

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

## Дослідження електронної структури напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів, 79005, Україна, e-mail: [stadnykyu@gmail.com](mailto:stadnykyu@gmail.com);

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка", Львів, 79013, Україна,

<sup>3</sup>Інститут досліджень твердого тіла, IFW-Dresden, 01069 Дрезден, Німеччина

Досліджено особливості електронної та кристалічної структур напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  ( $x = 0 - 0,10$ ). Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\varepsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  та кінетичних характеристик  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  розраховано розподіл густини електронних станів (DOS). За результатами розрахунків електронної структури та вимірювання електротранспортних властивостей напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  визначено механізм одночасного генерування структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Встановлено, що у забороненій зоні  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  з'являються енергетичні стани домішкових донорної  $e_D^2$  та акцепторної  $e_A^1$  зон (донорно-акцепторні пари), які визначають механізми електропровідності напівпровідника.

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

Стаття поступила до редакції 22.04.2019; прийнята до друку 15.06.2019.

### Вступ

Представлена робота завершує дослідження механізмів провідності напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , розпочате в [1]. Експериментальні дослідження структурних, кінетичних та енергетичних характеристик показали суперечливий характер входження атомів V у матрицю напівпровідника  $n$ -ZrNiSn. Так, значення періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$  неочікувано збільшувалися з ростом концентрації V. Оскільки атомний радіус V ( $r_V = 0,134$  нм) менший, ніж Zr ( $r_Zr = 0,160$  нм), логічним було зменшення значень  $a(x)$ .

З іншого боку, заміщення у кристалографічній позиції  $4a$  атомів Zr ( $4d^25s^2$ ) атомами V ( $3d^34s^2$ ) повинно генерувати структурні дефекти донорної природи, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  за певних концентрацій донорів мав перетнути рівень протікання зони провідності. При цьому провідність напівпровідника  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  повинна була змінитися з активаційної на металічну [2]. Однак, наявність високотемпературних активаційних ділянок на залежностях  $\ln\rho(1/T)$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$  навіть за «гігантських» концентрацій донорної домішки ( $N_D^V \approx 1,9 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> для  $x = 0,10$ ) та від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  засвідчують, що рівень Фермі  $\varepsilon_F$  знаходиться у забороненій зоні біля дна зони провідності  $\varepsilon_C$  [1]. У

напівпровіднику  $n$ -типу, який легують донорами, це може бути за умови, що в  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , окрім донорів, одночасно з'являються структурні дефекти акцепторної природи за невідомим механізмом, які компенсують донори (захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію). Такий процес здатен сповільнити рух рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до зони провідності  $\varepsilon_C$ .

Виявилось також, що швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до зони провідності  $\varepsilon_C$  не є однаковою на різних концентраційних ділянках домішки V. За найменшої концентрації домішки  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ,  $x = 0,01$ , рівень Фермі  $\varepsilon_F$  зі швидкістю  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 77,8$  меВ/% V стрімко наблизився до рівня протікання зони провідності  $\varepsilon_C$  на відстань 19,8 меВ, тоді як у  $n$ -ZrNiSn він знаходився на відстані 97,6 меВ. Однак, за більших концентрацій V відбувається стрімке зменшення швидкості руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у напрямі до зони провідності. Так, на ділянці концентрацій  $x = 0,01 - 0,03$  швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  становить  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 2,2$  меВ/% V, а на ділянці  $x = 0,03 - 0,10$  стає ще меншою і рівна  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 0,7$  меВ/% V. Оскільки концентрація домішкових атомів V, які повинні генерувати донори, вводиться у матрицю  $n$ -ZrNiSn за лінійним законом, то за таким же законом мав би рухатися рівень Фермі  $\varepsilon_F$  до рівня протікання зони провідності  $\varepsilon_C$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$ . Можна припустити, що причиною «гальмування» руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до

зони провідності є одночасне з донорами генерування в  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  структурних дефектів акцепторної природи за невідомим механізмом. Наведені експериментальні результати [1] показують, що в  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , окрім донорів, генеруються акцептори.

Зазначимо, що структурні дослідження не виявили таких дефектів, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів дослідження. Встановлення такого механізму є метою даної роботи, що дозволить прогнозувати характеристики термоелектричного матеріалу  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ .

## I. Методики дослідження

Розрахунки електронної структури твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  проводили методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [3]. Термодинамічні розрахунки проведено у наближенні гармонійних коливань (LMTO) у рамках теорії функціонала густини DFT. Використовували значення постійної решітки у  $k$ -просторі розміром  $10 \times 10 \times 10$  та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [4]. Ширина енергетичного вікна становила 22 eV, а точність розрахунку положення рівня Фермі  $\epsilon_F \pm 8$  meV.

## II. Моделювання енергетичних, кінетичних та структурних характеристик $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Виходячи з того, що наведені вище результати досліджень  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  не дали відповіді стосовно механізмів генерування структурних дефектів різної природи, вирішимо обернену задачу. 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 порушення змінюють локальну симетрію та розподіл густини електронних станів у напівпровіднику. У такому разі адекватність результатів розрахунку розподілу густини електронних станів DOS та результатів експериментальних досліджень енергетичних характеристик напівпровідникового матеріалу передбачає, що модель його кристалічної структури є адекватною просторовому розташуванню атомів у реальному матеріалі. Тому результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами, наприклад, електрокінетичних чи енергетичних характеристик, дають можливість отримати інформацію про реальну структуру кристалу, яка недоступна рентгенівським методам дослідження [2].

Маючи експериментальні результати швидкості

дрейфу рівня Фермі  $\epsilon_F$  як енергії активації  $\epsilon_1^p(x)$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$  [1], шукали ступінь компенсації (співвідношення структурних дефектів акцепторної та донорної природи), яка задасть швидкість руху рівня Фермі  $\epsilon_F$  максимально близькою до  $\epsilon_1^p(x)$ . Розраховувалася електронна структура  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічних позицій усіх атомів власними або чужими атомами. На основі нових результатів просторового розташування атомів у кристалічній структурі  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  уточнено розрахунок розподілу густини електронних станів та, зокрема, густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ , а також, наприклад, коефіцієнта термо-ерс за різних температур, які узгоджуються з результатами експериментальних досліджень.

### а). Розрахунок DOS $Zr_{1-x}V_xNiSn$ для упорядкованого варіанту структури.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\epsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  та кінетичних характеристик  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  розраховано розподіл густини електронних станів (DOS). Проведемо аналіз результатів розрахунку DOS для упорядкованого варіанту структури напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  (рис. 1), в якій відбувається заміщення у кристалографічній позиції  $4a$  атомів Zr на V. Як уже згадувалося, заміщення атомів Zr на V генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи (у V більше  $3d$ -електронів, ніж в Zr), а в забороненій зоні поблизу зони провідності  $\epsilon_C$  утворюється домішковий донорний рівень (зона)  $e_D^2$ . Нагадаємо, що в  $n$ -ZrNiSn рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташований у донорній зоні  $\epsilon_D^1$ , утвореній у результаті часткового, до  $\sim 1\%$ , зайняття атомами Ni кристалографічної позиції  $4a$  атомів Zr (механізм «ап'юріорного легування» [5]). При цьому структура сполуки ZrNiSn невпорядкована.

З рис. 1 видно, що за найменших концентрацій донорної домішки V рівень Фермі  $\epsilon_F$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$  починав дрейфувати у напрямі зони провідності  $\epsilon_C$  і

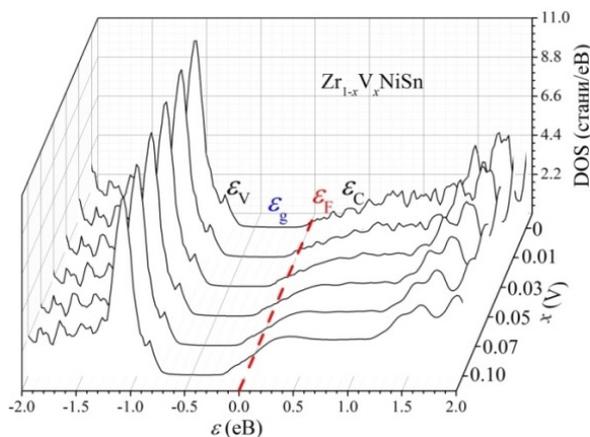
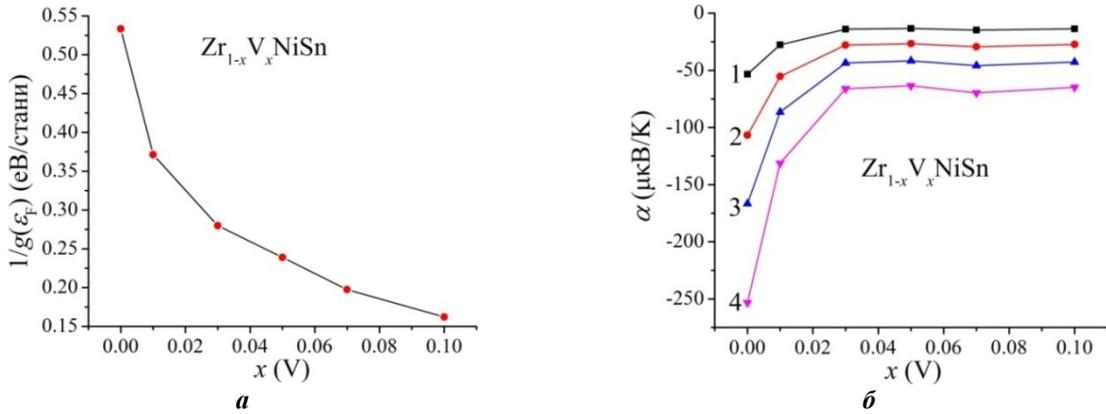


Рис. 1. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованої структури  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ .



**Рис. 2.** Розрахунок зміни значень  $1/g(\epsilon_F)$  (а) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  (б)  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

розташовувався у домішковій донорній зоні  $e_D^1$  [1]. За концентрації домішки V,  $x \geq 0,01$ , рівень Фермі  $\epsilon_F$  перетне рівень протікання зони провідності  $\epsilon_C$ : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона [6]). Цілком зрозуміло, що електрони і надалі є основними носіями електрики  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , а в експерименті отримаємо від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$ .

Для даної моделі структури  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  за малих концентрацій V, коли рівень Фермі  $\epsilon_F$  наближається до рівня протікання зони провідності  $\epsilon_C$  на відстань  $k_B T$ , відбувається стрімкий ріст значень густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$  через ріст концентрації вільних дірок при іонізації донорів  $e_D^2$  (рис. 2, а). Надалі, при входженні рівня Фермі  $\epsilon_F$  у зону провідності  $\epsilon_C$ , зміна значень  $g(\epsilon_F)$  відбувається набагато повільніше. На рис. 2, а наведена залежність, обернена до густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ , значення якої пропорційні питомому електроопору напівпровідникового матеріалу, та розрахована зміна значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  на (рис. 2, б).

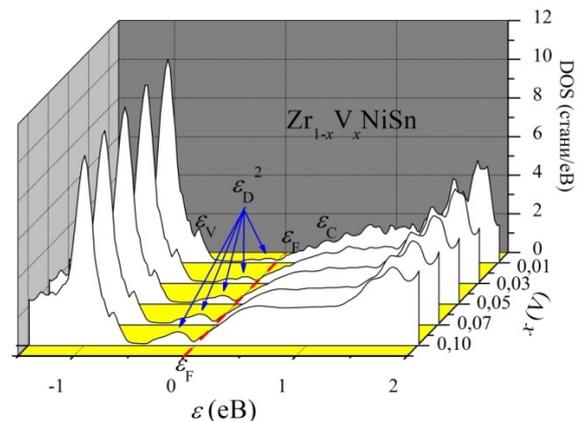
Розглянута упорядкована модель структури напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  не узгоджується з результатами експериментальних досліджень [1], де на залежностях  $\ln\rho(1/T)$  за високих температур за всіх концентрацій домішки V мала місце активація електронів у зону провідності. Це є свідченням того, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  з невідомих причин не перетнув рівень протікання зони провідності і надалі залишається у забороненій зоні  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ . Очевидно, варіант упорядкованої моделі структури напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  не відповідає просторовому розташуванню атомів у реальному кристалі.

**б). Розрахунок DOS  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  для неупорядкованого варіанту структури.**

З точки зору фізики напівпровідників зрозуміло, що причиною «гальмування» руху рівня Фермі  $\epsilon_F$  у його русі до зони провідності  $\epsilon_C$  є одночасне генерування у  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Питання полягає у тому, в який спосіб генеруються акцептори?

На рис. 3 показано розподіл густини електронних станів для неупорядкованого варіанту структури  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ . З рис. 3 слідує, що в  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  при заміщенні атомів Zr на V та появи структурних дефектів донорної природи у забороненій зоні генерується протяжна донорна зона  $e_D^2$ , розмір якої росте при збільшенні концентрації атомів V і займає значну частину забороненої зони  $\epsilon_g$ .

З іншого боку, враховуючи, що у Ni ( $3d^8 4s^2$ ) більше 3d-електронів, ніж у V ( $3d^3 4s^2$ ), а атомний радіус Ni ( $r_{Ni} = 0,124$  нм) незначно менший від атомного радіусу V, ми припустили, що при введенні у напів-Гейслерову фазу  $ZrNiSn$  атомів V останні можуть одночасно у різних співвідношеннях займати як позицію 4a атомів Zr, так і позицію 4c атомів Ni. У разі часткового зайняття атомами V позиції 4c атомів Ni значення періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$  будуть збільшуватися (як в експерименті [1]), а в забороненій зоні утвориться домішкова акцепторна зона  $e_A^1$ , на яку «виморозиться» відповідне число вільних електронів. При цьому рівень Фермі  $\epsilon_F$  повільно дрейфує до зони провідності  $\epsilon_C$ , знаходячись у забороненій зоні між



**Рис. 3.** Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для неупорядкованої структури  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ .

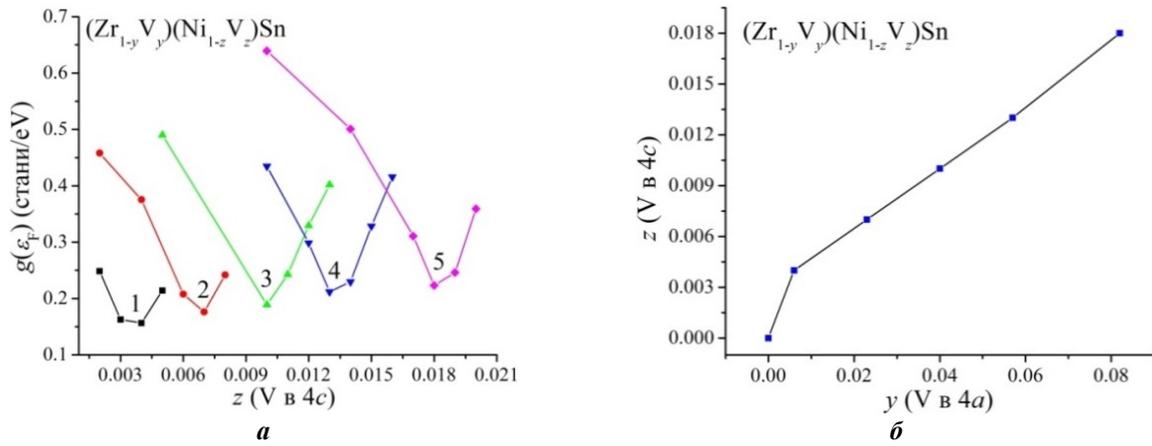


Рис. 4. Розрахунок зміни густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ : 1 –  $x = 0,01$ ; 2 –  $x = 0,03$ ; 3 –  $x = 0,05$ ; 4 –  $x = 0,07$ ; 5 –  $x = 0,10$  (a) та числа донорів ( $y$ ) і акцепторів ( $z$ ) у мінімумах залежності  $g(\epsilon_F)$  / (b)  $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$ .

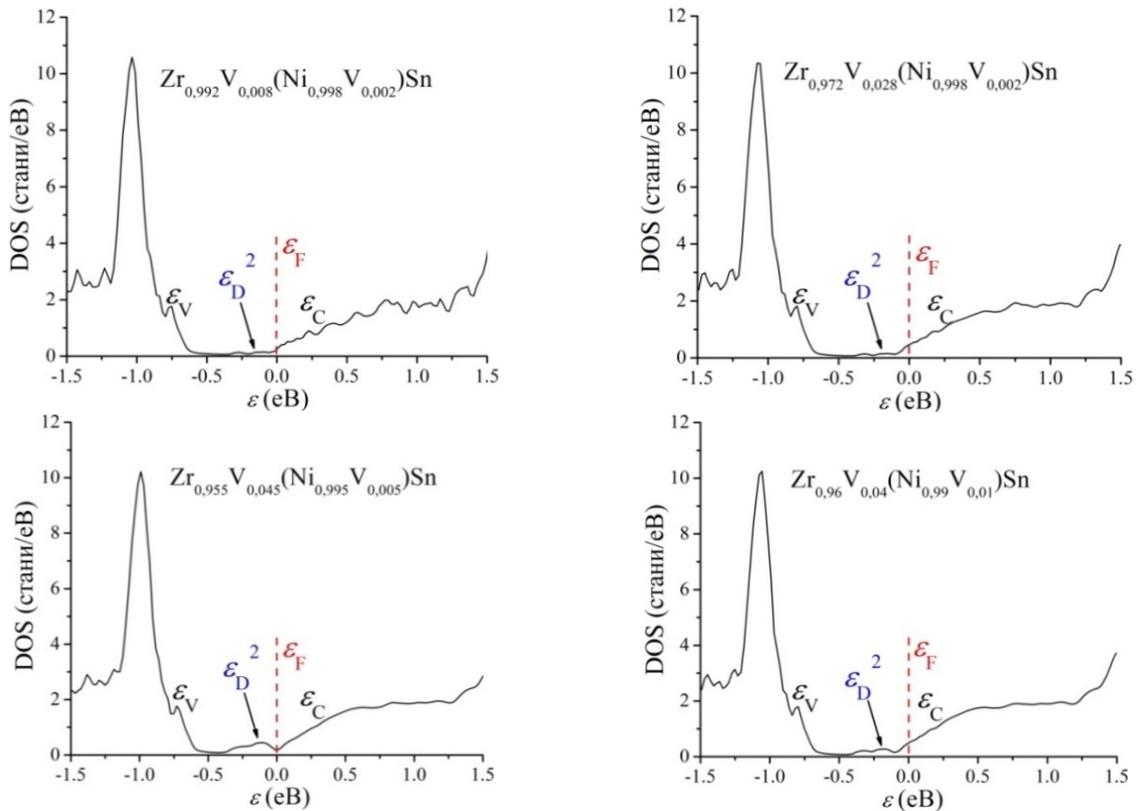


Рис. 5. Розрахунок DOS для неупорядкованої структури  $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$  для концентрацій атомів V в позиції 4c атомів Ni, де з'являється мінімум густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$

енергетичними станами донорної зони  $e_D^2$  та рівнем протікання зони провідності  $\epsilon_C$ .

Таке положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  забезпечить, з одного боку, активацію електронів у зону провідності (наявність активаційних ділянок на залежностях  $\ln\rho(1/T)$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ), а з іншого – значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  залишатимуться від'ємними, що відповідає результатам вимірювань [1]. Окрім того, процес зміни ступеню компенсації напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  може сповільнити рух рівня Фермі  $\epsilon_F$  до зони провідності  $\epsilon_C$ .

При розрахунках DOS (рис. 4) ми умовно розділили загальну концентрацію атомів V(x) між двома позиціями: 4a атомів Zr (y) та 4c атомів Ni (z). В сумі атоми V (x) у позиціях 4a атомів Zr (y) та 4c атомів Ni (z) дорівнюють загальній концентрації домішки ванадію  $x = y + z$  у досліджених зразках  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ :  $x = 0,01$ ,  $x = 0,03$ ,  $x = 0,05$ ,  $x = 0,07$  та  $x = 0,10$ . При цьому формула твердого розчину трансформується у  $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$ . Тобто, збільшуючи вміст атомів V у позиції 4c атомів Ni ми одночасно на таку ж кількість зменшуємо концентрацію V у позиції 4a атомів Zr і навпаки. З точки зору фізики напівпровідників це означає:

збільшуючи концентрацію акцепторів в  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  ми одночасно на таку ж величину зменшуємо концентрацію генерованих донорів. Тобто, співвідношення структурних дефектів акцепторної та донорної природи (ступінь компенсації) забезпечують розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у забороненій зоні напівпровідника.

На рис. 4а показано зміну густини станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  для досліджених зразків  $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$  у залежності від концентрації атомів V у кристалографічній позиції 4c атомів Ni (z). Наприклад, для зразка  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ,  $x = 0,01$ , густина станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  проходить через мінімум за концентрації V у позиції 4c атомів Ni  $z \approx 0,004$  (рис. 4, а, крива 1), а для зразка  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ,  $x = 0,10$ , залежність Фермі  $g(\varepsilon_F)$  проходить через мінімум за концентрації V у позиції 4c  $z \approx 0,018$  (рис. 4, а, крива 5).

З іншого боку, якщо рівень Фермі  $\varepsilon_F$  знаходиться у домішковій донорній зоні  $e_D^2$ , то одночасне генерування донорів та акцепторів у різних співвідношеннях буде змінювати ступінь компенсації, що змінить положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$ , а також значення густини станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$ . Значення  $g(\varepsilon_F)$  будуть найменшими за умови, коли генеровані в кристалі структурні дефекти акцепторної природи (V у позиції 4c) змінять ступінь компенсації у такий спосіб, що рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташується у забороненій зоні між рівнем протікання зони провідності та енергетичними станами донорної зони  $e_D^2$  (рис. 4). Зрозуміло, що чим вищою буде загальна концентрація атомів V в  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , то мінімум на залежності густини станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  буде мати місце за більших концентрацій акцепторів. На рис. 5 наведено результати моделювання розподілу густини електронних станів для неупорядкованої структури  $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$  для концентрацій атомів V у позиції 4c атомів Ni, де з'являється мінімум густини

станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$ .

## Висновки

Таким чином, наведені результати розрахунків DOS показують, що при уведенні атомів V у структуру напів-Гейслерової фази  $ZrNiSn$  атоми V одночасно заміщують атоми Zr у позиції 4a і займають позицію 4c атомів Ni. Як результат, у напівпровідниковому матеріалі  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  одночасно генеруються структурні дефекти донорної (V володіє більшим числом d-електронів, ніж Zr) та акцепторної (у Ni більше 3d-електронів, ніж у V) природи. При цьому, у забороненій зоні  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  з'являються енергетичні стани домішкових донорної  $e_D^2$  та акцепторної  $e_A^1$  зон (донорно-акцепторні пари), які визначають механізми електропровідності напівпровідника. Результати розрахунків пояснюють особливості зміни значень періоду елементарної комірки  $a(x)$ , питомого електроопору  $\rho(T,x)$ , коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$  та рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у напівпровідниковому твердому розчині  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  [1], що дозволяє моделювати характеристики термоелектричного матеріалу у широкому концентраційному та температурному діапазонах.

**Стадник Ю.В.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;

**Ромака В.В.** - д.т.н., к.х.н., доцент;

**Ромака В.А.** – професор, д.т.н., к.ф.-м.н.;

**Горинь А.М.** - к.х.н., старший науковий співробітник;

**Ромака Л.П.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;

**Крайовський В.Я.** - к.т.н., доцент, проректор;

**Романів І.М.** – аспірант.

- [1] В.А. Ромака, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, А.М. Горинь, В.Я. Крайовський, І.М. Романів, П.І. Гаранюк, ФХТТ, 20 (1), 33 (2019). (DOI: 10.15330/pcss.20.1.33-39).
- [2] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2011).
- [3] M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B Vol. 52, 188 (1995). (DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188>).
- [4] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
- [5] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.11.022>.
- [6] Н. Мотт, Т. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).

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

## Investigation of Electronic Structure of $Zr_{1-x}V_xNiSn$ Semiconductive Solid Solution

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 79005, Ukraine; e-mail: [stadnykyu@gmail.com](mailto:stadnykyu@gmail.com);

<sup>2</sup>National University "Lvivska Politechnika", Lviv, 79013, Ukraine

<sup>3</sup>Institute for Solid State Research, IFW-Dresden, 01069 Dresden, Germany

The peculiarities of electronic and crystal structures of  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  ( $x = 0-0.10$ ) semiconductive solid solution were investigated. To predict Fermi level  $\varepsilon_F$  behavior, band gap  $\varepsilon_g$  and electrokinetic characteristics of  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , the distribution of density of electronic states (DOS) was calculated. The mechanism of simultaneous generation of structural defects of donor and acceptor nature was determined based on the results of calculations of electronic structure and measurement of electrical properties of  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  semiconductive solid solution. It was established that in the band gap of  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  the energy states of the impurity donor  $e_D^2$  and acceptor  $e_A^1$  levels (donor-acceptor pairs) appear, which determine the mechanisms of conduction of semiconductor.

**Keywords:** resistivity, thermopower coefficient, Fermi level.