

Л.П. Ромака<sup>1</sup>, Ю.В. Стадник<sup>1</sup>, В.В. Ромака<sup>2</sup>, В.Я. Крайовський<sup>2</sup>,  
П.-Ф. Рогль<sup>3</sup>, А.М. Горинь<sup>1</sup>

## Дослідження електронної структури напівпровідникового твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,  
e-mail: [romakal@franko.lviv.ua](mailto:romakal@franko.lviv.ua);

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

<sup>3</sup>Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія

Встановлена природа механізму генерування донорно-акцепторних пар у напівпровідниковому твердому розчині  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ . Показано, що при зайнятті атомом Ga ( $4s^2 4p^1$ ) позиції  $4b$  атомів Sn ( $5s^2 5p^2$ ) одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної (донорно-акцепторні пари) у вигляді вакансій у позиції  $4b$ . Знайдено таке просторове розташування атомів в елементарній комірці  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , коли швидкість руху рівня Фермі  $\epsilon_F$ , отримана з розрахунків розподілу густини електронних станів DOS, співпадає з експериментально встановленою з температурних залежностей питомого електроопору  $\ln\rho(1/T)$ .

**Ключові слова:** кристалічна і електронна структури, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс.

Стаття постуила до редакції 31.03.2017; прийнята до друку 05.06.2017.

### Вступ

Дослідження кінетичних та енергетичних характеристик інтерметалічних напівпровідників  $n$ - $ZrNiSn$  [1] та  $n$ - $TiNiSn$  [2], легованих акцепторною домішкою Ga, уведеною шляхом заміщення атомів Sn, виявили появу значного числа електронів невідомого походження, концентрація яких зростала поряд зі збільшенням концентрації атомів Ga. Структурні дослідження не виявили у  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  та  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  появи структурних дефектів донорної природи, які могли бути джерелом електронів, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів. У той же час уточнення кристалічної структури  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  та  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  показало [1,2], що введення атомів Ga шляхом заміщення Sn упорядковує їхні кристалічні структури: всі атоми займають власні кристалографічні позиції у відповідності до структурного типу  $MgAgAs$  [3].

Необхідно зазначити, що кристалічні структури сполук  $ZrNiSn$  (рис. 1) та  $TiNiSn$  є неупорядкованими внаслідок часткового, до  $\sim 1\%$ , зайняття атомами Ni ( $3d^8 4s^2$ ) позиції  $4a$  атомів Zr(Ti) ( $4d^2 5s^2$ ) [4], що генерує у сполуках структурні дефекти донорної природи («апріорне легування»), оскільки у Ni

більше  $d$ -електронів, а в забороненій зоні з'являються донорні стани  $\epsilon_D^1$ . Враховуючи, що атом Ga ( $4s^2 4p^1$ ) володіє на один  $p$ -електрон менше, ніж Sn ( $5s^2 5p^2$ ), то заміщення атома Sn на Ga генерує у позиції  $4b$  структурний дефект акцепторної природи, що спричинить появу у забороненій зоні домішкового акцепторного рівня, який за значного числа домішок перетвориться у домішкову акцепторну зону  $\epsilon_A$ .

Оскільки результати електрокінетичних

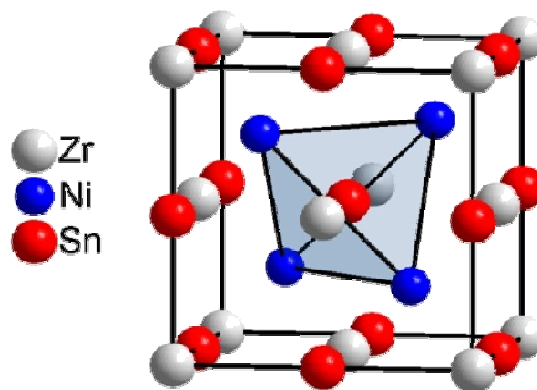


Рис. 1. Модель кристалічної структури сполуки  $ZrNiSn$  (стр. тип  $MgAgAs$ , пр. гр.  $Fm-4m$ ).

досліджень  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  та  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  [1, 2] показали, що знак коефіцієнта термо-ерс за температур  $T = 80$  К та  $T > 250$  К залишався від'ємним для усіх концентрацій домішкових атомів Ga, автори висунули припущення про одночасне з акцепторами генерування структурних дефектів донорної природи (донорно-акцепторних пар) у вигляді вакансій у позиції  $4b$  атомів Sn. Для перевірки даного припущення необхідні додаткові дослідження, зокрема, вивчення електронної структури.

Відомо, що для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів (або їхню відсутність – вакансії) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку, найменші структурні зміни змінюють локальну симетрію та розподіл густини електронних станів. У такому разі близькість результатів розрахунку розподілу густини електронних станів та результатів експериментальних досліджень енергетичних характеристик напівпровідникового матеріалу передбачає, що модель його кристалічної структури є близькою до просторового розташування атомів у кристалічній речовині. Результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами, наприклад, кінетичних чи енергетичних характеристик, дають можливість

отримати інформацію про реальну структуру кристалу, яка недоступна рентгенівським методам дослідження.

Тому метою даної роботи є розрахунок електронної структури  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  для різних варіантів просторового розташування атомів у вузлах елементарної комірки або їхньої відсутності (вакансії), та вибір такого варіанту розташування атомів чи наявних вакансій, за якого розрахована поведінка фундаментальних параметрів електронної структури напівпровідникового твердого розчину співпадає з такими, отриманими у результаті електрокінетичних досліджень роботи [1].

## I. Методики дослідження

Розрахунки електронної структури напівпровідникового твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  проводились методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [5] та LMTO у рамках теорії функціонала густини DFT. Використовували експериментальні значення періоду елементарної комірки [1] на  $k$ -сітці розміром  $10 \times 10 \times 10$  і тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [6]. Ширина енергетичного

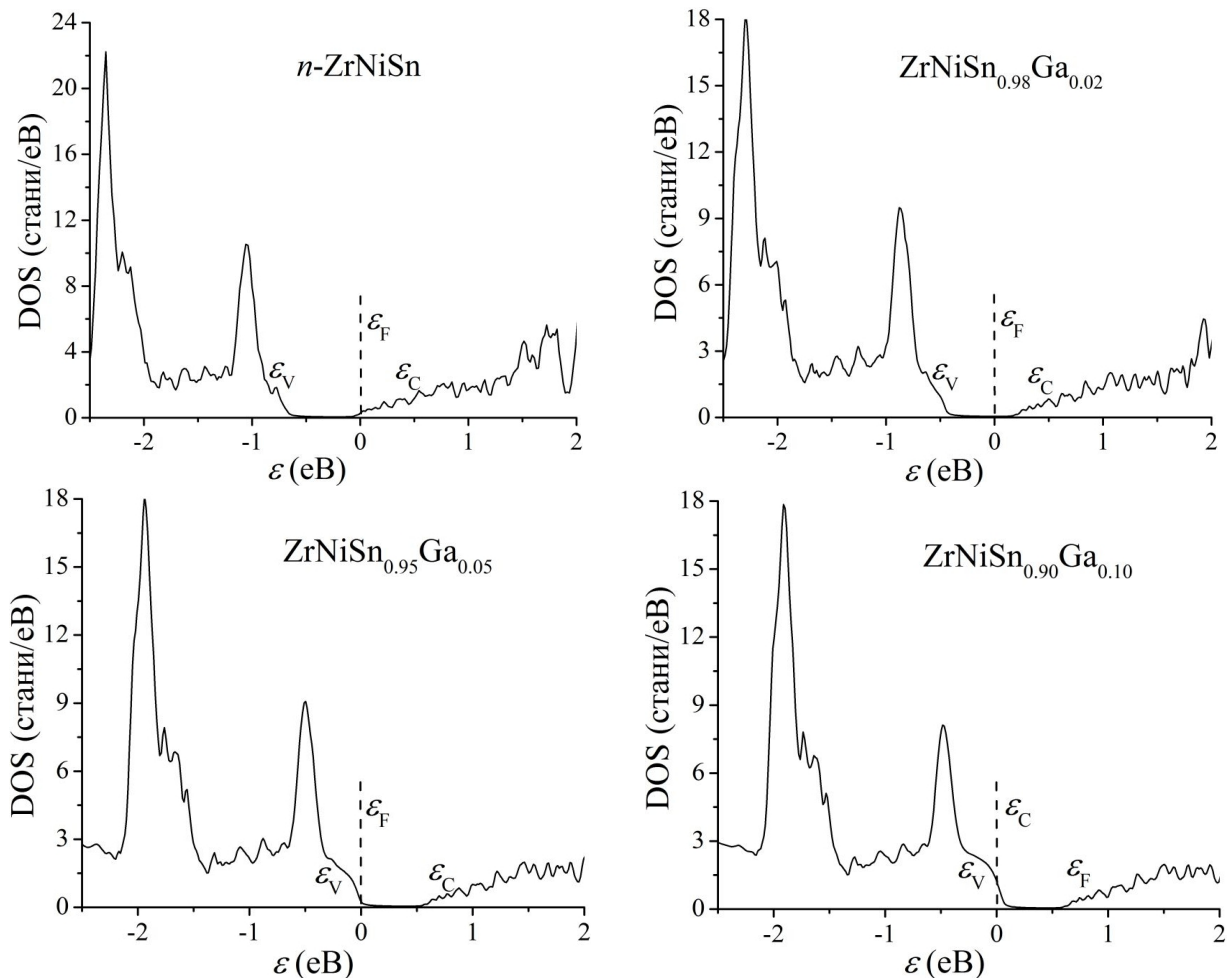


Рис. 2. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  з урахуванням заміщення атомів Sn на Ga.

вікна складала 16 еВ, а точність розрахунку положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  становила  $\pm 8$  меВ для 1000 значень енергії.

## II. Дослідження електронної структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ з урахуванням заміщення Sn на Ga

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\varepsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  та кінетичних характеристик  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  проведено розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) (рис. 2). Беручи до уваги результати структурних досліджень [1], згідно яких уведення атомів Ga у структуру  $ZrNiSn$  на ділянці концентрацій  $0 \leq x \leq 0,01$  приводить до її упорядкування шляхом витіснення атомів Ni з позиції 4a атомами Zr («заліковування» структурних дефектів), розрахунок DOS проведено для випадку упорядкованого варіанту структури з урахуванням заміщення атомів Sn на Ga.

Як видно з рис. 2, у напівпровіднику  $n$ - $ZrNiSn$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  (пунктирна лінія) розташовується біля дна зони провідності, що є характерним для напівпровідників електронного типу провідності та узгоджується з результатами електрокінетичних досліджень [1]. При уведенні в  $n$ - $ZrNiSn$  найменш досяжних в експерименті концентрацій акцепторної домішки Ga зростає ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення донорів та акцепторів), а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  починає дрейфувати від зони провідності  $\varepsilon_C$  до середини забороненої зони.

У даному контексті необхідно зазначити, що на ділянці концентрацій Ga  $0 < x \leq 0,1$  на швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  від краю зони провідності у напрямку середини забороненої зони  $\varepsilon_C$  буде впливати ще один структурний фактор, оскільки упорядкування кристалічної структури  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  супроводжується також перебудовою електронної структури. Так, якщо в  $n$ - $ZrNiSn$  у забороненій зоні існують дорні стани  $\varepsilon_D^1$  як результат

непорядкованості структури [3], то її упорядкування (витіснення Ni з позиції Zr (4a)) приводить до зменшення числа донорів та ліквідації донорної зони  $\varepsilon_D^1$ . У такому разі на ступінь компенсації, а відтак і положення рівня Фермі, на ділянці концентрацій Ga  $0 < x \leq 0,1$  впливає два фактори:

а) зайняття домішковими атомами Ga кристалографічної позиції 4b атомів Sn генерує структурні дефекти акцепторної природи, концентрація яких лінійно збільшується;

б) уведення атомів Ga упорядковує структуру  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  та зменшує число дефектів донорної природи: атоми Ni покидають позицію 4a атомів Zr.

При більших концентраціях домішки Ga рівень Фермі  $\varepsilon_F$  перетне середину забороненої зони ( $x \approx 0,025$ ) і буде рухатися до валентної зони  $\varepsilon_V$ , яку перетне за концентрації Ga  $x \approx 0,05$ : реалізується перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [7]. За таких концентрацій домішкових атомів Ga зміниться тип провідності напівпровідника, дірки стануть основними носіями струму, а ступінь компенсації  $p$ - $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  при  $x > 0,025$  буде зменшуватися.

Прогнозована поведінка рівня Фермі  $\varepsilon_F$  супроводжується цікавою поведінкою густини станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  (рис. 3, а). Так, легування  $n$ - $ZrNiSn$  акцепторною домішкою Ga очікувано приводить до зменшення значень  $g(\varepsilon_F)$ , а мінімум залежності  $g(\varepsilon_F)$  при  $x \approx 0,025$  відповідає перетину рівнем Фермі  $\varepsilon_F$  середини забороненої зони  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ . При концентраціях Ga, коли рівень Фермі  $\varepsilon_F$  перетне середину забороненої зони і буде наближатися до валентної зони  $\varepsilon_V$ , густина станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  почне прогнозовано наростати.

Розрахунок електронної структури твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  дозволяє прогнозувати його кінетичні характеристики, зокрема, поведінку коефіцієнта термо-ерс, питомого електроопору тощо. Для розрахунку значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$  у якості робочої формули використано співвідношення [7]:

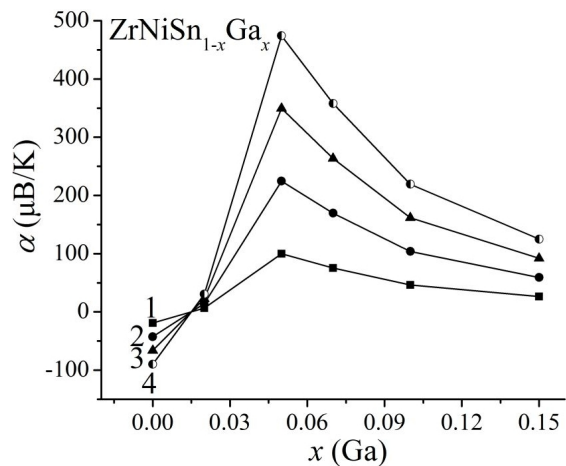
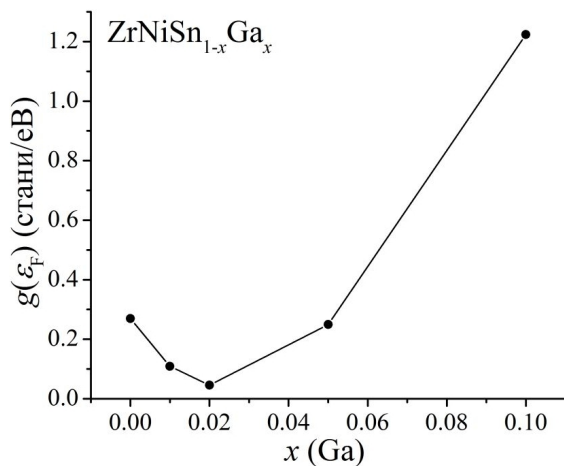


Рис. 3. Розрахунок зміни значень густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  (а) та коефіцієнта термо-ерс (б)  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  за різних температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

$$a = \frac{2p^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left( \frac{d}{de} \ln g(e_F) \right).$$

На рис. 3, б, як приклад, показана зміна значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$   $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  за різних температур. Видно, що за різних концентрацій Ga можна отримати у напівпровідниковому твердому розчині високі додатні і від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс, що є однією із умов отримання високих значень термоелектричної добротності.

Описані вище результати розрахунку DOS,  $g(\epsilon_F)$  та  $\alpha(x)$   $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  зроблено у припущенні, що реалізується класичний твердий розчин заміщення, який передбачає лише одну структурну зміну – заміщення атома Sn на атом Ga. Саме так будувалася елементарна комірка твердого розчину  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  і, як результат, обернена комірка Вігнера-Зейтца, що є першою зоною Брілюена, в якій проведено розрахунок енергії електрона.

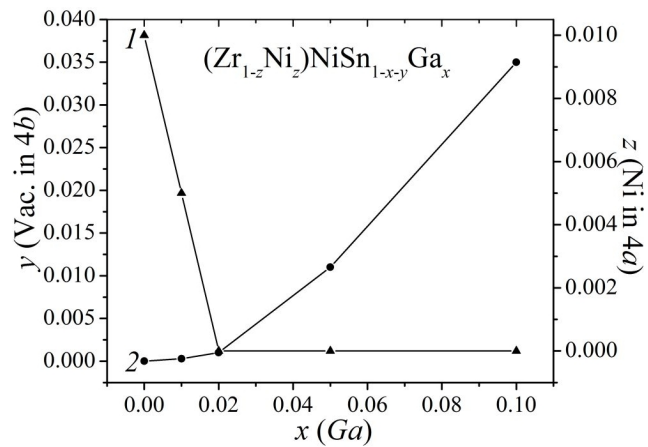
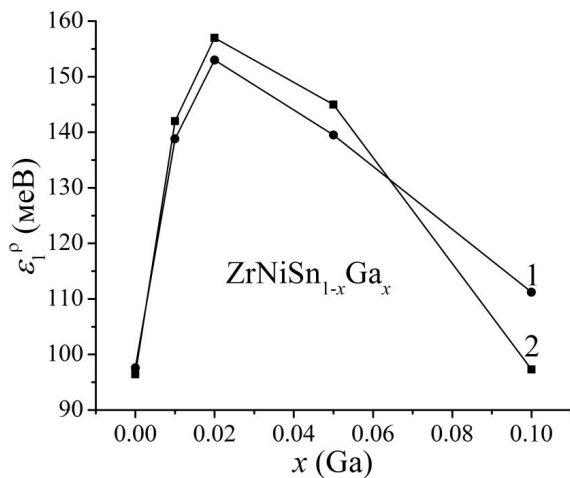
Порівняльний аналіз результатів експериментальних досліджень кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  [1] та наведених вище результатів розрахунку його електронної структури виявляє низку принципових суперечностей. Так, для всіх складів зразків  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  на температурних залежностях питомого електроопору  $\ln\rho(1/T)$  присутні високотемпературні активаційні ділянки, які показують, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташований у забороненій зоні, з якого відбувається термічна активація носіїв струму у зони неперервних енергій. У той же час результати розрахунків DOS  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  (рис. 2) прогнозують перетин рівнем Фермі  $\epsilon_F$  стелі валентної зони  $\epsilon_V$  і переходом провідності діелектрик-метал за концентрації Ga  $x \approx 0,05$ . Якщо припустити, що у  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  реалізується лише одна структурна зміна – заміщення атома Sn на атом Ga, то за концентрації акцепторної домішки Ga, наприклад,  $x = 0,15$  ( $N_A^{\text{Ga}} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), рівень Фермі  $\epsilon_F$  давно мав би перетнути валентну зону. Природно, виникає логічне

запитання, а що стримує перетин рівнем Фермі  $\epsilon_F$  валентної зони та металізації провідності за таких гігантських концентрацій домішки і змушує рівень Фермі  $\epsilon_F$  залишатися у зоні заборонених енергій, відображаючи ступінь компенсації  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ?

Інша невідповідність результатів експериментальних досліджень  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  та результатів розрахунку електронної структури стосується поведінки коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$ . Дослідження температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта термо-ерс  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ , наприклад, за температури 80 К показали [1], що знак коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$  залишається від'ємним для усіх концентрацій, а електрони є основними носіями струму. Однак результати розрахунку розподілу густини електронних станів (рис. 2) передбачають, що за концентрації  $x > 0,025$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  перетне середину забороненої зони і буде наближатися до валентної зони  $\epsilon_V$ . Це має привести до появи та збільшення концентрації вільних дірок, які стануть основними носіями струму, чому відповідають додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$ . Про зміну типу основних носіїв струму  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  також свідчать результати розрахунку зміни значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$  за різних температур (рис. 3, б).

Таким чином, розрахунки електронної структури  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  для упорядкованого варіанту кристалічної структури, коли розглядають лише заміщення атому Sn на Ga, що генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, не узгоджується з результатами кінетичних досліджень [1]. Очевидно, у напівпровідниковому твердому розчині  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  діє більш складний механізм одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи.

Напрошується висновок, що для того, щоб результати розрахунку електронної структури  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  і, зокрема, напрямок та швидкість руху рівня Фермі  $\epsilon_F$  були близькими та узгоджувалися з положенням рівня Фермі  $\epsilon_F$ , розрахованим з високотемпературних ділянок залежностей  $\ln\rho(1/T)$



**Рис. 4.** Експериментально отримана (1) і розрахована (2) залежність зміни енергії активації  $\epsilon_1^p$  з рівня Фермі на край зони провідності (а) та динаміка зміни концентрації атомів Ni (z) в позиції 4a атомів Zr (1) і вакансій (y) в позиції 4b атомів Sn (2) (б)  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ .

[1], необхідно внести суттєві зміни у просторове розташування атомів у вузлах елементарної комірки напівпровідникового твердого розчину. Для вирішення даної проблеми застосуємо *метод оптимізації* моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронної структури та фізичних властивостей  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  [8].

### III. Механізм генерування донорно-акцепторних пар у $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Для вирішення даної проблеми проведено розрахунки розподілу густини електронних станів DOS практично для всіх варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , так і ступеню зайнятості всіх позицій власними і/або чужими атомами, а також наявністю у них вакансій. Маючи експериментальні результати швидкості дрейфу рівня Фермі  $\varepsilon_F$  як енергії активації  $\varepsilon_1^p(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  (рис. 4, а, крива 1), шукали ступінь компенсації (співвідношення структурних дефектів донорної та акцепторної природи), яка задасть швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  максимально близькою до  $\varepsilon_1^p(x)$ .

На рис. 4, б показані результати розрахунку динаміки зміни всіх структурних дефектів при сильному легуванні  $n$ - $ZrNiSn$  акцепторною домішкою Ga, що забезпечує у межах похибки обчислень близькість розрахованої швидкості руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  (рис. 4, а, крива 2) та отриманої з високотемпературних ділянок залежностей  $\ln\rho(1/T)$  (рис. 4, а, крива 1). Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів в упорядкованій, однак деформованій структурі, в якій відбулися наступні зміни:

а) кристалічна структура  $n$ - $ZrNiSn$  є неупорядкованою (локальна аморфізація) через часткове зайняття, до  $\sim 1\%$  ( $z \approx 0,01$ ), атомами Ni

позиції 4a атомів Zr, що генерує у напівпровіднику структурні дефекти донорної природи (формула напівпровідника  $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$ ) [4];

б) уведення атомів Ga упорядковує структуру та зменшує число структурних дефектів донорної природи: атоми Ni покидають позицію 4a атомів Zr ( $z \rightarrow 0$ ), а формула напівпровідникового твердого розчину набирає вигляду  $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn_{1-x}Ga_x$ ;

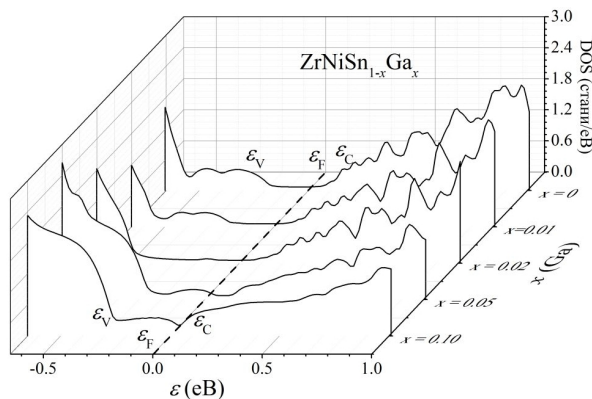
в) зайняття домішковими атомами Ga кристалографічної позиції 4b атомів Sn генерує структурні дефекти акцепторної природи;

г) генерування та збільшення числа вакансій ( $y$ ) в позиції 4b атомів Sn (кінцева формула трансформується у  $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn_{1-x-y}Ga_x$ ).

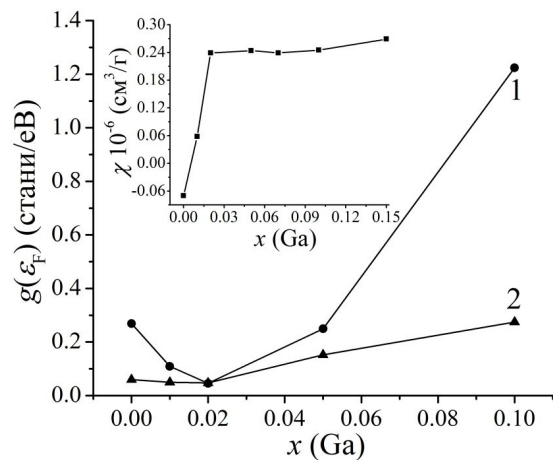
У даному контексті можемо відзначити, що одночасне генерування донорно-акцепторних пар забезпечує принцип електронейтральності у позиції 4b та стійкість структури твердого розчину.

На основі отриманих результатів просторового розташування атомів з урахуванням утворення донорно-акцепторних пар в  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  проведено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS (рис. 5, а), який адекватно відображає ступінь компенсації напівпровідникового твердого розчину. З рис. 5, а також видно, що рівень Фермі  $\varepsilon_F$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  за усіх концентрацій акцепторної домішки Ga незначно змінює своє розташування відносно краю зони провідності, що відповідає від'ємним значенням коефіцієнта термо-ерс та узгоджується з результатами електрокінетичних досліджень [1].

Результати розрахунку зміни значень густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  з урахуванням генерації донорно-акцепторних пар (рис. 5, б, крива 2) суттєво відрізняються від таких для випадку генерування у кристалі лише структурних дефектів акцепторної природи (рис. 5, б, крива 1). Видно, що густина станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  для випадку урахування генерації донорно-акцепторних пар змінюється набагато повільніше,



а



б

**Рис. 5.** Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS з урахуванням генерації донорно-акцепторних пар у  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  (а) та густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  (б)  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ : 1 – з урахуванням генерування акцепторів; 2 – з урахуванням генерування донорно акцепторних пар.

Вставка б: зміна значень магнітної сприйнятливості  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$   $\chi(x)$  за температури 300 К.

ніж для випадку генерування у напівпровіднику лише структурних дефектів акцепторної природи (заміщення Sn на Ga). Дані розрахунки відповідають результатам кінетичних досліджень  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  [1].

Цікавими виявилися результати досліджень магнітної сприйнятливості  $\chi$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  (рис. 5, б, вставка), які підтверджують зроблений висновок про одночасне генерування у твердому розчині структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Дослідження показали, що зразки  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x > 0,01$ , є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливості  $\chi$  визначається виключно електронним газом і пропорційна густині станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ . Як видно з рис. 5, б, залежність  $\chi(x)$  за  $x > 0,03$  стрімко змінює нахил, виходить на плато і практично не змінюється до  $x = 0,15$ . Тобто, збільшення концентрації акцепторної домішки і можливе збільшення концентрації вільних дірок практично не змінює значень  $g(\epsilon_F)$  напівпровідникового твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ . Така поведінка  $\chi(x)$  ( $\chi \sim g(\epsilon_F)$ ) можлива лише за умови появи у  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  носіїв струму протилежного знаку близької до дірок концентрації як результат генерування донорно-акцепторних пар, що зумовить незмінність густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ . Зазначимо, що напівпровідник  $n$ - $ZrNiSn$  не є парамагнетиком Паулі, а слабким діамагнетиком, про що свідчать від'ємні значення магнітної сприйнятливості:  $\chi(x=0) = -0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ . Тому ріст залежності  $\chi(x)$  на ділянці концентрацій  $x = 0 - 0,01$  ми не можемо приписувати збільшенню значень  $g(\epsilon_F)$ .

## Висновки

Таким чином, застосування *методу оптимізації* моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронної структури та фізичних властивостей  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  дозволило встановити механізм одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи (донорно-акцепторні пари), які змінюють ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності матеріалу. Досліджений напівпровідниковий твердий розчин  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  є перспективним термоелектричним матеріалом, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.

*Робота виконана у рамках грантів МОН України, № 0115U003257 і № 0114U005464.*

**Ромака Л.П.** - кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;

**Стадник Ю.В.** - кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;

**Ромака В.В.** – доктор технічних наук, кандидат хімічних наук, доцент;

**Крайовський В.Я.** – кандидат технічних наук, доцент, проректор;

**Рогль Петер-Франц (Rogl Peter-Franz)** – професор, доктор фізики;

**Горинь А.М.** - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, П.-Ф. Рогль, В.Я. Крайовський, А.М. Горинь, З.М. Рикавець, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 41 (2017).
- [2] В.А. Ромака, П. Рогль, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, Д. Качаровський, А.М. Горинь, Термоелектрика 3, 24 (2016).
- [3] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2015).
- [4] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013).
- [5] M. Schrueter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B 52, 188 (1995).
- [6] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
- [7] Н. Мотт, Т. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
- [8] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2011).

L.P. Romaka<sup>1</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>1</sup>, V.V. Romaka<sup>2</sup>, V.Ya. Krayovsky<sup>2</sup>,  
P.-F. Rogl<sup>3</sup>, A.M. Horyn<sup>1</sup>

## Investigation of Band Structure of $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ Semiconductor Solid Solution

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine,  
e-mail: [romakal@franko.lviv.ua](mailto:romakal@franko.lviv.ua);*

<sup>2</sup>*National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;*

<sup>3</sup>*Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich*

The mechanism of simultaneous generation of donor-acceptor pairs in  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  semiconductor solid solution is established. The modeled distribution of atoms in the crystal lattice of  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  showed that the speed of movement of Fermi level  $\varepsilon_F$ , obtained from the band structure calculations is in agreement with experimental extracted from  $\ln\rho(1/T)$  dependencies. It is shown that with substitution of Sn ( $5s^25p^2$ ) with Ga ( $4s^24p^1$ ) atoms in  $4b$  crystallographic site both acceptor and donor (vacancies in  $4b$  site) defects are generated.

**Keywords:** crystal and electronic structures, conductivity, thermopower coefficient.