

КЕРУВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

© Крайовський В., 2016

Досліджено енергетичні, кінетичні та магнітні характеристики термометричного матеріалу $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ у діапазонах: $T = 80\text{?}1400$ К, $x=0.01\text{?}0.15$ і напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кГс. Показано, що характеристики $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ чутливі до зміни температури і можуть бути основою для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термо-ерс.

The electron energy state, magnetic and transport characteristics of thermometric materials $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ were investigated in the $80\text{?}1400$ K temperature range and at charge carriers concentration from $x=0.01\text{?}0.15$ and $H \leq 10$ kGs. The material $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ is sensitive to the temperature change and could be used as the basis for the sensitive thermoelectric devices. We investigated the crystal structure, electron density of states (DOS) and the kinetic and energy characteristics of n-TiNiSn heavily doped with the Ga impurity. Samples were synthesized at the laboratory of the Institute of Physical Chemistry, Vienna University. The $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ crystal-lattice periods were determined by X-ray analysis with the use of the Full-prof software. We employed a data array obtained by the powder method using a Guinier-Huber image plate system. The chemical and phase compositions of the samples were determined using a Zeiss Supra 55VP scanning electron microscope and an EMPA energy dispersive X-ray analyzer. The electronic structure was calculated by the Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) technique in the coherent potential approximation (CPA) and local density approximation (LDA), as well as the full-potential linearized plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT). In the calculations, we used experimental values of the lattice constant on a k grid $10 \times 10 \times 10$ in size and the Moruzzi–Janak–Williams exchange-correlation potential parametrization. The width of the contoured energy window was 16 eV. The number of energy values for DOS calculations was 1000.

To predict the behavior of the Fermi level, band gap, and electrokinetic characteristics of n-TiNiSn heavily doped with the Ga impurity, the electron density distribution (DoS) was calculated. The calculated results pretending to be adequate to experimental studies should account for complete information on the semiconductor’s crystalline structure. To obtain more accurate results, we calculated the DoS for almost all possible cases of the mutual substitution of atoms at sites of the TiNiSn unit cell. Shows the result most consistent with experimental data. It was found that the disordered structure $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$, of the TiNiSn compound is most probable. We note that the same result was obtained from structural studies of TiNiSn. The partial (to 1 at %) substitution of Sn atoms with Ga atoms generates donor-type structural defects in the crystal, and the Fermi level is in the band gap which becomes narrower.. In this semiconductor model, the Fermi level is in the band gap which is $\epsilon_g \approx 282$ meV.

The same question arises when analyzing the behavior of the dependences (x) and (x) in $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$. For example, the (x) variation in the concentration range $0.02 \leq x \leq 0.10$ shows that the modulation amplitude of the continuous energy bands of $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$ HDCSs increases. Indeed, the activation energies (x) increase from $(x = 0.05) = 38.3$ meV to $(x = 0.07) = 59.2$ meV. As we already noted, such behavior is possible only when compensating electrons appear in the p-type semiconductor due to the ionization of donors whose appearance was not initially assumed. In $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$ samples, $x > 0.05$, the decrease in (x) indicates a decrease in the modulation amplitude of the continuous energy bands, which is possible only when the degree of compensation of $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$ decreases due to a decrease or termination of the generation of donor-type structural defects. Thus, the initial assumption that n-ZrNiSn doping with Ga atoms by substituting Ti atoms is accompanied by the generation of only donor-type structural defects in the crystal does not allow consistent explanation of the behavior of the energy characteristics of $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$ HDCS. The variations in the activation energy of hopping conduction (x) and the modulation amplitude of the continuous energy bands (x) unambiguously prove the existence of a donor source in $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$. Further, we will identify the possible mechanism for the appearance of donors. The series of studies on the crystalline structure, energy spectrum, and

electro-kinetic parameters of the n-TiNiSn intermetallic semiconductor heavily doped with the Ce impurity allowed determination of the variation in the degree of compensation of the semiconductor due to the generation of both structural defects of donor nature during the substitution of Sn atoms with Ga atoms and defects of donor nature during the partial substitution of Ni sites with Sn atoms. The mechanism of the degree of compensation of the semiconductor as the result of the crystal structure transformation during doping, leading to the generation of structural defects of donor nature was established. The results of the electronic structure calculation are in agreement with experimental data and the TiNiSn_{1-x-y}Ga_x semiconductor is a promising thermetric material. The results are discussed in the framework of the heavily doped and compensated semiconductor model by Shklovsky-Efros.

Key words: electronic structure, resistivity, thermo-power coefficient.

1. Постановка проблеми

Одним із способів керування характеристиками термометричних матеріалів є генерування у кристалі структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що за певних умов істотно змінює значення коефіцієнта термо-ерс та питомого електроопору [1]. Дослідження структурних, кінетичних та магнітних характеристик твердого розчину TiNiSn_{1-x}In_x [2] виявило складний механізм входження атомів In у структуру. У [2] показано, що, незважаючи на меншу кількість *p*-електронів In порівняно з атомами Sn, в TiNiSn_{1-x}In_x, одночасно генеруються структурні дефекти акцепторної та донорної природи, а рівень Фермі ϵ_F залишається ближчим до рівня протікання зони провідності, ніж до валентної зони, на що вказували від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс. Було показано, що атоми In займають лише кристалографічну позицію Sn, зумовлюючи за $x \approx 0,02$ зміну типу основних носіїв струму з електронів на дірки, а рівень Фермі ϵ_F рухається у напрямку валентної зони. Відсутність зміни знака значень коефіцієнта термо-ерс з від'ємного на додатний спостерігається і в межах TiNiSn_{1-x}Al_x [3].

Наведені результати структурних, енергетичних, кінетичних та магнітних характеристик TiNiSn_{1-x}Ga_x є першим етапом вивчення природи генерованих структурних дефектів, які визначають його механізми електропровідності і дають змогу керувати характеристиками матеріалу.

2. Методика досліджень

Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, CuK α_1), а за допомогою програми Fullprof [4] розраховано структурні характеристики. Склад зразків контролювався за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури визначались методами Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [5] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [6]. Точність розрахунку положення рівня Фермі ϵ_F становить ± 8 меВ. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термо-ерс (α) по відношенню до міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків TiNiSn_{1-x}Ga_x у діапазонах: $T = 80?1400$ К, $x=0.01?0.15$ і напруженості магнітного поля $H=10$ кГс.

3. Дослідження кристалічної та електронної структур TiNiSn_{1-x}Ga_x

Рентгенівський фазовий аналіз засвідчив, що усі зразки TiNiSn_{1-x}Ga_x. Оскільки атомний радіус Ga ($r_{Ga} = 0,141$ нм) є меншим за такий самий у Sn ($r_{Sn} = 0,162$ нм), то зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ TiNiSn_{1-x}Ga_x також є доказом заміщення Sn на Ga (рис. 1). Моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ TiNiSn_{1-x}Ga_x у разі зайняття атомами Ga кристалографічної позиції атомів $4b$, атомів Sn показало, що зменшення значень періоду $a(x)$ відбувається набагато швидше, ніж показують результати експерименту (рис. 1, крива 2). Зважаючи, що атоми Ga ($3d^{10}4s^24p^1$) мають на один *p*-електрон менше, ніж атоми Sn ($4d^{10}5s^25p^2$), зайняття атомами Ga кристалографічної позиції Sn повинно супроводжуватися генеруванням у кристалі TiNiSn_{1-x}Ga_x структурних дефектів акцепторної природи, а отже, можна очікувати, що зміниться тип основних носіїв струму з електронів на дірки, що матиме відображення у зміні знака коефіцієнта термо-ерс з від'ємного на додатний. Отже, поведінка періоду елементарної комірки $a(x)$ TiNiSn_{1-x}Ga_x вказує на існування у кристалі невідомого досі джерела структурних дефектів донорної природи.

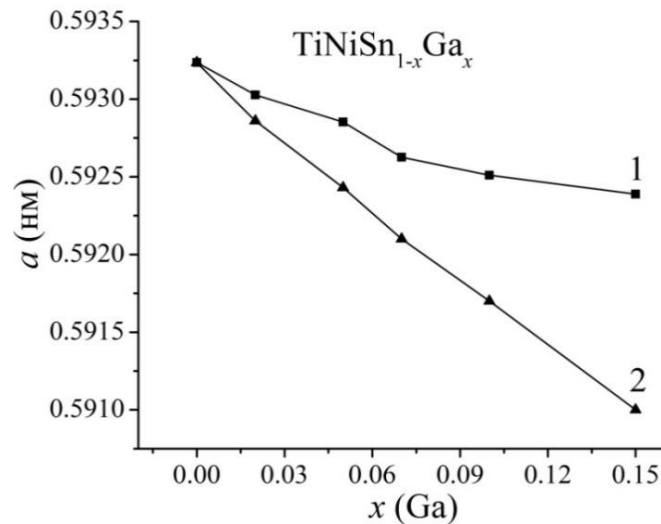


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$:
1 – експеримент; 2 – розрахунок

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F та кінетичних характеристик $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ проведено розрахунок густини електронних станів (DOS). Розрахунок DOS проведено для випадку зайняття Ga позиції атомів Sn. Як бачимо з рис. 2, а, при введенні в n - TiNiSn найменших концентрацій акцепторної домішки Ga рівень Фермі ε_F починає дрейфувати від зони провідності ε_C на відстані ~ 16.9 меВ, від якої він розташовувався [2], у напрямку валентної зони ε_V , яку перетне за певних концентрацій Ga. Під час перетину рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони ($x \approx 0.025$) і подальшого руху у напрямку валентної зони зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стають дірки.

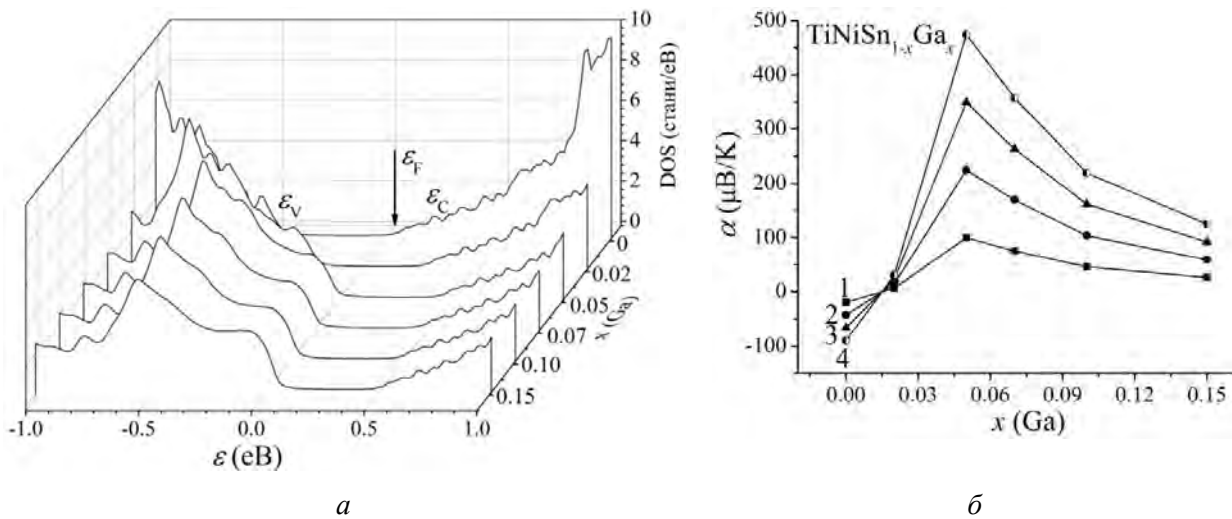


Рис. 2. Розрахунок густини електронних станів DOS (а) та зміни значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (б) $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за умови зайняття атомами Ga кристалографічної позиції атомів 4b та Sn

Своєю чергою, розрахунок електронної структури $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ дає змогу прогнозувати його характеристики, зокрема коефіцієнта термо-ерс. Для розрахунку коефіцієнта термо-ЕРС a як робочої формули використане співвідношення [1]:

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

де $g(\varepsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі. На рис. 2, б показана зміна значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ за різних температур. Бачимо, що за усіх температур $\alpha(x)$ змінює знак з від'ємного на

додатний за $x \geq 0.025$, засвідчуючи, що відбувається зміна типу основних носіїв струму від електронів до дірок.

Отже, результати розрахунку густини електронних станів $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, виконані на основі результатів структурних досліджень, підтверджують прогнозовану акцепторну природу структурних дефектів. Наведені нижче результати експериментальних досліджень покажуть відповідність результатів розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

4. Дослідження кінетичних та енергетичних характеристик $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ для $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $x = 0,01-0,15$ є типовими для напівпровідників (рис. 3–5).

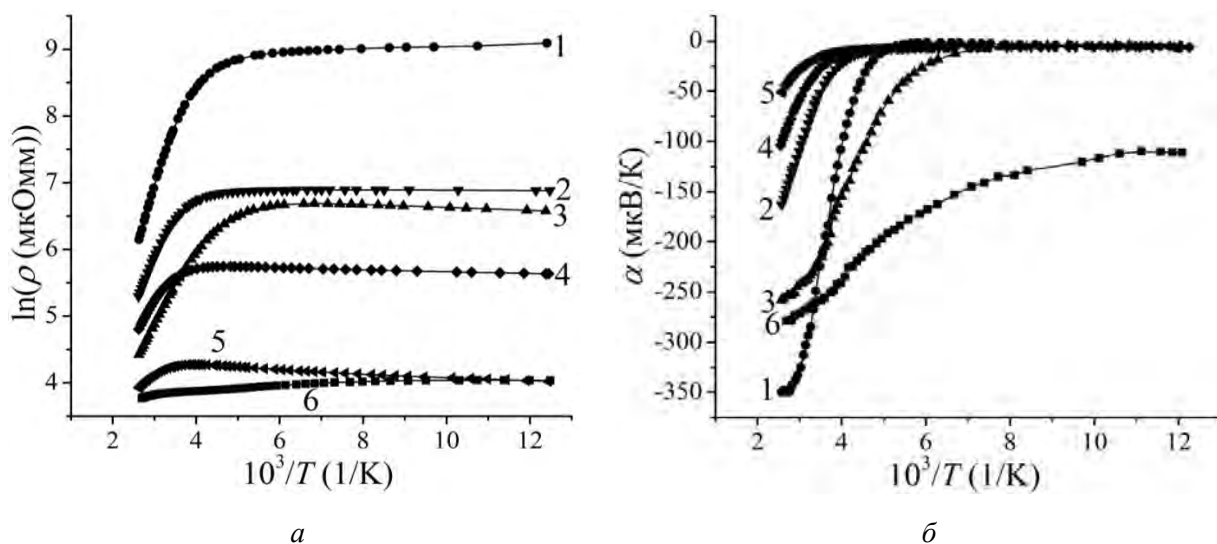


Рис. 3. Температурні залежності питомого опору ρ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$:
1 – $x=0.02$; 2 – $x=0.05$; 3 – $x=0.07$; 4 – $x=0.10$; 5 – $x=0.15$; 6 – $x=0$

Як бачимо з рис. 3, а, для усіх зразків $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ на залежностях $\ln\rho(1/T)$ присутні високотемпературні активаційні ділянки, що вказує на розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні, з якого відбувається активація носіїв струму із зони неперервних енергій.

Введення у TiNiSn найменшої концентрації Ga за допомогою заміщення Sn супроводжується стрімким збільшенням значень питомого електроопору $\rho(x)$ (рис. 4, а), наприклад, за 80 К, від значень $\rho(x=0) = 56,5$ мкОм·м до $\rho(x=0,02) = 8885,2$ мкОм·м. Така поведінка $\rho(x)$ може бути пояснена генеруванням у кристалі структурних дефектів акцепторної природи, енергетичні рівні яких розташовані у забороненій зоні напівпровідника, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію.

Попередні дослідження сполуки TiNiSn засвідчили неупорядкованість її структури внаслідок часткового (~ 1 %) зайняття атомами Ni кристалографічної позиції 4a атомів Ti [2], що генерує у дефекти донорної природи, оскільки Ni має набагато більше вільних 3d-електронів. З іншого боку, генеровані у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ акцептори захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню кількість n , що і приводить до збільшення значень питомого електроопору, оскільки $\rho \sim 1/n$.

Наявність екстремуму на залежності $\rho(x)$ за $x = 0,02$ (рис. 4, а) та зменшення значень $\rho(x)$ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за більших концентрацій домішкових атомів Ga, наприклад, за 80 К, від значень $\rho(x=0,05) = 975,3$ мкОм·м до $\rho(x=0,10) = 280,1$ мкОм·м та $\rho(x=0,15) = 55,9$ мкОм·м вказує, що у кристалі стрімко наростає кількість вільних носіїв струму. А priori очікувалося, що такими вільними носіями струму будуть дірки, які визначатимуть електропровідність напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$.

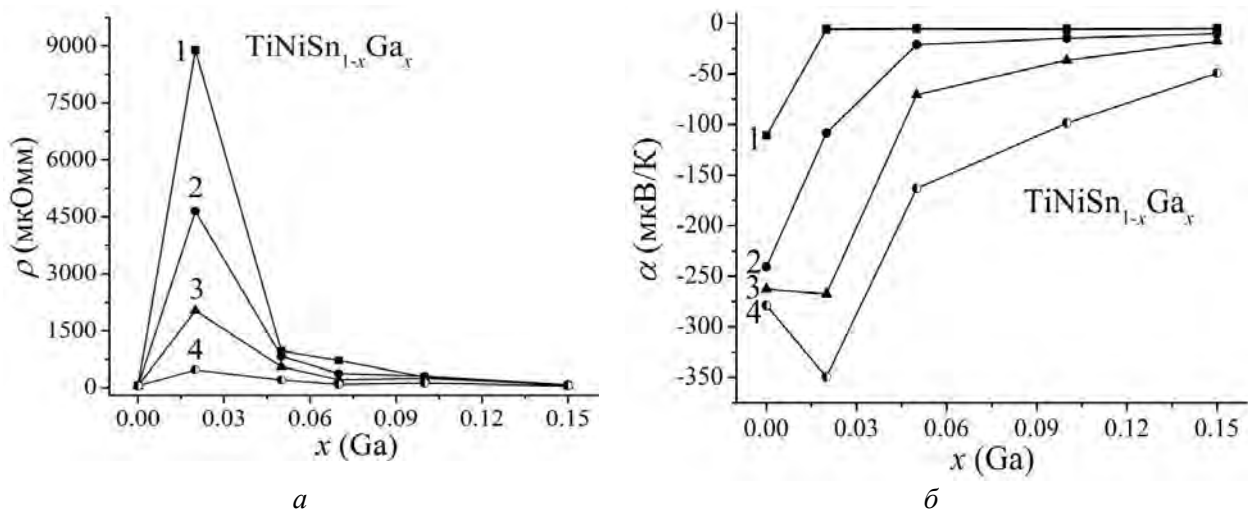


Рис. 4. Зміна значень питомого опору ρ (а) та коефіцієнта термо-ерс α (б) $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за різних температур: 1 – $T = 80 \text{ K}$; 2 – $T = 250 \text{ K}$; 3 – $T = 300 \text{ K}$; 4 – $T = 380 \text{ K}$

У той самий час поведінка коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (рис. 3, б) та $\alpha(1/T)$ (рис. 4, б) $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ виявилася неочікуваною. Введення у TiNiSn домішкових атомів Ga супроводжується зменшенням значень коефіцієнта термо-ерс, наприклад, за температури 80 K, від $\alpha(x=0) = -110,9 \text{ мкВ/К}$ до $\alpha(x=0,02) = -5,7 \text{ мкВ/К}$ та $\alpha(x=0,15) = -5,2 \text{ мкВ/К}$, а за температури 380 K – від значень $\alpha(x=0,02) = -349,7 \text{ мкВ/К}$ до $\alpha(x=0,15) = -49,3 \text{ мкВ/К}$. Однак усі значення $\alpha(x)$ залишалися від’ємними. Якщо від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс у разі сполуки TiNiSn є зрозумілими і пов’язані з неупорядкованістю її кристалічної структури та генеруванням структурних дефектів донорної природи у кристалографічні позиції атомів Ti (4а), то від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ для усіх складів та досліджуваних температур вказують, що основними носіями струму і надалі залишаються електрони.

Отриманий результат не відповідає прогнозам, за яких у кристалі повинні генеруватися лише структурні дефекти акцепторної природи, а також нагадує поведінку кінетичних характеристик у разі введення у структуру сполуки TiNiSn іншого p -елемента In чи Al [2, 3]. Така поведінка -ерс $\alpha(x)$ (рис. 3, б) показує, що у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ генеруються також дефекти донорної природи за невідомим механізмом, причому сумарна концентрація донорів переважає концентрацію генерованих акцепторів.

З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ обчислені значення енергії активації з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій ε_1^p , а з залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергії активації ε_1^a , які пропорційні до амплітуди модуляції зон неперервних енергій. Враховуючи, що значення $\alpha(x)$ для усіх складів та температур вказує на електрони як основні носії електрики, то високотемпературна активаційна ділянка на залежностях $\ln\rho(1/T)$ відображає складний процес одночасного термічного закиду електронів з домішкової донорної зони у зону провідності та дірок у валентну зону. При цьому концентраційна складова вільних електронів переважає таку для дірок.

У цьому контексті цікаво прослідкувати характер зміни енергетичних характеристик $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, отриманих з експериментальних досліджень (рис. 5). Стрімке збільшення значень енергії активації ε_1^p від 16,9 меВ для $x=0$ до $\varepsilon_1^p(x=0,02) = 193,2 \text{ меВ}$ однозначно показує, що рівень Фермі ε_F рухається у напрямку валентної зони і істотно віддаляється від дна зони провідності, що може бути спричинено лише введенням у кристал акцепторів, які збільшили ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів та донорів). Із лінійного характеру поведінки $\varepsilon_1^p(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0-0,02$ можна стверджувати, що рівень Фермі ε_F віддаляється від краю зони провідності зі швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 88,2 \text{ меВ/\%Ga}$. Отриманий результат логічний, оскільки ми збільшуємо концентрацію домішки Ga за лінійним законом, то за таким самим законом у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ повинні генеруватися структурні дефекти акцепторної природи.

Однак наступне збільшення концентрації атомів Ga у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $x > 0,02$ призводить до зменшення значень енергії активації ε_1^p (рис. 5), що вказує на реверсний рух рівня Фермі ε_F тепер у напрямку зони провідності, оскільки значення коефіцієнта термо-ерс залишаються від’ємними

(рис. 3, б та 4). Так, значення енергії активації ε_1^p зменшуються від $\varepsilon_1^p(x=0,05) = 138,6$ меВ до $\varepsilon_1^p(x=0,10) = 95,4$ меВ та $\varepsilon_1^p(x=0,15) = 50,9$ меВ (рис. 5), а швидкість руху рівня Фермі ε_F на ділянці концентрацій $x = 0,10-0,15$ становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 8,5$ меВ/%Ga. З отриманого результату випливає, що, незважаючи на генерування у кристалі значної кількості акцепторів ($p = 2,9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ для $x=0,15$), концентрація електронів є більшою. Виникає питання, а за яким механізмом генеруються у кристалі структурні дефекти донорної природи, які є джерелом вільних електронів?

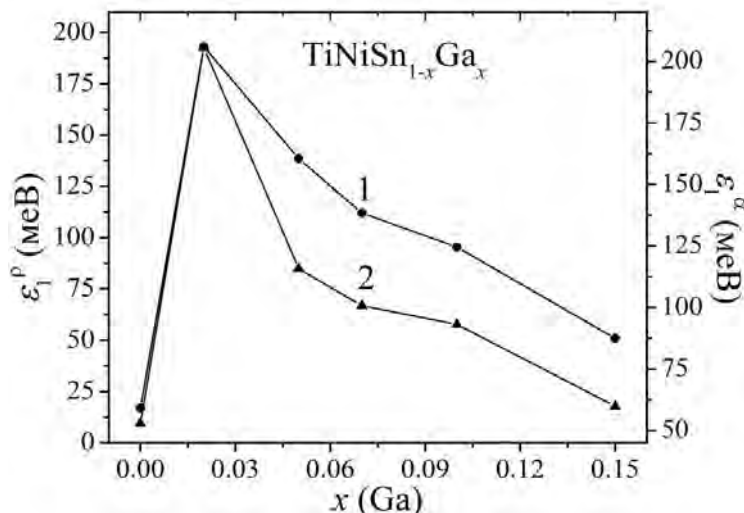


Рис. 5. Зміна значень енергій активації ε_1^c (1) та ε_1^d (2) $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Цікавою виглядає зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$, яка пропорційна до амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ та відображає ступінь компенсації напівпровідника. З рис. 5 випливає, що для TiNiSn амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^a(x=0) = 52,9$ меВ, а уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої в експерименті концентрації домішки Ga стрімко збільшує ступінь компенсації, вказуючи на появу у кристалі дефектів протилежного знака – акцепторів, про що свідчить ріст значень амплітуди модуляції $\varepsilon_1^a(x=0,02) = 205,6$ меВ. При цьому основними носіями електрики залишаються електрони. Подальше збільшення концентрації атомів Ga у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $x > 0,02$ супроводжується зменшенням значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$ від $\varepsilon_1^a(x=0,05) = 115,8$ меВ до $\varepsilon_1^a(x=0,10) = 93,03$ меВ та $\varepsilon_1^a(x=0,15) = 59,8$ меВ, що вказує на зменшення ступеня компенсації і появу електронів за невідомим механізмом, сумарна концентрація яких переважає концентрацію дірок.

Отже, результати розрахунку кристалічної та електронної структур $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, виконані за умови зайняття атомами Ga кристалографічної позиції атомів 4b та Sn, не узгоджуються з результатами електрокінетичних та магнітних характеристик і вказують на існування у кристалі невідомого джерела структурних дефектів донорної природи.

Для вирішення проблеми керування характеристиками термометричного матеріалу $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ була використана запропонована в [1] методика отримання інформації про структуру кристала, яка недоступна під час використання рентгенівських методів дослідження. Суть методики полягає у тому, що шукається таке просторове розташування атомів у вузлах кристалічної ґратки напівпровідника, за якого отримують адекватність результатів розрахунку розподілу електронної структури з результатами, отриманими з експериментальних досліджень, зокрема, зміни положення рівня Фермі ε_F .

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій ε_1^p $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ шукали ступінь компенсації, який забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі (рис. 5). Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеня зайнятості кристалографічної позиції $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ власними або чужими атомами. Виявилось, що найприйнятнішим є варіант, який передбачає появу вакансій (y) позиції атомів Sn (4b). У цьому випадку формула сполуки зміниться: $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$, а кристалічна структура залишиться упорядкованою. Розрахована на цій основі швидкість руху рівня Фермі ε_F у напрямку зони провідності у межах похибки

обчислень збігається з результатами руху рівня Фермі, отриманими з температурних залежностей питомого електроопору.

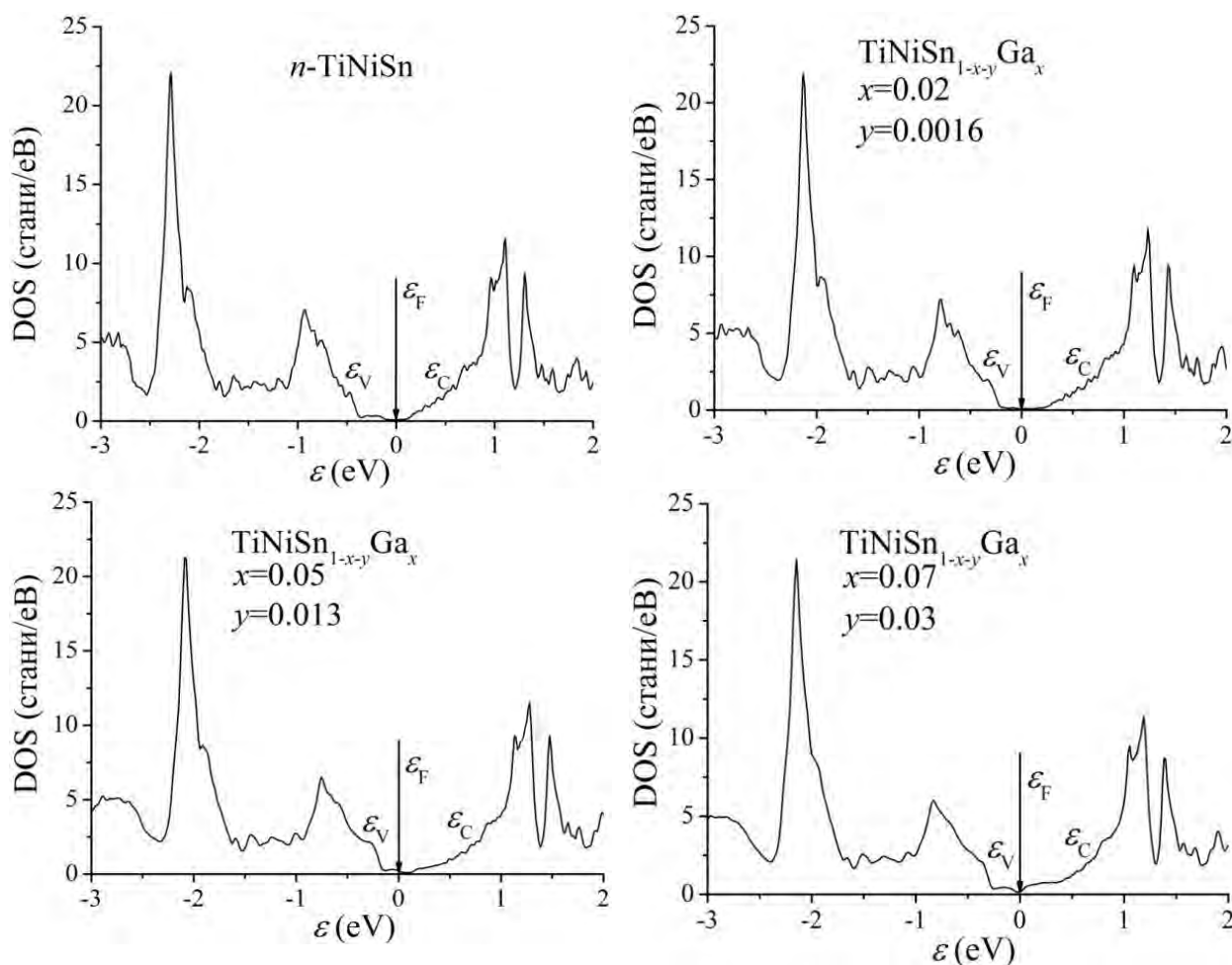


Рис. 6. Розрахунок густини електронних станів DOS $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$ за одночасного зайняття атомами Ga позиції атомів 4b та Sn і генерування у ній вакансій

Отже, у результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структури, електродинамічних та енергетичних характеристик $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ встановлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації термоелектричного матеріалу і визначають механізми електропровідності. Отримані результати дають змогу керувати характеристиками термометричного матеріалу, за яких ефективність перетворення теплової енергії в електричну буде максимальною.

Робота виконана у межах гранту МОН України 114U005464.

1. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. – Львів: Вид.-во Львівської політехніки, 2011. – 488 с.
2. Romaka V. A., Rogl P., Romaka V. V., Hlil E. K., Stadnyk Yu. V., Budgerak S. M. Features of “a priori” Heavy Doping of the n-TiNiSn Intermetallic Semiconductor // *Semiconductors*. – 2011. – Vol. 45. – P. 850–856.
3. Romaka L. P., Stadnyk Yu. V., Goryn A. M. et al. MgAgAs structure type solid solutions as a new thermoelectric material // *16th Intern. Conf. Thermoelectrics. Germany. Proceedings*. – 1997. – P. 516–519.
5. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7*. – 2001. – Vol. 378–381. – P. 118–123.
6. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // *Phys. Rev. B*. – Vol. 52. – 1995. – P. 188–209.
7. Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. *Calculated electronic properties of metals* // NY, Pergamon Press, 1978. – 348 с.