

DOI: 10.63527/1607-8829-2025-3-18-28

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>),  
Демченко П.Ю.<sup>2</sup> (<https://orcid.org/0000-0002-3717-6742>)

<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

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

## Особливості структурних, енергетичних та електрокінетичних властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$

Досліджено структурні, електрокінетичні та енергетичні властивості напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ , отриманого легуванням сполуки  $\text{TiNiSn}$  атомами  $\text{Ag}$ . Встановлено природу генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності. Показано, що за різних концентрацій атоми  $\text{Ag}$  ( $3d^{10}5s^1$ ) можуть займати різні кристалографічні позиції, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи. За концентрацій  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0-0.02$ , атоми  $\text{Ag}$  переважно заміщають у позиції  $4c$  атоми  $\text{Sn}$  ( $4d^{10}5s^25p^2$ ), генеруючи в забороненій зоні  $\varepsilon_g$  акцепторні стани  $\varepsilon_A^{\text{Ag}(\text{Sn})}$ . За більших концентрацій,  $x > 0.02$ , атоми  $\text{Ag}$  заміщають у позиції  $4d$  атоми  $\text{Ni}$  ( $3d^84s^2$ ), генеруючи структурні дефекти донорної природи та відповідні енергетичні стани  $\varepsilon_D^{\text{Ag}(\text{Ni})}$ . Співвідношення концентрацій генерованих донорів та акцепторів визначає положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$ . Проведені дослідження дозволили ідентифікувати механізми електропровідності для визначення параметрів синтезу термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Показано, що напівпровідниковий твердий розчин  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  є перспективним термоелектричним матеріалом.

**Ключові слова:** термоелектричний матеріал, термоелектрична добротність, електронна структура, електроопір, коефіцієнт термо-ерс.

**Цитування:** Ромака В.А., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М., Демченко П.Ю. (2025). Особливості структурних, енергетичних та електрокінетичних властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ . Термоелектрика, (3), 18–29. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-3-18-28>

## Вступ

У роботах [1, 2] показано, що умовою досягнення максимальних значень термоелектричної добротності  $Z$  ( $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ ) у напівпровідникових термоелектричних матеріалах є їхнє легування, коли тип легуючої домішки та тип провідності базового напівпровідника є однаковими. За таких умов легування рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташовується біля порогу рухливості відповідної зони неперервних енергій, що приведе до стрімкого росту питомої електропровідності  $\sigma(T)$  та збереження високих значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T)$  та незмінності коефіцієнта теплопровідності  $\kappa(T)$ . У свою чергу, тип, концентрація та спосіб уведення у напівпровідник легуючої домішки дозволяє цілеспрямовано формувати у забороненій зоні  $\epsilon_g$  енергетичні стани, які визначають його властивості. У цьому полягає суть процесу оптимізації електрокінетичних властивостей термоелектричного матеріалу для отримання максимальних значень термоелектричної добротності  $Z$  [1, 2].

Для пошуку нового термоелектричного матеріалу було досліджено напівпровідниковий твердий розчин  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0.01-0.06$ , отриманий легуванням базового напівпровідника електронного типу провідності  $n\text{-TiNiSn}$  (структурний тип  $\text{MgAgAs}$ ) донорною домішкою  $\text{Ag}$  ( $3d^{10}5s^1$ ) шляхом заміщення у кристалографічній позиції  $4d$  атомів  $\text{Ni}$  ( $3d^84s^2$ ) (атоми  $\text{Ag}$  містить більше  $3d$ -електронів, ніж атом  $\text{Ni}$  ( $3d^84s^2$ )). Таке легування відповідає умовам отримання максимальних значень термоелектричної добротності  $Z$  [1, 2]. Для визначення умов синтезу термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну проведено комплексне дослідження його властивостей, що дозволить визначити особливості механізмів електропровідності.

## Методики досліджень

Проведено моделювання та експериментальні дослідження структурних, енергетичних та електрокінетичних властивостей нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ , отриманого шляхом заміщення у сполуці  $\text{TiNiSn}$  атомів  $\text{Ni}$  на атоми  $\text{Ag}$  у кристалографічній позиції  $4d$ . Зразки  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0.01-0.06$ , отримували методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів в атмосфері очищеного аргону. Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання за температури 1073 К упродовж 700 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи проводили за масивами дифракційних даних, отриманих на дифрактометрах ДРОН-2.0м ( $\text{Fe } K_\alpha$ -випромінювання) і STOE STADI P ( $\text{Cu } K_\alpha$  – випромінювання). Хімічний склад зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Структурні параметри зразків  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  розраховували за допомогою програми Fullprof Suite [3]. Для упорядкованого варіанту кристалічної структури  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  методом KKR у наближенні когерентного потенціалу CPA і локальної

густини LDA [4] проведено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS. 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 [5]. 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. Для дослідження електрокінетичних властивостей використовували зразки правильної геометричної форми розміром  $\sim 1.0 \times 1.0 \times 4$  мм<sup>3</sup>. Вимірювали температурні та концентраційні залежності питомого електроопору  $\rho(T)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T)$  зразків  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  у діапазонах:  $T = 80\text{--}400$  К,  $x = 0.01\text{--}0.06$ . Коефіцієнт термо-ерс  $\alpha(T)$  виміряно потенціометричним методом відносно міді. Спад напруги на зразках визначали за різних напрямів електричного струму для уникнення впливу можливого р-п переходу у місцях контактів.

### Дослідження структурних властивостей термоелектричного матеріалу $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$

Експериментальні дослідження фазового складу поверхні зразків  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0\text{--}0.06$ , встановили відповідність складу шихти вихідних компонентів. На рис. 1 а наведено дифрактограми окремих зразків твердого розчину  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ . Згідно рентгенофазового аналізу, синтезовані зразки належать до структурного типу  $\text{MgAgAs}$  [6]. За більших концентрацій атомів Ag,  $x > 0.06$ , на дифрактограмах присутні незначні відбиття сторонніх фаз. Тому дослідження виконано для зразків  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  з вмістом Ag,  $x = 0\text{--}0.06$ . В упорядкованому варіанті кристалічної структури  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  атоми Ti займають правильну систему точок  $4a (0, 0, 0)$ , Ni(Ag) –  $4d (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  та Sn –  $4c (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Так, уточнення кристалічної структури зразка  $\text{TiNi}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Sn}$  методом Рітвельда підтвердило його приналежність до структурного типу  $\text{MgAgAs}$  ( $a = 0.59239$  нм,  $R_1 = 0.0424$ ,  $R_p = 0.0792$ ,  $R_{wp} = 0.104$ ,  $\chi^2 = 1.39$ ). З експериментальних результатів рентгеноструктурних досліджень зразків  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  розраховано їхні кристалографічні параметри, зокрема, період елементарної комірки  $a(x)$  (рис. 1 б). Як показано в [7], структура сполуки  $\text{TiNiSn}$  є неупорядкованою, а утворення твердих розчинів заміщення супроводжувалося зазвичай її упорядкуванням. Нам не вдалося для зразків  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  методами рентгеноструктурного аналізу встановити факт упорядкування структури у силу незначних концентрацій атомів Ag.

Синтезуючи термоелектричний матеріал  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  ми очікували на монотонне збільшення періоду комірки  $a(x)$  з ростом концентрації атомів Ag, оскільки атомний радіус Ag ( $r_{\text{Ag}} = 0.145$  нм) є набагато більшим за атомний радіус Ni ( $r_{\text{Ni}} = 0.125$  нм). При цьому у структурі напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  повинні були утворитися структурні дефекти донорної природи, оскільки атом Ag ( $3d^{10}5s^1$ ) містить більше  $3d$ -електронів, ніж атом Ni ( $3d^84s^2$ ). Одночасно у забороненій зоні  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  мали би генеруватися домішкові донорні стани  $\epsilon_D^{\text{Ag(Ni)}}$ . Оскільки сполука  $\text{TiNiSn}$  є напівпровідником електронного типу провідності [7], то генерування у

твердому розчині  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  донорних станів відповідає умові отримання максимальних значень термоелектричної добротності  $Z$  [1, 2].

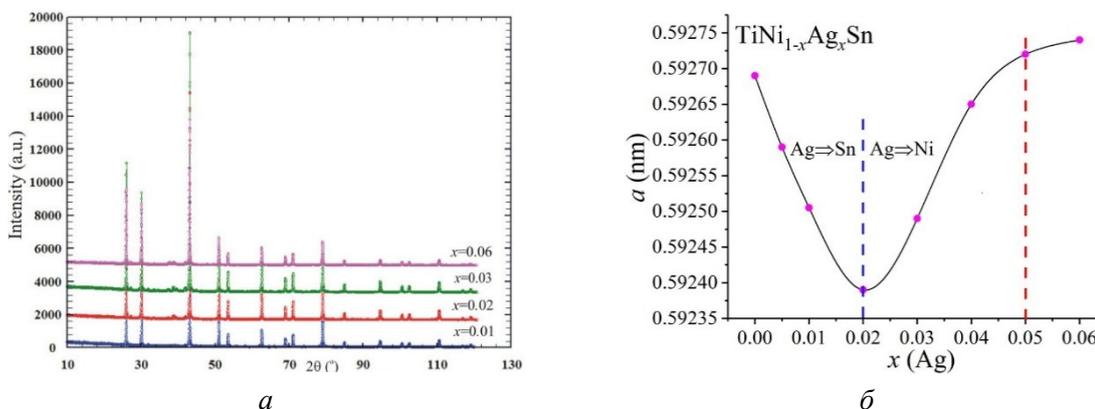


Рис. 1. Дифрактограми зразків (а) та зміна періоду елементарної комірки  $a(x)$  (б) напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$

Як видно з рис. 1 б, характер зміни періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  не відповідає нашим очікуванням. Так, за концентрацій  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0-0.02$ , період комірки  $a(x)$  стрімко зменшується, проходить через мінімум за  $x \approx 0.02$ , а далі, у діапазоні концентрацій  $0.02 < x \leq 0.05$ , так само стрімко наростає з виходом на квазінасичення за  $0.05 < x$ . Виходячи з того, що просторове розташування атомів кристалічної речовини є результатом взаємодії її компонентів, то найменші зміни у структурі твердого розчину знайдуть своє відображення у поведінці періоду елементарної комірки  $a(x)$ . У такому випадку за характером поведінки періоду комірки  $a(x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  можна зробити висновок, що уведення атомів Ag до структури сполуки  $\text{TiNiSn}$  супроводжується складними структурними трансформаціями одночасно у кількох кристалографічних позиціях, а не лише у позиції  $4d$  атомів Ni, як прогнозувалося. Оскільки атомний радіус Ag ( $r_{\text{Ag}} = 0.145$  нм) є практично таким же, як і атомний радіус Ti ( $r_{\text{Ti}} = 0.146$  нм) і значно більшим за атомний радіус Ni ( $r_{\text{Ni}} = 0.125$  нм), то зменшення періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  за концентрацій  $x = 0-0.02$  можливе лише за умови заміщення у кристалографічній позиції  $4c$  найбільших атомів Sn ( $r_{\text{Sn}} = 0.162$  нм). При цьому у структурі сполуки генеруватимуться структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атоми Sn ( $4d^{10}5s^25p^2$ ) мають більшу кількість валентних електронів, ніж атоми Ag ( $3d^{10}5s^1$ ). Таке заміщення супроводжуватиметься генеруванням у забороненій зоні  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  домішкових акцепторних станів  $\varepsilon_{\text{A}}^{\text{Ag(Sn)}}$ .

У той же час збільшення періоду комірки  $a(x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  у діапазоні концентрацій  $0.02 < x \leq 0.05$  ми пов'язуємо із переважним заміщенням у позиції  $4d$  атомів Ni ( $r_{\text{Ni}} = 0.125$  нм) атомами більшого розміру Ag (рис. 1 б). Таке заміщення, як показано вище, супроводжується генеруванням структурних дефектів донорної природи та відповідних електронних станів. За таких умов термоелектричний матеріал  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  стає сильно легованим та компенсованим напівпровідником [8].

Зменшення швидкості зміни періоду комірки  $a(x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  з виходом на квазінасичення за  $0.05 < x$  (рис. 1б) ми пов'язуємо з межею розчинності атомів Ag у

матриці сполуки  $TiNiSn$  та появи сторонніх фаз, виявлених при рентгеноструктурних дослідженнях. Незначна область розчинності атомів  $Ag$  у структурі сполуки є результатом руйнування структури типу  $MgAgAs$  [6] через значні деформації елементарної комірки, коли *одночасно* у двох кристалографічних позиціях з'являються атоми, атомні радіуси та зарядовий стан яких суттєво відрізняються.

Отже, аналіз результатів структурних досліджень напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $TiNi_{1-x}Ag_xSn$  показав, що за різних концентрацій атоми  $Ag$  можуть заміщати у позиціях  $4c$  та  $4d$  відповідно атоми  $Sn$  та  $Ni$ , генеруючи при цьому структурні дефекти акцепторної та донорної природи, а також у забороненій зоні  $\epsilon_g$  відповідні їм енергетичні стани. При цьому тип основних носіїв струму  $TiNi_{1-x}Ag_xSn$  визначатиме співвідношення генерованих акцепторних та донорних станів.

## Моделювання електронної структури термоелектричного матеріалу $TiNi_{1-x}Ag_xSn$

Для упорядкованого варіанту кристалічної структури напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $TiNi_{1-x}Ag_xSn$  розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 2). У цьому випадку атоми  $Ag$  заміщають у позиції  $4d$  лише атоми  $Ni$ . Таке моделювання дозволяє відслідкувати положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  відносно зон неперервних енергій, динаміку зміни ширини забороненої зони  $\epsilon_g$ , прогнозувати поведінку електрокінетичних на енергетичних властивостей  $TiNi_{1-x}Ag_xSn$ .

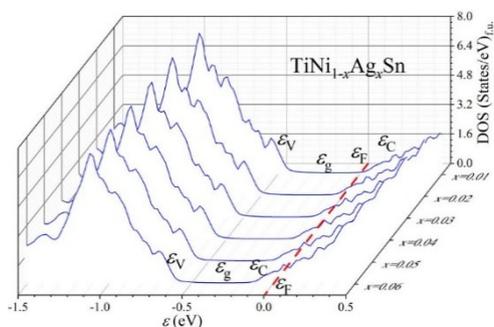


Рис. 2. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованого варіанту структури напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $TiNi_{1-x}Ag_xSn$

Вище ми зазначили, що сполука  $TiNiSn$  є напівпровідником електронного типу провідності, а рівень Фермі  $\epsilon_F$  знаходиться на відстані 16.9 меВ від рівня протікання зони провідності  $\epsilon_C$  [7]. Заміщення атомів  $Ni$  на атоми  $Ag$  генерує структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні  $\epsilon_g$  термоелектричного матеріалу  $TiNi_{1-x}Ag_xSn$  з'являються донорні стани  $\epsilon_D^{Ag(Ni)}$ . Так, вже за найменшої в експерименті концентрації атомів  $Ag$  ( $x = 0.01$ ) рівень Фермі  $\epsilon_F$  перетне рівень протікання зони провідності  $\epsilon_C$ . Це змінить тип електропровідності  $TiNi_{1-x}Ag_xSn$  з активаційної на металічну: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [9]. Вивчення електрокінетичних властивостей термоелектричного матеріалу  $TiNi_{1-x}Ag_xSn$  покаже

ступінь адекватності зроблених вище висновків структурних на енергетичних досліджень.

### Електрокінетичні та енергетичні властивості $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$

На рис. 3 наведено температурні залежності питомого електроопору  $\rho(T, x)$  напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0-0.05$ . Як видно з рис. 3 а, питомий електроопір сполуки  $\text{TiNiSn}$  у температурному діапазоні 80–400 К зменшується, що є результатом збільшення з температурою концентрації носіїв струму. Така поведінка  $\rho(T, x)$  сполуки  $\text{TiNiSn}$  узгоджується з отриманими раніше результатами, в яких показано, що вона є напівпровідником електронного типу провідності [7]. Натомість у зразках, легованих атомами Ag, на температурних залежностях  $\rho(T, x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  за температури  $\sim 140$  К з'являється екстремум. Можемо бачити, що питомий електроопір  $\rho(T, x)$  збільшується з температурою у діапазоні 80–140 К (рис. 3), що є характерним для металічного типу провідності. Це означає, що за таких температур рівень Фермі  $\epsilon_F$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  знаходиться у зоні неперервних енергій, а дія механізмів розсіювання носіїв струму є однією з головних причин збільшення питомого електроопору  $\rho(T, x)$ .

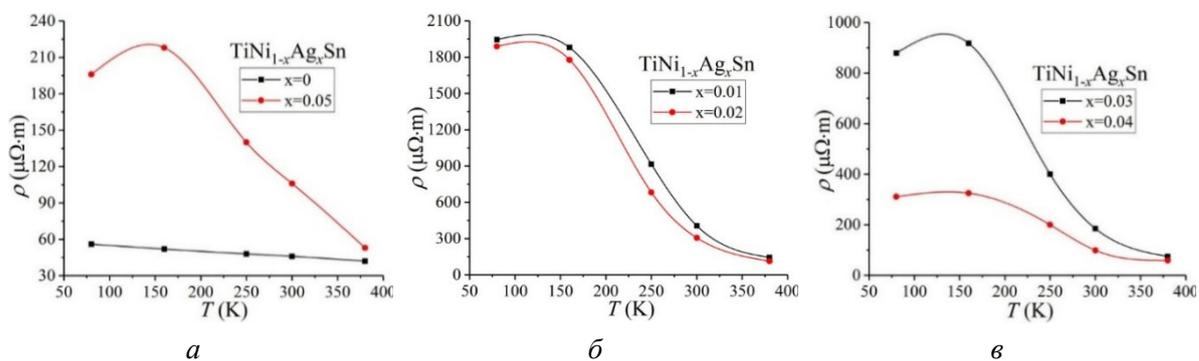


Рис. 3. Зміна з температурою питомого електроопору  $\rho(T, x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$

За вищих температур,  $T > 140$  К, має місце зменшення питомого електроопору  $\rho(T, x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ , що характерно для напівпровідників, коли рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташовується на домішковому рівні (зоні) у забороненій зоні  $\epsilon_g$ , з якого відбувається термічний закид носіїв струму у зону неперервних енергій. Це приводить до збільшення концентрації носіїв струму, що є причиною зменшення питомого електроопору  $\rho(T, x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ .

Для розрахунку енергетичних параметрів твердого розчину  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0-0.05$ , зокрема, положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  у забороненій зоні  $\epsilon_g$ , амплітуди модуляції зон неперервних енергій, використаємо традиційне для напівпровідників подання зміни з температурою питомого опору  $\ln(\rho(1/T, x))$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T, x)$  (рис. 4).

Наявність на температурних залежностях  $\ln(\rho(1/T, x))$  для  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  за високих температур активаційних ділянок є свідченням того, що досліджені зразки є легованими та компенсованими напівпровідниками, в яких рівень Фермі  $\epsilon_F$  лежить у забороненій зоні

$\varepsilon_g$  біля рівня протікання зони провідності  $\varepsilon_s$ . На це вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T, x)$  за усіх концентрацій та температур (рис. 4), а основними носіями струму у напівпровіднику  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ , як і в  $\text{TiNiSn}$ , є електрони.

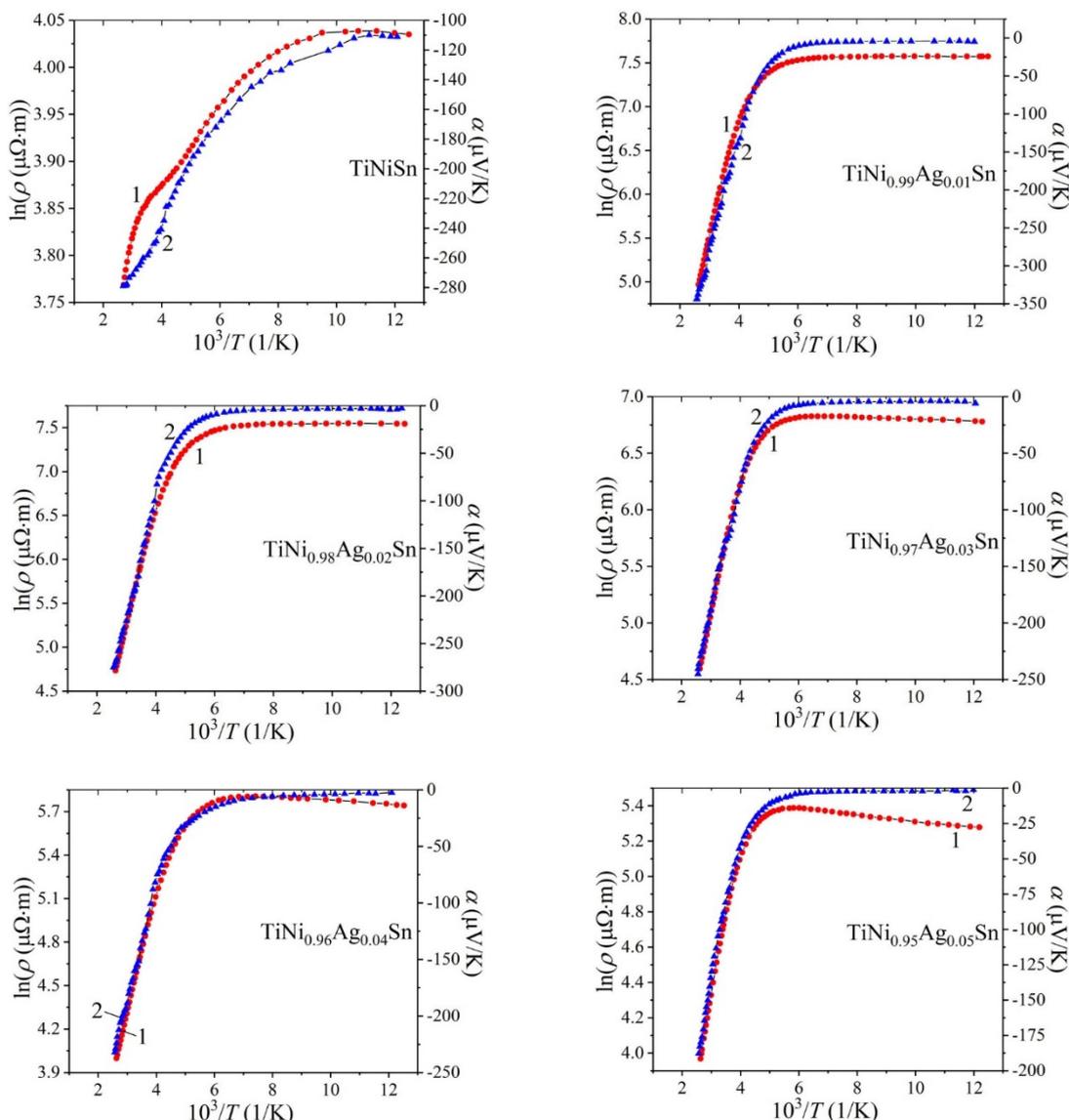


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору  $\ln(\rho(1/T, x))$  (1) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T, x)$  (2)  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$

Температурні залежності  $\ln(\rho(1/T, x))$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  описуються формулою (1) [8]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму  $\varepsilon_1^p(x)$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на рівень протікання зони провідності  $\varepsilon_s$ , а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність  $\varepsilon_3^p(x)$  з енергіями, близькими до рівня Фермі  $\varepsilon_F$ . На рис. 5 показано зміну енергій активації  $\varepsilon_1^p(x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на рівень протікання зони провідності  $\varepsilon_s$ .

У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T, x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  можна описати відомою формулою (2) [9]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left( \frac{\varepsilon_1^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де  $\gamma$  – параметр, що залежить від природи механізмів розсіювання. Використовуючи формулу (2) з високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежності  $\alpha(1/T, x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  розраховано енергії активації  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  та  $\varepsilon_3^\alpha(x)$ , які пропорційні відповідно амплітудам великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації легованого та компенсованого напівпровідника [8, 10].

На рис. 5 показано зміну енергії активації  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ . У даному контексті важливо зазначити, що амплітуда великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій залежить від ступеню компенсації напівпровідника: чим вищою є ступінь компенсації, тим більшою є амплітуда модуляції зон [8]. Як видно з рис. 5, уведення у сполуку  $\text{TiNiSn}$  найменшої в експерименті концентрації атомів  $\text{Ag}$  ( $x = 0.005$ ) супроводжується дрейфом рівня Фермі  $\varepsilon_F$  від рівня протікання зони провідності  $\varepsilon_C$  у глибину забороненої зони  $\varepsilon_g$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ . Так, якщо у сполуці  $\text{TiNiSn}$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  знаходився на відстані 16.9 меВ від рівня протікання зони провідності  $\varepsilon_C$ , то у зразках зі складом  $\text{TiNi}_{0.995}\text{Ag}_{0.005}\text{Sn}$  вже на відстані 120.1 меВ, а в  $\text{TiNi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01}\text{Sn}$  – 195.2 меВ. Таке занурення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у глибину забороненої зони  $\varepsilon_g$  в напівпровіднику електронного типу провідності може реалізуватися лише за умови генерування акцепторних станів, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію, що приведе до стрімкого росту питомого електроопору  $\rho(x, T)$  (рис. 6).

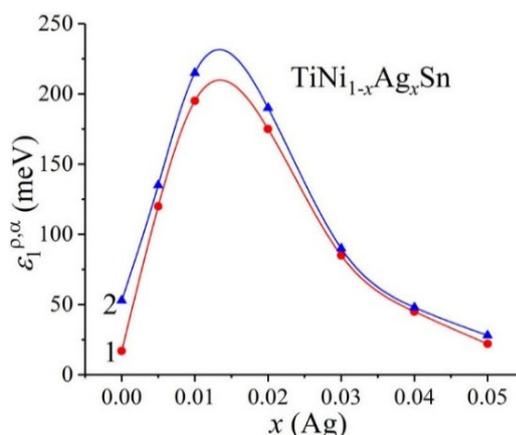


Рис. 5. Зміна енергій активації  $\varepsilon_1^\rho$  (1) та  $\varepsilon_1^\alpha$  (2)  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$

Окрім того, збільшення у напівпровіднику  $n$ -типу провідності концентрації акцепторних станів приведе до росту ступеню компенсації (співвідношення донорів та акцепторів), що знаходить своє підтвердження у стрімкому рості енергії активації  $\varepsilon_1^\alpha$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  на ділянці концентрацій  $x \approx 0-0.015$  (рис. 5, крива 2).

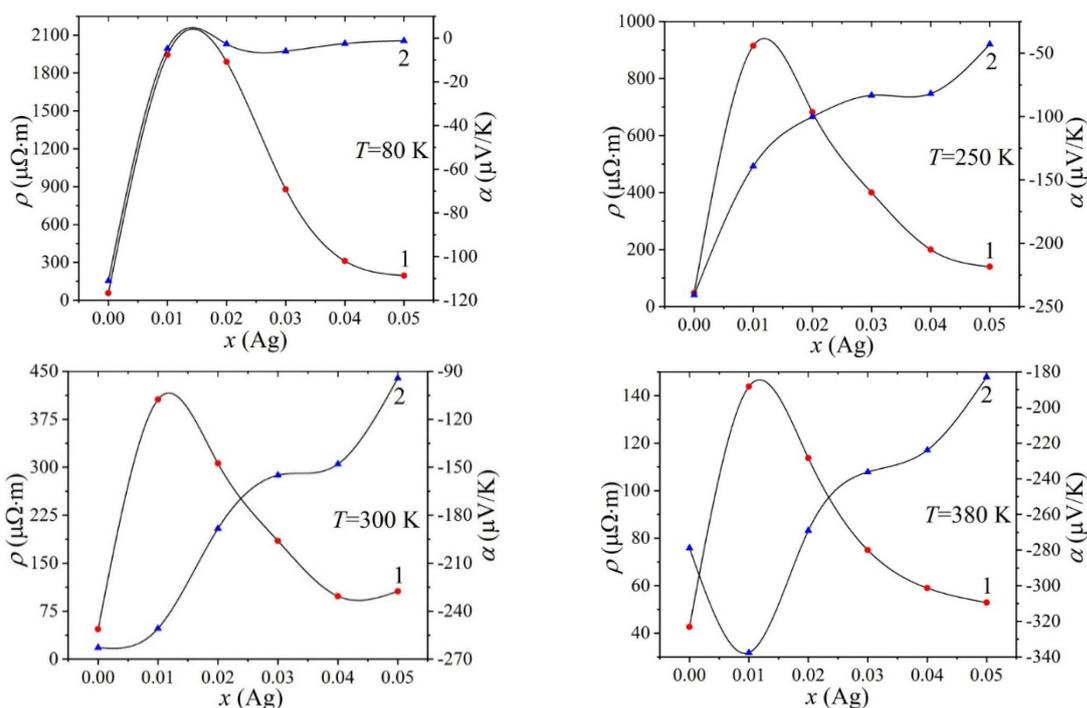


Рис. 6. Зміна питомого електроопору  $\rho(x, T)$  (1) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  (2) термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  за різних температур

Вище, при аналізі кристалічної структури ми припустили, що зменшення періоду комірки  $a(x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  за концентрацій  $x = 0-0.02$  є можливим лише за умови заміщення у позиції  $4c$  атомів Sn, що супроводжується генеруванням у забороненій зоні домішкових акцепторних станів  $\varepsilon_A^{\text{Ag}(\text{Sn})}$ . Отже, результати електрокінетичних та енергетичних досліджень підтвердили правильність зробленого припущення, доповнивши структурні дослідження.

При збільшенні вмісту атомів Ag,  $x > 0.015$ , рівень Фермі  $\varepsilon_F$  для  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  починає зворотній рух від середини забороненої зони  $\varepsilon_g$  у напрямку зони провідності  $\varepsilon_c$ . Те, що рух відбувається саме до зони провідності  $\varepsilon_c$  вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  (рис. 4, 6). Так, якщо у зразку  $\text{TiNi}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Sn}$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  знаходиться на відстані 175.2 меВ від рівня протікання зони провідності  $\varepsilon_c$ , то у зразку  $\text{TiNi}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}\text{Sn}$  на відстані 85.2 меВ, а в  $\text{TiNi}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Sn}$  – 22.4 меВ. Спостережувана поведінка рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у термоелектричному матеріалі  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  за концентрацій Ag,  $x > 0.02$ , є результатом генерування у напівпровіднику донорних станів. Поява у сильно легovanому та компенсованому напівпровіднику електронного типу провідності  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  додаткових донорних станів змінить співвідношення акцепторів та донорів. Як результат, зменшиться ступінь компенсації, про що свідчить стрімке зменшення енергії активації  $\varepsilon_1^a$  (рис. 5, крива 2) на ділянці концентрацій  $0.015 \leq x$ .

З результатів структурних досліджень вище було зроблено висновок, що збільшення періоду комірки  $a(x)$   $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  за концентрацій  $0.02 < x \leq 0.05$  пов'язано із переважним заміщенням у позиції  $4d$  атомів Ni, що супроводжується генеруванням у забороненій зоні донорних станів  $\varepsilon_D^{\text{Ag}(\text{Ni})}$ . І в цьому випадку результати

електрокінетичних та енергетичних досліджень підтвердили правильність висновків структурних досліджень, уточнивши їх.

Отже, дослідження електрокінетичних та енергетичних властивостей  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  підтвердили висновки структурних досліджень стосовно заміщення атомами Ag, в залежності від їхньої концентрації, атомів Sn та Ni у позиціях 4c та 4d, відповідно. При цьому у напівпровіднику генеруються структурні дефекти акцепторної та донорної природи, а також відповідні їм енергетичні стани. Проведені дослідження дозволили ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

## Висновки

За результатами дослідження кристалічної та електронної структур, електрокінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ , отриманого легуванням сполуки  $\text{TiNiSn}$  атомами Ag, встановлено природу генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності. Показано, що за різних концентрацій атоми Ag ( $3d^{10}5s^1$ ) можуть займати різні кристалографічні позиції, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи. За концентрацій  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0-0.02$ , атоми Ag переважно заміщають у позиції 4c атоми Sn ( $4d^{10}5s^25p^2$ ), генеруючи в забороненій зоні  $\varepsilon_g$  акцепторні стани  $\varepsilon_A^{\text{Ag(Sn)}}$ . За більших концентрацій,  $x > 0.02$ , атоми Ag заміщають у позиції 4d атоми Ni ( $3d^84s^2$ ), генеруючи структурні дефекти донорної природи та відповідні енергетичні стани  $\varepsilon_D^{\text{Ag(Ni)}}$ . Співвідношення концентрацій генерованих донорів та акцепторів визначає положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$ . Проведені дослідження дозволили ідентифікувати механізми електропровідності для визначення параметрів синтезу термоелектричного матеріалу  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Показано, що напівпровідниковий твердий розчин  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  є перспективним термоелектричним матеріалом.

## Подяка

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

## Інформація про авторів

Ромака В.А. – д.т.н., професор.

Стадник Ю.В. – к.х.н., провідний науковий співробітник.

Ромака Л.П. – к.х.н., провідний науковий співробітник.

Горинь А.М. – к.х.н., старший науковий співробітник.

Демченко П.Ю. – к.х.н., провідний науковий співробітник.

## Література

1. Anatyshuk L.I. (1998). *Thermoelectricity*. Physics of thermoelectricity, Institute of Thermoelectricity, Kyiv, Chernivtsi, Vol. 1, 376 p.
2. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Fruchart 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: 10.1134/s1063782612070172.
3. 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>.
4. Schruter 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>.
5. 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>.
6. Marazza R., Ferro R., Rambaldi G. (1975). Some phases in ternary alloys of titanium, zirconium, and hafnium, with a MgAgAs or AlCu<sub>2</sub>Mn 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)).
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.
8. 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.
9. 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>.
10. 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<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>CoSb Intermetallic Semiconductor. *Semiconductors*, 42 (7), 753–760. DOI: 10.1134/S1063782608070014.

Submitted: 29.08.2025

**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>),  
**P.Yu. Demchenko**<sup>2</sup> (<https://orcid.org/0000-0002-3717-6742>)

<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

## Features of Structural, Energetic and Electrokinetic Properties of Semiconductor Thermoelectric Material $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$

*The structural, electrokinetic, and energetic properties of the semiconductor thermoelectric material  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ , obtained by doping the  $\text{TiNiSn}$  compound with Ag atoms, were investigated. The nature of the generated energy states and mechanisms of electrical conductivity were established. It was shown that at various concentrations, Ag atoms ( $3d^{10}5s^1$ ) can occupy different crystallographic positions, generating structural defects of both acceptor and donor nature. At concentrations of  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0-0.02$ , Ag atoms predominantly replace Sn atoms ( $4d^{10}5s^25p^2$ ) in the 4c position, generating acceptor states  $\varepsilon_A^{\text{Ag}(\text{Sn})}$  in the band gap  $\varepsilon_g$ . At higher concentrations,  $x > 0.02$ , Ag atoms replace Ni atoms ( $3d^84s^2$ ) in the 4d position, generating structural defects of donor nature and the corresponding energy states  $\varepsilon_D^{\text{Ag}(\text{Ni})}$ . The ratio of the concentrations of the generated donors and acceptors determines the position of the Fermi level  $\varepsilon_F$ . The performed studies allowed us to identify the mechanisms of electrical conductivity to determine the synthesis parameters of the thermoelectric material  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  with the maximum efficiency of converting thermal energy into electrical energy. It is shown that the semiconductor solid solution  $\text{TiNi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$  is a promising thermoelectric material.*

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

Надійшла до редакції 29.08.2025