

Ромака В.А.^{1,2}, Ромака Л.П.³, Стадник Ю.В.³,
Крайовський В.Я.², Горинь А.М.³

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача
НАН України, вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

³Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$

Досліджено кристалічну структуру, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термоЕРС та магнітної сприйнятливості термоелектричного матеріалу $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.005 - 0.10$. Встановлено механізм генерування структурних дефектів донорної природи при заміщенні атомів Ni на Cu, які зменшують ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Показано, що значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ досягають максимальних значень за концентрацій $x \approx 0.01$ при перетині рівнем Фермі ε_F рівня протікання зони провідності. Досліджений напівпровідник $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.*

Ключові слова: електроопір, коефіцієнт термоЕРС, термоелектричний матеріал.

Досліджено кристалічну структуру, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термо-ерс та магнітної сприйнятливості термоелектричного матеріалу $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ у діапазонах: $T=80-400$ К, $x=0.005-0.10$. Встановлено механізм генерування структурних дефектів донорної природи при заміщенні атомів Ni на Cu, які зменшують ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Показано, що значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ досягають максимальних значень за концентрацій $x \approx 0.01$ при перетині рівнем Фермі ε_F рівня протікання зони провідності. Досліджений напівпровідник $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.*

Key words:

Вступ

Термоелектричні матеріали, отримані шляхом сильного легування інтерметалічних напівпровідників $n-TiNiSn$, $n-ZrNiSn$, $n-HfNiSn$ та $p-TiCoSb$ акцепторними і/або донорними домішками, володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1]. У роботі [2] показано, що максимальні значення термоелектричної добротності [3] досягаються у термоелектричних напівпровідникових матеріалах n -типу провідності за умови їхнього легування

донорними домішками, а в матеріалах p -типу – акцепторними. Таке легування дозволяє за найменших концентрацій домішки наблизити рівень Фермі ε_F на відстань $k_B T$ відповідно до рівнів протікання зони провідності та валентної зони, що забезпечує, з одного боку, високі значення питомої електропровідності, а з іншого – високі значення коефіцієнта термоЕРС. У той же час легування, наприклад, інтерметалічного напівпровідника p - $TiCoSb$ донорною домішкою Ni ($3d^8 4s^2$) шляхом заміщення атомів Co ($3d^7 4s^2$) (Co володіє меншим числом $3d$ -електронів, ніж Ni) не супроводжувалося ростом ефективності перетворення теплової енергії в електричну [4]. Тут забезпечення умови наближення рівня Фермі ε_F до рівня протікання зони провідності вимагало перекомпенсації напівпровідника з діркового на електронний і дрейфу рівня Фермі від валентної зони до краю зони провідності, що можливе за умови значних концентрацій домішки, які суттєво зменшували значення коефіцієнта термоЕРС.

Однак недавні результати комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних та магнітних характеристик термоелектричних матеріалів $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ [5] та $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ [6] дозволили уточнити умови отримання матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [2]. Так, при легуванні n - $TiNiSn$ та n - $ZrNiSn$ акцепторною домішкою Ga ($4s^2 4p^1$) шляхом заміщення Sn ($5s^2 5p^2$) виявлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів як акцепторної природи (Ga володіє меншим числом p -електронів, ніж Sn), так і донорів шляхом появи та збільшення числа вакансій у позиції $4b$ атомів Sn . Виявилось, що одночасне утворення у термоелектричному матеріалі донорно-акцепторних пар сприяє збільшенню значень термоелектричної добротності.

У запропонованій роботі досліджено термоелектричний матеріал $TiNi_{1-x}Cu_xSn$, отриманий шляхом заміщення атомів Ni ($3d^8 4s^2$) на Cu ($3d^{10} 4s^1$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи (Cu володіє більшим числом $3d$ -електронів, ніж Ni). Синтезований термоелектричний матеріал $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ у відповідності до умов [2] повинен володіти високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. З іншого боку, результати дослідження подібного термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Cu_xSn$ [1] підтвердили сформульовані умови [2] отримання максимальних значень термоелектричної добротності.

Методики досліджень

Досліджувалися структурні, енергетичні, кінетичні та магнітні характеристики термоелектричного матеріалу $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Зразки синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Методом рентгеноструктурного аналізу отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK_{\alpha 1}$), а за допомогою програми Fullprof [7] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) стосовно міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ у діапазонах: $T = 80-400$ К, $N_D^{Cu} \approx 3.8 \cdot 10^{19}$ см⁻³ ($x = 0.005$) – $1.9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0.10$) і напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кЕ.

Дослідження структурних особливостей $TiNi_{1-x}Cu_xSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ включно до складу $x=0-0.10$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські

фазовий та структурний аналізи показали відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах окрім основної фази, яка індексується у структурному типі $MgAgAs$ [8] (гранецентрована кубічна ґратка, просторова група $F\bar{4}3m$ (№ 216), символ Пірсона $cF12$).

Враховуючи більший атомний радіус Cu ($r_{Cu}=0.128$ нм) у порівнянні з Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) логічним виглядало би монотонне збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ у $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Саме такий результат зміни значень $a(x)$ отримано при комп'ютерному моделюванні кристалічної структури $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ (рис. 1, залежність 2). Однак, рентгеноструктурні дослідження $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ показали, що уведення атомів Cu у структуру сполуки $TiNiSn$ шляхом заміщення атомів Ni на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.01$ не супроводжується монотонним збільшенням значень періоду $a(x)$ (рис. 1, залежність 1), вказуючи на більш складні структурні зміни у кристалі, ніж просто заміщення атомів Ni на Cu . З рис. 1 видно, що на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.005$ значення періоду елементарної комірки $a(x)$ стрімко збільшуються, однак на ділянці $x = 0.005 - 0.01$ так само стрімко зменшуються, а за концентрацій $x \geq 0.01$ відбувається практично монотонне збільшення значень $a(x)$, яке близьке до результатів комп'ютерного моделювання структури $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Зрозуміло, що структурні зміни у $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0.01$ приведуть до непередбачуваних змін в електронній структурі термоелектричного матеріалу та визначатимуть його властивості. Спробуємо ідентифікувати структурні зміни у $TiNi_{1-x}Cu_xSn$, які спричинили таку, на перший погляд, непрогнозовану поведінку періоду елементарної комірки $a(x)$.

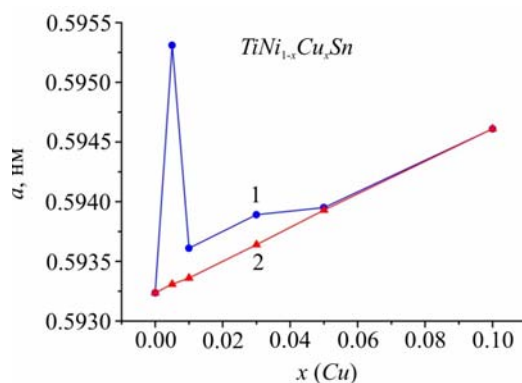


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ напівпровідникового твердого розчину $TiNi_{1-x}Cu_xSn$: 1 – експериментальні результати; 2 – результати моделювання твердого розчину заміщення.

У роботі [9] нами показано, що кристалічна структура $n-TiNiSn$ є неупорядкованою (локальна аморфізація) внаслідок часткового, до $\sim 1\%$ ($z \approx 0.01$), зайняття атомами Ni позиції $4a$ атомів Ti ($3d^25s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи («априорне легування»), оскільки у Ni більше $3d$ -електронів, а формула сполуки набирає вигляду $(Ti_{1-z}Ni_z)NiSn$. У забороненій зоні $n-TiNiSn$ на відстані 16.9 меВ від рівня протікання зони провідності з'являється домішковий донорний рівень ε_D^1 , породжений генерованими у кристалі структурними дефектами

У той же час уточнення кристалічної структури $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного зміщення та зайнятості кристалографічної позиції Ti ($4a$) показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів у рамках структурного типу $MgAgAs$ отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів Ti для $x \geq 0.01$ становить 100% . Іншими словами, на ділянці концентрацій домішкових атомів Cu $0 \leq x \leq 0.01$ відбувається

витіснення з позиції $4a$ невеликих атомів Ni більшими атомами Ti ($r_{Ti} = 0.146$ нм), що упорядковує кристалічну структуру $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ та «заліковує» структурні дефекти донорної природи.

Поряд із витісненням атомів Ni з позиції $4a$ одночасно відбувається процес заміщення у позиції $4c$ атомів Ni на більші атоми Cu . Враховуючи, що різниця атомних радіусів Ti та Ni становить $(r_{Ti} - r_{Ni}) = 0.022$ нм, а Ni та Cu ($r_{Cu} - r_{Ni}) = 0.004$ нм, то зміну значень $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.005$ буде визначати саме процес витіснення Ni з позиції $4a$ великими атомами Ti , оскільки внесок такого заміщення у сумарну зміну значення $a(x)$ у 5 разів більший, ніж внесок при заміщенні атомів Ni на Cu . Саме такі структурні зміни у $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.005$ зумовлять стрімкий ріст значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 1, залежність 1). Після витіснення основної частини атомів Ni з позиції Ti ($4a$) (упорядкування структури) зміну значень $a(x)$ визначатиме зайняття атомами Cu позиції Ni ($4c$), що лише тепер приведе до монотонного збільшення значень $a(x)$, як і прогнозувалося при моделюванні структури $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Принагідно зауважимо, що упорядкування кристалічної структури $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ робить її стійкою до температурних та часових змін, створюючи передумови для отримання матеріалу зі стабільними характеристиками.

Зміни у кристалічній структурі $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ при її упорядкуванні неодмінно приведуть до відповідної трансформації електронної структури. Зрозуміло, що наявний у n - $TiNiSn$ домішковий донорний рівень ε_D^1 , сформований у результаті витіснення ~ 1 % атомів Ti атомами Ni [9], повинен зникнути за концентрацій $x > 0.01$. З іншого боку, оскільки атом Cu володіє більшим числом $3d$ -електронів, ніж Ni , то заміщення атома Ni на Cu генерує у позиції $4c$ структурний дефект донорної природи, що спричинить появу у забороненій зоні іншого домішкового донорного рівня ε_D^2 . Наявність значного числа донорів ε_D^2 визначатиме кінетичні характеристики $TiNi_{1-x}Cu_xSn$, що повинно проявитися при дослідженні залежностей питомого опору та коефіцієнта термоЕРС.

Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик $TiNi_{1-x}Cu_xSn$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС α $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ наведені на рис. 2 – 4. Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ для n - $TiNiSn$ (рис. 2) є типовими для сильнолегованих та компенсованих напівпровідників [10], а високотемпературні активаційні ділянки свідчать, що рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні, з якого відбувається термічна активація електронів на рівень протікання зони провідності. Отриманий результат для n - $TiNiSn$ повністю узгоджується з результатами роботи [10], де показано, що у напівпровіднику рівень Фермі ε_F розташовується на відстані 16.9 меВ від дна зони провідності ε_C .

Легування напівпровідника n - $TiNiSn$ найменшою концентрацією донорної домішки Cu , $x = 0.005$, приводить, як показує залежність $\ln\rho(1/T)$ $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ (рис. 2, вставка), до металізації провідності у температурному діапазоні $T = 80-360$ К (рис. 3а, крива 1). Це означає, що за концентрацій домішки $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ та температур $T=80-360$ К рівень Фермі ε_F перетнув рівень протікання зони провідності. З цього можна зробити висновок, що стрімке наближення рівня Фермі ε_F до рівня протікання зони провідності показує, що генерований домішковий донорний рівень ε_D^2 розташовується на відстані $k_B T$ біля дна зони провідності, а температур $80 \leq T \leq 360$ К достатньо для перетину рівнів Фермі ε_F та протікання зони провідності.

Однак подальше підвищення температури за $T > 360$ К неочікувано супроводжується зворотнім переходом провідності метал-діелектрик [10], а значення питомого електроопору $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ зменшуються з ростом температури (рис. 2, вставка).

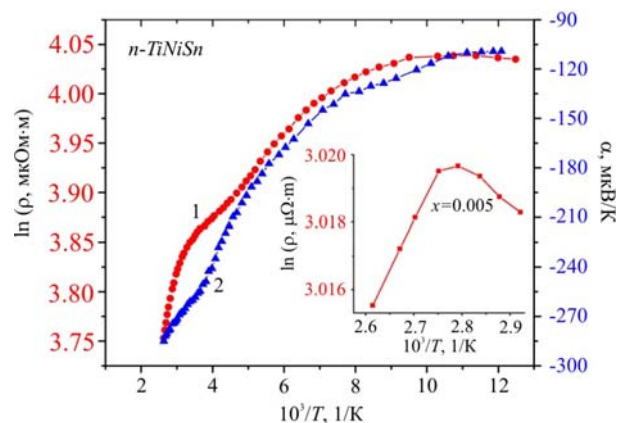


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ (1) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ (2) n - $TiNiSn$. Вставка: залежність $\ln\rho(1/T)$ $TiNi_{x=0.005}Cu_{0.005}Sn$.

Така поведінка залежності $\ln\rho(1/T)$ $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ однозначно свідчить, що за температур $T > 360$ К рівень Фермі ε_F виходить із зони неперервних енергій у заборонену зону. Зазначимо, що знак коефіцієнта термоЕРС $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ за усіх температур залишався від'ємним (рис. 3б), що дає нам право ідентифікувати переходи провідності діелектрик-метал та метал-діелектрик з перетином рівнем Фермі ε_F рівня протікання зони провідності.

Така, на перший погляд, неочікувана поведінка рівня Фермі ε_F $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ у температурному діапазоні $80 \leq T \leq 360$ К насправді має доволі просте пояснення. Дійсно, концентрація донорів домішкового донорного рівня ε_D^1 ($z = 0.01$) [9] переважає концентрацію донорів ε_D^2 , генерованих у напівпровіднику за найменшої концентрації донорної домішки Cu , $x = 0.005$. У той же час, як показують результати експерименту, глибина залягання донорного рівня ε_D^1 [9] є набагато більшою, ніж ε_D^2 . Зворотній перехід провідності метал-діелектрик зумовлений виснаженням домішкового донорного рівня ε_D^2 за температур $T \geq 360$ К [10]. Оскільки концентрація донорів на донорному рівні ε_D^1 є більшою, ніж ε_D^2 , а після температур $T \geq 360$ К відбувається термічна активація електронів з глибшого донорного рівня ε_D^1 , це і знаходить своє відображення в появі активаційної ділянки на залежності $\ln\rho(1/T)$ $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ (рис. 2, вставка).

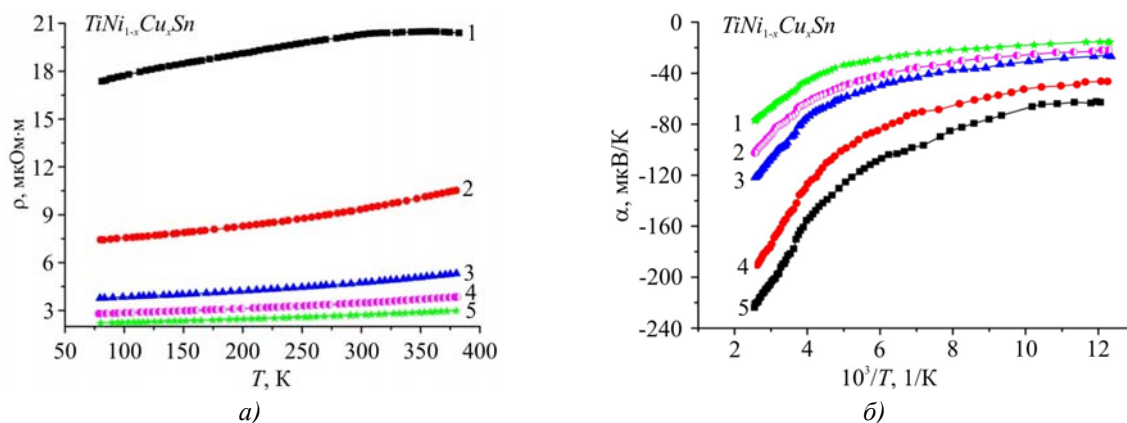


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ (б) $TiNi_{1-x}Cu_xSn$: 1 – $x = 0.005$; 2 – $x = 0.01$; 3 – $x = 0.03$; 4 – $x = 0.05$; 5 – $x = 0.10$.

Те, що атоми Cu , уведений в n - $TiNiSn$, генерують структурні дефекти донорної природи також показують залежності зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ в усьому концентраційному та температурному діапазонах (рис. 4).

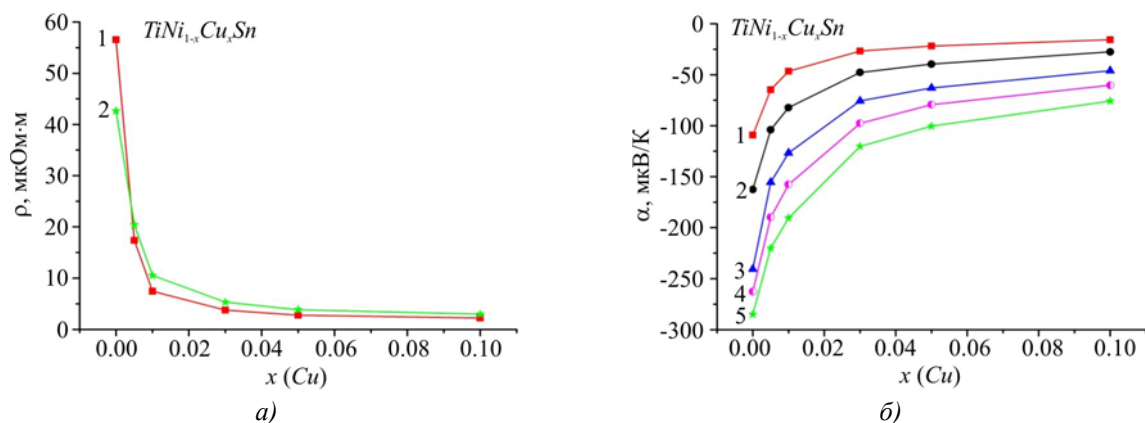


Рис. 4. Зміна значень електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ (б) $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ за різних температур; а: 1 – $T = 80$, 2 – $T = 380$; б: 1 – $T = 80$, 2 – $T = 160$, 3 – $T = 250$, 4 – $T = 300$, 5 – $T = 380$ К.

Так, введення найменших в експерименті концентрацій Cu стрімко зменшує значення питомого опору $\rho(x)$ за $T = 80$ К від значень $\rho(x = 0) = 56.5$ мкОм·м до $\rho(x = 0.005) = 17.4$ мкОм·м та $\rho(x = 0.01) = 7.4$ мкОм·м, що зумовлено збільшенням числа вільних електронів при іонізації генерованих у кристалі донорів. При цьому знак коефіцієнта термоЕРС $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ залишається від'ємним для усіх концентрацій, а електрони є основними носіями струму.

Наведені результати кінетичних досліджень $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості χ за температури $T = 300$ К (рис. 5). Дослідження показали, що всі зразки $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливість визначається виключно електронним газом і пропорційна густині станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Як можна бачити з рис. 5, залежність $\chi(x)$ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ при $x > 0$ монотонно зростає, а значить зростає і густина станів на рівні Фермі, що є можливим лише за умови генерування у напівпровідниковому термоелектричному матеріалі структурних дефектів донорної природи. Саме такий результат прогнозували дослідження структури та кінетичних характеристик $TiNi_{1-x}Cu_xSn$.

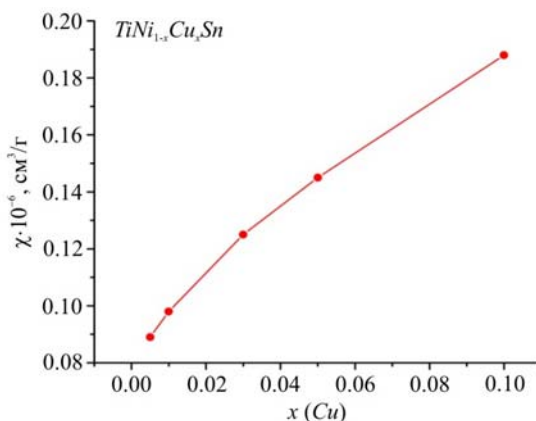


Рис. 5. Зміна значень магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ за температури $T = 300$ К.

Максимальні значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* ($Z^* = \alpha^2 \cdot \sigma$, де α – коефіцієнт термоЕРС, σ – питома електропровідність) досягаються за умови, коли ще високими є значення коефіцієнта термоЕРС і ще більшими стали значення питомої електропровідності напівпровідникового твердого розчину $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ [2]. За цих умов на залежностях $Z^*(x)$ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ при усіх досліджених температурах з'являється екстремум за концентрації

домішкових атомів Cu $x \approx 0.01$. На рис. 6 наведена залежність $Z^*(x)$ за температури $T = 380$ К, з якої слідує, що значення $Z^*(x)$ є більшими, ніж у нелегованому напівпровіднику $n-TiNiSn$.

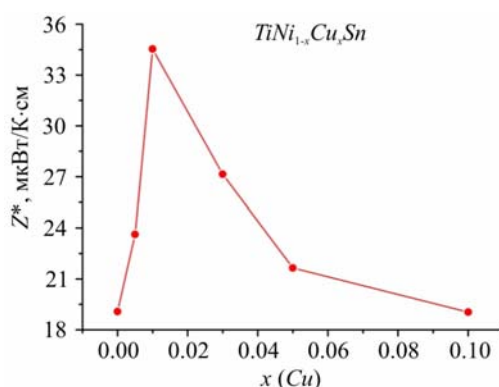


Рис. 6. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ за температури $T=380$ К.

Поява максимуму на залежності $Z^*(x)$ за концентрації домішкових атомів $TiNi_{1-x}Cu_xSn$, $x \approx 0.01$, є очікуваною, оскільки, як показали дослідження кінетичних характеристик, саме за цих концентрацій рівень Фермі ϵ_F знаходиться на відстані $k_B T$ від рівня протікання зони провідності, що забезпечує, з одного боку, високі значення питомої електропровідності, а з іншого – ще високі значення коефіцієнта термоЕРС. Враховуючи, що розрахунки показують незначне (на $\sim 3\%$) зростання коефіцієнта теплопровідності κ для $TiNi_{1-x}Cu_xSn$, $x = 0.01$, значення термоелектричної добротності Z також будуть вищими, ніж у нелегованому напівпровіднику $n-TiNiSn$, що робить досліджений напівпровідниковий твердий розчин перспективним термоелектричним матеріалом.

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної структури, кінетичних та магнітних характеристик напівпровідникового термоелектричного матеріалу $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ встановлено механізм генерування структурних дефектів донорної природи при заміщенні атомів Ni на Cu , які зменшують ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності матеріалу. Досліджений напівпровідник $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.

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

Література

1. Ромака В.А., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів. 2011. 488 с.
2. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu. K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the $MgAgAs$ structure type. *Semiconductors*. 2008. Vol. 40, № 11. P. 1289 – 1395.
3. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев. 1979. 768 с.
4. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Fruchart D., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Tkachuk A.V., Chekurin V.F. Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction. Do-

- por impurities. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 421. P. 19 – 23
5. Ромака В.А., Рогль П., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Качаровський Д., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$. *Термоелектрика*. 2016. № 3. С. 24 – 33.
 6. Ромака В.А., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., В.В. Ромака, Горинь А.М. Дослідження механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу на основі $n-ZrNiSn$, легованого Ga . *Термоелектрика*. 2016. № 4. С. 44 – 58.
 7. 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.
 8. Ромака В.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів. Львів. 2015. 224 с.
 9. 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. № 7. P. 879 – 885.
 10. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках. *ЖЭТФ*. 1971. Т. 61. вып. 2. С. 816 – 825.

Надійшла до редакції 18.01.2017