

УДК 537.32; 538.93

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВОГО ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО
МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО
ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

Ю. Стадник¹ , Л. Ромака¹ , А. Горинь^{1*} , В. Ромака² , А. Зелінський¹ 

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
*e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua

Досліджено структурні, електрокінетичні та енергетичні властивості нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $n\text{-Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0\text{--}0,03$, отриманого легуванням напівпровідника $n\text{-Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}$ атомами Sb ($4d^{10}5s^25p^3$) шляхом заміщення атомів Sn ($4d^{10}5s^25p^2$). Виявлено природу генерованих структурних дефектів та породжених ними енергетичних станів. Показано, що у кристалографічній позиції 4c (Sn) за різних концентрацій атомів Sb утворюються дефекти донорної природи та відповідні домішкові донорні стани у забороненій зоні. Синтезовано новий напівпровідниковий термоелектричний матеріал $n\text{-Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, який володіє високими значеннями термоелектричної потужності.

Ключові слова: кристалічна структура, структурний дефект, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6701.072>

1. Вступ

Відомо, що напівпровідникові тверді розчини на основі фаз пів-Гейслера $n\text{-MNiSn}$ (M – Ti, Zr, Hf) володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1, 2]. Для отримання у $n\text{-MNiSn}$ максимальних значень термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$) потрібно оптимізувати його електрокінетичні властивості відповідним легуванням, коли тип легуючої домішки та тип провідності базового напівпровідника є однаковими [1, 3].

У праці [4] було показано, що твердий розчин $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, отриманий легуванням напівпровідника електронного типу провідності $n\text{-TiNiSn}$ атомами Nb шляхом заміщення у позиції 4a атомів Ti, є перспективним термоелектричним матеріалом. Так, величина термоелектричної добротності Z для зразка $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}$ набувала максимальних значень за температури $T \approx 650$ K ($ZT = 0,76$). Оскільки сполука TiNiSn є напівпровідником електронного типу провідності [5], то заміщення атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Nb ($4d^45s^1$) приведе до генерування структурних дефектів

донорної природи та відповідних електронних станів у забороненій зоні ε_g (Nb володіє більшою кількістю d -електронів, ніж Ti). Результатом легування мало бути збільшення питомої електропровідності $\sigma(T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$. А це узгоджується з умовою досягнення максимальних значень термоелектричної добротності Z [1, 3].

Водночас структурні дослідження твердого розчину n -Ti_{1-x}Nb_xNiSn показали [4], що за концентрацій $x=0-0,03$ атоми Nb одночасно у різних співвідношеннях заміщають атоми Ti та Ni ($3d^84s^2$), генеруючи, відповідно, структурні дефекти донорної та акцепторної природи (Ti має менше d -електронів, ніж Ni). Поява акцепторних станів у n -Ti_{1-x}Nb_xNiSn привела до компенсації частини донорних станів, що уповільнило ріст електропровідності $\sigma(T)$ та, як наслідок, термоелектричної добротності Z .

Керуючись умовою отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z [1, 3], проведено легування n -Ti_{1-x}Nb_xNiSn атомами Sb ($4d^{10}5s^25p^3$) шляхом заміщення атомів Sn ($4d^{10}5s^25p^2$). Таке заміщення має генерувати структурні дефекти донорної природи та відповідні донорні стани (Sb має більше валентних електронів, ніж Sn). У цій статті досліджено структурні, електрокінетичні та енергетичні властивості нового термоелектричного матеріалу n -Ti_{0,99}Nb_{0,01}NiSn_{1-y}Sb_y, $y=0-0,03$. Розуміння механізмів електропровідності n -Ti_{0,99}Nb_{0,01}NiSn_{1-y}Sb_y дає змогу зміною концентрації домішки цілеспрямовано оптимізувати електрокінетичні властивості та підвищити ефективність перетворення теплової енергії в електричну.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки твердого розчину Ti_{0,99}Nb_{0,01}NiSn_{1-y}Sb_y, $y=0-0,03$, синтезували шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в електродуговій печі в інертній атмосфері очищеного аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1 073 К. Фазовий аналіз виготовлених зразків виконували за експериментальними дифрактограмами, одержаними з використанням дифрактометра ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ - випромінювання). Параметри елементарної комірки синтезованих зразків розраховували за допомогою програми WinCSD [6]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Для упорядкованого варіанту кристалічної структури Ti_{0,99}Nb_{0,01}NiSn_{1-y}Sb_y методом ККР у наближенні когерентного потенціалу CPA і локальної густини LDA проведено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS [7]. Вимірювання температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ проводили за температур 80÷400 К на зразках прямокутної форми розміром $\sim 1,0 \times 1,0 \times 5$ мм³ за різних напрямків електричного струму. Вимірювання коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ виконували потенціометричним методом відносно міді.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Рентгенівський фазовий аналіз зразків Ti_{0,99}Nb_{0,01}NiSn_{1-y}Sb_y, $y=0-0,03$, засвідчив відсутність у них домішкових фаз, окрім основної, та виявив відповідність складу шихти вихідних компонентів. Згідно з виконаним рентгенофазовим аналізом синтезовані зразки належать до структурного типу MgAgAs. З масиву дифракційних даних

зразків $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0-0,03$, розраховано параметр елементарної комірки a залежно від вмісту стибію (y). Оскільки атомний радіус Sb ($r_{\text{Sb}} = 0,159$ нм) є менший за атомний радіус Sn ($r_{\text{Sn}} = 0,162$ нм), то логічним є зменшення параметра елементарної комірки $a(y)$ зразків $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ (рис. 1).

Така поведінка параметра елементарної комірки $a(y)$ свідчить про утворення твердого розчину заміщення $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0-0,03$, в якому атоми Sb заміщають саме атоми Sn. Беручи до уваги, що атоми Sb мають більшу кількість валентних електронів, ніж атоми Sn, у напівпровідниковому твердому розчині $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ генеруються структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні – відповідні їм донорні стани. У цьому випадку у напівпровіднику зросте концентрація вільних електронів через наближення рівня Фермі ϵ_F до зони провідності, що зумовить ріст питомої електропровідності $\sigma(T)$ та, як наслідок, термоелектричної добротності Z .

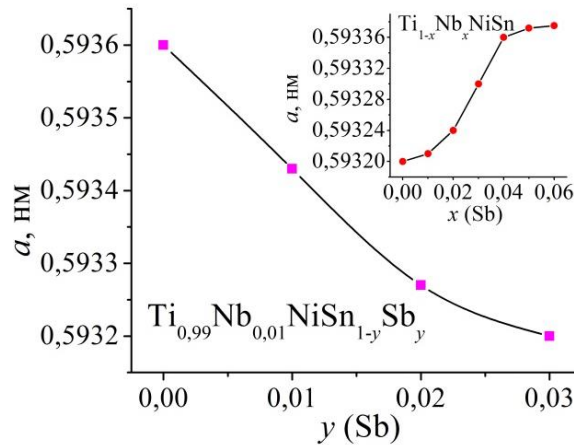


Рис. 1. Зміна параметра елементарної комірки $a(y)$ для $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$.

Вставка: зміна $a(x)$ для $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Fig. 1. Change in unit cell parameter $a(y)$ of $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$.

Inset: change in $a(x)$ of $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

За умови впорядкованого варіанту кристалічної структури зразків $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, який передбачає, що атоми Nb заміщають у позиції 4a лише атоми Ti, а атоми Sb у позиції 4c – атоми Sn, методом KKR [7] виконано розрахунок розподілу густини електронних станів DOS. Отриманий результат дав змогу моделювати поведінку температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,y)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,y)$. На рис. 2 показано результати моделювання для двох концентрацій Sb: $y = 0,01$ та $y = 0,02$.

З рис. 2 бачимо, що збільшення у зразках $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ концентрації атомів Sb веде до зменшення питомого електроопору $\rho(T,y)$ (збільшення питомої електропровідності $\sigma(T)$) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,y)$. Результати моделювання властивостей $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ свідчать про виникнення умов [1, 3] для збільшення величини термоелектричної добротності за певних концентрацій атомів Sb.

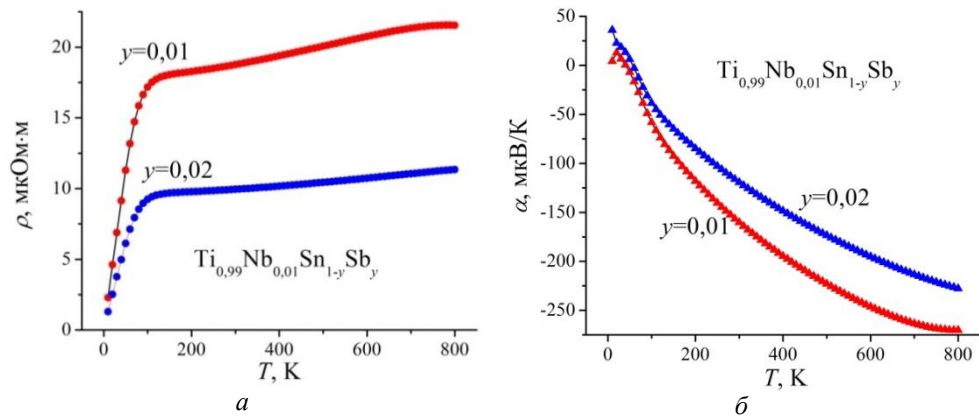


Рис. 2. Розрахунок зміни з температурою питомого електроопору $\rho(T,y)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,y)$ (б) для $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$
 Fig. 2. Calculation of change with temperature of resistivity $\rho(T,y)$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(T,y)$ (b) of $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

Результати експериментальних вимірювань температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,y)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,y)$ напівпровідникового твердого розчину $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0-0,03$, наведено на рис. 3.

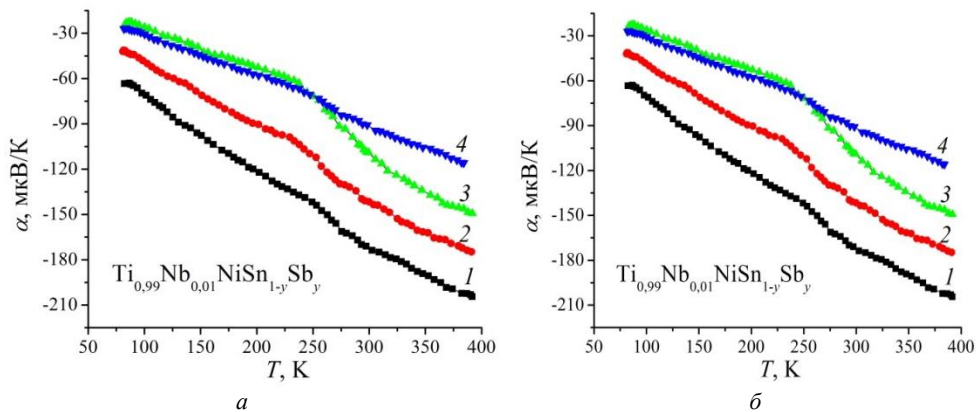


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T,y)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,y)$ (б) $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$. 1 – $y = 0$; 2 – $y = 0,01$; 3 – $y = 0,02$; 4 – $y = 0,03$
 Fig. 3. Temperature dependences of electrical resistivity $\rho(T,y)$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(T,y)$ (b) of $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$. 1 – $y = 0$; 2 – $y = 0,01$; 3 – $y = 0,02$; 4 – $y = 0,03$

Можемо бачити, що на температурних залежностях $\rho(T,y)$ немає активаційних ділянок і електроопір зростає з температурою (металічний тип провідності). Така поведінка $\rho(T,y)$ з ростом концентрації атомів Sb свідчить про перехід рівня Фермі ε_F із забороненої зони ε_g у зону провідності ε_C . Про це свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,y)$ для $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ за всіх досліджених концентрацій та температур (рис. 3, б). Поведінка температурних залежностей електроопору $\rho(T,y)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,y)$ відповідає результатам моделювання (рис. 2).

Дослідження поведінки електротранспортних властивостей $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0-0,03$, показали, що ми синтезували сильно легований напівпровідник електронного типу провідності, коли рівень Фермі ε_F зайшов у зону провідності, що суттєво збільшило значення питомої електропровідності $\sigma(T)$. А це відповідає умові досягнення максимальних значень термоелектричної добротності [1, 3], що було метою виконаного дослідження.

Незалежним доказом того, що легування напівпровідника $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ атомами Sb супроводжується генерування структурних дефектів доорної природи та відповідних електронних станів, є зменшення ступеня його компенсації з ростом концентрації Sb.

На рис. 4, а показано температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,y)$ напівпровідникового твердого розчину $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0-0,03$, які можна описати відомою формулою [8]:

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

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

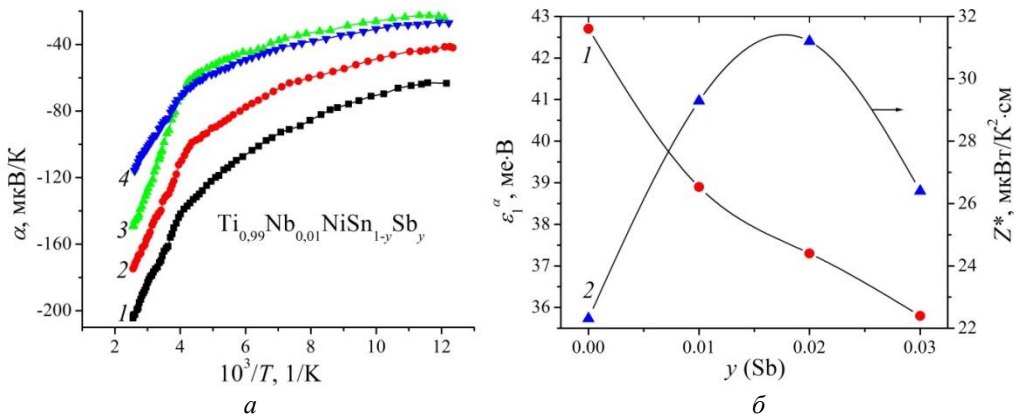


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ (а) та зміна енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(y)$ (1) і коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(y)$ (2) (б)

для $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ за $T = 300$ К ((а): 1 – $y = 0$; 2 – $y = 0,01$; 3 – $y = 0,02$; 4 – $y = 0,03$)

Fig. 4. Temperature dependences of thermopower coefficient $\alpha(1/T,x)$ (а)

and change in activation energy $\varepsilon_1^\alpha(y)$ (1) and thermoelectric power factor $Z^*(y)$ (2) (b)

for $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ at $T = 300$ К ((а): 1 – $y = 0$; 2 – $y = 0,01$; 3 – $y = 0,02$; 4 – $y = 0,03$)

З високотемпературних активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T, y)$ n - $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ (рис. 4, а) розраховано енергії активації $\varepsilon_1^{\alpha}(y)$ (рис. 4, б), які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій сильно легovanого напівпровідника [1, 8]. Нагадаємо, що амплітуда великомасштабної флуктуації залежить від ступеня компенсації: чим вищим є ступінь компенсації (співвідношення донорів та акцепторів), тим більшою є амплітуда модуляції зон [8].

З рис. 4, б, крива 1, бачимо, що для зразків $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0-0,03$, за всіх концентрацій атомів Sb енергія активації $\varepsilon_1^{\alpha}(y)$ зменшується, а отже, зменшується амплітуда модуляції зон та ступінь компенсації напівпровідника. Таке у напівпровіднику електронного типу провідності можливе лише за умови його легування донорами. А це є свідченням, що атоми Sb у кристалічній структурі твердого розчину $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0-0,03$, генерують структурні дефекти донорної природи та відповідні енергетичні стани у забороненій зоні напівпровідника, що відповідає умові досягнення максимальних значень термоелектричної добротності [1, 3].

Про це свідчать результати досліджень, наведені на рис. 4, б, крива 2. Так, вимірювання питомої електропровідності $\sigma(y, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(y, T)$ дали змогу побудувати, наприклад, за 300 К, залежність коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* для $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0-0,03$. Отримані результати показують, що за певних концентрацій атомів Sb залежність $Z^*(y)$ проходить через максимум, що показує для цього складу $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ найвищу ефективність перетворення теплової енергії в електричну. До слова, якщо в термоелектричному матеріалі $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрації $x = 0,01$ досягали максимальних значень $Z^* = 22 \text{ мкВт/К}^2 \cdot \text{см}$ [4], то завдяки його легуванню атомами Sb за концентрації $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}$ дало змогу отримати $Z^* = 32 \text{ мкВт/К}^2 \cdot \text{см}$ (рис. 4, б, крива 2).

Отже, завдяки дослідженню структурних, електрокінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0-0,03$, можна зробити висновки, що за всіх концентрацій атомів Sb у напівпровіднику генеруються структурні дефекти донорної природи, а також відповідні їм енергетичні стани, що відповідає умовам отримання максимальних значень термоелектричної добротності [1, 3]. Проведені дослідження дали змогу ідентифікувати механізми провідності для визначення умов синтезу термоелектричного матеріалу $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

4. Висновки

За результатами комплексного дослідження структурних, електрокінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0-0,03$, виявлено природу генерованих енергетичних станів та механізмів електропровідності. Показано, що за різних концентрацій атомів Sb у кристалографічній позиції 4с генеруються структурні дефекти донорної природи та відповідні їм енергетичні стани в забороненій зоні ε_g напівпровідника. Оптимізація властивостей твердого розчину n - $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ шляхом легування напівпровідника електронного типу провідності донорною домішкою стибію приводить до зменшення ступеня компенсації та відповідає умовам досягнення максимальної ефективності

перетворення теплової енергії в електричну. Отримано новий напівпровідниковий термоелектричний матеріал $Ti_{0,99}Nb_{0,01}NiSn_{1-y}Sb_y$ з високими значеннями термоелектричної потужності.

5. Подяка

Роботу виконано в рамках гранту МОН України № 0124U000989. Автори Стадник Ю., Ромака Л., Горинь А., Зелінський А. вдячні за фінансову підтримку Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. *Romaka V. A., Pashkevych V. Z., Romaka L. P., Stadnyk Yu. V., Romaka V. V., Kovtun S. I., Horyn A. M.* New thermoelectric materials based on half-Heusler phases // Lviv Polytechnic Publishing House. Lviv, 2025. 628 p. (in Ukrainian). DOI: <https://ena.lpnu.ua/handle/ntb/111829>
2. *Downie R. A., Barczak S. A., Smith R. I., Bos J. W. G.* Compositions and thermoelectric properties of XNiSn (X = Ti, Zr, Hf) half-Heusler alloys // *J. Mater. Chem.* 2015. Vol. 3. P. 10534–10542. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TC02025E>
3. *Anatychuk L. I.* Thermoelectricity. Physics of thermoelectricity, Institute of Thermoelectricity. Kyiv; Chernivtsi, 1998. Vol. 1. 376 p.
4. *Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Romaka L. P., Horyn A. M., Romaka V. V., Haraniuk P. I.* Research of thermoelectric material $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ // *J. Thermoelectricity.* 2025. No. 1. P. 5–15. DOI: <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-1-5-15>
5. *Kuentzler R., Clad R., Schmerber G., Dossmann Y.* Gap at the Fermi level and magnetism in RMSn ternary compounds (R = Ti, Zr, Hf and M = Fe, Co, Ni) // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. Vol. 104/107. P. 1978–1978. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)91629-8](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)91629-8)
6. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
7. *Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G. G.* First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 52. P. 188–209. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188>
8. *Shklovskii B. I., Efros A. L.* Electronic Properties of Doped Semiconductors. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 324 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>

**STUDY OF PROPERTIES OF A NEW THERMOELECTRIC MATERIAL
BASED ON SEMICONDUCTIVE SOLID SOLUTION $\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$**

Yu. Stadnyk¹, L. Romaka¹, A. Horyn¹, V. Romaka², A. Zelinskiy¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*National University "Lvivska Politechnika",
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine,
e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua

The study of the semiconductor solid solution $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ showed that it is a promising thermoelectric material. However, structural studies of $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ have established that Nb atoms can occupy different positions, generating simultaneously structural defects of acceptor and donor nature. Acceptor states compensate for the generated donors, which restricts the growth of the thermoelectric figure of merit of $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. To obtain maximum values of the thermoelectric figure of merit in $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, the electrokinetic properties were optimized by doping with a donor impurity, Sb ($d^{10}5s^25p^3$), by replacing Sn atoms ($4d^{10}5s^25p^2$).

From the data set of structural studies of samples $\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0\text{--}0.03$, the unit cell parameter $a(y)$ was calculated, which monotonically decreases (atomic radius of Sb ($r_{\text{Sb}} = 0.159$ nm) is smaller than the atomic radius of Sn ($r_{\text{Sn}} = 0.162$ nm)). This behavior of $a(y)$ indicates the formation of a solid solution of substitution $\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0\text{--}0.03$, and donor states are generated in the crystal. Given an ordered variant of the crystal structure of samples $\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, the distribution of the density of electronic states DOS was calculated by the KKR method, and the properties were simulated, which indicate the emergence of conditions for the growth of the thermoelectric figure of merit.

Electrokinetic studies of $\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, $y = 0\text{--}0.03$, showed that a heavily doped semiconductor of the electronic conduction type was synthesized when the Fermi level ε_{F} entered the conduction band. And this corresponds to the condition for achieving maximum values of the thermoelectric figure of merit. From the high-temperature activation parts of the $\alpha(1/T, y)$ dependences for $\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, the activation energy $\varepsilon_1^{\alpha}(y)$ was calculated. It was shown that at all Sb atom concentrations, the semiconductor's compensation degree decreases, which is possible in a semiconductor of the electronic conduction type when it is doped solely with donors. It was established that at certain concentrations of Sb atoms, the thermoelectric power factor passes through a maximum, which shows the highest efficiency of converting thermal energy into electrical energy for the composition $\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$. A new semiconductor thermoelectric material, $\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, with high thermoelectric power factor values was obtained.

Keywords: crystal structure, structural defect, electrical conductivity, thermopower coefficient.

Стаття надійшла до редколегії 14.11.2025

Після доопрацювання 08.01.2026

Прийнята до друку 12.02.2026

Оприлюднена онлайн 29.05.2026