  $Z$ . С другой стороны, еще одним фактором, способствующим росту  $Z$ , может быть межзонное рассеяние вследствие переходов между зонами «легких» и «тяжелых» дырок, которое может существенно снизить подвижность «легких» дырок и, соответственно, увеличить  $Z$  в полупроводниках  $n$ -типа. С точки зрения авторов [21, 25], минимум между двумя максимумами вблизи составов  $x = 0.09$  и  $x = 0.16$  может исчезать, когда температура растет, поскольку с ростом температуры величина  $kT$  быстро приближается к величине энергетического зазора между валентными зонами.

Однако, как следует из рис. 4, нам удалось даже при комнатной температуре на зависимости  $Z(x)$  выявить четыре максимума вблизи составов, соответствующих  $x = 0.01, 0.03, 0.1$  и  $0.16$ . Авторы [21, 25] сообщали лишь о наличии двух последних экстремумов, которые наблюдались ими только при низких температурах. Отметим также, что полученные в нашей работе для литых поликристаллических образцов величины  $Z$ , соответствующие экстремумам вблизи составов  $x = 0.1$  и  $0.16$ , практически совпадают со значениями  $Z$ , полученными авторами [21, 25] для монокристаллических образцов при комнатной температуре.

## Заключение

Проведено детальное исследование при комнатной температуре концентрационных зависимостей гальваномагнитных и ТЭ свойств поликристаллических литых образцов  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x = 0 - 0.25$ ), приготовленных путем закалки расплава на воздухе и последующего гомогенизирующего отжига в течение 720 часов при температуре  $(520 \pm 5)$  К. Анализ полученных результатов позволил сформулировать следующие выводы.

## Выводы

1. Подтверждено наличие аномалий на зависимостях электропроводности, коэффициента Зеебека, коэффициента Холла и теплопроводности от состава сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$ , которые наблюдались нами ранее вблизи  $x = 0.01$ ;  $x = 0.03$  и  $x = 0.07$  на литых образцах после других термических обработок и на прессованных образцах, и связывались с проявлением критических явлений при фазовом переходе перколяционного типа, переходе в бесщелевое состояние и переходе полуметалл-полупроводник, соответственно.
2. Впервые обнаружен сложный характер зависимости  $R_H(x)$  в интервале составов  $x = 0.05 - 0.1$ , проявляющийся в наличии двух участков аномального снижения  $R_H$ . Наблюдаемый эффект интерпретируется как последовательное проявление переходов полуметалл – непрямозонный полупроводник и непрямозонный полупроводник – прямозонный полупроводник.
3. Показано, что при  $x > 0.1$  концентрационные зависимости свойств также носят немонотонный характер. Сложный характер зависимостей при  $x > 0.1$  объясняется качественными изменениями в структуре энергетического спектра  $Bi_{1-x}Sb_x$  при определенных критических составах, изменением относительного вклада в проводимость носителей заряда из различных энергетических зон при изменении концентрации сурьмы, а также высокой чувствительностью электронного спектра и физических свойств  $Bi_{1-x}Sb_x$  к внешним воздействиям.

4. На зависимости ТЭ добротности  $Z$  от состава твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  при комнатной температуре обнаружены четыре максимума вблизи составов, соответствующих  $x = 0.01, 0.03, 0.1$  и  $0.16$ . Наличие экстремумов на кривой  $Z(x)$  связывается с качественными изменениями энергетического спектра носителей заряда при некоторых критических составах в системе  $Bi_{1-x}Sb_x$ , определяющими существование электронных концентрационных фазовых переходов, сопровождаемых критическими явлениями.
5. Показано, что при комнатной температуре на литых поликристаллических образцах, приготовленных путем закалки на воздухе и последующего отжига в течение 720 часов при температуре  $(520 \pm 10)$  К, можно достичь значений ТЭ добротности  $Z$ , которые не уступают значениям  $Z$ , полученным на поликристаллах, подвергавшихся более длительному отжигу, а также на монокристаллических образцах.

### Литература

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., 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.: ЛГПИИ*. 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 Wär-meleitfähigkeit 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.Л., 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 Properties of  $Bi_{85}Sb_{15}$  Alloys in Low Temperature, *Cryogenics* **47**(1), 56 – 60 (2007).
46. 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).
47. E.I. Rogacheva and A.A. Drozdova, Thermoelectric Properties of Polycrystalline Bismuth-Antimony Solid Solutions, *J. Thermoelectricity* **2**, 22 – 28 (2006).
48. 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).
49. 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).
50. 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).
51. 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).
52. 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).
53. 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).
54. 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).
55. 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).
56. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Ленингр. отд-ние, Энергия, 1973. 143 с.

Поступила в редакцию 10.09.2016.