

В.В. Ромака¹, П. Рогль², Л.П. Ромака³, Е.К. Хлілль⁴, А.М. Горинь³, С.М. Буджерак¹

Структурні, енергетичні та електрокінетичні характеристики інтерметалічного напівпровідника n -TiNiSn, легованого V. II. Твердий розчин $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$

¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна;

²Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Ворінгера, А-1090, Відень, Австрія;

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

⁴Лабораторія Нееля Національного центру наукових досліджень, BP 166, 38042 Гренобль, Франція.

Аналізується кристалічна та електронна структури, електрофізичні властивості інтерметалічного напівпровідника n -TiNiSn, легованого атомами V шляхом реалізації твердого розчину заміщення $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$. Детально описано запропонований метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектру і фізичних властивостей напівпровідника.

Ключові слова: кристалічна та електронна структури, напівпровідник, електропровідність.

Стаття поступила до редакції 22.11.2010; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

У нашій попередній роботі [1] було показано, що введення домішкових атомів V ($3d^34s^2$) у структуру сполуки TiNiSn шляхом реалізації твердого розчину заміщення $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ супроводжується упорядкуванням кристалічної структури, атоми V займають кристалографічну позицію Ti ($3d^24s^2$), генеруючи структурні дефекти донорної природи. Легування інтерметалічного напівпровідника електронного типу провідності n -TiNiSn донорною домішкою V супроводжувалося реалізацією умови отримання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* ($Z^* = a^2 / r$, де a - коефіцієнт термо-ЕРС, r - електроопір) [2], а отриманий твердий розчин $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом [3].

У запропонованій роботі ми дослідимо механізм входження атомів V у структуру сполуки TiNiSn шляхом заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$) та реалізації твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, його електронну структуру та електрофізичні властивості. Аналіз отриманих результатів дозволить продемонструвати запропонований нами метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектру і фізичних властивостей напівпровідника.

I. Дослідження кристалічної структури $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$

Уведення найменшої концентрації домішкових атомів V у структуру сполуки TiNiSn при реалізації твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,005$, приводить до стрімкого збільшення значень періоду елементарної комірки (рис. 1). Ми прогнозували збільшення значень періоду елементарної комірки $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ враховуючи той факт, що атомний радіус V ($r_V = 0,135$ нм) є більший за такий у Ni ($r_{Ni} = 0,124$ нм). Однак, амплітуда зміни значень $a(x)$ при додаванні найменшої кількості домішкових

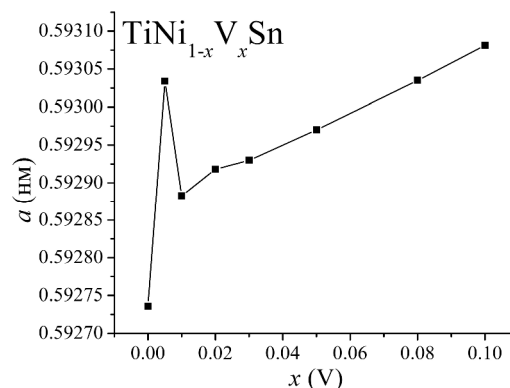


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$.

атомів у структуру сполуки TiNiSn є занадто великою. Це – перша особливість входження атомів V у структуру сполуки TiNiSn . Інша особливість на залежності $a(x)$ проявилася вже у зразку з наступною концентрацією домішки V , що відповідає складу $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,01$: значення періоду елементарної комірки стрімко зменшилося. Отриманий результат показує, що при уведенні атомів V у структуру сполуки TiNiSn шляхом заміщення атомів Ni відбувається також перерозподіл між іншими атомами у результаті часткового упорядкування кристалічної структури $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$. Подібні зміни значень $a(x)$ при близьких концентраціях домішкових атомів мали місце у твердих розчинах, зокрема, $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{In}_x$, $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ [4], і були спричинені зайняттям домішковими атомами різних кристалографічних позицій. Нагадаємо, що кристалічна структура сполуки TiNiSn є неупорядкованою, а позиція Ti частково, до $\sim 0,5$ ат. %, зайнята атомами Ni [4]. Із вигляду залежності $a(x)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ можемо припустити, що у сполуці TiNiSn у позиції Ti ($r_{\text{Ti}} = 0,145$ нм) є атоми Ni ($r_{\text{Ni}} = 0,124$ нм), а значення періоду є менші, ніж у гіпотетичному випадку упорядкованої структури сполуки TiNiSn , коли значення періоду лежало б на уявній прямій $a(x)$ при $x = 0$.

При введенні атомів V у структуру сполуки TiNiSn замість атомів Ni відбувається, по-перше, повернення атомів меншого розміру (Ni) у власну кристалографічну позицію, а атоми більшого розміру (Ti) займають свої позиції, що призведе до зростання періоду елементарної комірки. По-друге, атоми V ($r_{\text{V}} = 0,135$ нм), займаючи кристалографічну позицію Ni , також призводять до збільшення періоду елементарної комірки. Таким чином, стрімке збільшення значень періоду елементарної комірки $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ при уведенні найменшої концентрації атомів V є результатом сумування двох різних факторів, кожний з яких супроводжується збільшенням значень періоду елементарної комірки. Отже, при складі $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,005$, більшість атомів Ti повернулася у свою позицію, атоми V одночасно займають частково позицію атомів Ti та Ni . При $0,005 < x < 0,01$ атоми V одночасно займають частково позицію атомів Ti та Ni . При $x > 0,02$ атоми V у більшій мірі займають кристалографічну позицію атомів Ni , що супроводжується плавним ростом значень $a(x)$.

Тлумачення структурних змін у $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ на мові фізики легованих напівпровідників означає, що при складі $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,005$, концентрація структурних дефектів донорної природи, пов'язаних із частковим зайняттям атомами Ni позиції Ti , буде меншою, ніж для випадку сполуки TiNiSn . Однак, при частковому зайнятті атомами V кристалографічної позиції Ti концентрація донорних дефектів зростає. Одночасно з'являться дефекти акцепторної природи при частковому заміщенні атомами V атомів Ni у кристалографічній позиції Ni . При $x > 0,02$ у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи.

На жаль, структурні дослідження у принципі не

дозволяють встановити ту чи іншу кількість атомів, або їх статистичну суміш, у конкретній кристалографічній позиції. Дана інформація знаходиться за межами точності рентгеноструктурного методу дослідження. Ми можемо лише на якісному рівні давати оцінку зайнятості кристалографічних позицій сполуки певним сортом атомів. У той же час, поєднання результатів структурних досліджень з електрофізичними та гальваномагнітними дозволяє звужити варіантність зайняття конкретної кристалографічної позиції певним сортом атомів або статистичною сумішшю атомів. Здійснений на цій основі розрахунок електронної структури інтерметалічного напівпровідника для обмеженого числа варіантів його кристалічної структури та їх повторне співставлення з результатами фізичних досліджень дозволяє вибрати результат розрахунків, отриманий для конкретної комірки Вігнера-Зейтца, яка за своєю суттю є оберненою ґраткою реального кристалу. Таким чином, результати розрахунку електронної структури у поєднанні з результатами фізичних властивостей кристалу дозволяють отримати інформацію про структуру кристалу, який є недоступним при використанні рентгеноструктурних методів.

Нижче, на прикладі напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, продемонструємо результати застосування *методу оптимізації моделі кристалічної структури* на основі результатів розрахунку електронного спектру і фізичних властивостей.

II. Дослідження розподілу густини станів $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$

Розрахунок розподілу електронної густини $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ виконувався методом KKR-CPA (програма AkaiKKR [5]) як для випадку упорядкованої кристалічної структури у припущенні, що атоми V займають лише кристалографічну позицію атомів Ni (рис. 2), так і для різних варіантів неупорядкованої структури сполуки при одночасному зайнятті атомами V кристалографічних позицій Ti та Ni (рис. 6, 7).

Результати розрахунку DOS для випадку упорядкованої кристалічної структури $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ є прогнозованими і передбачають плавний дрейф рівня Фермі від краю зони провідності до валентної зони з наступним входженням у зону неперервних енергій. Іншими словами, заміщення атомів Ni на V у структурі сполуки $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ супроводжується спочатку посиленням ступеню компенсації напівпровідника, проходженням стану повної компенсації ($x = 0,005$), коли концентрації іонізованих акцепторів та донорів є однаковими, а також перекомпенсацією та отримання напівпровідника діркового типу провідності. Такий характер зміни положення рівня Фермі обумовлений тим, що зайняття атомами V позиції атомів Ni

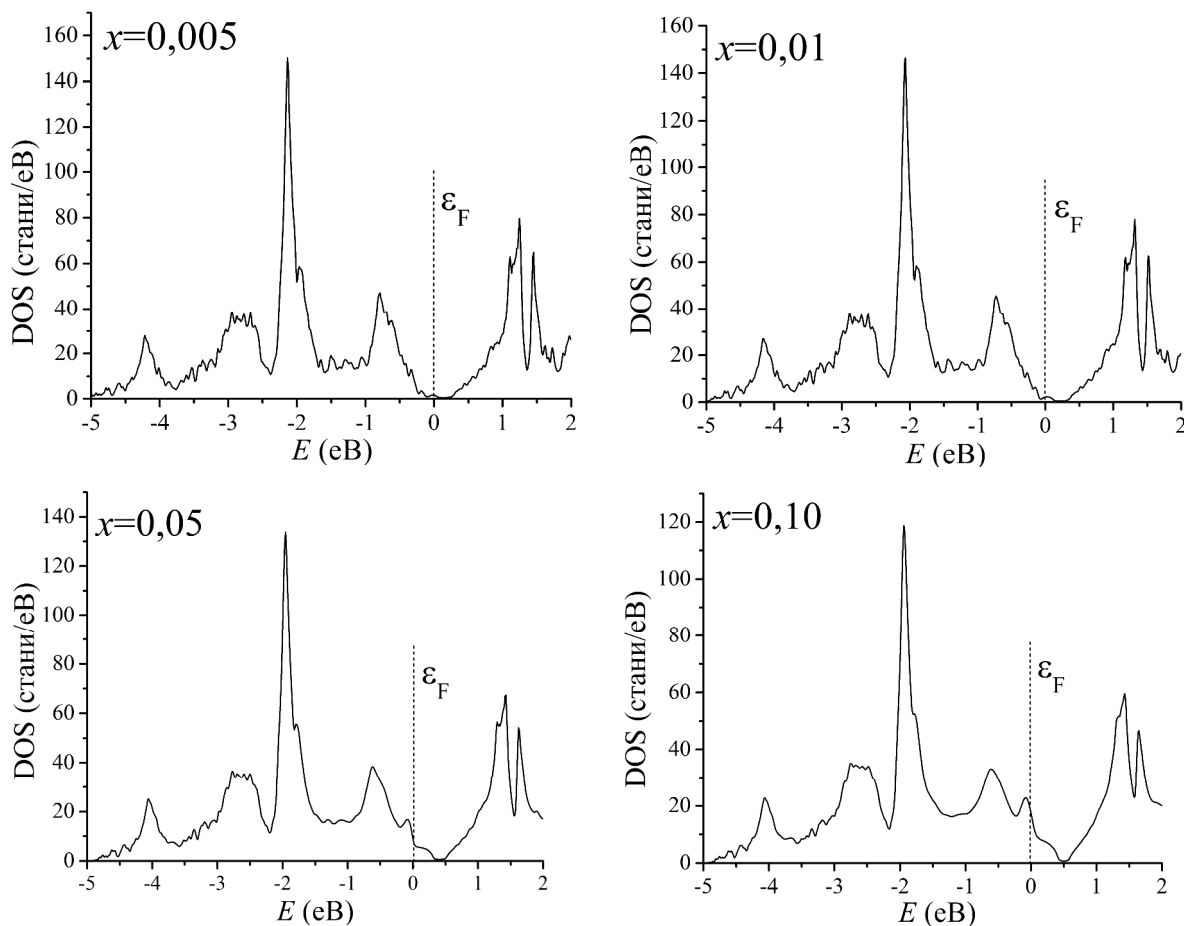


Рис. 2. Розподіл електронної густини DOS $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ для упорядкованого варіанту кристалічної структури сполуки TiNiSn

супроводжується генерацією структурних дефектів акцепторної природи. Із рис. 2 можемо бачити, що вже при найменшій концентрації донорної домішки $x=0,005$ біля стелі валентної зони формується домішковий акцепторний рівень (зона), ширина якого зростає при збільшенні вмісту домішкових атомів V, а рівень Фермі фіксується цим рівнем (зоною). При концентраціях акцепторної домішки, що відповідає складам $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x \geq 0,01$, акцепторна зона зливається із валентною зоною, утворюючи «хвіст густини станів». Однак, даний результат можна вважати лише гіпотетичним, оскільки структурні дослідження $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ показали доволі складний механізм входження атомів V у структуру сполуки TiNiSn . Більше того, після проведення структурних досліджень твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ у нас відсутня вичерпна інформація про його кристалічну структуру.

Чи означає це, що ми не вправі розраховувати на отримання адекватної електронної структури $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$? Адже вникає, на перший погляд, непереборна трудність: у який спосіб побудувати комірку Вігнера-Зейтца та яку статистичну суміш атомів розмістити у її вузлах. Проведемо співставлення та аналіз результатів вивчення кристалічної структури та електрокінетичних досліджень $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$.

III. Дослідження електрофізичних властивостей $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$

На рис. 3 представлені температурні залежності питомого електроопору $\ln r(1/T)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$. Вигляд залежностей для досліджених зразків є різний. Так, у зразку $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,005$, на залежності $\ln r(1/T)$ можна виділити високо- та низькотемпературні активаційні ділянки, а у температурному діапазоні $T \approx 160 \div 300$ К значення питомого електроопору практично не змінюються. Такий характер зміни значень питомого електроопору $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,005$, засвідчує, що у забороненій зоні напівпровідника утворилася потужна домішкова зона. Причому, концентрація домішок є такою значною, що хвильові функції електронів практично перекриваються і провідність по домішковій зоні майже не залежить від температури – відбувся перехід Мотта [6]. Збільшення концентрації уведених домішок до значень $x = 0,01$ радикально змінює механізм провідності напівпровідника, яка стає безактиваційною, характерною для металів.

Така поведінка $\ln r(1/T)$ у зразках зі складами

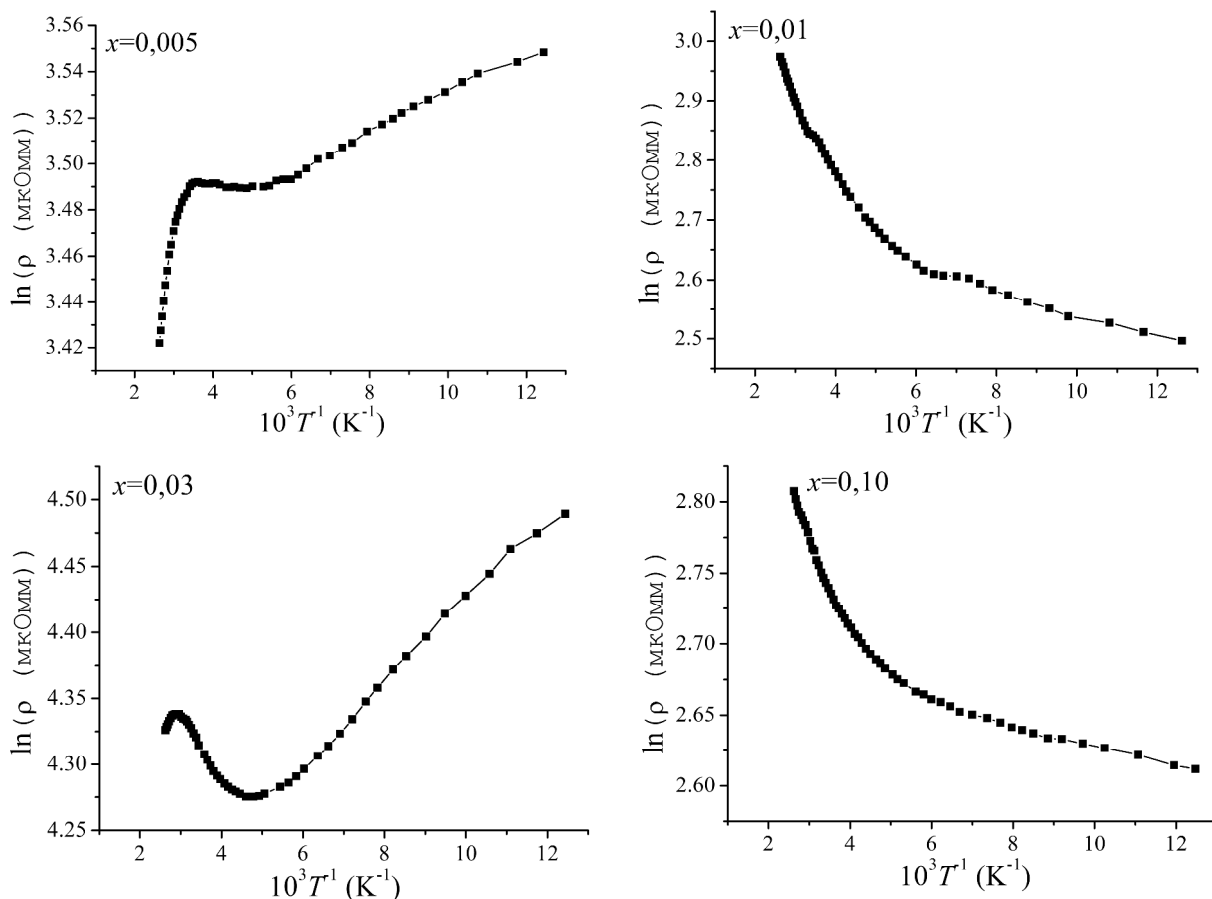


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$.

$\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,01$ та $x = 0,02$, означає, що концентрація домішок стала такою значною, що домішкова зона злилася із зоною неперервних енергій. Як можемо бачити з рис. 4, додавання найменших концентрацій домішки V, що вводиться у сполуку TiNiSn шляхом заміщення атомів Ni, призводить до лінійного зменшення значень питомого електроопору $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, наприклад, при $T = 80 \text{ K}$ від значень $r(x = 0) = 56,54 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ до $r(x = 0,005) = 34,75 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ та $r(x = 0,01) = 12,14 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. У даному контексті необхідно зазначити, що зменшення значень питомого електроопору у напівпровіднику електронного типу провідності

можливе за умови, що у напівпровідник вводиться додаткова кількість донорних домішок. У такому разі, при уведенні атомів V у структуру сполуки TiNiSn , у зразках зі складами $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,005 \div 0,01$, генерується більше дефектів донорної природи, ніж акцепторної. І це при тому, що у процесі отримання зразків $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ зі складами $x = 0,005 \div 0,01$ планувалося, що атоми V будуть займати кристалографічну позицію Ni, генеруючи дефекти акцепторної природи.

Висновок про те, що у зразках зі складами $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,005 \div 0,01$, генерується більше дефектів донорної природи, ніж акцепторної, підтверджують дослідження зміни значень коефіцієнту термо-ЕРС (рис. 5). Саме від'ємний знак коефіцієнту термо-ЕРС в досліджених температурному та концентраційному діапазонах вказує, що в $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ електрони є основними носіями струму. Отримані результати електрокінетичних характеристик для зразків $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,005 \div 0,01$, дозволяють зробити висновки структурного характеру. Оскільки атоми V, займаючи кристалографічну позицію атому Ti, генерують у кристалі дефекти донорної природи, то на основі аналізу зміни значень питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС у зразках зі складами $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x = 0,005 \div 0,01$, впливає, що домішкові атоми V у більшій мірі займають кристалографічну позицію Ti, ніж Ni.

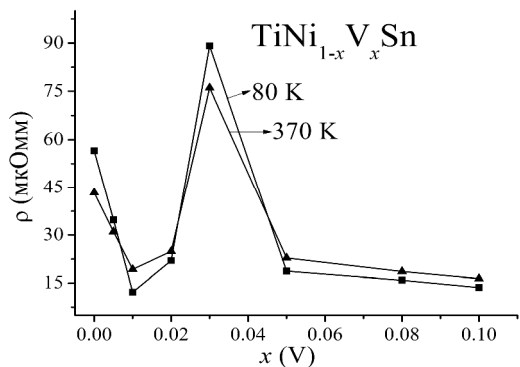


Рис. 4. Зміна значень питомого електроопору $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ при різних температурах.

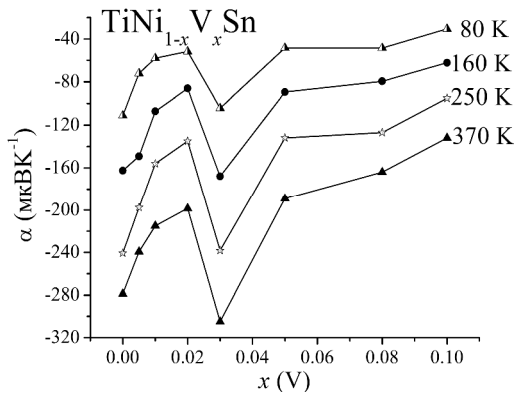


Рис. 5. Зміна значень коефіцієнта термо-ЕРС $TiNi_{1-x}V_xSn$ при різних температурах.

Не дивлячись на те, що характер зміни значень питомого електроопору $\ln r(1/T)$ у зразку зі складом $TiNi_{1-x}V_xSn$, $x = 0,02$, є таким же, що і при $x = 0,01$, засвідчуючи металічний тип провідності, абсолютне значення питомого електроопору при $T = 80$ К зросло майже у два рази від значення $r(x = 0,01) = 12,14$ мкОм·м до $r(x = 0,02) = 21,98$ мкОм·м. Така зміна можлива лише при уведенні у зразок, що має електронний тип провідності, певної кількості акцепторних домішок. Тобто, у $TiNi_{1-x}V_xSn$ на ділянці концентрацій $0,01 < x < 0,02$ генерується у два рази більше дефектів акцепторної природи, ніж донорної, що є можливим, коли домішкові атоми V у більшій мірі займають кристалографічну позицію Ni, ніж Ti.

Ще більш яскравіше факт зайняття домішковими атоми V у більшій мірі кристалографічної позиції Ni, ніж Ti, демонструють результати зміни значень питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС для зразка $TiNi_{1-x}V_xSn$ з дещо більшим вмістом домішок, $x = 0,03$. Так, характер зміни значень питомого електроопору $\ln r(1/T)$ у даному зразку говорить про те, що рівень Фермі знову знаходиться за межами зони неперервних енергій, а у зразку має місце стрибова провідність по локалізованих станах, металічна провідність по домішковій донорній зоні (спад залежності в інтервалі температур $T \approx 160 \div 300$ К) та активація електронів із рівня Фермі на рівень протікання зони провідності при високих температурах. Значення питомого електроопору $r(x)$ $TiNi_{1-x}V_xSn$ при $T = 80$ К зросло більше, ніж у чотири рази, від значення $r(x = 0,02) = 21,98$ мкОм·м до $r(x = 0,03) = 89,07$ мкОм·м.

Аналогічні зміни мають місце і на залежностях коефіцієнту термо-ЕРС $a(x)$ $TiNi_{1-x}V_xSn$, $x = 0,03$, (рис. 5), де мінімум залежності при $x = 0,03$ пов'язаний саме із виходом рівня Фермі за межі зони неперервних енергій. При концентраціях домішкових атомів, що відповідають складам $TiNi_{1-x}V_xSn$, $x > 0,03$, характер зміни значень питомого електроопору $\ln r(1/T)$ знову стає металічним, а значення коефіцієнту термо-ЕРС, як ми вже

говорили, залишаються від'ємними. Враховуючи, що при $x > 0,03$ збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiNi_{1-x}V_xSn$ носить лінійний характер (рис. 1), ми, однак, не можемо припускати, що домішкові атоми V у значно більшій мірі займають кристалографічну позицію Ni, ніж Ti. Очевидно, має місце одночасне зайняття домішковими атомами V кристалографічних позицій атомів Ni та Ti, що супроводжується одночасною генерацією дефектів акцепторної та донорної природи. При цьому, поведінка $a(x)$ $TiNi_{1-x}V_xSn$ показує, що має місце незначна перевага концентрації дефектів акцепторної природи над донорними. Очевидно, цей ефект не відображається на температурних та концентраційних залежностях питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС $TiNi_{1-x}V_xSn$ у силу значного легування напівпровідника.

Результати окремих розрахунків розподілу електронної густини $TiNi_{1-x}V_xSn$ для неупорядкованих варіантів кристалічної структури при значеннях $x = 0,005$ та $x = 0,02$ представлені на рис. 6 та 7, відповідно. Наведені результати принципово відрізняються від таких для упорядкованого варіанту структури. Одночасне зайняття атомами V кристалографічних позицій Ti та Ni супроводжується генеруванням у кристалі дефектів донорної та акцепторної природи, відповідно. Співвідношення наявних та уведених дефектів донорної та акцепторної природи і буде задавати розташування рівня Фермі у $TiNi_{1-x}V_xSn$. З рис. 6 видно, що у зразку $TiNi_{1-x}V_xSn$, $x = 0,005$, для варіантів структур $(Ti_{0,996}V_{0,004})(Ni_{0,999}V_{0,001})Sn$ та $(Ti_{0,997}V_{0,003})(Ni_{0,998}V_{0,002})Sn$ рівень Фермі розташовується у забороненій зоні біля краю зони провідності. У той же час, у забороненій зоні біля краю валентної зони з'являється «хвіст» густини станів, який фіксує рівень Фермі для варіантів структур $(Ti_{0,998}V_{0,002})(Ni_{0,997}V_{0,003})Sn$ та $(Ti_{0,999}V_{0,001})(Ni_{0,996}V_{0,004})Sn$.

Враховуючи, що у зразку $TiNi_{1-x}V_xSn$, $x = 0,005$, результати електрофізичних досліджень вказують на розташування рівня Фермі у забороненій зоні біля зони провідності, то останні два варіанти структур не відповідають результатам експерименту. На нашу думку, у зразку $TiNi_{1-x}V_xSn$, $x = 0,005$, найбільш прийнятним є варіант структури $(Ti_{0,997}V_{0,003})(Ni_{0,998}V_{0,002})Sn$. Подібною є логіка міркувань для зразка $TiNi_{1-x}V_xSn$, $x = 0,02$. Однак, у даному випадку, значення питомого електроопору напівпровідника збільшується з ростом температури, вказуючи на металічний тип провідності, а від'ємні значення коефіцієнту термо-ЕРС засвідчують, що рівень Фермі фіксується або домішковою зоною, що злилася з зоною провідності, або у зоні провідності напівпровідника. На нашу думку, у зразку $TiNi_{1-x}V_xSn$, $x = 0,02$, найбільш прийнятним є варіант структури $(Ti_{0,982}V_{0,018})(Ni_{0,998}V_{0,002})Sn$.

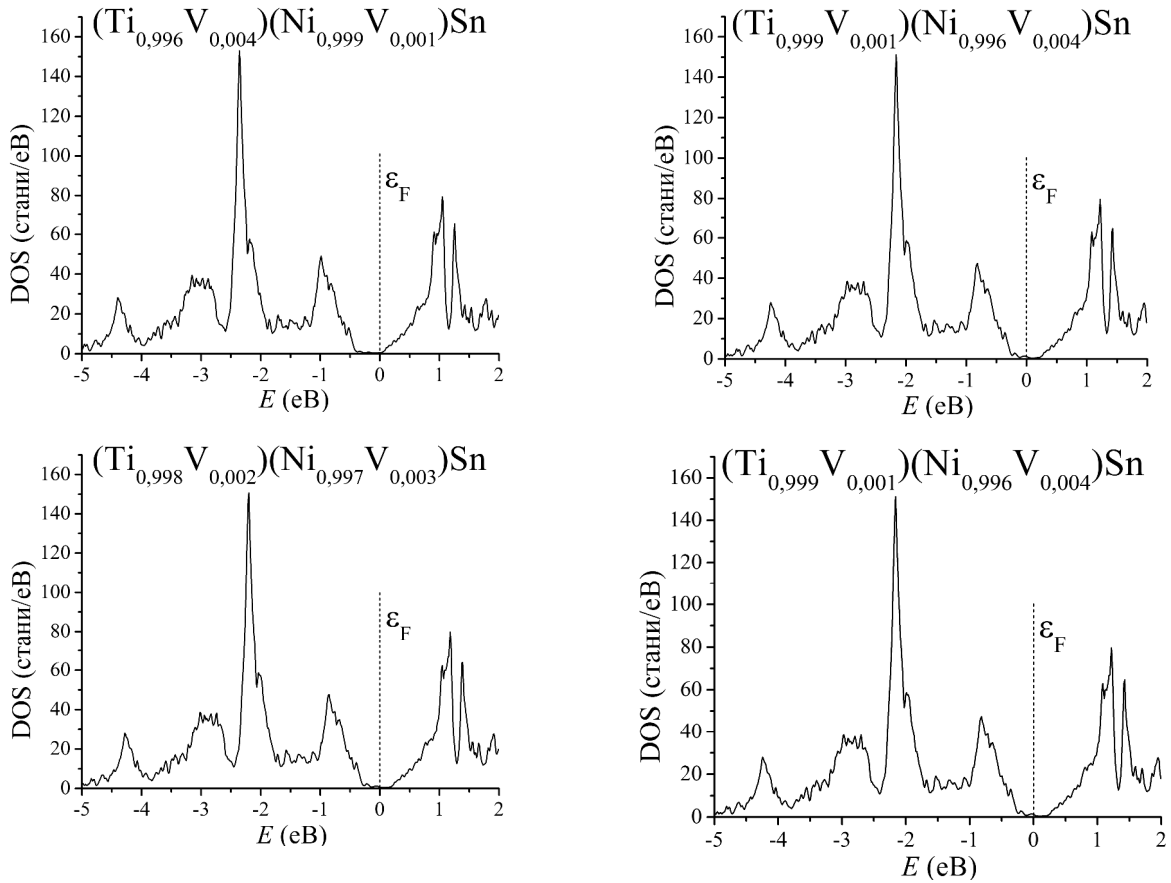


Рис. 6. Розподіл електронної густини DOS $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x=0,005$, для неупорядкованих варіантів кристалічної структури сполуки TiNiSn .

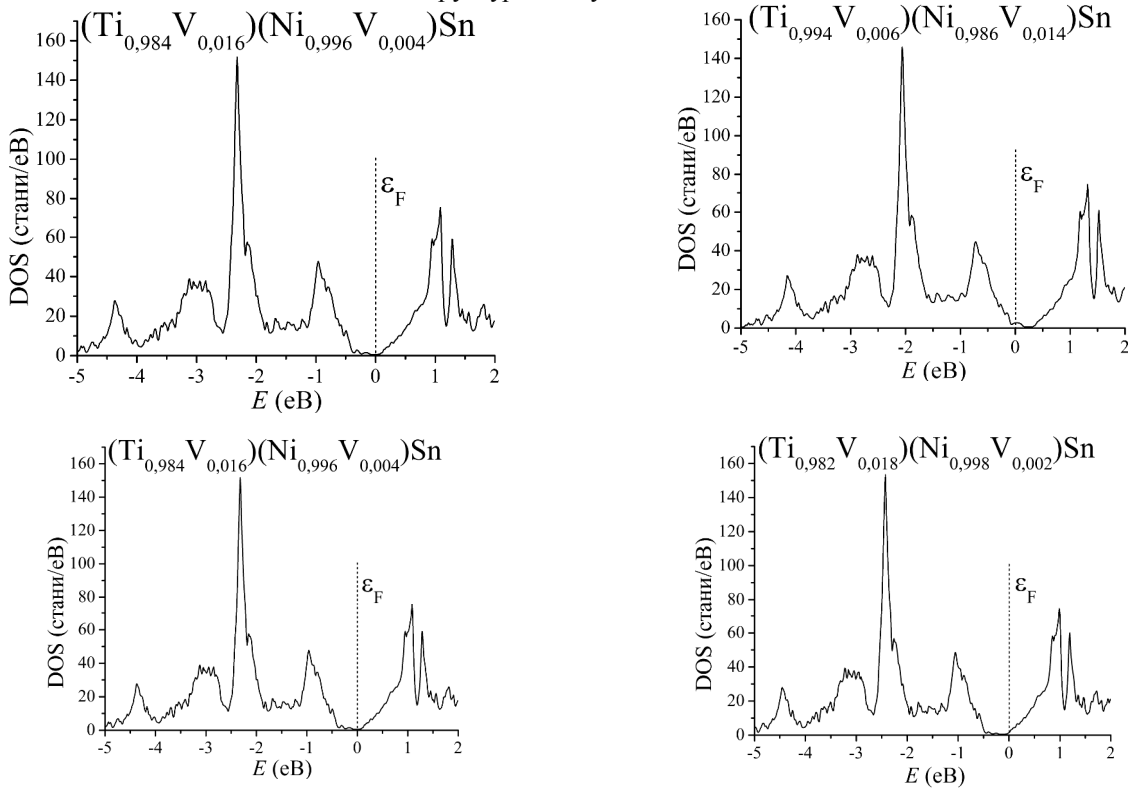


Рис. 7. Розподіл електронної густини DOS $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x=0,02$, для неупорядкованих варіантів кристалічної структури сполуки TiNiSn

Висновки

Таким чином, електрокінетичні дослідження напівпровідника при їх співставленні з результатами розрахунку електронної структури дозволяють глибше зрозуміти особливості входження домішкових атомів V у кристалічну структуру сполуки TiNiSn шляхом утворення твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, що створює передумови для прогнозування термоелектричних характеристик легованого напівпровідника.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) та Міністерства освіти і науки України (№ 0109U002069, № 0109U001151).

Ромака В.В. - к.х.н., ст. викладач кафедри інженерного матеріалознавства та прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка» (НУ «Львівська політехніка»);

Рогль П. (Rogl Peter) - директор Інституту фізичної хімії Віденського університету, доктор фізики, професор;

Хміль Е.К. (Hil El Kibir) - доктор фізики, професор Лабораторії Нееля Національного центру наукових досліджень, Гренобль, Франція;

Ромака Л.П. - к.х.н., пров.н.с. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;

Горинь А.М. - к.х.н., н.с. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;

Буджерак С.М. - аспірант НУ «Львівська політехніка».

- [1] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, П. Рогль, Е.К. Хміль, Л.П. Ромака, С.М. Буджерак. Структурні, енергетичні та електрокінетичні характеристики інтерметалічного напівпровідника n-TiNiSn, легованого V. I. Твердий розчин $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ // *ФХТТ*, (направлено в журнал) (2010).
- [2] В.А. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.В. Стадник, Я. Тобола, Ю.К. Гореленко, М.Г. Шеляпина, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин. Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа MgAgAs // *ФТП*, **40**(11), сс. 1309-1315 (2006).
- [3] Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. К.: Наукова думка, 768 с. (1979).
- [4] В.А. Ромака. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників: Автореферат дис....доктора техн. наук // Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 37 с. (2008).
- [5] H. Akai Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems // *Journ. Phys.: Condens. Matter.*, **43**, pp. 8045-8064 (1989).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х томах. М.: Мир, 658 с. (1982).

V.V. Romaka¹, P. Rogl², L.P. Romaka³, E.K. Hlil⁴, A.M. Horyn³, S.M. Budgerak¹

Structural, Electron Energy and Electrokinetic Characteristics of n-TiNiSn Intermetallic Semiconductor, Doped by V. II. $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ Solid Solution

¹National University "Lvivska Politechnika", 12 Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine;

²Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, 42 Währingerstr., A-1090 Wien, Austria;

³Ivan Franko Lviv National University, 6 Kyryl and Mefodii Str., Lviv 79005, Ukraine;

⁴Laboratoire de Neel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France.

Crystal and electronic structures, electrophysical properties of n-TiNiSn intermetallic semiconductor, doped by V atoms at realization of $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ solid solution, were analyzed. The optimization method of the crystal structure model based on calculation data of the electron states density distribution and physical properties measurements was developed.

Keywords: crystal and electronic structures, semiconductor, electroconduction.