

$(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1-x}\text{As}_x$ 的电输运和红外光学特性研究

蔡丽君¹, 史烜岱¹, 吴济穷¹, 朱圣云¹, 黄耀¹, 侯延辉^{1,2}, 马永昌^{1,3}

(天津理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 天津市光电显示材料与器件重点实验室; 3. 显示材料与光电器件省部共建教育部重点实验室, 天津 300384)

摘 要: 采用熔融法制备了 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1-x}\text{As}_x$ 合金, 用 X 射线衍射和电子能谱仪进行物相和组份表征, 随 As 掺杂量的增加, 晶胞体积收缩, 名义掺杂浓度低于 8% 的样品没有出现杂相。在温度 $T=100\text{ K}$ 以下, 母体 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 的直流电阻温度关系呈现半导体特性, 而 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 在 $12\sim 300\text{ K}$ 范围都显示金属性。从红外反射光谱可知, $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 的等离子边在远红外区且随温度下降向低频移动, 是窄带隙半导体的热激发行为。室温下 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 的自由电子等离子频率相比母体移动并不明显, 但是散射率增大, 在中红外 $600\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 区间光电导谱比 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 高, 经分析可知是源于带尾态的出现。综合对电输运和红外光谱的分析可知, $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 的费米能级应处于扩展态区, 而非定域态。

关 键 词: 红外光谱; Bi-Sb 合金; As 掺杂

中图分类号: O469; O43 文献标识码: A

Electric Transport and Infrared Property of $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1-x}\text{As}_x$

CAI Li-Jun¹, SHI Xuan-Dai¹, WU Ji-Qiong¹, ZHU Sheng-Yun¹,
HUANG Yao¹, HOU Yan-Hui^{1,2}, MA Yong-Chang^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Lab for Photoelectric Materials and Devices, Tianjin 300384, China; 3. Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices (Tianjin University of Technology), Ministry of Education, Tianjin 300384, China)

Abstract: $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{100-x}\text{As}_x$ alloys were grown by melting stoichiometric mixture of elements Bi, Sb, and As. The phases and components of samples were analyzed by X-ray diffraction and the energy dispersion analysis. The As-doped (less than 8% in nominal) alloys have no impurity phases. Below $T=100\text{ K}$, $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ reveals semiconductor behavior in temperature dependent dc-resistivity, whereas $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ shows a metallic characteristic in the measured temperature range. The plasma of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ shift towards low energy in far infrared reflectance spectra with the decrease of temperature, indicating thermally excited response of free electrons. Comparing with undoped $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, the plasma frequency of 5% As doped compound changes slightly, whereas the scattering rate of the free carriers increases. The infrared conductivity spectrum is enhanced in the range $600\text{ cm}^{-1}\sim 2000\text{ cm}^{-1}$, due to the formation of tails of the energy bands. Combining with the dc electric transport and the analysis of infrared properties, the Fermi level of $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ possibly is not situated in the localized states, but in delocalized range.

Key words: infrared spectra; Bi-Sb alloys; As doping

收稿日期: 2017-10-17; 收到修改稿日期: 2018-01-02

基金项目: 国家自然科学基金(10704054); 天津理工大学国家级大学生创新创业训练计划(201610060030)

National Natural Science Foundation of China (10704054); State Training Program of Innovation and Entrepreneurship of Tianjin University of Technology (201610060030)

作者简介: 蔡丽君(1992-), 男, 学士. E-mail: 18722155015@163.com

通讯作者: 马永昌, 副教授. E-mail: ycma@tjut.edu.cn

掺杂半导体的电子输运特性是当前凝聚态物理领域的重要研究方向之一。杂质浓度的增加将使材料体系电子能带结构发生变化,进而改变物理特性。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金从 1960 年代起即被认为是很有希望的低温区热电材料^[1],之后很多工作是对 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的制备工艺或超晶格的电子输运特性进行研究^[2-9],特别是近年来科学家发现 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金还是拓扑绝缘体家族的重要成员, Singh 等^[10]通过第一性原理计算预测了在高压下存在外尔(Weyl)半金属相, Sahin 和 Michael^[11]在 $\text{Bi}_{0.83}\text{Sb}_{0.17}$ 中发现了巨自旋霍尔电导效应,由此可见 BiSb 合金电子输运特性和能带结构是当前的研究热点^[12]。

已有实验结果表明,随着 Sb 含量的增加,二元 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金的物理性质表现出“半金属($\alpha < 7\%$)-半导体($7\% < \alpha < 22\%$)-半金属($\alpha > 22\%$)”的演化趋势^[6,8]。对于 $\alpha < 7\%$ 的半金属区, $\text{Bi}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}$ 电阻存在量子振荡现象^[13];在 $\alpha > 22\%$ 的半金属区, P 型 Sn 掺杂的系列样品的热电性能有明显的提高^[14];而对于半导体区的材料,人们研究了掺杂和改变制备工艺对低温热电性能的影响^[4,9,15]。Benia 等^[2]近期研究了 $0 < \alpha < 0.6$ 范围的电子能带结构,发现 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金表面存在 2 个能带,与理论计算相符合。根据 Bi-Sb 合金相图可知^[5,8,14],由于 La、Ls、H 和 T 能带结构随 Bi/Sb 比例而变化, $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 在基态下禁带宽度可以达到最大值 30 meV。研究此组份的母体掺杂,能够相对容易观测电子能带结构的变化,同时可加深理解掺杂对 Bi-Sb 合金载流子输运特性的影响。因 Bi、Sb、As 能在很宽的比例范围内固溶^[16],且 As 具有与 Bi、Sb 相似的电子构型,所以对 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 进行 As 掺杂并不引入多余载流子而仅使体系的无序程度增加,所研究的问题也相应简化。如果费米能级处于因无序导致的定域态区时,体系基态下的电导率为零,呈现非金属性;而如果费米能级处于扩展态区时,体系将会呈现金属性的电导^[17];那么对于基态下带隙只有 30 meV 的 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$,掺杂 As 后其载流子在低温下是否为定域行为?体系能带结构怎样改变?这些问题都尚待探索。

红外光谱是研究诸多固体电子能带结构的强有力工具之一^[18-22],能量分辨率高达 0.1 meV,可以精确地探测到窄带隙半导体材料在费米能级附近较高能量电子的信息,而这些电子正是直流电输运特性的主要贡献者,所以研究红外光学特性有助于分析材料的电学本质属性。As 掺杂 Bi-Sb 合金的电输运性质和红外光谱目前尚无报导;即使对未掺杂的 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$,电子能态和载流子散射率的数据也多数来自直流电输运而非红外光谱^[5-8]。本研究组近

期生长了系列 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1.0-x}\text{As}_x$ 晶体并测量了直流电输运和红外光学特性。

1 实验方法

按照名义配比 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1.0-x}\text{As}_x$ ($x=0, 5\%, 8\%, 10\%$)称量所需的高纯度(其中 Bi 和 Sb 为光学纯, As 不低于 99.99%)单质化学试剂,装入石英管中,抽真空氢氧焰封接后在箱式炉中加热至 700℃开始恒温,为了确保反应充分,恒温过程中每隔 1 h 进行一次翻转,20 h 后停止翻转。然后以 3℃/h 的速度缓慢冷却至 200℃,最后自然冷却到室温,得到系列晶体试样。

采用 DMax-2500 型 X 射线衍射仪(Cu-K α 射线)对样品进行物相分析,通过 SEM 和能谱扫描观测样品成份和微观形貌。用 7265 DSP 锁相放大器(频率 120 Hz,四探针)测量电阻率随温度(12~300 K)变化曲线,低温控温在闭循环变温恒温器(Janis)和 Cryo con32 控温仪器上实现,控温精度小于 0.01 K。为了获得样品电子能带结构信息,采用傅里叶红外光谱仪 Bruker 80 v/S 在 10^{-5} Pa 的高真空下结合原位蒸镀金膜技术,对表面尺寸为 3 mm \times 3 mm 平整光亮的样品先进行反射率谱 $R(\omega)$ (近垂直入射, 30~15000 cm^{-1})测试,其中远红外(30~700 cm^{-1})探测器需要液氮冷却,再通过以下步骤得到光电导率谱 $\sigma_1(\omega)$ ^[21-22]: 1) 由 Kramers-Kronig(K-K)变换计算反射光相位改变, $\theta(\omega) = -\frac{\pi}{\omega} P \int_0^\infty \frac{\ln R(s)}{s^2 - \omega^2} ds$, 其中 P 表示主值积分,积分的低频(下限)部分外推采用 Hagen-Rubens 关系,即 $R(\omega) = 1 - 2\sqrt{2\varepsilon_0\omega/\sigma_0}$ (ε_0 是真空介电常数, σ_0 是直流电导率),而高频(上限)部分外推采取 $R(\omega) \sim \omega^{-2}$ 形式; 2) 计算出反射系数 $r = R^{1/2}e^{i\theta} = (n-1+ik)/(n+1+ik)$ 和复折射率 $N=n+ik=\varepsilon^{1/2}$ (复介电常数 $\varepsilon=\varepsilon_1+i\varepsilon_2$); 3) 根据复电导率和复介电常数关系可得, $\sigma_1(\omega) = \omega\varepsilon_2(\omega)/4\pi$ 。

2 结果与讨论

掺杂 As 含量为 0, 5%, 8%, 10% 的样品(晶体研磨成粉末后)XRD 图谱如图 1 所示,衍射峰与粉末衍射数据库标准卡片 PDF#44-1246 的相一致,结构对应 $\bar{R}3m$ 空间群。名义掺杂 5% 以下的样品为单相合金,对于 $x=8\%$ 的样品开始出现少量杂相,而 $x=10\%$ 的样品杂相峰明显,如图 1 中的*所示。XRD 低角度峰分析结果和 As 元素比例如表 1 所示,随着掺杂 As 浓度的增加,晶胞 a 轴和 c 轴的尺寸均减小,

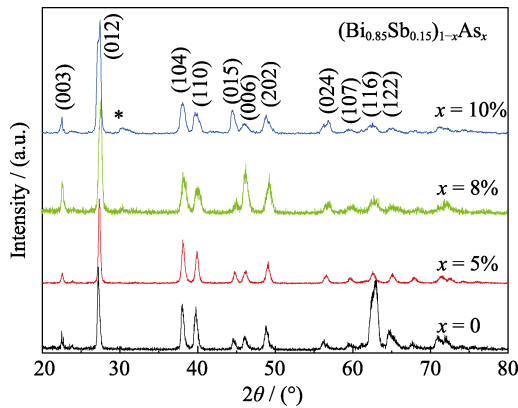


图 1 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1.0-x}\text{As}_x$ 合金的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1.0-x}\text{As}_x$ alloys

表 1 样品中 As 元素含量和晶格尺寸
Table 1 Content of As in samples and lattice sizes

Nominal content As/%	Measured content As/%	Crystal lattice a/nm	Crystal lattice c/nm
0	0	0.4552	1.1913
5	2.5	0.4528	1.1842
8	3.8	0.4487	1.1811

是因 As 比 Bi 和 Sb 原子半径小, 从而导致晶格收缩。
图 2(a)~(c)是 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 合金中各元素的分布图, 从图中可以看出, As 确实固溶进了 Bi-Sb 合金。未掺杂的晶体样品 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 解理性良

好(图 2(d)), 而 5% As 样品的解理性能变差(图 2(e))。样品成份测量结果(微区面积为 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$)显示实际 As 浓度要小于名义组份, 是由于易挥发的 As 沉积在石英管壁或者合金块(锭)的表面。
由样品电阻率-温度曲线(图 3)可以看出, 未掺杂的 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 母体以及掺杂 5%、8% As 后的样品电阻率在 120 K 以上随着温度升高而增加, 说明体系有大量的自由电子存在, 温度升高之后晶格振动散射增加使电阻率加大^[6,23]。在 300 K 三个样品的直流电阻率都大约为 $0.2\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。Ravindra 等^[24]和 Vurgaftman 等^[25]的研究指出, Bi-Sb 合金的带隙与温度有关, 这是由于温度变化导致电-声子相互作用或者晶格间距改变造成的。未掺杂合金的电阻率在 100 K 以下轻微上升, 对应半导体带隙的逐渐打开^[6,24], 而对于 50 K 以下电阻对温度的依赖关系, 主要反映了载流子的迁移率随温度的变化行为^[6]。对于掺杂 5% As 的样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$, 整体测试温区呈现金属性, 低温下的剩余电阻率约为 $0.08\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, 根据马西森定则可知其起源于样品内的杂质和成份不均匀^[23]。相比未掺杂的母体 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, 半导体特征消失。掺杂 8% As 的样品电阻率随温度下降先减小后(在 100 K 以下)一直增加, 显然, 在 50 K 以下的电阻率变化趋势与其他两个样品不同。

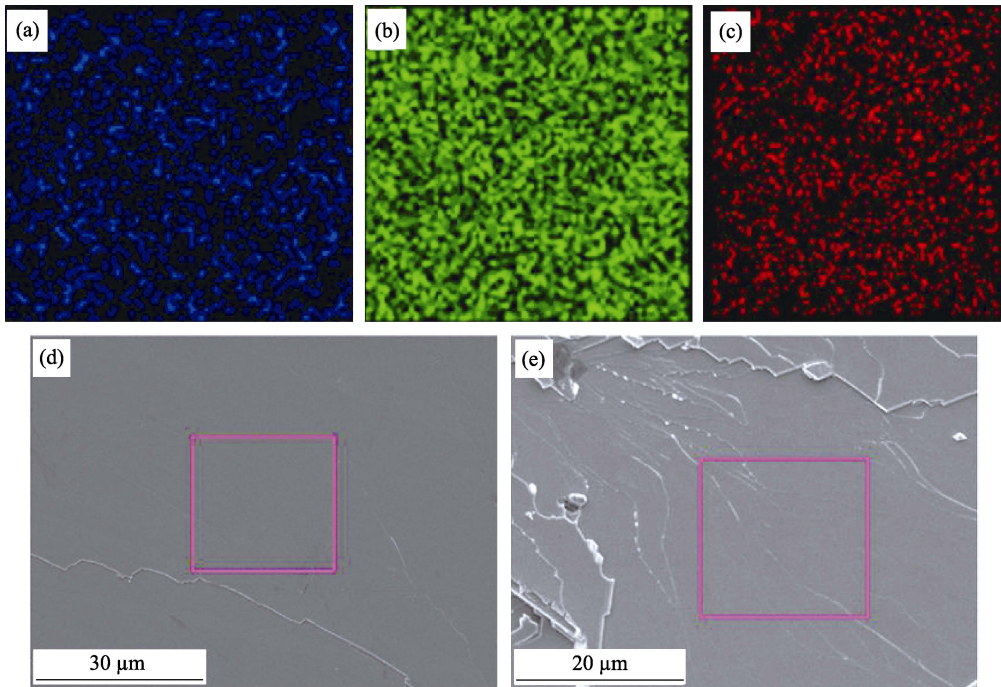


图 2 Sb 元素(a)、Bi 元素(b)和 As 元素(c)在 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 合金中实空间($20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$)的分布图;
未掺杂 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 样品(d)和 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 样品(e)解理后的微观形貌, 其中的矩形图框为能谱扫描范围
Fig. 2 Elements mapping of Sb(a), Bi(b) and As(c) in a range of $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ in $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$, microphotologies of the cleaved surface of undoped $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ (d) and $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ sample (e)
The rectangles present the scanning area for $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ and undoped $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, respectively

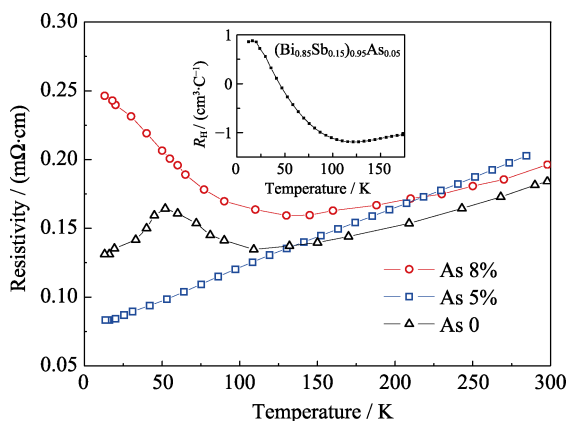


图 3 不同掺杂浓度 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1.0-x}\text{As}_x$ ($x=0, 5\%, 8\%$)电阻率-温度曲线

Fig. 3 Temperature dependent resistivity of $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1.0-x}\text{As}_x$ ($x=0, 5\%, 8\%$)

Inset shows the temperature dependence of Hall coefficient

为了能够对电输运特性进行深入分析, 测量并比较了掺杂 5% As 和未掺杂样品 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 的红外光谱。从图 4 变温红外反射率谱可知, 未掺杂母体 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 室温下的反射率在小于 200 cm^{-1} 的低频区高于 0.95, 超过 200 cm^{-1} 以后快速下降, 是自由电子的响应^[21]。随着温度下降, 红外区的等离子边 ω_p 从 300 K 时大约为 300 cm^{-1} 向低频移动(如图中箭头所示), 远红外区的反射率被压制, 即自由电子响应变弱。由于载流子浓度 $n \propto \omega_p^2$ ^[21], 所以温度降低载流子浓度下降, 对应半导体热激发载流子的行为^[18]。这里可以解释实验中观测到的(图 3)120 K 以上 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 的电阻率-温度关系: 由于材料的电阻率同时受自由载流子浓度和散射率的影响, 而载流子的散射率随温度下降应该减小^[21,23], 也即迁移率随温度下降而增加, 所以在 120 K 以上 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 的电阻率随着温度升高而增加。

从图 5 中可以看出, 掺杂 5% As 与未掺杂 As 样

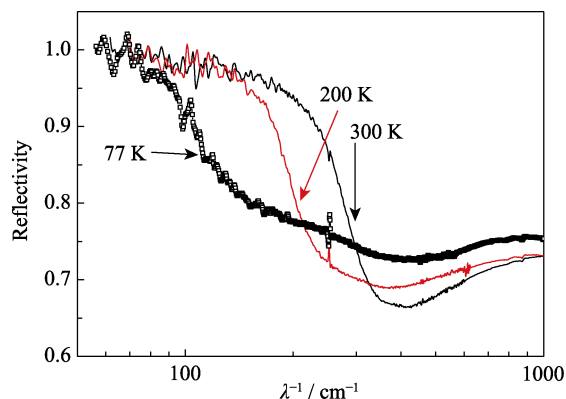


图 4 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 的变温红外反射率谱

Fig. 4 Infrared reflectivity of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ at various temperatures
The arrows represent positions of the plasma edges

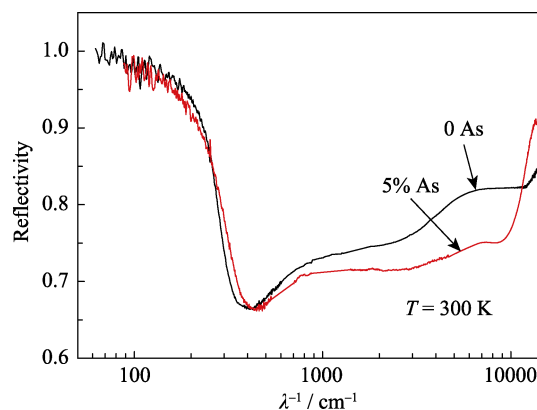


图 5 掺杂 5%As 的样品与未掺杂 As 样品在 300 K 下的红外反射率

Fig. 5 Infrared reflectivity of the undoped $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ and $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ at 300 K

品在远红外区 200 cm^{-1} 以下反射率均较大, 对应较高的直流电导率^[21-22]。掺杂 As 之后的等离子振荡频率与未掺杂情况相比非常接近, 均在 300 cm^{-1} 附近, 说明掺杂 As 之后载流子浓度变化不明显, 符合预期。考虑到室温下掺杂 5% As 样品的直流电阻率高, 表明载流子的散射率在掺杂后加大。在中红外 $800\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 和近红外 $3500\sim 12000\text{ cm}^{-1}$ 区间二者的反射率谱中都出现了带间跃迁的特征^[18]。

从计算得到的光电导谱(图 6)可见, 在 600 cm^{-1} 以下的远红外区红外光电导随频率降低而升高的行为是自由电子的特征^[22]。考虑到低频光电导数据是掺杂样品稍高, 而 300 K 下直流电导率(对应光电导率向低频区外推的极限)是未掺杂母体更高, 所以只能由 As 掺杂后载流子散射率增加才可解释, 也就是说两者的光电导谱曲线在更低能量处应有交叉。结合直流电阻-温度关系推断费米能级处于扩展态区, 而不是在定域态: 因为如果费米能级位于定

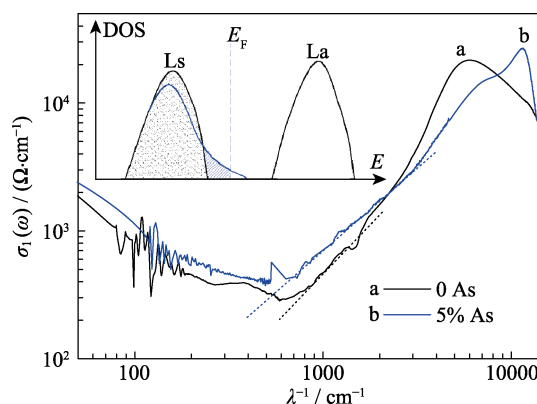


图 6 掺杂 5% As 与未掺杂 As 样品在 300 K 下的红外光电导谱
Fig. 6 Infrared conductivity spectra of the undoped $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ and $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ at 300 K

Inset is the proposed diagram of energy bands structure (density of states, DOS) under ground state near the Fermi level

域态区^[17], 则低温下直流电阻率应该是非金属行为, 而实验数据给出直到 $T=12\text{ K}$ 时, 直流电阻率也未随温度降低而上升, 因此可以断定在本实验温区范围内 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 的载流子并未被定域化。12 K 温度时, 激发能量大约相当于 1.0 meV, 所以可以判断即便掺杂和缺陷等无序能够引起电子定域, 那么对应的定域化能量也会小于 1.0 meV。为了能够进一步研究 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 的电输运特性, 测量了 Hall 系数以估算材料体系的载流子浓度, 如图 3 的插图所示。然而实验结果显示在 40 K 附近, $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 的 Hall 系数出现了正负号的转变, 无法直接用单带模型准确计算体系的载流子浓度。在 $T=40\text{ K}$ 以下, Hall 系数为正, 可以判定 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 的导电贡献主要来自于空穴型载流子。

中红外区光电导谱反映出带间跃迁特征^[18], 如图 6 虚线所示: 光电导率在 600 cm^{-1} 附近开始随波数增加而增大, 对应 Ls 到 La 能带的跃迁^[9,24]。我们注意到在 $600\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内掺杂 5% As 样品的光电导率高, 既然红外光电导谱探测电子从占据态到空态的跃迁^[21], 而从前面分析得出体系中并不存在价带和导带之间的定域态, 并且电子浓度也未因掺杂改变, 那么这个光电导的增加应该是起源于占据态电子态密度发生的变化, 所以合理解释是带尾态的出现(如图 6 插图所示, 阴影区为占据态)。对于无序系统的电子能态, 经常在带顶和带底出现带尾态分布^[17]。就 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1.0-x}\text{As}_x$ 体系来说, 无序的贡献者应当包含 As 原子的随机分布、合金体系的成份不均匀和晶格缺陷等。

从 2500 到 15000 cm^{-1} 的高能波段, 还有两个光电导率的峰值出现, 由能量间隔更大的带间跃迁所贡献, 显然 As 掺杂对电子在能带间的跃迁有影响: 在 8000 cm^{-1} 以下光电导被压制, 同时峰值向高能方向移动, 表明电子的束缚能有所加强, 但是这部分被强烈束缚的电子对样品电输运特性的影响可以忽略, 在此不作深入讨论。

3 结论

采用熔融法制备了系列 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{1.0-x}\text{As}_x$ 样品。X 射线物相分析和能谱测试结果表明, 掺杂低浓度 As 的 Bi-Sb 合金为单相, 掺杂后晶格收缩。对于未掺杂的母体 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, 随温度下降红外区的等离子边向低频移动, 是窄带半导体的热激发行为。掺杂 5% As 的样品, 显示了近似金属性的直流电阻温度关系。从对样品的红外光谱分析可知, 掺

杂 5% As 样品的等离子频率与 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 相比移动并不明显, 说明载流子浓度几乎没有改变, 但是载流子的散射率在掺杂 As 后增大。As 掺杂可以改变 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 合金的能带结构, 出现因无序导致的带尾态密度分布。结合直流电输运实验的测量结果, 可判断 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 的费米能级在扩展态区, 而处于非定域态区。

致谢: 感谢北京大学物理学院固体光谱实验室课题组在反射率谱测量方面的大力支持。

参考文献:

- [1] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7**(2): 105–114.
- [2] BENIA H, STRABER C, KERN K, *et al.* Surface band structure of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x(111)$. *Phys. Rev. B*, 2015, **91**(16): 161406(R)–1–5.
- [3] NOGUCHI H, KITAGAWA H, KIYABU T, *et al.* Low temperature thermoelectric properties of Pb- or Sn-doped Bi-Sb alloys. *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, **68**(1): 91–95.
- [4] LIU H J, SONG C M, WU S T, *et al.* Processing method dependency of thermoelectric properties of $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ alloys in low temperature. *Cryogenics*, 2007, **47**(1): 56–60.
- [5] SUNGLAE C, YUNKI K, SUK Y, *et al.* Artificially ordered Bi/Sb superlattice alloys: fabrication and transport properties. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**(23): 235330–1–4.
- [6] LENOIR B, CASSART M, MICHENAUD J P, *et al.* Transport properties of Bi-rich Bi-Sb alloys. *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, **57**(1): 89–99.
- [7] CHEN Z, ZHOU M, HUANG R J, *et al.* Thermoelectric properties of p-type Pb-doped $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Pb}_x$ alloys at cryogenic temperatures. *J. Alloys Compd.*, 2012, **511**(1): 85–89.
- [8] ROGACHEVA E I, DROZDOVA A A, NASHCHEKINA O N, *et al.* Transition into a gapless state and concentration anomalies in the properties of $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ solid solutions. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(20): 202111–1–4.
- [9] DUTTA S, SHUBHA V, RAMESH T G. Effect of pressure and temperature on thermopower of Bi-Sb alloys. *Physica B*, 2010, **405**(5): 1239–1243.
- [10] SINGH S, GARCIA-CASTRO A C, IRAIS V, *et al.* Prediction and control of spin polarization in a Weyl semimetallic phase of BiSb. *Phys. Rev. B*, 2016, **94**(16): 161116(R)–1–5.
- [11] ŞAHİN CÜNEYT, MICHAEL E FLATTÉ. Tunable giant spin hall conductivities in a strong spin-orbit semimetal: $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **114**(10): 107201–1–5.
- [12] ZHANG H J, LIU C X, QI X L, *et al.* Electronic structures and surface states of the topological insulator $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. *Phys. Rev. B*, 2009, **80**(8): 085307–1–8.
- [13] BANERJEE A, FAUQUE B, IZAWA K, *et al.* Transport anomalies

- across the quantum limit in semi-metallic $\text{Bi}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}$. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(16): 161103–1–4.
- [14] HYUNGYU J, CHRISTOPHER M J, HEREMANS J P. Enhancement in the figure of merit of p-type $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ alloys through multiple valence-band doping. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**(5): 053904–1–5.
- [15] LUO T T, WANG S Y, LI H, *et al.* Low temperature thermoelectric properties of melt spun $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ alloys. *Intermetallics*, 2013, **32**: 96–102.
- [16] TSUCHIYA Y. The molar volume of molten As-Sb, As-Bi and As-Te systems: further evidence for rapid structural changes in liquid As in the supercooled state. *J. Non-Crystalline Sol.*, 1999, **250**(2): 473–477.
- [17] 阎守胜. 固体物理基础. 北京: 北京大学出版社, 2000: 283–290.
- [18] DRESSEL M, GRUNER G. *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. Beijing: Beijing World Publishing Corporation, 2005: 339–360.
- [19] DEAN N, PETERSEN C, FAUSTI D, *et al.* Polaronic conductivity in the photoinduced phase of 1T-TaS₂. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**(1): 016401–1–4.
- [20] CHEN Z G, YUAN R H, DONG T, *et al.* Infrared spectrum and its implications for the electronic structure of the semiconducting iron selenide $\text{K}_{0.83}\text{Fe}_{1.53}\text{Se}_2$. *Phys. Rev. B*, 2011, **83**(22): 220507(R)–1–4.
- [21] BASOV D N, TIMUSK T. Electrodynamics of high- T_c superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 2005, **77**(2): 721–778.
- [22] HU B F, CHENG B, YUAN R H, *et al.* Coexistence and competition of multiple charge-density-wave orders in rare-earth tritellurides. *Phys. Rev. B*, 2014, **90**(8): 085105–1–7.
- [23] 陆 栋, 蒋 平. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 2011: 104–114.
- [24] RAVINDRA N M, SRIVASTAVA V K. Temperature dependence of the energy gap in Bi-Sb systems. *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, **41**(11): 1289–1290.
- [25] VURGAFTMAN I, MEYER J R, RAM-MOHAN L R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(11): 5815–5875.