

В.А. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака², В. Крайовський¹, А. Горинь²,
П. Клизуб², В. Пашкевич¹

Дослідження структурних, кінетичних та магнітних характеристик напівпровідника $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

¹Національний університет "Львівська політехніка, Львів, Україна, volodymyr.romaka@gmail.com

²Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів, Україна, lyubov.romaka@gmail.com

Досліджено особливості структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0.10$. Зроблено припущення, що при введенні атомів Zr ($4d^25s^2$) у структуру пів-Гейслерової фази ErNiSb шляхом заміщення у позиції 4a атомів Er ($5d^06s^2$) атоми Zr також одночасно можуть займати позицію 4c атомів Ni ($3d^84s^2$). Як результат, у напівпровіднику $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ одночасно генеруються як структурні дефекти донорної природи у позиції 4a і акцепторної у позиції 4c. При цьому у забороненій зоні $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ з'являються енергетичні стани домішкових донорної ε_D^2 та акцепторної ε_A^1 зон (донорно-акцепторні пари), які визначають механізми електропровідності напівпровідника.

Ключові слова: електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Подано до редакції 30.09.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

Вступ

Перспективним, однак малодослідженим класом термочувливих матеріалів структурного типу (CT) MgAgAs , є сполуки RNiSb та тверді розчини на їхній основі, де R – рідкісноземельний метал. При дослідженні фазових рівноваг в потрійних системах R–Ni–Sb встановлено існування сполук еквіатомного складу [1]. Однак для випадків легких рідкісноземельних металів (La, Ce, Pr, Nd, Sm) сполуки кристалізуються у двох CT – AlB_2 та ZrBeSi [2, 3]. Натомість, сполуки RNiSb з важкими рідкісноземельними металами кристалізуються у CT MgAgAs . У свою чергу, антимонід GdNiSb існує у двох структурних модифікаціях – високотемпературній з гексагональною структурою (CT AlB_2) та низькотемпературній – CT MgAgAs . Нагадаємо, що Gd знаходиться посередині лантаноїдного ряду і його 4f-оболонка містить 7 електронів з 14.

Сполуки RNiSb , які мають структуру типу MgAgAs , є напівпровідниками та перспективними термочувливими матеріалами [4, 5]. Саме це є

головним мотиватором нашої уваги до даного класу сполук. Поєднання високих термоелектричних характеристик та магнітних властивостей пів-Гейслерових фаз на основі рідкісноземельних та перехідних металів є гарною відправною точкою для нового класу термоелектричних матеріалів.

У [6, 7] показано, що термоелектричні властивості пів-Гейслерових фаз у багатьох випадках сильно залежать від термічної обробки, що впливає на дефектність кристалічної речовини. У цьому контексті дослідження фазових рівноваг у відповідній системі є важливим кроком для розуміння впливу способів отримання, термічної обробки та зарядового і розмірного факторів на існування сполук та твердих розчинів на їхній основі. Такі дослідження дозволяють синтезувати багатокомпонентні термочувливі матеріали зі стабільними та відтворюваними характеристиками до температури гомогенізуючого відпалу, шляхом легування пів-Гейслерових фаз.

Дослідження особливостей структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідників $p\text{-GdNiSb}$ та $p\text{-LuNiSb}$ у діапазоні

температур $T = 4.2 - 400$ К дозволило запропонувати модель кристалічної структури сполуки LuNiSb [8]. Розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS) $p\text{-LuNiSb}$ показали, що при оптимальному варіанті заповнення кристалографічних позицій сполуки LuNiSb з'являється заборонена зона між енергетичними рівнями валентної зони та зони провідності, а рівень Фермі ε_F розташовується біля краю валентної зони, чому в експерименті відповідають додатні значення коефіцієнта термо-ерс. Цей результат повністю узгоджується з результатами експериментальних досліджень.

При оптимальному варіанті заповнення кристалографічних позицій сполуки LuNiSb розрахунки DOS дають глибину залягання рівня Фермі відносно краю валентної зони: $\varepsilon_F = 28,4$ меВ, а дослідження кінетичних характеристик давали значення $\varepsilon_F = 23,9$ меВ. Зазначимо, що точність розрахунків становить ± 7 меВ (ширина енергетичного контуру (еВ) до кількості точок в енергетичному контурі). Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівень протікання валентної зони для $p\text{-LuNiSb}$, визначену з високотемпературної ділянки залежності $\ln(\rho(1/T))$, шукали ступінь компенсації напівпровідника, який забезпечить у розрахунках DOS саме таке розташування рівня Фермі ε_F . Виявилось, що найбільш прийнятним і оптимальним є варіант розташування атомів, який передбачає наступне заповнення кристалографічних позицій сполуки LuNiSb : $\text{Ni}(4c) = 92,65\% \text{ Ni} + 1,35\% \text{ Lu} + 6\% \text{ Vac}$; $\text{Lu}(4a) = 100\% \text{ Lu}$; $\text{Sb}(4b) = 100\% \text{ Sb}$. Для інших варіантів заповнення кристалографічних позицій LuNiSb , заборонена зона зникає, що передбачає металічну провідність і не узгоджується з результатами кінетичних досліджень [8].

У даному контексті цікавими видаються результати досліджень термочувливих матеріалів на основі фаз пів-Гейслера, зокрема напівпровідникового твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,15$, у якому атоми рідкісноземельного металу Er володіють локальним магнітним моментом. У представленій роботі наведено експериментальні результати структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик отриманого напівпровідникового твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,15$. Детальному вивченню особливостей кристалічної та електронної структур сполуки ErNiSb , а також процесів їхньої трансформації при уведенні домішкових атомів Zr (механізм генерування структурних дефектів та відповідних енергетичних рівнів) буде присвячена наша наступна робота.

I. Методики дослідження

Зразки $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.15$, синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері очищеного аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Для

компенсації втрат на випаровування додавали надлишок 1-3 мас.% Sb . Масиви дифракційних даних отримані на порошковому дифрактометрі DRON-4.0 ($\text{FeK}\alpha$ -випромінювання).

Кристалографічні параметри розраховані за допомогою програми FullProf Suite [9]. Хімічний і фазовий склад виготовлених зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором Tescan Vega 3 LMU (використані K - і L -спектральні лінії). Для синтезованих зразків $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) і коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді за температур $T = 80 - 400$ К та питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ методом Фарадея за температури $T = 300$ К.

II. Структурні дослідження $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Для дослідження синтезовано дві серії зразків твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ з певним інтервалом у часі. Рентгеноструктурні дослідження твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ показали, що отримані дифрактограми двох серій зразків індексуються у $CT\text{MgAgAs}$ [4] і на них відсутні відбиття сторонніх фаз. У свою чергу, дослідження елементного складу поверхні зразків встановило їхню відповідність складу шихти.

A priori ми міркували наступним чином. Якщо у сполуці ErNiSb відбувається заміщення у позиції $4a$ атомів Er ($r_{\text{Er}} = 0,178$ нм) на атоми Zr ($r_{\text{Zr}} = 0,160$ нм), очікуваним було зменшення значень періоду елементарної $a(x)$, оскільки атомний радіус Er є більший ніж Zr . Однак значення $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за концентрацій $x = 0 - 0.02$ стрімко зростають (рис. 1). За більших концентрацій, на ділянці $x = 0,02 - 0,03$, значення $a(x)$ стрімко спадають, а потім так само стрімко наростають на ділянці $x = 0,03 - 0,05$. І лише за $x > 0,05$ значення періоду комірки $a(x)$ термочувливого матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ зменшуються.

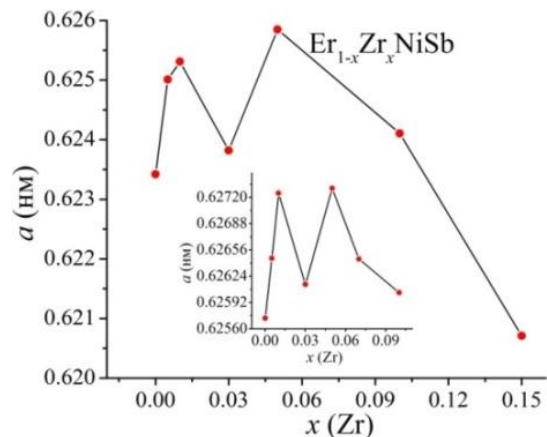


Рис. 1. Зміна значень періоду комірки $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Вставка: зміна $a(x)$ у зразках, отриманих раніше.

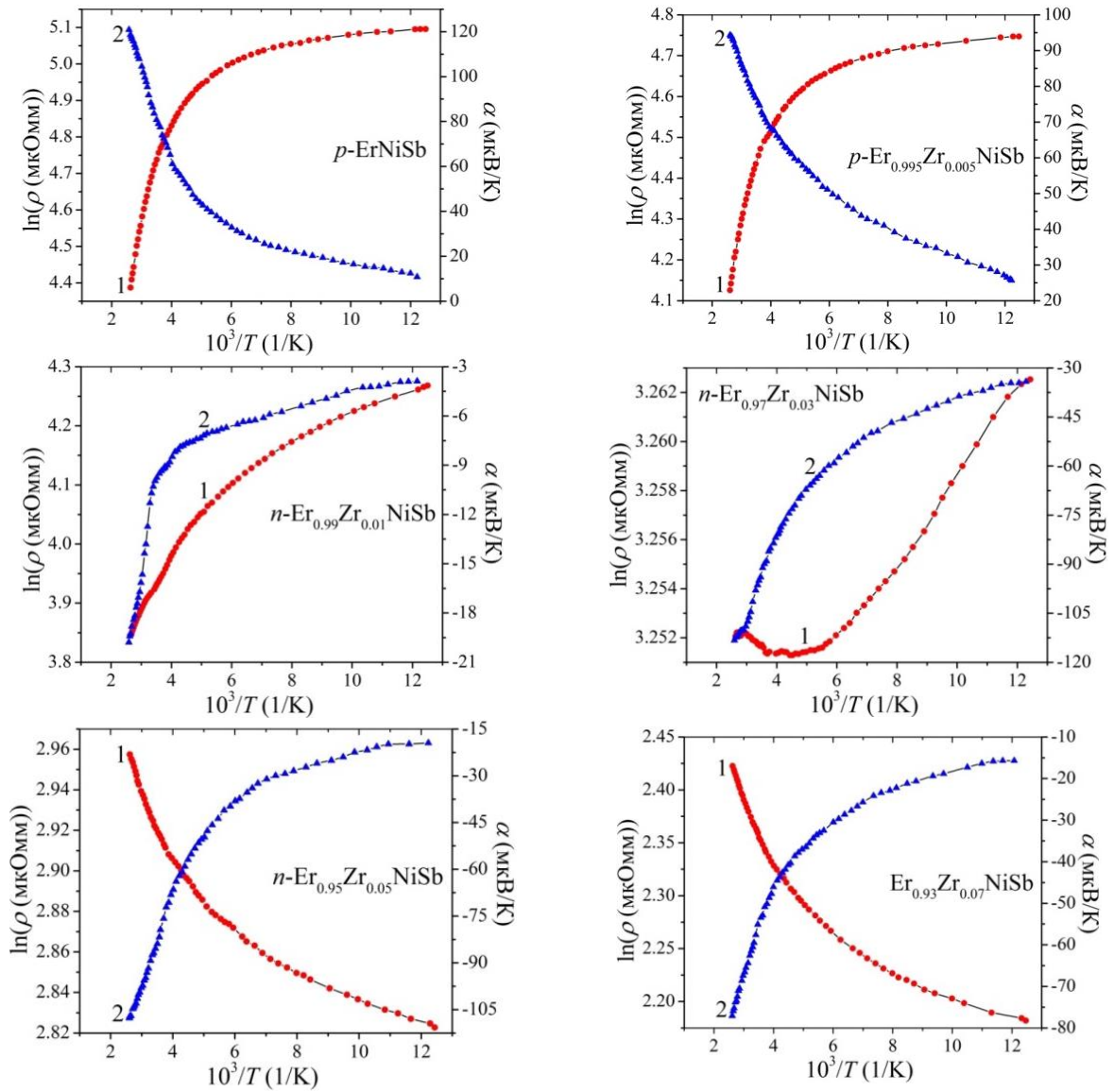


Рис. 2. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$.

Спочатку немонотонний характер зміни значень періоду комірки $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ ми пов'язували з некерованими процесами при отриманні зразків. Адже точність рентгеноструктурного методу лежить за межами концентрацій домішок у напівпровіднику та не дозволяє їх ідентифікувати. Однак, результати попередніх досліджень структурних характеристик $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, зокрема, зміни значень періоду комірки $a(x)$ для обох серій зразків показали їхню подібність (рис. 1). Це дозволяє припустити, що виявлені на залежностях $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ особливості є проявом змін структури у процесі уведення атомів Zr і не можуть бути пов'язані з якістю приготування зразків шляхом сплавлення шихти в електродуговій печі з наступним гомогенізуючим відпалюванням.

Отже, поведінка періоду комірки $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ дозволяє стверджувати, що домішкові атоми Zr, уведені у матрицю пів-Гейслерової фази ErNiSb , можуть також частково займати інші кристалографічні позиції, зокрема, позицію 4c атомів

Ni, або спричиняти появу інших структурних дефектів, наприклад, вакансій або атомів у пустотах структури [6-8].

Враховуючи, що атомний радіус Ni ($r_{\text{Ni}} = 0,124$ nm) є найменшим у $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ ($r_{\text{Sb}} = 0,159$ nm), то ріст залежності періоду комірки $a(x)$ термочутливого матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ може бути спричинений лише одночасним частковим зайняттям домішковими атомами Zr позиції 4c атомів Ni. За аналогією, збільшення значень $a(x)$ за $x = 0,03 - 0,05$ також можна пояснити витісненням атомів Ni з позиції 4c атомами Zr. З іншого боку, заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$) атомами Zr ($4d^25s^2$) генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атом Zr містить менше d-електронів. У такому випадку зразки $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,02$, будуть напівпровідниками p-типу провідності з додатними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$.

Зменшення значень періоду комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0,02 - 0,03$ може бути

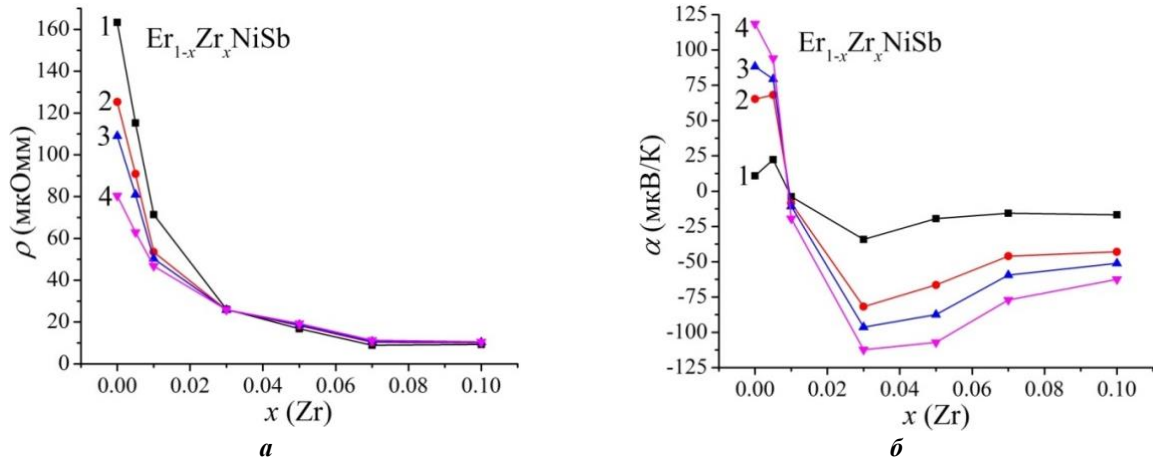


Рис. 3. Зміна значень питомого опору $\rho(x,T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (б) $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за різних температур: 1 – $T = 80$ К, 2 – $T = 250$ К, 3 – $T = 300$ К, 4 – $T = 380$ К.

спричинене зайняття домішковими атомами Zr позиції 4a атомів Er ($4f^{12}6s^2$), що генеруватиме структурні дефекти донорної природи. В експерименті значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ повинні бути від’ємними. Подібною є логіка міркувань для зразків термочутливого матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x > 0,05$, коли період комірки $a(x)$ зменшується.

Ми свідомі того, що наведені міркування стосовно елементарних заміщень у структурі $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ є далекими від складних структурних змін у реальному кристалі. Враховуючи також дефектну будову ізоструктурної сполуки LuNiSb [8], в якій у позиції 4c атомів Ni присутні вакансії (6%), а також атоми Lu (1,35%), можемо припустити складний характер змін у різних кристалографічних позиціях твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$.

Результати дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних характеристик зразків $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0.15$, у поєднанні з моделюванням цих характеристик дозволять зменшити у майбутньому варіантність моделей їхніх кристалічної та електронної структур та встановити кристалічну структуру, максимально наближену до реального стану речовини.

III. Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термо-ерс α зразків $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,10$, наведено на рис. 2, 3, відповідно. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,03$, є типовими для компенсованих напівпровідників з активаційними ділянками та зміною знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$, що вказує на наявність кількох типів активаційних механізмів електропровідності за участю електронів та дірок.

Для зразків $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $0 \leq x \leq 0.03$, у яких на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ присутні високотемпературні

активаційні ділянки, рівень Фермі ϵ_F розташований у забороненій зоні. З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln(\rho(1/T))$ обчислено значення енергії активації з рівня Фермі ϵ_F у зони неперервних енергій ϵ_1^p , а з залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ϵ_1^a , що дають значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій сильно легovanого та сильно компенсованого напівпровідника [10].

У випадку сполуки ErNiSb знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ є додатним, що вказує на дірковий тип провідності, а рівень Фермі ϵ_F лежить біля валентної зони на відстані $\epsilon_1^p = 45,2$ меВ від рівня її протікання (рис. 4). Подібне розташування рівня Фермі ϵ_F мало місце при дослідженні сполук RNiSb ($R = \text{Gd}, \text{Lu}$) [8]. При цьому, амплітуда модуляції зон неперервних енергій у напівпровіднику ErNiSb становить $\epsilon_1^a = 34,3$ меВ. Якщо припустити, що у сполуці ErNiSb , як у випадку LuNiSb , кристалографічна позиція 4c атомів Ni частково, до $\sim 1\%$, зайнята атомами Er, а також у ній присутні вакансії ($\sim 6\%$), то у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи. Це приведе

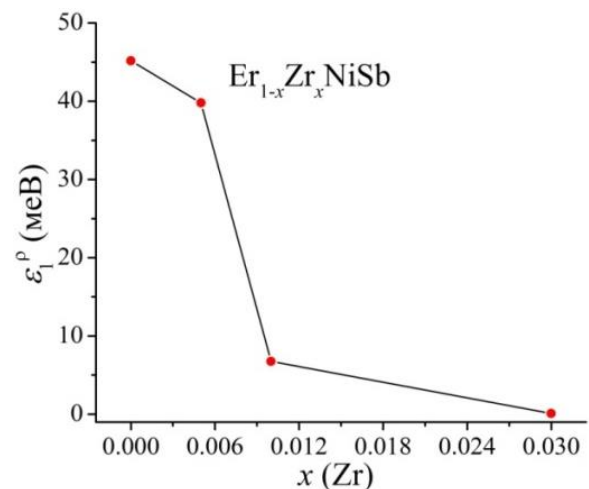


Рис. 4. Зміна значень енергій активації $\epsilon_1^p(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$.

до появи у забороненій зоні напівпровідника кількох акцепторних рівнів (зон) з різною глибиною залягання, а рівень Фермі ε_F розташується біля рівня протікання валентної зони. В експериментальних дослідженнях коефіцієнт термо-ерс $\alpha(T,x)$ матиме додатні значення. Запропонована модель просторового розташування атомів в ErNiSb узгоджується з результатами кінетичних досліджень (рис. 2, 3).

Ми планували, що заміщення у позиції $4a$ атомів Er на Zr генеруватиме у кристалі донори. При цьому значення питомого опору $\rho(x,T)$ повинні зростати через зменшення концентрації вільних дірок при іонізації акцепторів, а коефіцієнт термо-ерс $\alpha(T,x)$ мав змінити знак з додатного на від'ємний. Однак, уведення до структури сполуки ErNiSb найменшої в експерименті концентрації атомів Zr ($x = 0,005$) не змінило знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ і привело до зменшення значень питомого опору $\rho(x,T)$ (рис. 3), а глибина залягання рівня Фермі ε_F відносно рівня протікання валентної зони зменшилася до $\varepsilon_1^p = 39,8$ меВ (рис. 4).

Отриманий результат є неочікуваним, оскільки для напівпровідника p -типу це можливо лише за умови збільшення концентрації акцепторних домішок, що супроводжується ростом концентрації вільних дірок, дрейфом рівня Фермі ε_F до валентної зони та зменшенням значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за $x = 0,005$. Більше того, виходить, що домішкові атоми Zr не генерують донори і не займають кристалографічну позицію $4a$ атомів Er .

Цей експериментальний результат показує, що у кристалічній структурі напівпровідника $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0,005$, відбулися зміни, які генерують структурні дефекти акцепторної природи, що породжує в забороненій зоні ще один домішковий акцепторний рівень (зону). На це також вказує зменшення амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за $x = 0,005$ до значення $\varepsilon_1^\alpha = 17,5$ меВ (рис. 5, крива 1). Таке можливе у випадку зайняття домішковими атомами Zr кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni ($3d^84s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти саме акцепторної природи (атом Zr володіє меншим числом d -електронів, ніж Ni).

У напівпровіднику $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0,01$, знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ стає від'ємним за всіх температур, а електрони є основними носіями струму. Рівень Фермі ε_F за концентрації $x = 0,01$ тепер лежить біля зони провідності на відстані $6,7$ меВ від рівня її протікання. За більших концентрацій домішкових атомів Zr ($0,01 < x$) знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ залишається від'ємним за всіх температур, на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ зникають активаційні ділянки, а значення питомого електроопору збільшуються з ростом температури.

Металізація електропровідності $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $0,01 < x$, є результатом руху рівня Фермі ε_F до зони провідності напівпровідника з наступним перетином з рівнем її протікання. Така поведінка рівня Фермі ε_F зумовлена зростанням концентрації донорів, іонізація яких збільшує число вільних електронів. Даний результат можна пояснити заміщенням у позиції $4a$

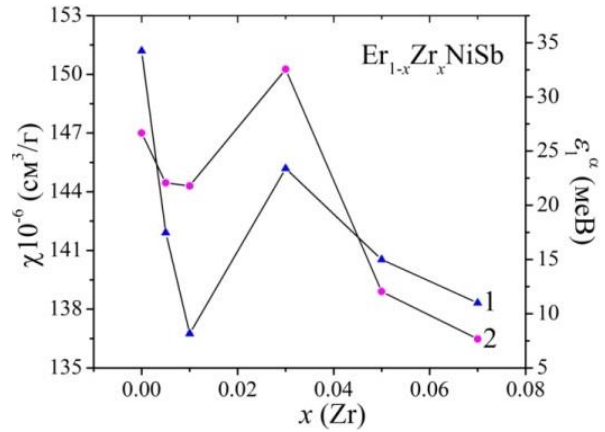


Рис. 5. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (1) і магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (2) за $T = 300$ К $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

атомів Er на Zr , що генеруватиме донори. При цьому відбувається зменшення ступеню компенсації напівпровідника, на що вказує зменшення амплітуди модуляції зон неперервних енергій від $\varepsilon_1^\alpha = 11,7$ меВ для $x = 0,01$ до $\varepsilon_1^\alpha = 8,2$ меВ для $x = 0,05$ (рис. 5).

Вимірювання магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за температури $T = 300$ К (рис. 5, крива 2) також вказують на одночасне генерування у кристалі дефектів акцепторної та донорної природи. Зразки $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ є парамагнетиками Паулі, магнітна сприйнятливість $\chi(x)$ яких визначається вільними електронами та пропорційна густині електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. За концентрацій $x > 0$ залежність $\chi(x)$ стрімко спадає і проходить через мінімум за $x = 0,01$. Надалі залежність $\chi(x)$ росте, досягає максимуму за $x = 0,03$, надалі зменшується. Оскільки $\chi(x) \sim g(\varepsilon_F)$, то ріст залежності $\chi(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ вказує на ріст густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Спад залежності $\chi(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x > 0,03$, засвідчує зменшення густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, що може бути викликане металізацією електропровідності напівпровідника.

Отриманого та наведеного масиву експериментальних результатів досліджень термочутливого матеріалу $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ недостатньо для остаточних висновків стосовно просторового розташування атомів у напівпровіднику та побудови адекватних моделей електронної структури та механізмів електропровідності. Це вимагає додаткових досліджень як кристалічної структури, зокрема, можливого існування області гомогенності сполуки ErNiSb , дослідження $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за вищих температур гомогенізованого відпалу, так і кінетичних та енергетичних характеристик у поєднанні з моделюванням цих характеристик тощо.

Висновки

Таким чином, наведені результати вказують на складний характер входження атомів Zr до структури сполуки ErNiSb . Зроблено припущення, що при уведенні атомів Zr ($4d^25s^2$) у структуру пів-

Гейслерової фази ErNiSb шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Er ($5d^06s^2$) атоми Zr також одночасно можуть займати позицію $4c$ атомів Ni ($3d^84s^2$). Як результат, у напівпровіднику $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ одночасно генеруються як структурні дефекти донорної природи у позиції $4a$ (Zr володіє більшим числом d -електронів, ніж Er), так і акцепторної у позиції $4c$ (у Ni більше $3d$ -електронів, ніж у Zr). При цьому у забороненій зоні $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ з'являються енергетичні стани домішкових донорної ε_D^2 та акцепторної ε_A^1 зон (донорно-акцепторні пари), які визначають механізми електропровідності

напівпровідника.

Ромака В.А. – професор, д.т.н., к.ф.-м.н.;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Крайовський В.Я. – професор, д.т.н.;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник;
Клизуб П.П. – студент;
Пашкевич В.З. - к.т.н., доцент.

- [1] O. Sologub, P.S. Salamakha. Rare earth antimony: [in]: Gschneidner K. (Ed.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (The Netherlands, Amsterdam 2003).
- [2] V.K. Pecharsky, J.V. Pankevich, O.I. Bodak, Sov. Phys. Crystallogr. (Ehgl. Transl) 28, 97 (1983).
- [3] K. Harties, W. Jeitschko, J. Alloys Compd. 226, 81 (1995) ([https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6)).
- [4] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, Л.П. Ромака, О.П. Гук, В.В. Ромака, М.М. Микийчук, А.М. Горинь, Новітні термочутливі матеріали та перетворювачі температури (Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2020).
- [5] I. Karla, J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Alloys Compd. 265, 42 (1998) ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2)).
- [6] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2011).
- [7] Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, A. Horyn, L. Romaka, V. Krayovskyy, I. Romaniv, M. Rokomanuk, Phys. Chem. Sol. St., 21(1), 73 (2020) (<https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.73-81>).
- [8] L.P. Romaka, D. Kaczorowski, A.M. Horyn, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovskyy, V.V. Romaka, Phys. Chem. Solid State 17(1), 37 (2016) (<https://doi.org/10.15330/pcss.17.1.37-42>).
- [9] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001) (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>).
- [10] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, NY, 1984).

V.A. Romaka¹, Yu. Stadnyk², L. Romaka², V. Krayovskyy¹,
A. Horyn², P. Klyzub², V. Pashkevych¹

Study of the Structural, Electrokinetic and Magnetic Characteristics of the $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ Semiconductor

¹National University "Lvivska Politechnika", Lviv, Ukraine, volodymyr.romaka@gmail.com

²Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, lyubov.romaka@gmail.com

Peculiarities of the structural, electrokinetic, energetic, and magnetic characteristics of $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ semiconductive solid solution, $x = 0 - 0.10$, were studied. It was suggested that when Zr ($4d^25s^2$) atoms were introduced into the structure of the ErNiSb half-Heusler phase by substitution of Er ($5d^06s^2$) atoms in $4a$ position, Zr atoms can also simultaneously occupy the $4c$ position of Ni ($3d^84s^2$) atoms. As a result, in $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ semiconductor, the structural defects of donor nature in position $4a$ and ones of acceptor nature in position $4c$ were generated simultaneously. In this case, in the band gap of $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, the energy states of impurity donor ε_D^2 and acceptor ε_A^1 bands (donor-acceptor pairs) appear and determine the electrical conductivity mechanism of the semiconductor.

Keywords: electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.