



ХҒТАР 29.15.53

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2025-150-1-204-218>

Ғылыми мақала

ВaTiO₃ (001) бетіндегі оттегінің адсорбциялануына көміртегін қоспалаудың әсерін алғашқы қағидалардан зерттеу

Сатанова Б.М.¹, Абуова Ф.У.¹, Абуова А.У.¹, Байкадамова Л.С.², Қаптағай Г.Ә.^{*2},
Қойлық Н.О.², Инербаев Т.М.¹

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

(E-mail: gulbanu.kaptagai@mail.ru)

Аңдатпа. Қатты күйдегі жұқа пленкалы фотоэлектрлік технологиялар әлемдік экономиканың энергияға деген қажеттіліктерін қанағаттандыру үшін күн энергиясын электр энергиясына айналдыру үшін перспективалы болып табылады. Органикалық күн батареялары, бояғыштары бар күн батареялары және перовскит күн батареялары сияқты жаңа жұқа пленкалы күн батареялары оларды жобалаудағы тиімді тәсілдерге айналды. Мұндай функционалды материалдар оларды қолдану әдістерінің қарапайымдылығы және оларды жобалауда өндірістік шығындардың аз болуымен қатар энергияны түрлендіру тиімділігі кремний күн батареялары сияқты қалыптасқан технологиялармен салыстырғанда бәсекеге қабілетті болуы керек. Жұқа пленкалы технологиялар қазіргі уақытта бірнеше жылдық зерттеулерде өнімділіктің әсерлі өсуіне байланысты фотовольтаиканы зерттеудегі негізгі бағыттардың бірі. Перовскитті күн элементтері құрылғыларының ұзақ мерзімді жұмыс істеуі мен энергетикалық тиімділігін арттыруды қамтамасыз ету үшін әртүрлі тәсілдер қолданылды. Күн элементтерінің орнықты жұмыс істеуі үшін көміртегі негізді элементтермен қоспалау тиімді болып табылады.

Жұмыста тығыздық функционалы теориясы әдісі жазық толқындар базисінде псевдопотенциал әдісімен біріктіріле отырып теориялық тұрғыдан ВaTiO₃ бетіндегі көміртегі қоспасының каталитикалық рөлі зерттелген. Тығыздық функционалы теориясы негізінде тетрагональды фазадағы барий титанатының таза және көміртегі атомдарымен қоспаланған TiO₂ – терминациялы (001) бетіндегі атомдық және молекулалық оттегінің адсорбциялану процесі зерттелді. TiO₂ – терминациялы (001) бетінде көміртегінің адсорбциясы үшін ең тиімді орындар «Ti үсті» позициялары болды. Таза бетте көміртегі үшін анықталған энергетикалық тиімді орынның маңында адсорбцияланған атомдық оттегі үшін адсорбция энергиясы -1,5 эВ, ал молекулалық үшін -2,82 эВ болды. Көміртегімен қоспаланған бетте адсорбцияланған атомдық оттегі үшін адсорбция энергиясы -0,2 эВ, ал молекулалық үшін -0,4 эВ шамаға кеміді.

Түйінді сөздер: ВaTiO₃, оттегі адсорбциясы, алғашқы қағидалардан есептеулер, графен тіріздес құрылымдармен комбинациялау

Жіберілді 24.02.2025 Өзгертілді 1.03.2025. Қабылданды 3.03.2025 Онлайн қол жетімді 25.03.2025

¹ *хат-хабар авторы

1. Кіріспе

Екі немесе одан да көп атомдық жұқа графен тәрізді материалдарды комбинациялау арқылы жасалған құрылымдар бастапқы құрылымдардың қасиеттерін өзгертеді және жаңа гибридтік қасиеттері бар материал пайда болады, бұл көп функционалды мен наноқұрылымдарды әзірлеу үшін жаңа мүмкіндіктер береді. Графен және наноқұрылымды BaTiO₃ ауыспалы металл оксидтерінің екі өлшемді пленкаларына негізделген гетероқұрылымдар жад ұяшықтары, кванттық компьютер элементтері, Li-батареялар, транзисторлар, датчиктер, датчиктер үшін көп функционалды жаңа материалдарды әзірлеу үшін перспективалы болып табылады.

Экспериментте [1] ауыспалы металл оксидтерінде графенмен комбинацияланған құрылымдарда жаңа және перспективалы магниттік, электронды және оптикалық қасиеттердің түзілетіні анықталды.

Мұндай оксидтерде ауыспалы металдар жартылай толтырылған d-орбитальдары бар (II) топ элементтері болып табылады және көрінетін жарық спектрінде жұту қабілеті жоғары. Бұл материалдарда 2 эВ-қа жақын жолақ саңылауы бар [1]. Дегенмен, тасымалдаушының қозғалғыштығы және/немесе қызмет ету мерзімі төмен болғандықтан, олардың жұмыс істеуі заряд тасымалдаушысының таралуына байланысты.

Барий титанатының технологиялық маңыздылығын ескере отырып, тетрагоналді фазалы BaTiO₃ (001) бетінің ab initio әдістерін қолдану арқылы теориялық тұрғыдан көміртегі атомдары қоспаланған кезде қатты отындар, сутегі энергетикасы мен катализдік процестерде қалпына келу реакциялары мен оттегінің бөліну реакциялары маңызды болғандықтан көміртегінің барий титанатының құрылымдық және электрондық сипаттамаларына әсерін қарастыру маңызды болып табылады.

Блюерттің эксперименттік зерттеуінде [2] 3D басып шығарылған және BaTiO₃ нанобөлшектерімен толтырылған көміртегі құрылымдары төмен (20 Гц-1 МГц) және микротолқынды (26-37 ГГц) жиілік диапазонында зерттелді. Бұл құрылымдар төмен жиілікті диапазонда (сантиметрге бірнеше бірлік) өте жоғары электр өткізгіштікке ие және жақсы микротолқынды диапазондағы диэлектрлік қасиеттерді көрсетті. Электрлік тасымалдау термиялық түрде белсендіріледі және әртүрлі ақаулар арқылы электрондардың тасымалдануымен байланысты болуы мүмкін. Графен оксидін (GO) қосудың әртүрлі салмақ коэффициенттері бар BaTiO₃-графен нанокомпозиттерінің сериясы қарапайым гидротермиялық әдіспен синтезделді, оның барысында тотықсыздандырылған графен оксиді және BaTiO₃ нанобөлшектері мен графен нанолістері арасындағы тығыз фазааралық байланыс алынды. Алынған фотокаталитикалық белсенділік BaTiO₃-графен композиттерінің 400 нм толқын ұзындығында көрінетін жарықпен сәулелену кезінде метилен көктің (МБ) ыдырауына әсері зерттелді және таза BaTiO₃-ке қарағанда жоғары фотокаталитикалық белсенділік анықталды.

BaTiO₃ перовскиттері

BaTiO₃ – диэлектрлік конденсаторлардан бейсызық оптикалық құрылғыларға дейін кең ауқымды қолданбалы танымал электрик. Жұқа BaTiO₃ қабықшаларындағы домен құрылымы негізінен серпімділік константаларымен және электрстрикция коэффициенттерімен анықталады. Жоғары температурада параэлектрлік ВТО кубтық құрылымды. Ол 125°C төмен температурада параэлектрлік кубтық құрылымнан ферроэлектрлік тетрагональды фазаға айналады. 125 және 8 °C температура аралығында барий титанатының тетрагональды фазасы тұрақты. 8 °C-тан -71 °C-қа дейінгі температурада құрылым орторомбты фазада -71 °C-тан төмен температурада ферроэлектрлік барий титанаты ромбоэдрлік фазада болады. BaTiO₃ – тыйым салынған аймағы үлкен жартылай өткізгіш, ол тек күн спектрінде ультракүлгін сәулелерді жұтады.

Графен және көміртегі негізді құрылымдармен модификацияланған BaTiO₃ (001) бойынша теориялық зерттеулер туралы деректер жоқ, бірақ көлемді құрылым [2] және бет (100) үшін бірнеше эксперименттік зерттеулер бар.

Мысалы Паулин зерттеуінде [2] BaTiO₃ нанобөлшектерімен толтырылған 3D басып шығарылған көміртекті құрылымдар төмен (20 Гц–1 МГц) және микротолқынды пеште (26-37 ГГц) зерттелді. Бұл құрылымдар төмен жиілік диапазонында (шамамен бірнеше С/см) өте жоғары электр өткізгіштікке ие және тамаша микротолқынды диапазондағы диэлектрлік қасиеттерді көрсетті. Мұнымен қоса BaTiO₃ қосу сонымен қатар композициялық материалдардың диэлектрлік шығындарын арттырады, сонымен бірге диэлектриктердің өткізгіштігі BaTiO₃ концентрациясына тәуелсіз болатындығын көрсетті.

Зерттеу [3], графеннің әртүрлі салмақ қосу коэффициенттері бар BaTiO₃-графен нанокөмпазиттерінің сериясы оксиді (GO) қарапайым гидротермиялық тәсілмен синтезделді, оның барысында төмендетілген графен оксиді және BaTiO₃ нанобөлшектері мен графен нанопленкалары алынды. Дайындалған үлгілер [4] электронды микроскопия (ТЕМ), жоғары ажыратымдылықтағы трансмиссиялық электронды микроскопия (HRTEM), рентген сәулелерінің дифракциясы (XRD), ультракүлгін-көрінетін (УК-виз.) диффузды шағылыстыру спектроскопиясы, рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS) және Фурье түрлендірілген инфрақызыл (FTIR) спектроскопиясы арқылы зерттеледі [5-6-7]. Алынған үлгінің фотокаталитикалық белсенділігі BaTiO₃ – көрінетін жарық сәулеленуі кезінде метилен көкінің (МБ) ыдырауына арналған графен көмпазиттері l Z 400 нм-де зерттелді және таза BaTiO₃ -тен жоғары фотокаталитикалық белсенділікке ие.

BaTiO₃-графен нанокөмпазиттеріндегі графеннің рөлі органикалық бояғыш тәрізді фотосенсибилизатор ретінде әрекет етеді [8-9] .

Бояғыштың деградациясында BaTiO₃ жартылай өткізгішті көрінетін жарықтың жұтатын фотобелсенділігіне түрлендіреді. Бұл реакция механизмін BaTiO₃-графен нанокөмпазиттерінің күн энергиясын түрлендіруде қолдану аясын кеңейтеді.

2. Есептеу жүргізу негіздері

Жазық толқынды ТФТ (тығыздық функционалы теориясы) есептеулері VASP 5.3.3 [4] бағдарламасының көмегімен проекцияланған кеңейтілген толқын (PAW- Projector Augmented Wave) псевдопотенциалдары және GGA түріндегі алмасу-корреляциялық PBE функционалдығы [10-11-12] арқылы жүргізілді. Неғұрлым дәл PAW псевдопотенциалдар ретінде Ba, Ti_{pv}, O және C потенциалдары қолданылды. Есептеу дәлдігін қамтамасыз ететін псевдопотенциалдар жиынтығын қолдандық. Беттік есептеулер үшін 2x2x1 Монхорст-Пак (Monkhorst-Pack) схемасы арқылы Бриллюэн аймағы таңдалды [13-14]. Жазық толқын негізіндегі жиынтық үшін кинетикалық энергияның шекті мәні 520 эВ болды. Тетрагоналді беттік бірлік ұяшықтың ауданы текшелік (кубтық) бірлік ұяшықтан екі есе үлкен.

1-Кесте. PAW потенциалдар сипаттамасы

| Элемент | E_{cut} , эВ | Валенттік электрондар саны | конфигурация |
|------------------|----------------|----------------------------|---|
| Ba | 187.210 | 10 | 5s ² 6s ² 5p ⁶ |
| Ti _{pv} | 222.335 | 12 | 3p ⁶ 4s ¹ 3d ⁶ |
| O | 400 | 6 | 2s ² p ⁴ |

3. Зерттеу нәтижелері мен талқылау

3.1. BaTiO₃ құрылымдарын моделдеу және зерттеу

2 Кестеде әртүрлі функцияларды қолдану арқылы алынған көлемдік ВТО тетраэдрлік фазасының қасиеттері көрсетілген. Есептелген мәндер сонымен қатар қолданыстағы эксперименттік және теориялық деректермен салыстырылады. Гибридті PBE функционалдығын тұтастай пайдалану әртүрлі PBE0, LDA функцияларымен алынған эксперименттік деректерге сәйкес қарастырылатын ВТО-ның қасиеттерін болжауға мүмкіндік береді. Негізді өзгерту нәтижеге айтарлықтай әсер етпейтіні көрсетілген. Атап айтқанда, PBE және эксперименттік нәтижелер арасындағы жақсы келісімді а торының тұрақтысы, Ti, O атомдарының бөлшектік ығысулары zTi, xo, zo (идеалды куб орындарына қатысты) көруге болады.

2-Кесте. Негізді өзгерту нәтижеге айтарлықтай әсер етпейтіні көрсетілген. Атап айтқанда, PBE және эксперименттік нәтижелер арасындағы жақсы келісімді а торының тұрақтысы, Ti, O атомдарының бөлшек ығысулары zTi, xo, zo (идеал текше жағдайына қатысты) көруге болады.

| Параметрлер | Осы жұмыс | Басқа теориялық жұмыстар | | | | | Эксперимент |
|----------------------|-----------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|
| | | [17] ^a | [17] ^b | [17] ^c | [18] ^a | [18] ^c | |
| Кристалл ұяшық а (Å) | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|----------|
| α (градус) | 4,074 | 4,073 | 4,029 | 3,966 | 4,073 | 4,001 | 4,004 |
| z_{Ti} | 89,754 | 89,710 | 89,727 | 89,958 | 89,74 | 89,87 | 89,8 |
| x_o | -0,0070 | -0,0150 | -0,0151 | -0,0080 | -0,0150 | -0,011 | -0,01128 |
| z_o | 0,0116 | 0,0143 | 0,0129 | 0,0069 | 0,0141 | 0,0133 | 0,0109 |
| тыйым салынған аймақ, | 0,0071 | 0,0249 | 0,0242 | 0,0109 | 0,0245 | 0,0192 | 0,0193 |
| E_{qap} (eV) | 2,5 | 2,7 | 4,9 | 2,2 | - | 2,3 | - |
| Энергия, ΔE_o (эВ) | -0,005 | -0,061 | -0,061 | -0,005 | -0,060 | -0,040 | - |

Әрі қарай, барий титанаты фазасының беті көлемді құрылымнан (001) модельденді (3-суретті қараңыз).

$BaTiO_3$ (001) беттері сәйкесінше кезектескен BaO және TiO_2 -нің тұратын айна жазықтығына қатысты симметриялы 13 қабат пластиналар арқылы модельденді. Осы пластиналардың бірі $BaTiO_3$ кристалы үшін BaO бетімен аяқталды (1суретті қараңыз). Екінші пластина TiO_2 пластиналарымен аяқталды (2-суретті қараңыз). Бұл пластиналар бетінің қалыпты жазықтығы бойынша стохиометриялық емес және симметриялы.

3-Кесте. (а) TiO_2 - және (b) BaO терминацияланған беттерінің модельдік тақталарындағы атомдық қабаттардың реті

| а) $Ba_{0.75}Ti_{0.25}O_2$ | б) $BaTi_{0.75}O_{2.5}$ |
|----------------------------|-------------------------|
| TiO_2 | BaO |
| BaO | TiO_2 |
| TiO_2 | LaO |
| BaO | TiO_2 |
| TiO_2 | BaO |
| BaO | TiO_2 |
| TiO_2 | BaO |

Үлгі бетіне адсорбцияланған көміртегі атомдарының каталитикалық әсерін зерттеуді бастамас бұрын, адсорбция процесінің өзін зерттеу керек, яғни катализатор атомдары адсорбцияланатын ең тиімді позицияларды және олардың субстратпен байланысу энергияларын анықтау керек. Адсорбциялану энергиясы $S-BaTiO_3$ құрылымдарының тұрақтылығын анықтау және олардың бетінің қозғалғыштығын бағалау критерийі болып табылады.

3.2 BaTiO₃ (001) бетіндегі көміртегі атомының адсорбциясын кванттық механикалық модельдеу

Қоспаланған BaTiO₃ (001) бетінің тұрақтылығын зерттеу үшін бір көміртегі атомы беткі ұяшықтағы барлық симметриялы тең емес позицияларға орналастырылды. С атомдары орналасатын нақты позициялар төменде мұқият талқыланады. Көміртегі атомдарының концентрациясының олардың адсорбция процесіне әсерін зерттеу үшін моноқабат жағдайы қарастырылды. Адсорбция энергиясы мына формуламен есептеледі:

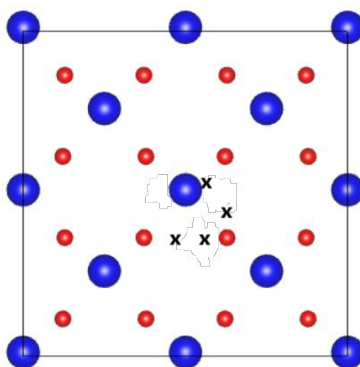
$$E_{\text{адс}} = (E_{[\text{C/пластинка}]} - (E_{[\text{C}] + E_{[\text{пластинка}]}})) / 2, \quad (1)$$

мұндағы $E_{[\text{C/пластинка}]}$ және $E_{[\text{пластинка}]}$ сәйкесінше бетінде адсорбцияланған көміртегі атомдары бар BaTiO₃ пластинасының және таза пластинаның жалпы энергиясының есептелген мәндері. Формуланың бөлімінде 2 коэффициентінің болуы жоғарыда сипатталған индукцияланған дипольдік моменттің әсерін жою үшін адсорбцияланған көміртегі атомдарының модельдік пластинаның екі жағында симметриялы орналасуына байланысты.

С моноқабатының байланыс энергиясы байланысқан және бөлінген BaTiO₃ және С жүйелерінің жалпы энергиялары арасындағы айырмашылық ретінде есептелді, формула бойынша теріс $E_{\text{адс}}$ мәні BaTiO₃ бетіндегі көміртегі атомдарымен адсорбцияланған кездегі конфигурацияның бөлінген BaTiO₃ және күміспен салыстырғанда анағұрлым қолайлы екенін көрсетеді [15-16].

BaTiO₃-тің TiO₂-мен аяқталатын (001) бетіндегі С атомының адсорбциясы

BaTiO₃-тің TiO₂-терминацияланған бетінде көміртегі атомдарын адсорбциялағанда, біз С атомдарының бес ықтимал орнын қарастырдық: «Ті үсті», «О үсті», «көпір-Ті-О», «О-көпір 3» суретте (4 суретте). Есептелген адсорбция энергиясы «Ті үсті», «О үсті», «көпір-Ті-О», «көпір-О-О» сәйкесінше -1,10 эВ, -1,03 эВ, -1,04 эВ, -1,65 эВ және -1,02 эВ.

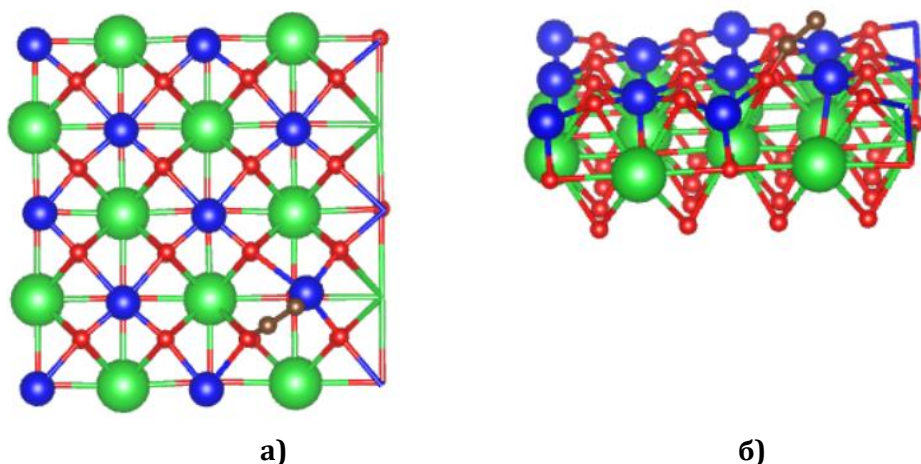


**Сурет 1. Тұрақты позициялар: TiO₂-мен аяқталатын бет - (а) MnO₂-мен аяқталатын бет
1 – «Mn ионының үстінде», 2 – «О ионы үстінде», 3 – «Ті-О көпірі», 4 – «аралық»,
5 – «О-О көпірі» (b). Түсті шарлар: жасыл көк Ті, қызыл О [19, 48 б.]**

Адсорбцияланған С атомының энергетикалық тұрақты орны «О-үсті» позициясы (1-кесте), ол үшін тиімді атомдық зарядтар берілген.

Адсорбцияланған С атомының энергетикалық тұрақты орны О-үсті позициясы (1-кесте), ол үшін тиімді атомдық зарядтар берілген. «Ті үсті» позиция энергиясы бойынша басқа адсорбциялық позицияларға жақын. Тиімді зарядтар С адсорбцияланғаннан кейін зарядтың тасымалдануы болатынын көрсетеді, ол 0,53e құрайды, бұл олардың байланыстарының маңызды коваленттігін көрсетеді.

С адсорбциясының TiO_2 (001) электрондық құрылымына әсерін тереңірек түсіну үшін біз сонымен қатар таза (адсорбцияланған көміртегі атомы жоқ) беттің электрондық күйлерінің тығыздықтарын (3.9-сурет) және сол беттегі, бірақ адсорбцияланған көміртегі атомдары бар электрондық күйлердің тығыздығын есептедік. Алынған нәтижелер адсорбцияланған көміртегінің «Ті үсті» (1-сурет) және «интерстициалды» позициясы үшін 7-суретте көрсетілген.



Сурет 2. Адсорбцияланған көміртегінің «Ті үсті» үстінен а) және б) бүйірінен көрінісі

4-Кесте. (001) TiO_2 терминацияланған бетіндегі С атомы үшін есептелген адсорбция энергиясының мәндері

| Адсорбциялану орны | $E_{адс}$, эВ | қашықтық, Å | | Заряд, e | | |
|--------------------|----------------|-------------|-------|----------|-------|------|
| | | Ag-O | Ag-Mn | Ag | O | Mn |
| «Ті үсті» | -1.10 | 3.38 | 2.59 | -0.01 | -1.16 | 1.59 |
| «О үсті» | -1.03 | 2.50 | 2.87 | -0.08 | -1.17 | 1.61 |
| «Ti-O көпір» | -1.04 | 2.86 | 2.62 | -0.04 | -1.18 | 1.58 |
| «O-O көпір» | -1.02 | 2.65 | 2.79 | -0.03 | -1.18 | 1.57 |
| С димері | -0.88 | 3.24 | 2.98 | -0.01 | -0.98 | 1.65 |

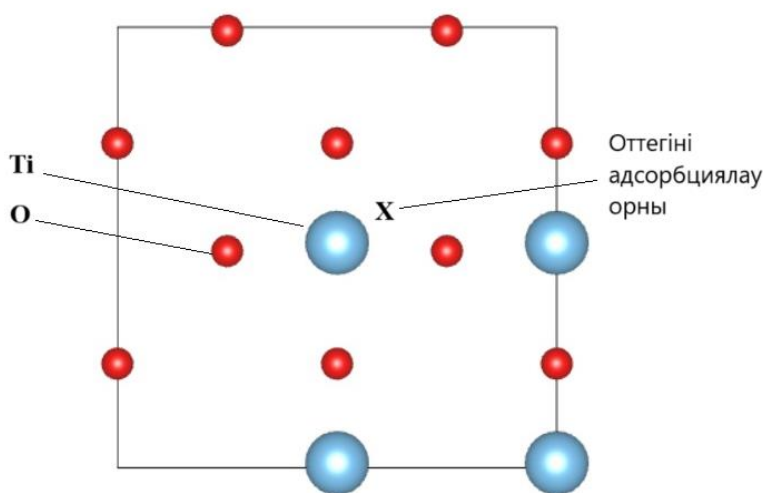
3.3 (001) BaTiO₃ бетіндегі оттегінің адсорбциясының кванттық механикалық моделі. Адсорбция кислорода на LaMnO₃ (001) на MnO₂-терминированной поверхности

Жоғарыда айтылғандай, SOFC-де оттегі BaTiO₃ катодының бетіне адсорбцияланады, содан кейін электролитке беріледі.

Бұл тарауда біз молекулалық мүмкіндігін зерттейміз, яғни O₂ молекуласының атомдарға ыдырауынсыз, сонымен қатар диссоциативті, т.б. O₂ молекуласының атомдарға ыдырауымен, SOFC катодының бетінде оттегінің адсорбциясы.

Беттік модель адсорбцияланған оттегі атомын TiO₂-мен аяқталатын (Ba_{0,75}Ti₂O_{2,75}) 7-жазықтық стехиометриялық емес симметриялы пластинаның екі жағына орналастыру арқылы құрастырылды (4-кесте).

Үлгінің беткі ұяшығы 2a×2b кеңеюіне ие (2-сурет), қоспа атомдарының минималды концентрациясы бір беттік элементке (TiO₂) 12,5% құрайды. Біздің есептеулеріміз 0 К температураға сәйкес болғандықтан, көлемі үшін оңтайландырылған a = 5,56 Å, b = 5,61 Å параметрлері бар сәйкес тетрагональды бірлік ұяшықты қолдандық.



Сурет 3. Атомдық оттегін адсорбциялау орны: TiO₂-мен терминацияланған бет: «Ti үсті» позициясының маңы

Оттегі атомдары мен молекулалары үшін ең қолайлы адсорбция сайттары 3-суретте көрсетілгендей, беттік атомдардың үстіндегі позициялар және интерстициалды сайттағы жоғары симметриялы орын болып табылады.

$$E_{\text{адс}}^{\text{атом}}(0) = \frac{-1}{2} [E_{\text{пластина}}^{\text{адс}}(0) - E_{\text{пластина}} - 2E^{(0)}] \quad 2)$$

Атомдық оттегі адсорбцияланғанда

$$E_{\text{адс}}^{\text{атом}}(\text{O}_2) = \frac{-1}{2} [E_{\text{пластина}}^{\text{адс}}(\text{O}_2) - E_{\text{пластина}} - 2E^{(\text{O}_2)}] \quad (3)$$

Молекулалық оттегінің адсорбциясы. (1) және (2) теңдеулерде $E_{\text{пластина}}^{\text{адс}}$ (0) (0) – екі жағынан адсорбцияланған атомдық (O) және (O₂) молекулалық оттегі адсорбцияланған пластинка энергиясы кислородом, $E_{\text{плас}}$ – таза пластинаның негізгі күйінің энергиясы, $E^{(\text{O}_2)}$ – оқшауланған оттегі атомының негізгі күйінің энергиясы және $E^{(\text{O}_2)}$ – оқшауланған оттегі молекуласының негізгі күйінің энергиясы. Mn ионының үстінде атомдық оттегінің адсорбциясы Зарядтардың қайта бөлінуінің есептеулері (4-кесте) адсорбцияланған оттегі атомының беттік Mn иондарымен күшті химиялық әрекеттесуін растады.

BaTiO₃-тегі валенттілік аймағының жоғарғы бөлігі негізінен Ti иондарындағы d күйлерінен түзіледі. Ең жақын беттік иондардан адсорбцияланған оттегі атомына берілген зарядтың шамасы 0.65 е (ең жақын Ti-дан 0,18 е және ең жақын төрт оттегі ионынан 0,16 е, қалған 0,28 е басқа суперклеткалық иондардан). Адсорбция нәтижесінде Ti ионының спин сәті айтарлықтай төмендейді. Оттегінің адсорбциясы жүретін Ti ионы өз орнын өзгертеді және адсорбцияланған оттегі бағытында 0,24 Å-ге ауысады (3-сурет), ал беттік оттегі атомдары пластинкаға аздап (0,03-0,06 Å) енеді. Жоғарыда көрсетілген зарядтың Ti беткі ионынан адсорбцияланған O атомына ауысуы толық және айырмашылық электронды тығыздық картасында көрсетілген.

Көміртек атомдарының оттегі молекуласының адсорбциясы, оның диссоциациясы және атомдық оттегінің тотықсыздану процесіне каталитикалық әсерін анықтау үшін BaTiO₃ бетінде TiO₂ зерттелді – көміртектің қатысуымен оттегінің адсорбциясы мен диссоциациясын модельдеу терминацияға бұрын жасалған модель пайдаланылды, онда O₂ молекулалары TiO₂ терминациясында «O үстінде» адсорбцияланған. Көміртек атомы үшін, жоғарыда алынған мәліметтерге сәйкес, TiO₂ терминациясындағы "O ионы үстінде" позиция болып табылатын ең энергетикалық тиімді орындар таңдалды [17-18].

Бетінде адсорбцияланған көміртегі атомы болған кезде молекулалық оттегі адсорбция энергиясының абсолют шамасы -1.5 эВ-ден -2.82 эВ-ге дейін артады, бұл Ti беттік иондарындағы заряд мөлшерінің өзгеруімен түсіндіріледі. Атап айтқанда, көміртегі атомы зарядтың бір бөлігін Ti беттік иондарынан алады, бұл теріс зарядталған адсорбцияланған O₂ молекуласы мен оң зарядталған Ti иондары арасындағы кулондық өзара әрекеттесудің жоғарылауына әкеледі. Теріс зарядталған адсорбцияланған O₂ мен Ti арасындағы итеру әсері O₂-Ti қашықтығымен салыстырғанда олардың арасындағы үлкен қашықтыққа байланысты әлсіз көрінеді. 3.19-кестеден қосымша бетте адсорбцияланған оттегі молекуласындағы атомдар арасындағы байланыс ұзындығы 1.28 Å-ден 1.30 Å-ге дейін өсетінін көруге болады, бұл оның заряд күйінің өзгеруіне байланысты.

Адсорбцияланған оттегі молекуласы мен Ti беттік ионы арасындағы қашықтық 1.89 Å-ден 1.92 Å-ге дейін аздап артады. Көміртегінің қатысуымен O₂ молекуласының адсорбция процесінде зарядтың бетінен оған берілген шама 0.38 е құрайды, бұл таза бет жағдайында ұқсас мәннен едәуір асады, ол 0.24 е. бұл әсер және жоғарыда көрсетілген

O₂ адсорбция энергиясының ұлғаюына әкеледі. 4-кестеде келтірілген мәліметтерден адсорбцияланған оттегі мен қосымша көміртегінің арасында 2.47 Å қашықтықта әлсіз иондық байланыс пайда болатындығын көруге болады.

Қорытынды

Бұл зерттеуде тығыздық функционалы теориясы әдісі жазық толқындар базисінде псевдопотенциал әдісімен бірге қолданылады. Псевдопотенциал әдісі көп атомдардан тұратын көп электронды жүйені зерттеуді тек атомаралық өзара әрекеттесуге айтарлықтай үлес қосатын электрондарды, атап айтқанда сыртқы электронды қабықшаларда орналасқан валенттік электрондарды қарастыру арқылы жеңілдетуге мүмкіндік береді. Қалған электрондар оларды ядромен біріктіру арқылы қарастырылады, нәтижесінде ядродағы Кулон орталығының орнына валенттік электрондар үшін салыстырмалы түрде аз потенциалды шұңқыр беретін «псевдоатом» қарастырылады, бұл толқындық функцияны құру үшін негізгі жазық толқындардың санын айтарлықтай азайтуға мүмкіндік береді.

TiO₂-терминациялы тетрагоналді (001) BaTiO₃ бетіндегі көміртегі атомының адсорбциясы үшін энергетикалық тұрғыдан ең тиімді позициялар адсорбция энергиясы -1.8 эВ болатын "O- үсті" позициясы және адсорбция энергиясы бар TiO₂-терминалды беті -1.65 эВ екендігі анықталды. Көміртегі концентрациясын арттыру шағын байланыс энергиялары TiO₂ терминалды беттерінде байқалатыны көрсетілген. Энергияның шамалары сәйкесінше -0.31 эВ және -0.88 эВ құрайды.

TiO₂-терминациялық бетіндегі көміртегі атомының диффузиясы энергиясы өте төмен және шамамен -0.41 графен тәріздес сақиналардың түзілуіне әкеледі.

(001) TiO₂-терминациялық бетіндегі оттегінің адсорбциясы үшін ең тиімді позициялар Ti ионының үстіндегі позиция болып табылады, атомдық оттегі үшін адсорбция энергиясы -0.78 эВ, ал молекулалық үшін -2.12 эВ кендігіне ықпал етті.

Авторлардың қосқан үлесі

Сатанова Б.М. – мәтін жазу және оның мазмұнын сыни тұрғыдан қарау, зерттеу нәтижелерін жинау, талдау, зерттеу жұмысын жүргізу.

Абуова Ф.У., Абуова А.У. – деректердің дұрыстығына, мақаланың барлық бөліктерінің тұтастығына байланысты мәселелерді реттеу, жариялау үшін мақаланың соңғы нұсқасын бекіту

Байкадамова Л.С. – идея қалыптастыру, негізгі мақсаттар мен идеяларды дамыту, мақаланың рәсімделуіне үлес.

Қаптағай Г.Ә., Инербаев Т.М. – зерттеулер жүргізу, деректерді және дәлелдемелерді жинау талдау және алынған деректерді түсіндіру.

Қойлық Н.О. – зерттеу нәтижелеріне статистикалық талдау жүргізу.

Әдебиеттер тізімі

1. Wang Q. H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J. N. & Strano M. S. *Electronics and optoelectronics of twodimensional transition metal dichalcogenides* // Nat. Nanotechnol. – 2012. – Vol.7. – P. 699–712. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
2. Geim A. K. & Grigorieva I. V. *A comprehensive review of stacking 2DLMs into diverse vdWHs*. Van der Waals heterostructures // Nature. – 2013. – Vol. 499. – P. 419– 425. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
3. Andres, C.-G. [et al.] *Deterministic transfer of twodimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*. 2D Mater. – 2014.– Vol. 1. – P. 011002. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
4. Halim U. [et al.] *A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid–solid interaction* // Nat. Commun. – 2013. – Vol. 4. – P. 2213.
5. Ye J. [et al.] *Superconducting dome in a gate-tuned band insulator* // Science. – 2012. – Vol. 338. – P.1193–1196. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
6. Feng Q. [et al.] *Growth of MoS₂(1-x)Se_{2x} (x=0.41–1.00) monolayer alloys with controlled morphology by physical vapor deposition* // ACS Nano. – 2015. – Vol. 9. – P. 7450–7455. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
7. Cao Y. *Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices* // Nature. – 2018. – Vol. 556. – P. 43.
8. Cao Y. *Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices* // Nature. – 2018. – Vol. 556. – P. 80. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
9. Petoukhoff C. E., Kosar S., Goto M., Bozkurt I., Chhowalla M., and Dani K. M. *Charge transfer dynamics in conjugated polymer/MoS₂ organic/2D heterojunctions* // Mol. Syst. Des. Eng. – 2019. –Vol. 4. – P. 929–938. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
10. Petoukhoff C. E., Krishna M. B. M., Voiry D., Bozkurt I., Deckoff-Jones S., Chhowalla M., O’Carroll D.M., and Dani K. M. *Ultrafast Charge Transfer and Enhanced Absorption in MoS₂-Organic van der Waals Heterojunctions Using Plasmonic Metasurfaces* // ACS Nano. – 2016. – Vol. 10. – P.9899-9908. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
11. Karmakar A., Al-Mahboob A., Petoukhoff C. E., Kravchyna O., Chan N. S., Taniguchi T., Watanabe K., and Dani K. M. *Dominating Interlayer Resonant Energy Transfer in Type-II 2D Heterostructure* // ACS Nano. – 2022. – Vol. 16. – P. 3861–3869. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
12. Gusynin V.P., Sharapov S.G., Carbotte J.P. *Magneto-optical conductivity in graphene* // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 13. – P. 026222. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
13. Hanson G.W. *Dyadic Green’s functions for an anisotropic, non-local model of biased graphene* // IEEE Trans Antennas Propag. – 2008. – Vol. 5. – P. 747–57. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
14. Gusynin V.P., Sharapov S.G., Carbotte J.P. *On the universal ac optical background in graphene* // New. J.Phys. – 2009. – Vol. 11. – P. 095013. – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**
15. P. Blyweert, A. Zharov, D. Meisak, A. Plyushch, J. Macutkevič, Banys. J. *Applied 2023 Electromagnetic properties of 3D-printed carbon–BaTiO₃* Physics Letters. -2023. – Vol. 12. – P. 012903 – **ағылшын тіліндегі журнал мақаласы**

**Сатанова Б.М.¹, Абуова Ф.У.¹, Абуова А.У.¹, Байкадамова Л.С.², Қаптағай Г.Ә.*², Қойлық Н.О.²,
Инербаев Т.М.¹**

¹*Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

²*Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан*

**Автор для корреспонденции: gulbanu.kaptagai@mail.ru*

Исследование влияния легирования углерода на адсорбцию кислорода на поверхности ВаTiO₃ (001) с первых принципов

Аннотация. Твердотельные тонкопленочные фотоэлектрические технологии перспективны для преобразования солнечной энергии в электрическую, чтобы удовлетворить потребности мировой экономики в энергии. Новые тонкопленочные солнечные элементы, такие как органические солнечные элементы, солнечные элементы с красителями и перовскитные солнечные элементы, стали эффективными подходами к их проектированию. Такие функциональные материалы должны быть конкурентоспособными по сравнению с устоявшимися технологиями, такими как кремниевые солнечные элементы, в дополнение к простоте методов их применения и меньшему количеству производственных затрат при их проектировании, а также эффективности преобразования энергии. Тонкопленочные технологии в настоящее время являются одним из основных направлений в исследованиях фотоэлектрической пленки из-за впечатляющего роста производительности за несколько лет исследований. Различные подходы были использованы для обеспечения долгосрочной работы и повышения энергетической эффективности перовскитных солнечных элементов. Для устойчивого функционирования солнечных элементов наиболее эффективным является легирование элементами на основе углерода.

В работе теоретический исследуется каталитическая роль углерода на поверхности ВаTiO₃ в сочетании метода теории функционала плотности с методом псевдопотенциала в базисе плоских волн. На основе теории функционала плотности был исследован процесс адсорбции атомарного и молекулярного кислорода на чистой и допированной (001) поверхности титаната бария в тетрагональной фазе. Наиболее эффективными положениями для адсорбции углерода на TiO₂ – терминированной (001) поверхности были положения «над ионом Ti». На чистой поверхности энергия адсорбции была -0,5 эВ для атомарного кислорода, адсорбированного вблизи энергетически эффективного места, определенного для углерода, и -2,12 эВ для молекулярного. Для атомарного кислорода, адсорбированного на поверхности, легированной углеродом, энергия адсорбции уменьшилась на -0,2 эВ, а для молекулярного-на -0,4 эВ.

Ключевые слова: ВаTiO₃, адсорбция кислорода, расчеты из первых принципов, комбинации с графеновыми живыми структурами

**B.M. Satanova¹, F.U.Abuova¹, A.U.Abuova¹, L.S.Baikadamova², G.A. Kaptagai*², N.O. Koilyk²,
Inerbaev T.M.¹**

¹*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

²*Kazakh National Women's Pedagogical University, Astana, Kazakhstan*

**Correspondence: gulbanu.kaptagai@mail.ru*

Study of the effect of carbon impurity on oxygen adsorption on the surface of BaTiO₃ (001) from the first principles

Abstract. Solid-state thin-film photovoltaic technologies are promising for converting solar energy into electrical energy to meet the energy needs of the global economy. New thin-film solar cells such as organic solar cells, dye-coated solar cells, and perovskite solar cells have become effective approaches to their design. Such functional materials must be competitive with established technologies such as silicon solar cells, in addition to the simplicity of their application methods and lower production costs in their design, as well as energy conversion efficiency. Thin-film technology is currently one of the main directions in photovoltaic film research due to the impressive performance growth over several years of research. Various approaches have been used to ensure long-term operation and increase the energy efficiency of perovskite solar cells. For the sustainable functioning of solar cells, doping of the carbon base with elements is the most effective.

The paper investigates the catalytic role of a carbon dopant on the surface of BaTiO₃ in the theoretical combination of the density functional theory method with the pseudopotential method in the basis of plane waves. Based on the theory of the density functional, the process of adsorption of atomic and molecular oxygen on the TiO₂-terminated (001) surface of barium titanate of in the tetragonal phase, which was pure and doped with carbon atoms, was investigated. The most effective places for carbon adsorption on the TiO₂ terminated (001) surface were the positions of the “Ti atop”. On a clean surface, the adsorption energy was -0.5 eV for atomic oxygen adsorbed near the energy efficient site defined for carbon, and -2.12 eV for molecular oxygen. For atomic oxygen adsorbed on a carbon-doped surface, the adsorption energy decreased by -0.2 eV, and for molecular oxygen by -0.4 eV.

Keywords: BaTiO₃, oxygen adsorption, first-principle calculations, combinations with graphene living structures

References

1. Wang Q. H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J. N. & Strano M. S. *Electronics and optoelectronics of twodimensional transition metal dichalcogenides* // Nat. Nanotechnol. – 2012. – Vol.7. – P. 699–712.
2. Geim A. K. & Grigorieva I. V. *A comprehensive review of stacking 2DLMs into diverse vdWHs. Van der Waals heterostructures* // Nature. – 2013. – Vol. 499. – P. 419– 425.
3. Andres, C.-G. [et al.] *Deterministic transfer of twodimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*. 2D Mater. – 2014.– Vol. 1. – P. 011002.
4. Halim U. [et al.] *A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid–solid interaction* // Nat. Commun. – 2013. – Vol. 4. – P. 2213.
5. Ye J. [et al.] *Superconducting dome in a gate-tuned band insulator* // Science. – 2012. – Vol. 338. – P.1193–1196.

6. Feng Q. [et al.] *Growth of MoS₂(1-x) Se₂x (x=0.41–1.00) monolayer alloys with controlled morphology by physical vapor deposition // ACS Nano. – 2015. – Vol. 9. – P. 7450–7455.*
7. Cao Y. *Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices // Nature. – 2018. – Vol. 556. – P. 43.*
8. Cao Y. *Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices // Nature. – 2018. – Vol. 556. – P. 80.*
9. Petoukhoff C. E., Kosar S., Goto M., Bozkurt I., Chhowalla M., and Dani K. M. *Charge transfer dynamics in conjugated polymer/MoS₂ organic/2D heterojunctions // Mol. Syst. Des. Eng. – 2019. –Vol. 4. – P. 929-938.*
10. Petoukhoff C. E., Krishna M. B. M., Voiry D., Bozkurt I., Deckoff-Jones S., Chhowalla M., O'Carroll D.M., and Dani K.M. *Ultrafast Charge Transfer and Enhanced Absorption in MoS₂-Organic van der Waals Heterojunctions Using Plasmonic Metasurfaces // ACS Nano. – 2016. – Vol. 10. – P.9899-9908.*
11. Karmakar A., Al-Mahboob A., Petoukhoff C. E., Kravchyna O., Chan N. S., Taniguchi T., Watanabe K., and Dani K. M. *Dominating Interlayer Resonant Energy Transfer in Type-II 2D Heterostructure // ACS Nano. – 2022. – Vol. 16. – P. 3861–3869.*
12. Gusynin V.P., Sharapov S.G., Carbotte J.P. *Magneto-optical conductivity in graphene // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 13. – P. 026222.*
13. Hanson G.W. *Dyadic Green's functions for an anisotropic, non-local model of biased graphene // IEEE Trans Antennas Propag. – 2008. – Vol. 5. – P. 747–57.*
14. Gusynin V.P., Sharapov S.G., Carbotte J.P. *On the universal ac optical background in graphene // New. J.Phys. – 2009. – Vol. 11. – P. 095013.*
15. P. Blyweert, A. Zharov, D. Meisak, A. Plyushch, J. Macutkevič, Banys. J. *Applied 2023 Electromagnetic properties of 3D-printed carbon–BaTiO₃ Physics Letters. -2023. – Vol. 12. – P. 012903*

Авторлар туралы мәліметтер:

Сатанова Б.М. – PhD, оқытушы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан көш., 13, Астана, Қазақстан

Абуова Ф.У. – PhD, доцент, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан көш., 13, Астана, Қазақстан

Абуова А.У. – PhD, доцент, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан көш., 13, Астана, Қазақстан

Байкадамова Л.С. – 2 курс докторанты, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

Қаптағай Г.Ә. – хат-хабар авторы, PhD, доцент, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

Қойлық Н.О. – Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

Инербаев Т.М. – Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан көш., 13, Астана, Қазақстан

Information about authors:

Satanova B. – PhD, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan str., Astana, Kazakhstan

Abuova F. – PhD, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan str., Astana, Kazakhstan

Abuova A. – PhD, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan str., Astana, Kazakhstan

Baikadamova L.S. – Kazakh National Women's Pedagogical University, Astana, Kazakhstan

Kaptagai G.A. – corresponding author, PhD, Associate Professor, Kazakh National Women's Pedagogical University, Astana, Kazakhstan

Koilyk N.O. – Kazakh National Women's Pedagogical University, Astana, Kazakhstan

Inerbaev T.M. – L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan str., Astana, Kazakhstan

Сведения об авторах:

Сатанова Б.М. – PhD, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Астана, Казахстан.

Абуова Ф.У. – PhD, доцент, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Астана, Казахстан.

Абуова А.У. – PhD, доцент, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Астана, Казахстан.

Байкадамова Л.С. – Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

Қаптағай Г.Ә. – автор для корреспонденции, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

Қойлық Н.О. – Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

Инербаев Т.М. – Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Астана, Казахстан.



Copyright: © 2025 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).