

УДК 548.736

Рогачова О.І.¹, Дорошенко Г.М.¹, Пінегін В.І.¹, Дресселхаус М.С.²¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна;²Массачусетський технологічний інститут, просп. Массачусетс 77,
Кембридж, МА 02139, США

ЕЛЕКТРОННІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І СТРУКТУРНА НЕСТАБІЛЬНІСТЬ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $Bi_{1-x}Sb_x$

Проведено рентгенографічне дослідження сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі концентрацій $x = 0 - 0.1$. Встановлено, що зі збільшенням концентрації Sb до $x \sim 0.02$ параметри елементарної комірки (a , c) лінійно зменшуються, а ширина дифракційної лінії збільшується. В інтервалі концентрацій $x = 0.025 - 0.1$ графіки $a(x)$ і $c(x)$ помітно відрізняються від лінійного закону Vegarda, а максимальні відхилення відповідають складам, за яких наявний перехід у безцілинний стан та інверсія енергетичних зон ($x = 0.03 - 0.035$) і перехід напівметал-напівпровідник ($x = 0.06 - 0.07$). У зазначених інтервалах концентрацій, а також в інтервалі $x = 0.005 - 0.01$, спостерігається зменшення ширини дифракційної лінії. Припускається, що структурна нестабільність, яка відбувається у цих особливих діапазонах концентрації твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$, пов'язана зі змінами в спектрі електронів за перколяційному переході, переході в безцілинний стан та інверсії зон, і при переході напівметал-напівпровідник.

Ключові слова: тверді розчини $Bi-Sb$, склад, кристалічна структура, параметри елементарної комірки, ширина дифракційної лінії, електронний перехід.

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

Вступ

Нині кристали твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ та низьковимірні структури на їх основі привертають велику увагу як перспективні термоелектричні і магнітоелектричні матеріали для холодильних пристроїв за температур, нижчих ~ 200 К [1]. З іншого боку, такі тверді розчини є

цікавими матеріалами фізики твердого тіла, тому бо мають вкрай низькі ефективні маси електрона і аномально високу рухливість та довжину вільного пробігу носіїв заряду [2-4]. Останнім часом інтерес до дослідження транспортних властивостей кристалів і тонких плівок $Bi_{1-x}Sb_x$ також різко збільшився також у зв'язку з прогнозом [5,6] і наступним експериментальним спостереженням [7] в кристалах $Bi_{1-x}Sb_x$ особливих властивостей, характерних для топологічних ізоляторів [5,8].

Напівметали Bi і Sb є електронними аналогами, мають подібний тип хімічного зв'язку і в нормальних умовах кристалізуються в аналогічну структуру (типу миш'як), яка описується з використанням не тільки ромбоєдричної ґратки, але також гексагональної і гранецентричної псевдокубічної [9]. Bi і Sb утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів [9].

Вивченню електронної структури твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ присвячена велика кількість робіт (наприклад [10-15]). У вісмуті T -валентна зона перекривається із зоною провідності L_a в T -точці зони Бріллюена. В L -точці наявна ще одна валентна зона L_s , відокремлена від зони провідності невеликим зазором (E_g). Сьогодні відомо, що зі збільшенням концентрації Sb , енергетичний зазор між зонами L_a і L_s зменшується і за деякої критичної концентрації ($x = 0.02 - 0.04$ відповідно даних різних авторів), реалізується безщільний стан (БЩС) та відбувається інверсія зон [10-15]. У подальшому енергетична щілина між зонами L_a і L_s знову зростає. З іншого боку, зі збільшенням концентрації Sb T -валентна зона зменшується з енергією, та її перекриття з зонами в L і T -точках (ΔE) перетворюється на нуль при $0.06 \leq x \leq 0.07$, в наслідок чого відбувається перехід напівметал-напівпровідник (НМНП). У зв'язку з можливістю радикальної зміни зонної структури твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ зі зміною складу у указаному діапазоні концентрацій ці матеріали дуже зручні для вивчення особливостей електронних фазових переходів (ЕФП).

У [16,17] ми повідомляли про спостереження в твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі концентрацій 0.5 – 1.5, 2.5 – 3.5 і 6 – 8 ат.% Sb аномалій на ізотермах гальваноманітних і термоелектричних властивостей. Отримані аномалії були віднесені до критичних явищ, що супроводжують перехід перколяційного типу з розведеного до концентрованого твердого розчину, переходи в БЩС і НМНП відповідно. Беручи до уваги сильну електрон-фононну взаємодію в твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ [18-20], можна очікувати, що зміна спектру електронів зумовить зміни фононного спектру, який у свою чергу призведе до появи особливостей на ізотермах низьких фізичних властивостей, котрі визначаються структурною підсистемою кристала. В [20] для твердого розчину $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$, легованого акцепторною домішкою, спостерігалось збільшення високочастотної діелектричної проникності ϵ_∞ до 30% від діелектричної проникності для вісмуту ($\epsilon_\infty = 100$). Збільшення високочастотної діелектричної проникності свідчить про збільшення поляризованості валентних електронів у кристалах $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$ і є наслідком аномально малого значення ширини забороненої зони в L -точці для даного складу. У зв'язку з високою поляризованістю таких валентних електронів електронні і ґраткові (фононні) властивості, очевидно, сильно взаємозалежні. Це, у свою чергу, викликає пом'якшення поперечних фононних мод і збільшення жорсткості поздовжніх мод оптичних коливань кристалічної ґратки і робить цілком можливою наявність фазового переходу. Проте, про безпосереднє спостереження у твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ запропонованих структурних фазових переходів що не повідомлялося.

У зв'язку з цим виникає питання, чи може ЕФП супроводжуватися структурними змінами кристалічної ґратки, обумовленими перерозподілом атомів, спрямованим на досягнення

конфігурацій, що відповідають мінімуму потенціальної енергії.

Залежності параметрів елементарної комірки від складу сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ визначалися в низці робіт [17,21-33]. Більшість авторів повідомляють про майже лінійну зміну параметрів a і c (гексагональна ґратка) зі зміною складу в усьому інтервалі концентрацій, хоча деякі автори [10,23,25,26,28] вказують на відхилення цих залежностей (в основному $c(x)$) від лінійного закону Вегарда. Наприклад, у [10] спостерігалось відхилення від лінійної залежності параметра елементарної комірки c для монокристалічних сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі концентрацій $x = 0 - 0.08$. Однак, на думку авторів [24], така нелінійна поведінка викликана неоднорідністю сплавів, що пов'язано з недостатньою тривалістю відпалу (24 години за 523 К). Авторами роботи [31], які вимірювали параметри елементарної комірки вздовж монокристалічних зливків, вирощених методом Чохральського з градієнтом концентрації $x = 0 - 0.18$, зареєстровано аномальне збільшення параметра елементарної комірки c для перерізу зливку, що відповідає $x \sim 0.07 - 0.09$. Проте автори пояснили аномальне зростання зі специфікою технології вирощування.

У роботах [17,33], в яких вивчалися тверді розчини $Bi_{1-x}Sb_x$ у діапазоні складів $x = 0 - 0.05$ [17] і $x = 0 - 0.08$ [33], котрі піддавалися відпалу за 520 К упродовж 100 [17] або 200 [33] годин, було показано, що параметри елементарної комірки a і c зменшуються майже лінійно зі збільшенням концентрації Sb до $x = 0.02$. Після цього спостерігається відхилення від лінійної залежності, яке стає найбільш вираженим поблизу $x = 0.03$. Було зроблено припущення, що перехід у БЦС та інверсія симетрії валентної зони і зони провідності супроводжується структурними змінами. Тим не менше, необхідно брати до уваги, що тривалість відпалу (100 – 200 годин) може виявитися недостатньою для повної гомогенізації зразків. Щоб виключити вплив цього технологічного фактора, необхідне проведення рентгенівських дифракційних досліджень з використанням зразків, що піддавалися відпалу впродовж більш тривалого часу.

Завдання цієї роботи – проведення детальних рентгенографічних досліджень сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ після тривалого відпалу з метою виявлення структурної нестабільності, пов'язаної з наявністю ЕФП.

Результати цього дослідження показали, що переходи у БЦС і НМНП супроводжуються структурними змінами, які виражаються в аномальному збільшенні параметрів елементарної комірки і зменшенні ширини дифракційних ліній.

Експеримент

Полікристалічні зразки $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі концентрацій $x = 0 - 0.1$ отримані з високочистих елементів (не менше 99.999 %) шляхом їх сплавлення за $T = (1020 \pm 10)$ К у кварцових ампулах, вакуумованих до 10^{-3} Па, і витримки у розплаві за вказаної температури протягом 5-6 годин. Після синтезу зливки охолоджувалися на повітрі і потім піддавалися відпалу упродовж 720 годин за температури (520 ± 5) К, після чого повільно охолоджувались разом з піччю. Для забезпечення ідентичності умов синтезу всі зразки було виготовлено одночасно. Результати мікроструктурного аналізу показали, що всі виготовлені полікристалічні сплави $Bi_{1-x}Sb_x$ були однофазними з середнім розміром зерна $d \approx 300$ мкм. Хімічний склад і однорідність зразків контролювалися електронним мікроаналізом (JSM-6390 LV, Jeol Ltd.), рентгенівською фотоелектронною спектроскопією з використанням скануючого електронного мікроскопа (XPS-800 Kratos) і рентгенівського флуоресцентного аналізу. Було показано, що відхилення хімічного складу зразків від заданого не перевищує 5%, а ступінь гомогенності зразків задовільна. Однорідність зразків додатково контролювалась методами вимірювання

мікротвердості і термоЕРС, які показали, що розкид величин зазначених параметрів знаходився у межах похибки вимірювань.

Рентгенографічні дослідження порошків твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ здійснено на дифрактометрі ДРОН-2 у фільтрованому випромінюванні мідного аноду (фільтр – Ni). Параметри елементарної комірки a і c розраховані після обробки дифракційних профілів, яка включала згладжування, відділення лінії фону, виключення λ - $K_{\alpha 2}$ – складової дублету і точного визначення положення максимуму. Помилка визначення a і c становила $\Delta a = 2 \cdot 10^{-4}$ нм і $\Delta c = 4 \cdot 10^{-4}$ нм. Отримані значення параметрів елементарної комірки ($a = 0.4546$ нм, $c = 1.1853$ нм) для чистого Ві добре відповідають опублікованим в інших роботах [22-25].

Результати та обговорення

На рис. 1, а для прикладу наведено фрагменти дифрактограм у безпосередній близькості від дифракційного рефлексу (0 1 14) для зразків з різними значеннями x . На рис. 1, б подано залежності параметрів елементарної комірки a і c від складу твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$. Як видно з рис. 1, б збільшення концентрації Sb до $x = 0.02$ призводить до практично лінійного зниження обох параметрів a і c відповідно до закону Вегарда. Однак з подальшим збільшенням x у двох концентраційних інтервалах $x = 0.025 - 0.035$ і $x = 0.05 - 0.07$ на графіках $a(x)$ і $c(x)$ спостерігається відхилення від прямої лінії.

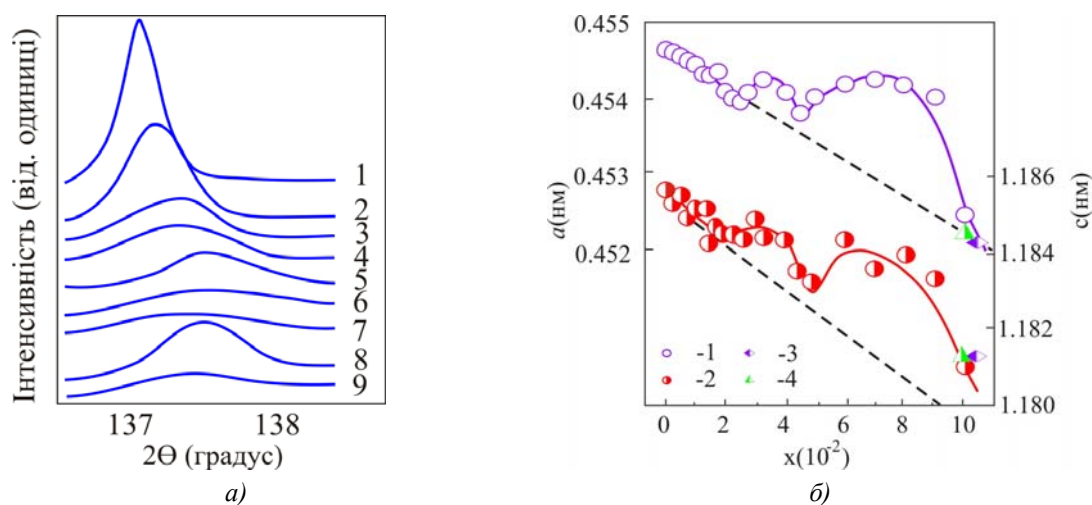


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм у безпосередній близькості від дифракційного рефлексу (0 1 14) (а) і залежності параметрів a і c (б) твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ від концентрації Sb:
(а): $x = 0$ (1); 0.01 (2); 0.02 (3); 0.0325 (4); 0.045 (5); 0.05 (6); 0.06 (7); 0.07 (8); 0.08 (9).
(б): 1 – a ; 2 – c ; 3 – [25]; 4 – [28]; лінія – закон Вегарда.

Наявність концентраційних аномалій на графіках $a(x)$ і $c(x)$ свідчить на користь структурних змін у кристалічній ґратці. Беручи до уваги характер змін структури енергетичних зон твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$, можна припустити, що виявлені структурні зміни пов'язані як з переходом до БЦС, так і з інверсією енергетичних зон в L -точці Бріллюена [3, 4] ($x = 0.025 - 0.035$), так і з переходом НМНП ($x = 0.05 - 0.07$).

Відомо, що важливими характеристиками, котрі впливають на ширину рентгенівських дифракційних ліній, є коливання міжатомної відстані у зв'язку з наявністю мікронапружень і невеликий розмір областей когерентного розсіювання [34]. В однорідних твердих розчинах розширення рентгенівських дифракційних ліній може бути викликано порушенням у розподілі

атомів різних типів і статичним зміщенням атомів, оточуючих домішковий атом, щодо їх положення в ідеальній кристалічній ґратці. У нашому випадку інструментальний фактор і структурні характеристики зразків можна виключити, оскільки дифрактограми для всіх твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ було отримано в однакових умовах зйомки, за опромінення одного і того ж об'єму речовини, з однаковими ступенями дисперсності порошку і деформаційного зміщення. Тому можна припустити, що зміна ширини дифракційної лінії за зміни концентрації домішкових атомів пов'язана з внутрішніми структурними змінами.

Розширення рентгенівських дифракційних ліній, які ми спостерігаємо після введення першої частини атомів Sb (рис. 2), легко пояснити, враховуючи, що введені в кристал чужорідні атоми збільшують рівень локальних напружень кристалічної ґратки. Однак подальше різке зниження $\Delta B/B_0$ показує, що в певних інтервалах концентрації напруження кристалічної ґратки зменшуються.

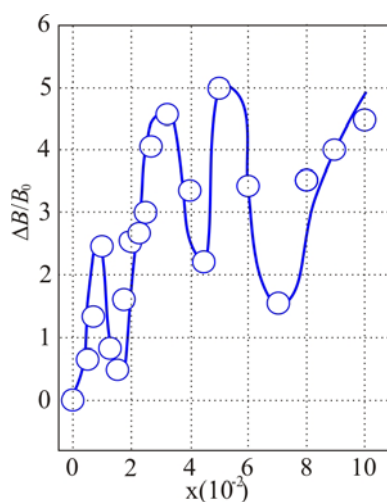


Рис. 2. Залежність відносної напівширини дифракційної лінії $\Delta B/B_0$ для рефлексу (0 1 14) від концентрації Sb у твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$.

У зв'язку з цим можна припустити, що в домішковій підсистемі кристала наявні процеси самоорганізації, котрі призводять до появи впорядкованої структури. Такі процеси самоорганізації можуть включати дальній порядок домішкових атомів («кристалізацію домішкової рідини») і ближній порядок (утворення комплексів). Формування впорядкованої структури має призвести до відновлення періодичності ґратки, тобто до зниження числа дефектів у ній. Тому варто очікувати зменшення $\Delta B/B_0$, що і спостерігається в області концентрацій $x = 0.005 - 0.01$, $x = 0.025 - 0.03$ і $x = 0.05 - 0.07$. У свою чергу формування надбудови може призвести до появи точки екстремуму на залежностях різних властивостей.

Для реалізації далекого порядку атомів домішки середня відстань d між атомами домішки ($d=1/n_0^{1/3}$, де n_0 – концентрація домішкових атомів) має відповідати їх рівномірному розподілу по вузлах кристалічної ґратки (наприклад, $d = na_0$ і $d = na_0 / 4^{1/3}$ відповідно, для простої кубічної і ГЦК ґраток, сформованих атомами домішок, де n – ціле число, a_0 – параметр елементарної комірки матеріалу матриці). Якщо ми припустимо, що кристалічна ґратка твердого розчину $Bi_{1-x}Sb_x$ являє собою гранецентровану псевдокубічну структуру, то $a_0 = V^{1/3}$, де V – об'єм елементарної комірки. Простий грубий розрахунок показує, що склади, які є оптимальними для впорядкування у випадку формування гранецентрованої кубічної кристалічної ґратки із атомів Sb (тобто склади, для яких виконується умова $d = na_0 / 4^{1/3}$), близькі до $x = 0.01$ ($n = 4$), $x = 0.02$ ($n = 3$) і $x = 0.07$ ($n = 2$). Різке зниження $\Delta B/B_0$, яке спостерігається в безпосередній близькості

від зазначених складів (рис. 2), підтверджує можливість впорядкування. За достатньо широкої області твердого розчину, із зростанням концентрації домішки, можуть бути реалізовані різні варіанти впорядкування. Проте, щоб довести наявність впорядкування та визначити його тип, потрібні спеціальні рентгеноструктурні дослідження, що виходять за рамки цієї роботи.

На рис. 3 поряд із залежністю $a(x)$, що отримана в цій роботі (рис. 1, б), наведено ізотерми магнітоопору $\Delta\rho/\rho$ і холлівська рухливість носіїв заряду μ_H , що були отримані для твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ за $T = 80$ К і $B = 0,9$ Тл в [16]. Видно, що положення точок екстремумів поблизу $x = 0.03$ і $x = 0.07$ на ізотермах ґраткових і електронних властивостей подібні один до одного. Відзначимо те, що аномалія в діапазоні $x = 0.005 - 0.01$, яка спостерігалась в [16] для електронних властивостей і у нашій роботі для ширини рентгенівської дифракційної лінії, не проявляється на параметрах елементарної комірки. Це спостереження показує, що формування каналів протікання, які спричинюють значний вплив на транспортні явища і на величину $\Delta B/B_0$, не викликає помітних змін параметрів елементарної комірки.

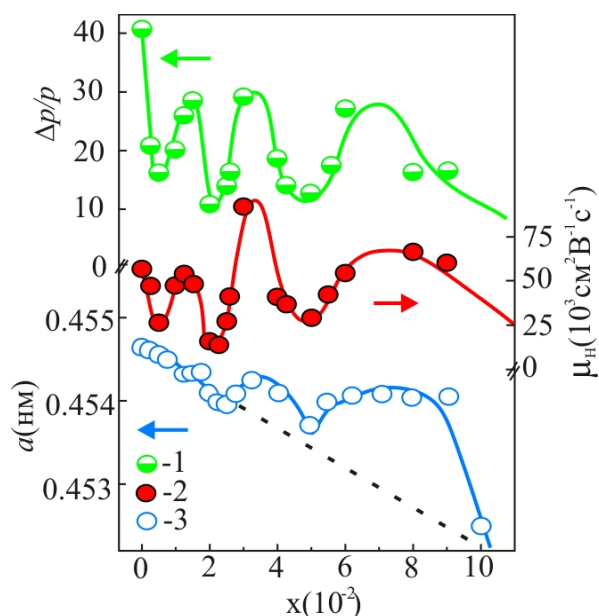


Рис. 3. Залежності магнітоопору $\Delta\rho/\rho$ (1), холлівської рухливості носіїв заряду μ_H (2), і параметра елементарної комірки a (3) в твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ від концентрації Sb за кімнатної температури: (1), (2) – дані [16] і (3) – дані цієї роботи.

Таким чином, як видно з отриманих даних, електронні фазові переходи, що відбуваються в досліджуваному діапазоні концентрацій, супроводжуються процесами структурної впорядкованості. Останні проявляються через різке зменшення ширини дифракційних ліній і відхилення залежності параметрів елементарної комірки від закону Вегарда у концентраційних інтервалах, в яких спостерігаються екстремуми електронних властивостей. Нині важко сказати, який чинник – електронний або структурний – первинний у визначенні концентраційних аномалій властивостей твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$, оскільки в кристалах електронна і ґраткова підсистеми тісно пов'язані і можуть вважатися незалежними лише умовно. Не слід також виключати, що для кожного з критичних діапазонів концентрацій ($x = 0.005 - 0.01$, $x = 0.025 - 0.03$ і $x = 0.05 - 0.07$) можуть бути два фазових переходи – електронний та структурний, – які відбуваються за близьких концентрацій сурми.

Висновки

Вперше встановлено, що в твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ у діапазоні концентрацій $x = 0 - 0.1$ на залежностях параметрів елементарної комірки і напівширини рентгенівських дифракційних ліній від концентрації Sb виявлена різна немонотонна поведінка: в безпосередній близькості від складів $x = 0.03$ і $x = 0.07$ спостерігаються максимальне позитивне відхилення від закону Вегарда і в безпосередній близькості від композиції $x = 0.01, 0.03$ і 0.07 наявне звуження рентгенівських дифракційних ліній. Отримані результати показують, що електронні фазові переходи (перехід перколяційного типу до домішкового континууму, перехід до безщілинного стану, що супроводжується інверсією в L -точці, і перехід напівметал-напівпровідник), що мають місце в тих самих інтервалах концентрацій, де відбуваються структурні зміни в кристалічній ґратці, можливо, пов'язані з формуванням упорядкованих структур. Це, у свою чергу, вказує на сильну електрон-фононну взаємодію в твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$.

Подяки. Автори висловлюють подяку доктору Ользі Нащечкіній і Шуан Тан за плідне і стимулююче обговорення. Ця робота виконана за підтримки Українського фонду Державних фундаментальних досліджень (грант № UU 42/006-2011) і CRDF грант № UKP2-7074-KK-12. Автор (МТІ) дякує за підтримку грантів # NSF/DMR-1107339 і # RF01224242.

Література

1. D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995. p. 701.
2. V.S. Edelman Electrons in bismuth, Adv. Phys., 25 (6), p. 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), p. 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, p. 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, p. 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, Наука, / Ю.А. Угай, Е.Г. Гончаров, Г.В. Семенова [и др.] // М., 1989 С. 240.
10. A.L. Jain, Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, Phys. Rev., 114 (6), p. 1518-1528 (1959).
11. Брандт Н.Б. Чудинов С.М., Караваев В.Г. Исследование бесщелевого состояния, индуцированного магнитным полем в сплавах висмут-сурьма, / Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов, В.Г. Караваев // ЖЭТФ, 70 (6), p. 2296-2317 (1976)
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), p. 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, p. 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), p. 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), p. 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), p. 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), p. 234-240 (1964).
19. J. Sosnowski, S. Bednarski, W. Bühler, A. Czachor and E. Maliszewski, Phonon Dispersion Relations in the $Bi_{0.95}Sb_{0.05}$ Alloy, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 104 (1), p. 97-102 (1981).
20. Степанов Н.П. Плазмон-фонон-поляритоны в легированных акцепторной примесью кристаллах висмут-сурьма, / Н.П. Степанов // ФТП, 38 (5), p. 552-555 (2004).
21. E.G. Bowen and W. Morris-Jones, X-ray investigation of the Bismuth-Antimony, *Philosophical Magazine, Series 7*, 13 (87), p. 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), p. 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 Crys.*, 15 (9), p. 865-872 (1962).
24. M. Dugue, Proprietes electriques des solutions solides bismuth-antimoine *Phys. Stat. Sol.* 11, p. 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), p. 317-320 (1968).
26. V.J. Meisalo, Lattice parameters of Bi-Sb alloys at 4,2K, *Applied Crystallography*, 3 (2), p. 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, p. 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), p. 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), p. 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, p. 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, p. 1466-1470 (2009).
32. J. Druzek, Positron preferential annihilation in Bi-Sb alloys, *Phys. Stat. Sol. B*, 246(10), p. 2238-2241 (2009)
33. Рентгенографическое исследование твердых растворов висмут-сурьма, Научный вестник Ужгородского национального университета. / А.Н. Дорошенко, А.А. Дроздова, В.И. Пинегин [и др.] // Серия: Физика. 2011 30, с. 107-112.
34. Уманский Ю.С. Рентгенографическое исследование металлов и полупроводников, / Ю.С. Уманский // *Металлургия*. – М. 1969, с. 38.

Надійшла до редакції 26.11.2013