

**(Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> BƏRK MƏHLUL ƏRİNTİLƏRİNİN ALINMASI VƏ  
TERMOELEKTRİK XASSƏLƏRİ****S.H.Sadıqova***Azərbaycan Texniki Universiteti**E-mail: s.sadiqova@mail.ru*

*Açar sözlər: homogen ərintilər,  
termo-e.h.q. əmsalı,  
ümumi istilikkeçiriciliyi,  
termoelektrik effektivliyi*

**Xülasə.** İlk dəfə olaraq Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Bi sisteminin Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> birləşməsi tərəfdən hal diaqramı qurulmuş, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> əsasında sərhədi ~2mol%Bi olan bərk məhlul sahəsinin mövcudluğu aşkar edilmişdir. Bərk məhlul ərintilərinin termo-e.h.q. əmsalının və ümumi istilik keçiriciliyinin 300-750°K intervalında temperatur asılılıqları tədqiq edilərək göstərilmişdir ki, ərintilər mürəkkəb zona quruluşuna malikdirlər. İstilik keçiriciliyinin temperatur asılılığından aydın olmuşdur ki, nümunələrdə istiliyin daşınması normal fonon hadisələri üzrə baş verir. Aşkar edilmişdir ki, sistemin homogen ərintiləri yüksək termoelektrik effektivliyinə malikdirlər.

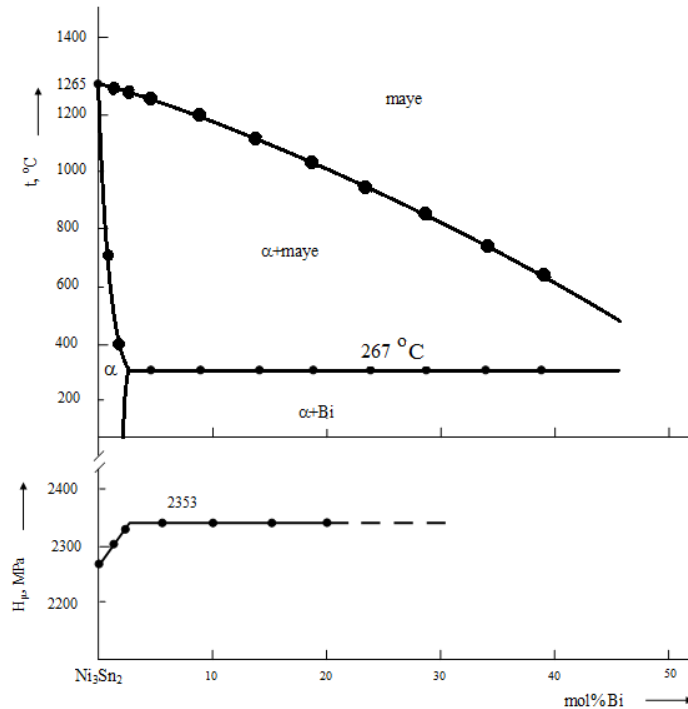
**Giriş.** Məlumdur ki, bismut-qalay sistemi ərintilərindən elektron cihazqayırmasında etibarlı kontakt materialı kimi geniş istifadə olunur [1; s.48-54]. Digər tərəfdən onların nikel ilə homogen tərkibləri yüksək termiki davamiyyətə və yüksək elektrik keçiriciliyinə malikdirlər [2]. Termoelementlərdə evtektik fazalarla təmasda olan yarımkeçirici materiallar arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir baş vermədiyindən, belə ərintilərdən aralıq komutasiya nazik təbəqəsi kimi istifadə etmək faydalı sayılır. Oxşar tərkiblərin alınmasına önəm verərək tərəfimizdən Ni-Bi-Sn üçlü sistemində Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Bi kəsiyi üzrə Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> birləşməsi ilə zəngin olan ərintilərdə fiziki-kimyəvi tədqiqatlar aparılmış və ilk dəfə olaraq bu kəsiyin hal diaqramının bir hissəsi qurulmuşdur. Kəsiyin ilkin komponenti olan Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> birləşməsi Ni-Sn binar sistemində ~1265°C temperaturunda konqruent təbiətli əriməyə malikdir. Kristallik quruluşu qəfəs parametrləri a=4,05Å, c=5,12Å və faza qrupu Pb<sub>3</sub>/mmc olan NiAs tiplidir [3; s.602]. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Bi kəsiyinin digər ilkin komponenti haqqında ədəbiyyatlarda kifayət qədər məlumatlar mövcuddur. Yalnız onu qeyd etmək olar ki, bismut yeganə kimyəvi elementdir ki, ondakı müsbət və mənfi işarəli elektrik yükdaşıyıcılarının konsentrasiyası eyni miqdardadır. Bismutun ərintilərindən, xüsusilə də halkogenidli birləşmə və bərk məhlullarından termoelektrik enerji çeviricilərinə geniş istifadə edilir.

**Təcrübələrin aparılma metodikası.** Sistemin ərintilərinin sintezi yüksək «o.c.ç.» təmizlikli bismut (markası B-3), tərkibində əsas maddənin miqdarı 99,87 çəki faizi olan nikeldən və B-3 markalı qalay elementlərindən istifadə edilməklə, düzünə sintez texnologiyası ilə yerinə yetirilmişdir. Sintez temperaturu tərkibdən asılı olaraq ~1270÷1250°C ətrafında olmuşdur. Ərintilər sıx quruluşlu boz metallik rəngdə olmuşlar. Qarşılıqlı təsirdə olan komponentlər arasında baş verən reaksiyaların tam başa çatması və ərintilərin homogen vəziyyətə gətirilməsi məqsədilə nümunələrdə termiki emal yerinə yetirilmişdir. Yəni, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Bi sisteminin ərintiləri 250°C temperaturunda ~240 saat vakuum şəraitində saxlanılmışlar. Ərintilərin tədqiqi [4; s.207-208, 5; s.39-50] ədəbiyyatında verilən metodikaya əsasən diferensial-termiki (DTA), mikrostruktur (MSA) və rentgenofaza (RFA) analizlərinin istifadəsi ilə yerinə yetirilmişdir. Təcrübələr müvafiq olaraq TERMOSKAN-5 markalı termoqrafda, METAH-P1 mikroskopu və D2 PHASER rentgenoqrafında yerinə yetirilmişdir. Nümunələrin mikrobərəkliyi PIMT-3 metalloqrafiki cihazı vasitəsilə 10 və 20 qramlıq yükün təsiri ilə ölçülmüşdür. Hal diaqramının bir hissəsi göstərilən bu təcrübələrin nəticəsinə əsasən qurulmuşdur. Bərk məhlul ərintilərinin elektrofiziki xassələri [6; s.15-30] mənbələrindəki üsullardan istifadə edilməklə yerinə yetirilmişdir.

**Nəticələr və onların müzakirəsi.** Fiziki-kimyəvi analizin göstərilən metodlarının nəticələrinə əsasən Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Bi sistemi hal diaqramının bir hissəsi qurulmuşdur (şəkil 1). Göründüyü kimi sistem kvazibinardır və onun diaqramı sadə evtektik tiplidir. Sistemin evtektikası cırılmış təbiətli ola bilər,

çünkü ilkin komponentlərin ərimə temperaturaları arasındakı fərq böyükdür. Evtetik tarazlığın temperaturu  $\sim 267^\circ\text{C}$ -yə uyğun gəlir. Artıq  $1265^\circ\text{C}$  temperaturundan başlayaraq sistemdə  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  birləşməsi əsasında bərk məhlul sahəsi yaranmağa başlayır və temperaturun azalması ilə onun kristallaşması baş verir. Baxmayaraq ki, bu sahənin eni  $\sim 267^\circ\text{C}$ -də maksimum həddə çatır, temperaturun sonrakı azalması ilə bərk məhlul sahəsinin enində daralma baş verir və otaq temperaturuna çatdıqda onun sərhədi 2 mol% Bi tərkibində olur. Başlanğıc  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  birləşməsi isə sərbəst halda  $\sim 267^\circ\text{C}$  –də baş verən  $\text{Maye} + \alpha \leftrightarrow \alpha + \text{Bi}$  reaksiyasına əsasən  $\alpha$ - bərk məhlul şəklində olmaqla otaq temperaturuna tərkiblər iki fazalı ərinti şəklində çökürlər. Əgər əvvəllər tədqiq edilən  $\text{Ni}_3\text{Sn}-\text{Bi}$  sistemində aşkar edilən bərk məhlul sahəsinin eni ilə müqayisə edilsə, aydın olur ki,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2-\text{Bi}$  sistemindəki həllolma sahəsi daha genişdir. Burada həllolmanın daha çox olmasına əsaslanaraq kimyəvi əlaqənin əsas rol oynadığını fərz etmək olar [7]. Çünki burada  $\text{Ni}_3\text{Sn}-\text{Bi}$  sisteminə [8] nisbətən həllolma sahəsi daha genişdir ki, bunun da səbəbi  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -də metallik rabitənin  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  birləşməsi ilə müqayisədə daha çox olması anlamından qaynaqlandığını fərz etmək olar. 1-ci şəklın alt hissəsində tərkibi  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  birləşməsi ilə zəngin olan ərintilərdə mikrobərkliyin qiymətinin dəyişməsi qrafiki göstərilib. Bərk məhlul sahəsində mikrobərkliyin artması müşahidə olunur ki, bu da aşkar edilən bərk məhlulların əvəzetmə tipli olduğunu göstərir.

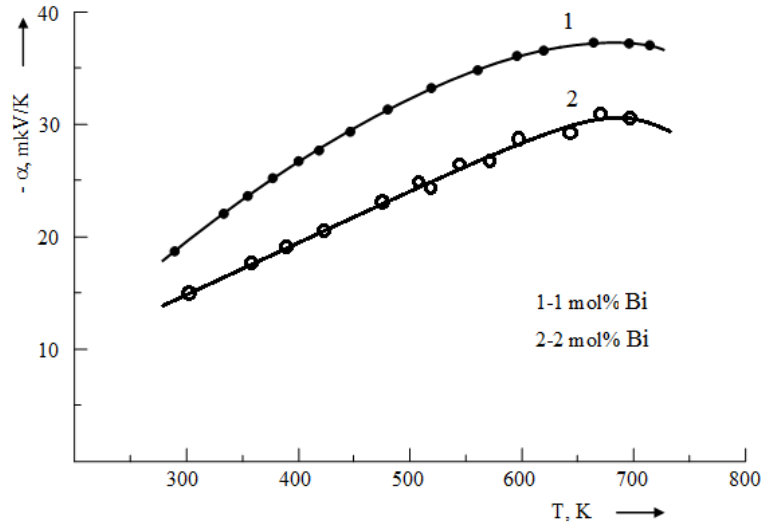
Alınan bərk məhlul ərintilərinin alternativ enerji mənbələrində tətbiq sahəsi tapmasını müəyyənənləşdirmək məqsədilə tərkibində 1 mol%Bi və 2 mol%Bi olan nümunələri termo-e.h.q. əmsalının, ümumi istilikkeçiriciliyinin və xüsusi elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılıqları tədqiq edilmiş və alınan nəticələrə əsasən onların termoelektrik effektivlik əmsalının qiyməti hesablanmışdır. Şəkil 2-də aşkar edilən bərk məhlul ərintilərinin termo-e.h.q. əmsalının ( $\alpha$ ) temperatur asılılıqları göstərilib.



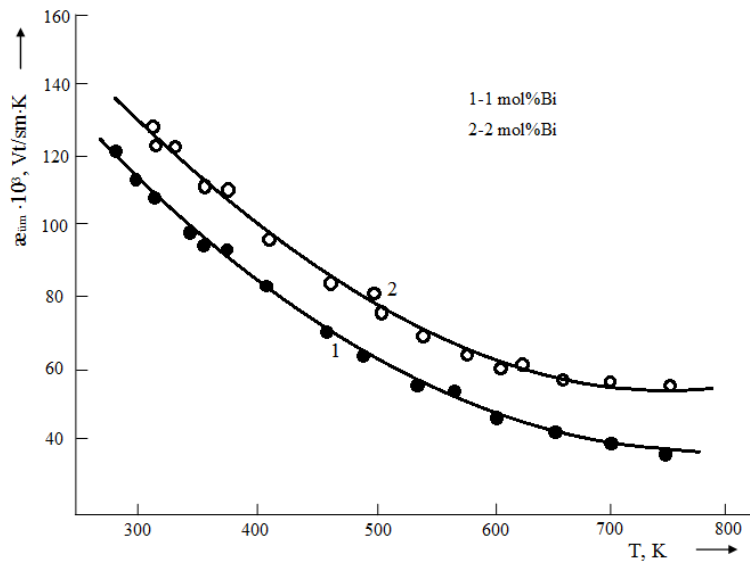
Şəkil 1.  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2-\text{Bi}$  sistemi hal diaqramının  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  birləşməsi tərəfdən olan hissəsi (yuxarıda) və  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  ilə zəngin olan tərkiblərdə mikrobərkliyin dəyişməsi (aşağıda qrafik)

Bu əmsalın ədədi qiymətləri çox böyük olmasa da, temperaturun yüksəlməsi ilə onlarda artma müşahidə olunur. Əgər nəzərə alınsa ki, belə düzxətli artma zona quruluşu mürəkkəb olan materiallara xasdır [9; s.24-43], o zaman fərz etmək olar ki, bu ərintilər də mürəkkəb zona quruluşlu materiallar sinfinə daxildir. Bərk məhlul ərintilərinin ümumi istilik keçiriciliklərinin temperatur asılılıqları

3-cü şəkildə göstərilib. Hər iki tərkibdə temperaturun artması ilə  $\alpha_{\text{üm}}$ -nin monoton azalma müşahidə olunur, yəni istilikkeçiriciliyi bütün temperatur intervalında  $T^{-1}$  qanununa tabe olur. Belə dəyişilmə ərintilərdə istiliyin daşınmasında normal fonon hadisələrinin baş verdiyini göstərir.



Şəkil 2.  $(\text{Ni}_3\text{Sn}_2)_{1-x}\text{Bi}_x$  bərk məhlul ərintilərinin termo-e.h.q. əmsalının temperatur asılılıqları

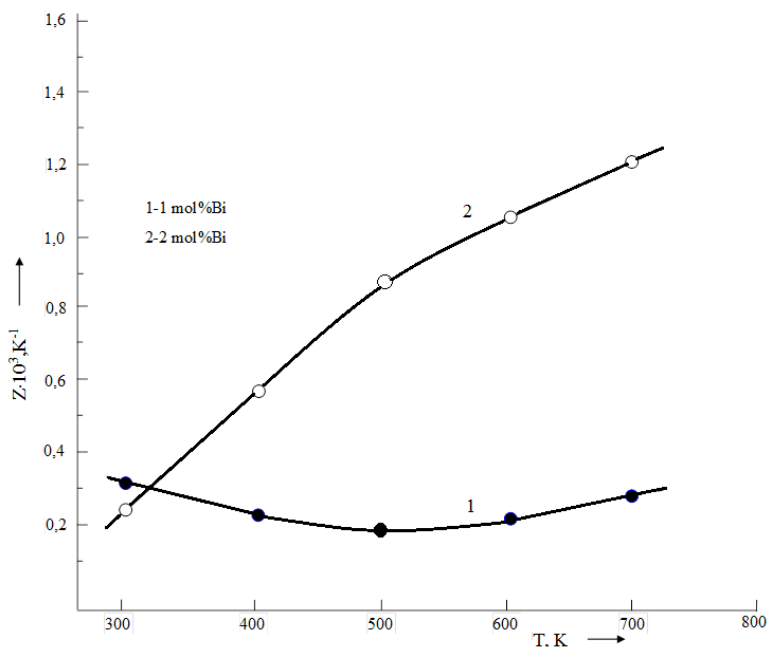


Şəkil 3.  $(\text{Ni}_3\text{Sn}_2)_{1-x}\text{Bi}_x$  bərk məhlul ərintilərində ümumi istilikkeçiriciliyinin temperatur asılılıqları

Nümunələrin elektrik keçiriciliyinin ölçülməsindən aydın olmuşdur ki, ərintilərin keçiriciliyi  $10^5 \text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$  tərtibindədir. Tərkibin və temperaturun dəyişilməsi yalnız onun əmsalının qiymətinə cüzi təsir etdiyindən termoelektrik effektivlik əmsalının qiymətinin hesablanmasında elektrik keçiriciliyi bütün temperatur intervalında  $10^5 \text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$  kimi dəyərləndirilmişdir.

Baxmayaraq ki, ərintilərdə termoelektrik səmərəliliyin əsas göstəricisi olan termo-e.h.q. əmsalının qiymətləri nisbətən kiçikdir, amma SnTe- da olduğu kimi [10], sintez edilən  $(\text{Ni}_3\text{Sn}_2)_{1-x}\text{Bi}_x$  ərintiləri elektrik keçiriciliyinin yüksək qiymətlərinə görə perspektivli termoelektrik ailəsinə daxil ola bilərlər. Deyilənləri yoxlamaq məqsədilə  $Z = \alpha^2 \sigma / \alpha_{\text{üm}}$  düsturundan istifadə etməklə tədqiq edilən bərk məhlul ərintisində termoelektrik effektivliyinin ( $Z$ ) bir neçə temperaturda qiymətləri hesablanmışdır ki, alınan nəticələr qrafiki olaraq 4-cü şəkildə göstərilməkdədir.

Baxmayaraq ki, 99mol%Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>+1mol%Bi tərkibli ərintidə Z-in qiymətləri temperaturdan asılı olaraq vahiddən böyük qiymətlər almır, buna rəğmən 98 mol% Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>+2mol%Bi tərkibində termoelektrik effektivliyinin qiyməti ~570K-dən başlayaraq vahiddən böyük olur və ~700K-də bu əmsal ~1,24·10<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup> qiymətini alır. Bu amil sintez edilən bərk məhlul ərintisinin perspektivli termoelektrik material olduğunu göstərir [11]. Beləliklə, göstərilən bu tərkibli ərintidən alternativ enerji mənbəyi sayılan termogeneratorların hazırlanmasında termoelementin bir qolu kimi istifadə etmək olar.



Şəkil 4. (Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> bərk məhlul ərintilərində termoelektrik effektivlik əmsalının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi

## ƏDƏBİYYAT

1. Заргарова М.И., Кахраманов К.Ш., Магерамов А.А., Рошаль Р.М. Физико-химические основы выборов контактных материалов. Баку, Элм, 1990, 168с.
2. Milcheva N., Brozbc P., Bursikd J., Vassileva G.P. Bi-Ni-Sn sisteminin termokimyəvi və faza diaqramının tədqiqi. Termochimica Acta 2012, Cild 534, 20 aprel, s.41-50
3. Диаграмма состояния двойных металлических систем. Справочник, в 3-х томах (под общей ред. Лякишева Н.П.). М., Машиностроение, 2000, 992с.
4. Садыгова С.Г., Аллазов М.Р., Абилов Ч.И. Получение фаз на основе Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> из расплава в растворе в системе Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Bi //Сборник докладов V Международной конф. «Современные проблемы физики металлов». Баку, Типопр. Азерб. Университета Архитек. и Строительства, 2016, 292 с.
5. Babanlı M.B., İlyaslı T.M., Sadıxov F.M., Yusubov Y.Ə. Fiziki-kimyəvi analizin əsasları. Bakı, BDU nəşriyyatı, 2002, 250 s.
6. Кретьова М.А., Авилов Е.С., Земсков В.С. Введение в методику эксперимента, результаты и их обсуждение. М., Наука, 2004, 196с.
7. Рустамов П.Г., Сафаров М.Г. Об образовании твердых растворов в халькогенидных системах. Сборник статей «Новые полупроводниковые материалы», Баку, Элм, 1972, с.44-50
8. Садыгова С.Г., Аллазов М.Р., Абилов Ч.И. Фазовые равновесие в системе Ni<sub>3</sub>Sn-Bi // Ученые записки АзТУ, фундаментальные науки, Баку, 2008, том VII (26), №2, с.28-29
9. Абилов Ч.И., Гасанова М.Ш. Разработка технологии создания устройств твердотельной электроники на основе кристаллов тройных теллуридов свинца, индия и некоторых 3d-элементов. Баку, Элм, 2005, 144с.
10. Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Мустафаев Н.Б., Абдинов Д.Ш. Журн. Неорганические материалы. Россия, Теплопроводность сплавов Sn с SnTe. 2020, т. 56, № 7, с.727-731
11. Шевельков А.В. Термоэлектрические материалы. Фундаментальные основы и направления современных исследований. М. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2003, с.1-50, chem.msu.ru/rus/teaching/materials...materials.pdf

**PREPARATION AND THERMOELECTRIC PROPERTIES  
OF  $(\text{Ni}_3\text{Sn}_2)_{1-x}\text{Bi}_x$  SOLID SOLUTION ALLOYS****S.H.Sadigova***Azerbaijan Technical University*

**Abstract.** The state diagram of the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Bi system from the side of  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  was plotted for the first time, and the existence of a solid solution region based on  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  with a boundary of  $\sim 2\text{mol}\%\text{Bi}$  was found. The temperature dependences of the thermo-emf coefficient and total thermal conductivity of alloys of solid solutions in the range of 300-750°K have been studied. It is shown that the alloys have a complex band structure. From the temperature dependence of thermal conductivity, it was established that heat transfer in the samples is due to normal phonon processes. It is revealed that the homogeneous alloys of the system have a high thermoelectric figure of merit.

**Keywords:** *homogeneous alloys, thermo-emf coefficient, total thermal conductivity, thermoelectric figure of merit.*

**ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СПЛАВОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $(\text{Ni}_3\text{Sn}_2)_{1-x}\text{Bi}_x$** **С.Г.Садыгова***Азербайджанский технический университет*

**Резюме.** Впервые построена диаграмма состояния системы  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Bi со стороны  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  и обнаружено существование области твердого раствора на основе  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  с границей до  $\sim 2\text{мол}\%\text{Bi}$ . Исследованы температурные зависимости коэффициента термо-э.д.с. и общей теплопроводности сплавов твердых растворов в интервале 300-750°K и показано, что сплавы имеют сложную зонную структуру. Из температурной зависимости теплопроводности установлено, что теплоперенос в образцах обусловлен нормальными фононными процессами. Выявлено, что однородные сплавы системы обладают высокой термоэлектрической эффективностью.

**Ключевые слова:** *гомогенные сплавы, коэффициент термо-э.д.с., общая теплопроводность, термоэлектрическая эффективность.*

Daxil olub: 01.02.2023