



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ТҰҢҒЫШ ПРЕЗИДЕНТІ - ЕЛБАСЫНЫҢ ҚОРЫ

«ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ БІЛІМ – 2017»

студенттер мен жас ғалымдардың
XII Халықаралық ғылыми конференциясының
БАЯНДАМАЛАР ЖИНАҒЫ

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
XII Международной научной конференции
студентов и молодых ученых
«НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ – 2017»

PROCEEDINGS
of the XII International Scientific Conference
for students and young scholars
«SCIENCE AND EDUCATION - 2017»



14th April 2017, Astana



**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ**

**«Ғылым және білім - 2017»
студенттер мен жас ғалымдардың
XII Халықаралық ғылыми конференциясының
БАЯНДАМАЛАР ЖИНАҒЫ**

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
XII Международной научной конференции
студентов и молодых ученых
«Наука и образование - 2017»**

**PROCEEDINGS
of the XII International Scientific Conference
for students and young scholars
«Science and education - 2017»**

2017 жыл 14 сәуір

Астана

УДК 378

ББК 74.58

Ғ 96

Ғ 96

«Ғылым және білім – 2017» студенттер мен жас ғалымдардың XII Халықаралық ғылыми конференциясы = The XII International Scientific Conference for students and young scholars «Science and education - 2017» = XII Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Наука и образование - 2017». – Астана: <http://www.enu.kz/ru/nauka/nauka-i-obrazovanie/>, 2017. – 7466 стр. (қазақша, орысша, ағылшынша).

ISBN 978-9965-31-827-6

Жинаққа студенттердің, магистранттардың, докторанттардың және жас ғалымдардың жаратылыстану-техникалық және гуманитарлық ғылымдардың өзекті мәселелері бойынша баяндамалары енгізілген.

The proceedings are the papers of students, undergraduates, doctoral students and young researchers on topical issues of natural and technical sciences and humanities.

В сборник вошли доклады студентов, магистрантов, докторантов и молодых ученых по актуальным вопросам естественно-технических и гуманитарных наук.

УДК 378

ББК 74.58

ISBN 978-9965-31-827-6

©Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия
ұлттық университеті, 2017

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО УРОВНЯ ЛЕГИРОВАНИЯ BiCuSeO С ПОМОЩЬЮ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ МЕТОДОВ

Ашим Ержан Жамбылулы

Студент 4-го курса Физико-технического факультета,

ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан

Научный руководитель – Т.М. Инербаев

Использование технологий, работающих на электричестве улучшило качество жизни человека, однако человечество беспокоит вопрос о добыче электроэнергии на фоне сокращающихся запасов ископаемых ресурсов и их влияния на экологию. Решение проблемы должно обеспечить устойчивое развитие и включать возобновляемые источники энергии, чтобы уменьшить зависимость от ископаемых ресурсов. Термоэлектрические материалы (далее ТМ) можно использовать в генераторах, которые напрямую преобразуют использованное, геотермальное и другое тепло в электрический ток за счет так называемого эффекта Зеебека(Seebeck). Технологически необходимо использовать подходящие материалы с высокой эффективностью (высокой добротностью). Добротность – безразмерная величина, которая определяется по формуле[2]

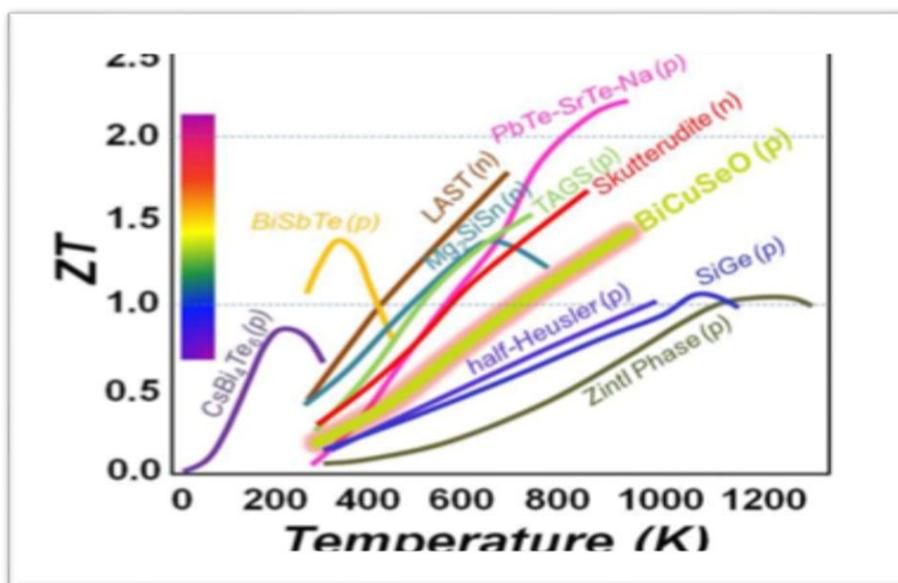


Рисунок 1 - Зависимость добротности ZT от температуры T для ряда термоэлектрических материалов (ТМ)[1]

$$ZT = S^2 \sigma T / k \quad (1)$$

Где ZT - добротность, S – коэффициент Зеебека, σ – электрическая проводимость, T - температура, k - теплопроводность. Таким образом, высокая добротность следует из высокого коэффициента Зеебека и электрической проводимости а также низкой теплопроводности. S , σ – являются электронными транспортными коэффициентами, тогда как теплопроводность бывает электронной и фононная, в данной работе мы будем апеллировать величиной $PF=S^2\sigma$, который называется фактором силы и учитывает электронную природу термоэлектрических явлений.

BiCuSeO стал активно изучаться с 2010 года, когда было предположено, что это соединение является потенциальным ТМ[3]. На (Рисунок 1) представлены и другие соединения с достаточно высокой добротностью на уровень 2014г. BiCuSeO(p) достигает

$ZT=1$ при $T < 650$ К, и монотонно возрастает до 1,4 при температуре 950 К[4]. Средняя добротность количественно представлена как площадь под кривой добротности и осью с температурой является характеристикой, удобной для оценки приспособленности к полевым условиям. Видно, что средняя добротность BiCuSeO превосходит среднюю добротность большинства ТМ. Более того, в сравнении с ТМ на основе тяжелых металлов, BiCuSeO состоит из нетоксичных, относительно дешевых элементов, что делает его потенциальным кандидатом ТМ в генераторах для переработки лишнего(отходного) тепла. BiCuSeO кристаллизуется как слоистая ZrCuSiAs структура[5] с тетрагональной элементарной ячейкой $a = b = 3.9273$ Å, $c = 8.9293$ Å, $Z = 2$, пространственная группа $P4/nmm$ (129) (

Рисунок 2).

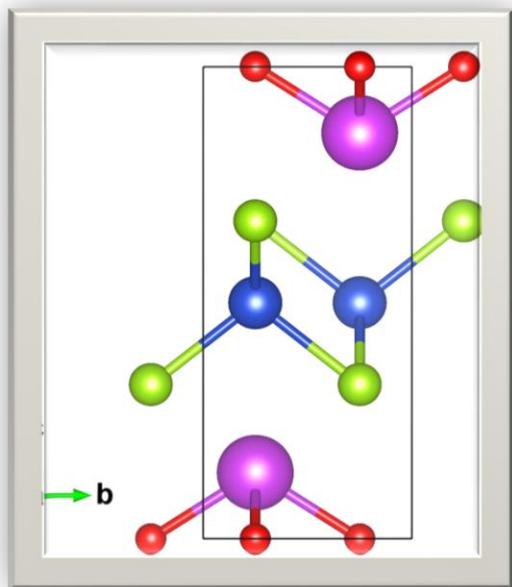
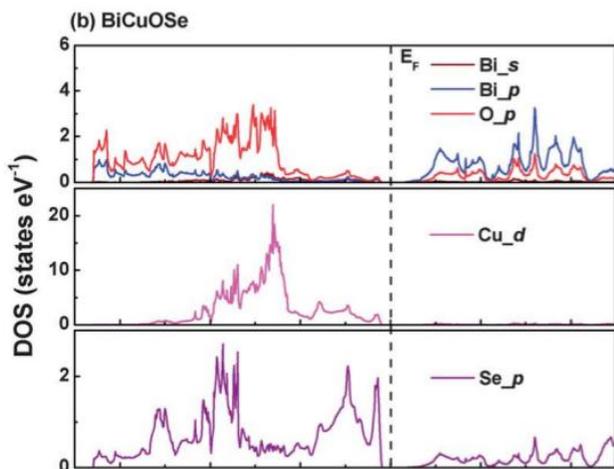


Рисунок 2 - Слоистая структура BiCuSeO, проектированная на плоскость YZ(bc)

Детали вычислений

Электронные и фоновые транспортные коэффициенты были подробно рассмотрены в рамках теории Грина-Кубо(Green-Kubo) [6, 7] и транспортной теории Больцмана [8, 9]. Последняя используется на протяжении всей данной работы, для нее электронная структура и динамика решетки являются необходимыми начальными данными, их можно посчитать с помощью первопринципных методов. Мы используем Vienna ab initio Simulation Package (VASP)[10-12]. В качестве образца для вычислений мы выбрали структуру с 8 атомами. Также, как это делалось в одной из предыдущих работ[13], мы применили упрощенный LSDA+U подход, введенный Дударевым[14], $U=4$ еV, поставили сетку из $31 \times 31 \times 31$ к-точек при оптимизации структуры и из $41 \times 41 \times 17$ к-точек для вычисления электронной структуры[15]. Вычисления термоэлектрических величин мы провели с помощью кода BoltzTraP[16].



Результаты

Рисунок 4 - Проецированный DOS, вычисленный Zou et al.[13]

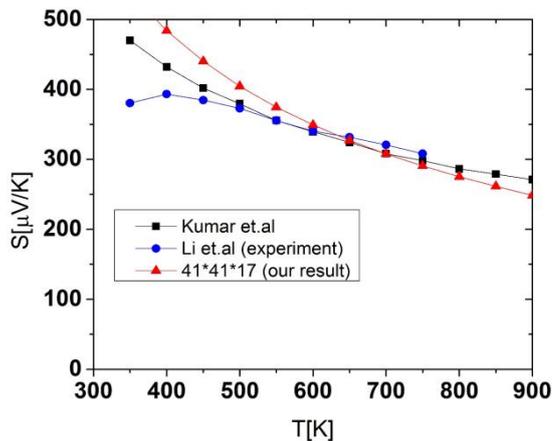


Рисунок 3 - Коэффициент Зеебека в зависимости от температуры, по сравнению с Kumar et al(theory) и Li et al.(exp.)

В этом разделе представлены результаты наших вычислений в сравнении с результатами уже проведенных исследований. Постоянные параметры решетки,

вычисленные в нашей работе равны $a=b=3.95 \text{ \AA}$, $c=9.08 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с результатами эксперимента[17].

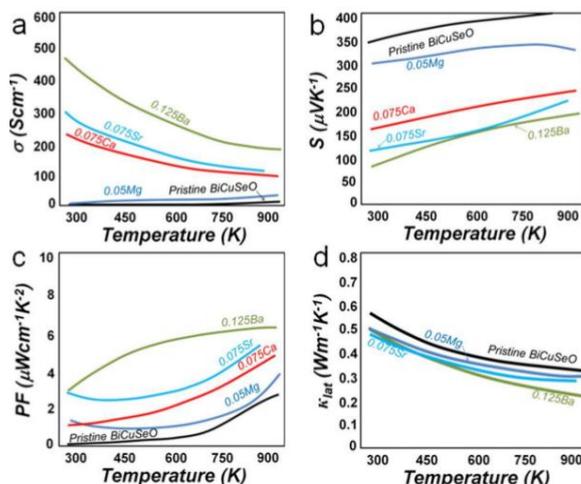


Рисунок 5 - Термоэлектрические характеристики $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{CuSeO}$ ($\text{M}=\text{Mg}$, Ca , Sr и Ba). Зависимость (а) электропроводности, (б) Коэффициента Зеебека, (с) фактора силы и (д) кристаллической теплопроводности от температуры (график заимствован из источника [1]).

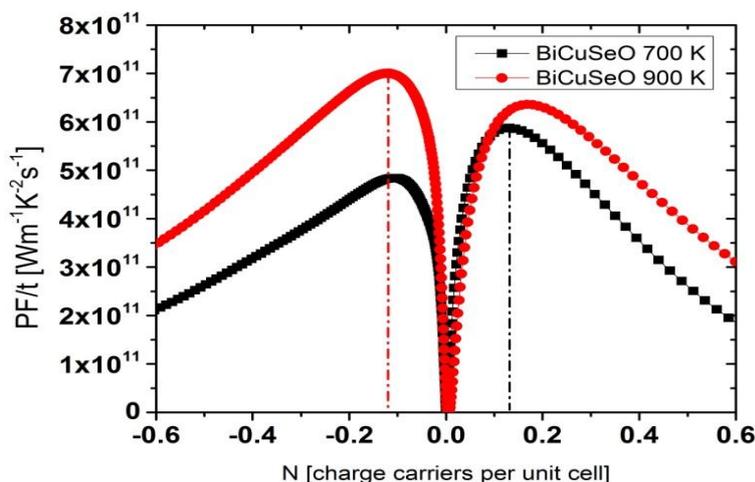


Рисунок 6 - Теоретически рассчитанный фактор силы, деленный на время релаксации в зависимости от концентрации носителей заряда в элементарной ячейке при двух различных температурах

Термоэлектрические характеристики. Для того, чтобы предсказать оптимальный уровень легирования, нужно убедиться в правильности выбранного метода и его согласованности с экспериментом. Поэтому посмотрим на (Рисунок 3), где сравниваются Коэффициент Зеебека в зависимости от температуры с экспериментальными и аналогичными исследованиями. (Рис.5) демонстрирует зависимость концентрации носителей заряда от температуры в сравнении с Kumar et al. видно, что существуют небольшие отличия, но поведение кривых совпадает, что также является неплохим результатом. Теперь обратим внимание на результаты экспериментов с легированием чистого BiCuSeO

различными материалами и приведем график наиболее оптимального уровня легирования для $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{CuSeO}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ и Ba) [18-21]) на данный момент. Из (Рисунок 5) Видно, что наиболее оптимальной примесью является Ba^{2+} с уровнем замены Bi^{3+} $x=0.125$. Результаты вычислений Zou et al.[13] и наши результаты (Рисунок 6) показывают, что наиболее оптимальный фактор силы для ТМ р-типа при 700 К располагается при уровне $x=0.125$ на элементарную кристаллическую ячейку.

Для достижения этого уровня в эксперименте идеально подошел Ba^{2+} потому что зоны, обусловленные барьером расположены глубоко в валентной зоне (Рисунок 4). Это означает,

что легируя образец барьером мы практически сохраняем зонную структуру. При температуре 700 К проводники р-типа являются более эффективными, если судить по фактору силы. Теперь посмотрим на поведение фактора силы в ТМ п-типа только при температуре 900 К (Рисунок 6), видно, что фактор силы принимает максимум при концентрации зарядов - 0.120, то есть при наличии 0.120 электронов на элементарную ячейку. Пока нет данных о практическом достижении такой концентрации заряда, но основываясь на результатах данных расчетов можно предположить, что при сохранении зонной структуры (то есть замене Bi^{3+} на металл M^{4+}) и теплопроводности, такая электронная конфигурация будет самой выгодной и приведет к увеличению добротности. Из наших расчетов для 900 К также видно, что уровень легирования барьером Ba 0.125 не является самой выгодной электронной конфигурацией(Рисунок 6).

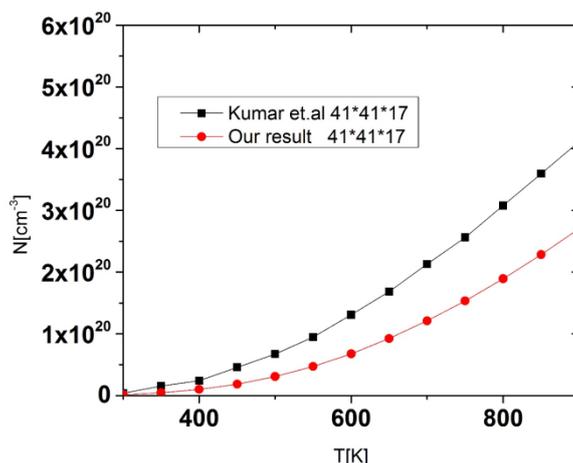


Рисунок 7 - Зависимость концентрации носителей заряда от температуры в сравнении с Kumar et al.

Эксперимент показывает[20], что поведение образца при уровне легирования до 0.125 монотонно возрастает, достигает пика при 0.125 и уменьшается при 0.150, если тенденция на уменьшение ZT сохранится, то наши предположения об эффективном уровне легирования не будут совпадать с экспериментальными расчетами, тому причиной является увеличение электронной части теплопроводности. Действительно, если помимо фактора силы учесть электронную теплопроводность, то будет видно, что оптимальный уровень легирования уходит в область меньшей концентрации дырок $x=0.086$ (Рис.8). Если при данных значениях x учесть фононную(кристаллическую) теплопроводность, которая уменьшается с увеличением количества примесных атомов[20], то есть при росте x , то максимальный ZT будет наблюдаться при $0,126\pm 0,04$, что согласуется с результатами экспериментов.

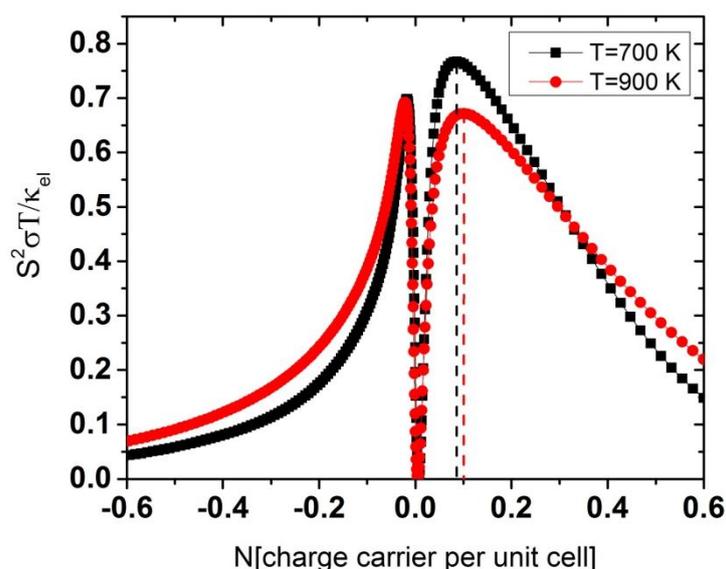


Рисунок 8 - Теоретически рассчитанное отношение фактора силы на электронную теплопроводность, деленный на время релаксации в зависимости от концентрации носителей заряда в элементарной ячейке при двух различных температурах

Заключение

Приведенные в данной работе вычисления согласуются с результатами предыдущих теоретических расчетов и экспериментальных измерений. Показано, что при правильном выборе расчетных подходов можно вычислить термоэлектрические коэффициенты, обусловленные электронами в системе. Также мы попытались объяснить результаты экспериментальных измерений с позиции теории функционала плотности. Если же сначала провести правильные расчеты еще не изученного экспериментально ТМ, то можно предсказать оптимальный уровень легирования, а значит найти эффективные термоэлектрические материалы и сэкономить большое количество ресурсов экспериментальных лабораторий.

Список использованных источников

1. Zhao, L.-D., et al., BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials. *Energy & Environmental Science*, 2014. 7(9): p. 2900-2924.
2. Slack, G.A., *CRC Handbook of Thermoelectrics*. 1995, CRC Press. 407–440.
3. Shao, D.F., et al., Enhanced low temperature thermoelectric performance of Ag-doped BiCuSeO. *Applied Physics Letters*, 2014. 105(8): p. 082109.
4. Sui, J., et al., Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides. *Energy & Environmental Science*, 2013. 6(10): p. 2916-2920.
5. Kusainova, A., et al., New layered compounds with the general composition (MO)(CuSe), where M= Bi, Nd, Gd, Dy, and BiOCuS: Syntheses and crystal structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994. 112(1): p. 189-191.
6. Green, M.S., Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 1954. 22(3).
7. Kubo, R., Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1957. 12(6): p. 570-586.
8. Ziman, J.M., *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. 2001, USA: Oxford University Press.
9. Tritt, T.M., *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*. 2004: Springer.

10. Kresse, G. and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999. 59(3): p. 1758-1775.
11. Kresse, G. and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996. 6(1): p. 15-50.
12. Kresse, G. and J. Hafner, Ab initio. *Physical Review B*, 1993. 47(1): p. 558-561.
13. Zou, D., et al., Electronic structures and thermoelectric properties of layered BiCuOCh oxychalcogenides (Ch = S, Se and Te): first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. 1(31): p. 8888-8896.
14. Dudarev, S.L., et al., Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B*, 1998. 57(3): p. 1505-1509.
15. Kumar, S. and U. Schwingenschlogl, Lattice thermal conductivity in layered BiCuSeO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. 18(28): p. 19158-19164.
16. Madsen, G.K.H. and D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 2006. 175(1): p. 67-71.
17. H. Kamioka, H.H., M. Hirano, K. Ueda, T. Kamiya and H. Hosono, *Journal of Luminescence* 2005(112): p. 66-70.
18. Li, J., et al., Thermoelectric properties of Mg doped p-type BiCuSeO oxyselenides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. 551: p. 649-653.
19. Pei, Y.-L., et al., High thermoelectric performance of oxyselenides: intrinsically low thermal conductivity of Ca-doped BiCuSeO. *NPG Asia Mater*, 2013. 5: p. e47.
20. Li, J., et al., A high thermoelectric figure of merit $ZT > 1$ in Ba heavily doped BiCuSeO oxyselenides. *Energy & Environmental Science*, 2012. 5(9): p. 8543-8547.
21. Zhao, L.D., et al., Bi $_{1-x}$ Sr $_x$ CuSeO oxyselenides as promising thermoelectric materials. *Applied Physics Letters*, 2010. 97(9): p. 092118.

УДК 547.52; 539.89

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА CaCO₃ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВНЕШНИХ УСЛОВИЯХ. РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Бактыбаева Д.

Студент 4-го курса Физико - технического факультета, ЕНУ им. Л.Н.Гумилева,
Астана, Казахстан
Научный руководитель - А.У. Абуова

Карбонат кальция (CaCO₃) является одним из наиболее распространенных минералов на поверхности Земли, что имеет большое значение в качестве минералообразующих минералов в геологической науке. Он играет ключевую роль в глобальном круговороте углерода на Земле. Кроме того, он широко используется для многих промышленных применений, таких как наполнители и пигменты в бумагах, пластмассах, красках и покрытиях из-за его высокой яркости, эффективного рассеяния света и сравнительной дешевизны [1, 2]. Поэтому CaCO₃ интенсивно изучалось множеством исследователей в различных областях исследований. В данной работе рассматривались исследовались динамики решетки и термодинамических свойств кристалла арагонита как перспективного материала для применений в области нелинейной оптики [3, 4].

Для проведение расчетов был выбран метод теории функционала плотности (ТФП) с использованием метода проекционно-присоединенных *плоских волн* с функционалами LDA и PBE. Все расчеты были проведены с использованием программного комплекса VASP 5.3.3 [5].

В расчетах был использован набор PAW псевдопотенциалов для валентных электронов – Ca, C, O с приведенной предельной энергией и/или приведенным количеством