

DOI: 10.63527/1607-8829-2026-1-5-16

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>),
Зелінський А.В.² (<https://orcid.org/0000-0001-8473-1174>),
Пашкевич В.З.¹ (<https://orcid.org/0000-0002-6849-652X>)

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

Corresponding author: Ромака В.А., e-mail: volodymyr.romaka@gmail.com

Дослідження нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. I. Результати експерименту

Досліджено структурні, електрокінетичні, енергетичні та магнітні властивості нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.07$, отриманого легуванням $n\text{-ZrNiSn}$ атомами Nb ($4d^45s^1$) шляхом заміщення атомів Zr ($4d^25s^2$). Встановлено природу генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності. Показано, що в структурі $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ відбувається одночасне заміщення у різних співвідношеннях атомів Zr на атоми Nb, а також зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури. Зменшення періоду комірки $a(x)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрацій $0 < x \leq 0.05$ викликане переважним частковим заміщенням атомів Zr ($r_{\text{Zr}} = 0.1602$ нм) на атоми Nb ($r_{\text{Nb}} = 0.1468$ нм), а збільшення періоду $a(x)$ за $0.05 < x$ – переважним зайняттям атомами Nb тетраедричних пустот структури. Структурні перетворення $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генерують два сорти дефектів донорної природи та відповідні енергетичні стани забороненої зони ε_g , що відповідає умові отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Показано, що напівпровідник $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

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., Зелінський А.В., Пашкевич В.З. (2026). Дослідження нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. I. Результати експерименту. *Термоелектрика*, (1), 5–16. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2026-1-5-16>

Отримано: 01.02.2026; Переглянуто: 02.03.2026; Опубліковано: 31.03.2026

© 2026 Автори. Це стаття з відкритим доступом, що розповсюджується відповідно до умов ліцензії Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Вступ

Напівпровідникові тверді розчини заміщення на основі фаз пів-Гейслера, зокрема, $n\text{-TiNiSn}$, $n\text{-ZrNiSn}$ та $n\text{-HfNiSn}$, є одними з найбільш досліджуваних термоелектричних матеріалів, оскільки володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1–4]. У напівпровідникових матеріалах для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$) оптимізують кінетичні властивості відповідним легуванням, коли тип легуючої домішки та провідності напівпровідника є однаковими [5–7].

У даному контексті цікавим видається випадок, коли оптимізація електрокінетичних властивостей здійснюється уведенням до структури фази пів-Гейслера $n\text{-ZrNiSn}$ атомів Nb ($4d^45s^1$) шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи (Nb має більше d -електронів, ніж Zr). Таке легування $n\text{-ZrNiSn}$ має наблизити рівень Фермі ϵ_F (рис. 1а) до рівня протікання зони провідності ϵ_C $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, що відповідає умові досягнення максимальних значень Z [5–7]. Враховуючи, що атомний радіус Nb ($r_{\text{Nb}} = 0.1468$ нм) має проміжне значення між відповідними величинами для атомів Zr ($r_{\text{Zr}} = 0.1602$ нм) та Ni ($r_{\text{Ni}} = 0.1246$ нм), то у кристалічній структурі $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ можливі складніші перетворення, ніж лінійне заміщення атомів Zr на Nb. Так, дослідження подібних напівпровідників $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ [8] та $n\text{-Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ [9], отриманих легуванням $n\text{-TiNiSn}$ та $n\text{-HfNiSn}$ атомами Nb показали, що атоми Nb можуть одночасно займати різні кристалографічні позиції, генеруючи структурні дефекти донорної та акцепторної природи. Тому одним із завдань нашого дослідження є детальний аналіз структурних перетворень в $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

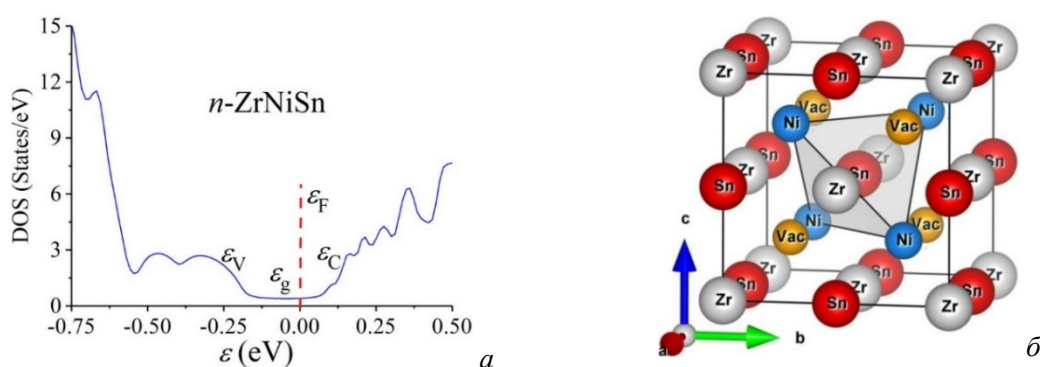


Рис. 1. Розподіл густини електронних станів DOS (а) та модель кристалічної структури (б) сполуки ZrNiSn [1]

Попередні дослідження фази пів-Гейслера ZrNiSn встановили низку особливостей її кристалічної структури. Було показано, що структура сполуки ZrNiSn є неупорядкованою через часткове, до $\sim 1\%$, зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи (у Ni більше d -електронів, ніж у Zr). Одночасно у забороненій зоні ϵ_g генеруються відповідні донорні стани, які фіксують рівень Фермі ϵ_F (рис. 1а) та визначають електронний тип провідності $n\text{-ZrNiSn}$ (“априорне легування” донорами [10]).

Іншою особливістю структури ZrNiSn є тетраедрична координація атомів Ni навколо Sn . Відсутність центра симетрії у сполуці ZrNiSn обумовлена наявністю сильних тетраедричних ковалентних зв'язків між атомами, що, з одного боку, є запорукою її напівпровідникових властивостей, а з іншого, утворює в елементарній комірниці об'єм, що складає $\sim 24\%$ від загального, незайнятий атомами (тетраедрична порожнина). Тетраедричні порожнини можуть виступати "пацками" або вакансіями (Vac) (рис. 1 б) як для атомів домішки, так і атомів сполуки, генеруючи структурні дефекти донорної природи та відповідні енергетичні стани у забороненій зоні ε_g [1].

Розуміння особливостей кристалічної структури фази пів-Гейслера ZrNiSn є запорукою успішного аналізу структурних досліджень твердих розчинів на її основі. З іншого боку, знання особливостей динаміки кристалічної структури $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ дозволить відповідним легуванням генерувати енергетичні стани для отримання максимальної термоелектричної добротності Z . Для визначення умов синтезу $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну необхідно встановити природу енергетичних станів та механізмів електропровідності, що є предметом представленого нижче дослідження.

Методики досліджень

Проведено експериментальні дослідження структурних, кінетичних енергетичних та магнітних властивостей напівпровідника $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.07$, отриманого заміщенням у $n\text{-ZrNiSn}$ атомів Zr на атоми Nb в позиції $4a$. Зразки $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ отримано методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів в атмосфері очищеного аргону. Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання за $T = 1073\text{ K}$ упродовж 700 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків виконували методом рентгенівської дифракції (дифрактометр PROTO AXRD Benchtop ($\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання). Елементний і хімічний склад зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Структурні параметри зразків розраховували за допомогою програми WinCSD [11]. Для зразків $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ вимірювали температурні та концентраційні залежності питомого електроопору $\rho(T, x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ у діапазоні $T = 80\text{--}400\text{ K}$ і питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ за $T = 300\text{ K}$. Коефіцієнт термо-ерс $\alpha(T)$ виміряно потенціометричним методом відносно міді. Спад напруги на зразках визначали за різних напрямів струму для уникнення впливу можливого $p\text{-}n$ переходу у місцях контактів.

Дослідження особливостей кристалічної структури $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Мікрозондовий аналіз хімічного та фазового складів поверхні зразків $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.07$, встановив, що він є однаковим і відповідає складу шихти вихідних компонентів. На рис. 2, як приклад, показані фотографія поверхні та інтегральний і елементний розподіл компонентів у зразку $\text{Zr}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{NiSn}$.

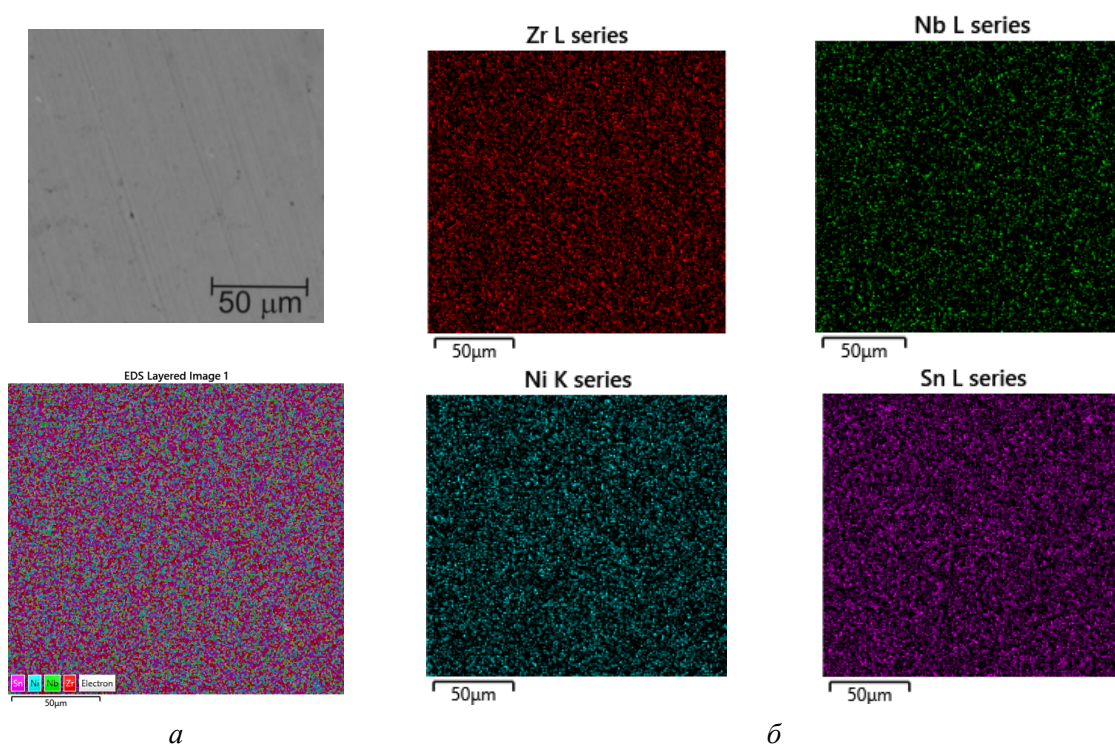


Рис. 2. Фотографія поверхні та інтегральний (а) і елементний (б) розподіл компонентів у зразку $\text{Zr}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{NiSn}$

У свою чергу, рентгеноструктурні дослідження показали, що дифрактограми усіх зразків $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.05$, індексуються у структурному типі MgAgAs (пр. група $F\bar{4}3m$) і на них відсутні сліди інших фаз (рис. 3 а). У цьому випадку атоми $\text{Zr}(\text{Nb})$ займають правильну систему точок $4a$ (0, 0, 0), $\text{Ni} - 4d$ ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) та $\text{Sn} - 4c$ ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Наші попередні дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ встановили існування розчинності атомів Nb до концентрації $x = 0.30$ включно [12]. Однак використані на той час засоби рентгенівського аналізу не дозволяли ідентифікувати незначні концентрації сторонніх фаз. Використання сучасних засобів рентгеноструктурних досліджень та скануючої електронної мікроскопії дозволило виявити у зразках з концентраціями $0.07 \leq x \leq 0.15$ незначні вкраплення домішкової бінарної сполуки Nb_6Sn_5 .

На основі експериментальних масивів дифракційних даних розраховано кристалографічні параметри, зокрема, міжплощинні відстані та період елементарної комірки $a(x)$ (рис. 3 б). Оскільки атомний радіус Nb ($r_{\text{Nb}} = 0.1468$ нм) є меншим за такий у Zr ($r_{\text{Zr}} = 0.1602$ нм), прогнозували лінійне зменшення періоду $a(x)$, яке мало бути адекватним лінійному збільшенню концентрації атомів Nb у зразках твердого розчину $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. Однак, як видно з рис. 3б, зменшення періоду комірки $a(x)$ є близьким до лінійної залежності лише за $0 < x \leq 0.02$. Це вказує на утворення твердого розчину заміщення $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, коли в позиції $4a$ атоми Nb заміщають атоми Zr . При цьому у $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генеруються лише структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ϵ_g з'являються домішкові донорні стани, які визначають електропровідність.

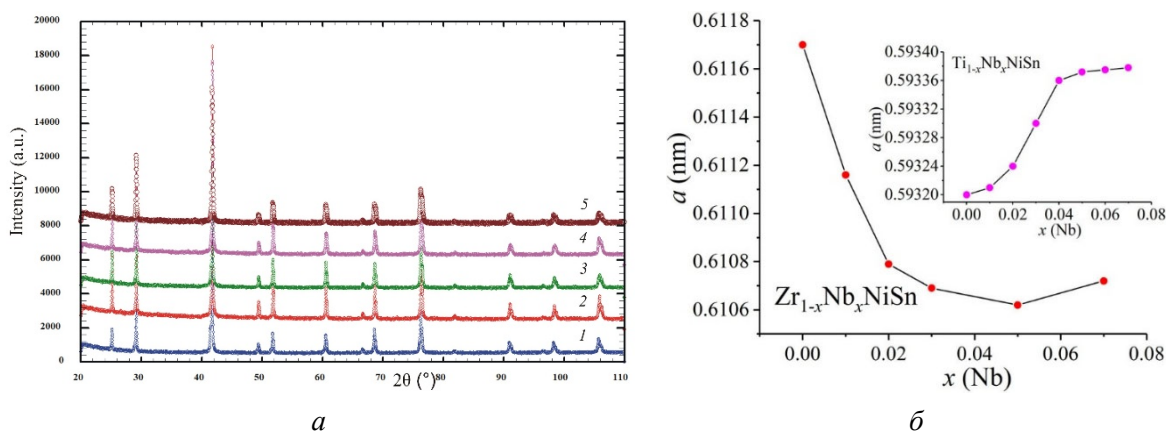


Рис. 3. Дифрактограми (1- $x=0.01$; 2 - $x=0.02$; 3 - $x=0.03$; 4 - $x=0.05$; 5 - $x=0.07$) (а) та зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) зразків $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

Вставка: зміна періоду комірки $a(x)$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ [8]

За більших концентрацій атомів Nb, $0.02 < x \leq 0.05$, швидкість зміни періоду $a(x)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ суттєво зменшується. Більше того, за концентрацій атомів Nb, $0.05 < x$, період комірки $a(x)$ неочікувано збільшується (рис. 3б). Така поведінка залежності $a(x)$ за $0.05 < x$ не відповідає умові утворення твердого розчину заміщення, коли менші атоми Nb заміщають більші атомами Zr. Враховуючи, що зміна періоду комірки твердого розчину є чутливою до найменших змін просторового розташування атомів, то поведінка $a(x)$ вказує на складніші структурні перетворення у $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, ніж заміщення атомів Zr на атоми Nb.

З іншого боку, якби концентрація атомів Nb за $x = 0.05$ була межею існування твердого розчину заміщення (межею розчинності атомів Nb у матриці напівпровідника), то період комірки $a(x)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ не зазнавав би суттєвих змін. У той же час збільшення періоду $a(x)$ за $x > 0.05$ однозначно вказує на існування напівпровідникового твердого розчину $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, однак тепер атоми Nb також одночасно займають інші кристалографічні позиції.

Враховуючи особливості кристалічної структури фази пів-Гейслера ZrNiSn , отримані експериментальні результати структурних перетворень у $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0-0.07$ можуть бути несуперечливо пояснені з використанням описаних вище двох моделей сполуки ZrNiSn . Так, якщо в $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ у кристалографічній позиції 4a відбувається заміщення атомів Zr ($r_{\text{Zr}} = 0.1602$ нм) на атоми Nb ($r_{\text{Nb}} = 0.1468$ нм), то логічним є зменшення періоду комірки $a(x)$ в межах концентрацій $0 < x \leq 0.02$ за лінійним законом. У свою чергу, зменшення швидкості зміни періоду $a(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрацій $0.02 < x \leq 0.05$ можемо пов'язати із одночасним частковим заміщенням атомів Zr на атоми Nb та зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури. Так, якщо заміщення атомів Zr на атоми Nb веде до зменшення періоду комірки $a(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, то зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури ("пасток" або вакансій (Vac) [1]) – до збільшення періоду $a(x)$. Саме це «гальмує» інтегральне зменшення періоду $a(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. При цьому у $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ одночасно у різних співвідношеннях генеруються два сорти структурних дефектів донорної природи та

відповідні енергетичні стани у забороненій зоні ε_g . У той же час збільшення періоду $a(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за $x > 0.05$ однозначно вказує на переважне зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури та генерування донорів.

З іншого боку, якщо прийняти за основу невпорядковану модель кристалічної структури фази пів-Гейслера ZrNiSn , в якій у позиції $4a$ присутні атоми Ni [10], то можемо припустити, що зменшення швидкості зміни періоду $a(x)$ за $x = 0.03\text{--}0.05$ є результатом переважного заміщення атомами Nb у позиції $4a$ атомів Zr та одночасного часткового заміщення присутніх там атомів Ni ($r_{\text{Ni}} = 0.125$ нм). У той же час ріст періоду $a(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за $x > 0.05$ можливий лише при переважному витісненню атомами Nb ($4d^45s^1$) присутніх у позиції $4a$ атомів Ni ($3d^84s^2$). При цьому у $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генеруються структурні дефекти акцепторної природи та відповідні акцепторні стани (Nb має менше d -електронів, ніж Ni). Це має спричинити збільшення ступеню компенсації $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (відношення іонізованих донорних та акцепторних станів [13]). Представлені нижче результати електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ дозволять уточнити попередні висновки структурних досліджень.

Електрокінетичні, енергетичні та магнітні властивості $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

На рис. 4 наведено температурні залежності питомого електроопору $\rho(T, x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0.01\text{--}0.07$. Видно, що вже за найменшої концентрації атомів Nb, $x = 0.01$, електроопір $\rho(T, x)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, який у $n\text{-ZrNiSn}$ зменшувався за експонентою [10], монотонно зростає з температурою (рис. 4 а). Відбулася металізація електропровідності, коли рівень Фермі ε_F , який у $n\text{-ZrNiSn}$ був у забороненій зоні ε_g біля зони провідності ε_C (рис. 1 а), розташувався тепер у зоні неперервних енергій: відбувся перехід провідності діелектрик-метал [13, 14]. На розташування рівня Фермі ε_F саме у зоні провідності вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ за всіх температур (рис. 4 б), а дія механізмів розсіювання носіїв струму є причиною росту питомого електроопору $\rho(T, x)$ з температурою.

A priori ми прагнули отримати низку зразків $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ з концентраціями, за яких рівень Фермі ε_F послідовно наближається до зони провідності ε_C , полегшуючи термічний закид електронів із донорних станів у зону провідності ε_C . Така динаміка рівня Фермі ε_F відповідала умові досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну [5–7]. Однак, вже за концентрації Nb, $x = 0.01$, була згенерована така кількість донорних станів, якої виявилось достатньо, щоб у $n\text{-Zr}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$ рівень Фермі ε_F зайшов у зону провідності ε_C . Зрозуміло, що за всіх наступних концентрацій $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $0.01 < x \leq 0.07$, поведінка температурних залежностей $\rho(T, x)$ та $\alpha(T, x)$ є подібною (рис. 4).

Цікавою та інформативною є поведінка питомого електроопору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ при зміні концентрації атомів Nb за різних температур (рис. 5). Як видно з рис. 5а, питомий електроопір $\rho(x, T)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ зменшується за всіх досліджених температур з ростом концентрації атомів Nb. Така

поведінка $\rho(x, T)$ обумовлена збільшенням у $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ концентрації донорів та вільних електронів при їхній іонізації.

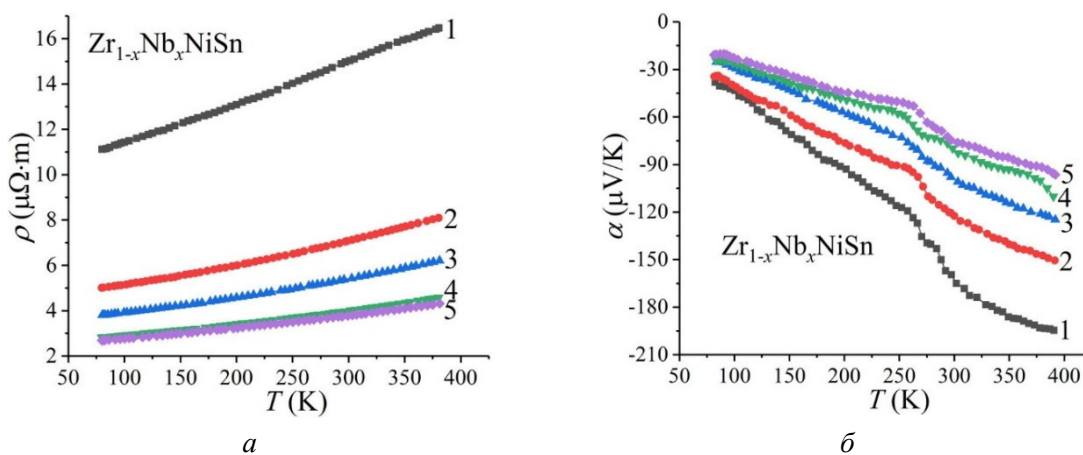


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T, x)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ (б) $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$: 1 – $x = 0.01$; 2 – $x = 0.02$; 3 – $x = 0.03$; 4 – $x = 0.05$; 5 – $x = 0.07$

Звертаємо увагу на різний порядок розташування залежностей $\rho(x, T)$ за концентрацій $0 \leq x < 0.01$ та $0.01 \leq x \leq 0.07$. Так, за концентрацій $0 \leq x < 0.01$, чим вищою є температура, тим меншим є електроопір і залежність $\rho(x, T)$ за найбільшої температури $T = 380$ К розташовується на рис. 5 а найнижче. Така поведінка питомого електроопору $\rho(x, T)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ обумовлена ростом концентрації вільних електронів при їхній термічній активації з рівня Фермі ϵ_F , фіксованого донорними станами у забороненій зоні ϵ_g , у зону провідності ϵ_c . При цьому, чим вищою є температура, тим більша кількість електронів перейде у зону провідності. У той же час, за концентрацій $0.01 \leq x \leq 0.07$, коли рівень Фермі ϵ_F вже знаходиться у зоні неперервних енергій, збільшення температури веде до росту ймовірності розсіювання електронів. Чим вищою є температура, тим більшим тепер є електроопір і залежність $\rho(x, T)$ за $T = 380$ К розташовується на рис. 5 а найвище.

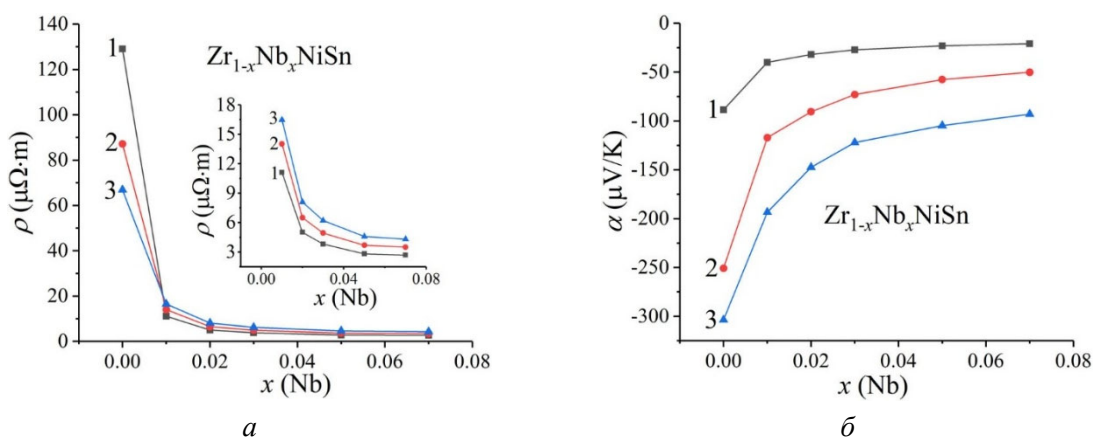


Рис. 5. Зміна питомого електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) $Zr_{1-x}Nb_xNiSn$ за різних температур: 1 – $T = 80$ К; 2 – $T = 250$ К; 3 – $T = 380$ К

Аналіз температурних (рис. 4) та концентраційних (рис. 5) залежностей питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0.01\text{--}0.07$, не виявив

проявів акцепторних станів, які могли бути згенеровані у разі часткового заміщення атомів Ni на атоми Nb. Цей експериментальний результат свідчить на користь моделі структури, яка передбачає одночасне часткове заміщення атомів Zr на атоми Nb та зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури. Такі перетворення у структурі $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ супроводжуються генеруванням лише донорів та відповідних енергетичних станів.

Ще одним доказом того, що у $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ відсутнє генерування акцепторних станів є поведінка енергії активації ε_1^α , визначеної з високотемпературних ділянок залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$. Річ у тому, що $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ *a priori* містить велику кількість структурних дефектів і є сильно легованим та компенсованим напівпровідником (СЛКН) [13]. Наявність у напівпровіднику значного числа різних заряджених дефектів, розташування яких носить флуктуаційний характер, радикально змінює його електронну структуру та приводить до флуктуації потенціального рельєфу і модуляції зон неперервних енергій [13].

Автори [1] показали, що чисельні значення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$, визначені з активаційних ділянок температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$, пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій СЛКН. У свою чергу, амплітуда великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій пропорційна ступеню компенсації напівпровідника: чим вищою є ступінь компенсації, тим більшою є амплітуда модуляції зон. На рис. 6а наведено температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, які можна описати відомою формулою [14]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи механізмів розсіювання. З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T, x)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (рис. 6а) розраховано енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 6б), які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій СЛКН [1, 13].

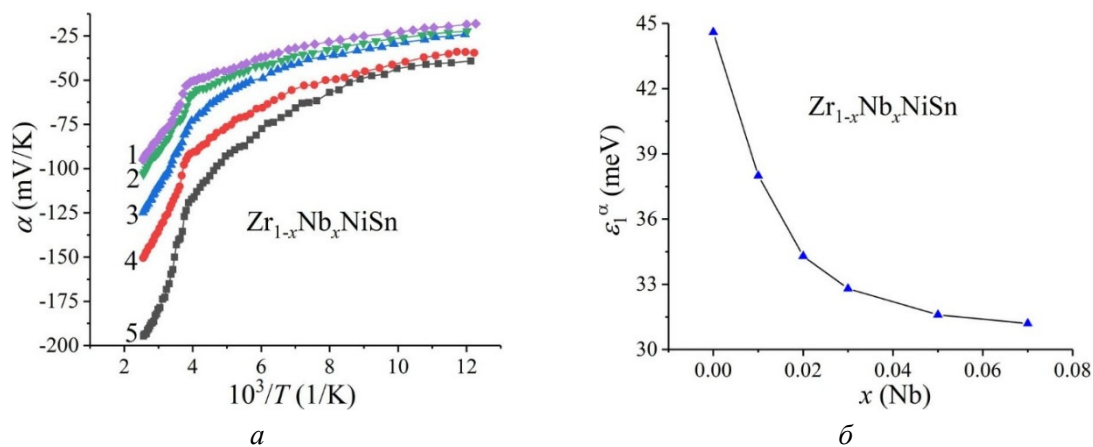


Рис. 6. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (а) та зміна енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (б) $Zr_{1-x}Nb_xNiSn$. а: 1 – $x = 0.07$; 2 – $x = 0.05$; 3 – $x = 0.03$; 4 – $x = 0.02$; 5 – $x = 0.01$

З наведених на рис. 6 б результатів випливає, що з ростом концентрації атомів Nb енергія активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ зменшується. Так, якщо в $n\text{-ZrNiSn}$ енергія активації становила $\varepsilon_1^\alpha(x=0) = 44.6$ меВ, то вже у напівпровіднику $n\text{-Zr}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$ вона зменшилася до $\varepsilon_1^\alpha(x=0.01) = 38.1$ меВ та до $\varepsilon_1^\alpha(x=0.07) = 31.2$ меВ у $n\text{-Zr}_{0.93}\text{Nb}_{0.07}\text{NiSn}$. Зменшення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ вказує на зменшення амплітуди модуляції зон неперервних енергій, що у напівпровіднику електронного типу провідності $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є можливим лише за умови легування його донорами [13]. Було отримано ще одне експериментальне підтвердження, що в $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генеруються лише дефекти донорної природи та відповідні енергетичні стани. А це реалізується у випадку одночасного часткового заміщення атомів Zr на атоми Nb та зайняття атомами Nb тетраедричних пустот.

Експериментальні вимірювання питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ зразків $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за кімнатної температури показали, що вихідна напівпровідникова сполука $n\text{-ZrNiSn}$ є слабким діамagnetиком, чому відповідають від'ємні значення магнітної сприйнятливості ($\chi = -0.07 \cdot 10^{-6}$ emu/g) (рис. 7 а). Однак вже за незначної концентрації атомів Nb напівпровідник $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ стає парамагнетиком Паулі з властивими йому малими значеннями питомої магнітної сприйнятливості ($\chi \sim 10^{-6}$ emu/g). Відомо, що в парамагнетиках Паулі магнітна сприйнятливість визначається вільними електронами і пропорційна густині електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Як можна бачити з рис. 7 а, у парамагнітній області збільшення концентрації атомів Nb веде до росту питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. А це означає, що у напівпровіднику зростає концентрація вільних електронів при іонізації донорних станів, що є можливим лише при збільшенні їхньої концентрації. Отже, експериментально встановлено збільшення концентрації донорних станів, що може бути результатом одночасного часткового заміщення атомів Zr на атоми Nb та зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури.

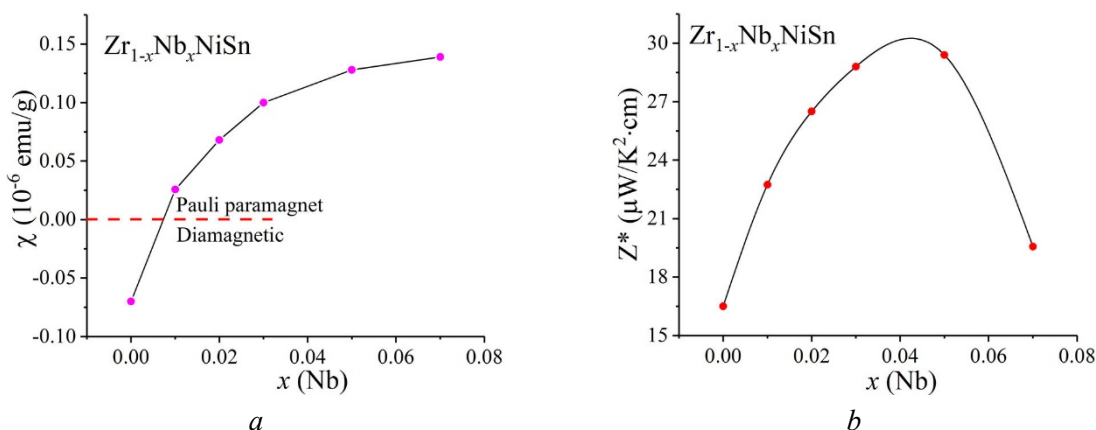


Рис. 7. Зміна питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (а) та термоелектричної потужності $Z^*(x)$ (б) $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Результати електрокінетичних досліджень дозволили отримати зміну з концентрацією коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за $T = 300$ К (рис. 7б). З рис. 7б видно, що за концентрації атомів Nb, $x \approx 0.04$, залежність $Z^*(x)$ проходить через максимум, що відповідає максимальній ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Отримані результати експериментальних

досліджень показують, що напівпровідниковий твердий розчин заміщення $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Отже, експериментальні вимірювання властивостей напівпровідникового твердого розчину $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.07$, встановили, що за всіх концентрацій Nb у напівпровіднику генеруються лише дефекти донорної природи та відповідні їм енергетичні стани. Це відповідає умові отримання максимальних значень термоелектричної добротності [5–7]. Моделювання властивостей $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ буде результатом наступного дослідження, що буде використано для визначення умов синтезу термоелектричного матеріалу з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Висновки

Досліджено структурні, електрокінетичні, енергетичні та магнітні властивості нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.07$, отриманого легуванням $n\text{-ZrNiSn}$ атомами Nb ($4d^45s^1$) шляхом заміщення атомів Zr ($4d^25s^2$). Встановлено природу генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності. Показано, що в структурі $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ відбувається одночасне заміщення у різних співвідношеннях атомів Zr на атоми Nb, а також зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури. Зменшення періоду комірки $a(x)$ зразків $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрацій $0 < x \leq 0.05$ викликане переважним частковим заміщенням атомів Zr ($r_{\text{Zr}} = 0.1602$ нм) на атоми Nb ($r_{\text{Nb}} = 0.1468$ нм), а збільшення періоду $a(x)$ за $0.05 < x$ – переважним зайняттям атомами Nb тетраедричних пустот. Структурні перетворення $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генерують два сорти дефектів донорної природи та відповідні енергетичні стани забороненої зони ε_g , що відповідає умові отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Показано, що напівпровідниковий твердий розчин заміщення $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Подяки

Робота виконана в рамках грантів МОН України № 0124U000989 та № 0124U001146. Автори Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М. та Зелінський А.В. вдячні за фінансову підтримку Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

Інформація про авторів

1. В.А. Ромака – д.т.н., професор.
2. Ю.В. Стадник – к.х.н., провідний науковий співробітник.
3. Л.П. Ромака – к.х.н., провідний науковий співробітник.
4. А.М. Горинь – к.х.н., старший науковий співробітник.
5. А.В. Зелінський – к.х.н., старший науковий співробітник.
6. В.З. Пашкевич – д.т.н., професор.

Література

1. Romaka V.A., Pashkevych V.Z., Romaka L.P., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Kovtun S.I., Horyn A.M. (2025). *New thermoelectric materials based on half-Heusler phases*. Publishing House of Lviv Polytechnic National University, 628 p. DOI: <https://ena.lpnu.ua/handle/ntb/111829>.
2. Arachchige V.G., Recalcati S., Rossa J., Yoon S., Skokov K., Radulov I., Klemenz S. (2025). Thermoelectric properties of electro-sinter forged ZrNiSn. *J. Alloys Compd.* 1045, 184694. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.184694>
3. Berry T., Fu Ch., Auffermann G., Fecher G.H., Schnelle W., Serrano-Sanchez F., Yue Y., Liang H., Felser C. (2017). Enhancing thermoelectric performance of TiNiSn half-Heusler compounds via modulation doping. *Chem Mater.* 29 (16), 7042-7048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02685>
4. Du N.V., Nam W.H., Cho J.Y., Binh N.V., Huy P.T., Trung D.Q., Tuan D.A., Shin W.H., Lee S. (2021). Enhanced thermoelectric properties of Hf-free half-Heusler compounds prepared via highly fast process. *J. Alloys Compd.* 886, 161293. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161293>.
5. Anatyshuk L.I. (1998). *Thermoelectricity*. Physics of thermoelectricity, Institute of Thermoelectricity, Kyiv, Chernivtsi, Vol. 1, 376 p.
6. 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>.
7. 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 $n\text{-ZrNiSn}$ Heavily Doped with a Bi Donor Impurity. *Semiconductors*, 46 (7), 887–893. DOI: 10.1134/S1063782612070172.
8. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Horyn A.M., Romaka V.V., Haraniuk P.I. (2025). Research of Thermoelectric Material $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. *Journal of Thermoelectricity*, №1, 5–15. DOI: 10.63527/1607-8829-2025-1-5-15.
9. Romaka L., Stadnyk Yu., Romaka V.A., Horyn A., Romaka V.V., Demchenko P., Haranyuk P. (2025). Research on a new thermoelectric material obtained by doping of $n\text{-HfNiSn}$ with Nb atoms. *Physics and Chemistry of Solid State*, 26 (4), 787–793. DOI: 10.15330/pcss.26.4.787-793.
10. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Fruchart D., Gorelenko Yu.K., Chekurin V.F., Goryn A.M. (2007). Features of electrical conductivity in the $n\text{-ZrNiSn}$ intermetallic semiconductor heavily doped with the In acceptor impurity. *Semiconductors*, 41 (9), 1041–1047. DOI: 10.1134/S1063782607090072.
11. Akselrud L., Grin Yu. (2014). WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.*, 47, 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.

12. Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Goryn A.M., Tatomyr Ya.T., Skolozdra R.V. (1997). Electrophysical and magnetic properties of solid solutions $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ and $\text{Zr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{NiSn}$. *Journal of Thermoelectricity*, №1, 56–61.
13. 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.
14. 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>.

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>),
A.V. Zelinskiy² (<https://orcid.org/0000-0001-8473-1174>),
V.Z. Pashkevych¹ (<https://orcid.org/0000-0002-6849-652X>)

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

Research on a New Semiconductor Thermoelectric Material $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. I. Experimental Results

The structural, electrokinetic, energetic, and magnetic properties of the new semiconductor thermoelectric material $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.07$, obtained by doping $n\text{-ZrNiSn}$ with Nb atoms ($4d^45s^1$) by replacing Zr atoms ($4d^25s^2$) were investigated. The nature of the generated energy states and mechanisms of electrical conductivity were established. It was shown that in the $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ structure, there is a simultaneous substitution of Zr atoms by Nb atoms in different ratios, as well as the occupation of tetrahedral voids of the structure by Nb atoms. The decrease in the unit cell parameter $a(x)$ of $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ at concentrations $0 < x \leq 0.05$ is caused by the preferential partial substitution of Zr atoms ($r_{\text{Zr}} = 0.1602$ nm) by Nb atoms ($r_{\text{Nb}} = 0.1468$ nm), and the increase in the lattice parameter $a(x)$ at $x > 0.05$ is caused by the preferential occupation of tetrahedral voids of the structure by Nb atoms. Structural transformations of $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ generate two types of defects of donor nature and the corresponding energy states of the band gap ε_g , which meet the condition for obtaining the maximum efficiency of converting thermal energy into electrical energy. It is shown that the $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ semiconductor is a promising thermoelectric material.

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