

Ромака В.А.<sup>1,2</sup>, Рогль П.<sup>3</sup>, Ромака В.В.<sup>2</sup>, Стадник Ю.В.<sup>4</sup>, Корж Р.О.<sup>2</sup>,  
Горынь А.М.<sup>4</sup>, Крайовский В.Я.<sup>2</sup>, Лах О.И.<sup>5</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 “Львовська 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,  
ул. Верингерштрассе, 42, Вена, А-1090, Австрия;

<sup>5</sup>АОЗТ «НВО «Термоприлад» им. В.И. Лаха, ул. Научная, 3, Львов, 79060, Украина

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ НОВОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

*Исследованы кристаллическая и электронная структуры, температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС интерметаллического полупроводника  $n$ - $HfNiSn$ , легированного примесью  $Sb$ , в диапазоне  $T = 80 \div 400$  К. Установлены основные механизмы электропроводности, согласующиеся с результатами теоретических исследований электронной структуры  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Показано, как это и прогнозировалось, что полученный термометрический материал  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  обладает высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую.*

**Ключевые слова:** электронная структура, уровень Ферми, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

*The crystal and electronic structures, temperature and concentration dependences of resistivity and the Seebeck coefficient of  $n$ - $HfNiSn$  intermetallic semiconductor doped with  $Sb$  were investigated in the temperature range  $T = 80 \div 400$  K. The main mechanisms of conduction were established and they are in agreement with the results of theoretical studies of electronic structure of  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . It was predicted and shown that the obtained thermometric material  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  has high efficiency of thermal into electrical energy conversion.*

**Key words:** electronic structure, Fermi level, resistivity, Seebeck coefficient.

### Введение

Известно, что интерметаллический полупроводник  $n$ - $HfNiSn$  обладает высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую, однако недостаточной для промышленного применения [1]. В то же время, оптимизация параметров термоэлектрических материалов для получения максимальных значений термоэлектрической добротности зависит от ряда факторов, в частности, концентрации носителей электрического тока, механизмов рассеяния, теплопроводности, выбора кристаллографической ориентации и

т.п. Одним из способов повышения значений термоэлектрической добротности полупроводниковых материалов является их легирование [1, 2].

В работе [3] было показано, что в интерметаллических полупроводниках структурного типа  $MgAgAs$  (half-Heusler alloys) необходимым условием достижения максимальной эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую является легирование полупроводника таким типом примесей, которые бы совпадали с типом проводимости основных носителей тока матрицы базового полупроводника.

С другой стороны, исследования [4] показали, что кристаллическая структура соединения  $HfNiSn$  является неупорядоченной: позиция атомов  $Hf$  ( $5d^26s^2$ ) до  $\sim 1\%$  занятая атомами  $Ni$  ( $3d^84s^2$ ), что генерирует в кристалле структурные дефекты донорной природы. Именно такая особенность структуры  $HfNiSn$  объясняет механизм «априорного легирования» полупроводника донорной примесью.

Таким образом, в соответствии с выводами [3], для увеличения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую необходимо легировать полупроводник  $n$ - $HfNiSn$  такой примесью, которая бы генерировала в кристалле структурные дефекты донорной природы. Одним из вариантов такого легирования является введение в соединение  $HfNiSn$  атомов  $Sb$  ( $4d^{10}5s^25p^3$ ) путем замещения атомов  $Sn$  ( $4d^{10}5s^25p^2$ ). Поскольку атом  $Sb$  обладает на один  $5p$ -электрон больше, чем атом  $Sn$ , то такое замещение должно было бы генерировать в кристалле структурные дефекты донорной природы. В таком случае, необходимо ожидать увеличения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую в  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  при подходе уровня Ферми к уровню протекания зоны проводимости полупроводника.

Цель данной работы – исследовать перспективность нового термоэлектрического материала  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  для преобразования тепловой энергии в электрическую. Предложенная работа носит комплексный характер, в ней исследован механизм и условия внедрения атомов  $Sb$  в структуру соединения  $HfNiSn$  как с привлечением экспериментальных методов анализа, так и расчетов ее электронной структуры. В частности, исследована динамика изменения кристаллической структуры  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ , установлена область существования твердого раствора, а также проведено моделирование электронной структуры и термодинамические расчеты. Кроме того, проанализированы электрокинетические и энергетические характеристики  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ , а также сравнены результаты эксперимента и сделанных расчетов, из чего вытекает степень адекватности предложенных моделей кристаллической и электронной структур полупроводника.

## Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, распределение электронной плотности (DOS), электрокинетические и энергетические характеристики  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа [5] с использованием программы Fullprof [6] получены значения периодов кристаллической решетки  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Использовались массивы данных, полученные порошковым методом (дифрактометр Guinier-Huber image plate system,  $CuK\alpha_1$ -излучение;  $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ). Химический и фазовый составы образцов контролировались с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, Zeiss Supra 55VP) и микрозондового анализатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты электронной структуры проводились методами Коринги-Кона-Ростокера (KKR) в приближении когерентного

потенциала (CPA), локальной плотности (LDA) и плоских волн (FP-LAPW) в рамках теории функционала плотности (DFT) [7]. Изменялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) и коэффициента термоЭДС ( $\alpha$ )  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  в диапазонах:  $T = 80 \div 400$  К,  $N_D^{Sb} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005$ )  $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.10$ ).

### Исследование структурных особенностей $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

С целью проверки сформулированного выше предположения относительно способа легирования  $n$ - $HfNiSn$  для получения нового термоэлектрического материала с высокими значениями термоэлектрической мощности синтезированы образцы, в которых замещены атомы  $Sn$  атомами  $Sb$ . Микрондовый анализ концентрации атомов на поверхности и сколах образцов  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  показал их соответствие исходным составам шихты, что является одним из экспериментальных доказательств прогнозируемого замещения атомов  $Sn$  атомами  $Sb$ . В свою очередь, рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что все исследуемые образцы  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  не содержат следов других фаз, кроме основной, до состава  $x = 0.1$  включительно (структурный тип  $MgAgAs$ , кубическая сингония, пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ). Согласно результатам рентгеновского фазового анализа, синтезированные образцы твердого раствора  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  являются однофазными до  $x = 0.1$  включительно. Исследование структуры  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  позволило установить, что имеет место замещение атомов  $Sn$  атомами  $Sb$ , что приводит к закономерному росту периода кристаллической решетки  $a(x)$  (рис. 1 а). Эти результаты согласовываются с различием атомных радиусов  $Sn$  ( $r_{Sn} = 0.158$  нм) и  $Sb$  ( $r_{Sb} = 0.160$  нм).

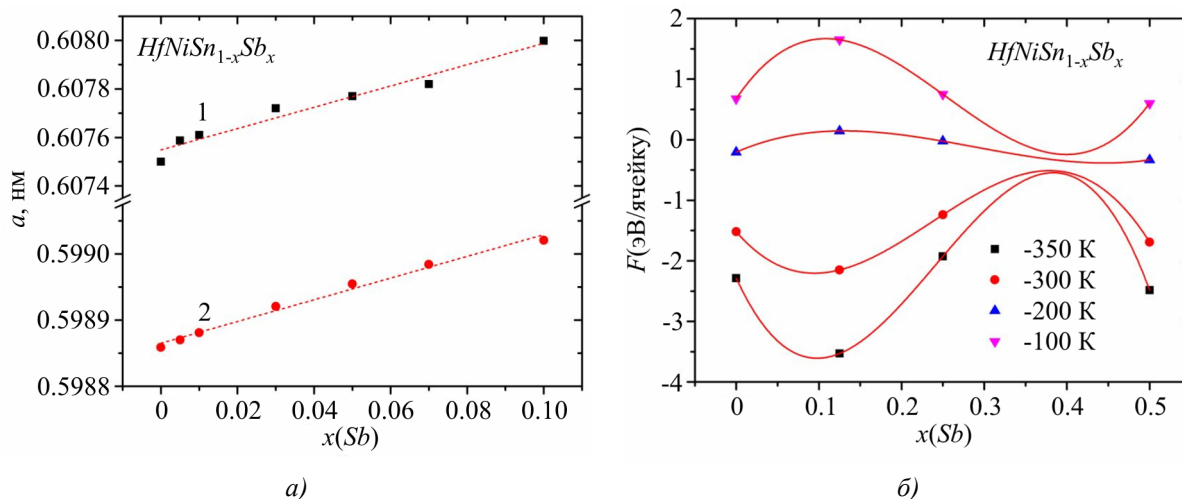


Рис. 1. Изменение значений параметра элементарной ячейки  $a(x)$ : 1 – значение эксперимента; 2 – рассчитанные значения (а) и свободной энергии  $F(x)$  (б)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ .

Уточнение кристаллической структуры порошковым методом показало, что степень занятости позиций атомов  $Sn(Sb)$  составляет 100 %, а структура  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  является упорядоченной, что создает предпосылки для получения полупроводникового материала с однозначными характеристиками, не изменяющимися при многократном циклическом нагреве и охлаждении. Заметим, что упорядоченность структуры  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  означает, что при наименьших концентрациях атомов  $Sb$ , внедренных в позицию атомов  $Sn$ , параллельно происходит процесс возвращения 1 % атомов  $Ni$ , которые занимали кристаллографическую

позицию  $Hf$ , в собственную кристаллографическую позицию [4].

Оптимизация значений параметра элементарной ячейки  $a(x)$   $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  для концентраций  $x(Sb) = 0, 0.25$  и  $0.5$  позволила получить его концентрационную зависимость (рис. 1 а). Результаты расчета подтвердили возрастание параметра элементарной ячейки, однако с положительным отклонением от линейности. Поскольку использование приближения локальной плотности приводит к недооценке значений энергии и параметров элементарной ячейки, то рассчитанные значения  $a(x)$  (рис. 1 а) являются систематически заниженными относительно экспериментальных, однако тенденция сохраняется практически одинаковой.

В свою очередь, термодинамические расчеты с использованием DFT в приближении гармонических колебаний атомов показали, что зависимость свободной энергии (потенциала Гельмгольца) при температуре 350 К проходит через минимум (рис. 1 б) при концентрации  $x(Sb) \approx 0.1$ , указывая, тем самым, на ограниченность растворимости атомов  $Sb$  в кристаллической структуре  $HfNiSn$ , что подтверждено экспериментально, однако существенно отличается от растворимости атомов редкоземельных металлов в  $HfNiSn$ , которая составляет  $\sim 0.3$  [1]. Кроме того, из рис. 1 б следует, что с увеличением температуры растворимость атомов  $Sb$  в структуре  $HfNiSn$  возрастает.

С другой стороны, расчеты распределения функции локализации электрона (ELF) в исходном  $HfNiSn$  и легированном соединении  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  указали на дополнительную локализацию электронной плотности между атомами  $Ni$  и  $Sb$  (рис. 2), что указывает на увеличение электронной плотности в кристалле за счет донорной природы примеси. На основании указанного результата можно сделать вывод, что замена  $p$ -элемента в кристаллической структуре  $HfNiSn$  значительно больше влияет на ее стабильность, чем замена атомов  $Hf$  или  $Ni$ . Поскольку система тетраэдрических ионно-ковалентных связей образовывается за счет тетраэдрической гибридизации атомных орбиталей  $Sn$ , то любые существенные изменения в количестве валентных электронов на  $p$ -орбиталях приведут к образованию более выгодных энергетически химических связей и, как следствие, к разрушению структуры типа  $MgAgAs$  [4, 8].

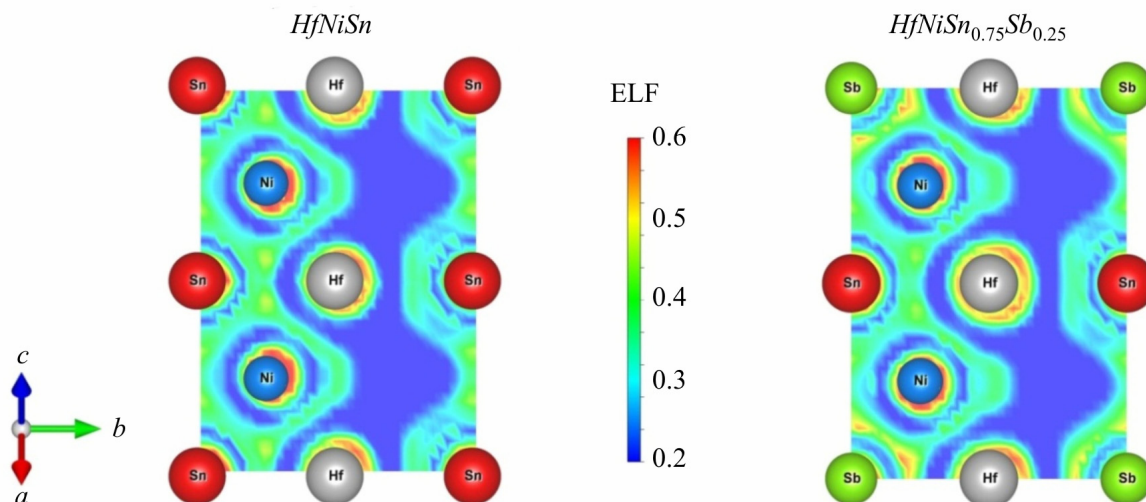


Рис. 2. Проекция функции локализации электрона (ELF) на плоскости [101] для исходного соединения  $HfNiSn$  и для состава  $HfNiSn_{0.75}Sb_{0.25}$ .

Таким образом, структурные исследования  $n-HfNiSn$ , легированного атомами  $Sb$ , показали, что они  $Sb$  занимают исключительно кристаллографическую позицию атомов  $Sn$ , генерируя в кристалле структурные дефекты донорной природы, а область растворимости атомов  $Sb$  в матрице  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  составляет  $x \leq 0.10$ .

### Исследование электронной структуры $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми  $\epsilon_F$ , ширины запрещенной зоны  $\epsilon_g$  и электрокинетических характеристик  $n-HfNiSn$ , легированного атомами  $Sb$ , выполнены расчеты распределения электронной плотности (DOS)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Принимая во внимание, что введение в соединение  $HfNiSn$  примесных атомов  $Sb$  упорядочивает ее кристаллическую структуру, расчеты DOS проведены для случая упорядоченной кристаллической структуры.

Как указано выше, введение атомов  $Sb$  в кристаллическую структуру соединения  $HfNiSn$  сопровождается генерированием структурных дефектов донорной природы. В таком случае, легирование интерметаллического полупроводника  $n-HfNiSn$  донорными примесями, структура которого уже содержит дефекты донорной природы, будет уменьшать степень компенсации, а уровень Ферми сместится в направлении зоны проводимости, проникая в нее при определенных концентрациях примесных атомов  $Sb$ . На рис. 3 а приведены результаты расчетов распределения плотности электронных состояний, изменения ширины запрещенной зоны и положения уровня Ферми для упорядоченного варианта кристаллической структуры  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Как можем видеть, при введении в  $n-HfNiSn$  наименьших достижимых в эксперименте концентраций донорной примеси  $Sb$  уровень Ферми  $\epsilon_F$  перемещается из запрещенной зоны, где в  $n-HfNiSn$  он располагался вблизи дна зоны проводимости на расстоянии  $\sim 81.3$  мэВ [9], в зону проводимости: реализуется переход проводимости диэлектрик-металл, что является переходом Андерсона [10]. При увеличении концентрации донорной примеси уровень Ферми дрейфует в зоне непрерывных энергий. Кроме дрейфа, вызванного уменьшением степени компенсации полупроводника, имеет место также и уменьшение значений ширины эффективной запрещенной зоны полупроводника  $\epsilon_g$  от  $\epsilon_g(x=0) = 287.7$  мэВ до  $\epsilon_g(x=0.01) = 181.7$  мэВ вследствие увеличения «хвостов» зон, изменяющих профиль зон непрерывных энергий (рис. 3 а).

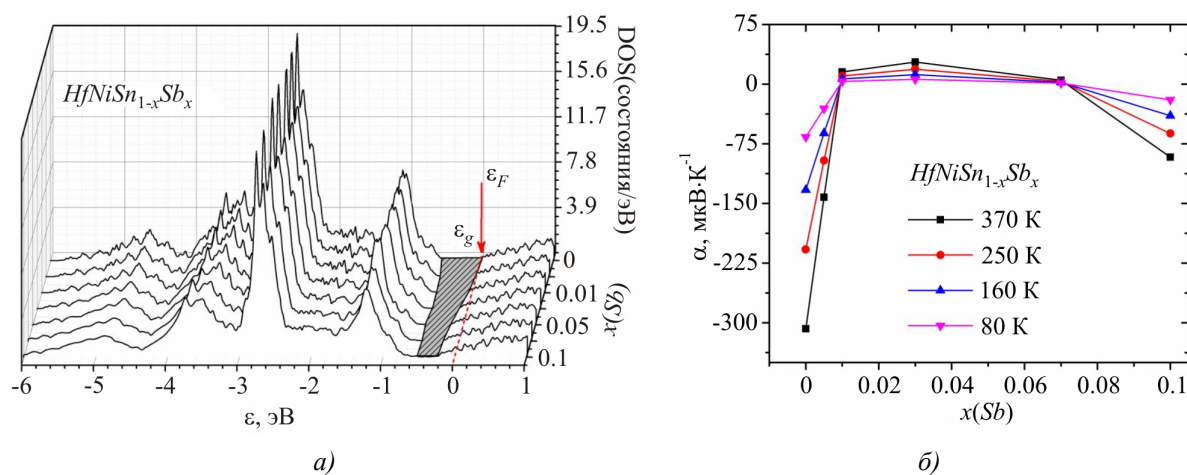


Рис. 3. Распределение электронной плотности DOS (а) и расчеты изменения значений коэффициента термоЭДС  $\alpha(x)$  при разных температурах (б)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ .

Такое поведение уровня Ферми, происходящее вследствие упорядочения кристаллической структуры полупроводника, позволяет определять механизмы проводимости и электрокинетические характеристики полупроводникового твердого раствора  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Рассчитывая электронную структуру  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ , можно прогнозировать поведение его электрокинетических характеристик. На рис. 3 б, в качестве примера, показано изменение значений коэффициента термоЭДС  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  при различных температурах.

Незначительное изменение концентрации примеси, при которой имеет место переход проводимости диэлектрик-металл, позволяет получать в  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  высокие значения коэффициента термоЭДС ( $\alpha$ ) и электропроводности ( $\sigma$ ), что обеспечит высокие значения коэффициента термоэлектрической мощности ( $Z^* = \alpha^2/\sigma$ ). Кроме того, высокие значения коэффициента термоЭДС ( $\alpha$ )  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  в широком температурном диапазоне делают данный твердый раствор также перспективным термометрическим материалом для изготовления чувствительных элементов термоэлектрических термометров.

Таким образом, результаты расчетов распределения электронной плотности  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ , выполненные на основе результатов структурных исследований, указывают на донорную природу генерированных структурных дефектов, а экспериментальные исследования позволяют проверить адекватность результатов расчетов, а следовательно и выбранной модели структуры полупроводника.

### Исследование электрокинетических и энергетических характеристик $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  и коэффициента термоЭДС  $\alpha(1/T)$  для образцов  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ ,  $0 \leq x \leq 0.10$ , которые меняются в полном соответствии с результатами расчетов распределения электронной плотности, приведены на рис. 4.

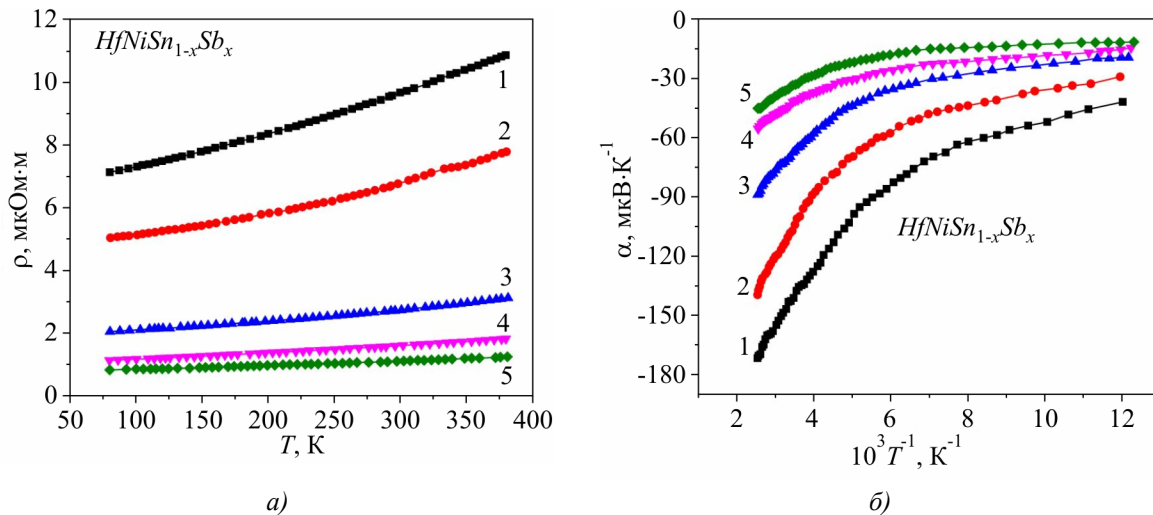


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  (а) и коэффициента термоЭДС  $\alpha$  (б)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ : 1 –  $x = 0.005$ ; 2 –  $x = 0.01$ ; 3 –  $x = 0.03$ ; 4 –  $x = 0.07$ ; 5 –  $x = 0.10$ .

Добавление наименьших концентраций атомов  $Sb$  приводит к увеличению значений удельного электросопротивления ( $\rho$ ) при возрастании температуры, а на его температурных зависимостях отсутствуют активационные участки. Такое поведение  $\rho(T)$  является характерным для металлического типа проводимости, что является возможным при приближении

уровня Ферми  $\varepsilon_F$  к краю зоны проводимости на величину, близкую к значению  $k_B T$ , или в случае вхождения в зону непрерывных энергий.

Кроме того, значения удельного электросопротивления стремительно уменьшаются (рис. 5 а) при увеличении концентрации примесных атомов  $Sb$  в структуре соединения  $HfNiSn$ , что является возможным лишь при генерировании в кристалле дефектов донорной природы и увеличении концентрации свободных электронов. Так, например, при  $T = 80$  К значение  $\rho(x)$  стремительно уменьшается от  $\rho_{x=0} = 1071.1$  мкОм·м до значения  $\rho_{x=0.005} = 7.14$  мкОм·м. Такое поведение  $\rho(x)$  обусловлено увеличением значений плотности состояний на уровне Ферми при уменьшении степени компенсации полупроводника, которое было предусмотрено расчетами его электронной структуры. То, что уровень Ферми смещается именно в направлении зоны проводимости при легировании  $n$ - $HfNiSn$  донорной примесью  $Sb$  показывают зависимости изменения значений коэффициента термоЭДС во всем температурном и концентрационном диапазонах (рис. 5 б). Так, значение коэффициента термоЭДС, например, при 80 К, изменяются от  $\alpha_{x=0} = -178.1$  мкВК<sup>-1</sup> до значения  $\alpha_{x=0.005} = -41.5$  мкВК<sup>-1</sup>, что указывает на приближение уровня Ферми к краю зоны проводимости полупроводника.

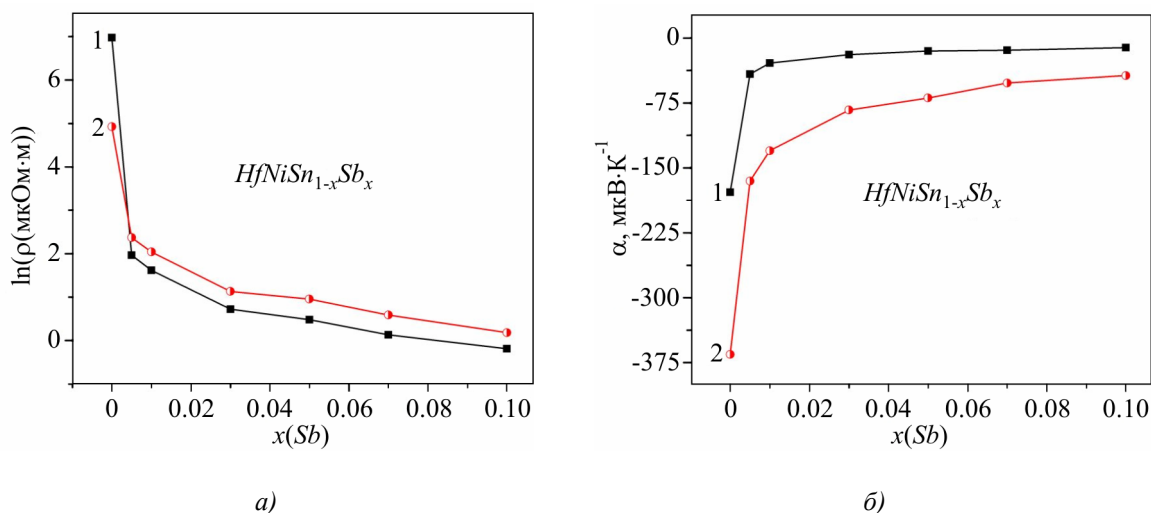


Рис. 5. Изменение значений удельного электросопротивления  $\rho(x)$  (а) и коэффициента термоЭДС  $\alpha(x)$  (б)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  при разных температурах: 1 –  $T = 80$  К; 2 –  $T = 380$  К.

Одним из подтверждений того, что примесные атомы  $Sb$  генерируют в структуре соединения  $HfNiSn$  дефекты донорной природы, является характер изменения значений амплитуды крупномасштабной флуктуации зон непрерывных энергий ( $\varepsilon_1^\alpha$ ) и усредненной амплитуды потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации ( $\varepsilon_3^\alpha$ ) (рис. 6 а)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ , вычисленных из высоко- и низкотемпературных участков зависимостей  $\alpha(1/T)$ , соответственно [1].

Введение в  $n$ - $HfNiSn$  донорной примеси  $Sb$  сопровождается уменьшением степени компенсации полупроводника [10], что вызовет уменьшение значений амплитуды флуктуации (уменьшение значений  $\varepsilon_1^\alpha$ ). Кроме того, наблюдается также корреляция между значениями амплитуды крупномасштабной флуктуации ( $\varepsilon_1^\alpha$ ) и глубиной потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации ( $\varepsilon_3^\alpha$ ): чем меньше является амплитуда флуктуации, тем меньше потенциальная яма мелкомасштабной флуктуации [10].

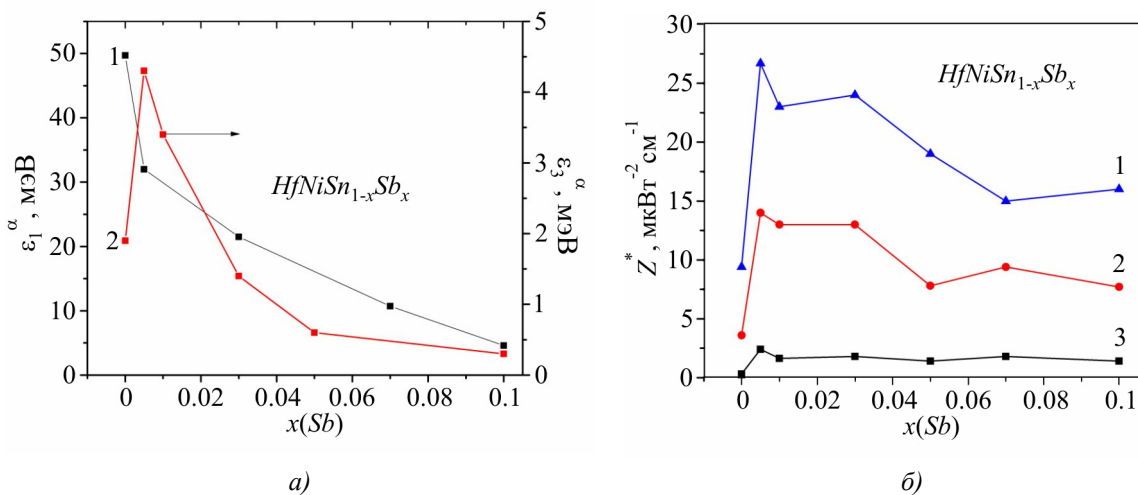


Рис. 6. Изменение значений энергий активации  $\varepsilon_1^\alpha$  (1) и  $\varepsilon_3^\alpha$  (2) (а) и коэффициента термоэлектрической мощности  $Z$ ) (б)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  при разных температурах: 1 –  $T = 380$  К; 2 –  $T = 250$  К; 3 –  $T = 80$  К.

Таким образом, легирование интерметаллического полупроводника  $n-HfNiSn$  донорной примесью  $Sb$  характеризуется увеличением значений электропроводности при относительно высоких значениях коэффициента термоЭДС. Это является залогом получения высоких значений коэффициента термоэлектрической мощности в полупроводниковом твердом растворе  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ .

### Исследование коэффициента термоэлектрической мощности $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

На рис. 6 б представлены концентрационные зависимости изменения значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$   $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Можем видеть, что именно при наименьшей концентрации донорной примеси,  $x = 0.005$ , значения коэффициента термоэлектрической мощности являются максимальными. Такое поведение  $Z^*(x)$   $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  является понятным и предполагалось на основе результатов расчетов распределения электронной плотности полупроводника.

### Выводы

Таким образом, на основании приведенных результатов можем утверждать, что полученный твердый раствор  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  является новым перспективным термоэлектрическим материалом и по своим характеристикам, в частности, значениям коэффициента термоэлектрической мощности, намного превосходит такие значения в  $n-HfNiSn$ . Кроме того, значения коэффициента термоэлектрической мощности увеличиваются при увеличении температуры, что расширяет диапазон их возможного применения.

Работа выполнена в рамках гранта Национальной академии наук Украины, № 106U000594.

### Литература

1. Ромака В.А. Интерметаллические полупроводники: свойства и применение / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник. – Львов.: Львовская политехника, 2011. – 488 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.



3. V.A. Romaka, D. Fruchart, Yu.V. Stadnyk, J. Tobola, Yu.K. Horelenko, M.G. Shelyapina, L.P. Romaka and V.F. Chekurin, Conditions for the Attainment of Maximum Values of Thermoelectric Power Factor in the Intermetallic Semiconductors of  $MgAgAs$  Structural Type, *Semiconductors* 40 (11), 1289 – 1395 (2006).
4. V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, and V. Krajovsky, Peculiarities of Structural Disorder in Zr- and Hf- Containing Heusler and Half-Heusler Stannides, *Intermetallics* 35, 45 – 52 (2013).
5. V.K. Pecharsky, P.U. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (NY, Springer, 2005), 713 p.
6. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378-381, 118 – 123 (2001).
7. M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann and G.G. Reddy, First-Principles Investigations of Atomic Disorder Effects on Magnetic and Structural Instabilities in Transition-Metal Alloys, *Phys. Rev. B* 52, 188 (1995).
8. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов / В.К. Григорович. – М.: Наука, 1988. – 296 с.
9. V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, Yu.V. Stadnyk, E.K. Hlil, V.Ya. Krajovsky, and A.M. Horyn, Features of Conduction Mechanisms in  $n$ - $HfNiSn$  Semiconductor Heavily Doped with  $Rh$  Acceptor Impurity, *Semiconductors* 47 (9), 1145-1152 (2013).
10. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.

Поступила в редакцию 06.11.2013.