

ISSN (Print) 2616-6836
ISSN (Online) 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**

№3(132)/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.
Алдонгаров А.А.
Балапанов М.Х.
Бахтизин Р.З.
Даулетбекова А.Қ.
Ержанов Қ.Қ.
Жұмаділов Қ.Ш.
Здоровец М.
Қадыржанов Қ.Қ.
Кайнарбай А.Ж.
Козловский А.Л.
Кутербеков Қ.А.
Луцкий А.Ч.
Попов А.И.
Морзабаев А.К.
Мырзақұлов Р.Қ.
Нұрахметов Т.Н.
Сауытбеков С.С.
Салиходжа Ж.М.
Скуратов В.А.
Тлеуенов С.К.
Усеинов А.Б.
Хоши М.
Шункеев Қ.Ш.

ф.-м.ғ. докторы, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ(Қазақстан)
PhD, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
ф.-м.ғ.д., проф., Башқұрт мемлекеттік университеті (Ресей)
ф.-м.ғ.д., проф., Башқұрт мемлекеттік университеті (Ресей)
ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
ф.-м.ғ.к., PhD, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
PhD, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ(Қазақстан)
ф.-м.ғ.д., проф., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
PhD, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
ф.-м.ғ.д., проф., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
ф.-м.ғ.д., проф., Тарту университеті (Эстония)
ф.-м.ғ.д., проф., Латвия университеті (Латвия)
ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
ф.-м.ғ.д., проф., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ(Қазақстан)
ф.-м.ғ.д., проф., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
ф.-м.ғ.д., проф., Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ (Қазақстан)
ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
ф.-м.ғ.д., проф., Біріккен ядролық зерттеулер институты (Ресей)
ф.-м.ғ.д., проф., Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
PhD, Л.Н. Гумилев ат. ЕҰУ (Қазақстан)
PhD, проф., Коши университеті (Жапония)
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. Басуға 28.09.2020 ж. қол қойылды. 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)

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)
Kadyrzhanov 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. Signed in print 28.09.2020. 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)
Кутербеков 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. Подписано в печать 28.09.2020 г. 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)

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

№3(132)/2020

МАЗМҰНЫ

<i>Жасыбаева М.Б., Есмаханова К.Р.</i> Дарбу түрлендіруі және Фокас-Ленэллс теңдеуінің нақты бір солитонды шешімі	8
<i>Горлачев И., Глуценко Н., Иванов И., Киреев А., Курахмедов А., Платов А., Самбаев У., Здоровец М.</i> Нысаналы атомдарды ауыр иондармен қоздыруға арналған РІХЕ әдісінің шектері	14
<i>Ерғалиев Д.С., Әбдірашев Ө.К., Жумабаева А.С.</i> Робототехникалық құрылғылар кешенін ақпараттық-метрологиялық қамтамасыз ету	25
<i>Қаптағай Г., Сандибаева Н., Байқадамова Л., Утебаева А.</i> Сутегін өндірудегі кобальт шпинелінің энергетикалық сипаттамаларын жақсартудағы азоттың рөлі	30
<i>Әбуова А.Ү., Инербаев Т.М., Әбуова Ф.Ү., Сазанбай А., Нураканов А.</i> Төмен өлшемді допирленген термоэлектрикте зарядтау динамикасы	36
<i>Ногай А.А., Стефанович С.Ю., Салиходжа Ж.М., Ногай А.С.</i> Қатты ерітінділеріндегі иондық өткізгіштік және фазалық ауысулар $\text{Na}_3\text{Sc}_{2(1-x)}\text{Yb}_{2x}(\text{PO}_4)_3$	44
<i>Ногай А.С., Ускенбаев Д.Е.</i> Платинасыз катализаторлары бар Nafion мембраналарында поляризациялық және өткізгіш қасиеттері	51
<i>Бимуханов А.Н., Алдонгаров А.А.</i> $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ бейтарап гексакоординация кешенінің дұрыс геометриялық параметрлерін болжау үшін функционалдық үйлесімділік пен тығыздықтың функционалды теориясының негіз жиынтықтарын сынау	59
<i>Базарбек А.Б., Сағатов Н.Е., Инербаев Т.М., Акилбеков А.Т.</i> Жоғары қысымда никель фосфидтерінің тұрақтылығын алғашқы принципті есептеу	67
<i>Карипбаев Ж.Т., Мусаханов Д.А., Лисицын В.М., Алпысова Г.К., Куженова А., Усеинов А.Б., Абдрахметова А.А., Байжуманов М.Ж.</i> Радиация өрісінде синтезделген YAG:Ce негізіндегі люминофорлардың импульстік фотолюминесценциясы	74

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

№3(132)/2020

CONTENTS

<i>Zhassymbayeva M.B., Yesmakhanova K.R.</i> Darboux transformation and exact one-soliton solution of the Fokas-Lenells equation	8
<i>Gorlachev I., Gluchshenko N., Ivanov I., Kireev A., Kurakhmedov A., Platov A., Sambayev Ye., Zdorovets M.V.</i> The limits of the PIXE method for excitation of target atoms by heavy ions	14
<i>Yergaliyev D.S., Abdirashev O.K., Zhumabaeva A.S.</i> Information and metrological support for the complex of robotic devices	25
<i>Kaptagay G., Sandibaeva N., Baikadamova L., Utebaeva A.</i> Role of nitrogen for enhancement energetically characteristics in producing hydrogen	30
<i>Abuova A.U., Inerbaev T.M., Abuova F.U., Sazanbay A., Nurakanov A.</i> Charging dynamics in a low-dimensional doped thermoelectric	36
<i>Nogai A.A., Stefanovich S.Yu., Salikhodja J.M., Nogai A.S.</i> Ionic conductivity and phase transitions in solid solutions $\text{Na}_3\text{Sc}_{2(1-x)}\text{Yb}_{2x}(\text{PO}_4)_3$	44
<i>Nogai A.S., Uskenbayev D.E.</i> Polarizing and conductive properties in Nafion membranes with platinum-free catalysts	51
<i>Bimukhanov A.N., Aldongarov A.A.</i> Testing of combinations of Density Functional Theory functionals and basis sets for predicting correct geometrical parameters of neutral hexacoordinated $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ complex	59
<i>Bazarbek A.B., Sagatov N.E., Inerbaev T.M., Akilbekov A.T.</i> First principle calculations of the stability of nickel phosphides at high pressures	67
<i>Karipbaev Zh., Musahanov D., Lisitsyn V., Alpyssova G., Kukenova A., Usseinov A., Abdrahmetova A., Baizhumanov M.</i> Pulsed photoluminescence of YAG: Ce phosphors synthesized in the radiation field	74

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Жасыбаева М.Б., Есмаханова К.Р.</i> Преобразование Дарбу и точное односолитонное решение уравнения Фокаса-Ленэлла	8
<i>Горлачев И., Глущенко Н., Иванов И., Киреев А., Курахмедов А., Платов А., Самбаев Е., Здоровец М.</i> Пределы определения РИХЕ метода при возбуждении атомов мишени тяжелыми ионами	14
<i>Ергалиев Д.С., Абдирашев О.К., Жумабаева А.С.</i> Информационно-метрологическое обеспечение комплекса робототехнических устройств	25
<i>Каптагай Г., Сандибаева Н., Байкадамова Л., Утебаева А.</i> Роль азота в совершенствовании энергетических характеристик шпинели кобальта для производства водорода	30
<i>Абуова А.У., Инербаев Т.М., Абуова Ф.У., Сазанбай А., Нураканов А.</i> Зарядовая динамика в низкоразмерном допированном термоэлектрике	36
<i>Ногай А.А., Стефанович С.Ю., Салиходжа Ж.М., Ногай А.С.</i> Ионная проводимость и фазовые переходы в твердых растворах $\text{Na}_3\text{Sc}_{2(1-x)}\text{Yb}_{2x}(\text{PO}_4)_3$	44
<i>Ногай А.С., Ускенбаев Д.Е.</i> Поляризационные и проводящие свойства в мембранах типа NaFop с безплатиновыми катализаторами	51
<i>Бимуханов А.Н., Алдонгаров А.А.</i> Тестирование комбинаций функционалов и базисных наборов теории функционала плотности для предсказания правильных геометрических параметров нейтрального гексакоординационного комплекса $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$	59
<i>Базарбек А.Б., Сагатов Н.Е., Инербаев Т.М., Акилбеков А.Т.</i> Первопринципные расчеты стабильности фосфидов никеля при высоких давлениях	67
<i>Карипбаев Ж.Т., Мусаханов Д.А., Лисицын В.М., Алпысова Г.К., Куженова А., Усеинов А.Б., Абдрахметова А.А., Байжуманов М.Ж.</i> Импульсная фотолуминесценция синтезированных в поле радиации люминофоров на основе YAG:Ce	74

МРНТИ: 29.19.03

Г. Каптагай, Н. Сандибаева, Л. Байкадамова, А. Утебаева

*Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан
(E-mail: gulbanu.kaptagai@mail.ru, ns_nasira@mail.ru, baikadamova@mail.ru, utebaeva@mail.ru)*

Роль азота в совершенствовании энергетических характеристик шпинели кобальта для производства водорода

Аннотация: в статье представлены результаты теоретического исследования внедрения примеси азота в объемную структуру оксида кобальта в целях его применения в качестве катализатора для адсорбции и расщепления молекулы воды. Представлены значения заряда на соседних ионах Со при различных значениях концентрации допанта.

Ключевые слова: шпинель кобальта, допант, концентрация, DFT+U вычисления, Бадэровские заряды.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2020-132-3-30-35>

Поступила: 10.08.2020/ Допущена к опубликованию: 21.09.2020

Введение. Реакция выделения кислорода (РВК) является важным процессом для многих быстро развивающихся прикладных применений, таких как преобразование энергии и хранение [1]. Устройства для расщепления воды, некоторые типы топливных элементов, а также аккумуляторные батареи требуют эффективного электрокатализатора РВК. Производительность катализатора зависит от перенапряжения. Оксиды благородных металлов RuO_2 и IrO_2 с низким перенапряжением показывают высокую производительность [2]. Однако стоимость этих материалов ограничивает их применение. Относительно низкое перенапряжение Co_3O_4 делает его недорогой альтернативой катализаторам на основе благородных металлов для РВК [3,4].

Многочисленные работы показывают, что перенапряжения оксидного катализатора могут быть снижены посредством введения примесей [5-7]. Наши более ранние исследования подтверждают, что внедрение примеси фтора в Co_3O_4 снижает перенапряжение, что приводит к усилению каталитической активности [6]. Недавнее экспериментальное исследование [8] показало, что внедрение примеси азота в Co_3O_4 в сочетании с кислородными вакансиями снижает перенапряжение, улучшая общую электрокаталитическую активность РВК.

В нашей предыдущей работе [9] мы показали, что N-допированный объем Co_3O_4 является структурно стабильным. Легирование азотом снижает степень окисления катионов Со, что делает их более каталитически активными. В настоящей работе мы исследуем взаимодействие атомов легирующей примеси в поверхностных плоскостях. Наиболее стабильной является поверхность (001) оксида кобальта [3].

Метод и модель. Расчеты были проведены методом теории функционала плотности (DFT) [10], реализованного в компьютерном коде VASP 5.4 [11]. Применимость метода к исследуемой системе уже была проверена [6]. Электроны ядра замещались потенциалами US (ultrasoft) (табл.1) методом PAW (projected augmented waves, метод присоединенных плоских волн) [12].

Обменная корреляция описывалась функционалом PBE [13]. Хорошо известно, что гибридные обменно-корреляционные функционалы (например, B3LYP, B3PW) дают более точную запрещенную зону, что было вновь продемонстрировано в недавних исследованиях для сложных оксидов [14,15]. Однако чистая функция DFT PBE, представленная в настоящем исследовании, обеспечивает достаточную эффективность для энергетики примеси, требующей гораздо меньших вычислительных ресурсов. Поправка Хаббарда $U-J = 3$ эВ [16] была применена к d-электронам атомов Co_{tet} и Co_{oct} . Значение $U-J = 3$ было успешно

протестировано в выполненном ранее моделировании [6]. Спин-поляризация осуществлялась в антиферромагнитном порядке типа А (ААФ), чередуясь на плоскостях Co_{tet} . Зона Бриллюэна [17] была выбрана по схеме Монхорста-Пака в виде сетки $4 \times 4 \times 2$ [18]. Сходимость для плотности сетки К-точки была достигнута с точностью 10^{-2} эВ. Простой волновой базисный набор имеет отсечение кинетической энергии 550 эВ. Перераспределение заряда была проанализировано методом Бадера [19], как это реализовано в [20,21].

Поверхность моделировалась 11-плоскостными плитами (рис. 1), терминирующихся с обоих концов плоскостями $(0\ 0\ 1)$ $\text{Co}_{0.5}$ [3] с поверхностной ячейкой $A_0 \times A_0$ и вакуумным зазором $3A_0$. Квадратная форма плоскости (001) в объеме преобразуется в объемную ромбическую ячейку поверхности с углом между базисными векторами $90,7^\circ$, как показано на рис. 2.

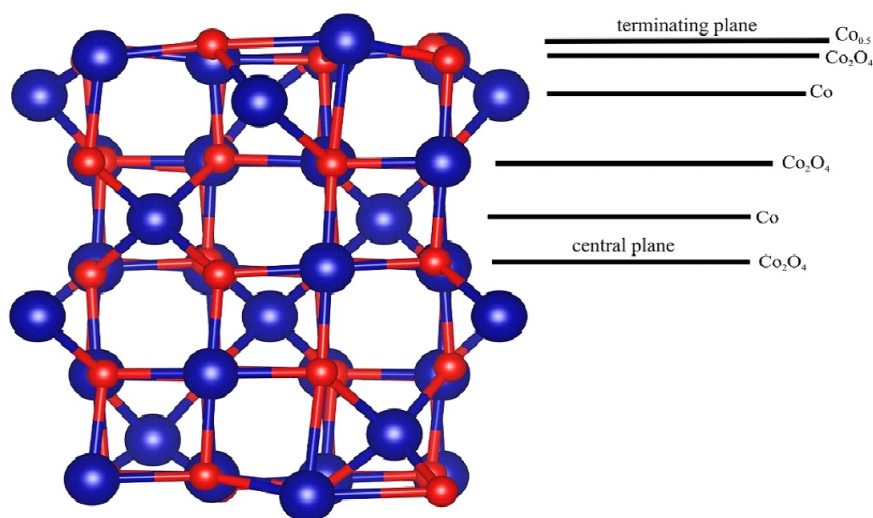


Рисунок 1 – Вид сбоку поверхностной модели $\text{Co}_{0.5}$ -терминированной $(0\ 0\ 1)$ Co_3O_4 . Терминация $\text{Co}_{0.5}$ смоделирована удалением половины атомов Co из исходной $(0\ 0\ 1)$ плоскости Co . Терминирующая плоскость $\text{Co}_{0.5}$ сильно смещена в сторону подповерхностной плоскости Co_2O_4

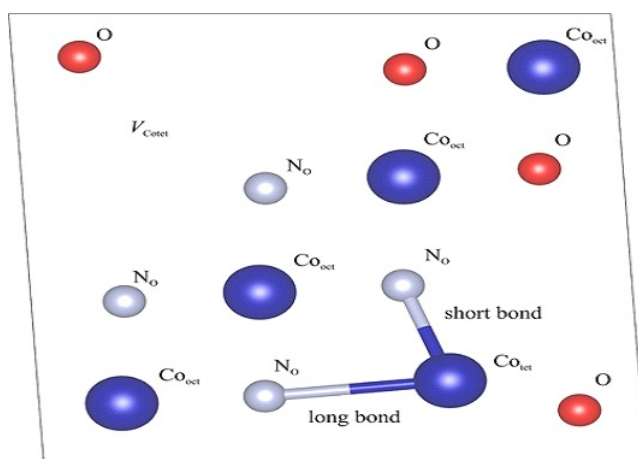


Рисунок 2 – Вид сверху 50%-ной допированной $\text{Co}_{0.5}$ -терминированной $(0\ 0\ 1)$ поверхности Co_3O_4 . Терминирующая плоскость $\text{Co}_{0.5}$ содержит один атом Co_{tet} в этой конкретной ромбической поверхностной ячейке $a_0 \times a_0$. Все остальные атомы на рисунке расположены в подповерхностной плоскости $\text{Co}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_x$ ($x = 2$ для 50%)

Легирование осуществлялось замещением атомов кислорода в подповерхностной плоскости Co_2O_4 атомами азота (N_O). Концентрация легирующей примеси в подповерхностной

плоскости была выбрана равной 12,5, 25, 50 и 100%. Такие высокие концентрации используются для качественного воздействия на допинговые эффекты. Из – за вакансии Co (V_{Co}) в терминирующей плоскости $\text{Co}_{0.5}$ оставшийся атом Co_{tet} образует два типа неэквивалентных связей с атомами O в подповерхностной плоскости Co_2O_4 –длинные и короткие. Легирование в концентрации 12,5% было произведено путем замены атома кислорода для обоих типов этих связей Co_{tet} - O . Для 25%-ной концентрации два атома азота были помещены на кратчайшем расстоянии от атома Co_{tet} в терминирующей плоскости. 50%-ная концентрация была получена путем окружения одного атома Co_{oct} в подповерхностной плоскости. В этой конфигурации Co_{tet} из терминирующей плоскости также создает одну короткую и одну длинную связь Co - O (рис. 1). А 100%-ная концентрация N была достигнута замещением всех атомов кислорода в подповерхностной плоскости Co_2O_4 .

Результаты. Энергетическое взаимодействие между атомами легирующей примеси измерялось относительно одиночного атома в подповерхностной плоскости, наименьшая возможная в модели концентрация-12,5% (таблица 1).

Таблица 1 - Энергия взаимодействия между атомами N_O в подповерхностной плоскости $\text{Co}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_x$

Концентрация N , %	N_O - N_O взаимодействие на один атом N , эВ
12.5 (длинный N_O - Co_{tet} связь)	0 (reference)
12.5 (короткий N_O - Co_{tet} связь)	0.56
25 (2 длинный N_O - Co_{tet} связь)	0.24
25 (2 короткий N_O - Co_{tet} связь)	-0.34
50 (4 N_O вокруг Co_{oct})	-0.03
50 (4 N_O вокруг Co_{tet})	-0.12
100	-

Энергия образования (замещения) была исключена из уравнения энергии взаимодействия:

$$E_{int} = (E_m \text{N} + (m - 1)E_{undoped} - m * E_{single} \text{N}) / m$$

где m - число атомов легирующей примеси в системе.

Анализ перераспределения плотности электронного заряда по отношению к допированной поверхности показал, что ионы азота, будучи менее отрицательными, чем ионы кислорода, в большинстве случаев делают ближайшие катионы Co менее положительно заряженными (рис. 3, табл.2).

Атомная схема такая же, как на рисунке 2. Карта разностной электронной плотности смоделирована относительно недопированной поверхности. Пунктирные (синие), сплошные (красные) и пунктирные (черные) изолинии обозначают уровни отрицательного, положительного и нейтрального зарядов электронов соответственно.

Однако в некоторых конфигурациях, где поблизости нет Co_{tet} из 3-й плоскости, ближайший к N ионам Co_{tet} из терминирующей плоскости становится еще более положительным. Самая высокая возможная концентрация в нашей модели делает все поверхностные, а также подповерхностные катионы Co , менее положительными.

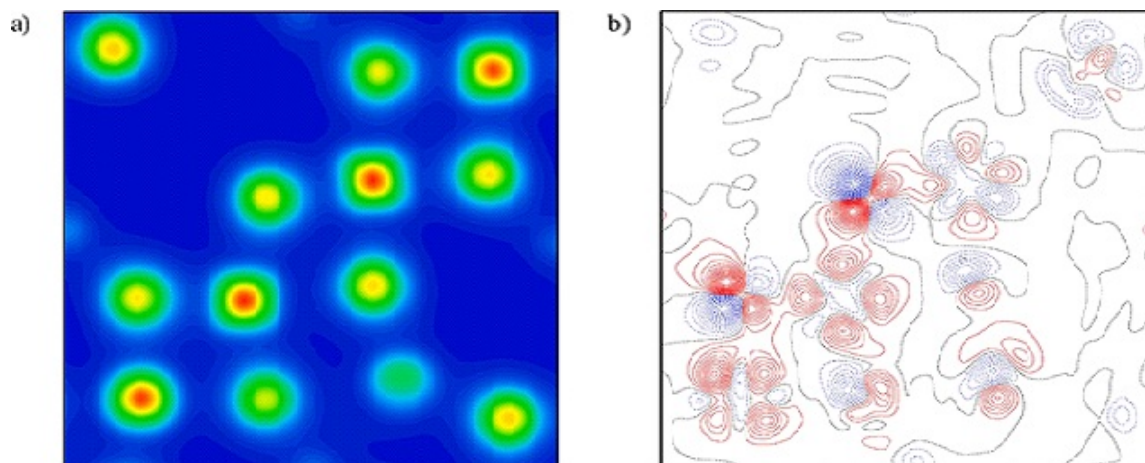


Рисунок 3 – Полная (а) и разностная (б) карта электронной плотности подповерхностной плоскости

Таблица 2 - Перераспределение заряда электрона происходит за счет легирования на ближайшие к дефекту катионов Co

N концентрация, %	Co_{tet} (терминирующая плоскость), e	Co_{oct} (подповерхностная плоскость), e	Co_{tet} (3-плоскость), e
12.5 (длинные N_O-Co_{tet} связи)	+0.10	-0.07	
12.5 (короткие N_O-Co_{tet} связи)	-0.04	-0.06	+0.05
25 (2 длинные N_O-Co_{tet} связи)	+0.06	-0.04($\times 2$)	
25 (2 короткие N_O-Co_{tet} связи)	-0.07	-0.02($\times 2$), -0.04($\times 2$)	-0.02($\times 2$)
50 (4 N_O вокруг Co_{oct})	-0.10	-0.04($\times 2$), -0.05, -0.04	
50 (4 N_O вокруг Co_{tet})	-0.06	-0.03($\times 2$), -0.06($\times 2$), -0.06($\times 2$)	-0.02($\times 2$)
100	-0.11	-0.04, -0.01, -0.13, -0.09	-0.05($\times 2$)

Закключение. Замена атомов N_O в подповерхностной плоскости $Co_2O_{4-x}N_x$ продемонстрировала взаимное притяжение для большинства тестируемых концентраций допирующих веществ, включая всю подповерхностную плоскость Co_3N_4 на терминирующей поверхности $Co_{0.5}$. Гораздо меньшие значения энергии притяжения для высоких концентраций N показывают, что атомы N могут создавать стабильные кластеры $2N_O-4N_O$. Несмотря на отталкивание между двумя атомами N_O , расположенными на большом расстоянии от Co, четыре атома N, окружающие Co, создают стабильный кластер (-0,12 эВ/на N_O). Четыре атома N_O , расположенные вокруг катионов Co, явно отдают предпочтение Co_{tet} в конечной плоскости по сравнению с Co_{oct} в подповерхностных катионах Co. Он также активно обменивается зарядом электрона с ближайшим катионом Co из третьей плоскости. Анализ заряда Бадера показал, что для большинства концентраций и конфигураций поверхностные катионы Co становятся менее положительными, что делает N-допированную поверхность Co_3O_4 более каталитически активной для РВК.

Список литературы

- 1 Cook R., Dogutan K., Reece Y., Surendranath Y., Teets S., Nocera G. Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds // Chem. Rev. - 2010. - Т. 110. - № 11. - P. 6474 - 6502.
- 2 Reier T., Oezaslan M., Strasser P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials // ACS Catal. - 2012. - Т. 2. - № 8. - P. 1765 - 1772.

- 3 Zasada F., Piskorz W., Cristol S., Paul J.F., Kotarba A., Sojka Z. Periodic density functional theory and atomistic thermodynamic studies of cobalt spinel nanocrystals in wet environment: Molecular interpretation of water adsorption equilibria // J.Phys. Chem. C. - 2010. - T. 114. - № 50. - P. 22245 - 22253.
- 4 Chen J., Selloni A. Water adsorption and oxidation at the Co_3O_4 (110) surface // J. Phys. Chem. Lett. - 2012. - T. 19. - № 3. - P. 2808 - 2814.
- 5 Liao P., Keith J.A., Carter E.A. Water oxidation on pure and doped hematite (0001) surfaces: prediction and usefulness for electrocatalysis // ACS Catal. - 2007. - T. 2. - № 8. - P. 1765 - 1772.
- 6 Kaptagay G.A., Inerbaev T.M., Mastrikov Yu.A., Kotomin E.A., Akilbekov A.T. Water interaction with perfect and fluorine-doped Co_3O_4 (100) surface // Solid State Ionics. - 2015. - T. 277. - P. 77 - 82.
- 7 Xu L., Wang Z., Wang J., Xiao Z., Huang X., Liu Z., Wang Sh. N-doped nanoporous Co_3O_4 nanosheets with oxygen vacancies as oxygen evolving electrocatalysts // Nanotechnology. - 2017. - T. 28. - № 16. - P. 165402 - 165409.
- 8 Kaptagay G., Mastrikov Yu., Kotomin E. First-principles modeling of N-doped Co_3O_4 . Scopus // Latvian journal of physics and technical sciences. - 2018. - T. 5.
- 9 Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. - 1996. - T. 54. - № 16. - P. 11169 - 11186.
- 10 Blochl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. - 1994. - T. 50. - № 24. - P. 17953 - 17979.
- 11 Eglitis R.I., Popov A.I. Systematic trends in (001) surface ab initio calculations of ABO_3 perovskites // J. Saudi Chem. Soc. - 2018. - T. 22. - P. 459 - 468.
- 12 Eglitis R.I., Kleperis J., Purans J., Popov A.I., Jia R. Ab initio calculations of CaZrO_3 (01) surfaces: systematic trends in polar (011) surface calculations of ABO_3 perovskites // J. Mater. Sci. - 2020. - T. 55. - P. 203 - 217.
- 13 Dudarev S., Botton G., Savrasov S., Humphreys C., Sutton A. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study // Phys. Rev. B: Condens. Mater. Phys. - 1998. - T. 57. - № 3. - P. 1505 - 1509.
- 14 Brillouin L. Les electrons dans les metaux et le classement des ondes de de Broglie correspondantes Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de Academie des Sciences // J. Phys. Radium. - 1930. - T. 11. - № 1. - P. 377 - 400.
- 15 Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. - 1976. - V. 13. - P. 5188 - 5192.
- 16 Bader R.F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory // Oxford University Press, Oxford. - 1990. - P. 458.
- 17 Henkelman G., Arnaldsson A., Jonsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density // Comput. Mater. Sci. - 2006. - V. 36. - № 3. - P. 354 - 360.

Г. Қаптағай, Н. Сандибаева, Л. Байкадамова, А. Утебаева

Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

Сутегін өндірудегі кобальт шпинелінің энергетикалық сипаттамаларын жақсартудағы азоттың рөлі

Аннотация. Мақалада түйіндегі Хаббард жуықтауымен электрон-электрондық корреляцияны ескере отырып тығыздық функционалы теориясы (ТФТ) аясында кобальт оксидінің Co_3O_4 (100) бетінде судың адсорбциялануы мен ыдырауын теориялық зерттеу үшін көлемдік кобальт оксидін азотпен қоспалаудың нәтижелері баяндалған. Қоспаның әртүрлі 6.25 %, 12.5 % және 25 % концентрацияларындағы қоспаға көршілес Со иондарындағы заряд шамалары анықталған.

Түйін сөздер: Co_3O_4 , кобальт шпинелі, қоспа, концентрация, DFT+U есептеулер, Бадер зарядтары.

G. Kaptagay, N. Sandibaeva, L. Baikadamova, A. Utebaeva

Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan

Role of nitrogen for enhancement energetically characteristics in producing hydrogen

Abstract. We report the results of theoretical investigations of nitrogen doping on Co_3O_4 (100) bulk by means of the plane-wave periodic density functional theory (DFT) calculations combined with the Hubbard-U approach and statistical thermodynamics. Using accurate DFT+U calculations, we have shown that bulk Co ions denote charges in value 0.017 – 0.57e. For further water adsorption process studies was selected structures with most changes in charges in Co ions: (3) structure for n=25 %, (2) structure for n=12.5 % and structure for (1) structure.

Keywords: Co_3O_4 , spinel oxide, dopant, concentration, DFT+U calculation, Bader charges.

References

- 1 Cook R., Dogutan K., Reece Y., Surendranath Y., Teets S., Nocera G. Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds, Chem. Rev., 110(11), 6474 - 6502 (2010).
- 2 Reier T., Oezaslan M., Strasser P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials, ACS Catal., 2(8), 1765 - 1772 (2012).
- 3 Zasada F., Piskorz W., Cristol S., Paul J.-F., Kotarba A., Sojka Z. Periodic density functional theory and atomistic thermodynamic studies of cobalt spinel nanocrystals in wet environment: Molecular interpretation of water adsorption equilibria, J.Phys. Chem., 114(50), 22245 - 22253 (2010).

- 4 Chen J., Selloni A. Water adsorption and oxidation at the Co_3O_4 (110) surface, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(19), 2808 - 2814 (2012).
- 5 Liao P., Keith J.A., Carter E.A. Water oxidation on pure and doped hematite (0001) surfaces: prediction and usefulness for electrocatalysis, *ACS Catal.*, 2(8), 1765 - 1772 (2007).
- 6 Kaptagay G.A., Inerbaev T.M., Mastrikov Yu.A., Kotomin E.A., Akilbekov A.T. Water interaction with perfect and fluorine-doped Co_3O_4 (100) surface, *Solid State Ionics*, 277, 77 - 82 (2015).
- 7 Xu L., Wang Z., Wang J., Xiao Z., Huang X., Liu Z., Wang Sh. N-doped nanoporous Co_3O_4 nanosheets with oxygen vacancies as oxygen evolving electrocatalysts, *Nanotechnology*, 28(16), 165402 - 165409 (2017).
- 8 Kaptagay G., Mastrikov Yu., Kotomin E. First-principles modeling of N-doped Co_3O_4 . *Scopus, Latvian journal of physics and technical sciences*, 5, (2018).
- 9 Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B.*, 54(16), 11169 - 11186 (1996).
- 10 Blochl P.E. Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.*, 50(24), 17953 - 17979 (1994).
- 11 Eglitis R.I., Popov A.I. Systematic trends in (001) surface ab initio calculations of ABO_3 perovskites, *J. Saudi Chem. Soc.*, 22, 459 - 468 (2018).
- 12 Eglitis R.I., Kleperis J., Purans J., Popov A.I., Jia R. Ab initio calculations of CaZrO_3 (01) surfaces: systematic trends in polar (011) surface calculations of ABO_3 perovskites, *J. Mater. Sci.*, 55, 203 - 217 (2020).
- 13 Dudarev S., Botton G., Savrasov S., Humphreys C., Sutton A. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study, *Phys. Rev. B: Condens. Mater. Phys.*, 57(3), 1505 - 1509 (1998).
- 14 Brillouin L. Les electrons dans les métaux et le classement des ondes de de Broglie correspondantes *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de Academie des Sciences, J. Phys. Radium*, 1(11), 377 - 400 (1930).
- 15 Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.*, 13, 5188 - 5192 (1976).
- 16 Bader R.F. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 458 (1990).
- 17 Henkelman G., Arnaldsson A., Jonsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comput. Mater. Sci.*, 36(3), 354 - 360 (2006).

Сведения об авторах:

Каптагай Г.А. - **основной автор**, PhD, старший преподаватель кафедры физики Казахского национального женского педагогического университета, ул. Айтеке би, 99, Алматы, Казахстан.

Сандибаева Н.А. - кандидат педагогических наук, и.о. ассоциированного профессора кафедры физики Казахского национального педагогического университета, ул. Айтеке би, 99, Алматы, Казахстан.

Байкадамова Л. - магистр физики, старший преподаватель кафедры физики Казахского национального женского педагогического университета, ул. Айтеке би, 99, Алматы, Казахстан.

Утебаева А. - магистр физики, преподаватель кафедры физики Казахского национального женского педагогического университета, ул. Айтеке би, 99, Алматы, Казахстан.

Kaptagay G.A. - **main author**, PhD, Senior Lecturer, Department of Physics, Kazakh National Women's Teacher Training University, Aiteke bi str., 99, Almaty, Kazakhstan.

Sandibaeva N.A. - candidate pedagogical sciences, p.s. associated professor, Department of Physics, Kazakh National Women's Teacher Training University, Aiteke bi str., 99, Almaty, Kazakhstan.

Baikadamova L. - Master of Physics, Senior Lecturer, Department of Physics, Kazakh National Women's Teacher Training University, Aiteke bi str., 99, Almaty, Kazakhstan.

Utebaeva A. - Master of Physics, Lecturer, Department of Physics, Kazakh National Women's Teacher Training University, Aiteke bi str., 99, Almaty, Kazakhstan.