https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-194-200
УДК 621.039,51; ГРНТИ 29.15.53

БАРИЙ ТИТАНАТЫН КӨМІРТЕГІМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАУДЫ АЛҒАШҚЫ ҚАҒИДАЛАРДАН ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Б. М. Сатанова[1], Ф. У. Абуова[1*], Е. А. Котомин[2], А. У. Абуова[1], С. А. Нуркенов[3], А. С. Копенбаева[4], А. Далелханқызы[4]

[1] Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
[2] Латвия университеті, Қатты денелер физикасы институты, Рига, Латвия
[3] Астана Халықаралық университет , Астана, Қазақстан
[4] Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: abuova_fu@enu.kz*

Атомдық жұқа көміртегіне негізделген және графен тәрізді екі немесе одан да көп материалдарды ауыспалы оксидті перовскиттермен біріктіру арқылы жасалған құрылымдар бастапқы материалдардың қасиеттерін өзгертеді және жаңа гибридтік қасиеттері бар материал пайда болады, бұл өз кезегінде функционалды материалдар мен наноқұрылғыларды жобалауға алғышарт болады. Күшті коваленттік байланыстар 2D кристалдарының бет тұрақтылығын қамтамасыз етеді және әртүрлі қабаттар арасындағы байланыс Ван-дер-Ваальстік өзара әрекеттесу арқылы іске асады.
Көміртекті материалдар мен наноқұрылымды ферроэлектрлік перовскиттерді, оның ішінде барий титанатын, ферромагниттік ($La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$, $SrRuO_3$), ауыспалы металл оксидтері негізіндегі гетероқұрылымдар жад ұяшықтары, кванттық компьютер элементтері, Li-ионды батарея анодтары, фотокатализаторлар, суперконденсаторлар, транзисторлар, сенсорлық материалдар, күн батареялары, отын элементтері, электрохромды құрылғылар үшін жаңа мультифункционалды материалдарды әзірлеу үшін перспективті болып табылады.
Жұмыста тығыздық функционалы теориясы әдісі жазық толқындар базисинде псевдопотенциал әдісімен біріктіріле отырып теориялық тұрғыдан $BaTiO_3$ бетіндегі көміртегі қоспасының каталитикалық мақсатта маңызды болып табылатын құрылымдық және энергетикалық қасиеттеріне ықпалы зерттелген. Тығыздық функционалы теориясы негізінде барий титанатының таза және көміртегі атомдарымен қоспаланған TiO_2 – терминациялы (001) бетінде концентрациясын біртіндеп арттыра отырып көміртегі атомдарымен модификациялау нәтижесінде адсорбциялану процесі зерттелді. TiO_2 – терминациялы (001) бетінде ең тиімді орындар «Ti үсті» орындары болды және көміртегінің концентрация шамасын әрбір TiO_2-ге үлестіргенде 0,125–тен 0,75 шамаға дейін графен құрылымының орналасу ретімен арттырғандағы күй тығыздығы анықталып, тыйым салынған аймақ ені қарастырылған құрылымдар үшін таза бетпен салыстырғанда 0,27–2 эВ шамасына азаяды. Таза бетте көміртегі үшін анықталған энергетикалық тиімді орынның маңында адсорбцияланған атомдық оттегі үшін адсорбция энергиясы −0,5 эВ, ал молекулалық үшін −2,12 эВ болды. Көміртегімен қоспаланған бетте адсорбцияланған атомдық оттегі үшін адсорбция энергиясы −0,2 эВ, ал молекулалық үшін −0,4 эВ шамаға кеміді.

Түйінді сөздер: *$BaTiO_3$, оттегі адсорбциясы, алғашқы қағидалардан есептеулер, көміртегімен қоспалау.*

КІРІСПЕ

$BaTiO_3$ – күн спектрінде тек ультракүлгін сәулені жұтатын тыйым салынған аймағы үлкен жартылай өткізгіш. Қалыңдығы бір атом қалыңдығы шамасындағы ұялы тор түрінде оралған көміртек атомдарының бір қабаты болып табылатын графен, ерекше физикалық, химиялық, оптикалық және механикалық қасиеттерді көрсетеді [1]. Соңғы онжылдықта графен негізіндегі нанокомпозиттік материалдар ластаушы заттардың ыдырауын және судың бөлінуін, сондай-ақ жасанды фотосинтезді зерттеуде айтарлықтай артты [2, 3]. Графен оксиді мен жартылай өткізгіш нанобөлшектер арасындағы тығыз байланыс немесе коваленттік байланыс фотокаталитикалық өнімділікті жақсарту үшін өте маңызды. Бір жағынан, әртүрлі жартылай өткізгіштер, мысалы, CdS, ZnO және т.б. каталитикалық тиімділігін арттыру үшін графенмен комбинацияланады [4–6]. Таяуда жақсы диэлектрлік, ферроэлектрлік және пьезоэлектрлік қасиеттерінің арқасында барий титанаты оптоэлектрондық құрылғыларда қолданылатын тиімді материал екендігі анықталды [7]. Ферроэлектрлік барий титанатындағы өздігінен поляризация фотохимиядағы ерекше қасиеттерді ашатын кристалдық тордағы асимметрияның нәтижесінде туындайды [8, 9]. Полярлық молекуланың дипольдік моменті ферроэлектрлік домендердің поляризациясымен өзара әрекеттеседі деп болжанады, осылайша, байланыстың үзілуіне қажетті энергия азаяды [10]. $BaTiO_3$-ның түсірілген жарыққа әлсіз реакциясы оның фотокатализде қолданылуын тежейді. Сондықтан бетті сенсибилизациялау, морфологиялық бақылау, иондық қоспалау, асыл металды комбинациялау және гетероқұрылымды жасау сияқты әдістер ұсынылды. Аталған мақсаттар үшін графенмен $BaTiO_3$ перовскитін комбинациялау эксперименттік бірнеше ғана жұмыста іске асырылды. Алайда мұны теориялық тұрғыдан алғашқы қағидалардан жасау барий титанаты мен графеннің кристал-

дық тор тұрақтыларының әртүрлі болуынан қиындықтар туғызады. Сондықтан графенмен комбинациялауды біртіндеп іске асыру мақсатында ұсынылған жұмыста көміртегі атомдарының концентрациясын TiO_2-ге үлестіргенде 0,125-тен 0,75 шамаға дейін графен құрылымына келтіріп арттыра отырып адсорбциялау процесінің фотокатализдік мақсаттағы құрылымдық сипаттамалары мен энергетикалық қасиеттеріне ықпалы зерттелді. Мұнымен қоса, барий титанатын көміртегі атомдарымен модификациялау өз кезегінде үлкен көлемдегі ақпаратты беру үшін қажетті микротолқынды сәулеленудің орташа қуатының артуы адам денсаулығына қауіпті болатындықтан, үлкен жиіліктегі электромагниттік толқындардан қауіпсіздік шамасын арттыруда маңызды болып табылады. Осыған сәйкес қазіргі уақытта микротолқынды сәулеленуді жұту және қорғау технологияларын әзірлеу және жетілдіру бойынша зерттеулер жүргізілуде. Электромагниттік толқындардан қорғану үшін сәйкес электрлік қасиеттерге ие болғандықтан, химиялық инерттілігі және салмағы аз, құны арзан болғандықтан көміртегі негізіндегі материалдар, соның ішінде көміртекті нанотүтікшелер [11], техникалық көміртек, көміртекті (нано) пластиналар, көміртекті (нано) талшықтар мен графит, сондай-ақ осындай толтырғыштары бар полимерлі композициялар кеңінен қолданылады. Кейбір көміртектер олардың ішкі электр өткізгіштігі жоғары аллотроптар ретінде оларды полимер матрицасына енгізуге мүмкіндік береді [12–16].

Композиттердің күрделі диэлектрлік өтімділігін тиімді өзгерту, бұл электромагниттік толқындардың жұту қасиеттерін реттеуге мүмкіндік береді. Шынында да, мұндай электромагниттік қасиеттер полимерлерде байқалады перколяция шегінен жоғары әртүрлі көміртекті қосындылары бар композиттер.

Көміртек негізіндегі материалдарды әртүрлі магнитоактивті қоспалармен модификациялау тиімді әдіс болып табылады. Көптеген жұмыстарда магниттік материалдарды енгізу көміртекті гельдердің электромагниттік қасиеттерін айтарлықтай жақсартады деген қорытынды жасалды. Алайда, осы уақытқа дейін ферроэлектрлік қосындылары бар көміртегі негізіндегі материалдарға ауқымды электромагниттік зерттеулер жүргізілген жоқ. 3D принтерде басып шығарылған әртүрлі көміртекті құрылымдарға барий титанаты нанобөлшектерін қоспалау олардың электромагниттік сәулелені жұиу қасиеттеріне әсерін зерттелді [17].

ЕСЕПТЕУ ЖҮРГІЗУ НЕГІЗДЕРІ

Жазық толқынды ТФТ (тығыздық функционалы теориясы) есептеулері VASP 5.3.3 [18, 19] бағдарламасының көмегімен проекцияланған кеңейтілген толқын (PAW – Projector Augmented Wave) псевдопотенциалдары және GGA түріндегі алмасу-корреляциялық PBE функционалдығы [20] арқылы жүргізілді. Неғұрлым дәл PAW псевдопотенциалдар ретінде Ba, Ti_*p*v, O және C потенциалдары қолданылды. Есептеу дәлдігін қамтамасыз ететін псевдопотенциалдар жиынтығын қолдандық. Беттік есептеулер үшін 2×2×1 Монхорст-Пак (Monkhorst-Pack) схемасы арқылы Бриллюэн аймағы таңдалды [21–22]. Жазық толқын базисті жиынтық үшін кинетикалық энергияның шекті мәні 520 эВ болды. Тетрагоналді беттік бірлік ұяшықтың ауданы текшелік (кубтық) бірлік ұяшықтан екі есе үлкен. Есептеуде иондар үшін қолданылған потенциалдар сипаттамасы 1 кестеде келтірілген.

Кесте 1. PAW потенциалдар сипаттамасы

Элемент	E_{cut}, *эВ*	Валенттік электрондар саны	Конфигурация
Ba	187,210	10	$5s^2 6s^2 5p^6$
Ti_*p*v	222,335	12	$3p^6 4s^1 3d^6$
O	400	6	$2s^2 p^4$

ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ МЕН ТАЛҚЫЛАУ

$BaTiO_3$ құрылымдарын моделдеу және зерттеу

2 кестеде әртүрлі функцияларды қолдану арқылы алынған көлемдік BTO қасиеттері көрсетілген. Есептелген мәндер сонымен қатар қолданыстағы эксперименттік және теориялық деректермен салыстырылады. Гибридті PBE функционалын пайдалану әртүрлі PBE0, LDA функцияларымен алынған эксперименттік деректерге сәйкес қарастырылатын BTO-ның қасиеттерін болжауға мүмкіндік береді. Базисті өзгерту нәтижеге айтарлықтай әсер етпейтіні көрсетілген. Атап айтқанда, PBE және эксперименттік нәтижелер арасындағы жақсы сәйкестікті с а торының тұрақтысы, Ti, O атомдарының бөлшектік ығысулары z_{Ti}, x_o, z_o (идеалды куб орындарына қатысты) көруге болады (2 кесте).

Кесте 2. Әртүрлі базисті функционалдарды қолдана есептелген барий титанатының тор параметрлері

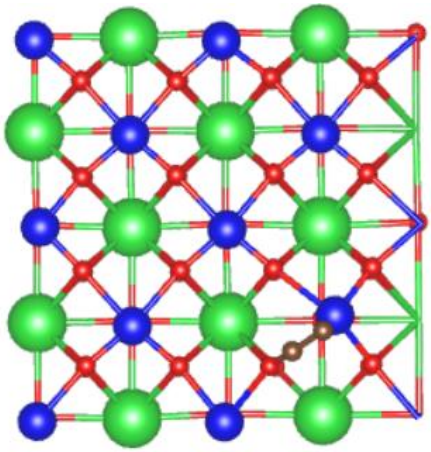
Параметрлер	Осы жұмыс		Басқа теориялық жұмыстар			Эксперимент	
		[17]^a	[17]^b	[17]^c	[18]^a	[18]^c	[19]
Кристалл ұяшық							
a (Å)	4,074	4,073	4,029	3,966	4,073	4,001	4,004
α (градус)	89,754	89,710	89,727	89,958	89,74	89,87	89,8
z_{Ti}	−0,0070	−0,0150	−0,0151	−0,0080	−0,0150	−0,011	−0,01128
x_o	0,0116	0,0143	0,0129	0,0069	0,0141	0,0133	0,0109
z_o	0,0071	0,0249	0,0242	0,0109	0,0245	0,0192	0,0193
Тыйым салынған аймақ, E_{qap}(эВ)	2,5	2,7	4,9	2,2	—	2,3	—
Энергия, ΔE_0 (эВ)	−0,005	−0,061	−0,061	−0,005	−0,060	−0,040	—

$BaTiO_3$ (001) бетіндегі көміртегі атомының адсорбциясын кванттық механикалық модельдеу нәтижелері, атап айтқанда адсорбция энергиялары авторлардың [23] жұмысында баяндалған.

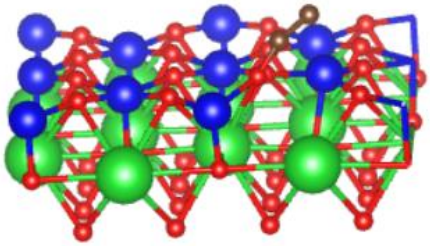
Адсорбцияланған С атомының энергетикалық тұрақты орнын анықтау барысында «Ti − үсті» позициясы анықталды [23].

Адсорбцияланған С атомының энергетикалық тұрақты орны Ti − үсті позициясына сәйкес келетін эффективті атомдық зарядтар авторлардыңажоғарыда аталған жұмысында келтірілді. «Ti үсті» позиция энергиясы бойынша басқа адсорбциялық позицияларға жақын. Тиімді зарядтар С адсорбцияланғаннан кейін зарядтың тасымалдануы болатынын көрсетеді, ол 0,53е 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 (2−сурет) және сол беттегі, бірақ адсорбцияланған көміртегі атомдары бар электрондық күйлердің тығыздығын есептедік (3 −сурет). Алынған нәтижелер адсорбцияланған көміртегінің «Ti үсті» (1−сурет) және «интерстициалды» позициясы үшін 1−суретте көрсетілген.



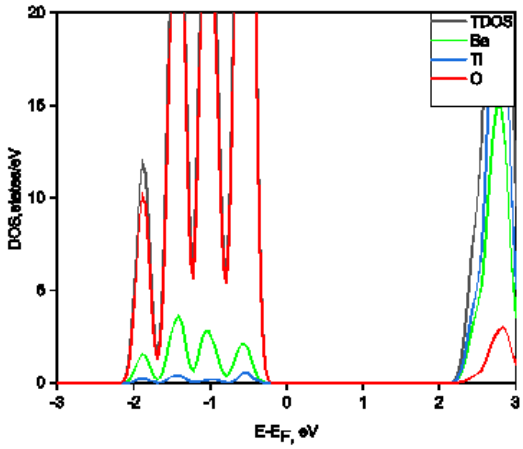
а)



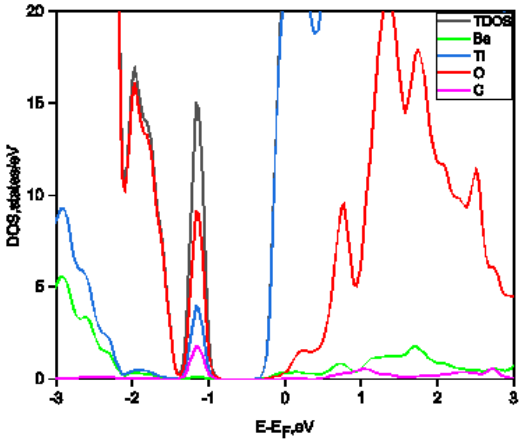
б)

Сурет 1. Адсорбцияланған көміртегінің «Ti үсті» позициясының үстінен а) және б) бүйірінен көрінісі

Адсорбцияланған С атомдарының субстраттың электрондық құрылымына әсерін зерттеу үшін таза $BaTiO_3$ және С қоспаланған беттері үшін күйлердің электронды тығыздығы есептелді. Көміртегі қоспаланған бет үшін тыйым салынған аймақ ені 2,42 эВ шамадан 0,25 эВ шамаға төмендейді. Таза және қоспаланған беттердің электронды тығыздықтарын салыстыру (3−сурет), екі көміртегі атомы, яғни көміртегінің концентрациясы 0,25 шамасында болғандағы (3−сурет) құрылым атомдарының проекцияланған күй тығыздықтары суреттен көріп отырғанымыздай көміртегі атомының күй тығыздығының перовскит атомдарының күй тығыздықтарымен қатты қабаттасатындығы көрінеді, бұл байқалған зарядтың адсорбцияланған көміртегі атомдарының орбитальдарынан оттегінің 2р күйіне тасымалданатындығын көрсетеді. Адсорбцияланған көміртегі ВТО беті үшін есептелген электронды күй тығыздығы жүйенің металлдық қасиеттерін көрсететіндігін түсіндіреді.



Сурет 2. TiO_2 –терминацияланған беттегі ВТО атомдарының орбиталдарына проекцияланған күйлердің электронды тығыздығы. Ферми энергиясы нөлге теңестіріледі



Сурет 3. TiO_2 –терминацияланған беттегі ВТО атомдарының және адсорбцияланған көміртегі атомдарының орбиталдарына проекцияланған күйлердің электронды тығыздығы: позиция «Ti үсті». Ферми энергиясы нөлге теңестіріледі

Көміртегі атомдарының концентрациясын біртіндеп арттыра отырып концентрация шамасын 0,75 шамаға жеткізгенде көміртегі атомдары графен құрылымына ие болады. Бұдан бет атомдарымен салыстырғанда көміртегі атомдарының өзара әсерлесуі күштірек екендігі байқалады. $BaTiO_3$-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 суперұяшық иондардан). Адсорбция нәтижесінде Ti ионының спиндік моменті 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 пластинаға аздап (0,03−0,06 Å) енеді. Жоғарыда көрсетілген зарядтың Ti беткі ионынан адсорбцияланған O атомына ауысуы толық және айырмашылық электронды тығыздық картасында көрсетілген.

Бұдан ары көміртегі атомдарының беткі миграциясын сипаттау үшін адсорбцияланған атомдар үшін потенциалдық энергияның жергілікті минимумдарына сәйкес келетін барлық конфигурациялар қарастырылды. Беттегі диффузия процесі атомдардың бір тұрақты позициядан екіншісіне қарапайым секірулерінің жиынтығы болып табылады. Көршілес потенциалдық энергияның жергілікті минимумдары энергетикалық кедергілермен бөлінеді, олардың биіктігі адсорбцияланған атомдардың бір позициядан екінші позицияға өту ықтималдығын анықтайды. адсорбцияланған атомдардың барлық симметриялы −эквивалентті емес миграциялану жолдары үшін энергия кедергілерінің шамалары есептелді.

Көміртек атомдарының оттегі молекуласының адсорбциясы, оның диссоциациясы және атомдық оттегінің тотықсыздану процесіне каталитикалық әсерін анықтау үшін $BaTiO_3$ бетінде TiO_2 зерттелді − көміртектің қатысуымен оттегінің адсорбциясы мен диссоциациясын модельдеу терминацияға бұрын жасалған модель пайдаланылды, онда O_2 молекулалары TiO_2 терминациясында «O үстінде» адсорбцияланған. Көміртек атомы үшін, жоғарыда алынған мәліметтерге сәйкес, TiO_2 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 −2,5 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 O_2 молекуласы мен оң зарядталған Ti иондары арасындағы кулондық өзара әрекеттесудің жоғарылауына әкеледі. Теріс зарядталған адсорбцияланған O_2 мен Ti арасындағы итеру әсері O_2−Ti қашықтығымен салыстырғанда олардың арасындағы үлкен қашықтыққа байланысты әлсіз көрінеді. 2 −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 O_2 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 O_2 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.

TiO_2 − терминациялы тетрогоналді (001) $BaTiO_3$ бетіндегі көміртегі атомының адсорбциясы үшін энергетикалық тұрғыдан ең тиімді позициялар адсорбция энергиясы −1,8 эВ болатын «O – үсті» позициясы және адсорбция энергиясы бар TiO_2 – терминацияланған беті болып табылады. Қарастырылған көміртегімен модификацияланған құрылымдар үшін тыйым салынған аймақ ені Eg таза бетпен салыстырғанда 0,27−2 эВ шамасына азаяды.

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің қаржылық қолдаумен орындалды қаржылық қолдаумен орындалды AP23489103 «Сутекті фотогенерациялау үшін гибридті перовскитті наноқұрылымдарды әзірлеу» грант.

Әдебиеттер // References

1. S. Kappadan, S. Thomas and N. Kalarikkal Enhanced photocatalytic performance of $BaTiO_{3/g}$ −C_3N_4 heterojunction for the degradation of organic pollutants // Chemical Physics Letters. –2021. – V. 771. – art. id. 138513. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138513
2. S. Alex Pandian, M. Sivakumar, M. Kandasamy, S. Suresh, G. Madhavi Latha, S. Srinivasan, K. Prem

Ananth Barium titanate nanorods/nanoparticles embedded reduced graphene oxide nanocomposite photoanode for dye −sensitized solar cell // Chemical Physics Letters. – 16 September 2024. – V. 851. – art. id. 141491.
3. Monisha Rastogi, Chris Bowen, H.S. Kushwaha and Rahul Vaish First principles insights into improved catalytic performance of $BaTiO_3$ − graphene nanocomposites in conjugation with experimental investigations // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2016. – V. 51. – P. 33. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.04.008
4. Kaptagai G.A., Satanova B.M., Abuova F.U., Koilyk N.O., Abuova A.U., Nurkenov S.A., Zharkymbekova A.P. Optical properties of low-dimensional systems: methods of theoretical study of 2D materials // NNC RK Bulletin. – 2022. – No. 4. – P. 35–40. https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-35-40
5. Satanova B.M., Kaptagay G.A., Zharkymbekova A.P., Abuova F.U., Abuova A.U., Assylbayev R.N., Koylyk N.O., Tugelbayeva K.T. Ab-initio calculations of rhombohedral $BaTiO_3$ (111) surface combined with graphene films // NNC RK Bulletin. – 2023 – No. 4 – P. 91–97. https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-91-97
6. Kaptagay, G.A.; Satanova, B.M.; Abuova, A.U.; Konuhova, M.; Zakiyeva, Z.Y.; Tolegen, U.Z.; Koilyk, N.O.; Abuova, F.U. Effect of rhodium doping for photocatalytic activity of barium titanate // Opt. Mater. X. – 2025. – V. 25. – art. id. 100382.
7. Hadeer k. El Emam, S. I. El −Dek and Waleed M. A. El Rouby aerosol spray assisted synthesis of ni doped $batio_3$ hollow porous spheres/graphene as photoanode for water splitting // J. Electrochem. Soc. – 2021. – V. 168. – art. id. 050540. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac001e
8. Yongjie Zhao, Xiaowei Zhang, Jialin Liu, Chengzhi Wang, Jingbo Li and Haibo Jin Graphene oxide modified nano-sized $BaTiO_3$ as photocatalyst // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – art. id. 15929. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.013
9. Horacio Edgardo Garrafa-Gálvez, Clemente Guadalupe Alvarado-Beltrán, Jorge Luis Almaral-Sánchez, Abel Hurtado-Macías, Angélica María Garzon-Fontecha, Priscy Alfredo Luque and Andrés Castro-Beltrán Graphene role in improved solar photocatalytic performance of TiO_2 −RGO nanocomposite // Chemical Physics. – 2019. – V. 521. – art. id. 35. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.01.013
10. B. Murali, K. Gireesh Baiju, R. Krishna Prasad and Duraisamy Kumaresan Fabrication of Barium Titanate Nanowires −GNP Composite Bilayer Photoanodes for the High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells // Applied Surface Science. – 2023. – V. 610. – art. id. 155316. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155316
11. Z. Mengting, T. Agustiono Kurniawan, S. Fei, T. Ouyang, M. Hafiz Dzarfan Othman, M. Rezakazemi and S. Shirazian Applicability of $BaTiO_3$/graphene oxide (GO) composite for enhanced photodegradation of methylene blue (MB) in synthetic wastewater under UV-vis irradiation // Environmental Pollution. – 2019. – V. 255. – art. id. 113182. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113182
12. Y. Li, W. Yang, S. Ding, X.-Z. Fu, R. Sun, W.-H. Liao and C.-P. Wong Tuning dielectric properties and energy density of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites by quasi core–shell structured $BaTiO_3$@graphene oxide hybrids // J Mater Sci: Mater Electron. – 2018. – V. 29. – art. id. 1082. https://doi.org/10.1007/s10854-017-8009-9
13. D. Krishna Bhat, H. Bantawal, Uma P.I. and U. Sandhya Shenoy Enhanced photoresponse and efficient charge transfer in porous graphene − $BaTiO_3$ nanocomposite for high performance photocatalysis // Diamond and Related Materials. – 2023. – V. 139. – art. id. 110312. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110312
14. Y.-H. Li, Z.-R. Tang and Y.-J. Xu Multifunctional graphene-based composite photocatalysts oriented by multifaced roles of graphene in photocatalysis / Chinese Journal of Catalysis. – 2022. – V. 43. – art. id. 708. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63871-8
15. P. Blyweert, A. Zharov, D. Meisak, A. Plyushch, J. Macutkevic Electromagnetic properties of 3D-printed carbon-$BaTiO_3$ composites // Appl. Phys. Lett. – 2023. – V. 123. – art. Id. 012903. https://doi.org/10.1063/5.0145532
16. Q. Tang, J. Wu, D. Kim, C. Franco, A. Terzopoulou, A. Veciana, J. Puigmartí-Luis, X.-Z. Chen, Bradley J. Nelson and S. Pané Enhanced piezocatalytic performance of $BaTiO_3$ nanosheets with highly exposed {001} facets // Adv. Funct. Materials. – 2022. – V. 32. https://doi.org/10.1002/adfm.202202180
17. S. Alex Pandian and M. Sivakumar Barium titanate perovskite nanoparticles integrated reduced graphene oxide nanocomposite photoanode for high performance dye −sensitized solar cell // Results in Chemistry. – 2023. – V. 6. – art. id. 101091. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101091
18. S. Alex Pandian and M. Sivakumar Ab-initio simulation package for quantum modeling // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 558–561.
19. G. Kresse, J. Furthmüller Vasp-code // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. 11169–11186.
20. P.E. Bloch // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17959.
21. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof Functional for the generalized-gradient approximation // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
22. H.J. Monkhorst, J.D. Pack Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13. –P. 5188–5192.
23. Satanova, B. $BaTiO_3$ (001) бетіндегі оттегінің адсорбциялануына көміртегін қоспалауды алғашқы қағидалардан зерттеу. Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университетінің хабаршысы. Физика. Астрономия сериясы. – 2025. – № 150(1). – С. 204–218. [Satanova, B. Study of carbon admixture to oxygen adsorption on the surface of BaTiO3 (001) from the first principles // Bulletin of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. Physics. Astronomy series. – 2025. – V. 150(1). – P. 204–218 (In Kaz.)] https://doi.org/10.32523/2616-6836-2025-150-1-204-218

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ МОДИФИКАЦИИ ТИТАНАТА БАРИЯ УГЛЕРОДОМ

Б. М. Сатанова[1], Ф. У. Абуова[1*], Е. А. Котомин[2], А. У. Абуова[1], С. А. Нуркенов[3], А. С. Копенбаева[4], А. Далелханқызы[4]

[1] Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
[2] Университет Латвии, Институт физики твердых тел, Рига, Латвия
[3] Международный университет Астана, Астана, Казахстан
[4] Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

** E-mail для контактов: abuova_fu@enu.kz*

Структуры, основанные на атомарно тонком углероде и созданные путем объединения двух или более графеноподобных материалов с чередующимися оксидными перовскитами, изменяют свойства исходных материалов и создают материал с новыми гибридными свойствами, которые, в свою очередь, служат предпосылкой для проектирования функциональных материалов и наноструктур. Прочные ковалентные связи обеспечивают стабильность поверхности 2D-кристаллов, а связь между различными слоями опосредуется Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями.
Углеродные материалы и наноструктурированные ферроэлектрические перовскиты, включая титанат бария, ферромагнитный ($La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$, $SrRuO_3$), гетероструктуры на основе оксидов переходных металлов, являются новыми мультифункциональными для ячеек памяти, квантовых компьютерных элементов, анодов Li-ионных батарей, фотокатализаторов, суперконденсаторов, транзисторов, сенсорных материалов, солнечных элементов, топливных элементов, электрохромных устройств является перспективным для разработки материалов.
В работе исследовано влияние метода теории функционала плотности на структурные и энергетические свойства углеродной смеси на поверхности $BaTiO_3$, которые теоретически значимы для каталитических целей, в сочетании с методом псевдопотенциала на основе плоских волн. На основе теории функционала плотности был изучен процесс адсорбции титаната бария на чистой и легированной атомами углерода поверхности TiO_2 – концевой (001) в результате модификации атомами углерода с постепенным увеличением концентрации. Наиболее эффективными местами на поверхности TiO_2 – концевой (001) были места «поверхности Ti», и при распределении величины концентрации углерода на каждый TiO_2 определялась плотность состояния в порядке расположения графеновой структуры от 0,125 до 0,75, а ширина запрещенной зоны уменьшалась на 0,27–2 эВ по сравнению с чистой поверхностью для рассматриваемых структур. 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: *$BaTiO_3$, адсорбция кислорода, расчеты из первых принципов, легирование углеродом.*

A THEORETICAL STUDY FROM FIRST PRINCIPLES OF THE MODIFICATION OF BARIUM TITANATE BY CARBON

B. M. Satanova[1], F. U.Abuova[1*], E. A. Kotomin[2], A. U.Abuova[1], S. A.Nurkenov[3], A. S.Kopenbayeva[4], A. Dalelkhankyzy[4]

[1] L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
[2] Latvia University, Institute of solid state physics, Riga, Latvia
[3] Astana International University, Astana, Kazakhstan
[4] Kazakh National Women's Pedagogical University, Astana, Kazakhstan

** E-mail for contacts: abuova_fu@enu.kz*

Structures based on atomic thin carbon and created by combining two or more graphene-like materials with alternating oxide perovskites change the properties of the source materials and a material with new hybrid properties is formed, which in turn will be a prerequisite for the design of Functional Materials and nanostructures. Strong covalent bonds provide the surface stability of 2D crystals, and the connection between the different layers is mediated by Van der Waalst interaction.
Heterostructures based on carbon materials and nanostructured ferroelectric perovskites, including barium titanate, ferromagnetic ($La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$, $SrRuO_3$), alternating metal oxides are promising for the development of new multifunctio-

nal materials for memory cells, quantum computer elements, Li-ion battery anodes, photocatalysts, supercapacitors, transistors, sensor materials, solar cells, fuel cells, electrochromic devices.
The paper examines the influence of the density functional theory method on the structural and energy properties of the carbon mixture on the surface of $BaTiO_3$, which is theoretically important for catalytic purposes, in combination with the pseudopotential method of plane-waves in basis. Based on the theory of density functionality, the process of adsorption of barium titanate as a result of modification with carbon atoms with a gradual increase in concentration on a TiO_2 – terminating (001) surface, pure and doped with carbon atoms, was studied. The most effective locations on the TiO_2 – terminating (001) surface were the "top Ti" locations, and the state density was determined when the concentration of carbon was increased in the order of the graphene structure from 0.125 to 0.75 in the distribution of each TiO_2, and the width of the Forbidden Zone was reduced by 0.27−2 eV compared to the pure surface for the considered structures. The adsorption energy was −0.5 eV for atomic oxygen adsorbed near the energy efficient location defined for carbon on a clean surface, and −2.12 eV for Molecular. For atomic oxygen adsorbed on a carbon −doped surface, the adsorption energy was reduced by −0.2 eV, and for Molecular − by −0.4 eV.

Keywords: *$BaTiO_3$, oxygen adsorption, first-principle calculations, carbon doping.*