https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-104-109
УДК 538.94

# AB-INITIO РАСЧЕТЫ РОДИЙ ДОПИРОВАННОЙ (001) ПОВЕРХНОСТИ РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ $BaTiO_3$

**Ж. Е. Закиева[1], Т. М. Инербаев[1*], А. У. Абуова[1], Ф. У. Абуова[1], Н. А. Мерали[1], У. Ж. Толеген[1], Г. А. Каптагай[2]**

*[1] Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*
*[2] Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан*

** E-mail для контактов: zhadyrazakiyeva@gmail.com*

Разработка эффективных, устойчивых и экономически выгодных фотокаталитических систем для разделения воды на водород и кислород с помощью солнечного света представляет собой стратегически значимое направление для будущего производства топлива и химических веществ из возобновляемых источников. Расщепления воды является перспективной стратегией для устойчивого производства возобновляемого водорода и решения глобального энергетического и экологического кризиса. Однако широкомасштабное применение этого метода ограничивается низкой эффективностью и высокой стоимостью солнечных систем расщепления воды. Поиск экономичных, эффективных и стабильных фотокатализаторов является ключевым направлением в разработке технологий солнечного расщепления воды. Фотокатализаторы на основе перовскита в последнее время привлекают значительное внимание для применения в процессах солнечного расщепления воды благодаря своей простой структуре и гибкости состава. $BaTiO_3$ является перспективным фотокатализатором благодаря своей регулируемый электронной структуре. Изначально считалось, что он является плохим фотокатализатором из-за широкой запрещенной зоны, этот материал стал объектом различных стратегий, направленных на уменьшение ширины запрещенной зоны. В настоящей работе мы изучаем влияние допирования Rh на электронную структуру перовскита (001) $BaTiO_3$ поверхности. Поскольку теоретические результаты показывают, что атомы Rh могут занимать оба участка одновременно или только Ti-участки, или Ba-участки, была смоделирована электронная структура для двух условий. Когда атомы Rh занимают одно положение Ba и одно положение Ti, видно, что электронная структура показывает наличие акцепторного уровня в пределах запрещенной зоны выше уровня Ферми, что эффективно уменьшает ширину запрещенной зоны материала.

***Ключевые слова:*** *катализатор, электронная структура, перовскит, элементарная ячейка, плотность состояний, ширина запрещенной зоны, расчеты из первых принципов, теория функционала плотности*.

## Введение

Исследование расщепления воды представляет собой перспективную стратегию для устойчивого создания возобновляемого водорода и преодоления кризиса в энергетике и экологической области в мире. Исследование бюджетных, эффективных и устойчивых фотокатализаторов является ключевым методом расщепления воды с использованием солнечной энергии. В последние несколько лет исследовано множество легированных перовскитных фотокатализаторов с потенциальным применением в фотокатализе. Поскольку электронные зонные структуры перовскитных материалов непосредственно зависят от их химического состава, стратегия модификации химического компонента в основном заключается в коррекции электронных структур и повышении реакционной способности фотокаталитических материалов под воздействием солнечного света. Электронные свойства структуры фотокатализатора на основе оксидных материалов могут быть изменены путем легирования дополнительных элементов в состав материала. Верхний уровень зоны проводимости в большинстве перовскитных материалов в основном связан с орбиталями $d_0$ переходных металлов, нижний край СВ существенно ниже потенциала окислительно-восстановительной реакции $H^+/H_2$. Одним из наиболее изученных полупроводников являются материалы на основе $TiO_2$ и сегнетоэлектрического титаната стронция $SrTiO_3$ (STO) и титанат бария $BaTiO_3$ (BTO) [1–3]. Однако, их основным недостатком является широкая запрещенная зона, которая составляет 3,2 эВ для BTO [4] и 3,75 эВ для STO [5]. Это приводит к преимущественному поглощению света в ультрафиолетовом диапазоне, что значительно снижает эффективность преобразования солнечного излучения. Кроме того, оба материала страдают от высоких скоростей фотоиндуцированной рекомбинации. Большая часть исследований в этой области сосредоточена на увеличении поглощения света и подавлении рекомбинации заряда. Решение этих проблем позволит сделать получение водорода путем расщепления воды с использованием солнечной энергии наиболее экономичным методом его производства [6]. Допирование Rh считается одним из самых эффективных методов создания фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету [2, 7, 8]. $BaTiO_3$ допированный родием, демонстрирует замечательную фотокаталитическую эффективность в процессе выделения $H_2$ из водного раствора метанола под воздействием видимого света, превосходя все другие оксид-

ные фотокатализаторы, активируемые видимым светом [2]. Бхат и соавт. [9] предположили, что допирование Rh приводит к образованию промежуточных состояний, что ведет к уменьшению ширины запрещенной зоны $BaTiO_3$, одновременно предотвращая образование центров рекомбинации. При допировании элементов, таких как Fe, Rh, Ru, Mn в структуру материала, ширина запрещенной зоны в составном материале уменьшается, и этот материал приобретает способность действовать в качестве фотокатализатора, реагирующего на видимый свет [10–12]. Как отмечается в вышеупомянутых исследованиях, изучение влияния Rh допировании на каталитические характеристики $BaTiO_3$ требует дальнейшего более подробного анализа. В данной статье рассматривается возможность внесения незначительных изменений в химический состав поверхности титаната бария ($BaTiO_3$) с целью настройки его электронной структуры для улучшения каталитических свойств. Исследование сосредоточено на влиянии допирования на электронные свойства ромбоэдрических фаз $BaTiO_3$.

**МЕТОД И МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТИ**

Структурные электронные характеристики были исследованы с применением компьютерного кода ab initio VASP [13, 14], использующего формализм плоской волны с дополнением проектора (PAW) [15] в сочетании с обменно-корреляционным функционалом PBE (Perdew – Burke– Ernzerhof) GGA [16]. Для объемных расчетов была использована сетка Монкхорста-Пака размером 2×2×2, а для расчетов поверхности 2×2×1, при энергии отсечки, равной 520 эВ. Допуск сходимости для расчетов был выбран как разница в общей энергии в пределах $10^{-6}$ на атом. Для псевдопотенциалов были использованы следующие электронные конфигурации: Ba ($6s^2$), Ti ($3d^2$ $4s^2$), O ($2s^2$ $2p^4$), Rh ($2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$). Распределение зарядов на ионах исследовалось при помощи топологического анализа Бадера [17].

**СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ**

Ромбоэдрическая фаза $BaTiO_3$, которая является стабильной фазой титаната бария, сохраняет свою стабильность при температурах ниже 90 °C и обладает сегнетоэлектрическими свойствами. В фазе высокосимметричного куба атомы бария в соединении $BaTiO_3$ занимают позиции на восьми вершинах куба, атомы титана располагаются в центре октаэдра кислорода, образованного кубической решеткой, а атомы кислорода размещаются в центрах граней куба, образуя октаэдры с симметричной конфигурацией как показано на рисунке 1.

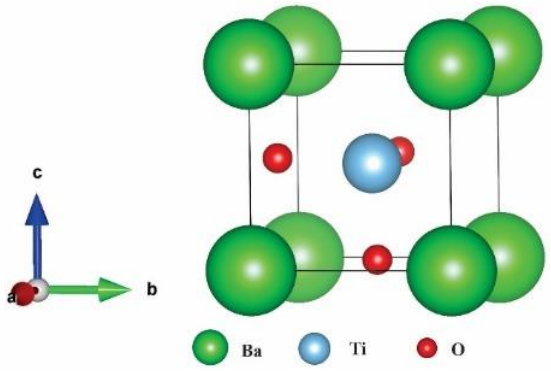


*Рисунок 1. Кристаллическая структура элементарной ячейки ромбоэдрической фазы $BaTiO_3$.*

Были проведены оптимизационные расчеты геометрии структуры для четырех объемных фаз $BaTiO_3$ [18]. Рассчитанные параметры решетки (a, b, c) (Å) и α хорошо согласуются с экспериментальными результатами и значениями других теоретических исследований, представленными в таблице 1.

Структура кристаллической решетки ромбоэдрической фазы аналогична кубической фазе, хотя проявляет незначительные отклонения в расположении атомов титана и кислорода характерные для кубической структуры. Титан смещен по диагонали от центра на −0,0137 Å. Все атомы кислорода слегка смещены в противоположном направлении по диагонали на 0,0232 Å. Полученные расчетные длины связей между атомами бария и кислорода Ba-O (2,87) и атомами титана и кислорода Ti-O (1,89) соответствуют экспериментальным данным, полученным в работе [22], а также значениям полученным из предыдущих теоретических исследований [22, 23]. Рассчитанное значение прямой ширины запрещенной зоны для тетрагональной фазы, составляющее 2,0 эВ, представленное на рисунке 2, согласуется с результатами других теоретических исследований [20].

В наших предыдущих исследованиях [18] показано, что функционал GGA-PBE также может предоставить достаточно точную информацию о смещениях атомов в этих кристаллах. Рассчитанные с помощью функционала GGA-PBE ширины запрещенной зоны не сильно отличаются от значений, рассчитанных с помощью функционала LDA и SCAN [18]. Известно, что метод GGA-PBE примененный в данном исследовании, обычно недооценивает ширину запрещенной зоны, что подтверждается как в данном, так и других теоретических исследованиях [9].

*Таблица 1. Расчетные и экспериментальные параметры решетки (a, b, c) (Å), объем $V_0$ ($Å^3$), общее количество атомов в ячейке*

| $BaTiO_3$ | Данные исследования | Теоретические данные [19] | Теоретические данные [20] | Экспериментальные данные [21] |
|---|---|---|---|---|
| | ***a, b, c*** **(Å)** $V_0$**(Å$^3$)** | ***a, b, c*** **(Å)** | ***a, b, c*** **(Å)** | ***a, b, c*** **(Å)** |
| Ромбоэдрическая структура | a=b=c=4,073<br>$V_0$ = 67,613<br>α=89,7568 | a = b = c = 4,073 | a = b = c =4,053 | a = b = c = 4,004 |

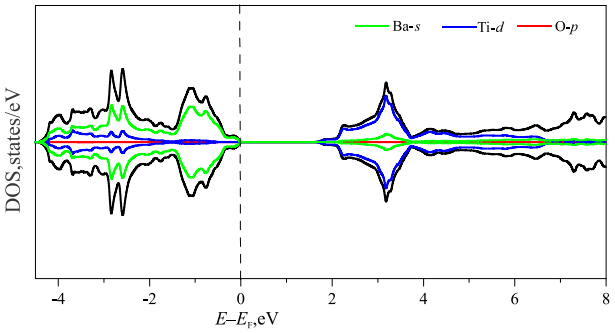


*Рисунок 2. Плотность электронных состояний $BaTiO_3$*

Слоистые структуры в ромбоэдрической фазе ВТО были смоделированы в кристаллографической плоскости (001) путем симметричного воспроизведения относительно зеркальной плоскости пластин, состоящих из 7 чередующихся плоскостей $TiO_2$ и BaO с вакуумным зазором 13 Å. Обе поверхности $BaTiO_3$ (001), оканчивающиеся на BaO и $TiO_2$ неполярны. Одна из указанных пластин представлена в форме суперячейки, завершающейся плоскостями BaO в кристаллической структуре и содержащей 108 атомов. Вторая пластина завершается плоскостями $TiO_2$ и включает в себя 112 атомов. Несмотря на отклонение от стехиометрического состава, указанные пластины сохраняют симметрию при замене атомов Ba/Ti на Rh, что исключает возникновение дипольного момента в системе.

Поверхностная энергия γ была рассчитана как:

$$\gamma = \frac{E_{\text{пластина}} - nE_{\text{объем}}}{2mS}, \qquad (1)$$

где $E_{\text{пластина}}$ – энергия пластины; $nE_{\text{объем}}$ – энергия соответствующего числа $BaTiO_3$ в объеме; $m$ – количество элементарных поверхностных единиц $S$.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Свойства титаната бария в отношении окислительно-восстановительных реакций могут быть улучшены путем введения различных допированных добавок. Чтобы исследовать влияния допирования Rh, один атом бария и титана был заменен ионом родия на поверхностях $BaTiO_3$ (001) с терминированными поверхностями BaO и $TiO_2$, как показано на рисунке 3.

Для оценки энергии замещения поверхностных ионов бария атомами родия на поверхности пластины использовались следующие формулы:

$$E_1 = E\left(BaTiO_3\right)_{\text{чистая}} + E\left(Rh\right)_{\text{на атом}}$$
$$E_2 = E\left(BaTiO_3 + Rh_{Ba}\right) + E(Ba)_{\text{на атом}} \qquad (2)$$
$$E_{\text{доп}} = \frac{E_2 - E_1}{2} > 0,$$

где $E(BaTiO_3)_{\text{чистая}}$ – энергия идеальной поверхности; $E(Rh)_{\text{на атом}}$, $E(Ba)_{\text{на атом}}$ – энергии изолированных атомов; $E(BaTiO_3 + Rh_{Ba})$ – общая энергия поверхности, допированной родием.

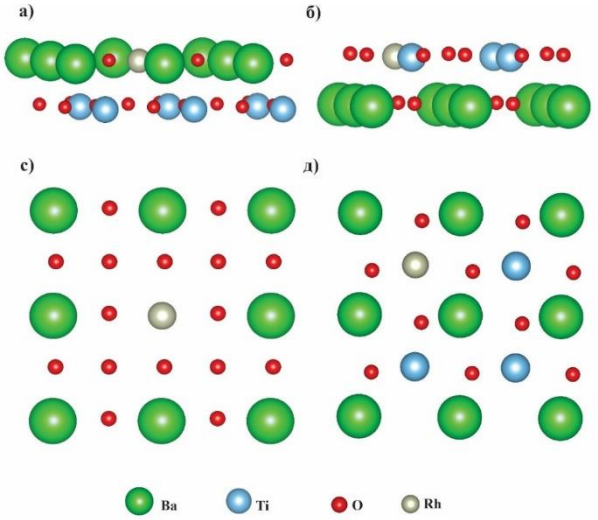


*Рисунок 3. Вид сбоку (а, б) и сверху (с, д) при допировании родием поверхностей с концами BaO (а, с) и $TiO_2$ (б, д). Виды сбоку (а, б) и сверху (с, д), ограниченные двумя (а, б, д) и одной (с) плоскостях поверхности плиты, соответственно*

Расстояния между Ba-Rh и Ti-Rh составляют 4,56 Å и 4,03 Å соответственно. После допирования Rh структуры были повторно оптимизированы. Расчеты указывают на незначительное изменение кристаллической решетки вокруг иона родия после допирования: изменение равновесной длины связи между атомами каталитически активного бария и кислородом (Ba-O или Ti-O) больше, чем изменение для связи между атомами бария и родия (Ba-Rh или Ti-Rh) на величину Δl = 0,0017 Å (Δl = 0,0021 Å) соответственно. Эффективный заряд иона Rh составлял 1,1 *e*, что незначительно меньше, чем заряд иона Ba 1,52 *e* иона бария на терминирующей поверхности BaO. Для терминированной поверхности $TiO_2$ эффективный заряд иона родия составляет 1,66 *e*, что значительно превышает заряд основного иона Ti (2,55 *e*). Значения энергии допирования родием, рассчитанные с использованием уравнения 2, для терминированных поверхностей (001) BaO и $TiO_2$ вместе с зарядами на атомах, приведены в таблице 2 и составляют 6,81 и 7,72 эВ для BaO и $TiO_2$ соответственно. Электронная структура моделей с допированием схематически представлена на рисунках 4 и 5.

*Плотность состояний.* Электронная конфигурация титана, кислорода и Rh следующая: Ti = [Ar]3$d^2$ 4$s^2$, O=[He]2$s^2$ 2$p^4$ и Rh = [Kr]4$d^8$ 5$s^1$. Электронная структура допированных и недопированных моделей схематически представлена на рисунках 4 и 5. На рисунках 4а и 5а показано влияние допирования на электронные свойства терминированных слоев $TiO_2$ и BaO, и показаны рассчитанные общие и проекционные плотности состояний (DOS) атомов.

*Таблица 2. Основные характеристики недопированных и допированных родием для терминированных поверхностей BaO и $TiO_2$*

| | BaO-терминация | | | | | $TiO_2$-терминация | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{доп}$ (эВ) | Расстояние (Å) | Атомный заряд (e) | | | $E_{доп}$ (эВ) | Расстояние (Å) | Атомный заряд (e) | | |
| | | O-Ba | O | Rh | Ba | | O-Ti | O | Rh | Ti |
| Недопированный | 0 | 2,78 | −1,42 | | 1,53 | 0 | 2,28 | −1,33 | | 2,55 |
| Rh -допирование | 6,81 | 2,84 | −1,34 | 1,12 | 1,56 | 7,72 | 2,26 | −1,21 | 1,66 | 2,5 |

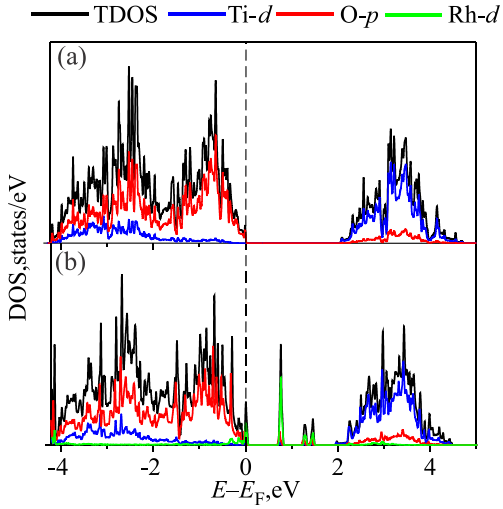


*Рисунок 4. Основные особенности электронной структуры для недопированных и допированных, терминированных (001)BaO поверхностей*

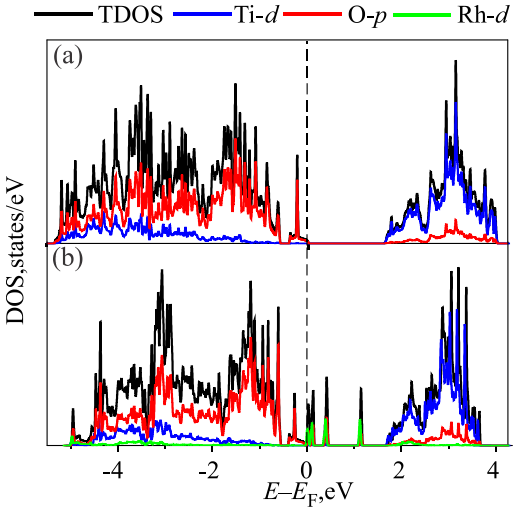


*Рисунок 5. Основные особенности электронной структуры для недопированных и допированных терминированных (001) $TiO_2$ поверхностей*

Исходя из рассчитанной плотности состояний, можно заметить, что для нелегированной модели все орбитали в валентной зоне состоят из 2*p*-орбиталей кислорода, в то время как все орбитали в зоне проводимости (CB) состоят из 3*d*-орбиталей титана. Плотность состояний для недопированной модели на рисунках 4а и 5а приблизительно воспроизводит плотность состояний для допированной модели на рисунках 4б и 5б в энергетическом диапазоне ниже −1,5 эВ (VB) и выше приблизительно 1 эВ (CB). На рисунках 5а, б показано сравнение общей плотности состояний (линии) и компонентов частичной плотности состояний на 2*p*-орбиталях кислорода (красные линии), 3*d*-орбиталях титана (синие линии) и 4*d*-орбиталях (зеленые линии) для недопированных (а) и допированных (б) моделей. Недопированная поверхность имеет широкую запрещенную зону свыше 1,45 эВ. На допированной поверхности видны состояния, обусловленные допированием, в области запрещенной зоны. Также на рисунках 4а, б показано сравнение общей плотности состояний (линии) и компонентов частичной плотности состояний на 2*p*-орбиталях кислорода (красные линии), 3*d*-орбиталях титана (синие линии) и 4*d*-орбиталях (зеленые линии) для недопированных (а) и допированных (б) моделей. Недопированная поверхность имеет широкую запрещенную зону свыше 2 эВ. На допированной поверхности видны состояния, обусловленные допированием, в области запрещенной зоны.

В случае, когда атом $Rh_{Ba}$ располагается на позиции атома Ba на терминированной поверхности BaO, в электронной структуре наблюдается отдельный уровень акцептора с шириной 0,303 эВ, образованный на расстоянии 0,4985 эВ выше уровня Ферми (рисунок 4б). Это эффективно уменьшает ширину запрещенной зоны с 2,00 эВ до 1,133 эВ.

Также наблюдается проявление внутри зонного акцепторного уровня, находящегося на высоте 0,115 эВ выше уровня Ферми в электронной структуре, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны с 1,45 эВ до 0,673 эВ (рисунок 5б). Время жизни фото генерированных электронов и дырок сильно зависит от наличия этого акцепторного уровня, поскольку он может выступать в качестве центра рекомбинации, где pDOS показывает, что акцепторный уровень образуется гибридизацией *d*-орбиталей атомов Rh и *d*-орбиталей атомов Ti. Край валентной зоны формируется за счет вклада *d*-орбиталей атома Rh, а также *p*-орбиталей атомов O.

## Заключение

С использованием расчетов, основанных на первых принципах, была изучена пригодность, чистой и допированной Rh терминированной (001)$BaTiO_3$ поверхности для создания эффективных электрокатализаторов окисления воды. Результаты о плотности состояний (DOS) показывают, что *p*-орбитали O образуют валентную зону, в то время как *d*-орбитали Ti образуют зону проводимости. Зоны проводимости

также показывают наличие вклада *p*-орбиталей O. Поскольку атомы Ba обладают ионной природой, их вклад не отображается на графике PDOS. Электронная структура демонстрирует внутри зонный акцепторный уровень на 0,115 эВ выше уровня Ферми, что уменьшает ширину запрещенной зоны до 0,673 эВ. Время жизни фотогенерированных электронов и дырок сильно зависит от наличия этого акцепторного уровня, так как он может служить центром рекомбинации. Это увеличивает эффективность разделения заряда, что является ключевым фактором для повышения производительности фотокатализатора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, грант AP14869492 «Разработка нанокристаллических металлооксидных катализаторов для производства водорода».*

**Литература / References**


1. Kato H., Kudo A. Visible-light-response and photocatalytic activities of $TiO_2$ and $SrTiO_3$ photocatalysts codoped with antimony and chromium // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106. – No. 19. – P. 5029–5034. https://doi.org/10.1021/jp0255482
2. Konta R. et al. Photocatalytic activities of noble metal ion doped $SrTiO_3$ under visible light irradiation // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – No. 26. – P. 8992–8995. https://doi.org/10.1021/jp049556p
3. Ham Y. et al. Flux-mediated doping of $SrTiO_3$ photocatalysts for efficient overall water splitting // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4. – No. 8. – P. 3027–3033. https://doi.org/10.1039/C5TA04843E
4. Wemple S. H. Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in $BaTiO_3$ // Physical Review B. – 1970. – Vol. 2. – No. 7. – P. 2679. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.2679
5. Van Benthem K., Elsässer C., French R. H. Bulk electronic structure of $SrTiO_3$: Experiment and theory // Journal of applied physics. – 2001. – Vol. 90. – No. 12. – P. 6156–6164. https://doi.org/10.1063/1.1415766
6. Xie P. et al. Improving hydrogen evolution activity of perovskite BaTiO3 with Mo doping: Experiments and first-principles analysis // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – No. 23. – P. 11695–11704. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.145
7. Maeda K. Rhodium-doped barium titanate perovskite as a stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light // ACS applied materials & interfaces. – 2014. – Vol. 6. – No. 3. – P. 2167–2173. https://doi.org/10.1021/am405293e
8. Nishioka S., Maeda K. Hydrothermal synthesis of rhodium-doped barium titanate nanocrystals for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light // RSC advances. – 2015. – Vol. 5. – No. 121. – P. 100123–100128. https://doi.org/10.1039/C5RA20044J
9. Bhat D. K., Bantawal H., Shenoy U. S. Rhodium doping augments photocatalytic activity of barium titanate: effect of electronic structure engineering // Nanoscale Advances. – 2020. – Vol. 2. – No. 12. – P. 5688–5698. https://doi.org/10.1039/D0NA00702A
10. Kawasaki M. et al. Atomic control of the $SrTiO_3$ crystal surface // Science. – 1994. – Vol. 266. – No. 5190. – P. 1540–1542. https://doi.org/10.1126/science.266.5190.1540
11. Iwashina K., Kudo A. Rh-doped $SrTiO_3$ photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible-light irradiation // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – No. 34. – P. 13272–13275. https://doi.org/10.1021/ja2050315
12. Shenoy U. S., Bantawal H., Bhat D. K. Band engineering of $SrTiO_3$: effect of synthetic technique and site occupancy of doped rhodium // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122. – No. 48. – P. 27567–27574. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10083
13. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Physical review B. – 1999. – Vol. 59. – No. 3. – P. 1758. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758
14. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical review B. – 1996. – Vol. 54. – No. 16. – P. 11169. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169
15. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // Physical review B. – 1994. – Vol. 50. – No. 24. – P. 17953. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953
16. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical review letters. – 1996. – Vol. 77. – No. 18. – P. 3865. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
17. Bader R.F.W. Atoms in Molecules – A Quantum Theory. – Oxford University Press, Oxford, U.K. – 1990.
18. Inerbaev T. M. et al. DFT studies of $BaTiO_3$ // Bulletin of the Karaganda University “Physics Series”. – 2023. – Vol. 110. – No. 2. – P. 72–78. https://doi.org/10.31489/2023ph2/72-78
19. Evarestov R. A., Bandura A. V. First-principles calculations on the four phases of $BaTiO_3$ // Journal of computational chemistry. – 2012. – Vol. 33. – No. 11. – P. 1123–1130. https://doi.org/10.1002/jcc.22942
20. Zhang H. Y. et al. First-principles study of lattice dynamics, structural phase transition, and thermodynamic properties of barium titanate // Zeitschrift für Naturforschung A. – 2016. – Vol. 71. – No. 8. – P. 759–768. https://doi.org/10.1515/zna-2016-0149
21. Kwei G. H. et al. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate // The Journal of Physical Chemistry. – 1993. – Vol. 97. – No. 10. – P. 2368–2377.https://doi.org/10.1021/j100112a043
22. Ravel B. et al. Local structure and the phase transitions of $BaTiO_3$ // Ferroelectrics. – 1998. – Vol. 206. – No. 1. – P. 407–430. https://doi.org/10.1080/00150199808009173
23. Chakraborty A. et al. A comprehensive DFT evaluation of catalytic and optoelectronic properties of $BaTiO_3$ polymorphs // Physica B: Condensed Matter. – 2023. – Vol. 648. – P. 414418. https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414418

## РОДИЙ ҚОСПАЛАНҒАН РОМБОЭДРЛІК $BaTiO_3$ ФАЗАСЫ (001) БЕТІНІҢ AB-INITIO ЕСЕПТЕУЛЕРІ

**Ж .Е. Зәкиева[1], Т. М. Инербаев[1*], А. У. Абуова[1], Ф. У. Абуова[1], Н. А. Мерәлі[1], У. Ж. Толеген[1], Г. Ә. Қаптағай[2]**

*[1] Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*
*[2] Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан*

** Байланыс үшін E-mail: zhadyrazakiyeva@gmail.com*

Күн сәулесі арқылы суды сутегі мен оттегіге бөлу үшін тиімді, тұрақты және үнемді фотокаталитикалық жүйелерді әзірлеу жаңартылатын көздерден отын мен химиялық заттарды өндірудің болашағы үшін стратегиялық маңызды бағыт болып табылады. Судың ыдырауы жаңартылатын сутекті тұрақты өндірудің және жаһандық энергетикалық және экологиялық дағдарысты шешудің перспективалық стратегиясы болып табылады. Алайда, бұл әдісті кеңінен қолдану күн жүйесі арқылы судың ыдырауының төмен тиімділігі мен жоғары шығындарымен шектеледі. Үнемді, тиімді және тұрақты фотокатализаторларды табу күн сәулесі арқылы судың ыдырау технологияларын дамытудың негізгі бағыты болып табылады. Перовскит негізіндегі фотокатализаторлар соңғы кездері қарапайым құрылымы мен құрамының икемділігіне байланысты судың күн сәулесі арқылы ыдырау процестерінде қолдануға айтарлықтай назар аударды. $BaTiO_3$ пайдаланатын ауқымы кең электрондық құрылымын оңай өзгетруге болатын перспективалы фотокатализатор болып табылады. Бастапқыда тыйым салынған аймақтың кең болуына байланысты нашар фотокатализатор деп есептелді, сондықтан бұл материал тыйым салынған аймақтың енін азайтуға бағытталған әртүрлі стратегиялардың объектісіне айналды. Бұл жұмыста біз перовскиттің (001) $BaTiO_3$ бетінің электронды құрылымына Rh қоспасының әсерін зерттейміз. Теориялық нәтижелер Rh атомдары екі позицияда бір уақытта немесе тек Ti позициясын немесе Ba позициясын ала алатындығын көрсететіндіктен, екі шарт үшін электронды құрылым модельденген. Rh атомдары бір Ba позициясын және бір Ti позициясын алған кезде, электронды құрылым Ферми деңгейінен жоғары акцепторлық деңгейдің болуын көрсетеді, бұл материалдың тыйым салынған аймағының енін тиімді азайтады.

***Түйін сөздер:*** *катализатор, электронды құрылым, перовскит, бірлік ұяшық, күй тығыздығы, тыйым салынған аймақ, алғашқы принциптерден есептеулер, тығыздық функционалының теориясы.*

## AB-INITIO CALCULATIONS OF THE RHODIUM-DOPED (001) SURFACE OF THE RHOMBOHEDRAL PHASE $BaTiO_3$

**Zh. Ye. Zakiyeva[1], T. M. Inerbaev[1*], A. U. Abuova[1], F. U. Abuova[1], N. A. Merali[1], U. Zh. Tolegen[1], G. A. Kaptagay[2]**

*[1] L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*
*[2] Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan*

** E-mail for contacts: zhadyrazakiyeva@gmail.com*

The advancement of effective, durable, and economically viable photocatalytic systems aimed at solar-driven water splitting into hydrogen and oxygen represents a strategically vital pathway for future fuel and chemical production from renewable sources. Water splitting is a promising strategy for the sustainable production of renewable hydrogen and for addressing the global energy and environmental crisis. However, the large-scale application of this method is limited by the low efficiency and high cost of solar water splitting systems. The search for economical, efficient, and stable photocatalysts is crucial in the development of solar water splitting technologies. Perovskite-based photocatalysts have recently attracted considerable attention for use in solar water splitting processes due to their simple structure and flexible composition. $BaTiO_3$ is a promising photocatalyst because of its adjustable electronic structure. Initially considered a poor photocatalyst due to its wide band gap, this material has become the focus of various strategies aimed at reducing the band gap. In this paper, we study the effect of Rh doping on the electronic structure of the (001) $BaTiO_3$ perovskite surface. Theoretical results show that Rh atoms can occupy both sites simultaneously, or only Ti sites, or Ba sites. The electronic structure was modeled for two conditions. When Rh atoms occupy one Ba position and one Ti position, the electronic structure shows the presence of an acceptor level within the band gap above the Fermi level, effectively reducing the band gap of the material.

***Keywords:*** *catalyst, electronic structure, perovskite, unit cell, density of states, band gap, calculations based on first principles, density functional theory.*