

eISSN 2663-1296

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің

ХАБАРШЫСЫ

BULLETIN

of L.N. Gumilyov Eurasian
National University

ВЕСТНИК

Евразийского национального
университета имени Л.Н. Гумилева

ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы

PHYSICS. ASTRONOMY Series

Серия **ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ**

№4(133)/2020

1995 жылдан бастап шығады

Founded in 1995

Издается с 1995 года

Жылына 4 рет шығады

Published 4 times a year

Выходит 4 раза в год

Нұр-Сұлтан, 2020

Nur-Sultan, 2020

Нур-Султан, 2020

Бас редакторы:
ф.-м.ғ.д., профессор, Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ
А.Т. Ақылбеков (Қазақстан)

Бас редактордың орынбасары

Гиниятова Ш.Г. ф.-м.ғ.к., доцент
Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ (Қазақстан)

Редакция алқасы

Арынгазин А.Қ.	ф.-м.ғ. докторы, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ(Қазақстан)
Алдонгаров А.А.	PhD, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Балапанов М.Х.	ф.-м.ғ.д., проф., Башқұрт мемлекеттік университеті (Ресей)
Бахтизин Р.З.	ф.-м.ғ.д., проф., Башқұрт мемлекеттік университеті (Ресей)
Даулетбекова А.Қ.	ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Ержанов Қ.К.	ф.-м.ғ.к., PhD, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Жүмаділов Қ.Ш.	PhD, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Здоровец М.	ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ(Қазақстан)
Қадыржанов Қ.К.	ф.-м.ғ.д., проф., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Кайнарбай А.Ж.	ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Козловский А.Л.	PhD, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Кутербеков Қ.А.	ф.-м.ғ.д., проф., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Лущик А.Ч.	ф.-м.ғ.д., проф., Тарту университеті (Эстония)
Попов А.И.	ф.-м.ғ.д., проф., Латвия университеті (Латвия)
Морзабаев А.К.	ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Мырзақұлов Р.Қ.	ф.-м.ғ.д., проф., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ(Қазақстан)
Нұрахметов Т.Н.	ф.-м.ғ.д., проф., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Сауытбеков С.С.	ф.-м.ғ.д., проф., Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ (Қазақстан)
Салиходжа Ж.М.	ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Скуратов В.А.	ф.-м.ғ.д., проф., Біріккен ядролық зерттеулер институты (Ресей)
Тлеуқенов С.К.	ф.-м.ғ.д., проф., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Усеинов А.Б.	PhD, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
Хоши М.	PhD, проф., Коши университеті (Жапония)
Шункеев Қ.Ш.	ф.-м.ғ.д., проф., Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе мемлекеттік университеті (Қазақстан)

Редакцияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Нұр-Сұлтан қ., Сәтбаев к-сі, 2, 402 б., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті.
Тел.: +7(7172) 709-500 (ішкі 31-428)
E-mail: vest_phys@enu.kz

Журнал менеджері: Г. Мендыбаева

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Хабаршысы.
ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы

Меншіктенуші: "Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті" Коммерциялық емес акционерлік қоғам

Мерзімділігі: жылына 4 рет. Жазылу индексі: 76093

Қазақстан Республикасының Ақпарат және коммуникациялар министрлігінде 27.03.2018ж.

№16999-ж тіркеу куәлігімен тіркелген.

Ашық қолданудағы электрондық нұсқа: <http://bulphysast.enu.kz/>

Типографияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Нұр-Сұлтан қ., Қажымұқан к-сі, 12/1, 102 б., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті. Тел.: +7(7172)709-500 (ішкі 31-428)

© Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті

Editor-in-Chief

Doctor of Phys.-Math. Sciences, Professor, ENU
A.T. Akilbekov (Kazakhstan)

Deputy Editor-in-Chief

Giniyatova Sh.G., Candidate of Phys.-Math. Sciences,
Assoc. Prof., ENU (Kazakhstan)

Editorial Board

Aryngazin A.K.	Doctor of Phys.-Math. Sci., ENU (Kazakhstan)
Aldongarov A.A.	PhD, ENU (Kazakhstan)
Balapanov M.Kh.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., BashSU (Russia)
Bakhtizin R.Z.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., BashSU (Russia)
Dauletbekova A.K.	Candidate of Phys.-Math. Sci., PhD, ENU (Kazakhstan)
Hoshi M.	PhD, Prof., Kyushu University (Japan)
Kadyrghanov K.K.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., ENU (Kazakhstan)
Kainarbay A.Zh.	Candidate of Phys.-Math. Sci., ENU (Kazakhstan)
Kozlovskiy A.L.	PhD, ENU (Kazakhstan)
Kuterbekov K.A.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., ENU (Kazakhstan)
Lushchik A.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., University of Tartu (Estonia)
Morzabayev A.K.	Candidate of Phys.-Math. Sci., ENU (Kazakhstan)
Myrzakulov R.K.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., ENU (Kazakhstan)
Nurakhmetov T.N.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., ENU (Kazakhstan)
Popov A.I.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., University of Latvia (Latvia)
Sautbekov S.S.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., KazNU (Kazakhstan)
Salikhodzha Z. M	Candidate of Phys.-Math. Sci., ENU (Kazakhstan)
Skuratov V.A.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., Joint Institute for Nuclear Research (Russia)
Tleukenov S.K.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., ENU (Kazakhstan)
Useinov A.B.	PhD, ENU (Kazakhstan)
Yerzhanov K.K.	Candidate of Phys.-Math. Sci., PhD, ENU (Kazakhstan)
Zdorovets M.	Candidate of Phys.-Math. Sci., ENU (Kazakhstan)
Zhumadilov K.Sh.	PhD, ENU (Kazakhstan)
Shunkeyev K.Sh.	Doctor of Phys.-Math. Sci., Prof., Zhubanov University (Kazakhstan)

Editorial address: L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2, Satpayev str., of. 402,
Nur-Sultan, Kazakhstan 010008
Tel.: +7(7172) 709-500 (ext. 31-428)
E-mail: vest_phys@enu.kz

Managing Editor: G. Mendybayeva

Bulletin of L.N. Gumilyov Eurasian National University.
PHYSICS. ASTRONOMY Series

Owner: Non-profit joint-stock company "L.N. Gumilyov Eurasian National University"

Periodicity: 4 times a year. Subscription index: 76093

Registered by the Ministry of Information and Communication of the Republic of Kazakhstan.

Registration certificate №16999-ж from 27.03.2018.

Available at: <http://bulphysast.enu.kz/>

Address of printing house: L.N. Gumilyov Eurasian National University, 12/1 Kazhimukan str.,
Nur-Sultan, Kazakhstan 010008;

tel.: +7(7172) 709-500 (ext. 31-428)

Главный редактор:
доктор ф.-м.н., профессор
А.Т. Акилбеков, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)

Зам. главного редактора

Ш.Г. Гиниятова к.ф.-м.н., доцент
ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)

Редакционная коллегия

Арынгазин А.К.	д.ф.-м.н., ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Алдонгаров А.А.	PhD, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Балапанов М.Х.	д.ф.-м.н., проф., БашГУ (Россия)
Бахтизин Р.З.	д.ф.-м.н., проф., БашГУ (Россия)
Даулетбекова А.К.	д.ф.-м.н., PhD, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Ержанов К.К.	к.ф.-м.н., PhD, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Жумадилов К.Ш.	PhD, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Здоровец М.	к.ф.-м.н., ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Кадыржанов К.К.	д.ф.-м.н., проф., ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Кайнарбай А.Ж.	к.ф.-м.н., ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Козловский А.Л.	PhD, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Кутербек К.А.	д.ф.-м.н., проф., ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Лущик А.Ч.	д.ф.-м.н., проф., Тартуский университет (Эстония)
Морзабаев А.К.	д.ф.-м.н., ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Мырзакулов Р.К.	д.ф.-м.н., проф., ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Нурахметов Т.Н.	д.ф.-м.н., проф., ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Попов А.И.	д.ф.-м.н., проф., Латвийский университет (Латвия)
Сауытбеков С.С.	д.ф.-м.н., проф., КазНУ им. аль-Фараби (Казахстан)
Салиходжа Ж.М.	к.ф.-м.н., ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Скуратов В.А.	д.ф.-м.н., проф., Объединенный институт ядерных исследований (Россия)
Тлеукинов С.К.	д.ф.-м.н., проф., ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Усеинов А.Б.	PhD, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева (Казахстан)
Хоши М.	PhD, проф., Коши университет (Япония)
Шункеев К.Ш.	д.ф.-м.н., проф., АРГУ имени К. Жубанова (Казахстан)

Адрес редакции: 010008, Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева, 2, каб. 402, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева.

Тел.: (7172) 709-500 (вн. 31-428)

E-mail: vest_phys@enu.kz

Менеджер журнала: Г. Мендыбаева

Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева.

Серия ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ

Собственник: Некоммерческое акционерное общество "Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева"

Периодичность: 4 раза в год. Подписной индекс: 76093

Зарегистрирован Министерством информации и коммуникаций Республики Казахстан.

Регистрационное свидетельство №16999-ж от 27.03.2018г.

Электронная версия в открытом доступе: <http://bulphysast.enu.kz/>

Адрес типографии: 010008, Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Кажимукана, 12/1, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева. тел.: +7(7172)709-500 (вн. 31-428)

© Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева

Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы

№4(133)/2020

МАЗМҰНЫ

<i>Ашуров А.Е., Калманова Д.М., Рахимова А.Д.</i> Геостационарлық жерсеріктің орнын анықтау алгоритмінде аппроксимация әдісін қолдану	8
<i>Сәндібаева Н.А., Айдарбекова А.А.</i> Молекулалық физикадан жалпы оқыту дағдыларын қалыптастыру	16
<i>Қойлық, Н.О., Бактыбаев Қ.Б., Қаптағай Г.Ә., Айдарбекова А.А., Далелханжызы А.</i> γ - орнықсыз ядролардың фермиондық моделі және күй құрылымы	23
<i>Ашуров А.Е., Әбдірашев Ө.К.</i> Түсіретін аппараттың орбитада қозғалысын моделдеу	33
<i>Кутербеков К.А., Балапанов М.Х., Кубенова М.М., Палымбетов Р.Ш., Сахабаева С.М., Кабышев А.М., Бекмырза К.Ж., Куланова К.К.</i> $K_xCu_{2-x}S$ суперионды қорытпаларының электрлік және жылулық қасиеттері	39
<i>Убаев Ж., Шунжеев К., Мясникова Л., Сагимбаева Ш.</i> Нүктелік және серпімді деформация кезіндегі NaCl матрицасының люминесценциясы	49
<i>Ахатаева Ж.О., Шажерхан К.О., Керимбаев А.О., Мукушев Б.А.</i> Центрлік тартылыс күші өрісінде дене қозғалысын компьютерлік модельдеуі	55
<i>Шағдар Н.М., Морзабаев А.К.</i> 2017 жылдың 4-10 қыркүйек аралығында CARPET құрылығысында тіркелген ғарыштық сәулелердің вариациясы	61
<i>Карипбаев Ж.Т., Алтысова Г.К., Лисицын В.М., Мусаханов Д.А.</i> YAG:Ce керамикасының радиациялық синтезінің тұрақтылығы	66
<i>Биәсігітов Т., Жумадилов Е.</i> Тұрақты температурада VI-мүз модификациясының Юнг, ығысу модульдері мен онда тарайтын ультрадыбыс толқындарының қысымға тәуелділігін зерттеу	73
<i>Тулеков Е.А., Морзабаев А.К., Махмұтов В.С., Ерхов В.И., Филиппов М.В.</i> ЕҰУ эксперименттік кешенінің бақылау деректері негізіндегі 2016-2019 жж. ғарыштық сәулелердің вариациялары	79
<i>Сеитов Д.Д., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я.</i> Күшті криптон-оттектегі байланысындағы UO_2 -дегі криптон диффузиясы. Молекулалық динамика модельдеуі	86

BULLETIN OF L.N. GUMILYOV EURASIAN NATIONAL UNIVERSITY. PHYSICS.
ASTRONOMY SERIES

№4(133)/2020

CONTENTS

<i>Ashurov A.E., Kalmanova D.M., Rahimova A.D.</i> Application of the approximation method in the algorithm for determining the position of a geostationary satellite	8
<i>Sandibaeva N.A., Aidarbekova A.A.</i> Formation of general education skills on molecular physics	16
<i>Koilyk N.O., Baktybaev K.B., Kaptagay G., Aidarbekova A.A., Dalelhankyzy A.</i> Fermion dynamical-symmetrical model and the structure of states of the γ - nuclei	23
<i>Ashurov A.E., Abdirashev O.K.</i> Information and metrological support for the complex of robotic devices	33
<i>Kuterbekov K.A., Balapanov M.Kh., Kubenova M.M., Palymbetov R.Sh., Sakhabaeva S.M., Kabyshiev A.M., Bekmyrza K.Zh., Kulanova K.K.</i> Electrical and thermal properties of $K_xCu_{2-x}S$ superionic alloys	39
<i>Ubayev Zh., Shunkeyev K., Myasnikova L., Sagimbayeva Sh.</i> Luminescence of the NaCl matrix under local and elastic deformation	49
<i>Akhataeva Zh.O., Shakerkhan K.O., Kerimbaev A.O., Mukushev B.A.</i> Computer simulation of body motion under the action of Central attraction	55
<i>Shagdar N.M., Morzabaev A.K.</i> Observations of cosmic ray variations by the CARPET detector during the period from 4 to 10 September, 2017	61
<i>Karipbaev Zh., Alpysova G., Lisitsyn V., Musahanov D.</i> Stability of radiation synthesis of YAG:Ce ceramics	66
<i>Bizhigitov T., Zhumadilov E.</i> Study dependence of Young's, shear modulus and ultrasonic waves propagation of the vi ice modification to the pressure at a constant temperature	73
<i>Tulekov Ye., Morzabaev A.K., Makhmutoy V.S., Yerkhov V.I., Philippov M.V.</i> Variations of cosmic rays in the period 2016-2019 according to observations of the ENU experimental complex	79
<i>Seitov D.D., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya.</i> Krypton Diffusion in UO_2 Assuming a Strong Bonding Krypton-Oxygen. A Molecular Dynamics Simulation	86

ВЕСТНИК ЕВРАЗИЙСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ Л.Н.ГУМИЛЕВА. Серия ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ

№4(133)/2020

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ашуров А.Е., Калманова Д.М., Рахимова А.Д.</i> Применение метода аппроксимации в алгоритме определения положения геостационарного спутника	8
<i>Сандибаева Н.А., Айдарбекова А.А.</i> Формирование общеобразовательных умений по молекулярной физике	16
<i>Койлык Н.О., Бактыбаев К.Б., Каптагай Г.А., Айдарбекова А.А., Далелханкызы А.</i> Фермионная модель и структура состояний γ -нестабильных ядер	23
<i>Ашуров А.Е., Абдирашев О.К.</i> Моделирование движения спускаемого аппарата на орбите	33
<i>Кутербеков К.А., Балапанов М.Х., Кубенова М.М., Палымбетов Р.Ш., Сахабаева С.М., Кабышев А.М., Бекмырза К.Ж., Куланова К.К.</i> Электрические и тепловые свойства суперионных сплавов $K_xCu_{2-x}S$	39
<i>Убаев Ж., Шункеев К., Мясникова Л., Сагимбаева Ш.</i> Люминесценция матрицы NaCl при локальной и упругой деформации	49
<i>Ахатаева Ж.О., Шакерхан К.О., Керимбаев А.О., Мужушев Б.А.</i> Компьютерное моделирование движения тела под действием центрального притяжения	55
<i>Шагдар Н.М., Морзабаев А.К.</i> Вариация космических лучей, зарегистрированная на установке CARPET в период с 4 по 10 сентября 2017 года	61
<i>Карипбаев Ж.Т., Алтысова Г.К., Лисицын В.М., Мусаханов Д.А.</i> Стабильность радиационного синтеза ИАГ:Се керамики	66
<i>Бижигитов Т., Жумадилов Е.</i> Исследование зависимости модуля Юнга, модуля сдвига и распространяющихся в нем ультразвуковых волн VI модификации льда от давления при постоянной температуре	73
<i>Тулесов Е.А., Морзабаев А.К., Махмуртов В.С., Ерхов В.И., Филиппов М.В.</i> Вариации космических лучей в период 2016-2019 гг. по данным наблюдений экспериментального комплекса ЕНУ	79
<i>Сеитов Д.Д., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я.</i> Диффузия криптона в UO_2 в предположении сильной связи криптон-кислород. Молекулярно – динамическое моделирование	86

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің хабаршысы. Физика. Астрономия сериясы, 2020, том 133, №4, 39-48 беттер
<http://bulphysast.enu.kz>, E-mail: vest_phys@enu.kz

ХҒТАР: 9.19.09

К.А. Кутербеков¹, М.Х. Балапанов², М.М. Кубенова¹, Р.Ш. Палымбетов¹, С.М. Сахабаева¹, А.М. Кабышев¹, К.Ж. Бекмырза¹, К.К. Куланова¹

¹ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

² Башқұрт мемлекеттік университеті, Уфа, Ресей

(E-mail: kubenova.m@yandex.kz)

$K_x Cu_{2-x} S$ суперионды қорытпаларының электрлік және жылулық қасиеттері¹

Аннотация: жұмыста $K_x Cu_{2-x} S$ ($x=0.1, 0.2, 0.25$) қорытпа үлгілерінің 30-дан 420 °С-қа дейінгі температура аралығындағы жылу өткізгіштік коэффициенті, жылу-электр қозғаушы күші және фазалық талдау нәтижелері мен эксперименттік зерттеулері ұсынылып, талқыланады. Рентгендік фазалық талдау нәтижелері бойынша қорытпалы мыс сульфидінің әртүрлі фазаларының қоспасы болып табылады: $Cu_{1.84} S$ кубтық FM-3m фазасы, $Cu_2 S$ кубтық FM-3m фазасы, $Cu_{17} S_9$ ромбоэдрлік R-3m фазасы және $Cu_2 S$ метастабильді тетрагональді $P4_3 2_1 2$ фазасы. Дифференциалды сканерлеу термометриясында ромбоэдрлік және тетрагональді фазалардан мыс сульфидінің алтыбұрышты фазасына фазалық ауысудан туындаған 84-тен 102 °С -қа дейінгі эндотермиялық ең жоғарғы шегі көрсетілген. 300 °С -тан жоғары температурада $K_{0.2} Cu_{1.8} S$ құрамы үшін термоэлектрлік қозғаушы күш коэффициентінің қарқынды өсуі (4 мВ/к дейін) және жылу өткізгіштіктің төмендеуі (0.87-ден 0.4 Вт/м·К дейін) байқалды, бұл 380 °С кезінде өлшемсіз термоэлектрлік тиімділіктің $ZT=3.5$ өте жоғары мәніне әкеледі.

Түйін сөздер: суперионды термоэлектрлік материалдар, электронды термоэлектрлік қозғаушы күш, электронды өткізгіштік, жылу өткізгіштік, мыс сульфиді.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2020-133-4-39-48>

Түсті: 20.10.2020 /Жарияланымға рұқсат етілді: 02.12.2020

Кіріспе. $Cu_{2-\delta} S$ мыс сульфиді бұрыннан, аралас электронды-иондық өткізгіш ретінде белгілі [1-3]. Жақында оған термоэлектрлік құрылғыларда, күн батареяларында, катализаторларда, аккумуляторларда және отын элементтерінде қолдану аясына байланысты қызығушылық артты [4-6].

Бұрын біз литий және натриймен толықтырылған мыс сульфидінің диффузиялық және электрлік қасиеттерін зерттедік. Төмен концентрациядағы литиймен алмастыру қатты ерітінділердің пайда болуына және иондық өткізгіштікті бірнеше есе азайтып, жартылай өткізгіш қасиеттердің жақсаруына әкелетіні көрсетілген [7-9]. Мыс сульфидін натриймен қосу жылу өткізгіштігін төмендетіп, термоэлектрлік қасиеттерді жақсартады, бірақ бөлме температурасында мыс сульфидінің әртүрлі фазаларының қоспасының пайда болуына әкеледі. Қорытпаның біртекті құрылымын қалыптастыру мыс сульфидінің кубтық фазасына негізделген 450 °С-тан жоғары температурада жүреді [10-12]. Мыс сульфиді $Cu_9 S_5$ -те натрийдің қатты ерігіштігі [13] күкірттің құрамына сәйкес шамамен 5 ат.% құрайды.

Мыс сульфидін сілтілік металдармен қосу туралы бірқатар зерттеулерді дамытуда, осы жұмыста біз химиялық құрамы $K_x Cu_{2-x} S$ ($x = 0,1, 0,2, 0,25$) калий қоспасы бар мыс сульфидінің фазалық құрамын және электрлік қасиеттерін зерттеу нәтижелерін ұсынамыз.

Құрамында калий бар мыс сульфидтерінің физикалық қасиеттері туралы еңбектер аз. Т. Ohtani et al. жұмысына сәйкес [14] ауыр сілтілік катиондары бар квази-екілік жүйелерде (мысалы, $Cu_2 S-K_2 S$, $Cu_2 S-Rb_2 S$, $Cu_2 S-Tl_2 S$), жалпы формуласы $ACu_7 S_4$ ($A = Tl$,

¹Жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің қолдауымен АР08856636 "Натрий-ионды аккумуляторлар үшін энергия сыйымдылығы жоғары электродты материалдарды әзірлеу" ғылыми жобасы шеңберінде орындалды.

K, Rb) болатын квази-бірөлшемді құрылымдар қалыптасады. Li [15] жұмысында $Cu_7 S_4$ екілік нанокристалдарымен салыстырғанда жоғары термоэлектрлік қасиеттерін көрсететін $KCu_{7-x} S_4$ наноқабылдағыштар туралы айтылған. K^+ иондарының болуы "фононды әйнек" пен "сұйық электронды кристалдың" күйін қамтамасыз ететін клатрат пен суперионды сұйықтықтың құрылымын құрайды. Наноқабылдағыштарды қалыптау кезінде төмен жылу өткізгіштік (325 - 575 K аралығында $0,5 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ аз) және термоэлектрлік қозғаушы күштің үлкен коэффициенті ($0.1 \div 0.19 \text{ мВ/К}$, 425-575 K аралығында) байқалды. [15] жұмыста $KCu_{7-x} S_4$ наноқабылдағыштардан престелген пластиналар үшін алынған термоэлектрлік тиімділіктің (ZT) ең жоғары мәні 350 K температура кезінде $ZT \approx 0.12$, 575 K темпартурасы кезінде $ZT \approx 0.19$ мәндеріне ие болды.

Эксперименттік әдіс. Үлгілерді дайындау және аттестаттау. Жартылай өткізгіш $K_x Cu_{2-x} S$ ($x=0.1, 0.2, 0.25$) қорытпалары шамамен 165° C температурада NaOH және KOH гидроксидтерінің қоспасында синтезделді. Барлық реактивтер ($CuCl, KCl, Na_2 S \cdot 9H_2 O$) бір уақытта қыздырылған тефлон ыдысына салынды. Наноқұрылым бірнеше сағат ішінде қалыптасты. Алынған өнім тазартылған қыздырылған сумен, содан кейін таза этанолмен шайылып, 60° C температурада кептірілді.

Үлгілерді рентгенофазалық талдау бөлме температурасында CuK_α - сәулеленуі бар Bruker фирмасының D8 ADVANCE ECO дифрактометрінде, дифрагирленген шоқ негізіндегі графитті монохроматорда жүргізілді.

Кинетикалық параметрлерді өлшеу әдісі. Ұнтақтан тасымалдау сипаттамаларын өлшеу үшін $3-5 \text{ т/см}^2$ қысыммен өлшемі $2 \times 5 \times 20 \text{ мм}$ параллелепипедтер тектес құймалар престелген. Құймалар аргонда 400° C температурада 8 сағат бойы күйдірілген.

Электронды өткізгіштік – термоэлектрлік қозғаушы күштің үлесін болдырмау үшін тоқтың екі бағыты бойынша төрт фазалы әдіспен тұрақты тоқпен өлшенді. Электрондық термоэлектрлік қозғаушы күш коэффициенті [16] жұмыста сипатталған әдістеме бойынша үлгі арқылы тоқ болмаған кезде өлшенді.

Өлшеу қателігі 4-5% - дан аспады. Жылу өткізгіштік кварц пластинасы қызмет еткен, эталонмен салыстыру әдісімен өлшенді. Өлшеу қателігі 6-10% құрады.

Нәтижелер мен талқылау. Рентгендік фазалық талдау. 1-суретте мысал ретінде $K_{0.2} Cu_{1.8} S$ үлгісінің ұнтақты дифрактограммасы келтірілген.

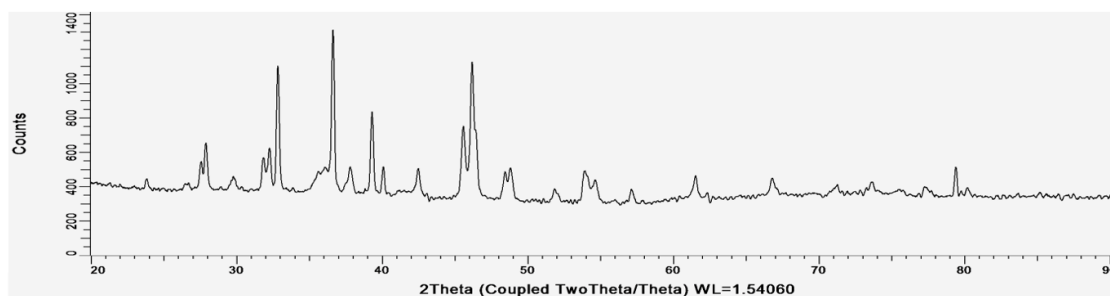


Рисунок 1 – Бөлме температурасындағы $K_{0.2} Cu_{1.8} S$ үлгісінің дифрактограмма үлгісі

Рентгендік фазалық талдау нәтижелері бойынша $K_{0.2} Cu_{1.8} S$ үлгісі мыс сульфидінің әртүрлі фазаларының қоспасы болып табылады: $Cu_{1.84} S$ (48.5%) кубтық FM-3m (225) фазасының, $Cu_2 S$ (18.8%) кубтық FM-3m (225) фазасының, $Cu_{17} S_9$ (20%) ромбоэдрлік R-3m (166) фазасының, $Cu_2 S$ (10.9%) тетрагональды $P4_3 2_1 2$ (96) фазасының және калий металының іздері (1.9%). Рентгендік дифракция сызықтарының жарты енінен бастап, кристаллит мөлшерін бағалау жүргізілді - олар (24-90) нм дейінгі өлшемде болды. Үлгінің кристалдық дәрежесі 58.4% құрады.

$Cu_2 S$ кубтық фазасы әдетте 435° C -тан жоғары температурада тұрақты болғандықтан [3], біз бұл фазаның қорытпада калийдың $Cu_2 S$ кубтық торына еніп, құрылымды бөлме температурасында тұрақты ете отырып, тұрақтандырушы әсер ететіндігімен түсіндіруге болады деп санаймыз. Мүмкін болатын тағы бір түсініктеме – наноматериалдарда

бөлшектердің мөлшері кішірейген кезде полиморфты түрленулердің температуралары өзгереді, метастабильді күйлерге бекітіледі немесе жаппай күйге тән емес фазалар болады [17].

Дифференциалды сканерлеу калориметриясы. 2-суретте Mettler фирмасының DSC-1 құрылғысында ауа атмосферасында түсірілген жаңадан дайындалған $K_{0.1}Cu_{1.9}S$ және $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ ұнтақтарына арналған дифференциалды сканерлеу калориметриясының қисықтары ұсынылған.

2-суреттегі DSC қисықтары екі үлгі үшін де $(84-102)^\circ C$ температура диапазонында эндотермиялық жылу эффектісін көрсетеді, бұл біздің ойымызша, бір уақытта ромбоэдрлік және тетрагональды фазалардан мыс сульфидінің алты бұрышты фазасына фазалық ауысулардан туындайды, олардың температуралары бір-біріне жақын. [18, 19] Жұмыстардың деректері бойынша, $Cu_{17}S_9$ ($Cu_{1.89}S$) дигениттің ромбоэдрлік фазасы $83^\circ C$ дейін тұрақты. D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin жұмысына сәйкес [18] Cu_2S тетрагональді фазасынан джарлеиттің алтыбұрышты фазасына фазалық ауысу $94^\circ C$ кезінде жүреді.

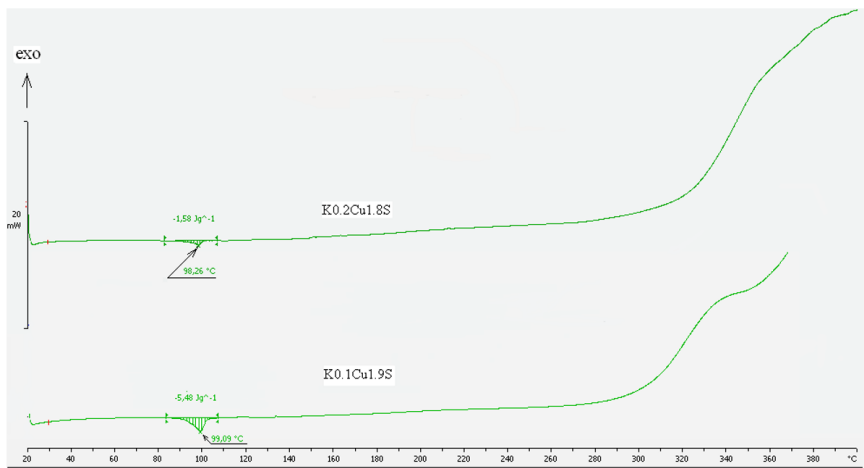


Рисунок 2 – Ауа атмосферасында алынған $K_{0.1}Cu_{1.9}S$ және $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ қорытпаларының DSC қисықтары

$K_{0.2}Cu_{1.8}S$ жылу эффектісі қайта қыздыру кезінде үш есеге дейін өсті (1.58 Дж/г-дан 4.85 Дж/г-ға дейін). Жылулық өтудің ұлғаюын, қыздырылған қорытпаны салқындату кезінде қорытпадағы тетрагональды фаза мөлшерінің өсуімен түсіндіруге болады. Мұны E.H. Roseboom [19] мәліметтері растайды, ол өзінің жұмысында $110^\circ C$ -тан жоғары қыздырылған $Cu_{1.97}S$ джарлеит шамасымен $20^\circ C$ дейін салқындатқанда, тетрагональді фазаның дифракциялық ең жоғарғы мәндері пайда болғанын айтады. Температураның одан әрі төмендеуімен, ең жоғарғы мәндері – қарқындылығы бойынша жоғарылап, ең жоғарғы мәнге шамамен $80^\circ C$ жетті, содан кейін төмендеп, $25^\circ C$ -та жоғалып кетті. $350^\circ C$ -қа дейін қызған кезде және одан кейін салқындаған кезде тетрагональді фазаның ең жоғарғы мәндері қарқындылығы бойынша $25^\circ C$ екі есе азайды.

T. Ohtani et al. деректері бойынша [14] KCu_7S_4 -ге $172^\circ C$ температурасында аз мөлшердегі эндотермиялық әсер байқалады. 2-суретте $K_{0.1}Cu_{1.9}S$ және $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ үшін шамамен $172^\circ C$ температурада ешқандай әсер байқалмады, бұл рентгендік фазалық талдауға сәйкес, осы қорытпаларда KCu_7S_4 фазасының болмауы нәтижелерін растайды.

2-суретте $310 - 330^\circ C$ кезінде DSC қисықтарының күрт көтерілуі байқалады. Әдебиеттер деректері бойынша DSC сигналының бұл әрекеті материалдың ауадағы оттегімен қарқынды тотығуының басталуымен байланысты болуы мүмкін. Екінші жағынан, бұл $Cu_{1.84}S$ кубтық дигенитті күкірттің булануымен байланысты Cu_2S кубтық дигенитке (халькоцит) біртіндеп қайта құрудан туындауы мүмкін. Күкірт буланған кезде тордағы мыс тапшылығы азаяды, бұл термодинамикалық тепе-теңдікке жеткенде, фазаның электронды өткізгіштігінің төмендеуімен бірге жүруі керек. $300^\circ C$ -тан жоғары температурада өткізгіштіктің төмендеуі барлық үлгілерде байқалды, оны төмендегі 3а суретте көруге болады.

Электрлік өткізгіштік және термоэлектрлік қозғаушы күш. 3 а, б – суреттерінде зерттеліп отырған қорытпаның электрондық өткізгіштігі (А) және электрондық термоэлектрлік қозғаушы күш (б) коэффициентінің температураға тәуелділігі көрсетілген.

Бөлме температурасынан жоғары температура аралығында, барлық үлгілер үшін жартылай өткізгіштік сипаты байқалады, содан кейін металға ауысты ($K_{0.1} \text{Cu}_{1.9} \text{S}$ қорытпасы үшін - 102 °С дейін, $K_{0.2} \text{Cu}_{1.8} \text{S}$ қорытпасы үшін - 93 °С дейін, $K_{0.25} \text{Cu}_{1.75} \text{S}$ қорытпасы үшін - 270 °С дейін). Өткізгіштіктің активтену энергиясы сәйкесінше $K_{0.1} \text{Cu}_{1.9} \text{S}$, $K_{0.2} \text{Cu}_{1.8} \text{S}$ және $K_{0.25} \text{Cu}_{1.75} \text{S}$ үшін 0.16, 0.22 және 0.39 эВ құрайды. 130-270 °С-қа дейінгі аралықта $K_{0.25} \text{Cu}_{1.75} \text{S}$ қорытпасындағы активтендіру энергиясы 0.16 эВ-қа дейін төмендеді.

$K_{0.2} \text{Cu}_{1.8} \text{S}$ электронды өткізгіштік графигінде, сондай-ақ, термоэлектрлік қозғаушы күш графигінде шамамен 93 °С күрт өсу байқалады. Оның себебі DSC қисығында көрсетілген $\text{Cu}_{17} \text{S}_9$ дигенитінің ромбоэдральді фазасындағы және тетрагональді $\text{Cu}_2 \text{S}$ фазасындағы фазалық ауысудан болуы мүмкін (2-сурет). 102 °С кезінде жартылай өткізгіш – металл түрі $K_{0.1} \text{Cu}_{1.9} \text{S}$ -ке ауысуы жүреді.

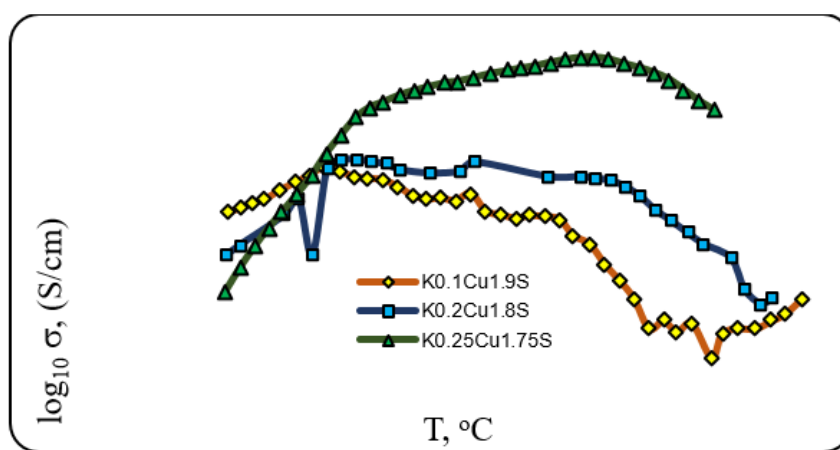
D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin деректеріне сәйкес [18], температураның жоғарылауымен кубтық дигениттегі мыстың тепе-теңдік мөлшері біртіндеп $\text{Cu}_2 \text{S}$ құрамына ұмтылады (мүмкін механизм - күкірттің булануына байланысты): 100 °С температурасында мыстың жетіспеушілігі $\text{Cu}_{1.835} \text{S}$ құрамына сәйкес келеді, 150 °С кезінде – $\text{Cu}_{1.875} \text{S}$, 200 °С кезінде – $\text{Cu}_{1.902} \text{S}$, 300 °С кезінде – $\text{Cu}_{1.944} \text{S}$, 435 °С кезінде – $\text{Cu}_{1.999} \text{S}$. $\text{Cu}_{2-\delta} \text{S}$ мыс сульфидінің саңлауларындағы өткізгіштігі катиондық бос орындарға байланысты, олардың концентрациясы стехиометриялық емес δ дәрежесіне пропорционал [1], сондықтан $\text{Cu}_{1.84} \text{S}$ дигенитін қыздырған кезде, қорытпадағы мөлшері жартысына жақын қорытпаның өткізгіштігі кубтық дигенит фазасындағы саңлаулардың концентрациясының төмендеуіне байланысты төмендейді. K. Okamoto and Sh. Kawai деректері бойынша 20 °С кезінде $\text{Cu}_{1.84} \text{S}$ құрамының дигенитінің өткізгіштігі [1] $2100 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ құрайды, ал $\text{Cu}_2 \text{S}$ -ке жақын құрамда алу тәсіліне қарай өткізгіштігі $5 \times 15 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ құрайды.

Шамамен 370 °С температурасында электрөткізгіштік күрт төмендейді, термоэлектрлік қозғаушы күш күрт артады – мүмкін болатын түсініктеме - жеке фазалардың бірігуі $\text{Cu}_2 \text{S}$ халкоцитінің кубтық фазасының құрамының жоғарылауымен жүреді, бұл мүмкін S/cm деңгейінде төмен электрон өткізгіштігімен және термоэлектрлік қозғаушы күштің жоғары коэффициентімен сипатталады.

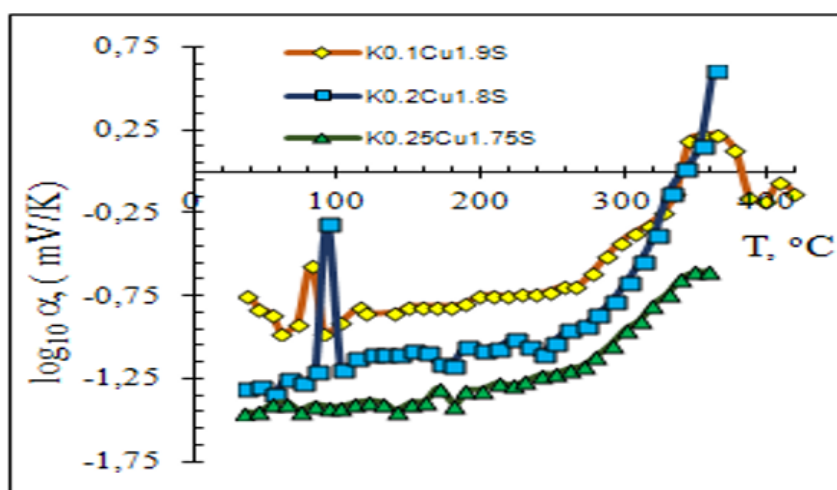
Бір қызығы, төмен температуралы аймақта - 100 °С температураға дейін, қорытпалардың өткізгіштігі калий мөлшерінің жоғарылауымен төмендейді, ал 100 °С - тан жоғары температурада инверсия жүреді - өткізгіштіктің калий концентрациясына тәуелділігі керісінше болады. Мұның мүмкін түсіндірмесі – 100 °С-тан төмен температурада калий атомдары ток тасымалдаушыларын шашырататын электрлік бейтарап кемтіктер болуы мүмкін, ал 100 °С-тан жоғары температурада олар иондалып, қосымша тоқ тасымалдағыштарын енгізеді, олардың концентрациясы калий құрамына пропорционалды. Одан да қызығы, термоэлектрлік қозғаушы күштің коэффициентінде мұндай инверсия болмайды.

Жалпы, 3-суреттегі электрондық өткізгіштіктің және электрондық термоэлектрлік қозғаушы күш коэффициентінің температураға тәуелділігі күрделі және қорытпаның көп фазалық болуына байланысты түсіндіру қиын.

Жылу өткізгіштік. Дигенит пен халькоциттің кубтық фазалары суперион болып табылады [1, 2]. Демек, осы екі фазаның үштен екісі – зерттелген қорытпалардың бөлме температурасында суперионды болып табылатыны анықталды. Мыс сульфидіндегі қозғалыстағы катиондарды құрылымның бос жерлерін толтыратын "катионды сұйықтыққа" теңеуге болады. "Қатты" тордың ішінде "сұйықтық тәрізді фазаның" болуы фонондардың ("phonon glass" materials) қалыпты таралуына кедергі келтіреді [4, 20], сондықтан мыс суперион халькогенидтері төмен торлы жылу өткізгіштікке ие. Зерттелетін қорытпалардағы жалпы жылу өткізгіштіктің төмендеуінің қосымша факторлары - бұл фонондар мен электрондардың шашырауының өсуіне әкелетін аралас калий иондары, сонымен қатар, фазалардың шекараларындағы құрылымдық кемтіктердің санын көбейтетін түйіршіктердің нанодисперсілігі.



a)



b)

Рисунок 3 – Жартылай логарифмдік координаттардағы $K_x Cu_{2-x} S$ қорытпаларының электрлік өткізгіштігінің (a) және электронды термоэлектрлік қозғаушы күш коэффициентінің (b) температураға тәуелділігі

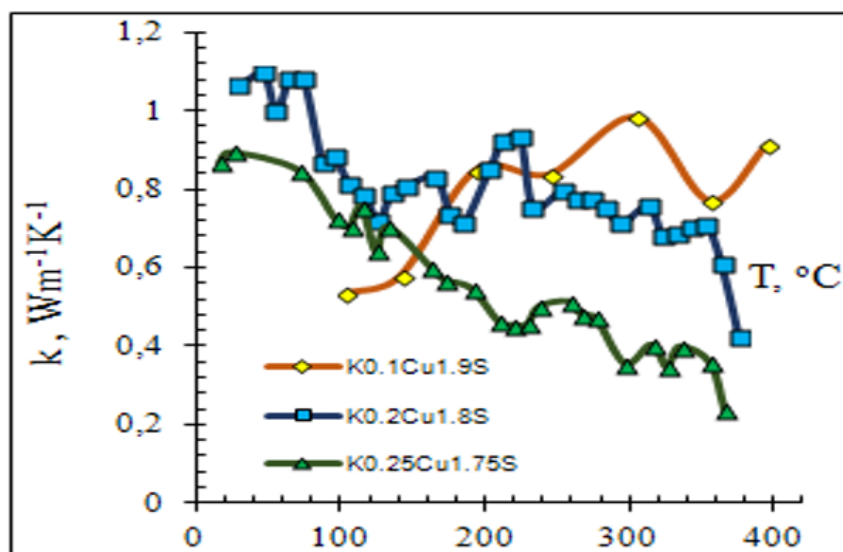


Рисунок 4 – $K_x Cu_{2-x} S$ қорытпаларының жылу өткізгіштік коэффициентінің температураға тәуелділігі

Нәтижесінде зерттелген температура аралығында $K_x Cu_{2-x} S$ қорытпаларының жылу өткізгіштік коэффициенттері төмен мәндерге ие, $1.1-0.2 \text{ Вт}^{-1} \text{ К}^{-1}$ дейін, 4-суретте көрсетілгендей.

Термоэлектрлік қуат және термоэлектрлік тиімділік. Кинетикалық параметрлерді өлшеу нәтижелері бойынша $P = \alpha^2 \sigma$ термоэлектрлік қуатының және $ZT = \sigma \alpha^2 T / k$ өлшемсіз термоэлектрлік тиімділігінің мәндерінің температураға тәуелділігі 5 және 6-суреттерде көрсетілген.

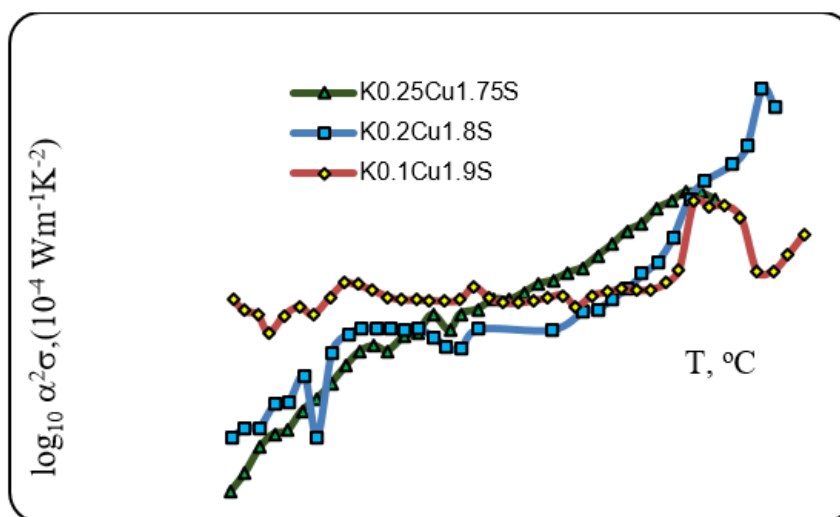


Рисунок 5 – Бөлме температурасынан $420 \text{ }^\circ \text{C}$ дейінгі температура диапазонында $K_x Cu_{2-x} S$ қорытпаларының $P = \alpha^2 \sigma$ термоэлектрлік қуатының температураға тәуелділігі

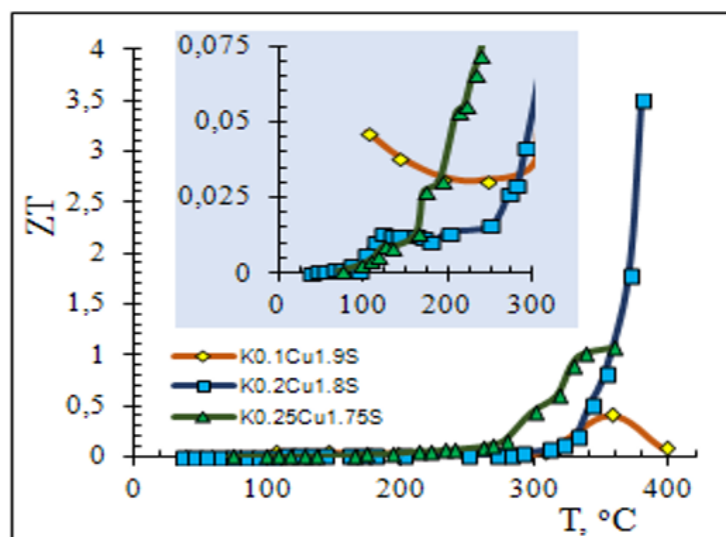


Рисунок 6 – $K_x Cu_{2-x} S$ қорытпаларының ZT өлшемсіз термоэлектрлік тиімділігінің температураға тәуелділігі. Ішкі кірістіру үлкен масштабта қисықтың $300 \text{ }^\circ \text{C}$ дейінгі бөлігін көрсетеді

$300 \text{ }^\circ \text{C}$ -қа дейін практикалық қызығушылық тудырмайтын P және ZT мәндері төмен, бірақ $360 - 400 \text{ }^\circ \text{C}$ аймағында қорытпа ең жақсы заманауи термоэлектрлік материалдардың көрсеткіштерінен асатын ең жоғары мәндерді көрсетеді.

Катион торшасының астында «балқу» пайда болған кезде [21], екінші типтегі суперион фазалық ауысудың нәтижесінде мыс селенидіндегі термоэлектрлік тиімділіктің шамамен $100 \text{ }^\circ \text{C}$ температурада күрт жоғарлайтыны туралы белгілі.

Осыған ұқсас зерттелетін қорытпаларда 360-380 °С температура диапазонында болады (3б, 5,6 суреттерді қараңыз). Cu_2S құрамындағы ірі кристалды мыс сульфидінде екі фазалық ауысу байқалады: 103.5 °С температура кезінде Р21/с кеңістіктік тобы бар моноклиндік фазадан Р63/тмс құрылымы бар алтыбұрышты фазаға және 435 °С кезінде – алтыбұрышты фазадан Fm3m кубтық фазаға аусады [18]. Екінші фазалық ауысудың температурасы $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ формуласындағы δ стехиометрияның жоғарылауымен айтарлықтай төмендейді [1, 3, 18]. Сондай-ақ, ауысу температурасы материалдағы түйіршіктердің наноөлшемін төмендетуі мүмкін [17].

Алғашқы фазалық ауысу шамамен 100 °С температурасында 2-6 суретте көрсетілген қорытпалардың қасиеттерінің температуралық тәуелділіктерінде әлсіз көрінді, өйткені бөлме температурасында қорытпа құрамында төмен температуралы моноклиникалық фаза $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ болмайды және Cu_{17}S_9 дигенитінің ромбоэдральды фазасының мөлшері аз болады.

360-380 °С температура кезінде термоэлектр қозғаушы күштің өте жоғары мәнге ие болды (сурет. 3б), бұл термоэлектрлік қуат пен ZT тиімділігінің ең жоғарғы мәндеріне әкеледі. 5 және 6-суреттерде тиісінше, бөлме температурасында ромбоэдрлік (Cu_{17}S_9) және тетрагональды (Cu_2S) модификацияларда болған және содан кейін Cu_{17}S_9 мен Cu_2S алтыбұрышты модификацияларына сәйкесінше 83 және 94 °С температурада өткен қорытпаның фракцияларының суперион фазалық ауысуына байланысты болуы мүмкін. Cu_{17}S_9 стехиометриялық емес және нано түйіршікті алтыбұрышты фазада кубтық фазаға ауысу Cu_2S - ге қарағанда төмен температурада жүреді, шамамен 260-300 °С, бұл өткізгіштіктің температуралық тәуелділігінде күрт құлдырау түрінде (сурет. 3а) және термоэлектр қозғаушы күш коэффициентінің күрт жоғарлауы түрінде көрінеді (сурет. 3б), ал 380 °С температурада Cu_2S фракциясы куб формасына өтеді, бұған дейін тетрагональдан алтыбұрышты модификацияға ауысуы болды.

Қорытынды. Химиялық формуласы бар $\text{K}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ бар қорытпалар мыс сульфидінің фазалық қоспасы болып табылады: $\text{Cu}_{1.84}\text{S}$ кубтық Fm-3m фазасы, Cu_2S кубтық Fm-3m фазасы, Cu_{17}S_9 ромбоэдрлік R-3m фазасы және Cu_2S метастабильді тетрагональді P4_32_12 фазасы. Рентгендік сызықтардың жарты енінен алынған бағалау бойынша қорытпадағы кристаллит мөлшері 24-тен 90 нм-ге дейін болады. Рентгендік фазалық талдау нәтижелері ромбоэдрлік және тетрагональды фазалардан шамамен (83-94 °С температурасы аралғында мыс сульфидінің алтыбұрышты фазасына фазалық ауысуларға сәйкес келетін жылу әсерлерін тіркеген дифференциалды сканерлеу термометриясымен расталады. Шамамен (80-100) °С температурада өткізгіштіктің температуралық тәуелділіктерінің, термоэлектрлік қозғаушы күш пен жылу өткізгіштік коэффициентінің шамалы секірулері мен өзгерістерін атап өтті.

300 °С-тан жоғары термоэлектр қозғаушы күш коэффициентінің қатты өсуі (4 мВ/к дейін) және жылу өткізгіштіктің 0.4 Вт/м·К дейін төмендеуі байқалады, бұл $\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ құрамы үшін 380 °С температура кезінде $\text{ZT}=3.5$ өлшемсіз термоэлектрлік тиімділіктің өте жоғары мәніне әкеледі.

Әдебиеттер тізімі

- Okamoto K. and Kawai Sh. Electrical Conduction and Phase Transition of Copper Sulfides // Japan. Journal of Applied Physics. - 1973. - Vol. 12. - № 8. - P. 1130-1138. DOI: 10.1143/JJAP.12.1130.
- Yakshibaev R.A., Balapanov M.K., Konev V.N. Ionic conductivity and diffusion in superionic conductor Cu_2S // Fizika Tverdogo Tela (USSR). - 1986. - V. 28. - P. 1566-1568.
- Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. - Москва: Наука, 1975. - 220 с.
- Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials // Energy Storage Materials. - 2016. - V. 3. - P. 85-97.
- Gao H., Zhai Ch., Yuan Ch., Liu Zh.-Q., Zhu M. Snowflake-like Cu_2S as visible-light-carrier for boosting Pd electrocatalytic ethylene glycol oxidation under visible light irradiation // Electrochimica Acta. - 2019. - P. 135214. doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135214.
- Gao M.-R., Xu Y.-F., Jiang J. and Yu Sh.-H. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices // Chem. Soc. Rev. - 2013. DOI: 10.1039/c2cs35310e.
- Балапанов М.Х., Якшибаев Р.А., Гафуров И.Г., Ишембетов Р.Х., Кагарманов Ш.М. Суперионная проводимость и кристаллическая структура сплавов $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ // Известия РАН. Серия физ. - 2005. - Т. 69. - № 4. - С. 545-548.

- 8 Balapanov M.Kh., Ishembetov R.Kh., Kuterbekov K.A., Nurakhmetov T.N., Urazaeva E.K., Yakshibaev R.A. Influence of the cation sublattice defectness on the electronic thermoelectric power of $Li_x Cu_{(2-x)-\delta} S$ ($x \leq 0.25$) // *Inorganic Materials*. - 2014. - V. 50. - № 9. - P. 930-933.
- 9 Ishembetov R.Kh., Balapanov M.K., Yulaeva Y.K. Electronic Peltier effect in $Li_x Cu_{(2-x)-\delta} S$ // *Rus. J. Electrochem.* - 2011. - Vol. 47. - P. 416-419.
- 10 Balapanov M.Kh., Ishembetov R.Kh., Kuterbekov K.A., Kubenova M.M., Almukhametov R.F., and Yakshibaev R.A. Transport phenomena in superionic $Na_x Cu_{2-x} S$ ($x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$) compounds // *Ionics*. - 2018. - V. 24. - P. 1349-1356.
- 11 Балапанов М.Х., Ишембетов Р.Х., Кабышев А.М., Кубенова М.М., Кутербеков К.А., Юлаева Ю.Х., Якшибаев Р.А. Влияние допирования натрием на электронную проводимость и коэффициент термо-ЭДС сульфида меди // *Вестник Башкирского университета*. - 2019. - Т. 24. - № 4. - С. 823-829.
- 12 Kubenova M.M., Balapanov M.Kh., Kuterbekov K.A., Ishembetov R.Kh., Kabyshev A.M., Yulaeva Y.Kh. Phase composition and thermoelectric properties of the nanocomposite alloys $Na_x Cu_{2-x-y} S$ // *Eurasian J. of Phys. and Func. Materials*. - 2020. - V. 4. - № 1. - P. 67-85.
- 13 Ge Z.H., Liu X., Feng D., Lin J., and He J. High-Performance Thermoelectricity in Nanostructured Earth-Abundant Copper Sulfides Bulk Materials // *Adv. Energy Mater.* - 2016. - P. 1600607.
- 14 Ohtani T., Ogura J., Yoshihara H. and Yokota Y. Physical Properties and Successive Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Sulfides ACu_7S_4 ($A = Tl, K, Rb$) // *J. Solid State Chem.* - 1995. - V.115. - P. 379 - 389.
- 15 Li. X., Hu C., Kang X., Len Q., Xi Y., Zhang K. and Liu H. Introducing kalium into copper sulfide for the enhancement of thermoelectric properties // *J. Mater. Chem. A*. - 2013. - V. 1. - P. 13721-13726.
- 16 Wagner C. The Thermoelectric Power of Cells with Ionic Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction // *Progr. in Sol. Chem. Phys.* - 1972. - V. 7. - P. 1-37.
- 17 Суздалев И.П. Нанотехнология: Физико - химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - Москва: Кн. дом «ЛИБРОКОМ», 2009. - 592 с.
- 18 Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. The Cu-S (Copper-Sulfur) system // *J. Phase Equilibria*. - 1983. - V. 4. - № 3. - P. 254-271.
- 19 Roseboom E.H. An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfides between 25 and 700 °C // *Econ. Geol.* - 1966. - V. 61. - P. 641-672.
- 20 Liu H.L., Shi X., Xu F.F., Zhang L.L., Zhang W.Q., Chen L.D., Li Q., Uher C., Day T., and Snyder G.J. Copper ion liquid-like thermoelectrics. // *Nat. Mater.* - 2012. - V. 11. - № 5. - P. 422-425.
- 21 Liu H.L., Yuan X., Lu P., Shi X., Xu F.F., He Y., Tang Y.S., Bai S.Q., Zhang W.Q., Chen L.D., Lin Y., Shi L., Lin H., Gao X.Y., Zhang X.M., Chi H., Uher C. Ultrahigh thermoelectric performance by electron and phonon critical scattering in $Cu_2 Se_{1-x} I_x$, *Adv. Mater.* - 2013. - V. 25. - P. 6607-6612.

К.А. Кутербеков¹, М.Х. Балапанов², М.М. Кубенова¹, Р.Ш. Палымбетов¹, С.М. Сахабаева¹, А.М. Кабышев¹, К.Ж. Бекмырза¹, К.К. Куланова¹

¹ *Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан*

² *Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*

Электрические и тепловые свойства суперионных сплавов $K_x Cu_{2-x} S$

Аннотация. В работе представлены и обсуждаются результаты фазового анализа, и экспериментальных исследований электронной проводимости и термо-э.д.с., коэффициента теплопроводности образцов сплавов $K_x Cu_{2-x} S$ ($x=0.1, 0.2, 0.25$) в интервале температур от 30 до 420 °C. По результатам рентгенофазового анализа сплавы представляют собой смесь различных фаз сульфида меди: кубической Fm-3m фазы $Cu_{1.84} S$, кубической Fm-3m фазы $Cu_2 S$, ромбоэдрической R-3m фазы $Cu_{17} S_9$ и метастабильной тетрагональной $P4_3 2_1 2$ фазы $Cu_2 S$. Дифференциальная сканирующая термометрия показала эндотермический пик, растянутый от 84 до 102 °C, вызванный фазовыми переходами из ромбоэдрической и тетрагональной фаз в гексагональную фазу сульфида меди. Для состава $K_{0.2} Cu_{1.8} S$ выше 300 °C наблюдались сильный рост коэффициента термо-э.д.с. (до 4 мВ/К) и снижение теплопроводности (от 0.87 до 0.4 Вт/м·К), приводящие к очень высокому пиковому значению безразмерной термоэлектрической эффективности $ZT=3.5$ при 380 °C.

Ключевые слова: суперионные термоэлектрические материалы, электронная термо-э.д.с., электронная проводимость, теплопроводность, сульфид меди.

К.А. Kuterbekov¹, М.Х. Balapanov², М.М. Kubenova¹, Р.Ш. Palymbetov¹, С.М. Sakhabaeva¹, А.М. Kabyshev¹, К.Ж. Bekmyrza¹, К.К. Kulanova¹

¹ *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*

² *Bashkir State University, Ufa, Russia*

Electrical and thermal properties of $K_x Cu_{2-x} S$ superionic alloys

Abstract. The paper presents and discusses the results of phase analysis and experimental studies of electronic conductivity and thermo-electromotive force, the thermal conductivity coefficient of $K_x Cu_{2-x} S$ alloy samples ($x=0.1, 0.2, 0.25$) in the temperature range from 30 to 420 °C. According to the results of x-ray phase analysis, the alloys are a mixture of different phases of copper sulfide: cubic Fm-3m phase $Cu_{1.84} S$, cubic Fm-3m phase $Cu_2 S$, rhombohedral R-3m phase $Cu_{17} S_9$ and metastable tetragonal $P4_3 2_1 2$ phase $Cu_2 S$. Differential scanning thermometry showed an endothermic peak extending from

84 to 102 °C caused by phase transitions from the rhombohedral and tetragonal phases to the hexagonal phase of copper sulfide. For the composition of $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ above 300 °C, a strong increase in the thermo-EMF coefficient (up to 4 mV/K) and a decrease in thermal conductivity (from 0.87 to 0.4 W/m·K) were observed, resulting in a very high peak value of the dimensionless thermoelectric efficiency $ZT=3.5$ at 380 °C.

Keywords: superionic thermoelectric materials, electronic thermo-electromotive force, electronic conductivity, thermal conductivity, copper sulfide.

References

- 1 Okamoto K. and Kawai Sh. Electrical Conduction and Phase Transition of Copper Sulfides, Japan. Journal of Applied Physics, 8(12), 1130-1138 (1973). DOI: 10.1143/JJAP.12.1130.
- 2 Yakshibaev R.A., Balapanov M.K., Konev V.N. Ionic conductivity and diffusion in superionic conductor Cu_2S , Fizika Tverdogo Tela (USSR), 28, 1566-1568 (1986).
- 3 Abrikosov N.Kh., Bankina V.F., Poretskaya L.V., Skudnova E.V., Chizhevskaya S.N. Poluprovodnikovye hal'kogenidy i splavy na ih osnove [Semiconductor chalcogenides and alloys based on them] (Moscow: Nauka, 1975, 220 c.). [in Russian]
- 4 Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials, Energy Storage Materials, 3, 85–97 (2016).
- 5 Gao H., Zhai Ch., Yuan Ch., Liu Zh.-Q., Zhu M. Snowflake-like Cu_2S as visible-light-carrier for boosting Pd electrocatalytic ethylene glycol oxidation under visible light irradiation, Electrochimica Acta, 135214 (2019). doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135214.
- 6 Gao M.R., Xu Y.F., Jiang J. and Yu Sh.-H. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices, Chem. Soc. Rev, 2013. DOI: 10.1039/c2cs35310e.
- 7 Balapanov M.Kh., Yakshibaev R.A., Gafurov I.G., Ishembetov R.Kh., Kagarmanov Sh.M. Superionnaya provodimost' i kristallicheskaya struktura splavov $Li_xCu_{2-x}S$, Izvestiya RAN. Seriya fiz [Superionic conductivity and crystal structure of $Li_xCu_{2-x}S$ alloys, Izvestiya RAN. Phys series], 4(69), 545-548 (2005). [in Russian]
- 8 Balapanov M.Kh., Ishembetov R.Kh., Kuterbekov K.A., Nurakhmetov T.N., Urazaeva E.K., Yakshibaev R.A. Influence of the cation sublattice defectness on the electronic thermoelectric power of $Li_xCu_{(2-x)-\delta}S$ ($x \leq 0.25$), Inorganic Materials, 9(50), 930-933 (2014).
- 9 Ishembetov R.Kh., Balapanov M.K., Yulaeva Y.K. Electronic Peltier effect in $Li_xCu_{(2-x)-\delta}S$, Rus. J. Electrochem, 47, 416-419 (2011).
- 10 Balapanov M.Kh., Ishembetov R.Kh., Kuterbekov K.A., Kubenova M.M., Almukhametov R.F., and Yakshibaev R.A. Transport phenomena in superionic $Na_xCu_{2-x}S$ ($x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$) compounds, Ionics, 24, 1349–1356 (2018).
- 11 Balapanov M.Kh., Ishembetov R.Kh., Kabyshev A.M., Kubenova M.M., Kuterbekov K.A., Yulaeva Yu.Kh., Yakshibaev R.A. Vliyanie dopirovaniya natriem na elektronnyu provodimost' i koefficient termo-EDS sul'fida medi, Vestnik Bashkirskogo universiteta [Effect of sodium doping on electronic conductivity and thermo-emf coefficient of copper sulfide, Bulletin of the Bashkir University], 4(24), 823-829 (2019). [in Russian]
- 12 Kubenova M.M., Balapanov M.Kh., Kuterbekov K.A., Ishembetov R.Kh., Kabyshev A.M., Yulaeva Y.Kh. Phase composition and thermoelectric properties of the nanocomposite alloys $Na_xCu_{2-x-y}S$, Eurasian J. of Phys. and Func. Materials, 4(1), 67-85 (2020).
- 13 Ge Z.H., Liu X., Feng D., Lin J., and He J. High-Performance Thermoelectricity in Nanostructured Earth-Abundant Copper Sulfides Bulk Materials, Adv. Energy Mater, 1600607 (2016).
- 14 Ohtani T., Ogura J., Yoshihara H. and Yokota Y. Physical Properties and Successive Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Sulfides ACu_7S_4 ($A = Tl, K, Rb$), J. Solid State Chem, 115, 379 – 389 (1995).
- 15 Li. X., Hu C., Kang X., Len Q., Xi Y., Zhang K. and Liu H. Introducing kalium into copper sulfide for the enhancement of thermoelectric properties, J. Mater. Chem. A, 1, 13721- 13726 (2013).
- 16 Wagner C. The Thermoelectric Power of Cells with Ionic Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction, Progr. in Sol. Chem. Phys, 7, 1–37 (1972).
- 17 Suzdalev I.P. Nanotekhnologiya: Fiziko - himiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Nanotechnology: Physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials] (Moscow: Kn. Book. house "LIBROKOM", 2009, 592 p.). [in Russian]
- 18 Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. The Cu-S (Copper-Sulfur) system, J. Phase Equilibria, 4 (3), 254-271 (1983).
- 19 Roseboom E.H. An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfides between 25 and 700 °C, Econ. Geol, 61, 641 -672 (1966).
- 20 Liu H.L., Shi X., Xu F.F., Zhang L.L., Zhang W.Q., Chen L.D., Li Q., Uher C., Day T., and Snyder G.J. Copper ion liquid-like thermoelectrics, Nat. Mater, 11(5), 422-425 (2012).
- 21 Liu H.L., Yuan X., Lu P., Shi X., Xu F.F., He Y., Tang Y.S., Bai S.Q., Zhang W.Q., Chen L.D., Lin Y., Shi L., Lin H., Gao X.Y., Zhang X.M., Chi H., Uher C. Ultrahigh thermoelectric performance by electron and phonon critical scattering in $Cu_2Se_{1-x}I_x$, Adv. Mater, 25, 6607-6612 (2013).

Авторлар туралы мәлімет:

Кутербеков К.А. – физика-математика ғылымдарының докторы, Ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар халықаралық кафедрасының профессоры, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Балапанов М.Х. – физика-математика ғылымдарының докторы, Жалпы физика кафедрасының меңгерушісі, профессор, Башқұрт мемлекеттік университеті, Уфа, Ресей.

Кубенова М.М. – **негізгі автор**, Еуразиялық физика-энергетикалық зерттеулер мен ғылымды қажет ететін технологиялар ғылыми-зерттеу институтының ғылыми қызметкері, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Палымбетов Р.Ш. – 6D060500 – «Ядролық физика» мамандығы бойынша 3 курс докторанты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Сахабаева С.М. – 6D060500 – «Ядролық физика» мамандығы бойынша 3 курс докторанты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Кабышев А.М. – PhD, Ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар халықаралық кафедрасының аға оқытушысы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Бекмырза К.Ж. – PhD, Техникалық физика кафедрасының доцент м.а., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Куланова К.К. – Дене шынықтыру және спорт кафедрасының доцент м.а., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Kuterbekov K.A. – Doctor of physical and mathematical sciences, professor of the International Department of Nuclear Physics, new materials and technologies, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Balapanov M.Kh. – Doctor of physical and Mathematical Sciences, head of the Department of general physics, professor. Bashkir State University, Ufa, Russia.

Kubenova M.M. – **The main author**, Researcher of the Research Institute" Eurasian physics and energy research and high-tech technologies", L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Palymbetov R.Sh. – The 3rd year doctoral student in the specialty 6D060500-Nuclear Physics, N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Sahabayeva S.M. – The 3rd year doctoral student in the specialty 6D060500-Nuclear Physics, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Kabyshv A.M. – Doctor of Philosophy (Ph.D.), Senior Lecturer of the International Department of Nuclear Physics, new materials and technologies, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Bekmyrza K.Zh. – Doctor of Philosophy (Ph.D.), Associate Professor of the Department of Technical Physics, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Kulanova K.K. – Associate Professor of the Department of Physical Culture and Sports, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.