

DOI: 10.63527/1607-8829-2025-4-41-52

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

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

²Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

Автор-кореспондент: Ромака В.А., e-mail: volodymyr.romaka@gmail.com

Оптимізація властивостей нового термоелектричного матеріалу, отриманого легуванням напівпровідника $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ атомами Sb

Досліджено структурні, електрокінетичні та енергетичні властивості нового термоелектричного матеріалу $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.02$, $y = 0\text{--}0.03$, отриманого легуванням напівпровідника $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ атомами Sb ($4d^{10}5s^25p^3$) шляхом заміщення атомів Sn ($4d^{10}5s^25p^2$). Встановлено природу генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності. Показано, що за різних концентрацій атомів Sb у кристалографічній позиції 4c генеруються структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ε_g напівпровідника – відповідні їм енергетичні стани $\varepsilon_D^{\text{Sb(Sn)}}$. Оптимізація властивостей твердого розчину $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ шляхом легування напівпровідника n -типу провідності донорною домішкою приводить до зменшення ступеню компенсації та відповідає умовам досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Отримано новий напівпровідниковий термоелектричний матеріал $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ з високими значеннями термоелектричної потужності.

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

Цитування: Ромака В.А., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М., Гаранюк П.І. (2025). Оптимізація властивостей нового термоелектричного матеріалу, отриманого легуванням напівпровідника $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ атомами Sb. Термоелектрика, (4), 43–54. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-4-41-52>

Вступ

Дослідження напівпровідникового твердого розчину $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ показало, що він є перспективним термоелектричним матеріалом (рис. 1 а) і за концентрації $n\text{-Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$ та температурі $T \approx 650$ К значення термоелектричної добротності є максимальними ($ZT = 0.76$) [1]. Легування напівпровідника $n\text{-TiNiSn}$ [2] атомами Nb ($4d^45s^1$) шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti ($3d^24s^2$) відповідало умові досягнення максимальних значень термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$), коли тип легуючої домішки та тип провідності базового напівпровідника є однаковими [3, 4]. При цьому у кристалі мали генеруватися лише структурні дефекти донорної природи та відповідні енергетичні стани у забороненій зоні ϵ_g (у Nb більше d -електронів, ніж у Ti). Моделювання розподілу густини електронних станів DOS $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ підтвердило, що за таких умов легування рівень Фермі ϵ_F має наблизитися до рівня протікання зони провідності ϵ_C (рис. 1 б). Це привело би до стрімкого росту питомої електропровідності $\sigma(T)$ при збереженні високих значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ та незмінності коефіцієнта теплопровідності $\kappa(T)$.

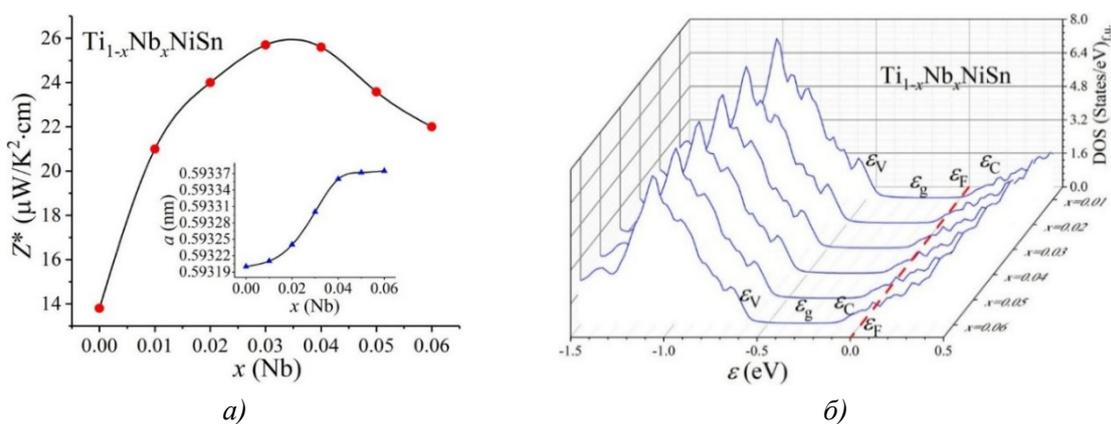


Рис. 1. Зміна коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ (а) та розподілу густини електронних станів DOS (б) напівпровідникового твердого розчину $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

Вставка 1а: зміна періоду комірки $a(x)$ $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Однак дослідження $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ встановило [1], що атоми Nb можуть займати різні кристалографічні позиції, генеруючи одночасно у різних співвідношеннях структурні дефекти акцепторної та донорної природи. На це вказує, зокрема, поведінка періоду елементарної комірки $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (рис. 1 а, вставка). За концентрацій $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.03$, атоми Nb одночасно у різних співвідношеннях заміщають атоми Ti та Ni ($3d^84s^2$), генеруючи в забороненій зоні ϵ_g відповідно донорні та акцепторні стани. Поява акцепторних станів суттєво компенсує генеровані донори, що сповільнює рух рівня Фермі ϵ_F до рівня протікання зони провідності ϵ_C . При цьому значення питомої електропровідності $\sigma(T)$ зростали повільніше, ніж прогнозувалося і досягали максимальних значень за концентрацій $x > 0.04$. Але за таких концентрацій атомів домішки Nb стрімко зменшувалися значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$, що у підсумку обмежило ріст термоелектричної добротності $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

Для отримання максимальних значень термоелектричної добротності у напівпровіднику $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ необхідно оптимізувати його електрокінетичні властивості. Для цього $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ легували донорною домішкою Sb ($4d^{10}5s^25p^3$), заміщаючи атоми Sn ($4d^{10}5s^25p^2$) (у Sb більше валентних електронів, ніж у Sn), що має наблизити рівень Фермі ε_F до рівня протікання зони провідності ε_C . Таке легування відповідає умовам отримання максимальних значень Z [3, 4]. Для визначення умов синтезу нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну необхідно встановити природу генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності, що є предметом представленого нижче дослідження.

Методики досліджень

Проведено моделювання та експериментальні дослідження структурних, енергетичних та електрокінетичних властивостей нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, отриманого шляхом заміщення у $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ атомів Sn на атоми Sb у кристалографічній позиції $4c$. Зразки $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.05$, $y = 0.01\text{--}0.03$, отримували методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів в атмосфері очищеного аргону. Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання за температури 1073 K упродовж 700 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків виконували методом рентгенівської дифракції (дифрактометр ДРОН-2,0м ($\text{Fe } K_\alpha$ -випромінювання)). Хімічний склад зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Структурні параметри зразків $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ розраховували за допомогою програми WinCSD [5]. Для упорядкованого варіанту кристалічної структури $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ методом KKR у наближенні когерентного потенціалу CPA і локальної густини LDA [6] 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 [7]. Ширина енергетичного вікна, охопленого контуром, рівна 16 eV . Число значень енергії для розрахунку DOS складало 1000 . Точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 6\text{ meV}$. Для дослідження електрокінетичних властивостей використовували зразки правильної геометричної форми розміром $\sim 1.0 \times 1.0 \times 4\text{ mm}^3$. Вимірювали температурні та концентраційні залежності питомого електроопору $\rho(T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ зразків $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ у діапазоні $T = 80\text{--}400\text{ K}$. Коефіцієнт термо-ерс $\alpha(T)$ виміряно потенціометричним методом відносно міді. Спад напруги на зразках визначали за різних напрямів струму для уникнення впливу можливого p - n переходу у місцях контактів.

Дослідження структурних властивостей $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

Дослідження фазового складу поверхні зразків $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.05$, $y = 0.01\text{--}0.03$, встановило відповідність складу шихти вихідних компонентів. Рентгеноструктурні дослідження усіх синтезованих зразків $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ показали, що вони належать до структурного типу MgAgAs [8]. У цьому випадку атоми $\text{Ti}(\text{Nb})$ займають правильну систему точок $4a$ (0, 0, 0), $\text{Ni} - 4d$ ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) та $\text{Sn}(\text{Sb}) - 4c$ ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

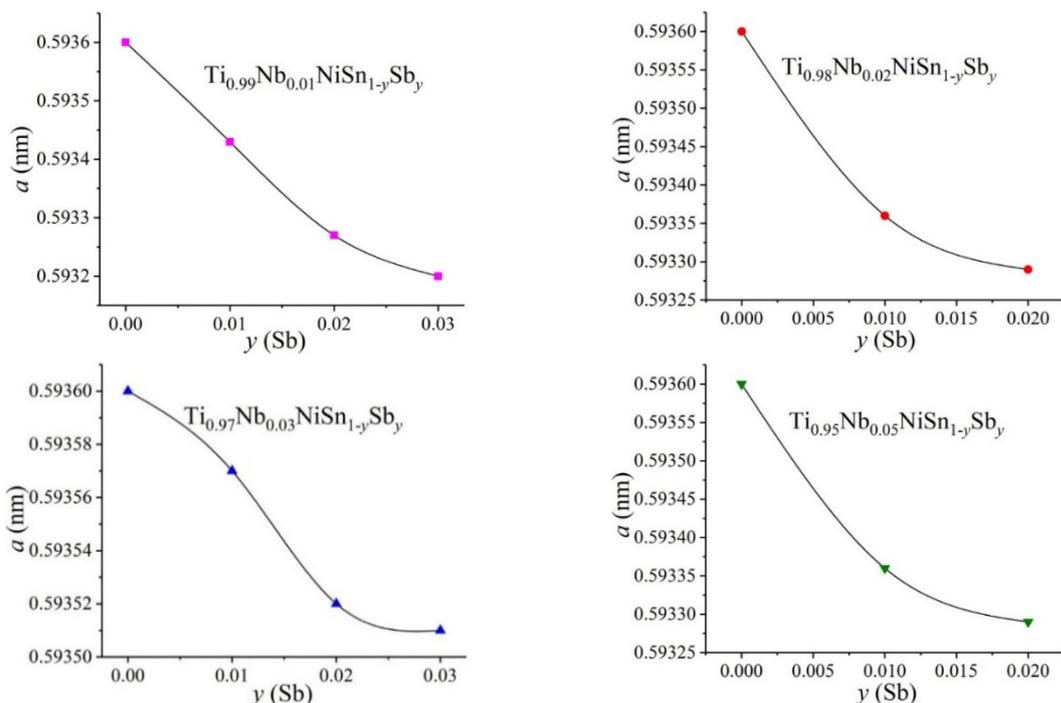


Рис. 2. Зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

З масиву дифракційних даних зразків $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.05$, $y = 0.01\text{--}0.03$, розраховано період елементарної комірки $a(x, y)$ (рис. 2). З рис. 2 видно, що у всіх зразках $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ період елементарної комірки $a(y)$, як ми прогнозували, монотонно зменшується. Це означає, що у кристалічній структурі напівпровідника відбувається заміщення більших атомів Sn ($r_{\text{Sn}} = 0.162$ нм) на менші атоми Sb ($r_{\text{Sb}} = 0.159$ нм). Враховуючи, що атоми Sb ($4d^{10}5s^25p^3$) мають більшу кількість валентних електронів, ніж атоми Sn ($4d^{10}5s^25p^2$), у кристалі генеруються структурні дефекти донорної природи та відповідні енергетичні стани ϵ_D^{Sb} у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника. Таке легування $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ повинно наблизити рівень Фермі ϵ_F до рівня протікання зони провідності ϵ_C та забезпечити високі значення добротності.

Отже, аналіз результатів рентгеноструктурних досліджень термоелектричного матеріалу $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.05$, $y = 0.01\text{--}0.03$, показав, що за всіх концентрацій атомів Sb у напівпровіднику генеруються домішкові донорні стани, що відповідає умовам отримання максимальних значень термоелектричної добротності [3, 4]. А тому за певних концентрацій $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ можемо очікувати на ріст

ефективності перетворення теплової енергії в електричну, що відповідає заявленій меті даної роботи.

Моделювання електронної структури термоелектричного матеріалу $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

Методом KKR проведено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для всіх зразків $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.05$, $y = 0.01\text{--}0.03$, за умови упорядкованого варіанту їхньої кристалічної структури. Це передбачає, що атоми Nb заміщають у позиції 4a лише атоми Ti, а атоми Sb у позиції 4c атоми Sn. На рис. 3, як приклад, показано результати розрахунку DOS для двох складів твердого розчину, що демонструє динаміку руху рівня Фермі ϵ_F .

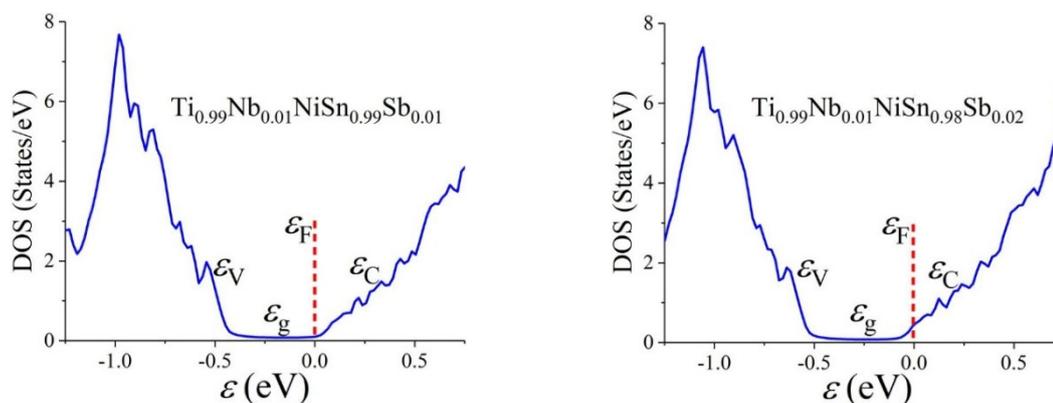


Рис. 3. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS $n\text{-Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

Оскільки заміщення атомів Sn на атоми Sb генерує у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника донорні стани ϵ_D^{Sb} , то вже за концентрації $n\text{-Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ рівень Фермі ϵ_F розташується поряд з рівнем протікання зони провідності ϵ_C . За більших концентрацій атомів Sb, зокрема, $n\text{-Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{0.8}\text{Sb}_{0.02}$, рівень Фермі ϵ_F перетне край зони провідності ϵ_C : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона) [9].

Моделювання поведінки температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ для зразків $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.05$, $y = 0.01\text{--}0.03$, показало металічний тип електропровідності за усіх концентрацій та температур. На рис. 4, як приклад, показано результати моделювання для напівпровідника $n\text{-Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ та двох концентрацій атомів Sb: $y = 0.01$ та $y = 0.02$. Видно, що при збільшенні концентрації донорної домішки Sb суттєво зменшується питомий електроопір $\rho(T)$, а коефіцієнт термо-ерс $\alpha(T)$ при цьому навіть дещо зростає. На основі отриманих результатів моделювання можемо прогнозувати збільшення термоелектричної добротності за певних концентрацій напівпровідникового твердого розчину $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$. Результати електрокінетичних та енергетичних досліджень $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ покажуть ступінь адекватності зроблених вище висновків стосовно росту ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

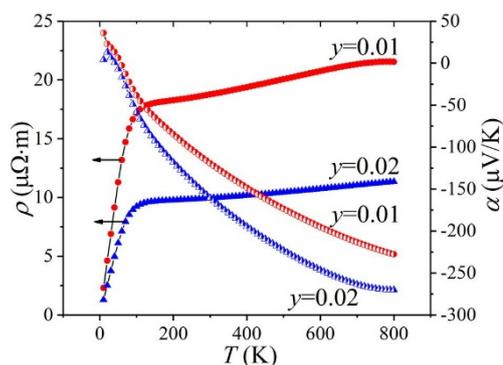


Рис. 4. Моделювання поведінки температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,y)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,y)$ $n\text{-Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

Електрокінетичні та енергетичні властивості $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

На рис. 5, як приклад, представлено температурні залежності питомого електроопору $\rho(T, y)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, y)$ напівпровідникового твердого розчину $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.02$, $y = 0\text{--}0.03$. Видно, що питомий електроопір $\rho(T, y)$ $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ за температур 80–400 К лише зростає, вказуючи на металічний тип електропровідності, коли рівень Фермі ε_F перетнув рівень протікання зони провідності ε_C : відбувся прогнозований розрахунками перехід провідності діелектрик-метал.

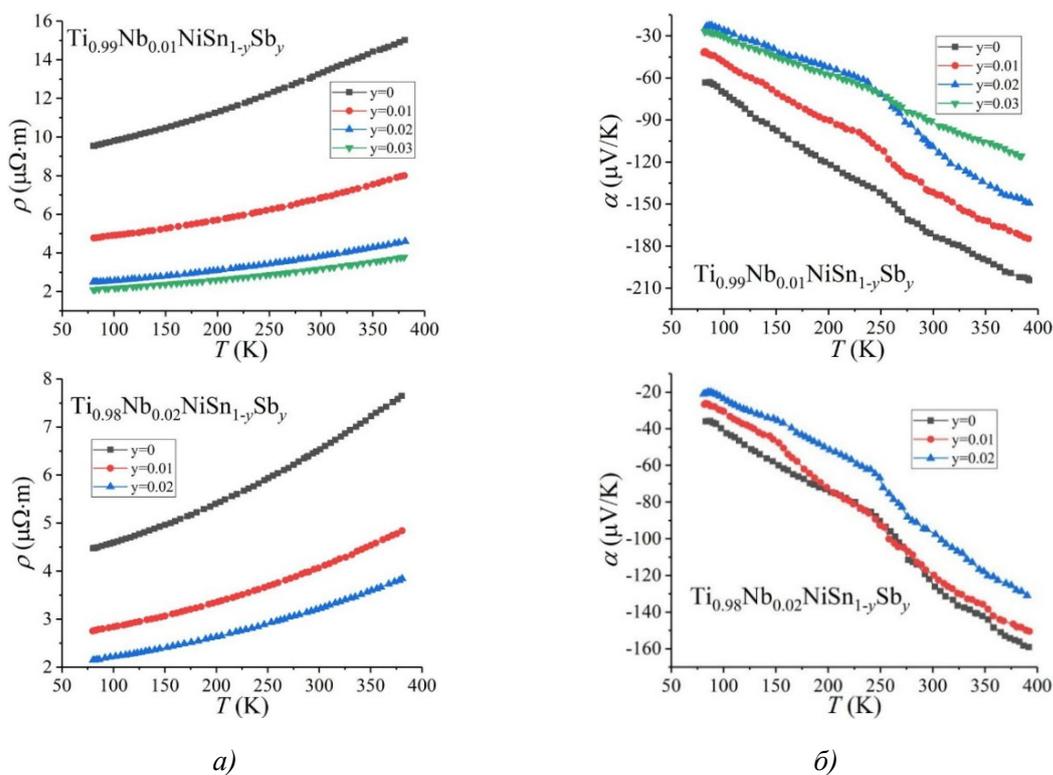


Рис. 5. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T,y)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,y)$ (б) $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

Те, що рівень Фермі ϵ_F перетнув рівень протікання зони провідності ϵ_C , свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, y)$ за всіх досліджених концентрацій та температур (рис. 5 б). Натомість, дія механізмів розсіювання носіїв струму є однією з головних причин росту з температурою питомого електроопору $\rho(T, y)$. Така поведінка температурних залежностей електроопору $\rho(T, y)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, y)$ $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ узгоджується з результатами моделювання (рис. 4). Отже, $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.02$, $y = 0\text{--}0.03$, є сильно легованим напівпровідником електронного типу провідності, коли рівень Фермі ϵ_F наблизився до краю зони провідності ϵ_C , перетнувши її рівень протікання [10]. Адже *a priori* ми планували саме таку динаміку рівня Фермі ϵ_F , що відповідає умові досягнення максимальних значень термоелектричної добротності [3, 4].

Інформативним є подання зміни питомого електроопору $\rho(y, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(y, T)$ $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ зі зміною концентрації атомів Sb за різних температур. На рис. 6, як приклад, показана зміна $\rho(y, T)$ та $\alpha(y, T)$ для напівпровідникових твердих розчинів $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.02$, $y = 0\text{--}0.03$. Можемо бачити, що з ростом концентрації донорної домішки Sb питомий електроопір $\rho(y, T)$ зменшується за всіх досліджених температур, оскільки збільшується концентрація вільних електронів, які є основними носіями струму.

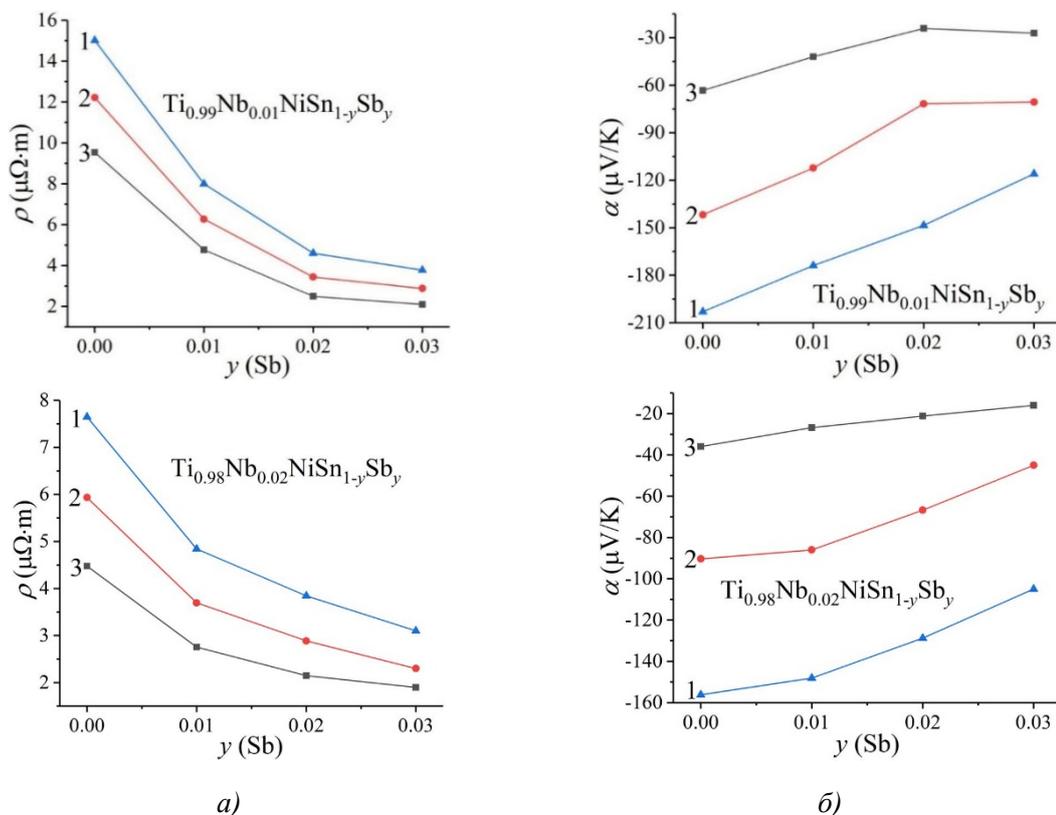


Рис. 6. Зміна питомого електроопору $\rho(y, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(y, T)$ (б) $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ за різних температур: 1 – $T=80\text{ K}$; 2 – $T=250\text{ K}$; 3 – $T=380\text{ K}$

Нагадаємо, що у роботі [1] було показано, що в $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ атоми Nb можуть займати різні кристалографічні позиції, генеруючи одночасно у різних співвідношеннях структурні дефекти акцепторної та донорної природи. Отриманий таким способом твердий розчин містить значні локальні структурні неупорядкування і є сильно легованим та сильно компенсованим напівпровідником (СЛСКН) [10]. З іншого боку, наявність значного числа різних заряджених дефектів у напівпровіднику, розташування яких носить флуктуаційний характер, радикально змінює його електронну структуру, що приводить до флуктуації потенціального рельєфу і модуляції зон неперервних енергій [10]. Автори [11] показали, що чисельні значення енергій активації ε_1^α та ε_2^α , визначені з активаційних ділянок температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$, пропорційні відповідно амплітуді модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабній флуктуації СЛСКН.

На рис. 7, як приклад, представлено температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, y)$ напівпровідникового твердого розчину $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.02$, $y = 0\text{--}0.03$, які можна описати відомою формулою [9]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи механізмів розсіювання.

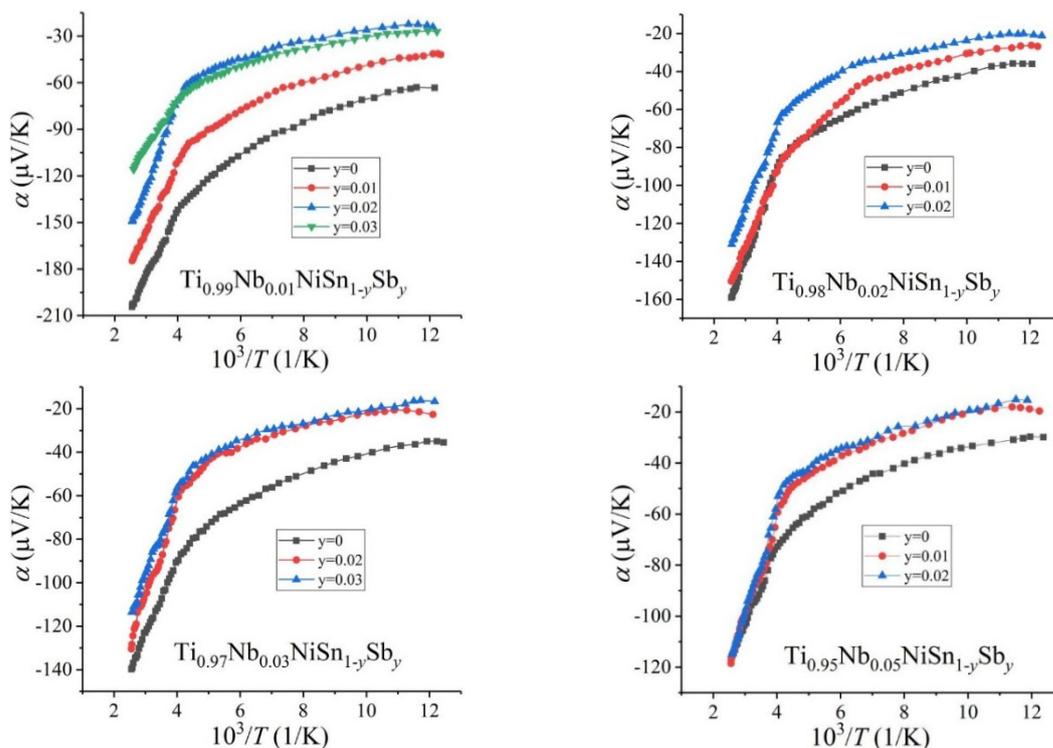


Рис. 7. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

Використовуючи дану формулу з високотемпературних активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T, y)$ $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ (рис. 7) розраховано енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(y)$ (рис. 8 а), які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій СЛСКН [10, 11]. На рис. 8 а показано зміну енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(y)$

напівпровідникового термоелектричного матеріалу $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.02$, $y = 0\text{--}0.03$. 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 [10].

Як видно з рис. 8 а, легування напівпровідника $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ донорною домішкою Sb за всіх концентрацій домішкових атомів Nb та Sb приводить до зменшення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(y)$ (читай – амплітуди модуляції зон). Так, якщо в напівпровіднику $n\text{-Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$ енергія активації становила $\varepsilon_1^\alpha(y=0) = 42.7$ меВ, то вже за концентрації $n\text{-Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$ вона зменшилася до $\varepsilon_1^\alpha(y=0.02) = 37.3$ меВ та до значень $\varepsilon_1^\alpha(y=0.03) = 35.4$ меВ для напівпровідника $n\text{-Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$. Таке зменшення значень енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(y)$ $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ означає, що зменшується амплітуда модуляції зон неперервних енергій напівпровідника. Таке у напівпровіднику електронного типу провідності можливе лише за умови його легування донорною домішкою. Отриманий результат є ще одним незалежним підтвердженням, що атоми Sb, уведені у кристалічну структуру твердого розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, генерують структурні дефекти донорної природи та відповідні енергетичні стани у забороненій зоні напівпровідника.

Експериментальні вимірювання питомої електропровідності $\sigma(y, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(y, T)$ дозволили побудувати, наприклад, за 300 К залежність коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* напівпровідникового твердого розчину $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.02$, $y = 0\text{--}0.03$, (рис. 8 б). Представлені на рис. 8 б результати показують, що за певних концентрацій домішкових атомів Nb та Sb залежність $Z^*(y)$ проходить через максимум, що вказує для даного складу $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ найвищу ефективність перетворення теплової енергії в електричну. До слова, якщо в напівпровідниковому термоелектричному матеріалі $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрації $x = 0.03$ досягали максимальних значень $Z^* = 25.7$ $\mu\text{Вт}/\text{K}^2\cdot\text{см}$ (див. рис. 1), то його легування донорною домішкою Sb за концентрації $n\text{-Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ дозволило отримати $Z^* = 35.1$ $\mu\text{Вт}/\text{K}^2\cdot\text{см}$ (рис. 8 б).

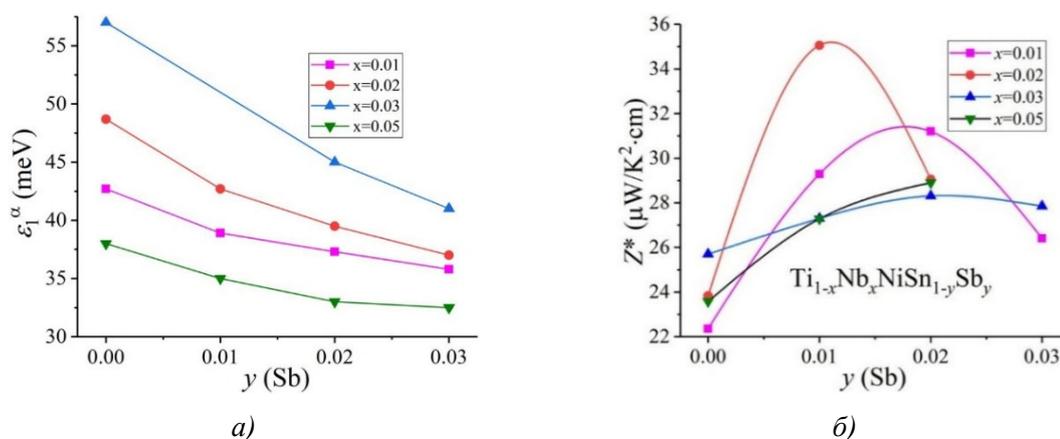


Рис. 8. Зміна енергії активації ε_1^α (а) та коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(y)$ (б) $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ за $T=300$ К

Отже, дослідження структурних, електрокінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.02$, $y = 0\text{--}0.03$, встановило, що за всіх концентрацій домішкових атомів Sb у напівпровіднику генеруються структурні дефекти донорної природи, а також відповідні їм енергетичні стани, що відповідає умовам отримання максимальних значень термоелектричної добротності [3, 4]. Тому за певних концентрацій $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ можемо очікувати на ріст ефективності перетворення теплової енергії в електричну, що відповідає заявленій меті даної роботи. Проведені дослідження дозволили ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричного матеріалу $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Висновки

Досліджено структурні, електрокінетичні та енергетичні властивості нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.02$, $y = 0\text{--}0.03$, отриманого легуванням $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ атомами Sb ($4d^{10}5s^25p^3$) шляхом заміщення атомів Sn ($4d^{10}5s^25p^2$). Встановлено природу генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності. Показано, що за різних концентрацій атомів Sb у кристалографічній позиції 4c генеруються структурні дефекти донорної природи та відповідні їм енергетичні стани $\varepsilon_D^{\text{Sb(Sn)}}$ в забороненій зоні ε_g напівпровідника. Оптимізація властивостей твердого розчину $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ шляхом легування напівпровідника n -типу провідності донорною домішкою приводить до зменшення ступеню компенсації та відповідає умовам досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Отримано новий напівпровідниковий термоелектричний матеріал $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ з високими значеннями термоелектричної потужності.

Подяки

Робота виконана в рамках гранту МОН України № 0124U000989. Автори Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М. вдячні за фінансову підтримку Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

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.

Гаранюк П.І. – К.т.н., доцент.

Література

1. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Horyn A.M., Romaka V.V., Haraniuk P.I. (2025). Research of Thermoelectric Material $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, *Journal of Thermoelectricity*, №1, 5–15. DOI: 10.63527/1607-8829-2025-1-5-15.
1. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Hlil E.K., Stadnyk Yu.V., Budgerak S.M. (2011). Features of a priori Heavy Doping of the n-TiNiSn Intermetallic Semiconductor. *Semiconductors*, 45 (7), 850–856. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782611070190>.
2. Anatyshuk L.I. (1998). *Thermoelectricity*. Physics of thermoelectricity, Institute of Thermoelectricity, Kyiv, Chernivtsi, Vol. 1, 376 p.
3. Romaka V.A., Fruchart 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>.
4. Akselrud L., Grin Yu. (2014). WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.*, 47, 803–805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
5. 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>.
6. 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>.
7. Marazza R., Ferro R., Rambaldi G. (1975). Some phases in ternary alloys of titanium, zirconium, and hafnium, with a MgAgAs or AlCu₂Mn 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)).
8. 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>.
9. 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.
10. Romaka V.A., Rogl P., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Romaka V.V., Horyn A.M. (2012). Features of Conductivity of the Intermetallic Semiconductor n-ZrNiSn Heavily Doped with a Bi Donor Impurity, *Semiconductors*, 46 (7), 887–893. DOI: 10.1134/S1063782612070172.

Submitted: 20.10.25

V.A. Romaka¹ (<https://orcid.org/0000-0002-2984-9513>),
Yu.V. Stadnyk² (<https://orcid.org/0000-0003-0692-2973>),
L.P. Romaka² (<https://orcid.org/0000-0001-5793-4435>),
A.M. Horyn² (<https://orcid.org/0000-0003-3483-8808>),
P.I. Haraniuk¹ (<https://orcid.org/0000-0002-7450-8881>)

¹National University “Lvivska Politechnika”,
12, S. Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine;
²Ivan Franko National University of Lviv,
6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

Optimization of Properties of a New Thermoelectric Material Obtained by Doping of $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ Semiconductor with Sb Atoms

The structural, electrokinetic, and energetic properties of the new thermoelectric material $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $x = 0.01\text{--}0.02$, $y = 0\text{--}0.03$, obtained by doping the semiconductor $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ with Sb atoms ($4d^{10}5s^25p^3$) by replacing Sn atoms ($4d^{10}5s^25p^2$) were investigated. The nature of the generated energy states and mechanisms of electrical conductivity were established. It was shown that at varying concentrations of Sb atoms in the crystallographic position 4c, structural defects of a donor nature are generated, and the corresponding energy states $\varepsilon_D^{\text{Sb(Sn)}}$ are generated in the band gap ε_g of the semiconductor. Optimization of the properties of the $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ solid solution by doping the n -type semiconductor with a donor impurity leads to a decrease in the compensation degree and meets the conditions for achieving maximum efficiency of thermal energy conversion into electrical energy. A new semiconductor thermoelectric material, $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, with high thermoelectric power values, was obtained.

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

Надійшла до редакції 20.10.25