

---

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО  
ПОЛУПРОВОДНИКА  $n\text{-ZrNiSn}$  ДОНОРНОЙ ПРИМЕСЬЮ  $Bi$   
НА КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
МОЩНОСТИ  $Z^*$**

*Ромака В.А.<sup>1,2</sup>, Стаднык Ю.В.<sup>3</sup>, Рогль П.<sup>4</sup>, Ромака В.В.<sup>2</sup>,  
Хлил Е.К.<sup>5</sup>, Лах О.И.<sup>6</sup>, Горынь А.М.<sup>3</sup>*

*(<sup>1</sup>Институт прикладных проблем механики и математики  
им. Я. Пидстригача НАН Украины, ул. Научная, 3-б, Львов, 79060, Украина;*

*<sup>2</sup>Национальный университет "Львовская политехника",  
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина;*

*<sup>3</sup>Львовский национальный университет им. И. Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина;*

*<sup>4</sup>Институт физической химии Венского университета,  
Варингерштрассе, 42, Вена, А-1090, Австрия;*

*<sup>5</sup>Институт Нееля Национального центра научных исследований,  
просп. де Мартирз, 25, Гренобль, 38042, Франция;*

*<sup>6</sup>АОЗТ «НВО «Термопрылад» им. В.И. Лаха, ул. Научная, 3, Львов, 79060, Украина)*

---

- Исследованы структурные, энергетические, электрокинетические и магнитные характеристики интерметаллического полупроводника  $n\text{-ZrNiSn}$ , сильнолегированного примесью  $Bi$ . Показано, что полученный термоэлектрический материал  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  имеет высокую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую в диапазоне температур  $T = 80 \div 400$  К.

## **Введение**

Возрастающий интерес к нелегированным и легированным интерметаллическим полупроводникам структурного типа  $MgAgAs$  ( $ZrNiSn$ ,  $TiNiSn$ ,  $HfNiSn$ ,  $TiCoSb$ ) обусловленный высокими значениями их электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента термоЭДС ( $\alpha$ ), что, обеспечивает высокую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую, и вследствие чего упомянутые полупроводники являются наиболее исследуемыми новыми термоэлектрическими материалами [1 – 5]. В настоящей работе, продолжая исследование влияния сильного легирования ( $N_A, N_D \sim 10^{19} \div 10^{21}$  см<sup>-3</sup>) данного класса полупроводников на их структурные, энергетические, электрофизические и магнитные свойства, определены условия возникновения максимума коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$  ( $Z^* = \alpha^2 \cdot \sigma$ ) в  $n\text{-ZrNiSn}$  при легировании донорной примесью  $Bi$ . Проанализированы особенности изменения кристаллической и электронной структур, температурные зависимости удельного электросопротивления, коэффициента термоЭДС и магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) полупроводникового твердого раствора  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  в диапазоне концентраций примеси  $Bi$ ,  $x = 0 \div 0.10$ . Методики получения образцов, структурных исследований, расчетов зонной структуры, кинетических и магнитных характеристик изложены в [4].

## **Исследование кристаллической структуры $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$**

Для прецизионного уточнения периодов элементарной ячейки  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  и установления кристаллографических параметров: координат атомов, тепловых параметров, занятости

кристаллографических позиций использовались массивы данных, полученные как методами порошка на автоматическом дифрактометре Guinier-Huber image plate system ( $\text{CuK}\alpha_1$ ;  $8 \leq 2\theta \leq 100$ ) при наличии эталона  $\text{Ge}$  ( $a_{\text{Ge}} = 0.565791$  нм) и монокристалла (дифрактометр Eragr-Nonius CAD-4,  $\text{MoK}\alpha$ -излучение). Все расчеты, связанные с расшифровкой и уточнением кристаллической структуры осуществлены с использованием пакета программ Wincsd [6]. Фазовый и химический состав образцов контролировался методами электронной микроскопии и микрозондового анализа (сканирующий электронный микроскоп JEOL-840A).

Рентгеновские фазовый и структурный анализ показали, что исследуемые образцы  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  являются однофазными (структурный тип  $\text{MgAgAs}$ , пространственная группа ( $F\bar{4}3m$ ): на рентгеновских дифрактограммах отсутствуют отражения, которые можно было бы идентифицировать с неконтролируемыми фазами, а кристаллическая структура  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  является упорядоченной. Фотография поверхности образца  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  указывает на однородность полученных образцов (рис. 1). Экспериментальным свидетельством того, что в  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  имеет место монотонное и прогнозируемое замещение атомов Sn атомами Bi являются результаты исследований изменения концентрации атомов Sn (рис. 2).

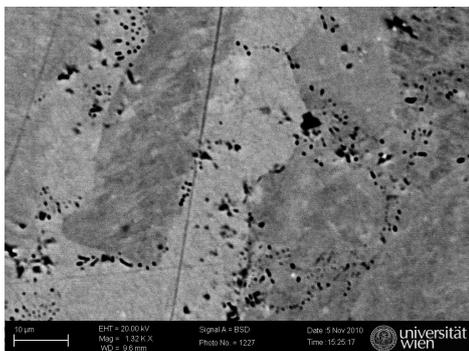


Рис. 1. Поверхность  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$   
(увеличение  $\times 1320$ ).

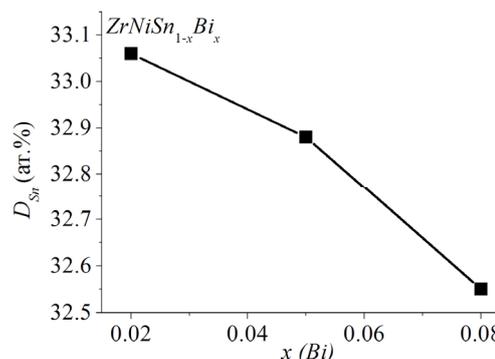


Рис. 2. Изменение значений концентрации атомов Sn в  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ .

Наши предыдущие исследования показали, что кристаллическая структура  $n$ -ZrNiSn является неупорядоченной [7], что обусловлено частичным занятием атомами меньшего размера Ni ( $r_{\text{Ni}} = 0.124$  нм) кристаллографической позиции атомов Zr ( $r_{\text{Zr}} = 0.160$  нм). В работе [4] показано, что при введении в структуру соединения  $\text{ZrNiSn}$  незначительных концентраций атомов большего размера, например, редкоземельных металлов путем замещения атомов Zr или атомов In и Sb путем замещения атомов Sn, примеси различным образом влияют на упорядоченность и стабильность кристаллической структуры полупроводника. Не вдаваясь в детали (подробности изложены в [4]) заметим, что при замещении незначительных концентраций атомов олова атомами In и Sb не происходило упорядочения кристаллической структуры полупроводника.

При введении в структуру соединения  $\text{ZrNiSn}$  примесных атомов Bi путем замещения атомов Sn можно было ожидать монотонное увеличение значений параметра элементарной ячейки в  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ . Однако, как видно из рис. 3 а, введение в структуру соединения  $\text{ZrNiSn}$  наименее достижимых концентраций атомов Bi ( $x = 0.005$ ) приводит к стремительному уменьшению значений параметра элементарной ячейки. Данный результат, с первого взгляда, не является логическим, поскольку атомный радиус Bi ( $r_{\text{Bi}} = 0.170$  нм) больше атомного радиуса Sn ( $r_{\text{Sn}} = 0.158$  нм), что должно бы сопровождаться увеличением значений  $a(x)$ . Это, в свою очередь, позволяет подвергнуть сомнению вывод об упорядоченности кристаллической

структуры образца  $ZrNiSn_{0.995}Bi_{0.005}$ . При концентрациях примеси  $Bi$  соответствующих составам  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ ,  $x > 0.005$ , значение  $a(x)$  прогнозируемо увеличиваются, а упорядоченность кристаллической структуры полупроводника не вызывает сомнений.

Тот факт, что значение атомных радиусов элементов  $Zr$ ,  $Sn$  и  $Bi$  являются близкими, то гипотетическое занятие атомами  $Bi$  еще и кристаллографических позиций  $Zr$  и/или  $Ni$  привело бы к увеличению значений  $a(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ , но никак не к их уменьшению. Выявленное уменьшение значений  $a(x)$  для образца  $ZrNiSn_{0.995}Bi_{0.005}$  возможно лишь при занятии атомами наименьшего размера  $Ni$  кристаллографических позиций  $Zr$  и/или  $Sn$ . Такое замещение в обоих случаях будет генерировать в кристалле структурные дефекты донорной природы, которые отличаются от таковых при замещении атомов  $Sn$  на  $Bi$ . В таком случае, на температурных зависимостях кинетических коэффициентов  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  мы можем ожидать их проявления в виде нескольких активационных участков как результат активации электронов с двух разных примесных уровней в зону проводимости полупроводника. Забегая вперед, отметим, что данное предположение нашло свое экспериментальное подтверждение.

Кристаллохимический анализ также показал, что межатомные расстояния  $Ni-Sn(Bi)$ ,  $Zr-Sn(Bi)$  и  $Ni-Zr$  являются меньшими, чем сумма соответствующих атомных радиусов (рис. 3 б). Однако такое изменение относительно нелегированного соединения незначительно. Это связано с тем, что доминирующим фактором, определяющим растворимость  $Bi$  в  $ZrNiSn$  является различие в электронном строении атомов  $Sn$  и  $Bi$ , а именно в конфигурации внешних электронных оболочек. Для атомов  $Bi$ , в отличие от атомов  $Sn$ , не характерна  $sp^3$  гибридизация, а валентность IV проявляется в соединениях с большим различием в электроотрицательностях. Именно поэтому замена  $Sn$  на  $Bi$  приводит к разрушению структуры типа  $MgAgAs$ , а сама растворимость будет незначительной. Учитывая, что соединение  $ZrNiSn$  обладает полупроводниковыми свойствами, замещение атомов  $Sn$  ( $5s^{25}p^2$ ) атомами  $Bi$  ( $6s^{26}p^3$ ) сопровождается генерированием структурных дефектов донорной природы и металлизацией проводимости  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .

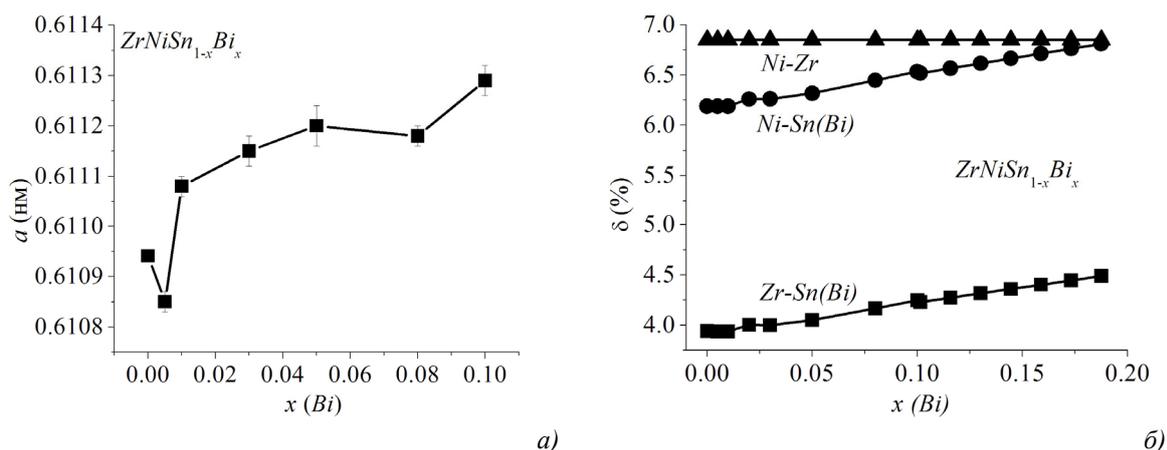


Рис. 3. Изменение значений параметра элементарной ячейки  $a(x)$  (а) и относительного сокращения межатомных расстояний  $\delta(x)$  (б) в кристаллической структуре  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .

Поскольку атомы  $Bi$  занимают одну и ту же кристаллографическую позицию, это позволяет с высокой точностью легировать полупроводник и получать материал  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  с наперед заданными характеристиками в диапазоне концентраций  $x = 0 \div 0.10$ . Следовательно, лишь на основе структурных исследований можно прогнозировать воспроизводимость и стабильность

свойств твердого раствора  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ , что позволит управлять основными физическими закономерностями преобразования термоэлектрических материалов на основе  $n\text{-ZrNiSn}$ .

### Исследование распределения плотности состояний $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми, значений электропроводности, коэффициента термоЭДС, магнитной восприимчивости при легировании интерметаллического полупроводника  $n\text{-ZrNiSn}$  примесью  $\text{Bi}$  осуществлены расчеты распределения электронной плотности (DOS) (метод Корринги-Кона-Ростокера (KKR) в приближениях когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA)). Учитывая, что легирование  $n\text{-ZrNiSn}$  примесью  $\text{Bi}$  упорядочивает кристаллическую структуру, расчеты проведены для случая упорядоченной кристаллической структуры  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ . На рис. 4 приведены результаты расчетов распределения электронной плотности  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  для концентрации атомов  $\text{Bi}$ :  $x = 0$ ,  $x = 0.005$ ,  $x = 0.05$ ,  $x = 0.10$ .

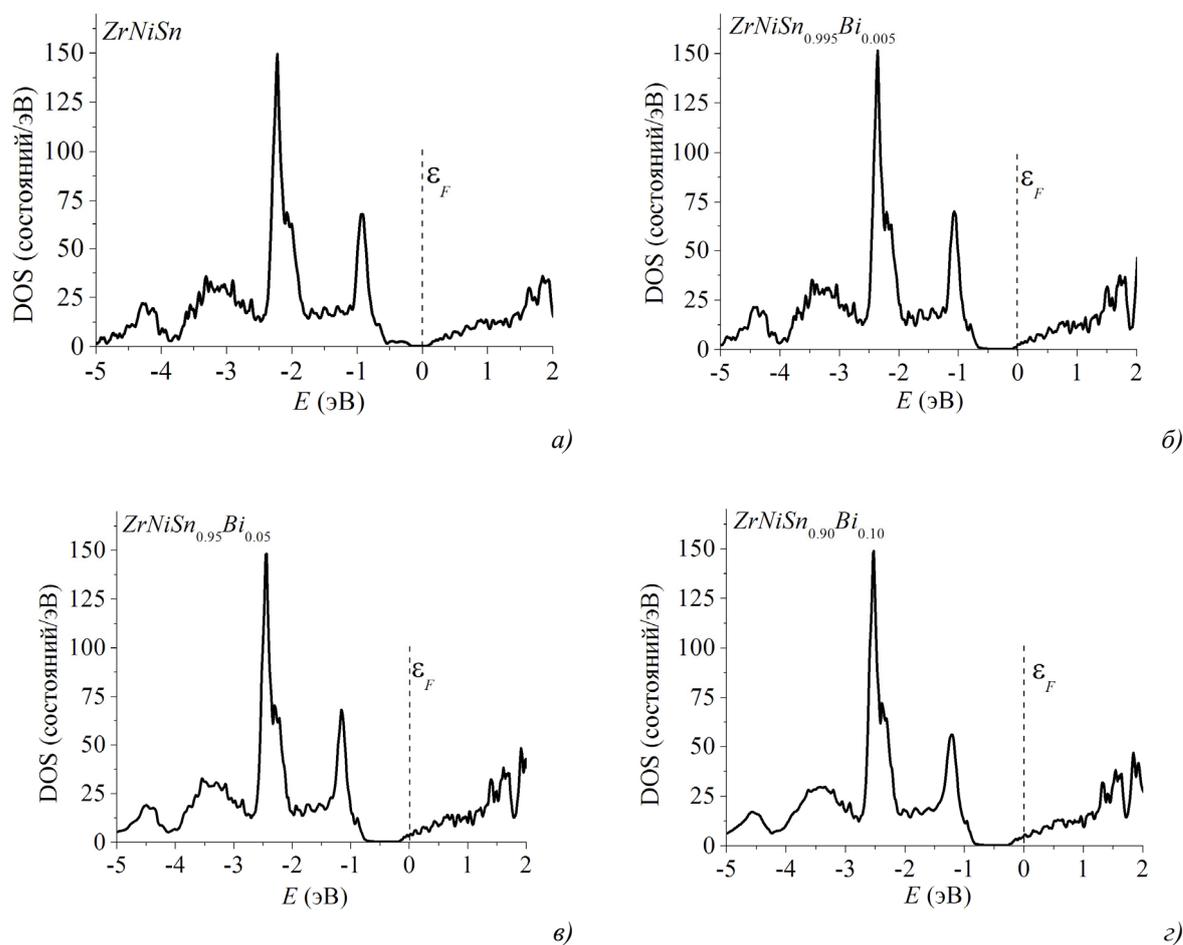


Рис. 4. Распределение плотности состояний (DOS)  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ .

Замена атомов  $\text{Sn}$  на  $\text{Bi}$  не меняет наблюдаемой формы распределения электронной плотности в соответствии с сильной гибридизацией между всеми элементами. Легирование  $n\text{-ZrNiSn}$  донорной примесью  $\text{Bi}$  сопровождается дрейфом уровня Ферми ( $\epsilon_F$ ) в направлении зоны проводимости. При определенных концентрациях атомов  $\text{Bi}$  уровень Ферми пересечет дно зоны проводимости и войдет в зону непрерывных энергий – произойдет переход проводимости диэлектрик-металл (переход Андерсона) [8]. В соответствии с этим, значение коэффициента

термоЭДС  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  не меняет знак, а электроны будут оставаться основными носителями электрического тока. В данном контексте необходимо заметить, что при пересечении уровнем Ферми зоны проводимости  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  при определенной концентрации атомов Bi должно сопровождаться выполнением условия получения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$  [5]. Вследствие этого данный материал является перспективным термоэлектрическим материалом с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую. В эксперименте также должно иметь место уменьшение значений энергии активации с уровня Ферми на край подвижной зоны проводимости по мере приближения уровня Ферми ко дну этой зоны.

Экспериментальные результаты исследования полевых и концентрационных зависимостей магнитной восприимчивости ( $\chi$ )  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  подтверждают высказанные выше соображения относительно изменения электронного состояния полупроводника. Известно, что интерметаллический полупроводник  $n$ -ZrNiSn является слабым диамагнетиком ( $\chi = -0.07 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ ). Введение незначительных концентраций атомов Bi сопровождается изменением магнитного состояния – от слабого диамагнетика к парамагнетику Рафаэлю (рис. 5). В таком случае магнитная восприимчивость  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  будет определяться магнитной восприимчивостью основных носителей тока, в частности их концентрацией ( $n$ ) (для парамагнетика Рафаэля значение  $\chi \sim n$ ). Учитывая то, что атомы Bi, занимая кристаллографическую позицию атомов Sn, генерируют в кристалле дефекты донорной природы, что приведет к росту концентрации свободных электронов, то подобным образом должны меняться значения магнитной восприимчивости. На рис. 5 приведен ход зависимости  $\chi(x)$ , построенный на основе результатов экспериментальных исследований  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  при  $T = 300 \text{ К}$  и напряженности магнитного поля  $H = 0.5 \text{ Тл}$ , а также теоретически рассчитанное изменение значений плотности состояний на уровне Ферми. Можно убедиться, что данные зависимости являются подобными. Этот и другие экспериментальные результаты подтвердили, что предложенная нами модель изменения кристаллической структуры  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  и результаты расчетов распределения электронной плотности адекватно отображают физические процессы в веществе.

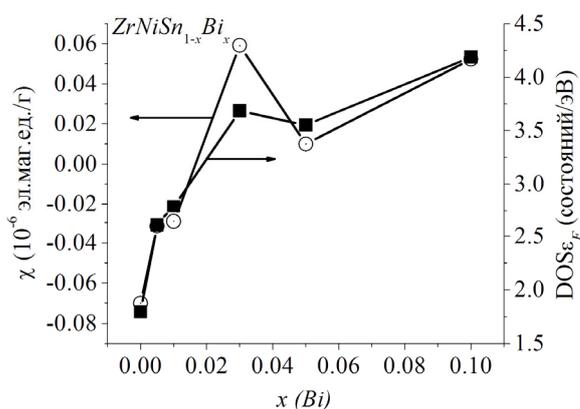


Рис. 5. Изменение значений магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) (эксперимент) и плотности состояний на уровне Ферми ( $DOS \epsilon_F$ )  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .

Таким образом, проведенные исследования кристаллической и электронной структур  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  показали, что легирование  $n$ -ZrNiSn примесью Bi позволяет прогнозировать получение термоэлектрических материалов с наперед заданными свойствами, управлять их

характеристиками, а  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  может быть перспективным термоэлектрическим материалом со стабильными характеристиками и привлекательным для практической реализации.

### Исследование электрокинетических свойств $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$

На рис. 6 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ . Можно видеть, что изменение значений удельного электросопротивления  $n\text{-ZrNiSn}$  типично для легированных полупроводников обладающих высоко- и низкотемпературными активационными участками. Так, в нелегированном полупроводнике  $n\text{-ZrNiSn}$  уровень Ферми ( $\varepsilon_F$ ) располагается в запрещенной зоне на расстоянии 28.9 мэВ от уровня протекания зоны проводимости [4]. В таком случае, при увеличении температуры, при энергиях, которые будут большими или соизмеримыми значению глубины залегания уровня Ферми, происходит переход электронов из примесного донорного уровня на край зоны проводимости. Именно этот факт обеспечивает наличие высокотемпературного активационного участка на температурной зависимости  $\ln \rho(1/T)$   $n\text{-ZrNiSn}$  (рис. 6 а) [4]. В то же время, наличие низкотемпературного активационного участка свидетельствует о существовании скачкообразного механизма переноса заряда по локализованным состояниям примесного донорного уровня [8]. Пересечение уровней Ферми и протекание зоны проводимости сопровождается значительным уменьшением значений удельного электросопротивления  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  (рис. 7 а) вследствие увеличения концентрации свободных электронов, например, при 80 К, от значений  $\rho(x=0) = 129.1$  мкОм·м к значениям  $\rho(x=0.01) = 22.49$  мкОм·м.

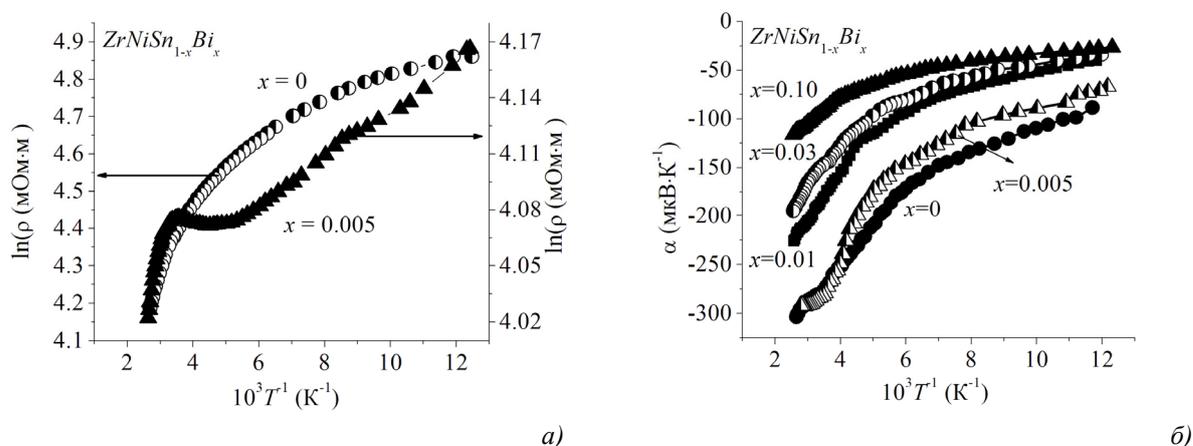


Рис. 6. Температурные зависимости удельного электросопротивления (а) и коэффициента термоЭДС (б)  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ .

Введение наименее достижимой в эксперименте концентрации донорной примеси  $\text{Bi}$ , что отвечает составу  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ , ( $x = 0.005$ ), сопровождается радикальным изменением поведения зависимости  $\ln \rho(1/T)$  (рис. 1 а), на которой четко проявляются три области, которые свидетельствуют об изменении энергетических уровней в запрещенной зоне такого полупроводника. Так, при низких температурах активационный участок возникает вследствие ухода электронов из мелкого донорного уровня (зоны), глубина залегания которой составляет  $\varepsilon_1^0 = 1.3$  мэВ. Далее при промежуточных температурах, на зависимости  $\ln \rho(1/T)$  наблюдается плато с незначительным минимумом, который свидетельствует об истощении мелкого донорного уровня (зоны) – все носители из данного уровня (зоны) перешли в зону

проводимости. При высоких температурах активационный участок возникает вследствие перехода электронов из второго примесного донорного уровня, глубина залегания которого составляет  $\epsilon_1^p = 11.5$  мэВ. При концентрации Bi, соответствующий составом  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ ,  $x \geq 0.01$ , активационные участки исчезают, проводимость приобретает металлический характер, который указывает на пересечение уровнем Ферме дна зоны проводимости – реализуется переход проводимости диэлектрик-металл, предусмотренный расчетами DOS  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .

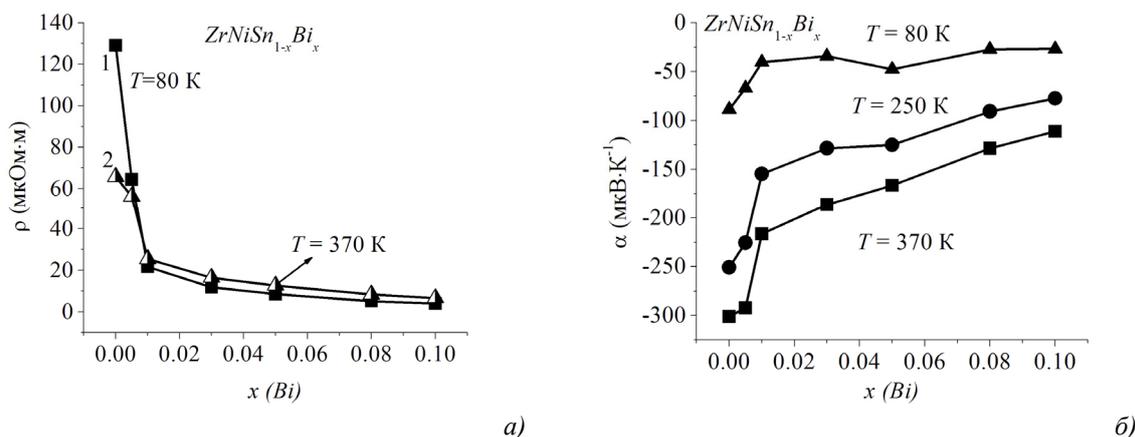


Рис. 7. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а) и коэффициента термоЭДС (б)  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .

Таким образом, исходя из приведенных экспериментальных результатов температурной зависимости удельного сопротивления  $\ln \rho(1/T)$   $ZrNiSn_{0.995}Bi_{0.005}$  выявлено два активационные участка как результат активации электронов из двух разных примесных уровней. Данное предположение выглядит логичным, исходя из результатов структурного анализа образца  $ZrNiSn_{0.995}Bi_{0.005}$ , который владеет двумя разными структурными дефектами донорной природы. Мы считаем, что этот структурный феномен проявил себя на температурных зависимостях удельного электросопротивления  $\ln \rho(1/T)$   $ZrNiSn_{0.995}Bi_{0.005}$ .

Экспериментальным доказательством того, что примесь Bi донорная, является отрицательный знак коэффициента термоЭДС  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  (рис. 6 б, 7 б) во всем исследованном диапазоне концентраций. В свою очередь, металлизация проводимости приведет к уменьшению значений коэффициента термоЭДС  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ . Можно предположить, что в районе концентрации донорной примеси Bi,  $x > 0.01$ , которая, с одной стороны, обеспечит высокие значения электропроводности, а с другой, значение коэффициента термоЭДС будут еще относительно высокие, коэффициент термоэлектрической мощности  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  будет иметь экстремум. Из высокотемпературных участков зависимостей  $\alpha(1/T)$   $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  (рис. 6 б) вычислены значения амплитуды крупномасштабной флюктуации зон непрерывных энергий ( $\epsilon_1^\alpha$ ) и усредненной амплитуды потенциальной ямы мелкомасштабной флюктуации ( $\epsilon_1^\alpha$ ) (рис. 8). Поведение изменения значений  $\epsilon_1^\alpha$  и  $\epsilon_1^\alpha$  является прогнозируемым. Действительно, введение в полупроводник электронного типа проводимости донорной примеси сопровождается уменьшением степени компенсации полупроводника [4] и, как результат, амплитуда флюктуации уменьшается. Кроме того, имеет место корреляция, которая также наблюдалась выше, между значениями амплитуды крупномасштабной флюктуации и глубиной потенциальной ямы мелкомасштабной флюктуации: чем меньше амплитуда флюктуации, тем меньше потенциальная яма мелкомасштабной флюктуации.

Таким образом, управление термоэлектрическими характеристиками  $n$ -ZrNiSn путем легирования донорной примесью Bi сопровождается уменьшением степени компенсации полупроводника, дрейфом уровня Ферми в направлении уровня протекания зоны проводимости, реализации перехода проводимости типа диэлектрик-металл.

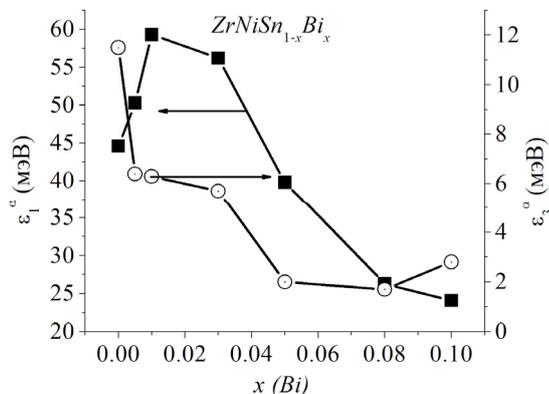


Рис. 8. Изменение значений энергий активации  $\varepsilon_1^a(x)$  и  $\varepsilon_3^a(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .

### Исследование коэффициента термоэлектрической мощности $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$

В работе [5] установлено, что условием возникновения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$  в интерметаллических полупроводниках является фиксация уровня Ферми порогом подвижности одной из зон непрерывных энергий. Принимая во внимание, что  $n$ -ZrNiSn является полупроводником электронного типа проводимости, можем предположить, что такая ситуация будет реализована введением в полупроводник незначительной концентрации донорной примеси Bi. На рис. 9 представлены концентрационные  $Z^*(x)$  и температурные  $Z^*(T)$  зависимости коэффициента термоэлектрической мощности  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ . Сделанное высшее предположение, что в районе пересечения уровней Ферми и протекания зоны проводимости  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  на зависимостях коэффициента термоэлектрической мощности будут экстремумы, находит свое подтверждение. Таким образом, полученный полупроводниковый твердый раствор  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  по своим характеристикам намного превосходит  $n$ -ZrNiSn и является перспективным термоэлектрическим материалом.

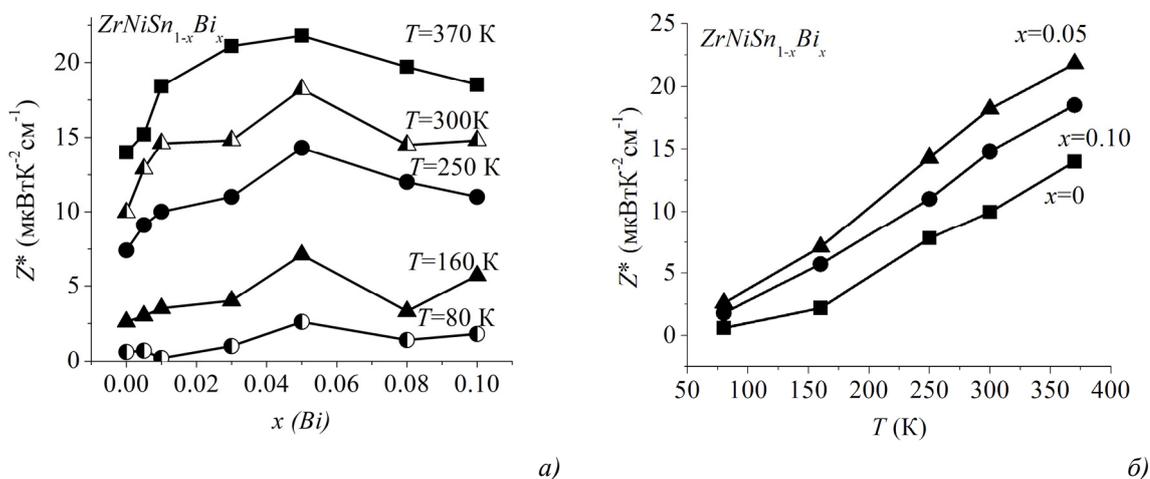


Рис. 9. Концентрационные (а) и температурные (б) зависимости коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$   $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .

## Выводы

Таким образом, в результате проведенных комплексных исследований кристаллической структуры, энергетического спектра, электрокинетических и магнитных свойств интерметаллического полупроводника  $n\text{-ZrNiSn}$ , сильнолегированного донорной примесью  $Bi$ , удалось спрогнозировать и получить новый термоэлектрический материал  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ , который по своим характеристикам намного преобладает  $n\text{-ZrNiSn}$  и является перспективным термоэлектрическим материалом.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594) Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины (№ ДР 0111U001088).

## Литература

1. Culp S.R., Poon S.J., Hickman N., Tritt T.M., Blumm J. Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800°C // Appl. Phys. Letters, Vol. 88, № 16, 042106-1-3 (2006).
2. Kawaharada Y., Uneda H., Muta H., Kurosaki K., Yamanaka S. High temperature thermoelectric properties of  $NiZrSn$  half-Heusler compounds // J. of Alloys and Compounds, Vol. 364, 59 (2004).
3. Uher C., Yang J., Hu S., Morelli D.T., Meisner G.P. Transport properties of pure and doped  $MNiSn$  ( $M = Zr, Hf$ ) // Phys. Rev. B, Vol. 59, № 13, 8615 (1999).
4. Ромака В.А. Интерметалічні напівпровідники: властивості та застосування / Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2011. – 488 с.
5. Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа  $MgAgAs$  / В.А. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.В. Стадник [и др.] // ФТП. – 2006. – Т. 40, № 11, с. 1309.
6. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S. CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment // 12 Eur. Crystallogr. Meeting / Coll. Abstr., Vol. 3, Moscow: Nauka, 155 (1989).
7. Особенности интерметаллического полупроводника  $n\text{-ZrNiSn}$ , сильно легированного атомами редкоземельных металлов / В.А. Ромака, Д. Фрушарт, Е.К. Хлил [и др.] // ФТП. – 2010 – Т. 44, № 3, с. 310.
8. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Наука, 1982. – 368 с. (пер. с англ.: Mott N.F., Davis E.A. Electron processes in non-crystalline materials, Oxford, Clarendon Press, 1979).
9. Шкловский Б.И. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // ЖЭТФ. – 1971. – Т. 61, № 2. – с. 816.
10. Шкловский Б.И. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 62, № 3. – с. 1156.

Поступила в редакцию 31.10.2011