

Ромака В.А. док. техн. наук.^{1,2}, **Ромака Л.П.** канд. хім. наук.³,
Рогль П.-Ф. док. фізики⁴, **Ромака В.В.** док. техн. наук.^{2,4},
Стадник Ю.В. канд. хім. наук.³, **Горинь А.М.** канд. хім. наук.³,
Опірський І.Р. канд. техн. наук.²

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики
імені Я.С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна,
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,
e-mail: vromakal@gmail.com;

³Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;

⁴Віденський університет, вул. Верінгерштрассе, 42,
Відень, А-1090, Австрія,
e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at.

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, кінетичні, магнітні і термодинамічні характеристики термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.005 - 0.10$. Встановлено механізми одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають електропровідність матеріалу, а також залежність ширини забороненої зони ε_g від концентрації Rh. Показано, що енергетично доцільним є зайняття атомами Rh ($4d^85s^1$) кристалографічної позиції 4c атомів Ni ($3d^84s^2$), що генерує структурні дефекти акцепторної природи (у Ni більше s-електронів) та акумулювання частини атомів Ni у тетраедричних пустотах структури (генерування донорів). Зроблено висновок, що експериментально встановлена донорна природа дефектів сполуки $ZrNiSn$ («априорне легування») спричинена заповненням атомами Ni тетраедричних пустот, що генерує донори. Бібл. 16, рис. 10.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

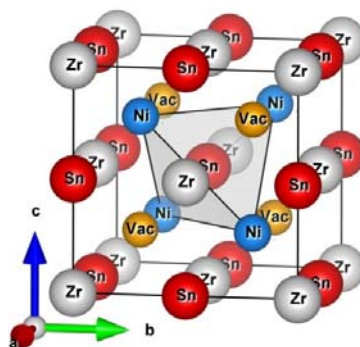
Вступ

Продовжуючи програму пошуку нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1], досліджено особливості механізмів електропровідності напівпровідникового термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$. Матеріали на основі напівпровідників n - $ZrNiSn$, n - $HfNiSn$ та n - $TiNiSn$ володіють

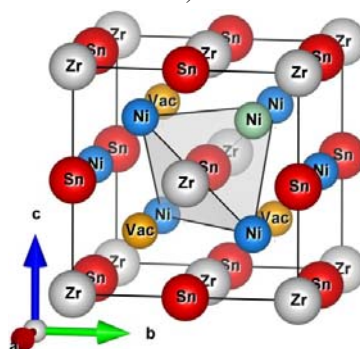
високими значеннями термоелектричної добротності Z , стабільними характеристиками у широкому температурному діапазоні [2,3], а значення ZT відповідають кращим показникам телуридів, клатратів та скутерудитів [4-6]. Оптимізація характеристик матеріалів на основі згаданих напівпровідників здійснюється шляхом сильного легування донорними і/або акцепторними домішками, а самі матеріали є сильно легованими і сильно компенсованими напівпровідниками (СЛСКН) [7]. Розуміння механізмів електропровідності у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ дозволить ретельніше визначити умови синтезу для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Природу електронного типу провідності n - $ZrNiSn$ у [8] пов'язали з невпорядкованістю кристалічної структури (стр. тип $MgAgAs$, пр. група $F43m$ [9]) суть якої у частковому, до $\sim 1\%$, зайняті атомами Ni ($3d^84s^2$) позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи (у Ni більше d -електронів). Легування n - $ZrNiSn$, зокрема, атомами рідкісноземельних та $3d$ - і/або $4p$ -металів, упорядковує структуру (Ni залишає позицію Zr) і зникають донори, породжені «априорним легуванням» [2, 8].

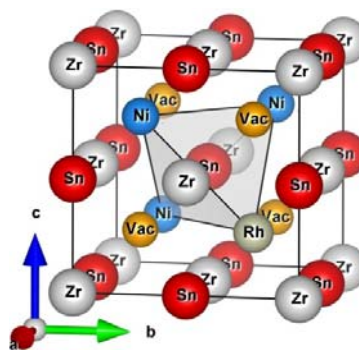
З іншого боку, структура сполуки $ZrNiSn$ містить значні тетраедричні пустоти (рис. 1, а,б) [9]. Автори [10] виявили ефект акумулювання атомів Ni у цих пустотах, у тому числі і надлишкових атомів Ni_{1+x} до концентрацій $x \leq 0.30$, які породжують дефекти донорної природи. Виявилось також, що ширина забороненої зони ϵ_g суттєво залежить від концентрації атомів Ni_{1+x} у таких пустотах. Зроблено висновок, що у напівпровідниках кубічної симетрії з ковалентними зв'язками та тетраедричними пустотами, останні відіграють роль вакансій Vac (пасток) як для власних атомів, так і домішкових, генеруючи при цьому структурні дефекти, які визначають його властивості. Вивчення термодинамічних процесів у системі $Zr-Ni-Sn$ [11] підтвердили результати [10] стосовно акумулювання атомів $Ni(Ni_{1+x})$ у тетраедричних пустотах сполуки $ZrNiSn$.



а)



б)



в)

Рис. 1. Моделі кристалічних структур $ZrNiSn$ (а),
 $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ (б) та $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (в).

Дослідження кінетичних характеристик $ZrNi_{1-x}M_xSn$, де $M = Cr, Mn, Fe, Co$, виявили, що навіть за гігантських концентрацій домішки ($N_A^M \approx 3.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x \approx 0.20$)) всі генеровані акцептори іонізуються (захоплюють електрони), а рівень Фермі ε_F розташовується біля середини забороненої зони ε_g [2]. Схожий результат отримано і при дослідженні $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ [12]. Тобто, при легуванні напівпровідника n -типу провідності акцепторною домішкою одночасно з акцепторами виявляють себе донори невідомого походження. У той же час у [2, 12] припускали, що генеруватимуться лише акцептори (у Ni більше d - та s -електронів, ніж у M та Rh ($4d^85s^1$), відповідно).

Виникає питання, а якою є природа цих донорів в $ZrNi_{1-x}M_xSn$ та $HfNi_{1-x}Rh_xSn$? Важливо знайти відповідь, оскільки об'єктом дослідження є схожий напівпровідник $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

Якщо взяти до уваги результати [10,11], то у базовій сполуці $ZrNiSn$ частина атомів Ni розташується у пустотах структури, генеруючи дефекти донорної природи («априорне легування») [2]. Іншими словами, можна припустити, що експериментально встановлена донорна природа дефектів n - $ZrNiSn$ [2] викликана не так неупорядкованістю структури [8], як зайняття атомами Ni тетраедричних пустот, генеруючи донори. З іншого боку, можемо також припустити, що у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ частина атомів Ni та домішки Rh у різних співвідношеннях можуть займати як позицію Ni ($4c$), так і вакансію, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи, відповідно.

Нижче, на основі результатів розрахунків та експериментальних досліджень показано, що у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ одночасно генеруються дефекти акцепторної та донорної природи. Термодинамічні розрахунки встановили, що енергетично доцільним є зайняття атомами Rh кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni , що генерує структурні дефекти акцепторної природи та акумулювання частини атомів Ni у тетраедричних пустотах, що породжує структурні дефекти донорної природи.

Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), кінетичні, енергетичні та магнітні характеристики $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту хімії матеріалів Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [13] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки

електронної структури поводили методами Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [14] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [15] та LMTO у рамках теорії функціоналу густини DFT. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 8$ меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $N_A^{Rh} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} - 1.9 \cdot 10^{21} \cdot \text{см}^{-3}$ ($x = 0.005 - 0.10$) та напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кЕ.

Дослідження кристалічної та електронної структур $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків не містять інших фаз. Очікували, що заміщення атомів Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) атомами більшого розміру Rh ($r_{Rh} = 0.136$ нм) приведе до росту періоду елементарної комірки $a(x)$. Однак поведінка $a(x)$ носить складний характер (рис. 2а), відображаючи процеси структурних змін. Так, максимум на залежності $a(x)$ є характерною особливістю матеріалів на основі $ZrNiSn$ [2] і слугує одним з аргументів щодо запропонованої у [8] неупорядкованої моделі структури.

Уточнення структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ показало, за Rh $x \geq 0.01$ структура упорядкована, тобто зайнятість позиції Zr становить 100 %, а дефекти донорної природи «заліковуються» шляхом витіснення невеликих атомів Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) з позиції $4a$ більшими атомами Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм). Одночасно відбувається заміщення у позиції $4c$ невеликих атомів Ni на Rh (рис. 1б).

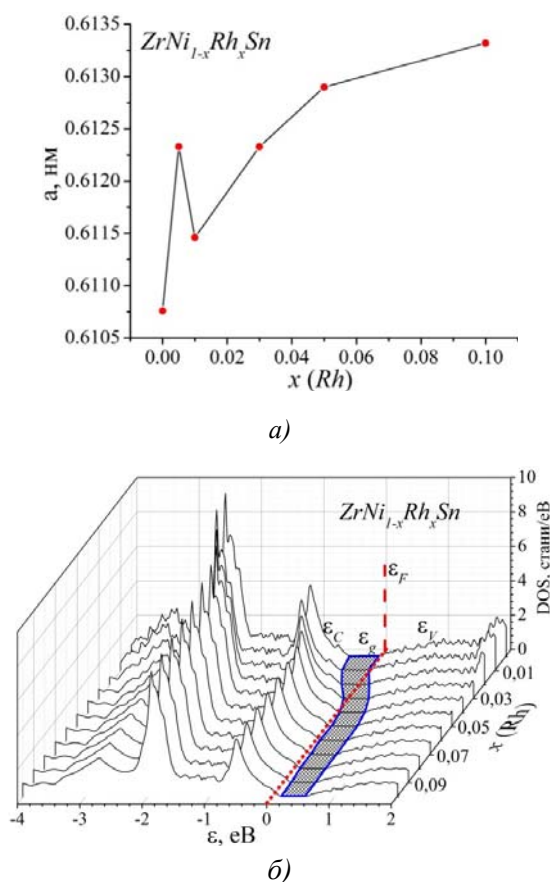


Рис. 2. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (а) та розподілу густини електронних станів DOS (б) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

Оскільки різниця атомних радіусів Zr та Ni ($r_{Zr}-r_{Ni}$)=0.036 нм є більшою за таку для Rh та Ni ($r_{Rh}-r_{Ni}$)=0.011 нм, зрозумілою природа максимуму на $a(x)$. Так, амплітуда зміни значень $a(x)$ на ділянках $0 \leq x \leq 0.01$ та $0.01 < x \leq 0.10$ є різною. У першому випадку ці зміни більші через витіснення атомів Ni з позиції $4a$ атомами Zr (ріст залежності $a(x)$). Після витіснення Ni з позиції Zr (упорядкування структури) ріст значень $a(x)$ на ділянці $0.01 \leq x \leq 0.10$ виникає через заняття позиції Ni ($4c$) атомами Rh .

Збільшення концентрації Rh у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, окрім структурних особливостей, вносить суттєві зміни у перерозподіл електронної густини, які зумовлені двома процесами:

- ліквідація дефектів донорної природи при витісненні ~ 1 % атомів Ni з позиції Zr ($4a$);
- генерування дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Ni ($4c$) на Rh .

Таким чином, на основі структурних досліджень $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ можемо стверджувати, що збільшення концентрації Rh змінює співвідношення донорів та акцепторів – ступінь компенсації, а основними носіями за $x \geq 0.02$ будуть дірки. Наявність акцепторів та донорів вплине на зонну структуру і проявиться при дослідженні електронної структури та кінетичних характеристик.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 2б). Оскільки кристалічна структура $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \geq 0.01$, упорядкована, розрахунок DOS проведено для такого варіанту структури. Як видно з рис. 2б, за найменших концентрацій домішки Rh рівень Фермі ϵ_F $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ починає дрейфувати від зони провідності ϵ_C , на відстані ~ 97.6 меВ від якої він був у n - $ZrNiSn$ [2], до середини забороненої зони ϵ_g і далі до валентної зони ϵ_V , яку перетне за $x \approx 0.04$. При перетині рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ($x \approx 0.02$) і подальшому русі до валентної зони ϵ_V , зміниться тип провідності і дірки стануть основними носіями. Окрім дрейфу ϵ_F , викликаного зміною компенсації матеріалу, зменшується ширина забороненої зони ϵ_g (рис. 2б).

Таким чином, результати розрахунку розподілу густини електронних станів DOS $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, виконані на основі структурних досліджень, підтверджують прогнозовану акцепторну природу генерованих дефектів, лінійну залежність швидкості дрейфу рівня Фермі ϵ_F , зміну типу основних носіїв та реалізацію переходу провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [16]. Результати кінетичних та магнітних досліджень покажуть відповідність цих розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

Дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС α $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ наведені на рис. 3, 4. Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (рис. 3) є типовими для СЛСКН, а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду [2, 7, 16]. Залежності $\ln\rho(1/T)$ апроксимуються за допомогою відомого співвідношення [7]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \left(-\frac{\epsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ϵ_1^p з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, –

стрибкову провідність ε_3^p . У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ можуть бути апроксимовані за допомогою наступної залежності [16]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_i^a}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^a , які, як показано у [2], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій (рис. 1), а з низькотемпературної – значення енергії активації ε_3^a , пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [2, 7].

Для n - $ZrNiSn$ розраховано значення енергії активації електрона з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності $\varepsilon_1^p = 97.6$ меВ. На таку активацію вказують від’ємні значення коефіцієнта термоЕРС в усьому температурному інтервалі. Наявність низькотемпературної активації на залежності $\ln\rho(1/T)$ свідчить про стрибкову провідність по домішкових донорних станах з енергією активації $\varepsilon_3^p = 11.9$ меВ. З високо- та низькотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ розраховано значення енергій активації: $\varepsilon_1^a = 83.8$ меВ та $\varepsilon_3^a = 11.5$ меВ. Оскільки значення ε_1^a відображає амплітуду великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій СЛСКН то близькість значень ε_1^a та ε_1^p є ознакою сильної компенсації n - $ZrNiSn$ [2, 7].

Легування n - $ZrNiSn$ домішкою Rh змінює як характер поведінки залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$, так і значення $\rho(x)$ і $\alpha(x)$ (рис. 3, 4). Уведення найменшої концентрації Rh ($x = 0.005$) стрімко збільшує значень електроопору, наприклад, за температури 80 К від $\rho(x = 0) = 129.1$ мкОм·м до $\rho(x = 0.005) = 2042.6$ мкОм·м. При цьому відбувається зміна знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ з від’ємного на додатний: $\alpha(x = 0) = -88.6$ мкВ/К та $\alpha(x = 0.005) = 7.0$ мкВ/К. Зміна знаку $\alpha(x)$ впливала з результатів структурних досліджень і розрахунків електронної структури, оскільки виходило, що у позиції $4c$ атомів $Ni(Rh)$ генеруються структурні дефекти акцепторної природи.

З іншого боку, зміна знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.005$, за низьких температур свідчить, що число іонізованих акцепторів перевищує число іонізованих донорів, дірки є основні носії струму, а рівень Фермі ε_F ближче до рівня валентної зони. Така поведінка ε_F є природньою реакцією на легування напівпровідника n -типу акцепторами, що збільшує ступінь компенсації (відношення іонізованих акцепторів та донорів) СЛСКН [2, 7]. Однак, при підвищенні температури ($T_{inv} \geq 254$ К) знак коефіцієнта термо-ерс неочікувано стає від’ємним, засвідчуючи, що електрони знову, як в n - $ZrNiSn$, є основними носіями струму.

Виходить, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.005$, рівень Фермі ε_F з ростом температури дрейфує від валентної зони (низькі температури) до зони провідності (високі температури), перетинаючи при цьому середину забороненої зони ε_g за $T_{inv} \approx 254$ К. При даній температурі має місце стан повної компенсації, якому відповідають однакові концентрації іонізованих акцепторів та донорів.

З високотемпературної ділянки залежності $\ln\rho(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.005$, розраховано значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x = 0.005) = 127.2$ меВ (рис. 5а). Оскільки знак коефіцієнта термо-ерс за цих температур від’ємний, то бачимо відхід рівня Фермі ε_F від зони провідності у порівнянні з n - $ZrNiSn$, де $\varepsilon_1^p = 97.6$ меВ. Окрім того, поява максимуму на залежності $\alpha(1/T)$ за температури $T_{ext} \approx 190$ К (рис. 3) показує, що у провідності термоелектричного матеріалу

одночасно беруть участь електрони та дірки, концентрації та співвідношення між якими змінюється з температурою.

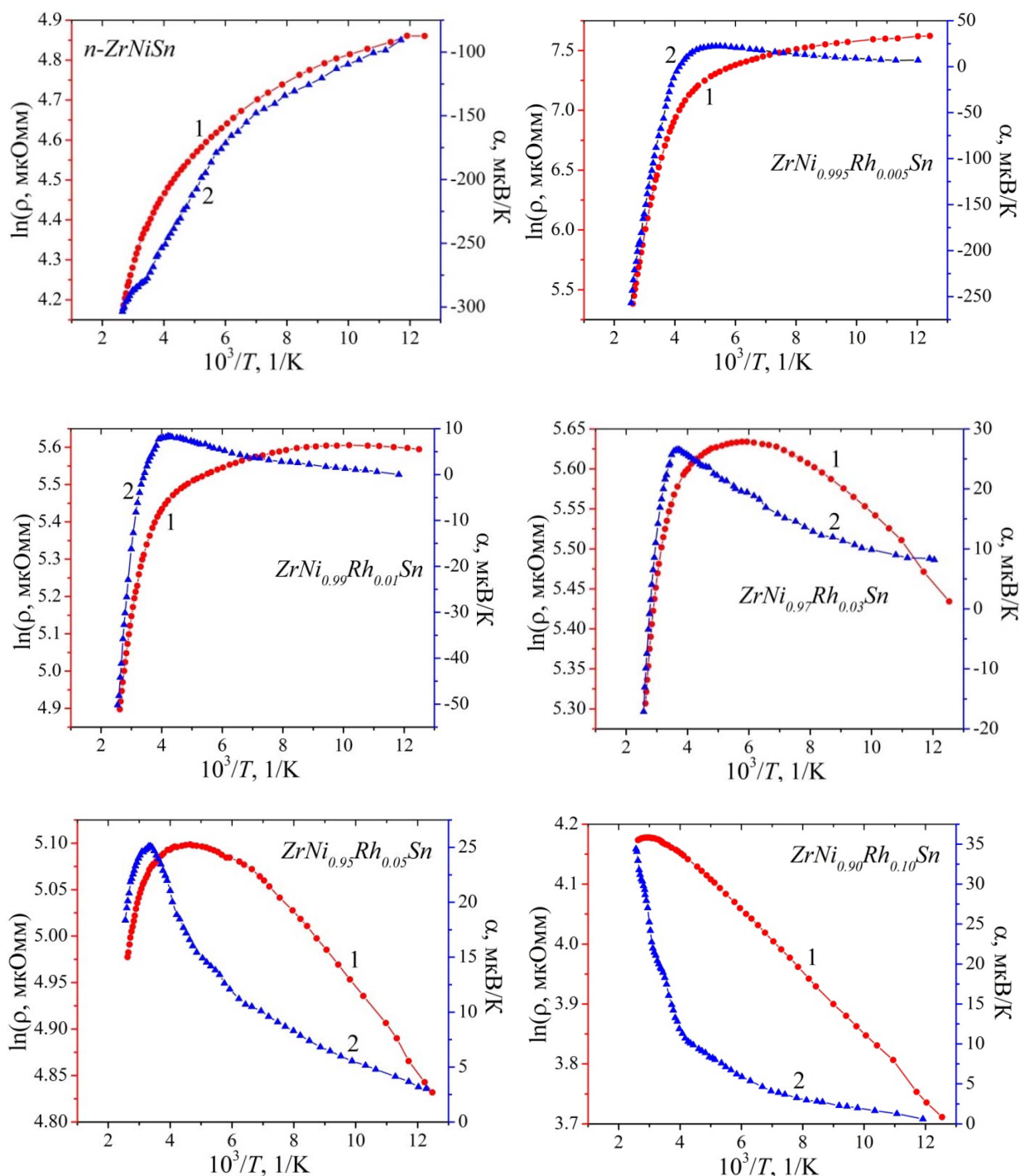
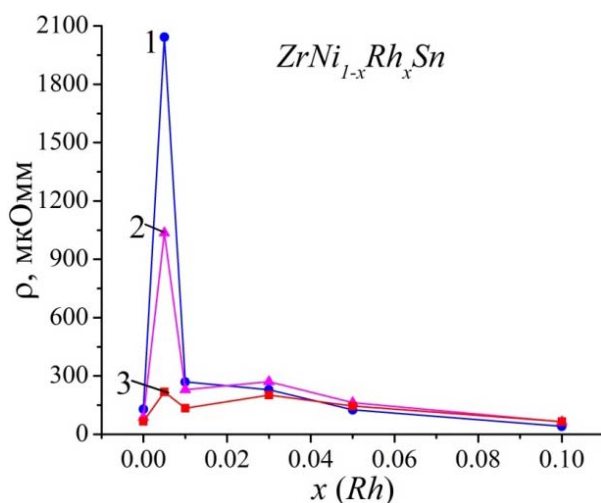


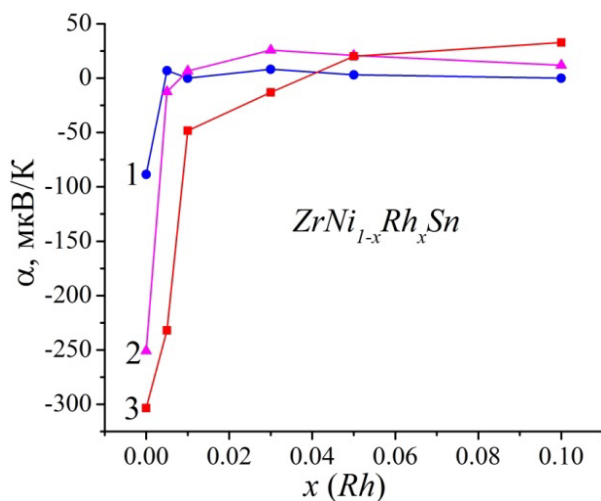
Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ (2) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

На зростання ступеню компенсації $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x=0.005$, вказує збільшення значень енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x=0.005) = 186$ меВ (рис. 5б). Так, якщо в $n-ZrNiSn$ амплітуда великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій становила $\varepsilon_1^\alpha = 83.8$ меВ, то у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.005$, вона зростає у ~ 2.2 рази, що і обумовило розташування рівня Фермі ε_F біля

середини забороненої зони ε_g за температури $T_{inv.} \approx 254$ К, а напівпровідник став повністю компенсованим (у повністю компенсованого напівпровідника $\varepsilon_1^a = \varepsilon_g/2$) [6].



a)



б)

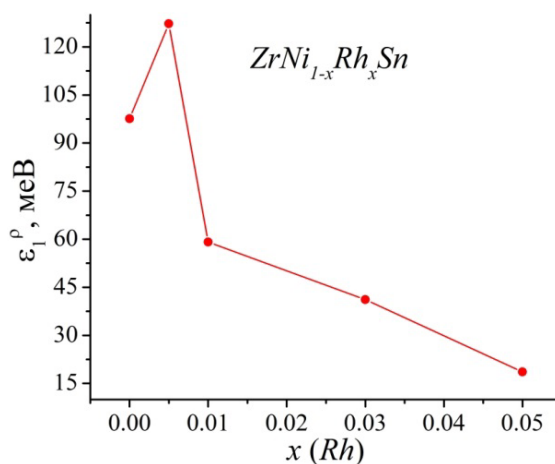
Рис. 4. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ (б) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за різних температур: 1 – 80 К, 2 – 250 К, 3 – 380 К.

Ми вважаємо, що за низьких температур та найменших концентрацій Rh ($x = 0.005$) енергія електрона недостатня для переходу у зону провідності (для іонізації донора), а домішкові акцепторні стани є дрібними, температура 80 К є достатньою для їхньої іонізації і дірки стають основними носіями струму. При збільшенні температури, коли можливою є іонізація донорів, збільшується концентрація електронів та їх внесок у провідність. За цих умов коефіцієнт термоЕРС змінює знак з додатного на від'ємний, а рівень Фермі ε_F за температури $T_{inv.} \approx 254$ К перетинає середину забороненої зони ε_g . Використовуючи залежність ступеню компенсації від температури, а також те, що за повної компенсації

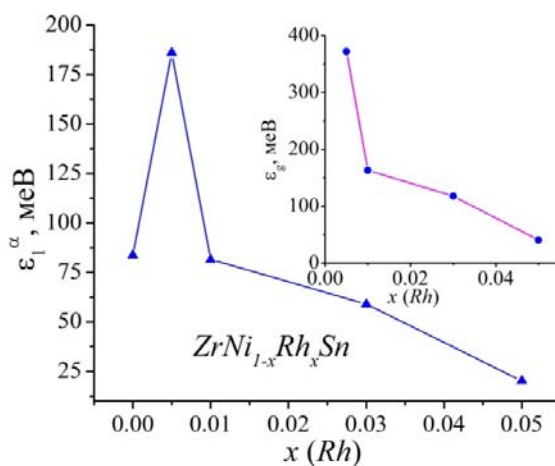
амплітуда великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій дорівнює $\varepsilon_g/2$ [6], для $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.005$, оцінено ширину забороненої зони: $\varepsilon_g \approx 372$ меВ (рис. 5б, вставка).

У припущенні, що концентрація дірок в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ пов'язана з генеруванням дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Ni на Rh , концентрація вільних електронів, які присутні в $n-ZrNiSn$, мала би зменшуватися за таким же законом при їхньому «виморожуванні» на акцептори. В ідеалі, на число генерованих акцепторів мало б зменшитись число електронів.

З іншого боку, якщо виходити з неупорядкованої моделі $n-ZrNiSn$ [8], то поведінка $\ln p(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.005$, обумовлена не лише зменшенням концентрації електронів при їхньому «виморожуванні», але і зменшенням числа електронів при витісненні Ni з позиції $4a$ атомів Zr та ліквідацією дефектів донорної природи за $x \approx 0.01$. Тобто, в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за концентрацій $0 < x \leq 0.01$ швидкість зменшення числа електронів через ліквідацію донорів переважає швидкість збільшення концентрації дірок, а провідність за усіх температур мають визначати дірки. У той же час результати експерименту фіксують значне число електронів невідомого походження та не узгоджуються з висновками, зробленими на основі неупорядкованої моделі структури $ZrNiSn$ [8].



а)



б)

Рис. 5. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (а) та ε_1^a (б) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.
 Вставка (б): зміна значень ширини забороненої зони ε_g $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

Для перевірки коректності неупорядкованої моделі структури $n-ZrNiSn$ [8] дослідимо поведінку кінетичних та енергетичних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \geq 0.01$, коли число уведених акцепторів відповідає або переважає число донорів, утворених при частковому ($x \approx 0.01$) зайнятті Ni позиції $4a$ атомів Zr . Так, при збільшенні концентрації Rh ($x > 0.005$) та температурі 80 К значення питомого опору $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ стрімко зменшуються від $\rho(x = 0.01) = 269.0$ мкОм·м до $\rho(x = 0.05) = 125.4$ мкОм·м та $\rho(x = 0.10) = 40.9$ мкОм·м. Додатні значення коефіцієнта термоЕРС за низьких температур свідчать, що число іонізованих акцепторів переважає число таких донорів, а рівень Фермі ε_F розташований ближче до валентної зони. Це сприяє росту концентрації дірок, а металізація провідності (відсутність стрибкової провідності) (рис. 3), показує, що весь дрібномасштабний рельєф валентної зони «залитий» дірками [6]. Можемо зазначити, що поведінка $\rho(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за низьких температур узгоджується з результатами структурних досліджень, зокрема, щодо моделі неупорядкованості структури $ZrNiSn$ [8] та розподілу густини електронних станів (рис. 2).

Однак, при підвищенні температури у зразках $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.01$ та $x = 0.03$, за $T_{inv.} \geq 295$ К та $T_{inv.} \geq 362$ К, відповідно, знак коефіцієнта термоЕРС, як і за $x = 0.005$, змінюється з додатного на від'ємний (рис. 6), а електрони стають основними носіями струму. І це при тому, що концентрація акцепторів набагато перевищує концентрацію донорів у моделі неупорядкованої структури $n-ZrNiSn$. Така поведінка коефіцієнта термоЕРС є можливою за умови, що у матеріалі одночасно з акцепторами або генеруються донори невідомого походження, або вони були присутні у базовій сполуці $ZrNiSn$ з більшою, ніж в акцепторів, енергією іонізації. Окрім того, ступінь компенсації та положення рівня Фермі ε_F у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ залежать як від концентрації домішки, так і температури. Враховуючи, що дефекти донорної природи виявляються при значно більших концентраціях, ніж якби вони були зумовлені неупорядкованістю структури $ZrNiSn$ ($x \approx 0.01$), запропонована у [8] модель дефектності кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$ вимагає корекції.

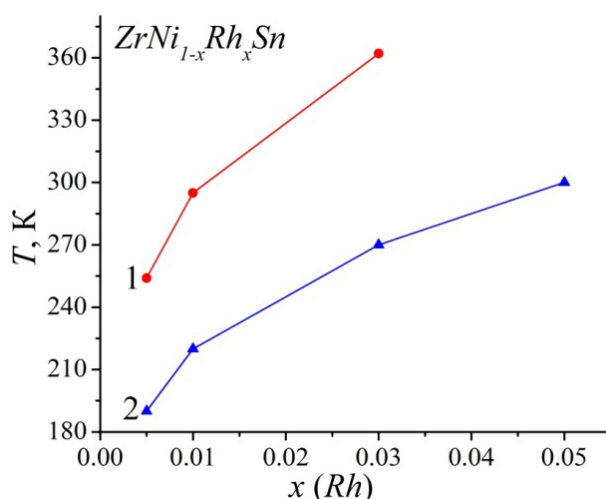


Рис. 6. Зміна значень температури інверсії $T_{inv.}$ знаку коефіцієнта термоЕРС (1) та максимуму $T_{ext.}$ на залежності $\alpha(1/T)$ (2) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Висновок про те, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ одночасно виявляють себе акцептори та донори, впливає з аналізу поведінки рівня Фермі ε_F для зразків з концентраціями $x = 0.01$ та $x = 0.03$. Так, якщо зрозумілим є дрейф рівня Фермі ε_F від зони провідності в глибину забороненої

зони $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за найменшої концентрації Rh , то зворотній його рух знову до зони провідності за $x \geq 0.01$ неможливо пояснити у рамках моделі, яка припускає, що заміщення Ni на Rh генерує лише акцептори. Зменшення значень енергії активації ε_1^p від $\varepsilon_1^p(x = 0.005) = 127.2$ меВ до $\varepsilon_1^p(x = 0.01) = 59.1$ меВ та $\varepsilon_1^p(x = 0.03) = 41.2$ меВ, а також від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС на ділянках $\ln p(1/T)$, з яких обчислювали значення цих енергій, свідчить, що має місце активація у зону провідності. Але таке є можливим лише за умови, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ існують донори, походження яких нам невідоме.

Беручи до уваги, що у зразках $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ з $x = 0.01$ та $x = 0.03$ за температур $T_{inv.} \approx 295$ К та $T_{inv.} \approx 362$ К (рис. 6) рівень Фермі ε_F перетинає середину забороненої зони ε_g і реалізується стан повної компенсації, оцінено ширину забороненої зони на основі залежності $\varepsilon_1^a \approx \varepsilon_g/2$ [6]. Виявилось, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ значення ε_g стрімко зменшується при збільшенні концентрації Rh з $\varepsilon_g(x = 0.01) \approx 163$ меВ до $\varepsilon_g(x = 0.03) \approx 118$ меВ (вставка рис. 5б).

У зразках $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \geq 0.05$, знак коефіцієнта термо-ерс за усіх температур залишається додатним (рис. 3,4). Наявність високотемпературної активації на залежності $\ln p(1/T)$ вказує на розташування рівня Фермі ε_F поблизу валентної зони на відстані $\varepsilon_1^p(x = 0.05) = 18.2$ меВ. З іншого боку, екстремум на залежності $\alpha(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.05$, за $T_{ext.} \approx 300$ К (рис. 3) вказує на участь в провідності електронів та дірок, однак за температури $T \leq 400$ К число іонізованих акцепторів перевищує число таких донорів. Оскільки ми не досягли стану повної компенсації, то не можемо коректно оцінити значення ширини забороненої зони ε_g для $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за $x = 0.05$.

У зразках складу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.10$, коли в температурному інтервалі $T = 80 - 400$ К на залежності $\ln p(1/T)$ відсутні будь-які активаційні ділянки (рис. 3), можемо стверджувати, що рівень Фермі ε_F перетнув рівень протікання валентної зони: відбувся перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [6,16]. Однак наявність максимуму на залежності $\ln p(1/T)$ та початок формування високотемпературної активації може свідчити, що за вищих температур рівень Фермі ε_F залишить валентну зону і вийде у заборонену зону: відбудеться «зрив» металічної провідності [6]. Таке у напівпровіднику діркового типу провідності є можливим лише за умови появи вільних електронів невідомого нам походження, які іонізують акцептори, збільшуючи ступінь компенсації та змушуючи Фермі ε_F залишити валентну зону.

Результати дослідження магнітної сприйнятливості χ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (рис. 7) також вказують на одночасне генерування дефектів акцепторної та донорної природи. Зразки $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x > 0.01$, є парамагнетиками Паулі, магнітна сприйнятливості χ яких визначається електронним газом та пропорційна густині станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. За концентрацій $x > 0.03$ залежність $\chi(x)$ стрімко змінює нахил, виходить на плато і незначно змінює значення до $x = 0.10$. Враховуючи, що $\chi \sim g(\varepsilon_F)$ [6], приходимо до висновку, що незначна зміна значень $\chi(x)$ у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ означає малу зміну густини станів $g(\varepsilon_F)$ на рівні Фермі, а це є можливим лише за умови одночасної появи носіїв протилежного знаку як результат одночасного генерування донорів та акцепторів. Зазначимо, що n - $ZrNiSn$ є слабким діамагнетиком, на що вказують від'ємні значення магнітної сприйнятливості $\chi(x = 0) = -0.07$ см³/Г, а ріст значень $\chi(x)$ на ділянці $x = 0 - 0.01$ не пов'язаний з ростом $g(\varepsilon_F)$.

Отже, проведені дослідження напівпровідникового термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ свідчать про складні процеси перебудови електронної структури, спричинені як генеруванням структурних дефектів донорної та акцепторної природи, так і зміною температури, змінюючи ширину забороненої зони та ступінь компенсації (відношення

іонізованих донорів та акцепторів). Однак проведених досліджень недостатньо для розуміння механізму появи донорів у напівпровіднику при легуванні акцепторною домішкою. З іншого боку, точність рентгенівських методів дослідження структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ не дозволила встановити, чи акумулюються атоми Ni і/або Rh у тетраедричних пустотах, генеруючи структурні дефекти донорної природи. Для практичного вирішення завдання стосовно способу генерування донорів у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ необхідно використати більш чутливі методи дослідження, зокрема, термодинамічні розрахунки.

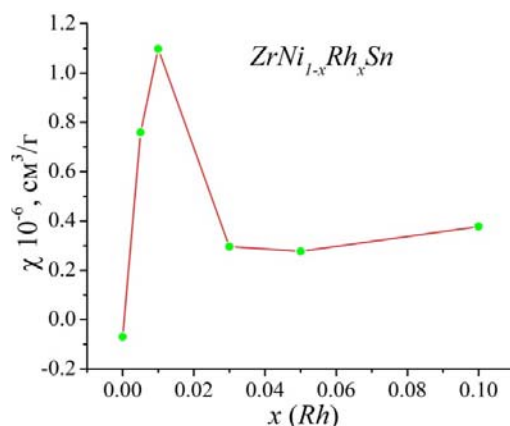


Рис. 7. Зміна значень магнітної сприйнятливості χ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ при $T = 300$ K.

Дослідження термодинамічних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Термодинамічні розрахунки проведено для наступних моделей $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$:

а) ідеальна модель $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, де атоми Ni заміщаються атомами Rh у кристалографічній позиції 4c, генеруючи акцептори, при цьому жодний атом не займає тетраедричних пустот (Vac) (рис. 8). Для цієї моделі спостерігається зменшення значень ентальпії утворення, що вказує на відсутність розчинності за температури $T = 0$ K. Однак, зі зростанням температури, вклад конфігураційної ентропії, у рівнянні якої загальна кількість атомів у комірниці залишається сталою, стає більш суттєвим і на кривій залежності $\Delta G(T)$ виникає мінімум, який з ростом температури зсувається у бік більших концентрацій Rh . Таким чином, у даній моделі ентропійна складова термодинамічного потенціалу є визначальною в утворенні напівпровідникового твердого розчину.

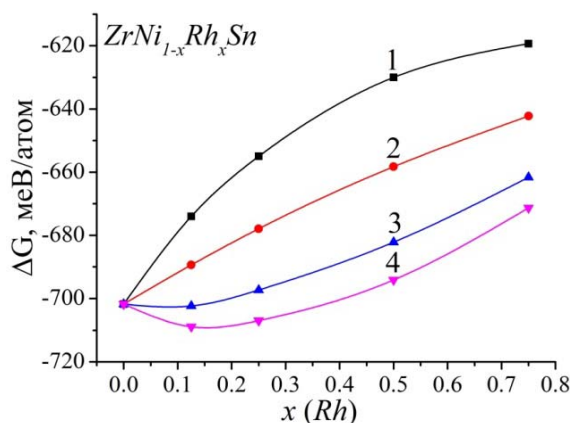


Рис. 8. Зміна значень термодинамічного потенціалу $\Delta G(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ для випадку заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4c за різних температур: 1 – 0 K, 2 – 473 K, 3 – 873 K, 4 – 1273 K.

б) модель $Zr(Ni_{1-x}Rh_x)Ni_ySn$, яка передбачає заміщення атомів Ni на Rh у кристалографічній позиції $4c$, при цьому атоми Ni частково займають тетраедричні пустоти (Vac) (рис. 9). У даній моделі, враховуючи результати досліджень [10, 11], розглянуто випадки, коли атоми Ni , з одного боку, витісняються з кристалографічної позиції $4c$ атомами Rh , генеруючи акцептори, а з іншого – частково займають тетраедричні пустоти (Vac), генеруючи структурні дефекти донорної природи. Заміщення атомів Ni на Rh у позиції $4c$ за наявності двох атомів Ni в тетраедричних пустотах підвищує ентальпію утворення сплавів, однак, через збільшення кількості атомів у комірці, максимум конфігураційної ентропії зміщується у бік менших концентрацій Rh .

Це призводить до суттєвого зменшення термодинамічного потенціалу за температури 1273 К у порівнянні із впорядкованим твердим розчином. Отже наявність атомів Ni у тетраедричних пустотах (Vac) робить процес заміщення Ni на Rh енергетично вигідним за високих температур.

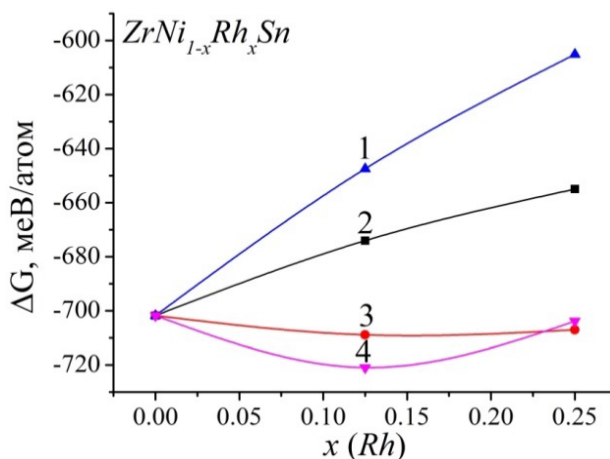


Рис. 9. Зміна значень термодинамічного потенціалу $\Delta G(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за різних температур для випадків: 1 – заміщення Ni на Rh у позиції $4c$ та Ni займає Vac за 0 К; 2 – заміщення Ni на Rh у позиції $4c$ за 0 К (фрагмент рис. 8); 3 – заміщення атомів Ni на Rh у позиції $4c$ за 1273 К (фрагмент рис. 8); 4 – заміщення атомів Ni на Rh у позиції $4c$ та Ni займає Vac за 1273 К.

в) модель $ZrNiRh_xSn$, в якій атоми Ni повністю заповнюють кристалографічну позицію $4c$, а атоми Rh частково займають тетраедричні пустоти (Vac), витісняючи атоми Ni та генеруючи структурні дефекти донорної природи (рис. 10). З результатів розрахунку випливає, що заміщення атомів Ni на Rh у Vac є енергетично невигідним навіть за високих температурах. З результатів термодинамічних розрахунків однозначно випливає, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ енергетично доцільним є зайняття атомами Rh кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni , що генерує структурні дефекти акцепторної природи та одночасне генерування донорів шляхом акумулювання частини атомів Ni у тетраедричних пустотах (Vac) структури.

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних, магнітних та термодинамічних характеристик термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ встановлено способи одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, а також залежність ширини забороненої зони ε_g від

концентрації Rh . Показано, що енергетично доцільним є зайняття атомами Rh ($4d^85s^1$) кристалграфічної позиції 4с атомів Ni ($3d^84s^2$), що генерує структурні дефекти акцепторної природи (у Ni більше s -електронів) та акумулювання частини атомів Ni у тетраедричних пустотах структури (генерування донорів). Зроблено висновок, що експериментально встановлена донорна природа дефектів базової сполуки $ZrNiSn$ («априорне легування») спричинена заповненням атомами Ni тетраедричних пустот, що генерує донори.

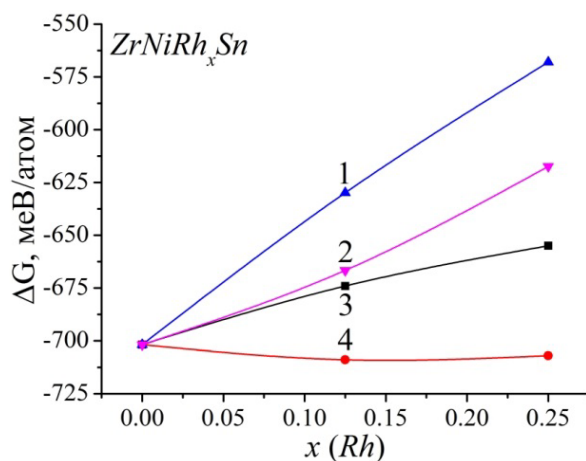


Рис. 10. Зміна значень термодинамічного потенціалу $\Delta G(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за різних температур для випадків: 1 – Ni у позиції 4с та Rh займає V_{ac} за 0 К; 2 – Ni у позиції 4с та Rh займає V_{ac} за 1273 К; 3 – заміщення Ni на Rh у позиції 4с за 0 К (фрагмент рис. 8); 4 – заміщення Ni на Rh у позиції 4с за 1273 К (фрагмент рис. 8).

Робота виконана у рамках гранту Austrian BMWFV Ernst Mach grant (ICM-2017-06580).

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев, Наукова думка, 1979, 768 с.
2. Ромака В.А., В.В. Ромака, Ю.В. Стадник. Интерметаллические полупроводники: свойства и применения. Львов, Львовская политехника, 2011, 488 с.
3. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R. and Fanciulli C. Prediction of the thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases from the Density Functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*, ed. by Artini C. (London-NY, Taylor & Francis Group, 2017, P. 286–323) [International Standard Book Number-13: 978-1-4987-4143-9 (Hardback)].
4. Gurth M., Rogl G., Romaka V.V., Bauer E., Rogl P. Thermoelectric high ZT half-Heusler alloys $Ti_{1-x}Zr_xHf_yNiSn$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$). *Materialia*, № 104, 210–222 (2016).
5. Romaka L., Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Horyn A.M. Features of Structural, Electrokinetic and Energy State Characteristics of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, *Phys. and chem. of the solid state*, 15(№3), 328–332 (2017).
6. Carlini R., Fanciulli C., Boulet P., Record M.C., Romaka V.V. and Rogl P.-F. Skutterudites for Thermoelectric Applications: Properties, Synthesis and Modeling. In *Alloys and Intermetallic Compounds*, ed. by Artini C. (London-NY, Taylor & Francis Group, 2017, P. 324–356) [International Standard Book Number-13: 978-1-4987-4143-9 (Hardback)].

7. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. Москва, Наука, 1979, 416 с.
8. Romaka V.A., Fruchart D., Hlil E.K., Gladyshevskii R.E., Gignoux D., Romaka V.V., Kuzhel B.S. and Kravjvskii R.V. Features of an Intermetallic n - $ZrNiSn$ Semiconductor Heavily Doped with Atoms of Rare-Earth Metals, *Semiconductors*, 44(№ 3), 293–302 (2010).
9. Ромака В.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів. Львів, Львівська політехніка, 2015, 224 с.
10. Romaka V.A., Rogl P., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Hlil E.K., Krajovskii V.Ya., and A.M. Goryn. Features of Conduction Mechanisms in n - $HfNiSn$ Semiconductor Heavily Doped with a Rh Acceptor Impurity, *Semiconductors*, 47(№ 9), 2245–1152 (2010).
11. Sauerschnig P., Grytsiv A., Vrestal J., Romaka V.V., Smetana B., Giester G., Bauer E., Rogl P. On the constitution and thermodynamic modelling of the system $Zr-Ni-Sn$. *Journal of Alloys and Compounds*, (in press: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.012>).
12. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Kraiovskii V.Ya., and Goryn' A.M. Effect of the Accumulation of Excess Ni Atoms in the Crystal Structure of the Intermetallic Semiconductor n - $ZrNiSn$, *Semiconductors*, 47(№ 7), 892–898 (2010).
13. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378–381, 118–123 (2001).
14. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-Principles Investigations of Atomic Disorder Effects on Magnetic and Structural Instabilities in Transition-Metal Alloys, *Phys. Rev. B* 52, 188–209 (1995).
15. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. *Calculated Electronic Properties of Metals*, NY, 1978, 348 P.
16. Мотт Н., Дэвис Т. Электронные процессы в некристаллических веществах, Москва, Мир, 1982, 368 с.

Надійшла до редакції 18.08.2017

Ромака В.А. док. техн. наук.^{1,2}, **Ромака Л.П.** канд. хим. наук.³,
Рогль П.-Ф. док. физики⁴, **Ромака В.В.** док. техн. наук.^{2,4},
Стадник Ю.В. канд. хим. наук.³, **Горинь А.М.** канд. хим. наук.³,
Опирский И.Р. канд. техн. наук.²

¹Институт прикладных проблем механики и математики
им. Я.С. Пидстригача НАН Украины, ул. Научная, 3-б,
Львов, 79060, Украина, *e-mail*: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Национальный университет “Львовская политехника”,
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина,
e-mail: vromakal@gmail.com;

³Львовский национальный университет им. І. Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина,
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;

⁴Венский университет, ул. Верингерштрассе, 42,
Вена, А-1090, Австрия,
e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, кинетические, магнитные и термодинамические характеристики термоэлектрического материала $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ в диапазонах: $T=80-400$ К, $x=0.005-0.10$. Установлены механизмы одновременного генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы, которые определяют электропроводность материала, а также зависимость ширины запрещенной зоны ε_g от концентрации Rh. Показано, что энергетически выгодным является занятие атомами Rh ($4d^85s^1$) кристаллографической позиции 4c атомов Ni ($3d^84s^2$), что приводит к генерированию структурных дефектов акцепторной природы (в Ni больше s-электронов) и аккумуляции части атомов Ni в тетраэдрических пустотах структуры (генерирование доноров). Сделан вывод об экспериментальном установлении донорной природы дефектов соединения $ZrNiSn$, («априорное легирование») обусловленной заполнением атомами Ni тетраэдрических пустот, приводящим к генерации доноров. Библиография 16, Рис 10.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

V.A. Romaka Doctor tech sciences^{1,2}, **L.P. Romaka** Candidate chem sciences³,
P.-F.Rogl Doctor physics⁴, **V.V. Romaka** Doctor tech sciences^{2,4},
Yu.V.Stadnyk Candidate chem sciences, **A.M.Horyn** Candidate chem sciences,
I.R.Opirsky Candidate tech. science²

¹Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics
National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine;

²National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;

³Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine;

⁴Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich

FEATURES OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY MECHANISMS OF $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ THERMOELECTRIC MATERIAL

The crystalline and electronic structures, the kinetic, magnetic and thermodynamic characteristics of $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ thermoelectric material in the ranges $T=80-400$ K, $x=0.005-0.10$ were studied. The mechanisms of simultaneous generation of structural defects of acceptor and donor nature which determine the electrical conductivity of material, as well as the dependence of the bandgap ε_g on the concentration of Rh were established. It is shown that it is energetically favourable to substitute Ni atoms ($3d^84s^2$) at 4c crystallographic site by Rh atoms ($4d^85s^1$), which generates structural defects of acceptor nature (more s-electrons in Ni) with accumulation of part of Ni atoms at the tetrahedral vacant sites (generation of donors). It is concluded that the experimentally established donor nature of the defects of $ZrNiSn$ compound ("a priori doping") is due to filling of the tetrahedral vacant sites by donor-generating Ni atoms. Bibl. 16, Fig. 10.

Key words: electronic structure, resistivity, the Seebeck coefficient.

References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Romaka V.A., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V. (2011). *Intermetalichni napivprovodnyky: vlastyivosti ta zastosuvannia [Intermetallic semiconductors]*. Lviv: Lvivska Politechnica [in Ukrainian].
3. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R. and Fanciulli C. (2017). Prediction of the thermoelectric properties of Half-Heusler phases from the density functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*. C. Artini (Ed.). London-NY: Taylor & Francis Group.
4. Gurth M., Rogl G., Romaka V.V., Bauer E., Rogl P. (2016). Thermoelectric high ZT half-Heusler alloys $Ti_{1-x}Zr_xHf_yNiSn$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$). *Materialia*, 104, 210 – 222.
5. Romaka L., Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Horyn A.M. (2017). Features of structural, electrokinetic and energy state characteristics of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$. *Phys. and Chem. of Solid State*, 15(3), 328 – 332.
6. Carlini R., Fanciulli C., Boulet P., Record M.C., Romaka V.V. and Rogl P.-F. Skutterudites for Thermoelectric Applications: Properties, Synthesis and Modeling (2017). In *Alloys and Intermetallic Compounds*. C. Artini (Ed.). London-NY: Taylor & Francis Group.
7. Shklovskii B.I., Efros A.L. (1979). *Elektronnyie svoystva legirovannykh poluprovodnikov [Electronic properties of doped semiconductors]*. Moscow: Nauka [in Russian].
8. Romaka V.A., Fruchart D., Hlil E.K., Gladyshevskii R.E., Gignoux D., Romaka V.V., Kuzhel B.S. and Krayjvskii R.V. (2010). Features of an intermetallic n - $ZrNiSn$ semiconductor heavily doped with atoms of rare-earth metals. *Semiconductors*, 44(3), 293 – 302.
9. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkiszozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare-earth and transient metals]*. Lviv: Lvivska politechnica [in Ukrainian].
10. Romaka V.A., Rogl P., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Hlil E.K., Kraiovskii V.Ya., A.M. Goryn (2010). Features of conduction mechanisms in n - $HfNiSn$ semiconductor heavily doped with a Rh acceptor impurity. *Semiconductors*, 47(9), 2245 – 1152.
11. Sauerschnig P., Grytsiv A., Vrestal J., Romaka V.V., Smetana B., Giester G., Bauer E., Rogl P. On the constitution and thermodynamic modelling of the system $Zr-Ni-Sn$. *Journal of Alloys and Compounds*.
12. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Kraiovskii V.Ya., and Goryn' A.M. (2010). Effect of the accumulation of excess Ni atoms in the crystal structure of the intermetallic semiconductor n - $ZrNiSn$. *Semiconductors*, 47(7), 892 – 898.
13. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378 – 381, 118 – 123.
14. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B* 52, 188 – 209.
15. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY.
16. Mott H., Davis T. (1982). *Elektronnyie processy v nekrystallicheskiikh veshchestvakh [Electronic processes in noncrystalline substances]*. Moscow: Mir [Russian transl].

Submitted 18.08.2017