

Фаиз Айгүл

aigul.faiz@mail.ru

«Наноматериалдар және нанотехнологиялар» мамандығының 2-курс магистранты, Л.Н.

Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Ғылыми жетекші – Ф.У.Абуова

Энергияны тұрақты сақтап тұру қоғамда басты мәселе болып отыр, себебі жанатын пайдалы қазбаларды жеткізу азаюда, тиісінше сұраныс өсуде. Осылайша, соңғы жылдарда жаңартылатын энергия көздерін қолданудың альтернативті технологиясын жасап шығаруға деген қызығушылықтың артуы байқалады. Термоэлектрлік әсер жанармаймен электр энергиясы арасындағы ауысуларды тікелей қамтамасыз ете алатын болғандықтан, термоэлектрлік заттар көп сұранысқа ие болып отыр және олар электр энергиясын өндіру және суытуда балама болып отыр. Термоэлектрлік заттардың тиімділігін анықтайтын маңызды параметр, ZT-нің «өлшемсіз сапа көрсеткіші» болып табылады [1].

BiCuSeO оксиселенидтер – соңғы уақытта өзіне көптеген назар аудартуда және болашағы зор термоэлектрлік элементтер ретінде кең ауқымда зерттелуде. Соңғы 3 жыл көлемінде BiCuSeO ZT жүйелері 0,5 – тен 1,4 – ке өсті. Бұл дегеніміз BiCuSeO оксиселенидтер энергияны түрлендірудегі өте сенімді кандидат екендігін көрсетеді. Бұл шолуда біз алдымен BiCuSeO оксиселенидтер жайлы талқылап, олардың кристаллды құрылыстарын, микроқұрылыстарын, электронды құрылыстарын және физико-химиялық қасиетін біріктіреміз. BiCuSeO жүйесінде термоэлектрлік қасиеттерін жақсартуға болатын әдістер көрсетілген. Олар: тасымалдаушылардың концентрациясын жоғарылату, Cu қажеттіліктерін оптимизациялау, шарларды майдалаудың жеңіл әрі оңай әдісі, Pb-ны көпфункционалды қоспалау, текстуралы өңдеу арқылы тыйым салынған аймақтың енін үлкейту және тасымалдаушылардың қозғалысын үлкейту. Сонымен қатар BiCuSeO жүйесіндегі максималды ZT-ны болжаудың теориялық есептеулері көрсетілген [2].

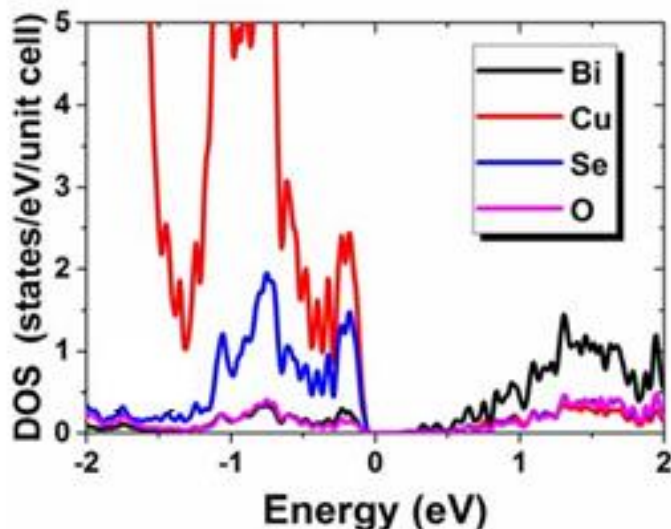
2010 жылдан бастап BiCuSe оксиселенидтері термоэлектрикалық потенциалдық материалдар ретінде қарастырылады. Бұл шолуда біз BiCuSe оксиселенидтерінің кристалликалық құрылымын, микроқұрылымын, электрондық құрылымын, физико-химиялық құрылымын талқылаймыз және біріктіреміз. Әсерлі әдістердің бірігуі, BiCuSe жүйелерінің термоэлектрлік жоғарылатты. Олар: тасымалдаушылардың концентрациясын жоғарылату, Cu қажеттіліктерін оптимизациялау, шарларды майдалаудың жеңіл әрі оңай әдісі, Pb-ны көпфункционалды қоспалау, текстуралы өңдеу арқылы тыйым салынған аймақтың енін үлкейту және тасымалдаушылардың қозғалысын үлкейту. Сонымен қатар BiCuSeO жүйесіндегі максималды ZT-ны болжаудың теориялық есептеулері көрсетілген. Бұл заттардың термоэлектрлік тиімділігін ары қарай арттыруға арналған жоспарды талқылауды ұсынған.

Жұмыста 80–473K температура аралығында Bi^{3+} иондарының La^{3+} иондарымен алмасуының $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) оксиселенидінің транспорттық қасиеттеріне. Жұмыста өткізу аймағының түбі көбінесе атомдардың *bp*-орбиталымен анықталғанын көрсетеді, ал валентті аймақтың төбесі мыстың *3d*-орбитальдары мен селеннің *4d*-орбитальдары арасындағы будандастырумен байланысты. Өткізу аймағының түбінің орнын Bi^{3+} иондарын La^{3+} сирек жер иондармен алмастыру арқылы өзгертуге болады, сонымен қатар, мұндай ауыстыру тыйым салынған аймақтың енін арттыруға және заряд тасығыштардың қозғалғыштығын арттыруға әкеледі деп көрсетілді.

p-типті өткізгішті $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) оксиселенидінің көлемді үлгілерінің, 80–473K температуралар аралығында, транспорттық қасиеттері зерттелді.

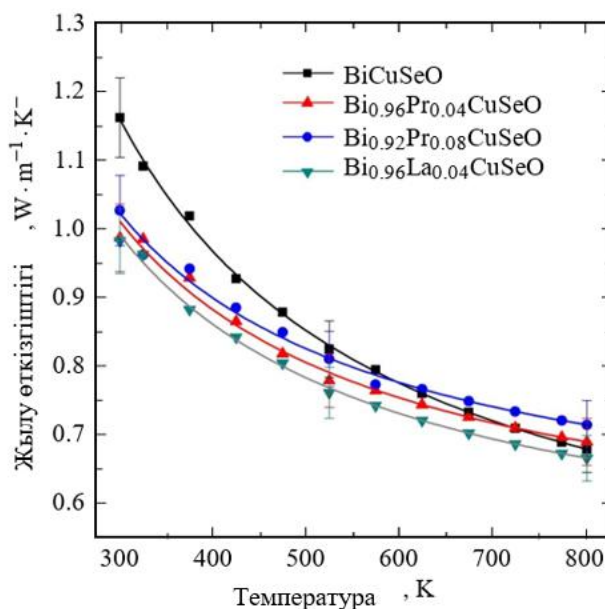
La^{3+} иондарына Bi^{3+} иондарын ауыстыру заряд тасығыштар концентрациясының өсуі нәтижесінде меншікті электркедергісінің азаюына әкеп соқтыратыны анықталды, өз

кезегінде, бұл орын ауыстыру дәрежесі ұлғайған кезде висмут вакансиясының қалыптасуына байланысты.



1 – сурет. 80–473K температура аралығында Bi^{3+} иондарының La^{3+} иондарымен алмасуының $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ оксиселенидінің күй тығыздығы

2-суреттен көретіміздей, лантан концентрациясының өсуімен электркедергінің мәні температураның барлық интервалында төмендейді, бұл орын ауыстыру дәрежесі ұлғайған кезде висмуттың қосымша вакансияларының қалыптастырумен байланысты болуы мүмкін.



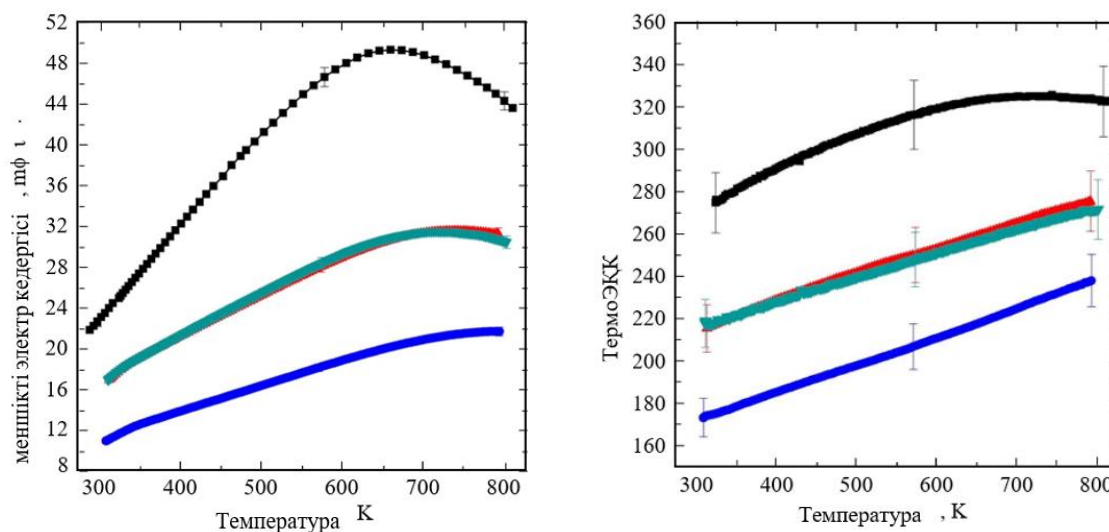
2 – сурет. BiCuSeO оксиселенидінің элементар ұяшық көлемін оптимизациялау

Бұдан басқа, жоғары температура кезінде барлық үлгілер үшін заряд тасығыштардың холлдық қозғалуының мәні іс жүзінде бірдей, ал заряд тасығыштардың концентрациясы лантан құрамының ұлғаюымен өседі.

Біздің ойымызша, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ транспорттық қасиеттерінің мұндай өзгеруі, басқа жұмыстарда көрсетілгеніндей, лантанмен алмастырылғанда висмуттың қосымша вакансияларының пайда болуымен байланысты болуы мүмкін. Bi вакансиясының қалыптасу

энергиясының төмендеуімен қатар, CuSe фазасының болуы бастапқы қосылысты допирлеу кезінде, жұмыста көрсетілгендей, 3-сурет висмуттың қосымша вакансияларының пайда болуына ықпал етуі мүмкін. BiCuSeO p -типті жартылай өткізгішті байланыс екенін ескере отырып, висмут вакансияларының санының артуы заряд тасығыштардың концентрациясының ұлғаюына әкеледі, өйткені висмуттың әрбір вакансиясы $2\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$! $(\text{Bi}_{2-2x}\text{O}_2)_{2(1-3x)}+(\text{Cu}_2\text{Se}_2)_{2-} + 6xh^+$ реакциясына сәйкес үш кемтік жасайды. Бұл отбасының қосылыстары стехиометрияға сезімтал және олардың транспорттық қасиеттері мыс, висмут немесе оттегі бойынша ақаулардың немесе вакансиялардың пайда болуы есебінен қатты түрленуі мүмкін.

Осы жұмыста алынған нәтижелер электр кедергісінің төмендеуі заряд тасымалдаушылардың концентрациясының ұлғаюымен байланысты, бұл висмут вакансиясының пайда болуымен байланысты болуы мүмкін.



3-сурет. BiCuSeO оксиселенидінің элементар ұяшық көлемін оптимизациялау

Осы көзқарас тұрғысынан 2010 жылдан бері перспективалы термоэлектрлік материалдар болып саналатын BiCuSeO оксиселенидтерінің кристалды құрылымын, микроқұрылымын, электрондық құрылымын және физико-химиялық қасиеттерін зерттеп, қорытындыладық. Бүгінгі күні BiCuSeO оксиселенидтеріне көбірек көңіл бөлініп, белсенді зерттелуде және ZT термоэлектрлік сипаттамалары оңтайлы ендірілген материалдарды тексуралау арқылы бастапқы BiCuSeO -дан 1.4-ге дейін айтарлықтай өсетіндігін көрсетті. BiCuSeO -ның өте төмен жылу өткізгіштік деңгейі, бұл электр тасымалдаудың қасиеттерін жақсарту арқылы ZT -ні арттырудың ең тиімді әдісі екендігін анықтадық. Соңғы үш жылда BiCuSeO жүйелерінде көптеген дәрежеде тиімді әдістер қолданылды, олар ендіруге байланысты тасушы концентрациясын оңтайландыруды, диапазондағы алшақтықты түзетуді және текстураның көмегімен тасымалдаушылардың қозғалысын арттыруды қамтиды.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.*, 1965, v. 140, p. A1133—A1138.
2. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a planewave basis set // *Phys. Rev.*, 1996, v. B 54, p. 11169—11186.