

DOI: 10.63527/1607-8829-2025-1-5-15

Ромака В.А.<sup>1</sup> (<https://orcid.org/0000-0002-2984-9513>),  
Стадник Ю.В.<sup>2</sup> (<https://orcid.org/0000-0003-0692-2973>),  
Ромака Л.П.<sup>2</sup> (<https://orcid.org/0000-0001-5793-4435>),  
Горинь А.М.<sup>2</sup> (<https://orcid.org/0000-0003-3483-8808>),  
Ромака В.В.<sup>3</sup> (<https://orcid.org/0000-0002-6392-1355>),  
Гаранюк П.І.<sup>1</sup> (<https://orcid.org/0000-0002-7450-8881>)

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;

<sup>3</sup>Технічний університет Дрездена, Берг штрассе, 66,  
Дрезден, 01069, Німеччина

Автор-кореспондент: Ромака В.А., e-mail: [volodymyr.romaka@gmail.com](mailto:volodymyr.romaka@gmail.com)

## Дослідження термоелектричного матеріалу $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

---

Досліджено структурні, кінетичні, енергетичні та магнітні властивості напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ , отриманого легуванням  $n-TiNiSn$  атомами  $Nb$ . Показано, що атоми  $Nb$  ( $4d^45s^1$ ) одночасно займають різні кристалографічні позиції, генеруючи структурні дефекти донорної та акцепторної природи. За концентрації  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x = 0 - 0.04$ , атоми  $Nb$  переважно заміщають у позиції  $4a$  присутні там атоми  $Ti$  ( $3d^24s^2$ ) та  $Ni$  ( $3d^84s^2$ ), генеруючи в забороненій зоні  $\varepsilon_g$  відповідно донорні та акцепторні стани. За більших концентрацій,  $x > 0.04$ , атоми  $Nb$  заміщають лише атоми  $Ti$ , генеруючи структурні дефекти та енергетичні стани донорної природи. Показано, що напівпровідниковий твердий розчин  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  є перспективним термоелектричним матеріалом, а за  $T \approx 650$  K та концентрації  $Ti_{0.99}Nb_{0.01}NiSn$   $ZT = 0.76$ . Проведені дослідження дозволили ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

**Ключові слова:** термоелектричний матеріал, термоелектрична добротність, електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

---

**Цитування:** Ромака В.А., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М., Ромака В.В., Гаранюк П.І. (2025). Дослідження термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ . *Термоелектрика*, (1), 5 – 15. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-1-5-15>

## Вступ

Відомо, що в напівпровідникових термоелектричних матеріалах умовою досягнення максимальних значень термоелектричної добротності  $Z$  є їхнє легування акцепторними і/або донорними домішками до концентрацій, за яких рівень Фермі  $\epsilon_F$  фіксується порогом рухливості відповідної зони неперервних енергій. Причому, максимальні значення  $Z$  досягаються за однакової природи домішки та типу провідності напівпровідника [1, 2]. Вибір умов легування напівпровідника, зокрема, тип та концентрація домішки, спосіб уведення і режими гомогенізуючого відпалювання, дозволяє сформуванню у забороненій зоні  $\epsilon_g$  енергетичні стани, які визначають його властивості. Це дозволяє оптимізувати значення питомої провідності  $\sigma(T)$ , коефіцієнтів термо-ерс  $\alpha(T)$  та теплопровідності  $\kappa(T)$  до величин, які відповідають умові отримання максимальних значень  $Z$  ( $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ ) [1, 2].

Напівпровідникові тверді розчини заміщення на основі фаз пів-Гейслера, зокрема,  $MNiSn$  ( $M - Ti, Zr, Hf$ ) (структурний тип  $MgAgAs$ , пр. група  $F\bar{4}3m$  [3]) є одними з найбільш досліджуваних термоелектричних матеріалів, які володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [4–6]. У даному контексті цікавим є дослідження твердого розчину  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ , отриманого легування напівпровідника  $n-TiNiSn$  донорною домішкою  $Nb$  ( $4d^45s^1$ ) шляхом заміщення у кристалографічній позиції  $4a$  атомів  $Ti$  ( $3d^24s^2$ ) (у  $Nb$  більше  $d$ -електронів, ніж у  $Ti$ ). Таке легування відповідає умовам отримання максимальних значень термоелектричної добротності  $Z$  [1, 2].

Попередні дослідження кристалічної та електронної структур сполуки  $TiNiSn$  встановили низку особливостей її структури [7]. Показано, що структура сполуки  $TiNiSn$  є неупорядкованою через часткове, до 0.5 %, заміщення у позиції  $4a$  атомів  $Ti$  атомами  $Ni$  ( $3d^84s^2$ ). При цьому формула сполуки трансформується у  $(Ti_{1-x}Ni_x)NiSn$ , а у позиції  $4a$  формуються структурні дефекти донорної природи (атом  $Ni$  має більше  $d$ -електронів, ніж атом  $Ti$ ). Одночасно у забороненій зоні  $\epsilon_g$  напівпровідника утворюються відповідні донорні стани, що визначають електронний тип його провідності (“априорне легування” донорами [7]). Іншою особливістю структури сполуки  $TiNiSn$  є наявність тетраедричних пустот, які складають ~24 % від загального об’єму елементарної комірки і є “пастками” як для атомів домішки, так і атомів сполуки, генеруючи структурні дефекти та відповідні енергетичні стани у забороненій зоні  $\epsilon_g$  [7].

Знання особливостей кристалічної структури сполуки  $TiNiSn$  є важливим підґрунтям для розуміння структурних, енергетичних та кінетичних трансформацій у  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ . Комплексне дослідження властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  встановить механізми електропровідності, що сприятиме визначенню умов синтезу матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну та перспективність їхнього практичного використання.

## Методики досліджень

Проведено моделювання та експериментальні дослідження структурних, термодинамічних, магнітних, енергетичних та кінетичних властивостей нового напівпровідникового твердого розчину  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ , отриманого легуванням напівпровідника  $n$ - $TiNiSn$  шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів  $Ti$  на атоми  $Nb$ . Зразки твердого розчину  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x=0-0.10$ , готували шляхом сплавлення шихти компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону на мідному водоохолоджуваному поді (анод). Для гомогенізації отримані сплави запаювали у вакуумовані (до 1.0 Па) кварцеві ампули та відпалювали у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю  $\pm 10$  К за температури 1073 К впродовж 720 год з подальшим гартуванням у воді. Фазовий аналіз сплавів проводили за масивом даних дифракції  $X$ -випромінювання, одержаних на порошковому дифрактометрі ДРОН-2,0М ( $FeK\alpha$ -випромінювання). Структурні характеристики зразків  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  розраховано з використанням програми FullProf Suite [8].

Електронна структура  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  розрахована методом Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [9]. Для розрахунків використано експериментальні значення постійної елементарної комірки на  $k$ -сітці розміром  $10 \times 10 \times 10$  і тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [10]. Ширина енергетичного вікна, охопленого контуром, рівна 16 еВ. Число значень енергії для розрахунку DOS складало 1000. Точність розрахунку положення рівня Фермі  $\epsilon_F \pm 6$  меВ.

Вимірювання температурних залежностей питомого електроопору  $\rho(T, x)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T, x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  проводили в температурному інтервалі 80÷400 К на зразках у формі прямокутних паралелепіпедів розміром  $\sim 1.0 \times 1.0 \times 5$  мм<sup>3</sup>. Вимірювання значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T, x)$  здійснювали потенціометричним методом відносно міді. Вимірювання спаду напруги на зразках проводили при різних напрямках електричного струму для зменшення впливу можливого  $p$ - $n$  переходу у місцях контактів. Питому магнітну сприйнятливість  $\chi(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  вимірювали відносним методом Фарадея за температури 300 К в магнітному полі 10 кЕ.

## Дослідження структурних властивостей термоелектричного матеріалу $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

Експериментальні дослідження фазового складу зразків  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x=0-0.06$ , встановили відповідність складу шихти вихідних компонентів. На рис. 1а наведено дифрактограми зразків твердого розчину  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ . Згідно рентгенофазового аналізу, синтезовані зразки належать до структурного типу MgAgAs [3]. За більших концентрацій атомів  $Nb$  у зразках  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x > 0.06$ , на дифрактограмах присутні незначні відбиття сторонніх фаз. З цієї причини дослідження властивостей  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  проведено для зразків з вмістом  $Nb$   $x = 0-0.06$ .

З масиву результатів рентгеноструктурних досліджень  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  розраховано кристалографічні параметри зразків, зокрема, період елементарної комірки  $a(x)$

(рис. 1 б). З рис. 1 б видно, що в діапазоні концентрацій  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x = 0-0.04$ , має місце стрімкий ріст значень періоду елементарної комірки  $a(x)$ . Однак за більших концентрацій,  $x > 0.04$ , значення періоду комірки  $a(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  зростають набагато повільніше.

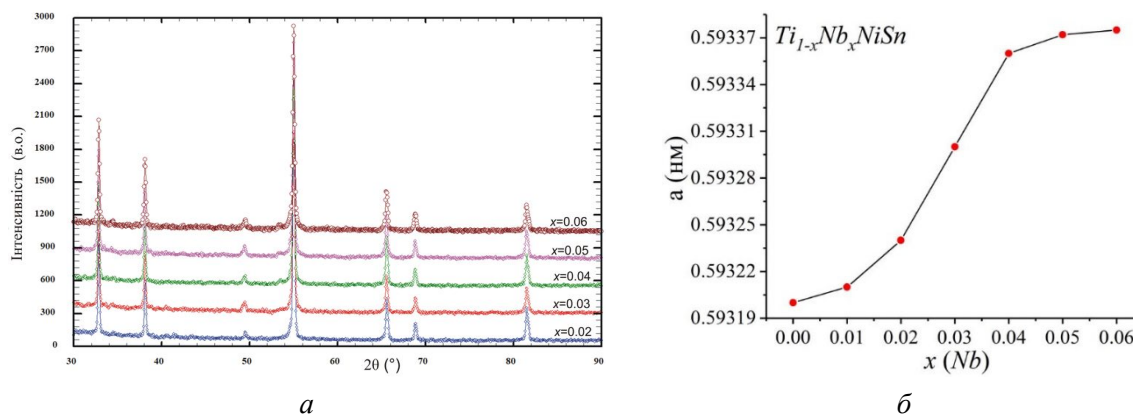


Рис. 1. Дифрактограми зразків (а) та зміна періоду елементарної комірки  $a(x)$  (б) напівпровідникового твердого розчину  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

Оскільки зміна значень періоду елементарної комірки твердого розчину є чутливою до найменших змін у просторовому розташуванні атомів, то поведінка  $a(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  вказує про складніші структурні зміни, ніж просте заміщення атомів  $Ti$  на атоми  $Nb$ . Вище привертала увагу на особливостях кристалічної структури  $TiNiSn$ , яка є неупорядкованою у результаті наявності у позиції  $4a$  атомів  $Ni$  при частковому заміщенні атомів  $Ti$  [7]. Оскільки атомний радіус  $Ni$  ( $r_{Ni}=0.125$  нм) менший за атомний радіус  $Nb$  ( $r_{Nb}=0.1468$  нм), то збільшення періоду комірки  $a(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  за концентрацій  $0 < x \leq 0.04$  (рис. 1б) є результатом переважного заміщення у кристалографічній позиції  $4a$  присутніх там атомів  $Ni$  на атоми  $Nb$ . Витіснення атомами  $Nb$  ( $4d^45s^1$ ) присутніх у позиції  $4a$  атомів  $Ni$  ( $3d^84s^2$ ) супроводжується генеруванням дефектів акцепторної природи та відповідних акцепторних станів у забороненій зоні  $\epsilon_g$  ( $Nb$  має менше  $d$ -електронів, ніж  $Ni$ ). Витіснені атоми  $Ni$  можуть локалізуватися в тетраедричних пустотах структури, генеруючи донорні стани [7].

Незначне збільшення періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  за більших концентрацій,  $x > 0.04$ , ми пов'язуємо із переважним заміщенням у позиції  $4a$  атомів  $Ti$  ( $r_{Ti}=0.1462$  нм) на дещо більші атоми  $Nb$  ( $r_{Nb}=0.1468$  нм) (рис. 1б). Заміщення атомами  $Nb$  атомів  $Ti$  ( $3d^24s^2$ ) в позиції  $4a$  супроводжується генеруванням структурних дефектів донорної природи та відповідних електронних станів (у  $Nb$  більше  $d$ -електронів, ніж у  $Ti$ ). У підсумку напівпровідник  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  стає сильно легованим та компенсованим [11].

Отже, структурні дослідження  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  встановили, що за різних концентрацій атоми  $Nb$  можуть витіснити з позиції  $4a$  атоми  $Ni$  та  $Ti$ , генеруючи при цьому структурні дефекти акцепторної та донорної природи, а також у забороненій зоні  $\epsilon_g$  відповідні їм енергетичні стани. Співвідношення донорних та акцепторних станів визначатиме тип електропровідності, а також тип основних носіїв струму.

## Моделювання електронної структури термоелектричного матеріалу $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\epsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  та кінетичних властивостей  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту структури (рис. 2).

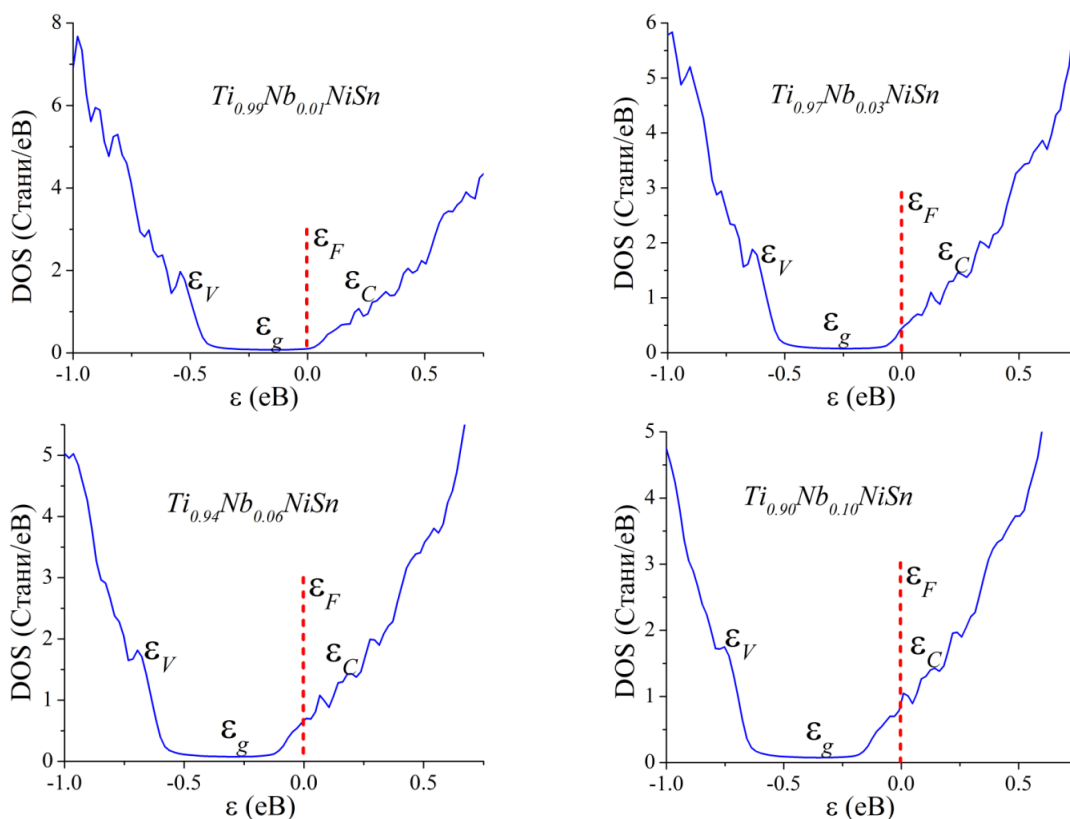


Рис. 2. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

У цьому випадку атоми Nb заміщають у позиції  $4a$  лише атоми Ti. Оскільки заміщення атомів Ti на атоми Nb генерує структурні дефекти донорної природи, то в забороненій зоні  $\epsilon_g$  напівпровідника  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  біля зони провідності  $\epsilon_C$  з'являються донорні стани  $\epsilon_D^{Nb}$ . Як видно з рис. 2, вже за концентрації  $Ti_{0.99}Nb_{0.01}NiSn$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  підійде до зони провідності  $\epsilon_C$ . За більших концентрацій атомів Nb зросте концентрація донорних станів  $\epsilon_D^{Nb}$ , а рівень Фермі  $\epsilon_F$  перетне зону провідності  $\epsilon_C$ : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал [12]. Окрім того, перетин рівнем Фермі  $\epsilon_F$  зони провідності  $\epsilon_C$  принципово змінить тип провідності напівпровідника з активаційної (у  $n$ -TiNiSn) на металічну (у  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ) [11]. В експерименті на температурних залежностях питомого електроопору  $\rho(T, x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  зникнуть активаційні ділянки, а значення  $\rho(T, x)$  будуть зростати з температурою. При цьому електрони є основними носіями струму, оскільки коефіцієнт термо-ерс  $\alpha(T, x)$  має від'ємні значення за усіх концентрацій та температур.

## Дослідження електрокінетичних властивостей $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

На рис. 3 та 4 наведено результати моделювання та експериментальних досліджень температурних залежностей питомого опору  $\rho(T, x)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T, x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ . З наведених залежностей видно, що результати експериментальних вимірювань питомого електроопору  $\rho(T, x)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T, x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  є максимально близькими до результатів моделювання.

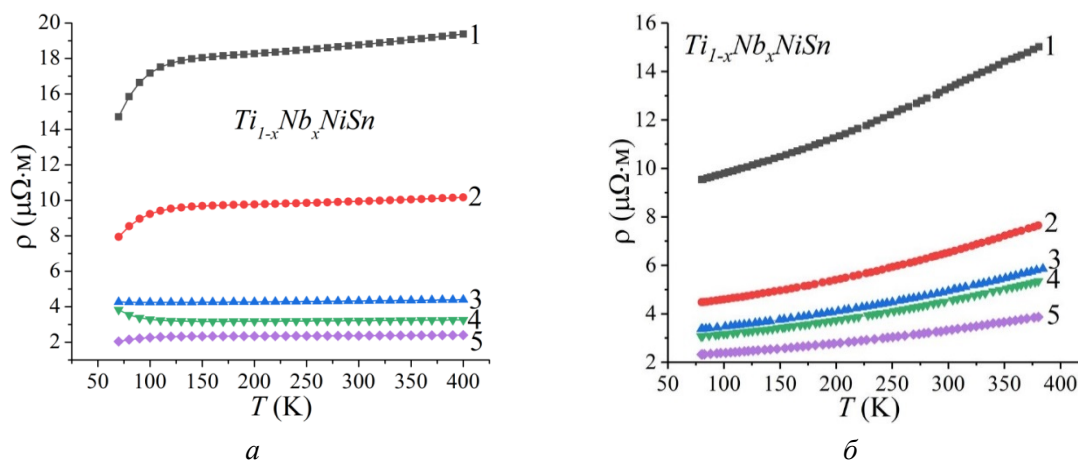


Рис. 3. Моделювання (а) та експериментальні дослідження (б) температурних залежностей питомого електроопору  $\rho(T, x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ : 1 –  $x=0.01$ ; 2 –  $x=0.02$ ; 3 –  $x=0.03$ ; 4 –  $x=0.04$ ; 5 –  $x=0.06$

Як показано вище, легування  $n$ - $TiNiSn$  атомами  $Nb$  шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів  $Ti$  генерує у напівпровіднику  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні  $\epsilon_g$  з'являються відповідні донорні стани  $\epsilon_D^{Nb}$ . Моделювання поведінки питомого електроопору  $\rho(T, x)$  у температурному діапазоні  $T=80-400$  К показує, що за найменшої концентрації домішки  $Nb$  ( $x=0.01$ ) провідність напівпровідника  $Ti_{0.99}Nb_{0.01}NiSn$  носить металічний характер: значення  $\rho(T, x)$  збільшуються з ростом температури (рис. 3а). Така поведінка  $\rho(T, x)$  є наслідком входження рівня Фермі  $\epsilon_F$  у зону провідності  $\epsilon_C$ , а збільшення значень питомого електроопору з ростом температури спричинене виключно дією механізмів розсіювання носіїв струму. При цьому основними носіями струму є вільні електрони, на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T, x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  за усіх концентрацій та температур (рис. 4а).

З результатів експерименту виглядає (рис. 3б), що у  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  концентрації атомів  $Nb$ ,  $x=0.01$ , достатньо, щоб рівень Фермі  $\epsilon_F$  перейшов із забороненої зони  $\epsilon_g$  у зону провідності  $\epsilon_C$ , а на температурних залежностях  $\rho(T, x)$  відсутні активаційні ділянки. Окрім того, заміщення у кристалографічній позиції  $4a$  атомів  $Ti$  на атоми  $Nb$  супроводжується зменшенням ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  напівпровідника, оскільки атоми  $Ti$  беруть участь у формуванні його зон неперервних енергій [7]. Це також полегшує термічний закид електронів із донорних станів забороненої зони  $\epsilon_g$  у зону провідності  $\epsilon_C$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ . При цьому значення питомого електроопору  $\rho(T, x)$  лише збільшуються з ростом температури (рис. 3б), що свідчить про металізацію

електропровідності. За таких умов визначальним для електропровідності  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  є не зміна концентрації вільних електронів, а їхнє розсіювання на теплових коливаннях ґратки (фононах), дефектах структури тощо [11].

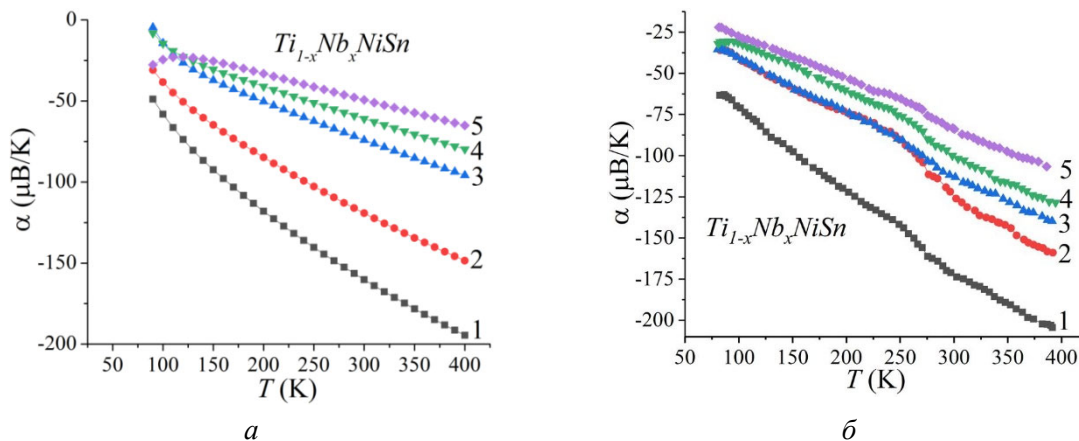


Рис. 4. Моделювання (а) та експериментальні дослідження (б) температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T, x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ : 1 –  $x=0.01$ ; 2 –  $x=0.02$ ; 3 –  $x=0.03$ ; 4 –  $x=0.04$ ; 5 –  $x=0.06$

Збільшення у  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  концентрації атомів  $Nb$  приводить до одночасного зменшення значень питомого опору  $\rho(x, T)$  та росту коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  (рис. 5).

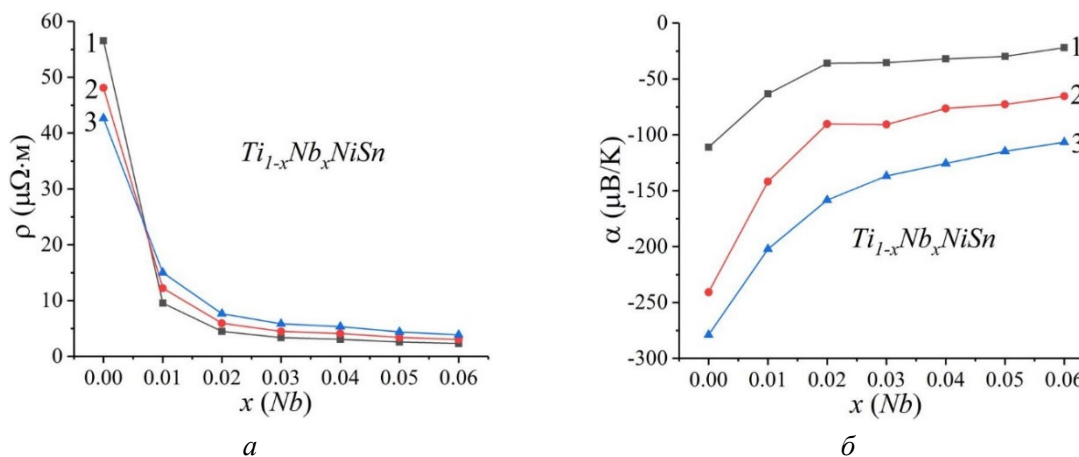


Рис. 5. Зміна питомого електроопору  $\rho(x, T)$  (а) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  (б)  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  за різних температур: 1 –  $T=80$  K; 2 –  $T=250$  K; 3 –  $T=380$  K

Така поведінка залежностей  $\rho(x, T)$  та  $\alpha(x, T)$  є зрозумілою, оскільки збільшення концентрації донорних станів приводить до росту концентрації вільних електронів, що збільшує питому електропровідність  $\sigma$  напівпровідника. Найбільшою є зміна питомого електроопору  $\rho(x, T)$  за найменшої концентрації домішки  $Nb$  ( $x=0.01$ ), коли рівень Фермі  $\epsilon_F$  переходить із забороненої зони  $\epsilon_g$  у зону провідності  $\epsilon_c$  (рис. 5а).

### Дослідження магнітних властивостей $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

На рис. 6 представлено результати експериментальних вимірювань питомої магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x=0-0.06$ , за кімнатної температури.

Дослідження показали, що напівпровідник  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  є парамагнетиком Паулі, в якого магнітна сприйнятливість  $\chi(x)$  визначається виключно електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ . Як видно з рис. 6, характер зміни питомої магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  є близьким до поведінки періоду елементарної комірки  $a(x)$  (рис. 6, вставка). Обидві залежності зазнають суттєвих змін за концентрацій  $x = 0-0.02$ .

Збільшення значень магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  (читай – густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ ) спричинене стрімким ростом концентрації вільних електронів при іонізації донорних станів, утворених при заміщенні атомів  $Ti$  на атоми  $Nb$ . За більших концентрацій  $Nb$  швидкість зміни магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ , як і  $a(x)$  зменшується, показуючи зменшення швидкості генерування вільних електронів, коли активація електронів з донорних станів у зону провідності  $\epsilon_C$  є несуттєвою, оскільки рівень Фермі  $\epsilon_F$  знаходиться у зоні провідності  $\epsilon_C$ .

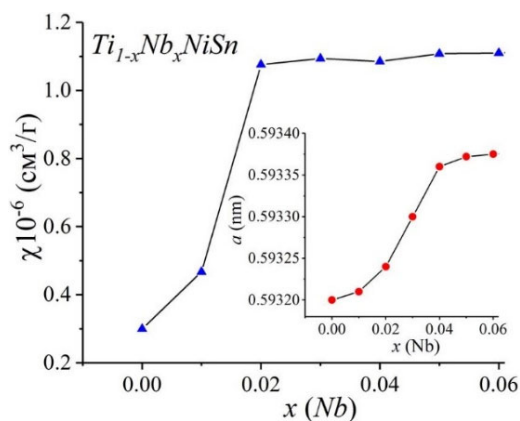


Рис. 6. Зміна питомої магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  за  $T=300$  К. Вставка: зміна періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

### Дослідження термоелектричних характеристик $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

Вичерпною характеристикою термоелектричного матеріалу стосовно його ефективності перетворювати теплову енергію в електричну є значення термоелектричної добротності за різних температур. На рис. 7 показано результати моделювання  $ZT$  у температурному діапазоні  $T=80-800$  К для твердого розчину  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x \leq 0.10$ .

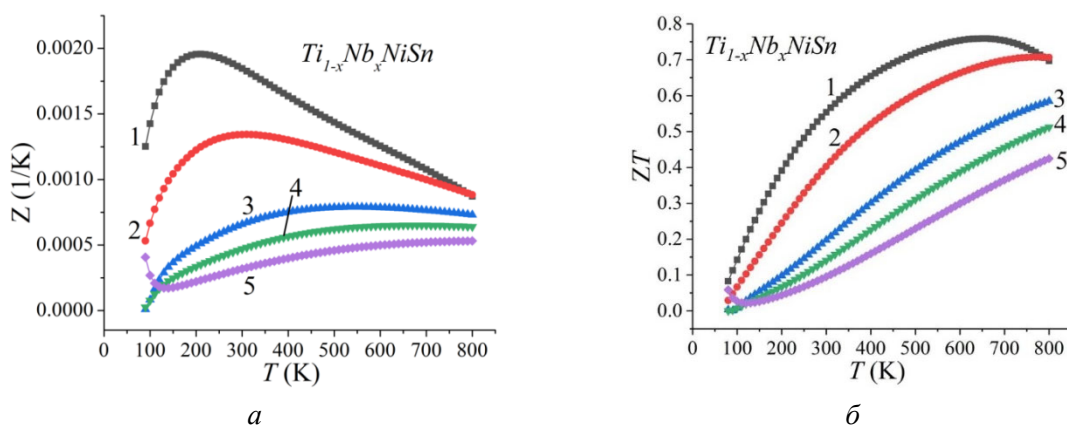


Рис. 7. Моделювання зміни термоелектричної добротності  $Z$  (а) та  $ZT$  (б)  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ : 1 –  $x=0.01$ ; 2 –  $x=0.02$ ; 3 –  $x=0.05$ ; 4 –  $x=0.07$ ; 5 –  $x=0.10$

Зазначимо, що при моделюванні термоелектричної добротності  $Z$  враховано електронну складову коефіцієнта теплопровідності  $\kappa_e$ . З рис. 7 випливає, що для напівпровідника  $Ti_{0.99}Nb_{0.01}NiSn$  за температури  $T \approx 650$  К значення добротності максимальні і сягають величини  $ZT=0.76$ . Отримані шляхом математичного моделювання значення термоелектричної добротності для  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x \leq 0.10$ , свідчать про перспективність отриманого твердого розчину як термоелектричного матеріалу.

Експериментальні вимірювання питомої електропровідності  $\sigma(x, T)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  дозволили побудувати залежність коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  напівпровідникового твердого розчину  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  (рис. 8). Представлені на рис. 8 результати вказують на перспективність використання твердого розчину заміщення  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  як ефективного термоелектричного матеріалу.

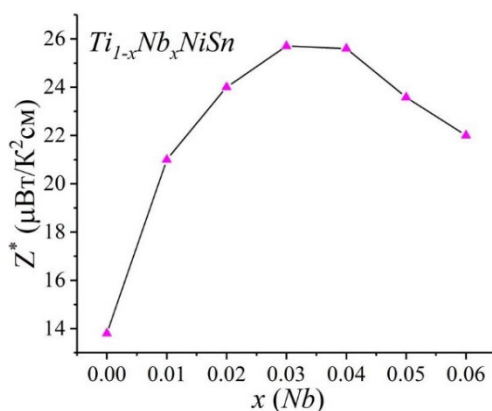


Рис. 8. Зміна коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  за  $T=300$  К

## Висновки

Результатом моделювання та експериментальних досліджень кристалічної та електронної структур, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину заміщення  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ , отриманого легуванням  $n$ - $TiNiSn$  атомами Nb, є встановлення природи генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності. Показано, що атоми Nb ( $4d^45s^1$ ) можуть займати різні кристалографічні позиції, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи. За концентрацій  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x=0-0.04$ , атоми Nb переважно заміщають у позиції  $4a$  атоми  $Ti$  ( $3d^24s^2$ ) та  $Ni$  ( $3d^84s^2$ ), генеруючи в забороненій зоні  $\epsilon_g$  відповідно донорні та акцепторні стани. За більших концентрацій,  $x>0.04$ , атоми Nb заміщають у позиції  $4a$  лише атоми  $Ti$ , генеруючи структурні дефекти донорної природи та відповідні енергетичні стани. Співвідношення концентрацій генерованих енергетичних станів визначає положення рівня Фермі  $\epsilon_F$ . Показано, що напівпровідниковий твердий розчин  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  є перспективним термоелектричним матеріалом, а за  $T \approx 650$  К та концентрації  $Ti_{0.99}Nb_{0.01}NiSn$   $ZT=0.76$ . Проведені дослідження дозволили ідентифікувати механізми електропровідності для визначення параметрів синтезу термоелектричного

матеріалу  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

### Подяка

Робота виконана в рамках грантів МОН України № 0124U000989 та № 0124U001146.

### Інформація про авторів

1. Ромака В.А. – д.т.н., к.ф.-м.н, професор.
2. Стадник Ю.В. – к.х.н., провідний науковий співробітник.
3. Ромака Л.П. – к.х.н., провідний науковий співробітник.
4. Горинь А.М. – к.х.н., старший науковий співробітник.
5. Ромака В.В. – д.т.н., к.х.н., доктор.
6. Гаранюк П.І. – к.т.н., доцент.

### Література

1. Anatyshuk L.I. (1998). *Thermoelectricity*. Physics of thermoelectricity, Institute of Thermoelectricity, Kyiv, Chernivtsi, Vol. 1, 376 p.
2. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. (2006). Conditions for attaining the maximum values of thermoelectric power in intermetallic semiconductors of the  $MgAgAs$  structural type. *Semiconductors*, 40 (11), 1275 – 1281. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782606110054>.
3. Marazza R., Ferro R., Rambaldi G. (1975). Some phases in ternary alloys of titanium, zirconium, and hafnium, with a  $MgAgAs$  or  $AlCu_2Mn$  type structure. *J. Less-Common Met.*, 39, 341 – 345. (DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90207-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90207-6)).
4. Romaka V.A., Shelyapina M.G., Gorelenko Yu.K., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Chekurin V.F. (2006). Special Features of Conductivity Mechanisms in Heavily Doped  $n$ - $ZrNiSn$  Intermetallic Semiconductors. *Semiconductors*, 40 (6), 655 – 661. (DOI: <https://doi.org/10.1134/S106378260606008X>).
5. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Frushart D., Gorelenko Yu.K., Chekurin V.F., Horyn A.M. (2007). Features of electrical conductivity in the  $n$ - $ZrNiSn$  intermetallic semiconductor heavily doped with the In acceptor impurity. *Semiconductors*, 41 (9), 1041 – 1047. (DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782607090072>).
6. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Akselrud L.G., Romaka V.V., Frushart D., Rogl P., Davydov V.N., Gorelenko Yu.K. (2008). Mechanism of Local Amorphization of a Heavily Doped  $Ti_{1-x}V_xCoSb$  Intermetallic Semiconductor. *Semiconductors*, 42 (7), 753 – 760. (DOI: [10.1134/S1063782608070014](https://doi.org/10.1134/S1063782608070014)).
7. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Hlil E.K., Stadnyk Yu.V., and Budgerak S.M. (2011). Features of a priori Heavy Doping of the  $n$ - $TiNiSn$  Intermetallic Semiconductor. *Semiconductors*, 45 (7), 879 – 885. DOI: [10.1134/S1063782611070190](https://doi.org/10.1134/S1063782611070190).
8. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378 – 381, 118 – 123. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.

9. Schrueter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B*, 52, 188 – 209. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188>.
10. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. Pergamon Press, NY, 348 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022705-4.50002-8>.
11. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors*. Berlin, Heidelberg, NY, Tokyo, Springer-Verlag, 388 p. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4.
12. Mott N.F. and Davis E.A. (2012). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford, Clarendon Press, 590 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>.

Надійшла до редакції 21.01.2025

V.A. Romaka<sup>1</sup> (<https://orcid.org/0000-0002-2984-9513>),  
Yu.V. Stadnyk<sup>2</sup> (<https://orcid.org/0000-0003-0692-2973>),  
L.P. Romaka<sup>2</sup> (<https://orcid.org/0000-0001-5793-4435>),  
A.M. Horyn<sup>2</sup> (<https://orcid.org/0000-0003-3483-8808>),  
V.V. Romaka<sup>3</sup> (<https://orcid.org/0000-0002-6392-1355>),  
P.I. Haraniuk<sup>1</sup> (<https://orcid.org/0000-0002-7450-8881>)

<sup>1</sup>National University “Lvivska Politechnika”, 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine;

<sup>3</sup>Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66, 01069 Dresden, Germany

## Research of Thermoelectric Material $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

*The structural, kinetic, energetic, and magnetic properties of the semiconductor thermoelectric material  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ , obtained by doping  $n$ - $TiNiSn$  with Nb atoms, have been studied. It has been shown that Nb atoms ( $4d^45s^1$ ) simultaneously occupy different crystallographic positions, generating structural defects of donor and acceptor nature. At  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  concentrations,  $x=0-0.04$ , Nb atoms predominantly replace Ti ( $3d^24s^2$ ) and Ni ( $3d^84s^2$ ) atoms present there in position 4a, generating donor and acceptor states in the band gap  $\epsilon_g$ , respectively. At higher concentrations,  $x>0.04$ , Nb atoms replace only Ti atoms, generating structural defects and energetic states of donor nature. It is shown that the semiconducting solid solution  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  is a promising thermoelectric material, and at  $T\approx 650$  K and  $Ti_{0.99}Nb_{0.01}NiSn$  concentration  $ZT$  is equal to 0.76. The studies allowed us to identify the mechanisms of electrical conductivity to determine the conditions for the synthesis of thermoelectric materials  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  with maximum efficiency of converting thermal energy into electrical energy.*

**Key words:** thermoelectric material, thermoelectric figure of merit, electronic structure, electrical resistivity, thermopower coefficient.

Submitted: 21.01.2025