

DOI: 10.63527/1607-8829-2026-2-47-57

Ромака В.А.¹ (<https://orcid.org/0000-0002-2984-9513>),
Ромака В.В.² (<https://orcid.org/0000-0002-6392-1355>),
Стадник Ю.В.³ (<https://orcid.org/0000-0003-0692-2973>),
Ромака Л.П.³ (<https://orcid.org/0000-0001-5793-4435>),
Горинь А.М.³ (<https://orcid.org/0000-0003-3483-8808>),
Пашкевич В.З.¹ (<https://orcid.org/0000-0002-6849-652X>),
Гаранюк П.І.¹ (<https://orcid.org/0000-0002-7450-8881>)

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

²Технічний університет Дрездена, Берг штрассе, 66,
01069 Дрезден, Німеччина;

³Львівський 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 $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. II. Моделювання властивостей

Проведено моделювання електронної структури, термодинамічних, структурних, енергетичних та електрокінетичних властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ в рамках теорії функціоналу густини. Визначено природу генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності. Показано, що при уведенні до структури сполуки ZrNiSn атомів Nb одночасно у різних співвідношеннях відбувається як заміщення атомів Zr на атоми Nb та утворення твердого розчину заміщення, так і зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури з утворенням твердого розчину включення. Такі структурні зміни генерують в $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ два сорти дефектів донорної природи та відповідні енергетичні стани, що відповідає умові отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Моделювання термоелектричних властивостей показало, що напівпровідниковий твердий розчин заміщення $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Цитування: Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М., Пашкевич В.З., Гаранюк П.І. (2026). Дослідження нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. II. Моделювання властивостей. *Термоелектрика*, (2), 47–57. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2026-2-47-57>

Отримано: 06.04.2026; Переглянуто: 06.05.2026; Опубліковано: 30.06.2026

© 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/>).

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

Вступ

У роботі [1] розпочато дослідження нового термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, отриманого легуванням напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$ атомами Nb ($4d^45s^1$) шляхом заміщення атомів Zr ($4d^25s^2$). Легування генерувало у кристалічній структурі $n\text{-ZrNiSn}$ дефекти донорної природи, а в електронній структурі – відповідні електронні стани (Nb має більше d -електронів, ніж Zr). Таке легування $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ відповідає умові досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну [2]. Як результат, за концентрації атомів Nb, $x \approx 0.04$, коефіцієнт термоелектричної потужності $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ досягав максимальних значень [1]. При дослідженні подібних напівпровідникових термоелектричних матеріалів $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ [3] та $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ [4] за певних концентрацій донорної домішки Nb також вдалося досягти максимального значення коефіцієнта термоелектричної потужності.

Однак не виясненим з точки зору структурних трансформацій як у випадку $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, так і $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ та $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, є механізм генерування донорних станів при легуванні напівпровідника, що приводило до росту електропровідності та незначного зменшення термо-ерс. З одного боку, заміщення у кристалічній структурі напівпровідників $n\text{-ZrNiSn}$, $n\text{-TiNiSn}$ та $n\text{-HfNiSn}$ відповідно атомів Zr, Ti та Hf на атоми Nb генерує дефекти та електронні стани донорної природи. У свою чергу, моделювання термодинамічних властивостей $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ та $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ показало, що область розчинності атомів Nb є незначною. З іншого боку, рентгеноструктурні дослідження зразків $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ та $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ встановили більшу протяжність області існування цих твердих розчинів. На основі експериментальних досліджень властивостей $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ зроблено *припущення*, що в кристалі одночасно у різних співвідношеннях проходять структурні перетворення, пов'язані з частковим заміщення атомів Zr на атоми Nb, а також розміщення атомів Nb у тетраедричних пустотах структури [1].

У даному випадку важливо зрозуміти, що є причиною невідповідності результатів моделювання та структурних досліджень. Адже розуміння особливостей структурних трансформацій, наприклад, в $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, які супроводжуються генеруванням дефектів донорної природи та відповідних електронних станів, дозволить досягати у термоелектричному матеріалі максимальної добротності Z . Представлені нижче результати моделювання властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ дозволять уточнити способи генерування донорних станів, що приводить за певних концентрацій до росту ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Методики досліджень

Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS), термодинамічних, структурних та електрокінетичних властивостей термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.125$, проведено для упорядкованого варіанту його кристалічної структури. Розрахунки проводили методом KKR [5] у наближенні когерентного потенціалу CPA і локальної густини LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams [6], а також методом приєднаних плоских хвиль FLAPW у межах теорії функціоналу густини DFT. Було використано пакет програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 з потенціалами типу PAW та обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Ernzerhoff в узагальненому градієнтному у наближенні Monkhorst-Pack для k -сітки $11 \times 11 \times 11$ [7–11]. Моделювання питомої електропровідності, коефіцієнтів термо-ерс та теплопровідності здійснювалось з використанням коду Exciting (метод FLAPW) шляхом розв'язання лінійного рівняння Больцмана як з часом релаксації, що визначається в процесі моделювання (SERTA), так зі сталим часом релаксації (CRTA). Точність розрахунку положення рівня Фермі становила $\epsilon_F \pm 4$ meV.

Моделювання термодинамічних та структурних властивостей $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

На рис. 1 наведено результати моделювання у наближенні гармонійних коливань атомів термодинамічного потенціалу Гібса $\Delta G_F(x)$ зразків $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за різних температур приведення зразків до термодинамічної рівноваги шляхом гомогенізуючого відпалювання.

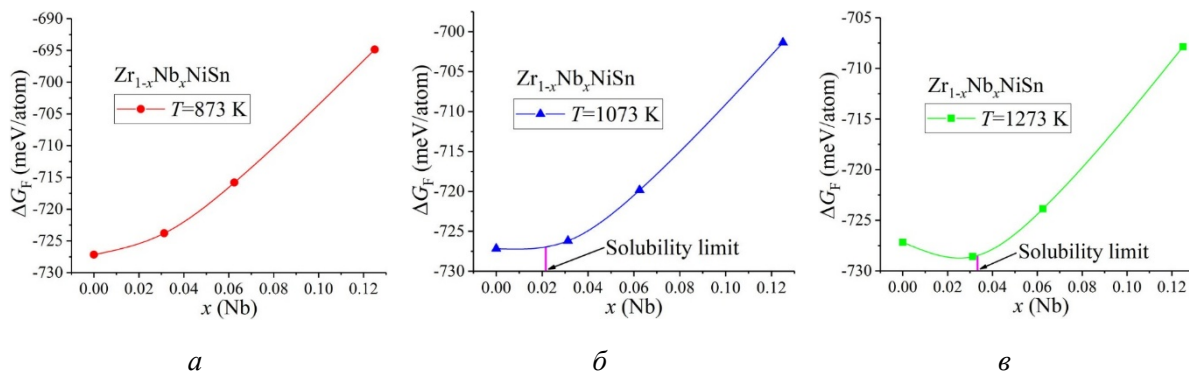


Рис. 1. Розрахунки термодинамічного потенціалу Гібса $\Delta G_F(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за різних температур гомогенізуючого відпалювання зразків

Моделювання $\Delta G_F(x)$ проведене для упорядкованого варіанту кристалічної структури $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (пр. група $F\bar{4}3m$), коли 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 $\text{Sn} - 4c$ ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Таке моделювання дозволяє оцінити енергетичну доцільність заміщення у кристалічній структурі атомів Zr на атоми Nb та оцінити межі існування твердого розчину заміщення $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

З рис. 1 можемо бачити, що протяжність твердого розчину заміщення залежить від температури гомогенізуючого відпалювання. Так, за температур $T \leq 873$ К розрахунки

показують лише монотонний ріст залежності $\Delta G_F(x)$ (рис. 1а). Це означає, що заміщення у структурі сполуки ZrNiSn атомів Zr на атоми Nb є енергетично невигідним, тому твердий розчин заміщення $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за таких умов не існує. Натомість, розрахунки потенціалу Гібса $\Delta G_F(x)$ за вищої температури, $T = 1073\text{K}$, яка відповідає температурі відпалювання досліджених зразків в експерименті [1], показують енергетичну доцільність заміщення атомів Zr на атоми Nb до концентрації $x \approx 0.28$. На це вказує поява мінімуму та плато на залежності $\Delta G_F(x)$ до $x \approx 0.28$ (рис. 1 б). За більших концентрацій атомів Nb , $0.28 < x$, монотонний ріст залежності $\Delta G_F(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ свідчить про відсутність розчинності через розшарування (спіноїдальний розпад фази). Розрахунки показали, що збільшення температури відпалювання супроводжується збільшенням області існування твердого розчину заміщення $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. Так, за температури $T = 1273\text{ K}$ межа області розчинності атомів Nb у структурі термоелектричного матеріалу становить $x \approx 0.36$ (рис. 1в).

Результати розрахунку зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ у межах теорії функціонала густини DFT, проведене для упорядкованого варіанту структури, вказують на лінійне зменшення періоду (рис. 2). Поведінка залежності $a(x)$ є прогнозованою, оскільки атомний радіус Nb ($r_{\text{Nb}} = 0.1468\text{ нм}$) є меншим за такий у Zr ($r_{\text{Zr}} = 0.1602\text{ нм}$), а тому лінійному збільшенню концентрації атомів Nb відповідає лінійне зменшення періоду комірки $a(x)$.

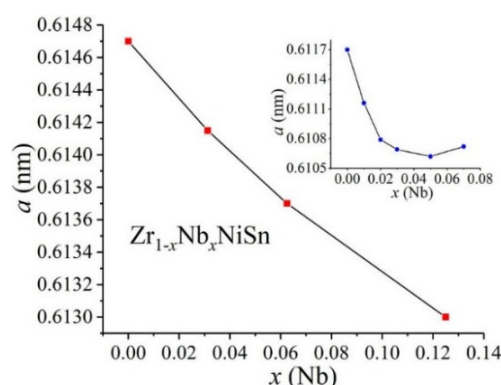


Рис. 2. Розрахунок зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

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

Така поведінка періоду $a(x)$ узгоджується з результатами рентгеноструктурних досліджень [1] лише за концентрацій $0 < x \leq 0.02$ (рис. 2, вставка). На ділянці концентрацій $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $0.02 < x \leq 0.05$, відбувається зменшення швидкості зміни $a(x)$, а за $0.05 < x$ період комірки навіть незначно зростає (рис. 2, вставка). І це при тому, що рентгеноструктурні дослідження зразків $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.05$, а також мікрозондовий аналіз хімічного та фазового складу їхньої поверхні не виявили слідів інших фаз [1].

Невідповідність результатів моделювання термодинамічних та структурних властивостей $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ з даними експерименту очевидно спричинена іншими структурними трансформаціями, ніж заміщення атомів Zr на атоми Nb . Адже зміна

періоду елементарної комірки твердого розчину в області його існування є чутливою до найменших змін просторового розташування атомів.

У даному контексті важливо нагадати, що розрахунки термодинамічного потенціалу Гібса $\Delta G_F(x)$ для $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, а також $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ та $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ [3–4], проведено для упорядкованого варіанту кристалічної структури. Тобто, аналізували лише випадок, коли відбувається заміщення атомів Zr на Nb. При такому підході не розглядали інші можливі структурні перетворення, коли атоми Nb можуть займати як інші кристалографічні позиції, так і наявні тетраедричні пустоти кристалічної структури (“пастки” [1]). Нагадаємо, що особливістю кристалічної структури сполуки ZrNiSn є наявність в елементарній комірниці тетраедричних пустот (“пасток”), які займають $\sim 24\%$ її об’єму. А тому можемо *припустити*, що при введенні до структури сполуки ZrNiSn атомів Nb одночасно у різних співвідношеннях відбувається як заміщення атомів Zr на атоми Nb і утворення твердого розчину заміщення, так і зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури з утворенням твердого розчину включення.

Однак при моделюванні структурних та термодинамічних властивостей враховували лише механізм заміщення атомів Zr на атоми Nb, а включення атомів Nb в пустоти кристалічної ґратки $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ при моделюванні не враховували. Тому результати розрахунків термодинамічного потенціалу Гібса $\Delta G_F(x)$ для $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ носять лише оціночний, а не абсолютний характер. Наведені нижче результати моделювання енергетичних та електрокінетичних властивостей дозволять уточнити зроблене припущення.

Моделювання електронної структури $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

На рис. 3 наведено фрагмент результатів моделювання розподілу густини електронних станів DOS $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.125$. Розрахунок DOS твердого розчину дозволяє оцінити ширину забороненої зони ε_g , положення рівня Фермі ε_F , а також електрокінетичні властивості. Порівняння результатів моделювання та експериментальних досліджень [1] твердого розчину $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ дозволить оцінити ступінь їхньої адекватності.

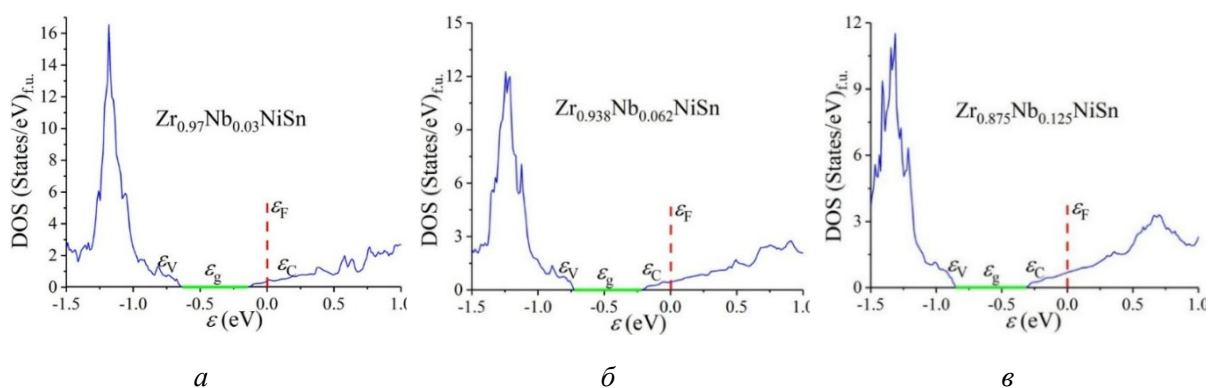


Рис. 3. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

З результатів, наведених на рис. 3, можемо бачити, що за найменшої в розрахунках концентрації атомів Nb рівень Фермі ϵ_F розташовується глибоко у зоні провідності ϵ_C , тоді як у $n\text{-ZrNiSn}$ він лежав у забороненій зоні ϵ_g біля краю зони провідності ϵ_C . Окрім того, з ростом концентрації атомів Nb у структурі $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ рівень Фермі ϵ_F заходить глибше у зону провідності ϵ_C . Таку поведінку рівня Фермі ϵ_F може спричинити лише генерування донорних станів в напівпровідниковому термоелектричному матеріалі $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

Про це також свідчать результати розрахунку густини електронних станів на рівні Фермі $\text{DOS}(\epsilon_F)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (рис. 4), значення яких зростають при збільшенні концентрації атомів Nb, які генерують донорні стани. Результати моделювання зміни $\text{DOS}(\epsilon_F)$ повністю корелюють з результатами експериментальних вимірювань питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ [1] (рис. 4, вставка). Враховуючи, що термоелектричний матеріал $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є парамагнетиком Паулі, в якого магнітна сприйнятливість визначається електронним газом, то зміна залежності $\chi(x)$ пропорційна зміні густини на рівні Фермі $\text{DOS}(\epsilon_F)$.

Отже, в $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ збільшується концентрація донорних станів з ростом концентрації атомів Nb. Вже на цьому етапі моделювання можемо з високою ймовірністю прогнозувати, що при моделюванні електрокінетичних властивостей твердого розчину $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ отримаємо металічний тип електропровідності, а знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ буде від'ємним. На це вказує розташування рівня Фермі ϵ_F глибоко у зоні провідності ϵ_C (рис. 3).

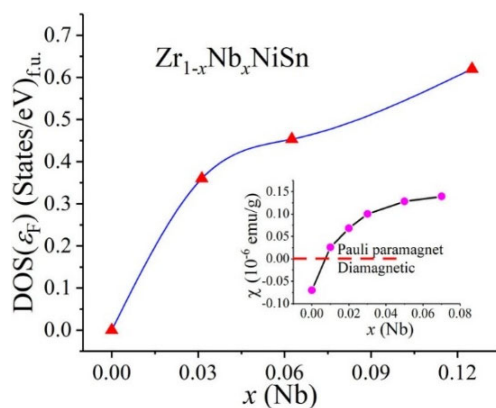


Рис. 4. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованого варіанту структури $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.
Вставка: зміна магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ [1]

Моделювання електрокінетичних властивостей $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Результати моделювання поведінки температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T, x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ напівпровідникового термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ показано на рис. 5.

Як ми прогнозували на основі розрахунків DOS , питомий електроопір $\rho(T, x)$ за всіх концентрацій $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ зростає при збільшенні температури. Така поведінка $\rho(T, x)$ свідчить про металічний тип провідності, коли рівень Фермі ϵ_F перейшов із забороненої

зони ε_g у зону провідності ε_c : відбувся перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [12]. Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є доказом, що в напівпровідниковому термоелектричному матеріалі генеруються донорні стани, які зробили його сильно легованим та сильно компенсованим (СЛСКН) [13].

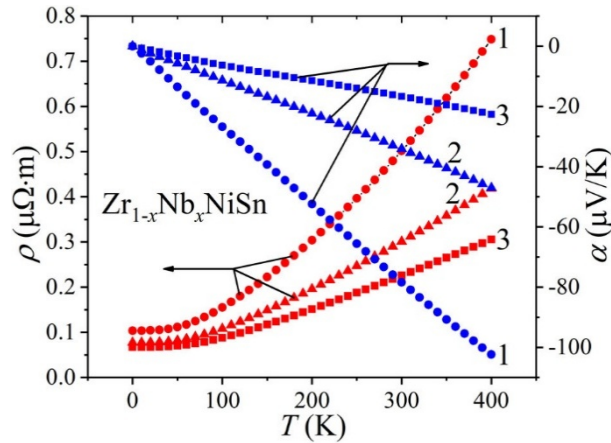


Рис. 5. Моделювання поведінки температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T, x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$: 1 – $x = 0.01$; 2 – $x = 0.03$; 3 – $x = 0.07$

Отже, результати моделювання температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T, x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ показують, що в термоелектричному матеріалі $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ з'являються лише донорні стани як результат генерування структурних дефектів донорної природи. На окрему увагу заслуговує той факт, що характер зміни з температурою залежностей $\rho(T, x)$ та $\alpha(T, x)$ є подібним як за результатами розрахунків (рис. 5), так і експериментальних досліджень [1]. Така узгодженість, зокрема, свідчить, про вдалий вибір інструментів моделювання електродинамічних властивостей термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

Ще одним доказом того, що в термоелектричному матеріалі $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генеруються виключно донорні стани є характер зміни ступеню компенсації напівпровідника. Автори [13] показали, що в СЛСКН чисельні значення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$, визначеної з активаційних ділянок температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$, пропорційні ступеню компенсації напівпровідника. На рис. 6 а показано результати моделювання температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, які описуються формулою [12]:

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

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

З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T, x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (рис. 6а) розраховано енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 6б), які пропорційні ступеню компенсації СЛСКН. З рис. 6б можемо бачити, що зі збільшенням концентрації атомів Nb у структурі термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ відбувається зменшення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$. Така поведінка $\varepsilon_1^\alpha(x)$ є результатом зменшення ступеню компенсації напівпровідникового термоелектричного матеріалу електронного типу

провідності $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ через додаткове генерування донорних станів. Як наголошували вище, таке може відбутися лише за умови одночасного часткового заміщення атомів Zr на атоми Nb (твердий розчин заміщення) та зайняття атомами Nb тетраедричних пустот (твердий розчин включення). Також привертаємо увагу до подібного ходу залежностей енергії активації $\varepsilon_I^a(x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ як за результатами моделювання, так і експерименту (рис. 6). Це є ознакою коректного вибору інструментів моделювання електрокінетичних та енергетичних властивостей $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

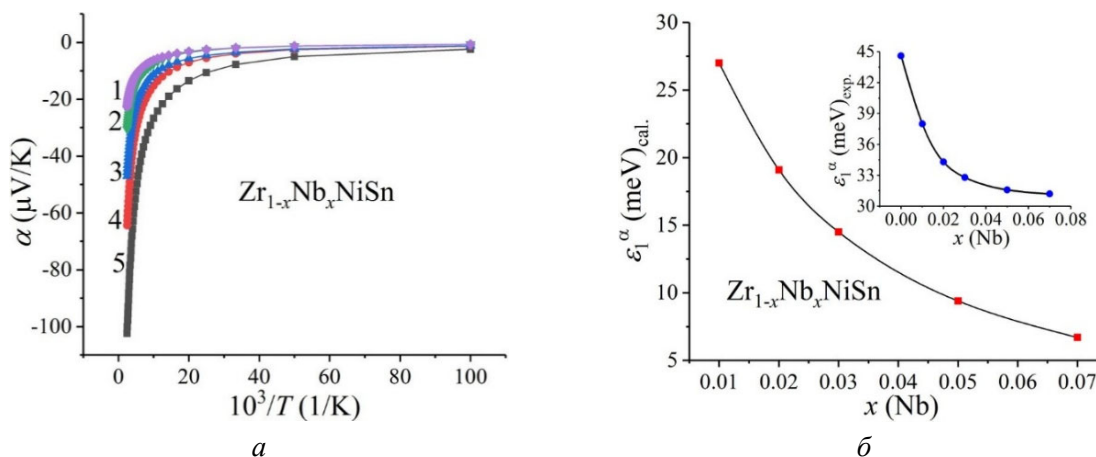


Рис. 6. Моделювання температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (а) та зміни енергії активації $\varepsilon_I^a(x)$ (б) $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. а: 1 – $x = 0.07$; 2 – $x = 0.05$; 3 – $x = 0.03$; 4 – $x = 0.02$; 5 – $x = 0.01$. Вставка б: експериментальні дані зміни $\varepsilon_I^a(x)$ [1]

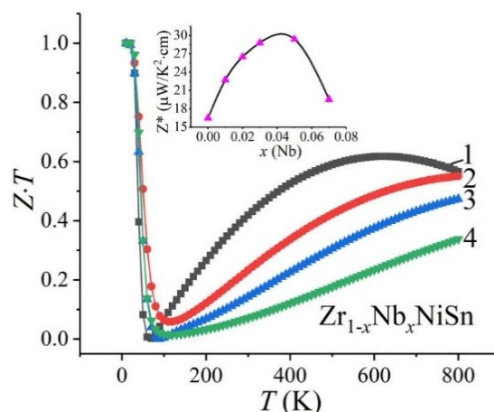


Рис. 7. Моделювання поведінки величини $Z \cdot T$ термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$: 1 – $x = 0.01$; 2 – $x = 0.02$; 3 – $x = 0.03$; 4 – $x = 0.05$. Вставка: зміна термоелектричної потужності $Z^*(x)$ за 380 K [1]

Розрахунок електронної структури термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ дозволив також провести моделювання, окрім згаданих питомої електропровідності $\sigma(T, x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$, температурних залежностей коефіцієнта теплопровідності $\kappa(T, x)$. Це, у свою чергу, на основі відомого співвідношення Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$) [2] дало змогу розрахувати як значення термоелектричної добротності Z , так і добуток $Z \cdot T$ для $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ у широкому температурному та концентраційному діапазонах. На рис. 7 представлено результати такого моделювання з якого видно, що

залежність $Z \cdot T(T, x)$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрації $x = 0.01$ та температурі $T \approx 600$ К досягає максимальних значень, що відповідає за даних умов максимальній ефективності перетворення теплової енергії в електричну. За більших концентрацій атомів Nb у структурі термоелектричного матеріалу максимальні значення $Z \cdot T(T, x)$ лежать за межами температури моделювання. До слова, експериментальні дослідження $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ [1] також зафіксували наявність максимуму на залежності коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ за $T = 300$ К (рис. 7, вставка). Отримані результати показують, що напівпровідниковий твердий розчин заміщення $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Отже, результати розрахунку електронної структури, термодинамічних, структурних, електрокінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ підтвердили висновки експериментальних досліджень [1], що в кристалі одночасно у різних співвідношеннях проходять структурні перетворення, пов'язані з частковим заміщення атомів Zr на атоми Nb, а також зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури [1]. При цьому у $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генеруються лише структурні дефекти донорної природи та відповідні їм енергетичні стани.

Висновки

За результатами моделювання термодинамічних, структурних, енергетичних та електрокінетичних властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, встановлено природу генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності. Визначено межі існування твердого розчину заміщення $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, протяжність якого залежить від температури гомогенізуючого відпалювання. Показано, що при введенні до структури сполуки ZrNiSn атомів Nb одночасно у різних співвідношеннях відбувається як заміщення атомів Zr на атоми Nb та утворення твердого розчину заміщення, так і зайняття атомами Nb тетраедричних пустот структури з утворенням твердого розчину включення. Такі структурні зміни в $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генерують два сорти дефектів донорної природи та відповідні енергетичні стани, що відповідає умові отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну. За розрахованими термоелектричними параметрами напівпровідниковий твердий розчин заміщення $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Подяки

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

Інформація про авторів:

Ромака В.А. – д.т.н., професор.

Ромака В.В. – д.т.н., доктор-дослідник.

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.

Пашкевич В.З. – д.т.н., професор.

Гаранюк П.І. – к.т.н., доцент.

Література

1. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Horyn A.M., Zelinskiy A.V., Pashkevych V.Z. (2026). Research on a new semiconductor thermoelectric material $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. I. Experimental results. *Journal of Thermoelectricity*, №1, 5–16. DOI: 10.63527/1607-8829-2026-1-5-16.
2. Anatyshuk L.I. (1998). *Thermoelectricity*. Physics of thermoelectricity, Institute of Thermoelectricity, Kyiv, Chernivtsi, Vol. 1, 376 p. ISBN 966-738-00-1.
3. 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.
4. 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.
5. 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, 188–196. 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. Elsevier Science & Technology Books, 188 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022705-4.50002-8>.
7. Kresse G., Joubert D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59, 1758–1775. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (18), 3865–3868. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
9. Monkhorst H.J., Pack J.K. (1976). Special points for Brillouinzone integrations. *Phys. Rev. B* 13, 5188–5192. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
10. Okhotnikov K., Charpentier T., Cadars S. (2016). Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals. *J. Cheminform.* 8 (17), 1–13. DOI: 10.1186/s13321-016-0129-3.
11. Vinet P., Rose J.H., Jr Ferrante J.S. (1989). Universal features of the equation of state of solids. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1, 1941–1963. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953->

8984/1/11/002.

12. 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.
13. 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>.

V.A. Romaka¹ (<https://orcid.org/0000-0002-2984-9513>),
V.V. Romaka² (<https://orcid.org/0000-0002-6392-1355>),
Yu.V. Stadnyk³ (<https://orcid.org/0000-0003-0692-2973>),
L.P. Romaka³ (<https://orcid.org/0000-0001-5793-4435>),
A.M. Horyn³ (<https://orcid.org/0000-0003-3483-8808>),
V.Z. Pashkevych¹ (<https://orcid.org/0000-0002-6849-652X>),
P.I. Haraniuk¹ (<https://orcid.org/0000-0002-7450-8881>)

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

²Dresden University of Technology, Bergstrasse 66,
01069 Dresden, Germany;

³Ivan Franko National University of Lviv, 6,
Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

Research on a New Semiconductor Thermoelectric Material $n\text{-Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. II. Property Modeling

The electronic structure, thermodynamic, structural, energy, and electrokinetic properties of the semiconductor thermoelectric material $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ were modeled using density functional theory. The nature of the generated energy states and mechanisms of electrical conductivity were analyzed. It is shown that when Nb atoms are introduced into the structure of the ZrNiSn compound in varying ratios, two processes occur simultaneously: Zr atoms are substituted by Nb atoms, resulting in a substitutional solid solution, and Nb atoms also occupy the tetrahedral voids within the structure, leading to the formation of an inclusion solid solution. Structural changes create two types of donor defects in $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, along with their corresponding energy states, which are essential for achieving maximum efficiency in converting thermal energy to electrical energy. Modeling of thermoelectric properties showed that the semiconductor solid solution of $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ is a promising thermoelectric material.

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