Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті

ӘОЖ 538.9; 539.1; 539.2 Қолжазба құқығында

**САТАНОВА БАЛЖАН МАЛИКОВНА**

**Өтпелі металл оксидтері негізінде перспективті нано өлшемді материалдарды теориялық модельдеу**

8D07140 ‒ Наноматериалдар және нанотехнологиялар

Философия докторы (PhD)

дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер

доктор PhD,

қауымдастырылған профессор

Абуова Ф.У.

доктор PhD,

қауымдастырылған профессор

Қаптағай Г.Ә.

физика-математика ғылымдарының докторы,

профессор

Котомин Е.А.

Қазақстан Республикасы

Астана, 2025

**МАЗМҰНЫ**

|  |  |
| --- | --- |
| **БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР**.................................................. | 3 |
| **КІРІСПЕ**......................................................................................................... | 4 |
| **1 1 ӘДЕБИЕТТЕРГЕ ШОЛУ**................................................................. | 10 |
| 1 Өтпелі металл оксидтерімен біріктірілген наноөлшемді материалдардың гетероқұрылымы............................................................... | 10 |
| 1.2 Графен тәрізді төмен өлшемді құрылымдармен біріктірілген перовскит негізіндегі нанокомпозиттердің фотокаталитикалық белсенділігі..................................................................................................... | 12 |
| 1.3 BaTiO₃ перовскитінің кристалдық құрылымы.................................... | 15 |
| 1.4 BaTiO3 кристалының электронды және магниттік қасиеттері........................................................................................................ | 24 |
| 1.5 BaTiO3 гибридті құрылымдарының фотокаталитикалық белсенділігін жақсарту жолдары................................................................... | 26 |
| 1-бөлім бойынша қорытынды....................................................................... | 28 |
| **2 ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚҰРЫЛЫМДАРДЫ ЕСЕПТЕУ ТЕОРИЯСЫ**.................................................................................................. | 30 |
| 2.1 Хартри-Фок әдісі...................................................................................... | 31 |
| 2.2 Тығыздық функционалы теоремасы (DFT)..................................... | 32 |
| 2.3 Хоэнберг-Кон теоремасы........................................................................ | 33 |
| 2.4 Кон-Шэм теңдеулері................................................................................ | 34 |
| 2.5 Алмасу-корреляциялық функционалы................................................... | 36 |
| 2.6 Локальды тығыздықты жуықтау............................................................. | 37 |
| 2.7 Жалпыланған градиентті жуықтау (GGA).............................................. | 38 |
| 2.8 Жазық толқындардың базисі................................................................... | 39 |
| 2.9 Псевдопотенциалдар................................................................................ | 40 |
| 2.10 Жазық толқындардың шекті энергиясы............................................... | 43 |
| 2.11 VASP 5.3.3 бағдарламасында кристалдың геометриялық құрылымы мен электрондық қасиеттерін оңтайландыру................................................................................................. | 44 |
| 2-бөлім бойынша қорытынды....................................................................... | 45 |
| **3 BaTiO₃ ПЕРОВСКИТІНІҢ (100) БЕТКІ ҚАБАТЫНДАҒЫ ПРОЦЕСТЕРДІ КВАНТТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ЕСЕПТЕУЛЕР**............ | 46 |
| 3.1 BaTiO3 кристалдық құрылымын модельдеу........................................ | 46 |
| 3.2 BaTiO₃ (100) бетінде атомдық және молекулалық көміртектің адсорбциясының есептеулері........................................................................ | 61 |
| 3.3 BaTiO₃ (100) бетіндегі оттегі адсорбциясының кванттық-химиялық моделі.............................................................................................................. | 74 |
| **ҚОРЫТЫНДЫ**............................................................................................. | 81 |
| **ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ**........................................ | 83 |

**БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР**

|  |  |
| --- | --- |
| BaTiO₃ | ‒ Барий титанаты |
| XPS | ‒ Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия |
| Аb initio | – Алғашқы принциптер |
| SEM | ‒ Скандаушы электронды микроскопия |
| PL | ‒ Фотолюмиеценция |
| DOS | ‒ Density of states, күй тығыздығы |
| UV-viss | ‒ Ультракүлгін көрінетін спекраскопия |
| TEM | ‒ Трансмиссиялық электронды микраскоп |
| ABO3 | ‒ Перовскиттің шартты түрде белгіленуі |
| DFT | ‒ Тығыздық функционалы теориясы |
| PAW | – Рrojector augmented wave method (проектордың кеңейтілген  толқын әдісі) |
| LDA | – Local-density approximation (локальды тығыздық жуықтауы) |
| GGA | – Жалпыланған градиенті жуықтау |
| HF | – Хартри-Фок жуықтауы |
| эВ | – Электрон-вольт |
| VASP | – Vienna ab initio simulation package (ab initio модельдеу пакеті |
| POSCAR | – Жүйенің геометриясы туралы толық ақпараты бар VASP кіріс  Файлы |
| INCAR | – Жүйенің есептеу параметрлері бар VASP кіріс файлы |
| POTCAR | – Жүйе потенциалы бар VASP кіріс файлы |
| KPOINTS | – Кеңістікте k нүктесі бар VASP кіріс файлы |

**КІРІСПЕ**

**Жұмыстың өзектілігі.**

Өтпелі металл оксидтерімен біріктірілген наноөлшемді материалдардың гетероқұрылымдары екі немесе одан да көп компоненттерден тұратын жүйелер болып табылады, олардың арасындағы түйісу шекарасында жаңа физика-химиялық қасиеттер пайда болады. Мұндай наноөлшемді жүйелерде бұл әсерлер энергия деңгейлерін кванттау және беттік құбылыстардың маңыздылығын арттыру арқылы күшейтіледі. Әртүрлі материалдардың түйіскен жерінде зарядты тасымалдау процестері жүреді, электрондардың локальді таралуының өзгерісі, сонымен қатар магниттік қасиеттердің модификациясы іске асады.

Қазіргі зерттеулерде наноөлшемді материалдарға баса назар аударылады, өйткені олардың қасиеттері кванттық әсерлерге байланысты макроскопиялық аналогтардан айтарлықтай ерекшеленеді, бетінің көлемге қатынасы және фазааралық өзара әрекеттесу ерекшеліктері артады.

Бұл жұмыста BaTiO3 перовскитіне негізделген гетероқұрылым қарастырылады. BaTiO3 диэлектрлік конденсаторлардан бастап сызықты емес оптикалық құрылғыларға дейін кеңінен қолданылатын танымал классикалық электрик.

Мұндай жүйелер фотокатализде, спинтроникада, сенсорикада және күн энергиясында қолдану перспективаларына мүмкіндік беретін жақсартылған электрлік, магниттік және оптофункционалды сипаттамаларды алуға мүмкіндік беретін синергетикалық әсерді көрсетеді.

Көміртекті материалдар және наноқұрылымды ферроэлектрлік перовскиттер, соның ішінде барий титанаты және басқа ферромагниттік (La2/3Sr1/3МnО3, SrRuO3) өтпелі металл оксидтеріне негізделген гетероқұрылымдар жад жасушаларын, кванттық компьютерлік элементтерді, Li иондық батарея анодтарын, фотокатализаторларды, суперконденсаторларды, транзисторларды, сенсорлық материалдарды, күн батареяларын, отын элементтері мен электрохромды құрылғылар материалдарын әзірлеу үшін перспективалы болып табылады.

BaTiO3/графен гибридті нанокомпозитті синтездеу бойынша зерттеулер графен қабаттарының электр өткізгіштігінің жоғары болып заряд тасымалдаушылардың диффузиясын жеделдететінін және жұту спектрін кеңейтетінін көрсетті. Көрінетін жарықтың әсерінен органикалық ластаушы заттарды ыдырату реакцияларына қолданылған композиттің оңтайландырылған құрылымының фотокаталитикалық белсенділікті елеулі арттыратындығы дәлелденді. XPS және ультракүлгін көрінетін спектроскопия материалдың өнімділігінің жақсарғанын көрсетті. Перовскит матрицасы мен көміртекті наноқұрылымдардың өзара әрекеттесуі тыйым салынған аймақ енінің тарылуына және спектрдің көрінетін аймағында фотонды жұту тиімділігінің артуына ықпал етеді.

BaTiO₃ перовскитінің графенмен комбинациялануы бірнеше эксперименттік жұмыстарда ғана жүзеге асырылған. Алайда, теориялық тұрғыдан процесті жүзеге асыру барий титанаты мен графеннің кристалдық тор тұрақтыларының айырмашылығына байланысты қиындықтар туғызады. Сондықтан көміртекті материалдармен, графенмен перовскитті комбинациялауды зерттеу үшін ұсынылған жұмыста барий титанатының TiO2 терминациялы (100) бетіндегі көміртегінің адсорбциялану процесі зерттеледі.

Материалтанудағы есептеу әдістері функционалды материалдарды жетілдірудің қуатты жолы болып табылады. Тәжірибемен салыстырғанда есептеу әлдеқайда арзан, жылдам және қауіпсіз. Осылайша, көптеген қымбат тәжірибелерді іске асыру тиімсіз болғандықтан тиімді есептеу әдістерімен шектеледі.

Жоғарыда аталған материалдардың электронды-оптикалық және магниттік қасиеттерін теориялық алдын-ала анықтау өтпелі элементтер оксидтеріндегі ақаулардың құрылымын сипаттауға және қажетті қасиеттері бар технологиялық маңызды материалдарды дайындау процесінде оларды басқару әдістерін жасауға мүмкіндік береді.

**Зерттеу нысаны**

BaTiO₃ перовскитінің таза және көміртегімен модификацияланған (100) беті.

**Диссертациялық зерттеудің мақсаты мен міндеттері**

Диссертацияның мақсаты − перспективті наноөлшемді материалдарды теориялық модельдеу үшін өтпелі металл оксидтері негізіндегі BaTiO3 перовскит құрылымының (100) бетінде көміртегімен және көміртегінің концентрациясын арттыра отырып қоспалаудың перовскиттің құрылымдық, электрондық және катализатор ретіндегі энергетикалық қасиеттеріне ықпалын кванттық-химиялық тұрғыдан зерттеу.

Мұнымен қоса, әртүрлі технологиялық процестер үшін катализатор ретінде алынған құрылымдардың энергетикалық тиімділігі оттегінің адсорбциялану процесінің сипаттамаларымен бағаланады. Сондықтан көміртегімен модификациялаудың тиімділігін бағалау үшін атомдық және молекулалық оттегінің таза және көміртегі қоспаланған беттердегі адсорбциясы зерттелді.

Нәтижелерге тығыздық функционалы теориясы (DFT) және заманауи ауқымды есептеулермен және күрделі оксидті нанобөлшектердің құрамы мен құрылымын оңтайландыру арқылы қол жеткізіледі. Зерттеу мақсатына жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1. Көлемдік BaTiO3 құрылымынан жасалған BaO- және ТіО2-терминацияланған (100) беттерінің құрылымдық және электрондық қасиеттерін айқындау.

2. TiO₂ терминацияланған (100) бетін көміртегі атомының концентрациясын арттыра отырып қоспалаудың беттің құрылымдық және электрондық қасиеттеріне әсерін зерттеу.

3. Алынған үлгілердің катализдік тиімділігін болжау үшін таза және көміртегі атомымен қоспаланған BaTiO3 перовскитінің (100) бетінде атомдық және молекулалық оттегінің адсорбциясын зерттеу.

**Зерттеу әдістері.**

Барлық есептеулер VASP компьютерлік коды арқылы кеңейтілген проекциялық толқын әдісі (PAW) формализмін қолдана отырып жүргізілді. Зерттелетін модельдердің құрылымын оңтайландыру және қоспа атомының, атомдық және молекулалық оттегінің адсорбциясын GGA-PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) алмасу-корреляциялық функционалын қолдану арқылы жүзеге асырылды. Осылайша, қарастырылып отырған жүйелердің нанокластерлерін жобалау мен дайындауды, қосымша есептеу әдістерімен құрылым мен өлшемдерді сипаттауды және сипаттауды, электрондық қасиеттерді есептеуді, алынған нәтижелерді визуализациялауды, сондай-ақ есептік және эксперименттік деректерді салыстыруды қамтитын кешенді тәсіл қолданылды.

**Зерттеудің ғылыми жаңалығы.**

1. Алғаш рет тыйым салынған аймақ енінің мәндері, сондай-ақ барий титанатын сипаттайтын параметрлер есептелді.

2. TiO2- терминацияланған (100) беті құрылымы бейтарап және полярлы емес екендігі көрсетілді. TiO2- терминацияланған (100) беті тыйым салынған аймақ енінің есептелген мәні 2,42 эВ құрайды. Беттің тыйым салынған аймағының ені көлемдік құрылымының аналогиялы шамасынан кіші.

3.Көміртегі атомының адсорбциясы алғаш рет TiO₂ терминацияланған (100) бетінде 7 эквивалентті емес позицияларда зерттелді.

4. Көміртегі атомының BaTiO3 құрылымының TiO₂ терминацияланған (100) бетінде 7 эквивалентті емес позицияларда адсорбциясында адсорбция титан мен оттегі иондарының үстінде орнықты болатындығы алғаш рет көрсетілді.

5. TiO₂ терминацияланған бетте көміртегі иондарының концентрациясының әртүрлі мәндерінде беттегі оттегімен қоспа атомдарының ковалентті байланысатындығы алғаш рет анықталды.

6.Көміртегі атомдарымен модификациялау арқылы TiO₂ терминацияланған бетіндегі молекулалық оттегінің адсорбция энергиясын айтарлықтай арттыру мүмкіндігі алғаш рет зерттелді. Бұл тиімді күн сәулесі спектрінің көрінетін аймағында тиімді жұтылуды қажет ететін әртүрлі процестерде модификацияланған титан диоксидін қолдану перспективаларын ашады.

**Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:**

1. Көміртегінің адсобцияланатын орнықты орындардарын анықтау үшін 7 орын қарастырылды. ТіО2-терминациялы (100) ВаТіО3 бетіндегі көміртегінің адсорбциясы қарастырылған позициялардағы көміртегінің адсорбция энергиясы -3,23 эВ – -5,32 эВ шамасын құрады. TiO₂ терминацияланған ВаТіО3 (100) бетіндегі көміртегі атомының адсорбциясы үшін энергетикалық тұрғыдан ең тиімді позициялар адсорбция энергиясы -4.8 эВ болатын «Ті ионы үсті» және адсорбция энергиясы -5.32 эВ болатын «О ионы үсті» позициясы болып табылады.

2. Көміртегі атомдарының концентрациясын 0,25%-дан 0,75% арттырғанда ТіO2 терминациясында көміртегі атомдарының бетпен байланыс энергиясы төмендейді. ТіO2 терминациясындағы қоспа атомдарының диффузиясының энергетикалық тосқауылдары төмен, бұл бет атомдарымен емес көміртегі атомдарының өзара күшті байланысатындығын көрсетеді.

3. Көміртегімен қоспаланған TіO2 терминациясында оттегі молекуласының адсорбция энергиясы артады, бұл материалдың бетіндегі электронды тығыздықтың қайта бөлінуіне байланысты іске асады.

**Алынған нәтижелердің практикалық мәні**

Осы зерттеу нәтижесінде алынған мәліметтер көміртегі қоспаланған ВаТіО3 материалдарда болатын электрохимиялық процестер туралы түсініктерді тереңдету үшін, сондай-ақ олардың қасиеттерін жақсарту үшін пайдаланылады.

Бұл диссертация энергетика өнеркәсібіне қажетті оксидті материалдардан алынатын жаңартылатын энергия көздерін зерттеудегі жаңашылдық болып табылады. Есептеулер нәтижелері технологиялық маңызды материалдардағы әртүрлі физика-химиялық процестермен байланысты физикалық құбылыстардың негіздерін тереңірек түсіндіру ретінде ұсынылады. Әзірленген тәсіл инженерлер мен материалтанушыларға күн энергиясының қажеттіліктері үшін жақсартылған сипаттамалары бар жаңа материалдарды тезірек және аз шығындармен синтездеуге мүмкіндік береді және алдын ала анықталған қасиеттері бар жаңа материалдарды болжауға көмектеседі.

**Өтініш берушінің жеке үлесі**

Диссертациялық зерттеу аясындағы барлық теориялық есептеулерді автор Қатты дене физикасы институтының (Рига, Латвия) қызметкерлерінің қатысуымен жүргізді. Нәтижелерді өңдеу және талдау ғылыми кеңесшілермен бірлесіп жүргізілді. Көміртегі атомымен қоспалау және таза және модификацияланған беттерде атомдық және молекулалық оттегінің адсорбциясы бойынша барлық есептеулерді автор жеке өзі жүргізді. Барлық аралық және қорытынды нәтижелер ғылыми кеңесшілер, қауымдастырылған профессорлар Ф.У.Абуовамен, Г.Ә. Қаптағаймен, шетелдік ғылыми кеңесші, Қатты денелер физикасы институтының қызметкері (Рига, Латвия), Латвия Ғылым Академиясының академигі Е. А. Котоминмен талқыланды.

**Жұмыстың апробациясы**

Бұл жұмыс ҚР БҒМ 2022-2024 жылдарға арналған АР14972694 «Өтпелі металл оксиді негізінде 2D пленкалардың жаңа көпфункционалды VdW құрылымдарын жасау және зерттеу» атты гранттық жобасы аясында орындалды.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері келесі ғылыми конференцияларда ғылыми баяндамалар түрінде ұсынылды:

- Корреляциялы гибридті графен-оксидті 2D материалдар (Қатты дене физикасы. XV Күшті электронды Халықаралық ғылыми конференциясы) (Астана 2022);

- Ab-initio calculations of rhombohedral BaTiO3 (111) surface combined with graphene layers. (INSS-2023) (Mugla University, Akyaka, Turkey 2023);

- Исследование гибридных перовскитов с низко размерными материалами. II-международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы физики полупроводников, микро- и наноэлектроники» (Ташкент, 27-28 октября 2023);

- Characteristics of rhombohedral BaTiO3/Graphene (111) surface (LUMDETR 2024) (Riga, Latvia 2024);

- Surface Characterictics of Rhombohedral BTO (111) Surface (EFRE 2024) (Тomsk, Russia 2024).

**Жарияланымдар**

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері келесі ғылыми мақалаларда жарияланды:

1. Effect of rhodium doping for photocatalytic activity of barium titanate// Optical Materials: X Volume 25, February 2025, 100382.

2. Оptical properties of low-dimensional systems: methods of theoretical study of 2D materials, Вестник НЯЦ РК: выпуск 4, декабрь 2022.

3. Аb-initio calculations of rhombohedral BaTiO3 (111) surface combined with graphene films Вестник НЯЦ РК: выпуск 4, декабрь 2023.- С.91-97

4. BaTiO3 (001) бетінде оттегінің адсорбциялануына көміртегін қоспалаудың ықпалын алғашқы қағидалардан зерттеу. Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Хабаршысы. Физика. Астрономия сериясы, 150(1), 2025. Б.204–218.

5. Барий титанатын көміртегімен модификациялауды алғашқы қағидалардан теориялық зерттеу. ҚР ҰЯО жаршысы. Шығарылым 2,2025. Б.194–200.

Жүргізілген есептеулер нәтижесінде 9 баспа жұмысы, Scopus базасына кіретін 50 % процентилді рецензияланатын ғылыми журналда 1 мақала, ҚРҒжЖБ БҒСБК ұсынған журналдарда 4 мақала, халықаралық конференцияда 4 мақала жарияланды.

**Диссертациялық жұмыстың көлемі мен құрылымы**

Жұмыстың жалпы көлемі 90 бет. Диссертациялық жұмыс 3 бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланылған 110 әдебиеттер тізімінен, 16 кестеден, 29 суреттен тұрады.

**Жұмыстың негізгі мазмұны.** Диссертациялық жұмыс келесі ретпен беріледі.

**Кіріспеде** таңдалған диссертацияның өзектілігі, зерттеу нысаны, зерттеу мәселелері, мақсаты, зерттеуі қарастырылады. Жүргізілген жұмыстардың нәтижелері, олардың практикалық маңыздылығы, ғылыми жаңалығы сипатталады.

**Бірінші бөлімде** Атомдық және электронды құрылымдарды, сондай-ақ ВаТіО3 перовскитінің оптикалық қасиеттерін теориялық болжауға және оларды технологиялық маңызды процестер үшін әртүрлі материалдар ретінде тәжірибеде қолдануға әдеби шолу жасалды.

**Екінші бөлім** ВаТіО3 перовскитінің электронды құрылымдары мен оптикалық қасиеттерін кванттық-химиялық есептеу әдістеріне негізделген. Есептеу тығыздық функционалы теориясына негізделген Vienna ab initio Simulation package (VASP) бағдарламасын қолдану арқылы жүзеге асырылды. *Ab initio* әдістері тек кванттық механика заңдарына негізделген және электронды тығыздық, энергия және жүйенің басқа қасиеттері сияқты қажетті деректерді алу үшін ядролардың орналасуын және электрондар санын ескере отырып, Шредингердің электронды теңдеуін шешеді.

**Үшінші бөлімде** ВаТіО3 фазасының тор параметрлері мен көлемдік, электронды қасиеттері РВЕ функционалы арқылы бағаланды. BaTiO₃ тетрагональды фазасының (100) бетін көміртегімен модификациялау қарастырылды. Көміртегі атомдарын қоспалаудың BaTiO3 кристалының электронды құрылымына әсері гибридті функционалды қолданып есептелді. Есептеулер нәтижелері TiO₂ және BaO таза беттері үшін тыйым салынған аймақ ені сәйкесінше 2,5 эВ және 3,0 эВ екенін көрсетті. Көміртегі атомдарымен қоспалау тыйым салынған аймақта С-*2р* күйлері пайда болатынын көрсетті, бұл тыйым салынған аймақ енінің азаюын растайды. Мұнымен қоса, С атомдарының қоспалануы оттегі молекуласы үшін каталитикалық белсенділіктің жақсарғанын көрсетті.

**Қорытындыда** диссертациялық зерттеудің қорытындылары мен негізгі нәтижелері келтірілген.

1. **ӘДЕБИЕТТЕРГЕ ШОЛУ**

**1.1 Өтпелі металл оксидтерімен біріктірілген наноөлшемді материалдардың гетероқұрылымы**

Гетероқұрылымдар – екі немесе одан да көп компонентерден тұратын жүйелер, олардың арасындағы түйісу шекараларында жаңа физика-химиялық қасиеттер пайда болады. Қазіргі таңда наноөлшемді материалдарға ерекше назар аударылуда, олардың қасиеттері кванттық әсерлерге байланысты макроскопиялық аналогтардан айтарлықтай ерекшеленуі мүмкін болғандықтан, бетінің көлемге қатынасы және фазааралық өзара әрекетесу ерекшелігі артады.

Бұл жұмыста BaTiO₃ перовскит оксидті, сонымен қатар қосымша өтпелі металл оксидтеріне негізделген гетероқұрылымдарды қарастырамыз. Мұндай жүйелер фотокатализде, спинтроникада, сенсорикада және күн энергетикасында қолдану перспективаларын туғызатын жақсартылған электрлік, магниттік және оптофункционалды сипаттамаларды алуға мүмкіндік беретін синергетикалық әсерді көрсетеді [1, 2].

Гетероқұрылым – бұл композитті жүйе, мұнда әр түрлі фазалар арасындағы интерфейсте әр компонентке жеке тән емес жаңа қасиеттер пайда болады. Наноөлшемді жүйелерде электрондық қасиеттер энергия деңгейлерінің квантталуы және беттік қасиеттердің ықпалы арқылы күшейтіледі. Әртүрлі материалдардың түйіскен жерінде зарядты тасмалдау процестері жүреді және электрондардың локалді таралуының өзгерісі, сондай-ақ, магниттік қасиеттердің модификациялануы іске асады [3]. Мұндай жүйелердің классификациясы бірнеше критерийлер бойынша жүзеге асырылады:

*Қолданылатын компоненттердің түрі бойынша:*

1. Перовскиті оксидтер (BaTiO₃, LaMnO₃ және т.б.).

2. Өтпелі металл оксидтері (Fe₂O₃, Co₃O₄, MnO₂ және т.б.).

3. Оксидтерден басқа металдар немесе графен тәрізді материалдар қосылатын гибридті жүйелер.

*Құрылымы бойынша:*

1. Тегіс (қабатты) гетероқұрылым.

2. Бағаналы немесе наноөткізгішті құрылымдар.

3. Кластерлі және дисперсті жүйелер.

*Өзара әрекеттесу механизмі бойынша:*

1. Интерфейс арқылы зарядты тасымалдау әсері басым болатын жүйелер.

2. Кванттық шектеудің айқын әсері бар жүйелер.

3. Компоненттер арасындағы химиялық байланыс шешуші рөл атқаратын жүйелер [4, 5].

*Интерфейстік құбылыстар және олардың қасиеттерге әсері*

Гетероқұрылым компоненттері арасындағы интерфейстің сапасы оның функционалдығын анықтайтын фактор болып табылады. Интерфейсте келесі негізгі үрдістер орындалады:

*Зарядты тасымалдау:*

Компоненттер арасындағы энергия деңгейінің айырмашылығы электронды кемтік жұптарының бөлінуіне ықпал етеді, бұл олардың рекомбинациялану мүмкіндігін азайтады және фотокаталитикалық реакциялардың тиімділігін арттырады [6]. Мұндай әсерлер әсіресе наноөлшемді компонентері бар жүйелерде айқын көрінеді.

*Кванттық әсерлер:*

Наноөлшемді материалдардың оптикалық және электрондық қасиеттерін өзгерте алатын энергия деңгейлерінің кванталуына әкеледі. Бұл құбылыс берілген параметрлерге қол жеткізу үшін гетероқұрылымдардың сипаттамаларын дәл реттеуге мүмкіндік береді [7].

*Интерфейстің химиялық модификациясы:*

Қоспалау, беттік модификацияны және функционалды топтарды қолдану интерфейсті тұрақтандырып, фазааралық өзара әрекетесуді жақсартады. Мұндай тәсілдер химиялық байланыс дәрежесін реттеуге және гетероқұрылымдардың ұзақ мерзімді орнықтылығын қамтамасыз етеді [8].

Соңғы бірнеше жылда жүргізілген зерттеулер, BaTiO₃ негізді гетероқұрылымдар интерфейсінде заряд тасмалдаушылардың тиімді бөлінуі нәтижесінде фотокаталитикалық белсенділіктің жоғарылай алатындығын көрсетті. Сонымен қатао, Kim et al. [9] жұмыста фазааралық түйістерді оңтайландыру электрондардың фотогенерация шегінің төмендеуіне әкелген BaTiO₃/Fe₂O₃ синтезделуі сипатталған. Басқа зерттеулер көрсеткендей [10], өтпелі металл оксидтерін қолдана отырып BaTiO₃ бетін модификациялау оптикалық сипаттамаларды жақсартады және көрінетін жарықтың әсерінен іске асатын реакциялардың тиімділігін арттырады.

LaMnO₃ перовскиті Mn иондары арасындағы орбиталық реттелу мен алмаса әрекеттесуге байланысты туындайтын күрделі магниттік құрылымымен танымал. LaMnO₃ негізіндегі гетероқұрылымдарда перовскиттермен, мысалы BaTiO₃ перовскитімен [2, б. 317-1-317-25] өзара әрекеттесу арқылы магниттік сипаттамалардың өзгеруін байқауға болады. LaMnO₃/графен оксидін синтездеуге арналған зерттеуде [10] зарядтардың қозғалғыштығының артуы мен магниттік реттелудің күшеюі есебінен фотокаталитикалық көрсеткіштер айтарлықтай жақсарған эксперименттер мұқият сипатталған.

BaTiO₃ және LaMnO₃ негізіндегі гетероқұрылымдар фотокаталитикалық процестерде кеңінен қолданылады. Заряд тасмалдаушылардың тиімдібөлінуінен және белсенді беттің ұлғаюына байланысты органикалық ластаушы заттарды ыдыратуға, суды ыдыратуға және қатты отындарды синтездеуге қолданады. Бірқатар зерттеулерде металл нанобөлшектерді енгізуге байланысты плазмондық әсерлерді қолдану фотокаталитикалық белсенділікті одан әрі арттыруы мүмкін екендігі баяндалған [11].

**1.2 Графен тәрізді төмен өлшемді құрылымдармен біріктірілген перовскит негізіндегі нанокомпозиттердің фотокаталитикалық белсенділігі**

Соңғы жылдары зерттеушілердің назарын BaTiO₃, LaMnO₃, SrTiO₃, CaTiO₃ және т.б. сияқты перовскит негізіндегі гибридті гетероқұрылымдар (ABO₃) аударды. Бұл материалдар интерфейстегі заряд тасымалдаушылардың тиімді бөлінуінің нәтежесінде, фотокаталитикалық белсенділіктің жоғарылауын көрсетеді. Перовскиттердің графен тәрізді құрылымдармен модификациясы электрондар мен кемтіктердің рекомбинациясының төмендеуіне ықпал етеді, бұл фотокаталитикалық реакциялардың тиімділігін едәуір арттырады [11]. Гибридті BaTiO₃/графен нанокомпозитті синтездеу бойынша зерттеуде [12] графен қабаттарының электр өткізгіштігінің жоғары болуы заряд тасымалдаушылардың тасымалдануын жеделдететінін және жұтылу спектрін кеңейтетіндігін көрсетті. Композиттің оңтайландырылған құрылымы көрінетін жарықтың әсерінен органикалық ластаушы заттардың ыдырау реакцияларында фотокаталитикалық белсенділіктің айтарлықтай артуына әкелді. XPS және ультракүлгін көрінетін спектроскопия жақсарған материал сипаттамаларын айқындады. Осы тенденцияны жалғастыра отырып, графен нүктелерімен модификацияланған LaMnO₃ оптикалық қасиеттерінің жақсаруын және зарядтардың тиімді бөлінуін көрсетеді [12]. Перовскит матрицасы мен көміртекті наноқұрылымдардың өзара әсерлесуі тыйым салынған аймақ енінің азаюына және спектрдің көрінетін аймағында фотонды жұту тиімділігінің артуына ықпал етеді. Фотоэлектрохимиялық қасиеттерді талдау айырымды спектроскопияны қолдану арқылы жүргізілді. [12] зерттеуге аналогиялы, [11, р. 689-700] SrTiO₃ құрылымын (g-C₃N₄) көміртегі нитридті гибридті құрылымына комбинациялаудың әсерін зерттегенде, белсенді орталықтардың тығыздығының артуы мен ұзақ жарықтандырғанда материалдың орнықтылығының артуы фотокаталитикалық қасиеттерді жақсартатындығы байқалды. Фотолюминесценция (PL) және электронды микроскопия (SEM) әдістері бұл бақылауларды растады. Жарық шашырау спектрін және электродтық өнімділікті талдау фотокаталитикалық жақсарту механизмін анықтауға мүмкіндік береді.

Көміртекті наноқұрылымдармен біріккен CaTiO₃ құрылымын зерттеу мұндай материалдың көрінетін диапазонда кеңейген жұтылу спектрді және фотокаталитикалық тиімділігінің артуын көрсетті.

|  |  |
| --- | --- |
| а) | |
| ә) | б) |
| C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар\Слайд2.TIF  в) | |
| Сурет 1.1 - BaTiO3 перовскиті мен оның көміртегімен қоспаланған құрылымдарының қолданылуы:а) теңіздегі органикалық қалдықтарды, зиянды қалдықтарды ыдыратуға; ә) зиянды қосылыстарды ыдырату мен Н бөлу үшін CNT/BTO қолдану; б) және в) графен/ВТО фотокатализде қолдану | |

Осыған ұқсас нәтижелер судың фотоыдырау процесін жақсарту үшін SrMnO₃ құрылымын графен қабаттарымен модификациялаған [13] зерттеуде алынды. Импеданс спектроскопиясы графен нүктелерімен модификацияланған LaFeO₃ жүйеде зарядты тасымалдау жылдамдығын бағалауға мүмкіндік берді, зерттеуде және заряд тасымалдаушылардың жеделдетілген тасымалдануы арқылы фотокаталитикалық реакциялардың тиімділігінің артуын анықтады. Олардың жарықтың әсерінен метилен көгінің ыдырауына арналған сынақтар материалдың белсенділігінің айтарлықтай артқанын көрсетті.

Сирек кездесетін сілтілі жер перовскитерінің зерттеулерін толықтыра отырып графенмен модификацияланған NdCoO₃ фотокаталитикалық процестерде спектрофотометриялық талдаумен расталған жақсартылған оптикалық қасиеттер мен орнықтылықты көрсетті. Графен қабаттарымен модификацияланған BiFeO₃ зерттеуі зарядтардың бөліну сипаттамаларының жақсарғанын көрсетті. Таза және графен қабаттарымен модификацияланған BiFeO₃ гибридті формасының жұтылу спектрлерін салыстырмалы талдау бұл тиімді ықпалды растады [14].

[15] зерттеуде көрсетілгендей, YMnO₃/графен органикалық қосылыстарды ыдыратқанда фотокаталитикалық белсенділікті арттырады, бұл фотокаталитикалық реакциялардың кинетикасын талдау арқылы анықталды. Wang et al. графеннің ZnTiO₃ құрылымының фотокаталитикалық қасиеттеріне әсерін зерттеп тыйым салынған аймақ енінің азаюын анықтады. Жұтылу жиегінің энергиясын эксперименттік анықтау модификацияның тиімділігін растады [16]. Графенмен комбинацияланған LaCrO₃ [17] жарықты жұту қасиеттерін жақсартатынын анықтады.

Фотогенерацияланатын заряд тасымалдаушыларды зерттеу уақытша спектроскопия арқылы жүргізілді. PrFeO₃/графен құрылымының фотокаталитикалық белсенділігін зерттеп, газ хроматографиясы арқылы газ эволюциясын талдап судың ыдырау тиімділігінің жақсарғанын атап өтуге болады. UV-Vis спектроскопия әдісі оптикалық қасиеттердің өзгеруін анықтауға мүмкіндік берді [18]. SmCoO₃/графен құрылымын зерттеуде фотокаталитикалық процестің орнықтылығы артты, бұл бірнеше жарықтандыру циклдарымен расталды. Электродтық талдау әдісін қолдана отырып LaNiO₃-графен композиттерін қолданғанда фотокатализдің тиімділігі артты. Графенмен модификацияланған [19] BaZrO₃ зерттеуде заряд тасымалдаушылардың қасиеттері жақсарғаны баяндалды, бұл вольтамперметр әдістерімен расталды.

PL спектроскопиясын қолдана отырып көміртегімен модификацияланған LaVO₃ құрылымдарда фотокатализдік белсенділіктің артуы бақыланды [20] . Спектрлік талдау әдістерімен графенмен NdTiO₃ модификациялау фотокаталитикалық белсенділіктің арттыратындығы көрсетілді. Фотокаталитикалық реакциялардың тиімділігінің артуын көрсететін графенмен комбинацияланған CaZrO₃ ұсынылды, бұл трансмиссиялық электронды микроскопия (TEM) әдістерімен расталды.

Перовскиттерді төмен өлшемді графен тәрізді материалдармен біріктіру суды тазартуда, сутегі фотосинтезінде және экологиялық таза энергияда қолданылатын тиімді фотокаталитикалық жүйелерді құруға перспективалы мүмкіндіктер ашады. Осы саладағы қосымша зерттеулер материалдардың құрылымын оңтайландыруға және заряд тасымалдаушылардың фотогенерация механизмдерін тереңірек зерттеуге бағытталған. 1-кестеде кеңінен таралған перовскиттердің негізгі сипаттамалары келтірілген.

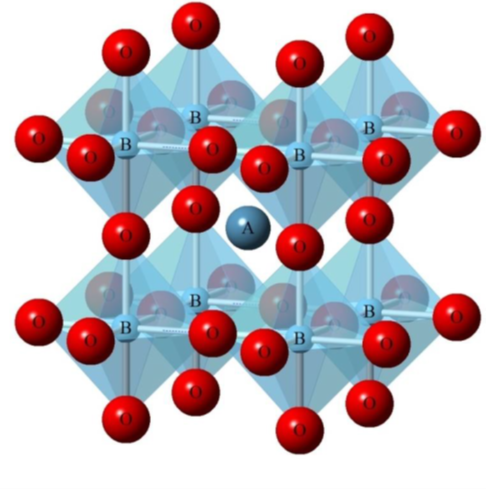
Кесте 1.1 – Перовскиттердің негізгі құрылымдық және электрондық сипаттамалары

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Перовскит | Кристалдық фазасы | Тыйым салнған аймақ | a[Å] | b[Å] | c[Å] | α=β= ɣ | Көлем Å³ |
| BaTiO₃ | Орторомбтық | 0,00 эВ | 5,81 | 5,85 | 5,03 | 90.00 º | 170,92 |
| LaMnO₃ | Орторомбтық | 0,00 эВ | 5,59 | 5,87 | 9,57 | 90.00 º | 255,08 |
| SrTiO₃ | Орторомбтық | 1,77 эВ | 3,91 | 3,91 | 3,91 | 90.00 º | 59,90 |
| CaTiO₃ | Орторомбтық | 2,31 эВ | 5,37 | 5,46 | 7,64 | 90.00 º | 224,10 |
| LaFeO₃ | Орторомбтық | 1,43 эВ | 5,60 | 5,66 | 7,94 | 90.00 º | 251,94 |
| NdTiO₃ | Орторомбтық | 0,00 эВ | 5,51 | 5,74 | 7,85 | 90.00 º | 248,05 |
| CaZrO₃ | Орторомбтық | 3,83 эВ | 5,59 | 5,78 | 8,02 | 90.00 º | 258,73 |
| BaZrO₃ | Кубтық | 3,04 эВ | 4,21 | 4,21 | 4,21 | 90.00 º | 74,75 |

**1.3 BaTiO₃ перовскитінің кристалдық құрылымы**

*BaTiO3 перовскиттің кристалдық және электрондық құрылымы*

Перовскит құрылымды қосылыстарды жалпы ABO3 формуласымен сипаттауға болады, мұндағы A және B – катиондар, O – оттегі анионы. Мұндай қосылыстардың идеал кристалдық құрылымы (1.2-сурет) - кубтық, бұрыштарымен жанасатын BO6 октаэдрлері мен A катиондарынан, кубоктаэдрдің ортасында орналасқан 8 октаэдрдан BO6 тұрады [21]. A катионы ретінде лантаноидтар, сілтілі немесе сілтілі жер металдары болады, В катионы ретінде – 3d, 4d және 5d электронды конфигурациясы бар металдар алынады.



Сурет 1.2 - Перовскит минералының кристалдық құрылымы

Мұндай құрылымның орнықтылығы октаэдрлер мен кубоктаэдрлердің геометриялық шектеулеріне тікелей байланысты. Орнықты BO6 октаэдрлер қалыптастыру үшін, Bx+ ионың радиусы 0.051 нм-ден үлкен болуы тиіс. Кубоктаэдрдегі А-позициядағы катионының радиусына байланысты октаэдрлер әртүрлі бұрмалануларға ұшырайды (көлбеу, осьтердің бірі бойымен созылу), нәтижесінде неғұрлым орнықты ромбтық және ромбоэдрлік құрылымдар пайда болады (1.1) теңдеуінде келтірілген толеранттылық факторы 0.8-1 шегінде болса, құрылым орнықты болады [21, р. 109802].

(1.1)

Идеал кубтық құрылым 1-ге тең толеранттылық факторымен сипатталады, бірақ ол -де сақтала алады [22]. Егер t мәні 0.75-тен кіші болса, онда зат ильменит минералының (FeTiO3) гексогоналді құрылыммен кристалданады. Элементар ұяшық қалыптасуындағы октаэдрлердің маңыздылығына байланысты толеранттылық факторынан кем емес маңызды рөл атқаратын октаэдрлік фактор [23] енгізілген. Атомдардың радиусындағы шектеулерден басқа, электробейтараптылық сақталуы керек, яғни А және В зарядтарының қосындысы оттегі зарядтарының қосындысына тең болуы керек. Осылайша, мұндай қосылыстар үшін тотығу дәрежелерінің әртүрі таралуы мүмкін, мысалы AIBVO3 (NaWO3), AIIBIVO3 (CaTiO3, BaTiO3), AIIIBIIIO3 (LaFeO3). Периодтық жүйенің металдарының 90%-дан астамы перовскит құрылымын түзе алады. Осыдан туындайтын перовскиттердің жаңа материалдарды жобалауға арналған жүйе ретіндегі артықшылығы- жалпы формуласы A1-xA’xB1-yB’yO3±δ ретінде ұсынылатын тотығу дәрежесі әртүрлі элементтермен ерітінділердің бай жиынтығын қалыптастыру болып табылады. Алайда, А және В катиондарының да, оттегі вакансияларының жетіспеушілігі де жиі кездеседі, бұл перовскиттерде ақаудың пайда болуына әкеледі [24].

1.3-суреттеBaTiO3 құрылымының кубтық, тетрагональдық, орторомбтық және ромбоэдрлік фазаларының элементар ұяшықтары көрсетілген.Перовскиттің құрылымдарының жоғары симметриялы кубтық фазасы жоғары температурада тұрақтылығын сақтайды және температура төмендеген кезде үш фазалық ауысудан өтеді. 393 К-де кристалдардың кеңістіктік тобына сәйкес келетін тетрагональды фазада, 278К-де орторомбтық фазада және 183К-де тобына сәйкес келетін ромбоэдрлік фазада болады.

|  |
| --- |
|  |
| Сурет 1.3 -BaTiO3 құрылымының кубтық, тетрагональдық, орторомбтық және ромбоэдрлік фазаларының элементар ұяшықтары |

Оттегі (аниондық) вакансиялары катиондардық вакансияларға қарағанда жиі кездеседі. Реттелген аниондық вакансиялар бар перовскиттердің ең көп кездесетіндері: Ca2Fe2O5 [24, р. 291-303] және La2Ni2O5. Олардың құрамын оттегі позицияларының алтыдан бір бөлігі бос емес болатын анион-жеткіліксіздігі перовскиті ретінде анықтауға болады. Оттегі вакансиялары құрылымда (110) жазықтықта бірқатар оттегі атомдары болмайтындай етіп реттелген. La2Ni2O5 –да вакансиялардың реттелуі қиынырақ. Ni2+ тетраэдрлік қоршауы болуының ықтималдығы аз болғандықтан, реттелу октаэдрлер мен жазық квадрат қабаттардың реттелмеген қосылыстарымен байланысты деп болжанған. Осы уақытта артық оттегі бар перовскиттердің бірнешеуі ғана белгілі. Бұған тек А немесе В катиондарының үлкен жеткіліксіздігі арқылы қол жеткізуге болады [25].

Көптеген оттегі жеткіліксіз перовскиттерді октаэдрлердің қатпарлану реті А және В катиондарының радиусына, электронды конфигурациясына және үйлестіру ортасына байланысты болатын, жалпы AnBnO3n-1 формуласымен берілетін перовскит тәрізді суперқұрылымдар жүйесі ретінде сипаттауға болады [25, р. 5-22]. 3d элементтерінің көпшілігі осы AnBnO3n-1, фазаларын құраса да, никель фазаларының жүйесі берілген элементті екі тотығу дәрежесінде орнықтандырудың күрделі болуына байланысты аз зерттелген. Келесіде көрсетілгендей, никель 2+ тотығу дәрежесіне ие болатын La2Ni2O5 фазасында браунмиллерит құрылымы бар моноклиндік сингонияда кристалданады, яғни b осі бойындағы тетраэдр қабатымен кезектесетін бір октаэдр қабатты. Алайда, [26] жұмыста осы заттың құрылымы тетрагональды ұяшықты; оттегі вакансиялары бір-бірімен ауысатын никельдің жазық квадрат және октаэдрлік координациясының пайда болуына әкеледі. Ең ықтимал құрылымдық модель-бұл октаэдрлік қабаттардың (100) жазықтық бойымен жазық-текшелілермен кезектесуі болып табылады.

LaCuO3-δ перовскиті оттегі стехиометриясының кең интервалында орнықты: LaCuO3 қатаң стехиометриялық ромбоэдрлік құрылымын орнықтандыру оттегінің 6.5 ГПа өте жоғары қысымында және 1670 К температурада ғана мүмкін болады [27]. Құрамында 100% Cu3+ мұндай стехиометриялық перовскит LaCuO3-δ оттегі жетіспеушілік фазалар қоспасының пайда болуына әкеліп, қалыпты қысымда қызған кезде оттегін жоғалтады. Осылай, LaCuO3-δ тетрагональды, моноклиндік және ромбтық фазалары түрлі температураларда кристалданады және инертті ортада қыздыру арқылы оқшаулануы мүмкін [28].

*Перовскиттердің кристалдық құрылымының бұрмалануы. Ян-Теллер әсері*

Перовскиттердегі октаэдрдің бұрмалануының танымал мысалы-Ян-Теллер бұрмалануы. Олар бірінші ретті Ян-Теллер әсерінен шығады [29], ол сызықты емес молекулаларға әсер етеді. Ян-Теллер теоремасы, [29, р. 20-234] симметриялы атомдық конфигурациялы және туындаған негізгі электронды күйі бар молекула орнықсыз және осы туындауды жою үшін бұрмалануға мәжбүр болады дейді.

Перовскит құрылымдарына қатысты Ян-Теллер теоремасы В-позициясындағы октаэдрлік координацияланған өтпелі металл катиондары үшін орындалады [30]. Бұл дегеніміз d-электрондарының айрықша конфигурациялы иондары бар перовскит (Ян – Теллер иондары деп аталады) бұрмаланбағанға қарағанда бұрмаланған BX6 октаэдрлерімен орнықты болатынын білдіреді [31].

Бұл бұрмалану екі ұзын B – X байланысы және төрт қысқа B – X байланысы (ұзартылған октаэдр) бар полиэдр түзіп немесе керісінше төрт ұзартылған және екі қысқартылған байланысы бар қысу (қысылған октаэдр) түзіп төртінші ретті ось бойымен әрбір октаэдрдің созылуы түрінде болуы мүмкін.

**C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар\Слайд2.TIF**

Сурет 1.4 ‒ Перовскит октаэдріндегі dэлементінің электрондық деңгейлерінің жіктелу сұлбасы (Ян-Теллер әдісі)

Идеал симметриялы октаэдрде d-электрондардың энергия деңгейлері екі топқа жіктеледі: dxy, dyz және dz2 орбитальдарынан тұратын t2g деп белгіленетін төмен энергиялы үш рет туындаған жұп сонымен қатар dxy, dyz және dxz орбитальдарынан тұратын eg деп белгіленетін жоғары энергиялы екі рет туындаған жұп (1.4-суретті қараңыз) [32]. D орбитальдарының жоғарғы (eg) жұбында электрондардың тақ саны бар өтпелі металл иондары, мысалы Cr2+, Mn3+ (d4, t32ge1g); Co2+, Ni3+ (d7, t62ge1g) және Cu2+ (d9, t62ge3g) электрондардың екі эквивалентті таралуы мүмкін болғандықтан туындаған негізгі күйге ие болады. Мысалыға, Mn3+ жағдайында, dx2-y2 бір электрон болуы мүмкін, немесе dz2 орбиталы, бұл туындаған негізгі күйге алып келеді (t32g, d1x2-y2d0z2) немесе (t32g, d1z2d0x2-y2) [32, 21-30]. Мұндай туындау жоғарыда аталған барлық элементтерге тән. t2g тобындағы өзгерістер салыстырмалы түрде аз және перовскиттер үшін үлкен рөл атқармайды. eg тобындағы жіктелулер маңызды және октаэдрдің бұрмалануына әкеледі. Осындай сапалы идеялардың ішінен қай бұрмаланудың – ұзарудың немесе қысылудың қайсысының қолайлы екенін есептеу мүмкін емес, бірақ көп жағдайда ұзару квадрат-пирамида немесе квадрат-жазықтық координацияның түзілуінің шекті жағдайларына дейін жүзеге асырылады. Жалпы жағдайда А және В катиондары бұрмаланған жағдайда координациялық полиэдрдің ортасында қалады, бірақ бірлік ұяшықтың симметриясы кубтықтан тетрагональдыға немесе ромбтыққа дейін төмендейді. Бұрмаланулар температураға да, қысымға да байланысты, ал қалыпты жағдайда Ян – Теллердің бұрмалануы бар перовскиттер жоғары температура мен қысымда кубтық модификациясына оралады.

C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар — копия\Слайд9.TIF

Сурет 1.5 - KCuF3 құрылымы, а - бұрмаланбаған октаэдр CuF6; ә - ұзартылған октаэдр CuF6; б - [001] проекциясындағы KCuF3 кристалдық құрылымы

Перовскиттердегі Ян-Теллер бұрмалануларының танымал мысалы-құрамында Ян-Теллер ионы Cu2+ бар, KCuF3қосылысы[33]. Бұл жағдайда идеал октаэдрдегі туындау (вырождение) электронды таралуға жауап береді d2x2-y2d1z2 немесе d1x2-y2d2z2. Бұрмалану CuF6 октаэдрлерінің ұзаруы түрінде байқалады (1.3-сурет). 1.5-суретте KCuF3 құрылымының Ян-Теллер бұрмаланулары көрсетілген.

Бұл бұрмалану температура мен қысымның жоғарылауына ұқсас өзгереді [34]. Қысым 8 ГПа-ға дейін көтерілгенде, төрт қысқа байланыс ұзындықтары бір біріне тең болады, ал екі ұзын байланыс айтарлықтай қысқарады, осылайша іс жүзінде идеал октаэдрлік ортаны құрайды.

Октаэдрдің көлбеуі

Шыңдармен біріктірілген BX6, қатты октаэдрлері айналу мен еңкейтуді жүзеге асыратын оларға бекітілген топсалармен ұсынылуы мүмкін. Көп жағдайда, құрылымның орнықтылығын арттыратын октаэдрлердің сәл көлбеуі А-позиция катиондарымен байланысты, мысалы, тікелей перовскит CaTiO3 сияқты тамаша симметриялы құрылымды қалыптастыру үшін тым кішкентай, кубтық SrTiO3-тен айырмашылығы ромбтық симметрияға ие. Октаэдрдің көлбеуі А - позиция кемтігінің көлемін компенсациялайды және бұл А – X/B – X байланыстарының ұзындығын теңестіруге ықпал етеді. Көлбеу екінші, үшінші және төртінші ретті осьтерге қатысты болуы мүмкін (1.6-сурет). BX6 октаэдрлерінің төбелермен қосылуы бір октаэдрдің көлбеуі көлбеу осіне перпендикуляр жазықтықтағы көлбеуді толығымен анықтайтындығын білдіреді. Қосымша, көршілес октаэдр жазықтығындағы көлбеу фазаға қарсы бірдей көлбеу үлгісін қайталауы керек.

C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар — копия\Слайд10.TIF

Сурет 1.6 - Октаэдрдегі көлбеу осьтер. а - төртінші ретті; ә - екінші ретті; б - үшінші ретті

Октаэдрдің көлбеуін айналу тұрғысынан да қарастыруға болады, негізгі бұрмаланбаған перовскит құрылымының x, y, z осьтері бойымен үш компонентке бөлінген. Бұл үшін көбінесе Глейзер енгізген белгілеу жүйесі қолданылады [34, р. 309-319]. Айналу x, y және z осьтері бойымен сәйкес көлбеу a, b және c белгілерімен сипатталады. Егер көлбеу болмаса, 0 индексі қосылады, ал егер көлбеу екі ось үшін бірдей болса, әріптік таңба қайталанады. Осылайша, идеал перовскит құрылымы a0a0a0 белгісімен сипатталады (1.7 а-сурет), z д осінің айналасында айналу салыстырмалы бағдарлануы бірдей октаэдрлердің екі қабатын береді, a0a0с+ (1.7 ә-сурет), немесе a0a0с- қарама-қарсы салыстырмалы бағдарлануы бар (1.7 б-сурет). Ұқсас түрде, а-а-а-ның үш тең көлбеуі қабаттардың бірдей салыстырмалы бағдарлануына әкеледі (1.7 в-сурет), ал екі қабаттың қарама-қарсы салыстырмалы бағдарлануына a-a-с+ тобының көлбеулігінде қол жеткізіледі (1.7 г-сурет).

C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар — копия\Слайд2.TIF

Сурет 1.7 - Глейзердің көлбеулігін белгілеу жүйесі. а - a0a0a0; ә - a0a0с+; б - a0a0с-; в - a-a-a-; г - a-a-с+

Мұндай айналу мен көлбеу температура, қысым және кернеу сияқты сыртқы жағдайларға өте сезімтал [35]. Соңғы аспект әсіресе субстратта эпитаксиалды түрде өсірілген жұқа қабықшаларды жасауда маңызды [36]. Елеулі созылу немесе қысу кернеулері субстрат пен пленканың бірлік жасушаларының параметрлері сәйкес келмеген кезде пайда болады. Мұндай құбылыстар алынған материалдың физикалық қасиеттерінің айтарлықтай өзгеруіне әкелуі мүмкін. Сондай-ақ, құрылымның А және В позицияларын химиялық алмастыру катиондардың радиусына байланысты октаэдрлердің көлбеуіне айтарлықтай әсер етуі мүмкін [37].

*BaTiO₃ құрылымы*

Барий титанаты (BaTiO₃) перовскит тәрізді оксидтер класының өкілі болып табылады және жалпы формуласы ABO₃ бар перовскит құрылымында кристалданады. Жоғары температурада (T > 120°C) кубтық фазада болады (Pm3̅m кеңістіктік топ), мұндағы Ba²⁺ бірлік ұяшықтың бұрыштарында орналасады, Ti⁴⁺ ‒ TiO₆ октаэдрінің ортасында, ал O²⁻ иондары бірлік ұяшық беттерінің орталықтарында орналасқан. 1.2- кестеде BaTiO3 төрт фазасының тор параметрлері мен көлемі бойынша тәжирбелік деректер келтірілген.

Кесте 1.2 ‒ BaTiO3 төрт фазасының тор параметрлері мен көлемі бойынша тәжирбелік деректер

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Фаза | a[Ả] | b[Ả] | c[Ả] | α=β=ɣ[o] | Көлем[Ả 3] |
| Кубтық | 4.008 | 4.008 | 4.008 | 90 | 64.38 |
| Тетрагональды | 3.9972 | 3.9972 | 4.041 | 90 | 64.57 |
| Орторомбтық | 3.98 | 4.01 | 4.02 | 90 | 64.16 |
| Ромбоэдрлік | 4.0036 | 4.0036 | 4.0036 | 89.839 | 64.17 |
| Ескерту – [37-39] әдебиет негізінде құралған | | | | | |

Бұл ауысулар Ti⁴⁺ катиондары ішінде TiO₆ октаэдрлерінің орын ауыстыруына байланысты, бұл өздігінен поляризациялану мен BaTiO₃ [40] ферроэлектрлік қасиеттердің пайда болуына әкеледі.

Сонымен қатар, BaTiO₃ катиондармен (мысалы, Sr²⁺, Zr⁴⁺, La³⁺) қоспалау құрылымдық мен электрлік қасиеттерін өзгеруге мүмкіндік береді. Қоспалар кристалдық тордың жергілікті бұрмалануын тудырып және фазалық ауысуларды өзгертуі мүмкін, жұмыс температурасының диапазонын кеңейтеді және диэлектрлік өткізгіштігін арттырады [41].

Фазалық түрлендірулер және ферроэлектрлік фазалардың болуы BaTiO₃-ны көп функциялы құрылғыларды жобалаудың негізгі материалы етеді. Мысалы, көп қабатты керамикалық конденсаторлар жоғары сыйымдылықты қамтамасыз ететін тетрагональды фазаны пайдаланады. Фотокатализде BaTiO₃ құрылымы өздігінен поляризациялану бағытымен тікелей байланысты домен шекараларында фотогенерацияланатын заряд тасымалдаушылардың тиімді бөлінуіне ықпал етеді [42]. BaTiO₃ кристалдық құрылымы оның функционалдық қасиеттерінің негізі болып табылады. Кубтан ромбоэдрлік фазаға дейінгі температураға тәуелді фазалық ауысулар симметрияның, тор параметрлерінің және ферроэлектрлік сипаттамалардың өзгеруімен қатар жүреді. Материалдың құрылымдық ерекшеліктерін, оның ішінде бөлшектердің мөлшері мен допингінің әсерін терең түсіну оның электроникада, оптоэлектроникада және фотокатализде қолданылу аясын кеңейтуге мүмкіндік береді.

**1.4 BaTiO3 кристалының электронды және магниттік қасиеттері**

Барий титанаты (BaTiO₃) перовскит құрылымы бар оксидтердің ең танымал өкілдерінің бірі болып табылады және оның ферроэлектрлік, диэлектрлік және ықтимал магниттік қасиеттеріне байланысты үлкен ғылыми қызығушылық тудырады. Таза түрінде BaTiO₃ көп қабатты керамикалық конденсаторлар, пьезоэлектрлік датчиктер мен термисторлар өндірісінде кеңінен қолданылады. Алайда, қазіргі заманғы зерттеулер BaTiO₃-ның электронды және магниттік қасиеттерін қоспалау және композициялық гетероқұрылымдарды құру арқылы айтарлықтай өзгертуге болатындығын көрсетеді.

[43] жұмыста BaTiO₃ электронды құрылымы нақты қарастырылған. Авторлар валенттілік аймағы негізінен оттегінің 2p-орбитальдарынан, ал өткізгіштік аймағы титан иондарының 3d орбитальдарынан түзілетінін көрсетті. GGA және HSE06 жуықтауындағы тығыздықтың функционалы теориясы (DFT) әдістерін қолдана отырып есептеулер, тыйым салынған аймақ ені есептеу әдісіне байланысты 2.1-ден 3.4 эВ-ге дейін болатын көрсеткен. Электрондық құрылым кристалды фазаға байланысты болады: тетрагональды фазада Ti⁴⁺ ионының октаэдр орталығынан поляризациялануды тудырады және ферроэлектрлік қасиеттердің байқалуына ықпал етеді [44, 45]. Қоспаланған өтпелі металдар BaTiO₃ электрондық құрылымын өзгертудің ең тиімді әдістерінің бірі болып табылады. Сонымен, [46] зерттеуде көрсетілгендей, Rh³⁺ иондарын енгізу тыйым салынған аймақта ақаулы деңгейлердің пайда болуына әкеледі, бұл көрінетін диапазонда оптикалық жұтылудың кеңеюіне ықпал етеді. Бұл Rh-қоспалған BaTiO₃ фотокаталитикалық материал ретінде пайдалану перспективаларын ашады. Fe және La иондарымен қоспаланған жүйелер үшін ұқсас нәтижелер алынды, тыйым салынған аймақтың енінің азаюы және Ферми деңгейіне жақын күйлер тығыздығының жоғарылауы байқалды [47].

Ba²⁺ және Ti⁴⁺ иондары магниттік емес болғандықтан, BaTiO₃ магниттік қасиеттері таза күйінде іс жүзінде бақыланбайды (1.8-сурет). Дегенмен, бірқатар жұмыстар Fe, Co және Mn қоспаларында әлсіз ферромагнетизмнің пайда болуын баяндайды. Яғни, авторлар [48] Fe³⁺ иондарын енгізу спиндік реттелудің пайда болуына әкелетінін анықтаған, оттегі арқылы алмасу өзара әрекеттесуіне байланысты болады. Бұл магниттік емес құрылымдағы магниттік қасиеттерді оның құрамын өзгерту арқылы индукциялау мүмкіндігін растайды [49].

BaTiO₃-ның біріктірілген функционалдық қасиеттеріне қызығушылық оның мультиферроиктердің құрамдас бөлігі ретіндегі болуына байланысты. [50] жұмыста BaTiO₃/LaMnO₃ негізіндегі гетероқұрылымдар зерттелді, онда ферроэлектрлік және магниттік реттіліктің өзара әрекеттесуі анықталды. Қабаттар арасындағы интерфейсте зарядтың ауысуы болады, ол электр өрісіне байланысты магниттік моменттің модуляциясымен жүрді. Бұл құбылыс магнитоэлектрлік конъюгация деп аталды және спинтронды құрылғылар мен энергияны үнемдейтін логикалық элементтерді дамыту үшін перспективалы болып табылады. BaTiO₃ нанобөлшектерінде байқалатын магнетизм қосымша қызығушылық тудырады.

C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар — копия\Слайд8.TIF

Сурет 1.8 - BaTiO₃ (а) және LaMnO3 перовскиттерінің (ә) элементар ұяшығы, сондай-ақ осы қосылыстар үшін есептелген DOS спектрлері

Мұнымен қоса жоғарыда аталған зерттеуде өлшемі 50 нм-ден аз нанокристалдарда қоспаларсыз да ферромагнетизмнің пайда болу мүмкіндігі көрсетілген. Авторлар мұны түйін шекараларында жұптаспаған электрондардың пайда болуына әкелетін беткі әсерлермен және кристалдық тордың бұрмалануымен түсіндіреді. Мұндай бақылаулар магниттік қасиетін қалыптастырудағы өлшемдік әсерлер мен фазааралық шекаралардың маңызды рөлін көрсетеді.

Осылайша, BaTiO₃ құрылымының электронды қасиеттері титан мен оттегі орбитальдарының конфигурациясымен, сондай-ақ кристалдық тордың фазалық күйімен анықталады. Қоспаланған тыйым салынған аймақ, оптикалық белсенділікті басқаруға және тіпті магниттік қасиеттерді тудыруға мүмкіндік береді. Қазіргі таңда, BaTiO₃ магнитоэлектрлік өзара әрекеттесуді көрсететін басқа функционалды оксидтермен біріктіретін гетероқұрылымдар қарқынды зерттелуде. Осы деректердің жиынтығы BaTiO₃-ны көп функционалды материалдарды әзірлеудің перспективалы платформасы ретінде қарастыруға мүмкіндік береді, осылайша электрлік, магниттік және оптикалық функцияларды бір кристалда біріктіруге қабілетті [51].

**1.5 BaTiO3 гибридті құрылымының фотокаталитикалық белсенділігін жақсарту жолдары**

Барий титанатының (BaTiO₃) фотокаталитикалық белсенділігі оның химиялық инерттілігінің арқасында зерттеушілердің тұрақты қызығушылығын тудырады, жоғары тұрақтылық пен ферроэлектрлік поляризация қабілеті, бұл фотогенерацияланған заряд тасымалдаушылардың тиімді бөлінуіне ықпал етеді. Осыған қарамастан, кең тыйым салынған аймаққа байланысты (~3,2 эВ), көрінетін диапазондағы таза BaTiO₃-да күн сәулесін жұту тиімділігі шектеулі болып қалады. Осыған байланысты оның фотокаталитикалық сипаттамаларын арттыру стратегиялары белсенді түрде іске асырылуда.

BaTiO₃ фотокаталитикалық қасиеттерін жақсартудың негізгі тәсілдерінің бірі-құрылымды оңтайландыру және басқа фазалар мен жабындармен гетеротүсірілімдерді құру болып табылады. Келесі жұмыста анықталғандай [51, р. 153022] беттік модификация және гетероқұрылымдық байланыстың жақсаруы электрондар мен кемтіктердің рекомбинациясын төмендетеді, осылайша заряд тасымалдаушылардың өмір сүру уақытын арттырады. Бұл процесте зарядтардың кеңістікте бөлінуіне және фотокатализдің тиімділігін арттыруға ықпал ететін *интерфейстік поляризация* маңызды рөл атқарады.

*Сирек жер элементтерімен* Ce, Rh, Sm және Nd *қоспалау* маңызды стратегиялардың бірі. Бірқатар зерттеулерде мұндай қоспалар материалдың электрондық құрылымын өгертетіні көрсетілген, тыйым салынған аймағының таралуына ықпал етеді және спектрдің көрінетін аймағында жұтылуын арттырады [52]. Бұл күн сәулесімен жарықтандырған кезде BaTiO₃ белсенді ету үшін жағдай жасайды.*Наноқұрылымның*белсенді бетінің ауданын ұлғайтудың және фотокаталитикалық белсенділікті арттырудың тиімді әдісі болып табылады. Нанобөлшектерді жасау, жұқа үлбірлерді және нанофибрлерді жасау белсенді орталықтардың қолжетімділігін арттыруға көмектеседі. Бөлшектерде, золь-гель әдісін қолдану және гидротермиялық синтез [53] жақсартылған морфологиясы және жоғары меншікті беті бар құрылымдарды алуға мүмкіндік берді, бұл фотокаталитикалық сипатамаларға дұрыс әсер етеді.

Тиімділікті арттырудың қосымша жолы - заряд тасмалдаушыларға тұзақ реттінде әрекет еттетін *оттегі вакансияларын түзу***,** олардың тез рекомбинациялануына жол бермейді. Зерттеу [54] мұндай ақаулар концентрациясының жоғарылауы фотокаталитикалық реакцияны күшейту арқылы жылжымалы электрондардың тығыздығының өсуіне ықпал ететіндігін көрсетті.

Pt және Au сияқты асыл металдардың беттік модификациясы екі жақты әсер етеді: бір жағынан жарықтың жұтылуын күшейтетін плазмондық резонанстар пайда болады, ал екінші жағынан зарядты тасымалдауға ықпал ететін локалді электр өрісі пайда болады. Бұл үрдістер [55] жұмыста бақыланды, осылайша фотокаталитикалық реакциялардың кванттық өнімділігінің айтарлықтай өсуі байқалды.

Көміртекті наноқұрылымдардың ‒ графен мен көміртекті кванттық нүктелердің BaTiO₃ *құрылымына интеграциясы* бірдей маңызды бағыт болып қала береді. Авторлармен зерттелген [56] авторларымен зерттелген , мұндай қоспалар өткізгіштікті жақсартуға, электрондардың тасымалдануын жеңілдетуге және олардың рекомбинациялану мүмкіндігін азайтуға көмектесетіні көрсетілген.

Сыртқы электр өрісін қолдану сияқты технологиялық тәсілдер де қызығушылық тудырады, бұл жұмыста көрсетілгендей фотогенерацияланған электрондар мен кемтіктердің кеңістіктік бөліну тиімділігін арттырады. Сонымен қатар, [57] BaTiO3/LaMnO3 гибридті құрылымдарын сирек жер элементтерімен, [58] Sm және Nd, сияқты қоспалы тыйым салынған аймағының тарылуына және көрінетін аймақта жарық жұтылуының жоғарылауына әкелетінін көрсетті [59, 60].

*Фотокаталитикалық белсенділік және механизімдер.* [61, 62] жұмыс авторлары органикалық сенсибилизаторларды қолдануды ұсынады, BaTiO₃ қоздырылған электрондарды бояу молекулаларынан бетіне тасымалдау арқылы жұтылу спектрінің диапазонын кеңейту тәжирбелік тұрғыдан жүргізілді. 1.9-суретте оңтайландырылған 2 × 2 × 2 суперұяшықтар құрылымы және (ә) есептелген аймақтық құрылым, (б) сондай ақ таза BaTiO3 күйлерінің толық және ішінара тығыздығы келтірілген.

C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар — копия\Слайд2.TIF

Сурет 1.9 - (а) Оңтайландырылған 2 × 2 × 2 суперұяшықтар құрылымы және (ә) есептелген аймақтық құрылым, (б) сондай ақ таза BaTiO3 күйлерінің толық және ішінара тығыздығы

Ескерту – Bа-жасыл, Ti-ашық көк, O-қызыл, Сарығыш шеңбердегі қоспаланған атом

[63, 64] жұмыстарда *басқа өтпелі металл оксидтерімен композиттерді құрудың*тиімділігі де көрсетілген (мысалы, Fe₂O₃, Co₃O₄), бұл энергия деңгейлерін үйлестіру және заряд тасымалдаушылардың фазааралық тасымалын жақсарту арқылы синергетикалық әсерге әкеледі. Сонымен қатар, *термиялық өңдеудің* температурасы мен атмосферасын оңтайландыру дәндердің мөлшерін, ақаулардың тығыздығын және басқа морфологиялық сипаттамаларды реттеуге мүмкіндік береді.

Қосымша зерттеулер, сонымен қатар BaTiO₃ фотокаталитикалық жүйелердегі заряд тасымалдаушылардың қозғалысын *магниттік реттелумен* қатар белсенді компоненттердің дисперсиясы мен таралу біркелкілігін арттыратын *суперкритикалық өңдеудің* перспективасын анықтады [65].

**1-бөлім бойынша қорытынды**

Бұл жұмыста модельдік материал ретінде қарастырылатын перовскит BaTiO₃ кристалдық құрылымының ерекшеліктері, электронды қасиеттері және магниттік реттелуі келтірілген. Осы мақсатқа жету үшін тығыздықтың функционалы теориясына негізделген компьютерлік модельдеу әдістері қолданылады, олар магниттік реттелуді ескере отырып, қарастырылып отырған жүйелердің негізгі күйінің энергиясын есептеуді, зарядтың таралуын талдауды және иондық диффузия мен молекулалардың атомдарға ыдырауының энергетикалық кедергілерін есептеуді қамтиды. Алынған нәтижелер әртүрлі маңызды технологиялық процестер үшін жаңа материалдарды әзірлеуде пайдалы болады.

Біз негізгі металдарға негізделген катализаторлармен белсендірілген BaTiO₃ перовскитінен жасалған катализатордың энерго тиімділігін бағалау үшін атомдық және молекулалық оттегінің таза және көміртегімен қоспаланған ТіО2 – терминациялық (100) бетінде адсорбциясын зерттейміз. Осылайша BaTiO₃ кристалдарының фотокаталитикалық белсенділігін жасалған әдістер кешені арқылы айтарлықтай жақсартуға болады: допинг, наноқұрылым, бетті өзгерту, ақаулар мен гетероқұрылымдарды жасау және сыртқы әсер ету. Бұл тәсілдер жұтылудың спектрлік диапазонын кеңейтуге және фотогенерацияланған заряд тасымалдаушылардың бөліну тиімділігін арттыруға бағытталған. Әрі қарайғы зерттеулердің болашағы фазааралық өзара әрекеттесуді дәл бақылауды, синергетикалық композиттерді әзірлеуді және адаптивті фотокаталитикалық реакцияны қамтамасыз ететін интеллектуалды басқару механизмдерін (электрлік, магниттік және фотондық) біріктіруді қамтиды.

Көміртегі негізіндегі материалдармен модификацияланған перовскиттік құрылымдарды күн элементтері, жарық диодтары, фотокатализ және электроника сияқты әртүрлі салаларда қолдану олардың келесідей қасиеттеріне байланысты:

1. Перовскит күн элементтері арзан болуымен қатар олардың тиімділігі жоғары. Перовскиттерді көміртекті материалдармен модификациялау олардың орнықтылығы мен олардан жасалған құралдардың қызмет ету мерзімін жақсартады.

2. Орнықты және төзімді: Графен және көміртекті нанотүтіктер сияқты көміртекті наноматериалдар перовскиттік құрылымдардың механикалық беріктігі мен термотөзімділігін арттырады, сондықтан олардың сыртқы әсерлерге төзімділігін арттырады.

3. Оптикалық және электрлік қасиеттері: Перовскиттерді көміртекті материалдармен түрлендіру олардың оптикалық және электрлік сипаттамаларын жақсартады, бұл неғұрлым тиімді фотонды құрылғылар мен сенсорлар жасауға мүмкіндік береді.

4. Экологиялық тазалық: Көміртекті материалдар, әсіресе графен нысанында, жаңартылатын көздерден алынуы болжанған, сондықтан олар әдеттегі жартылай өткізгіштермен салыстырғанда экологиялық таза болады.

5. Нанотехнологиялар және икемді электроника: Перовскитті құрылымдар мен көміртегімен модификацияланған материалдардан иілгіш және жеңіл электрондық құрылғыларды жасайды, бұл мобилді электроника мен басқа да инновациялық технологияларды дамытудағы маңызды бағыт болып табылады.

**2 ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚҰРЫЛЫМДАРДЫ ЕСЕПТЕУ ТЕОРИЯСЫ**

Өткен ғасырда теориялық физика үлкен жетістіктерге ие болды. Корпускулалық-толқындық табиғат Луи де Бройль, Альберт Эйнштейн және басқаларының жұмысынан бастау алды. Материалдардың химиялық немесе физикалық қасиеттерін болжау олардың негізгі электростатикалық кулондық өзара әрекетесуімен, электрондар мен ядролардың көп бөлшекті жүйесінің кванттық механикалық талдауын қажет етеді. Нақты физикалық жүйе, ауыр оң зарядталған ядролық бөлшектердің және жеңіл теріс зарядталған электрондардың қосындысынан тұрады. Егер Nn және Ne –сәйкесінше ядролардың саны және оларды қоршаған электрондар болса, онда бұл көп денелер есебі және келесідей Гамильтонның сипаттамасымен беріледі.

(2.1)

мұнда – оң i-электрон - оң I- ядро;

– ядроның атомдық номері;

me – i-электрон массасы;

MI - I- ядро массасы.

(2.1)-теңдеудегі бірінші мүше электрондар үшін кинетикалық энергия операторы, ал екінші мүше ядролар үшін кинетикалық энергия операторы. Соңғы үш мүше электрондар мен ядролар арасындағы, электрондар мен басқа электрондар арасындағы және сәйкесінше ядролар мен басқа ядролар арасындағы кулондық өзара әсерлесуді сипаттайды. Шредингердің стационарлық теңдеуін жоғарыда көрсетілген көп бөлшекті гамильтониан (2.1) теңдеуі үшін ең жылдам және қуатты компьютерлермен шешу мүмкін емес, себебі жүйелердің басым бөлігі көп атомдардан құралған. Бұл бірнеше жуықтаудан тұратын гамильтонды ықшамдауды қажет етеді. Шредингер теңдеуін ықшамдау электрондық құрылым теориясының негізі болып табылады [66].

Бірінші жуықтау Борн-Оппенгеймер жуықтауы немесе адиабаталық жуықтау болып табылады. Борн-Оппенгеймер ядро электронға қарағанда массасы бойынша ауыр болғандықтан, Шредингердің электрондық теңдеуін шешкен кезде оның қозғалысын ескермеуге болады; яғни электрондар қозғалған кезде ядро қозғалмайды деп болжанатын фактіні қолданады. Бұл Шредингер теңдеуіндегі ядролардың кинетикалық энергиясының мәнін ескермейтіндей аз етеді. Бұл жуықтау көп денелер есебін ядролардың қандай да бір конфигурациясында мұздатылған иондар түріндегі электрондар динамикасына келтіреді.

Ион-ион өзара әсерлесу шамасы тұрақты болып табылады. Маделунг энергиясы деп аталатын тұрақты шама – классикалық түрде есептеледі. Осылайша, осы жуықтау аясында қозғалмайтын иондық ядролар өрісінде қозғалатын N электронды жүйе үшін көп бөлшекті гамильтониан [67] (Ne N-ге өзгергенше біз тек электрондарды қарастырамыз), келесі түрге келеді

(2.2)

**2.1 Хартри-Фок әдісі**

Гамильтониан кинетикалық энергия операторынан, электрон-электронды әсерлесуден және уақытқа тәуелсіз сыртқы потенциал операторынан тұрады делік

(2.3)

мұнда – еркін түрдегі локальды функция, бұл тұрғыда ядролардың еркіндік дәрежелері ескерілмейді.

Негізінде, Хоэнберга-Конг теоремасы Ү сыртқы потенциалдар жиынтығы мен G негізгі күйлер жиынтығы арасында А биективті кескіндеу бар деп тұжырымдайды (2.1-сурет).

C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар — копия\Слайд1.TIF

Сурет 2.1 - DFT тәсіліндегі сыртқы потенциал, негізгі күй және негізгі күй тығыздығы арасындағы сәйкестік, Y, G және N –сыртқы потенциалдар жиыны, сәйкесінше негізгі күйлер мен негізгі күйлердің тығыздығы

Кескіндеу биективті екенін ескереміз [67, р. 1981-2016].

(2.4)

Егер біз u0 негізгі күйдің сәйкес тығыздығын келесідей анықтасақ

(2.5)

мұнда - тығыздық операторы, ал

- негізгі күй, бұдан негізгі күй толқындық функция жиынтығы мен негізгі күй тығыздығы жиынтығы арасындағы екінші биективты кескіндеуді аламыз, N:

(2.6)

Мынаған назар аудару керек, негізгі күйлер тек қарапайым фазалық коэффициентпен ғана ерекшеленбейді, ал сыртқы потенциалдар тұрақты мәнмен ерекшеленеді. Басқаша айтқанда, негізгі электрондық күй тығыздығы сыртқы потенциалдың ерекше функциясы болып табылады, және керісінше болуы мүмкін. Дәл осы жағдай негізгі күй тығыздығына То және сәйкесінше негізгі күйге қатысты орындалады. Бірақ ерекше фунционалды формаға ие, атомдардың дәл конфигурациясы тығыздық құрылымына байланысты [68].

Негізгі күйдің электронды тығыздыққа функционалды тәуелділігінің салдары барлық байланыс қасиеттері және ең басты негізгі күй энергиясының, де (минимум принципі), тығыздықтың функциясы болып табылатындығында. Сондықтан, минимумға келтірілетін жалпы энергияны, келесідей тұжырымдалады:

(2.7)

Жалпы алғанда, сыртқы потенциалдардың әрбір өзгерісінен кейін электрондық жүйе, осылайша электрондық тығыздық орнау керек. Жоғарыда келтірілген тұжырымдар туындамаған негізгі күйді болжайды. Алайда, математикалық тұжырымдамадағы аздаған вариацияларға қарамастан, тіпті туындамаған жағдайда негізгі күй энергиясы, негізгі электронды тығыздықпен бірмәнді анықталатыны дәлелденді [69].

**2.2 Тығыздық функционалы теоремасы (DFT)**

Тығыздық функционалы теормасы (ТФТ) негізгі күйдегі электрондық жүйелердің қасиеттерін болжаудың маңызды құралдарының (метал, жартылай өткізгіш және диэлектрик) бірі болып табылады. Бұл құралды кеңінен пайдаланудың басты себептерінің бірі оның қолайлылығы, жоғары дәлділігі, есептеу тиімділігі болып табылады. ТФТ 1970-1998 жылдары танымал бола бастады, оны жасаушылардың бірі Вольтер Кон химия бойынша Нобель сыйлығымен марапатталды. Бүгінгі таңда қатты дене физикасы мен химиясындағы электронды құрылымды есептеудің жетекші құралдарының бірі болып табылады. DFT кейбір жағдайларда эксперименттік нәтижелерге сәйкес келетін электрондық құрылымға қатысты нәтижелер береді жүйелердің негізгі айнымалысы ретінде көп денелердің толқындық функцияларына бағытталған, Хартри Фок әдісінен ерекшелігі, DFT өзара әсерлесетін электрондардың жалпы санын олардың тығыздығына байланыстыра сипаттауында. Хартри Фок жуықтауы өте қымбат, металдар үшін дұрыс жұмыс істемейді.

DFT жалпы энергияны үш топқа, кинетикалық энергиядан бастап, жүйедегі электрондар мен ядролар арасындағы классикалық электросатикалық өзара әсерлесуді қамтитын кулондық энергия және денелердің көптеген өзара әсерлесуін қамтитын алмасу-корреляциялық элементіне бөледі. DFT маңыздылығына қарамастан, ол сирек материалдардағы ван-дер-ваальс күшін сипаттай алмайды. Сондай-ақ, ол жартылай өткізгіштердегі тыйым салынған аймақ енін және күшті корреляцияланған материалдардың электрондық қасиеттерін дәл бағаламайды. Хоэнберг пен Кон зерттеудің өзекті бағыты болып қала беретін, электронды мәселелерді тиімді шешу үшін тығыздық функционалы теориясын (DFT) [70, 71] ұсынды. DFT көп электронды толқынды функцияның дәл тетіктерін ескермейді және жүйеде электрондардың тығыздығы ескеріледі.

(2.8)

DFT-тің негізгі нәтижесі көп электронды жүйенің негізгі күйінің қасиеттері оның электронды тығыздығының таралуымен бірмәнді анықталады. Басқаша айтқанда, көп электронды жүйенің негізгі күйінің барлық қасиеттері оның негізгі күйіндегі электронды тығыздықтың таралуына байланысты. Көп электронды жүйенің негізгі күйінде электронды тығыздықтың таралуы анықталған кезде оның сыртқы потенциалы да бірмәнді анықталады [72].

**2.3 Хоэнберг-Кон теоремасы**

Тығыздық функционалы теориясының саласы нәтижесі Хоэнберг пен Конның екі теоремасы болатын үлкен жұмыс көлеміне негізделген. Хоэнберг пен Конның бірінші теоремасы нәтижесінде пайда болған электронды тығыздық мәні мен толқындық функцияның негізгі күйі арасында бірмәнді сәйкестік беретін энергия функционалы бар деп тұжырымдайды. Бұл электрондар атомдарының нақты анықталған орналасуы бар материалдар мен бөлшектердің негізгі күйін анықтау үшін қажетті есептеу қуатына айтарлықтай әсер етеді: салыстырмалы массаның нәтижесінде атом ядролары мен электрондардан айырмашылығы, кристалдық жүйені тұрақты иондық торға және үнемі қозғалатын электрондар деңгейіне дейін ықшамдауға болады. Алайда, осы ықшамдау BaTiO3 құрылымының қарапайым жағдайында Шредингер теңдеуінің 306 өлшемін, бірлік ұяшықтағы 120 электронның әрқайсысы үшін үш өлшемін береді. Тығыздық функционалдық теориясы электронды тығыздық функционалының толқындық функциясының [73] негізгі энергетикалық күйінің бір мәнді картасын жасау қабілетін пайдаланады, есептеу 120 айнымалысы бар теңдеуден тек электронды тығыздық, функциясының үш өлшемде қарастыруға мүмкіндік береді:

(2.9)

Хоэнберг пен Конның екінші теоремасы шынайы негізгі күйге сәйкес келетін электрондардың тығыздығына маңызды қасиет анықтайды: жалпы функционалдың энергиясын азайтатын электрондардың тығыздығы Шредингер теңдеуінің толық шешіміне сәйкес келетін электрондардың шынайы тығыздығы болып табылады.Бұл электронды тығыздық функционалының нәтижесін минималдандыру арқылы идеал электронды тығыздықты табуға болатындығын білдіреді [74].

**2.4 Кон-Шэм теңдеулері**

1965 жылы Кон мен Шэм [75] негізгі күйдің тығыздығы мен сәйкес энергияны анықтауға мүмкіндік беретін сұлбаны ойлап тапты. Бұл сұлбаның негізгі идеясы - өзара әсерлесетін электрондардан тұратын жүйені өзара әсерлеспейтін электрондары бар жүйеге түрлендіруге болады, бұл есепті әлдеқайда жеңілдетеді. Іс-жүзінде бұл өзара әсерлеспейтін электрондарды теңдік түрінде жазу арқылы іске асырылады

(2.10)

мұндағы өзара әсерлеспейтін электрондардың кинетикалық энергиясы;

] - Хартри энергиясы, келесі түрде сипаталады:

(2.11)

ал – бұл көп денелердің күрделі әсерлерін қамтитын алмасу және корреляция энергиясы. , осы өрнекке сүйене отырып, өзара әрекетесетін электрондарды келесідей түрде берілген

(2.12)

тиімді потенциалда қозғалатын өзара әсерлеспейтін электрондар ретінде қарастыруға болады

мұндағы - Хартри потенциалдық шамасы

(2.13)

ал - бұл функционалы туын туындыға сәйкес келетін алмасу- корреляциялық потенциалы:

(2.14)

Бұл электронды тығыздық арқылы байланысқан өзара әсерлеспейтін электрондар үшін Шредингер теңдеулерінің жиынтығы болып табылатын Кон-Шэм теңдеулеріне әкеледі:

(2.15)

Тығыздық келесі теңдікпен беріледі

(2.16)

Сонымен мұндағы –, -ге сәйкес бос емес электронды күй. Бір бөлшектің толқындық функциялары , тәуелді болғандықтан, ол өз кезегінде -ге тәуелді болғандықтан, бұл теңдеулер өздігінен келісілген шешім алғанға дейін итеративті түрде шешілуі керек [75, р. 3962-4178]. Шешім негізгі күйінің тығыздығына сәйкес анықталады

(2.17)

Кон-Шэм тәсілі есепті айтарлықтай жеңілдетеді, бірақ әзірше ешқандай жуықтау жасалмаған және дәл шешім әлі де күрделі есеп болып қала береді. Ол теңдеуімен анықталатыны (2.17), ал белгісіз болғандықтан, түрінде анықталуға байланысты. Соның нәтижесінде көп денелермен байланысты барлық күрделі әсерлердің үлесін қамтиды. Әрі қарай әрекет ету үшін -тің жуық мәндері қажет.

Сонымен қатар, мұнда спин есептелмейді, бірақ оны қосу үшін Кон-Шэм теоремасымен оңай жалпылауға болады, бұл кейбір жүйелерді (мысалы, магнитік жүйелерді ) дұрыс сипаттау үшін қажет.

Қолданылатын энергетикалық функционал Кон-Шэм теңдеуінен алынған

(2.18)

мұнда V және – сәйкесінше Шредингер теңдеуінің ядролық және Хартри потенциалы, ал – алмасу және корреляциялық қалдықтар. Алғашқы екеуі жақсы анықталған, ал соңғысы барлық белгісіз потенциалдар мен түзетулердің жиынтығы, мысалы құрамына кіретін өзін-өзі итеруді компенсациялау үшін алынады. Сондықтан энергияның толық аналитикалық функционалы белгісіз, оның орнына жуықталған формалар қолданылады [76]. Бұл жуықтаулар күрделілігі мен дәлділігімен ерекшеленеді. Бұл жұмыста, локалді тығыздықты жуықтауы (LDA) и жалпыланған градиент жуықтауы (GGA) қолданылды. Локалді тығыздықты жуықтау айырбастау корреляциясының потенциалы локалді электронды тығыздыққа сызықты тәуелді екенін көрсетеді:

(2.19)

мұнда V электронды газ XC - электронды газ потенциалы. Бұл ең өрескел жуықтау болып саналады, бірақ кейбір жүйелер үшін дәл болатындығы дәлелденді.

Жалпыланған градиенттік жуықтау, сонымен қатар локалді электронды тығыздықтың градиентін ескереді. GGA-ны бір жақты жүзеге асыру мүмкін болмағандықтан, градиентті компонентті жүзеге асыру бойынша ерекшеленетін GGA функционалының көптеген нұсқалары бар. Бұл жұмыста қолданылатын GGA функционалы қатты заттар үшін қайта қаралған Perdew{Burke{Ernzerhof (PBE), PBEsol функционалының нұсқасы болып табылады [77].

С тұйықталған контурымен баяу қозғалатын меншікті күйдегі Гамильтонианындағы кванттық жүйе R кеңістіктік параметрлерін өзгерте отырып, Берри фазасы деп аталатын динамикалық фазалық факторға қосымша фазалық коэффициентіне ие болады. Поляризация айырмашылығына электрондық үлесі жүйенің Кон-Шэм гамильтонианының соңғы адиабаталық өзгерісінің Берри фазасы арқылы сипаттауы мүмкін:

(2.20)

(2.21)

мұнда және – электрон массасы мен заряды;

0 – элементар ұяшық көлемі;

N – кристалдағы элементар ұяшық саны, M – бос емес аймақтар саны;

- импульс операторы, ал – кристалдық гамильтонианның блохтық шешімдері. DFT көмегімен, Кон-Шэм потенциалымен ауыстырылады [78]. Қарапайым жағдайларда Берри фазалық интегралдары Ванье функциялдарына дейін ықшамдалады.

**2.5 Алмасу-корреляциялық функционалы**

Негізінде, біз электрондардың өзара ажыратылмайтын (фермиондық) бөлшектер екендігін білеміз, бұл көпбөлшекті электрондық жүйенің толқындық функциялары әрқашан антисимметриялы болуы керек дегенді білдіреді. Егер бұл шарт орындалмаса, онда электрондар бірдей спинге ие деген қорытынды туындайды, ал Паули принципіне сәйкес, мұндай жағдайда бұл электрондар бір-бірінен белгілі бір арақашықтыққа алшақтатылады, нәтижесінде Кулондық өзара әсерлесу азаяды. Осы өзара әрекеттесудің азаюынан туындайтын энергия айырмасы алмасу энергиясы (exchange energy) деп аталады. Қарама-қарсы спинге ие электрондар жағдайында олардың энергияларының айырмасы корреляциялық энергия () болып саналады [79]. Бұл энергия айырмасы – әртүрлі спинге ие электрондардың зарядтарына негізделген, олар арасындағы аздаған бөліну салдарынан Кулондық энергияның шамалы төмендеуінен туындайды. Жоғарыда берілген түсіндіру тұрғысынан алғанда, корреляциялық энергия әрқашан алмасу энергиясынан төмен болады. Корреляциялық энергия атомаралық байланыстардың ұзындығы мен беріктігін сипаттауға көмектеседі. Сыртқы ортамен әлсіз әрекеттесетін сиретілген материалдарда бұл корреляцияны нақты түрде есептеу күрделілігіне байланысты оның ықпалы тек жуықталған түрде ғана қарастырылады, өйткені корреляциялық әсерлер кинетикалық және потенциалдық энергияға бір мезгілде әсер етеді. Ал алмасу-корреляциялық энергия (exchange-correlation energy) – бұл алмасу энергиясы мен корреляциялық энергияның жиынтық шамасын білдіреді:

(2.22)

Алмасу-корреляциялық энергиясын заряд тығыздығы функциясы арқылы өрнектеуге болады. Алмасу-корреляциялық энергияны есептеу үшін әртүрлі әдістер сәтті қолданылған, олардың қатарына кванттық Монте-Карло тәсілдері де кіреді. Электрондардың спиндері қарама-қарсы болған жағдайда, яғни алмасу-корреляция принципіне сәйкес келетін екі электрон өзара әрекеттескен кезде, мұндай жүйенің алмасу-корреляциялық энергиясы келесі түрде өрнектеледі:

(2.23)

түріндегі бұл алмасу-корреляциялық энергия жүйенің жалпы энергиясы E[(r)] шамасын бағалау үшін қажет және ол алмасу-корреляциялық потенциалмен өзара байланысқан физикалық-функционалдық тәуелділік арқылы сипатталады [80].

(2.24)

**2.6 Локальды тығыздықты жуықтау**

Локалді тығыздық жуықтауы тұрғысынан, электрондық тығыздық p(r) электрондық жүйеде Ферми толқындық векторының (k) кері шамасына шамалас аралықта баяу өзгеретін функция ретінде сипатталады. Осы тұжырымдама негізінде біз кеңістіктегі кез келген r нүктесінде орналасқан электронның, оның айналасындағы электрондық ортадан алатын әсерін анықтау мақсатында, сол нүктедегі электрон тығыздығы мәні бүкіл кеңістік бойында біртекті түрде таралған деп есептейміз. Бұл модельдеудің маңыздылығы – нақты электрондық конфигурацияның орнына, жергілікті түрде біртекті электрондық газға жуықтау жасау арқылы күрделі көпбөлшекті әсерлерді ықшамды түрде сипаттау мүмкіндігімен байланысты. Нәтижесінде, бұл жуықтау аясында алынған алмасу-корреляциялық энергия электрондық тығыздық функциясы ретінде қарастырылады және оның шамасы кеңістіктің әрбір локалді нүктесінде p(r) мәніне тәуелді болатын көлем элементтеріндегі электрондардың үлесі бойынша интегралдау арқылы жуық түрде анықталады. Яғни, жалпы жүйенің алмасу-корреляциялық энергиясы – бұл бүкіл кеңістікті қамтитын интеграл, оның астында әрбір микроскопиялық көлем үшін есептелетін локалді үлестердің қосындысы жатыр [81]. Мұндай әдіс наноқұрылымдар мен кванттық шектеулі жүйелердегі электрондық өзара әрекеттесулерді сипаттауда айрықша маңызға ие.

(2.27)

мұнда ‒ біртекті электрондық газдағы бір бөлшекке шаққандағы алмасу-корреляциялық энергия болып табылады, ол тәжірибелік тұрғыдан сәтті әрі дәл өлшенуі мүмкін. Теориялық тұрғыдан алғанда, энергиясы Хедин мен Лундквисттің сипаттамаларымен анықталады [82]. Кейбір еңбектерде, онда GGA орнына LDA қолданылған жағдайларда, Пердью мен Цунгердің сипаттамалары пайдаланылады [83].

LDA (локалді тығыздық апроксимациясы) екі дайлы металдар үшін жоғары дәлдікпен сипатталатыны анықталды, бұл олардың электрондық тығыздығы бірқалыпты өзгеруіне байланысты. LDA-ның дәл болуының себебі – оның алмасу-корреляциялық кемтіктің қосу ережесіне сәйкес келуінде жатыр. Аталған кемтік электрондардың r нүктесінде бір-бірінен белгілі бір арақашықтықта болуын түсіндіреді, бұл Паулидың тыйым салу принципімен сәйкес келеді. Электрондардың алмасу-корреляциялық энергиясы әрбір электронның Кулондық өзара әрекеттесуін қамтиды.

(2.28)

тығыздығы шартты тығыздық ретінде қарастырылады, себебі екі бөлшек арасындағы арақашықтық нөлге жақындаған жағдайда ол жоғалып, алмасу-корреляциялық тесігі деп аталатын кемтік қалыптасады.

**2.7 Жалпыланған градиентті жуықтау (GGA)**

Жалпыланған градиентті жуықтау (Generalized Gradient Approximation, GGA) ‒ бұл локалді емес алмасу корреляциясының тағы бір формасы болып табылады. GGA әрбір кеңістік нүктесіндегі электрон тығыздығы мен оның градиентін ескереді. Бұл әдіс электронды қоршаған алмасу-корреляциялық кемтік үшін екінші реттік тығыздық градиентінің жіктелуіне негізделеді, мұнда тығыздықтардың өзгерісі баяу жүреді [84]. GGA функционалының ішінде ең танымалдары ‒ Perdew-Wang 1991 [85] және Perdew, Burke және Ernzerhof (PBE) [85, р. 3-172]. функционалдары болып табылады. Бұл әдіс кіші молекулалар үшін аса тиімді, алайда қарапайым металдардағы делокализацияланған электрондар үшін жарамсыз болып табылады. Оның формасы тығыздық градиентін қамтиды және осылайша электрондық құрылымдарды дәлірек сипаттауға мүмкіндік береді:

(2.29)

Бұл теңдеу тек қана нақты кеңістіктің жалпы ерекшелігіне тәуелді болып табылады, мұнда ‒ параметрленген аналитикалық функция, ал ‒ электрондар тығыздығының градиенті. Жоғарыда келтірілген теңдеу тек спинсіз электрондар жүйелеріне негізделген [86]. Егер әртүрлі спинді электрондарды қамтитын жүйені қарастыратын болсақ, онда жүйе магнитизмге ие болып, тура спиндік поляризациясы бар материал ретінде сипатталады. Осылайша, жоғарыда берілген теңдеу спиндік тығыздықтардың формасына ие болады.

(2.30)

GGA көбінесе атомдар мен қатты денелерді сипаттаудағы идеяны жақсартады [87], сонымен қатар жалпы энергия мен шашыранды энергиясын арттыру тенденциясын білдіреді. Локальды тығыздық жуықтауы (LDA) тор тұрақтыларын 1%-ға төмендетсе, GGA тор сипаттамаларды 1%-ға асыра бағалайды. Бұл локалді тығыздық жуықтауларының жүйелі артықшылығын азайтуға мүмкіндік береді [88]. Нәтижесінде, жартылай өткізгіштер мен диэлектриктер жағдайында валенттік аймақ пен өткізгіштік аймақтың арасында энергетикалық тыйым салынған аймақтың ұлғаюына алып келеді [89]. Жалпыланған градиенттік жуықтау (GGA) есептік тұрғыдан үнемді, сандық жағынан дәл және жеткілікті сенімді әдіс болып табылады. Жалпы алғанда GGA кванттық механика мен қатты денелер физикасының талаптарына сәйкес келеді деген қорытынды жасауға болады.

**2.8 Жазық толқындардың базисі**

Қатты дене немесе кристалл құрылымында бос электрондардың толқындық функциялары (r) жазық толқындар түрінде ұсынылуы мүмкін. Иондар туғызатын потенциалдарды ескермеген жағдайда, жазық толқындар Кон-Шэм теңдеулерінің дәл шешімдері болып табылады. Бір электроны бар атом ауытқу ретінде қарастырылатын салыстырмалы түрде тегіс потенциалға ие. , потенциалына ие сутегі атомы мысалға алсақ, оның толқындық функциясы координата басында шашырап, арақашықтық ұлғайған сайын экспоненциалды түрде кемиді. Алайда, бірнеше атомдардан тұратын жүйелерде олардың негізгі күйдегі толқындық функциялары өте күрделі және потенциал тегіс болмайды. Мұндай қиындықтардан жазық толқындардың компоненттеріне қойылатын талаптардан жазық толқындарды іске асыру қиындайды. Осыған байланысты екі типтегі жазық толқындар: кеңейтілген және ортогональды жазық толқындар қолданылады.

Кеңейтілген жазық толқындар теориясы атомның айналасындағы сфералық аймаққа арналған Шредингер теңдеуінің шешіміне негізделген [90] Бұл атомдық есептің шешімі 1937 жылы Слейтер тарапынан жүзеге асырылған [91].

Кеңейтілген жазық толқынның кеңейтілген шешімі потенциалдың сфера ішінде симметриялы және сыртында нөлге тең болатынын қарастырады. Кеңейтілген жазық толқынның конструкциясы оны сферадан тыс бастапқы жазық толқынмен бірдей етеді. Кеңейтілген жазық толқынның шешімі өзінің толқындық функциясырадиусында үздіксіз болатын етіп құрылады, нәтижесінде:

(2.31)

болып табылады. кезінде толқындық функцияның үздіксіз болғандықтан Шредингер теңдеуінің жүйеге қойылатын талаптары толық орындалмайды және толқындық функциялар біртіндеп қосылмайды. Кеңейтілген жазық толқындардың жіктелуі Шредингер теңдеуінің дұрыс жуықтауын береді [92]. Кеңейтілген жазық толқындардың толқындық функциясы G тордың өзара векторлары терминімен былай жазылады:

(2.32)

Осы жазық толқын қазіргі заманғы есептеулерде кеңінен қолданылады және энергия мәндері тұрғысынан жоғары дәлдікке ие.

Екінші типтегі жазық толқын ‒ 1940 жылы Геринг енгізген ортогональды жазық толқын [93]. Бұл әдіс толық дәл емес, өйткені ол басқа мүшелерді қамтымайды, бірақ ол материалдардағы, әсіресе нүктелік байланысты металдардағы жолақтарды жуықтау үшін тиімдірек болып табылады.

**2.9 Псевдопотенциалдар**

Атомдардың ең сыртқы қабығындағы, яғни валенттік электрондар деп аталатын электрондардың молекулалар мен қатты денелердің химиялық және физикалық қасиеттерін анықтауда белсенді рөл атқаратыны кеңінен белгілі. Бұл псевдопотенциал теориясының негізіндегі идеяға алып келеді [94]. Мұнда біз атом үшін бірэлектрондық Кон-Шэм теңдеуі (2.21) арқылы псевдопотенциалдың базалық ұғымын қарапайым түрлендіру әдісімен дамытамыз, мұнда негізгі және валенттік күйлер және ретінде белгіленеді. Бірбөлшектік валенттік күйлердің жаңа жиыны келесі түрде анықталады:

(2.33)

мұнда және ортогоналды болу шарты бойынша анықталады, яғни , бұл формуласын береді. (2.31) теңдеуі (2.33) теңдеуі арқылы келесідей түрге ауыстырылуы мүмкін:

(2.34)

негізгі күйдің меншікті мәні ретінде ескере отырып, тебілу потенциалының операторы болып табылады (өйткені , оң мәнге ие). Осылайша, (2.34) теңдеуі былай жазылады:

(2.35)

Оператор

(2.36)

әлсіз тартылу потенциалы болып табылады, тартылу потенциалы мен VR тебілу потенциалы арасындағы тепе-теңдікті көрсетеді және псевдопотенциал деп аталады. Жаңа күйлер модификацияланған потенциалмен бірбөлшектік теңдеуге бағынғанымен, бастапқы валенттік күйлер ның меншікті мәндері сақталады және оларды псевдотолқындық функциялар деп атайды. Бұл жаңа валенттік күйлер валенттік және негізгі толқындық функциялар арасындағы кез келген қабаттасуды жояды, яғни негізгі күйлермен қабаттасуы нөлге тең болады [95]. Басқаша айтқанда, псевдопотенциал тұжырымдауы арқылы атом ядросына жақын жерде әлсіз потенциалға ие, бірақ ядро аймағынан алыс жерде тиісті иондық потенциалға ие жаңа валенттік күйлер жиыны жасалады. Себебі, дәл осы аймақта валенттік электрондар өзара әрекеттесіп, қатты денені ұстап тұратын байланыстарды қалыптастырады, псевдотолқындық функциялар қатты дененің физикасын толық сақтайды.

Осы уақытқа дейін псевдопотенциалдардың негізгі принциптерін сақтай отырып, олардың дәлдігі мен тиімділігін арттыру мақсатында бірнеше әдістер қолданылды. Норманы сақтайтын псевдопотенциалдарда [96], барлық электрондардың толық толқындық функциясы (AE) түйінсіз жұмсақ псевдотолқындық функциямен (PS) ауыстырылады. PS функциясы ядроның таңдалған радиусында AE толқындық функциясының нормасына тең болуы және ядро радиусынан тыс жерде екі функция да бірдей болу шарттары қойылады. Жақсы өткізгіштік үшін ядро радиусы AE толқындық функциясының ең сыртқы максимумына сәйкес келуі қажет, себебі тек осындай жағдайда AE толқындық функциясының заряд бөлінісі мен моменттері PS толқындық функцияларымен дәл көшіріледі. Сондықтан қатты жергілікті орбиталдары бар бірінші қатар элементтері, үшөлшемді және сирек жер элементтері үшін алынған псевдопотенциалдар кең көлемді жазық толқындар базасын талап етеді. Бұл мәселені шешу үшін ядро радиусын AE толқындық функциясының ең сыртқы максимумынан айтарлықтай үлкенірек етіп алу керек, дегенмен бұл тәсіл өткізгіштікке кері әсер етеді және жаңа химиялық орталарда қосымша тестілеуді талап етеді.

Бұл мәселе Вандербильттің еңбегінде жетілдірілді, мұнда норманы сақтаудың шектеуі жеңілдетіліп, заряд тапшылығын өтеу үшін атом орталығында локалдандырылған күшейткіш зарядтар енгізілді. Бұл зарядтар AE мен PS заряд тығыздықтарының айырмашылығынан есептеледі, бірақ өңдеуді оңайлату үшін олар псевдо зарядтар деп аталады және стандартты торда тиімді өңделеді. Қосымша зарядтарды дәл қалпына келтіру үшін шағын радиус пайдаланылады. Бұл әдіс Вандербильт [97] тарабынан жетілдірілді, мұнда норманы сақтау шарты жеңілдетіліп, заряд жетіспеушілігін өтеу мақсатында атом ядросы маңында шоғырланған локалдандырылған күшейтуші зарядтар енгізілді.

Содан кейін Блохль проекциялық кеңейтілген толқын (PAW) әдісін дамытты, ол LAPW әдісінің идеяларын псевдопотенциалдық жазық толқын әдісімен біріктіріп, өтпелі металдар мен оксидтердің электрондық құрылымын есептеуде есептеу тұрғысынан дәл, өткізуге ыңғайлы және талғампаз әдіс ретінде танылған. Төменде PAW әдісінің негізгі идеялары қысқаша сипатталған [98].

PAW әдісінде толық бірэлектрондық Кон-Шэм толқындық функциясы PS арқылы келесі сызықтық түрлендіру арқылы алынған:

(2.37)

мұнда i индексі R атомдық түйіннің қысқаруы, бұрыштық момент және сілтеме энергиясы эталондық энергияны білдіретін k қосымша индекс. Барлық электрондарға арналған парциалды толқындар оқшауланған атом үшін Шредингер радиалды теңдеуінің шешімі болып табылады, ал үшін жекеленген толқындары ядро радиусынан тыс -ге сәйкес келеді және нүктесіндегі мәні мен туындысына тең. Ядро радиусы rc әдетте ең жақын көршінің арақашықтығынан шамамен екі есе кіші етіп таңдалады.жекеленген толқындарына арналған проекциялық функция ядро радиусында локалданған, қатынасын қанағаттандырады. (2.37) теңдеуінен PAW әдісінде AE заряд тығыздығы былайша беріледі:

(2.38)

мұнда — псевдотолқындық функциялар бойынша жазық толқын торында есептелетін псевдозаряд тығыздығы:

(2.39)

Локалді заряд тығыздықтары және әр атомның айналасындағы [99] радиалды тірек торларда өңделеді және келесідей анықталады:

(2.40)

және

(2.41)

Айта кетерлік жағдай, заряд тығыздығы әр атомның айналасындағы ұлғайту сферасының ішінде p̃-ге тең. PAW тәсілінде екі көмекші және r1 көмекші тығыздыққа компенсациялық заряд тығыздығы қосылады, соның нәтижесінде (2.41) теңдеуіндегі екі мүшелерінің көпполярлық моменттері нөлге айналады. Осылайша, бұл элементтер туғызатын электростатикалық потенциал атомдардың ұлғайту сфераларынан тыс жойылады, бұл LAPW әдісінде де қол жеткізілген. Заряд тығыздығы сияқты, энергия да үш қосынды түрінде жазылып, жалпы энергиядан функционалдық туындылар арқылы Кон-Шэм теңдеулері алынады.

**2.10 Жазық толқындардың шекті энергиясы**

Кристалл ішінде әрбір k-нүктесіндегі толқындық функция жазық толқын негізінде жіктелуі мүмкін және шекті кинетикалық энергия мәндерінің жинақталуына қол жеткізуге болады. Аз кинетикалық энергиялар кезінде Фурье коэффициенттері Ci,(k+q) үлкен болып, кинетикалық энергия артқан сайын азаяды. Жай толқындардың кеңейтілуі тек кинетикалық энергиясы қию энергиясынан төмен болатын жазық толқындарды ғана қамтитындай етіп қысқартылуы мүмкін:

(2.42)

Алайда, энергиялық шектеу төмен болғанда жазық толқындардың таралуын қию жүйенің толық энергияларын есептеуде қателікке әкеледі. Бұл қателік энергиялық шектеу ұлғайған сайын азая түседі. Электрондық толқындық функцияларды жазық толқындардан құралған базис жиынынан жіктеу Кон-Шэм теңдеулерін кері кеңістікте көрсетуге мүмкіндік береді [100]. Барлық жазық толқындар үшін теңдеу (2.41)-ге сәйкес өрнектелген электрондық толқындық функцияны Кон-Шэмнің (2.42) теңдеуіне сәйкестендіріп, r облысы бойынша интегралдау арқылы келесі теңдеуді алуға болады:

(2.43)

Бұл теңдеуде кинетикалық энергия диагональды болып табылады, ал потенциалдар олардың Фурье компоненттері арқылы өрнектелген. Осы теңдеудің квадрат жақшалар ішіндегі Гамильтониан матрицасы диагональды; матрицаның өлшемі қию энергиясы бойынша анықталған:

(2.44)

**2.11 VASP 5.3.3 бағдарламасында кристалдың геометриялық құрылымы мен электрондық қасиеттерін оңтайландыру**

VASP 5.3.3 ‒ бұл атомдық өлшемдегі материалдарды модельдеу үшін қолданылатын қуатты есептеу бағдарламасы. Ол тығыздық функционалдық теориясы (DFT), Хартри-Фок әдісі, және көптеген денелердің бүліну теориясы (GW, MP2) сияқты әдістерді қолдана отырып, электрондық құрылымдарды есептеуге мүмкіндік береді. VASP бағдарламасында есептеулерді жүргізу кезінде, төрт негізгі кіріс файлдары орындалады: POSCAR, POTCAR, INCAR және KPOINTS. Есептеулер жүргізілгеннен кейін белгілі бір шығыс файлдары жасалады. Негізгі кіріс файлдары келесілер: CHGCAR, OUTCAR, OSZICAR, DOSCAR, CONTCAR, EIGENVAL, LOCPOT және PROCAR.

INCAR- VASP үшін орталық кіріс файлы болып табылады. Ол «не істеу керек және оны қалай жасау керек» деген іс-әрекетті іске асырады: INCAR бас әріптерімен белгіленген көптеген жиіліктерді қамтиды. POSCAR файлы: кристалл құрылымының бастапқы координаттары. POTCAR файлы: Әр элемент үшін псевдопотенциалдар. KPOINTS файлы: Бриллюэн аймағын дискреттеу үшін k-нүктелерінің торы. Негізгі мүмкіндіктері:DFT және Хартри-Фок әдістері: Кохн-Шам теңдеулерін шешу арқылы электрондық құрылымды есептеу [101]. Гибридті функционалдар: DFT мен Хартри-Фок әдісін біріктіретін функционалдар (мысалы, HSE, PBE0). Псевдопотенциалдар: Нормативті сақталатын немесе ультра псевдопотенциалдар, яғни проектор-ауытқушы толқын әдісі (PAW) болып табылады. VASP есептеу нәтижесінде негізгі үш шығыс файлдарын анықтайды оларға CONTCAR, OUTCAR, OSZICAR және т.б. жатады. Әрбір иондық қадамнан кейін CONTCAR файлындағы атомдардың координаттары жаңартылып отырады. Файлда тордың геометриясы және иондардың оптимизациядан кейінгі атомдардың орналасуын қамтиды. OUTCAR файлы VASP бағдарламасының негізгі шығыс файлы болып табылады. Ең маңызды есептеу нәтижелері осы файлда сақталады.

Бұл INCAR, POTCAR және POSCAR файлынан алынған мәліметтерді, есептеу нәтижелерін (ең жақын көршілес атомға дейінгі қашықтық, симметрия талдауы); тапсырма туралы толық ақпаратты; тор; k-нүктелер және атомдардың орналасуы туралы мәліметтерді; базистік жиынтық туралы мәлімет; псевдопотенциалдардың локальды емес ақпараты және оптимизация кезіндегі әрбір электрондық қадам туралы ақпарат; меншікті мәндерін; заряд; энергия және кернеу тензоры туралы ақпараттарды қамтиды.

OSZICAR файлы OUTCAR файлының жеңілдетілген нұсқасы, онда әрбір

электрондық қадам туралы ақпарат бір жолда қысқаша беріледі. Осы файлдағы мәліметтер арқылы итерациялар санын, жалпы энергияны және оның өзгерісін тез анықтауға болады.

**2 бөлім бойынша қорытынды**

Бұл тарауда біздің зерттеулерімізде қолданылатын тығыздық функционалы әдісіне қысқаша шолу берілген. Бұл әдіс өткен ғасырдың 60-жылдарының басынан бастап дами бастады және қазіргі уақытта физиктер, химиктер және материалтану мамандары молекулалардың, кристалдардың, нанобөлшектердің және беттердің қасиеттерін модельдеу үшін қолданылатын негізгі әдіс болып табылады.

Көп электрондары бар жүйелердің электрондық қасиеттерін модельдеу әдістерін қарастыру Хартри-Фок әдісін физикалық тұрғыдан ең көрнекі деп қарастырудан басталады. Бұл әдісте көп электронды жүйедегі электронның әрекеті орташаланған өріс теориясы аясында қарастырылады, мұнда әрбір электрон басқа электрондар жасаған қандай да бір орташаланған өрісте қозғалады деп болжанады. Бұл әдісте модельдеу жүйеде кулондық және алмаса әсерлесу дәл ескеріледі, бірақ электрон-электрондық корреляция толығымен ескерілмейді, бұл жүйенің энергиясына аз үлес қосқанына қарамастан, материалдардың көптеген қасиеттерін дәл сипаттау үшін өте маңызды.

Есептеу шығындарын арттырмай, Хартри-Фок әдісінің қиындықтарын жеңу үшін тығыздық функционалы теориясының әдісі жасалды. Бұл әдісте негізгі физикалық шама электрондардың тығыздығы болып табылады, ол жүйені құрайтын барлық электрондардың толқындық функцияларымен анықталады және кеңістіктегі атом ядроларының берілген орналасуындағы бір мәнді шама болып табылады. Көп электронды жүйенің толық энергиясы оның электронды тығыздығының функционалы. Бұл жағдайда электронды жүйеде корреляциялық әсерлерді есепке алуға болады.

Бұл зерттеуде тығыздық функционалы теориясы әдісі жазық толқындар базисінде псевдопотенциал әдісімен бірге қолданылады. Псевдопотенциал әдісі атомдардың көп санынан тұратын көп электрондық жүйені зерттеуді тек атомаралық өзара әрекеттесуге айтарлықтай үлес қосатын электрондарды, атап айтқанда сыртқы электронды қабықтарда орналасқан валенттік электрондарды қарастырумен шектелуге мүмкіндік береді. Қалған электрондар оларды ядромен біріктіру арқылы қарастырылады, нәтижесінде ядродағы Кулон орталығының орнына валенттік электрондар үшін салыстырмалы түрде таяз потенциалды шұңқыр беретін «псевдоатом» қарастырылады, бұл толқындық функцияны құру үшін негізгі жазық толқындардың санын айтарлықтай азайтуға мүмкіндік береді. Сондай-ақ, осы зерттеуде қолданылған VASP бағдарламалық жасақтамасының ерекшеліктеріне қысқаша шолу жасалады.

**3 BaTiO₃ ПЕРОВСКИТІНІҢ (100) БЕТКІ ҚАБАТЫНДАҒЫ ПРОЦЕСТЕРДІ КВАНТТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ЕСЕПТЕУЛЕР**

**3.1 BaTiO3 кристалдық құрылымын модельдеу**

Алғашқы қағидалардан алынған есептеулер (ab initio) басқа физикалық және физика-химиялық әдістермен бірге теоретиктердің ғана емес, эксперименталды химиктердің де, биологтардың да қолындағы кристалдардың, беттердің және жеке молекулалардың құрылымын, қасиеттері мен реакциялық қабілетін зерттеудің тиімді құралына айналды. Кванттық-механикалық есептеулердің заманауи әдістері қатты денелер мен молекулалардың әртүрлі физика-химиялық қасиеттерін, газ фазасындағы молекулалардың электронды және кеңістіктік құрылымын және негізгі күйдегі қатты заттарды эксперименттік әдістермен салыстыруға болатын дәлдікпен сипаттауға мүмкіндік береді. Кванттық механикалық есептеу әдістерінің мүмкіндіктерін пайдалану тәжірибелік зерттеу үшін қол жетімді емес сипаттамалар туралы ақпарат алуға мүмкіндік береді (мысалы, өтпелі күй деректері). Бір жағынан, заманауи компьютерлік технологияның күрт артуы, сонымен қатар есептеу әдістері мен алгоритмдерін едәуір жетілдіру нәтижесінде кванттық механикалық модельдеудің заманауи әдістері жаңа химиялық құрылымдардың, олардың құрылымы мен қасиеттерінің болу мүмкіндігін болжай алатын, жаңа әсерлерді болжай алатын болжамды күшке ие.

Перовскит бетіндегі процестерді атомдық деңгейде модельдеу үшін жалпыланған градиенттік жуықтауда тығыздық функционалы теориясының (DFT) әдісі таңдалды. Барлық есептеулер VASP 5.3.3 бағдарламалық кешені көмегімен жүргізілді, мұнда DFT әдісі периодты шекаралық шарттарды қолдана отырып, жазық толқындар базасында жүзеге асырылады. Бұл бағдарламалық жасақтама үнемі жаңартылып, оңтайландырылып, толықтырылып отыратын әртүрлі есептеу әдістерінің кең жиынтығын жүзеге асырады. VASP физика, химия және материалтану ғылымдарының алуан түрлі салаларын зерттеуге арналған көптеген ғылыми топтарда қолданылады.

Материалдардың көптеген қасиеттері олардың электронды құрылымымен анықталатыны бұрыннан белгілі, алайда бұл іс-әрекетті болжамды дәлдікпен модельдеу ссалыстырмалы түрде жақында ғана мүмкін болды. Электрондық құрылымдар теориясы саласындағы ғылыми жетістіктер, жетілдірілген бағдарламалық қамтамасыз етулердің пайда болуы және есептеу қуатының жыл сайын едәуір артуы материалдарды дәл модельдеуді тек мүмкін етіп қана қоймай, сонымен қатар оны бірқатар жағдайларда зерттеу практикасының ажырамас бөлігіне айналдырды. *Ab initio* деңгейінде жүргізілетін модельдеулердің жылдамдығы мен нақтылығы соншалықты жоғары, олар қазіргі таңда материалтанудағы көпшілік зерттеулердің ажырамас есептеу құралдарының біріне айналған, соның арқасында эксперименттік деректерді түсіндіру және зерттеу конструкцияларын бағыттау едәуір оңайлады.

Тығыздық функционалы теориясының (DFT) материалдағы құбылыстарды түсіндірудегі бұрын-соңды болмаған «дизайн бойынша материалдар» деген жаңа тұжырымдаманың қалыптасуына әкелді. Бұл идеяның мәні – белгілі бір физикалық немесе химиялық қасиеттер жиынтығына ие материалдарды алдын ала болжау арқылы, қазіргі белгілі жүйелерден асып түсетін жаңа құрылымдарды синтездеу мүмкіндігі. Бұл мақсатқа толық жету үшін белгілі бір уақыт қажет болғанымен, қазіргі кезде DFT әдістері нақты материалдың бірқатар маңызды сипаттамаларын сенімді түрде болжай алатын деңгейге жетті.

Тіпті қарапайым химиялық элементтер жиынтығы негізінде термодинамикалық тұрғыдан тұрақты кристалдық құрылымдарды тек қалыпты орта жағдайларында ғана емес, сонымен қатар терапаскаль деңгейіндегі аса жоғары қысымдарда және одан тыс жағдайларда да болжауға болады. Белгілі кристалдық құрылым негізінде оның серпімділік сипаттамаларын, акустикалық толқындардың таралуын, серпімділік тұрақтыларын, сондай-ақ электрондық зоналық құрылымы мен күй тығыздығын есептеу салыстырмалы түрде оңайға түседі.

Модельдеу кезінде PBE жалпыланған градиенттік жуықтау функционалы жобаланған қосылған толқындар әдісімен (Projector-Augmented Wave, PAW) [102 , б.17953] біріктіріліп қолданылды, бұл псевдопотенциал әдістері мен сызықтық жалғанған жазық толқындардың (Linearized Augmented-Plane-Wave, LAPW) бірігуі болып табылады.

Есептеулердің дәлдігін тексеру үшін бірінші кезекте негізгі күйдегі оттегі молекуласының қасиеттері зерттелді. Есептеулер псевдопотенциалдар мен PAW жазық толқындарын E = 520 эВ кесу энергиясының көмегімен жүргізілді. Есептеулер көрсеткендей, O2 молекуласының негізгі күйінің энергиясы триплеттік күйге сәйкес келеді, ол синглетке қарағанда энергиясы бойынша 1.14 эВ төмен. Бұл жағдайда тепе-тең атомаралық қашықтықтар сәйкесінше триплет және синглет күйлері үшін 1.23 Å және 1.24 Å-ге тең алынады, бұл эксперименттік 1.21 Å шамаға жақын.Оттегі молекуласының диссоциациялану энергиясы 5,62 эВ-ге тең деп есептелді, бұл есептеулердің осы түріне тән болып табылады.

Бұл зерттеуде қарастырылып отырған жүйелердің нанокластерлік құрылымдарын іздестіру мен дайындауды, олардың геометриялық сипаттамаларын қосымша есептік әдістер көмегімен құрылымдық және өлшемдік тұрғыдан сипаттауды, электрондық қасиеттерін сандық модельдеу арқылы анықтауды, алынған нәтижелерді визуализациялау мен оларды интерпретациялауды, сондай-ақ есептік деректер мен эксперименттік нәтижелерді салыстырмалы түрде талдауды біріктіретін кешенді әдістемелік тәсіл қолданылды. Сонымен қатар зерттеу барысында жүйелердің құрылымдық параметрлері мен күй тығыздығының спектрлік сипаттамаларына ерекше назар аударылды.

Кері кеңістікті жіктеу процесі Бриллюэн аймағын таңдаулы дискреттеу арқылы жүзеге асырылып, көп жағдайда Пак–Монкхорст торының 2×2×1 конфигурациясы қолданылды. Мұндай әдіс тікелей және кері кеңістіктердегі интегралдау нәтижелерінің үйлесімді теңгерімін қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Есептеулердің жоғары дәлдігін қамтамасыз ету мақсатында өлшемсіз кулондық ену, алмасу, бірінші және екінші жалған қабаттасу параметрлері үшін тиісінше 7, 8, 7, 7 және 14 бірлік болатын жеткілікті үлкен рұқсат шектерін таңдау жүзеге асырылды.

Электрондық құрылымды есептеу *ab-initio* әдіснамасына негізделген жазық толқындық VASP [103] бағдарламалық коды арқылы орындалды, мұндағы жалпыланған градиент жуықтауы (GGA) негізіндегі Пердью–Берк–Эрнцгоф (PBE) алмасу-корреляциялық функционалы мен толтырылған жазық толқындар формализмі (PAW) бірлесіп қолданылды. Монкхорст–Пак схемасына [104] сәйкес суперұяшықтың көлемдік құрылымына арналған кері кеңістік 2×2×2 өлшемді тор түрінде дискреттелді. Энергиялық шек (ENCUT) мәні 520 эВ деңгейінде орнатылды. (100) бетінің құрылымын сипаттау үшін кері кеңістікті дискреттеу 2×2×1 торымен жүзеге асырылды.

Зарядтық таралуды бағалау иондық зарядтарды Бадер әдісі (Bader) бойынша анықтау арқылы жүргізілді, мұндағы нақты иондағы заряд валенттік электрондар саны арқылы анықталады .

Энергетикалық деңгейлердің аймақ ішіндегі таралуын сипаттау мақсатында күй тығыздығы ұғымы енгізіледі. Бұл шама Е мен Е+dE аралығында орналасқан энергетикалық деңгейлердің саны ретінде анықталады:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | (3.1) |

Бұл функция E(k) қисығына жүргізілген жанаманың көлбеу бұрышының тангенс мәніне кері пропорционал болады. Яғни, күй тығыздығы k-ке тәуелді энергетикалық функцияның қисығындағы өзгерістердің локалді сипаттамасын бейнелейді.

Ферми деңгейіне дейінгі аралықтағы ең төменгі энергетикалық деңгейден бастап D(E) бойынша d(E) функциясын интегралдау арқылы берілген энергетикалық аймақтағы барлық толтырылған молекулалық орбитальдардың толық санын анықтауға болады. Ал бұл мәнді екіге көбейту арқылы, спиндік туындауды ескере отырып, осы энергетикалық аймақтағы электрондардың толық санын аламыз.

3.1-кестеде иондардың энергетикалық параметрлері валенттік электрондар үшін қолданылған псевдопотенциалдар — Ва, Ti, O және C элементтері бойынша сәйкесінше шекті энергиялар мен электрондар санына келтірілген параметрлер берілген. Алынған сипаттамалар есептеулерде энергетикалық және электрондық құрылымның дәлдігіне қол жеткізуге мүмкіндік береді. Титан және оттегінің электрондық конфигурациясы келесідей:

3.1

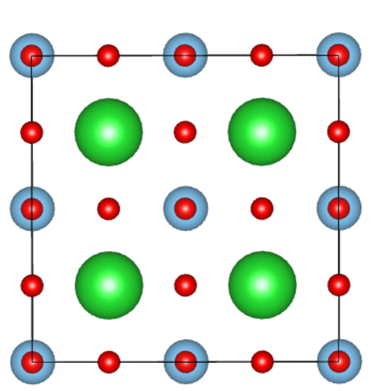
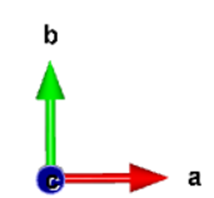
Кесте 3.1 – Валенттік электрондар үшін қолданылған псевдопотенциалдар — Ва, Ti, O және C элементтері бойынша сәйкесінше шекті энергиялар мен электрондар санына келтірілген параметрлер

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Псевдопотенциалдар | Түзiлу энергиясы, эВ | Валенттік электрондар саны | Валенттік электрондар құрамы |
| Ba | 187.210 | 10 | 5s26s25p6 |
| Ti\_pv | 222.335 | 12 | 3p64s13d6 |
| O | 400 | 6 | 2s2p4 |
| С | 400 | 4 | 2s2p2 |

Алайда тығыздық функционалы теориясының (DFT) дәлдігі алмасу-корреляциялық функционалдың дұрыс таңдалуына тікелей тәуелді болып табылады. Құрылымның геометриялық релаксациясын және электрондық қозуларын теориялық зерттеу қазіргі таңда жетілдіріліп жатқан өзекті ғылыми міндеттердің бірі болып саналады. *Ab-initio* есептеу әдістері спектрлік динамика саласында жоғары сенімділікке ие тиімді құрал ретінде танылып отыр. Аталған әдіс қазіргі уақытта өзінің қалыптасу мен даму кезеңінің бастапқы сатысында екендігін атап өткен жөн.

Сәйкесінше, бүгінгі таңда спектрлік динамиканы нақты және дәл есептеуге арналған қандай да бір толыққанды коммерциялық немесе ашық бағдарламалық платформалар әлі әзірленбеген. Бұл бағытта алғашқы қадамдар ретінде тек стандартты кванттық химия бағдарламалық пакеттерінен молекулалық динамикаға және электрондық құрылымға қатысты ақпаратты импорттайтын қарапайым толықтырулар түрінде жүзеге асырылған қосымшалар ғана ұсынылған. Мұндай қосымшалар алынған кіріс деректер негізінде спектрлік динамиканы модельдеуді қамтамасыз етеді.

Барий титанатының (BTO) көлемдік құрылымына қатысты бастапқы принциптерге негізделген (first-principles) есептеулер жүргізілді. 3.1-суретте барий титанатының тетрагональдік фазасының кеңістіктік (көлемдік) құрылымы бейнеленген



Сурет 3.1- BaTiO₃ (барий титанатының) тетрагональды фазасы

3.2-кестеде түрлі функционалдарды пайдалану арқылы алынған тетрагональды фазаға тән BaTiO₃ (BTO) материалдық қасиеттері келтірілген. Есептеу нәтижелері қолда бар теориялық және эксперименттік деректермен салыстырылған. Теориялық жолмен алынған көлемдік тор тұрақтылары және басқа да сипаттамалар бұрын жарияланған теориялық және тәжірибелік мәндерге сәйкестендірілген.

Кестеде келтірілген мәліметтерге сүйене отырып, PBE гибридтік функционалының қолданылуы тетрагональды BTO фазасының қасиеттерін болжамдауда тәжірибелік нәтижелерге жақын мәндерді беретінін байқауға болады. Бұл нәтижелер PBE0, LDA сияқты әртүрлі функционалдармен алынған деректермен салыстыру арқылы нақтыланған. Сонымен қатар, базистік жиынтықты өзгерту есептеу нәтижелеріне елеулі әсер етпейтіні көрсетілді.

Диссертациялық жұмыста беттік модельдер үшін BaTiO3 құрылымының тетрагональды фазасы қолданылды. Аталмыш құрылым нөлдік температурада энергетикалық тұрғыдан қолайсыз, бірақ бөлме температурасында синтезделе алады. Бастапқы кристалдық құрылым Materials Project жобасының дерекқорынан алынды [105].

3.2-Кестеде әртүрлі функционалдарды қолданып есептелген көлемдік ВТО тетраэдрлік фазасының параметрлері: тор тұрақтысы, Δz, Δy, Δx – атомдардың идеал кубтық фазадағы иондар орналасуынан ығысуы, тыйым салынған аймақ ені берілген.

Есептелген мәндер қолданыстағы эксперименттік және теориялық деректермен салыстырылды. Жұмыста есептелген шамалар мәндері гибридті PBE, PBE0, LDA функционалдарын пайдаланып есептелген эксперименттік және теориялық мәндерге жуық. PBE функционалын қолдану арқылы есептеу нәтижелерінің шынайы болатындығын көрсетеді. Зерттеуде көлемдік перовскиттің анықталған тыйым салынған аймақ шамасы 2,5 эВ құрайды.

Кесте 3.2 – BaTiO3 тетрагональды фазасының есептелген көлемдік қасиеттері

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Сипаттамалар | Осы жұмыс | Басқа да теориялық жұмыстар | | | | | Тәжірибе |
|  | [106]a | [106]b | [106]c | [107]a | [106]c | [108] |
| Кристалдық ұяшық  a (Å)  α (градус)  zTi  xo  zo  тыйым салынған аймақ, Eqap(эВ)  Энергия, ∆E0  (эВ) | 4,074  89,754  -0,0070  0,0116  0,0071  2,5  -0,005 | 4,073  89,710  -0,015  0,0143  0,0249  2,7  -0,061 | 4,029  89,727  -0,0151  0,0129  0,0242  4,9  -0,061 | 3,966  89,958  -0,0080  0,0069  0,0109  2,2  -0,005 | 4,073  89,74  -0,0150  0,0141  0,0245  -  -0,060 | 4,001  89,87  -0,011  0,0133  0,0192  2,3  -0,040 | 4,004  89,8  -0,01  0,010  0,019  3,27  - |
| Әртүрлі функционалдарды қолданып есептелген көлемдік ВТО тетраэдрлік фазасының параметрлері: атомдардың идеал кубтық фазадағы иондар орналасуынан ығысуы, тыйым салынған аймақ ені берілген. [109] a PBE, b PBE0, c LDA | | | | | | | |

Атап айтқанда, PBE функционалы мен тәжірибелік деректер арасындағы ең жақсы сәйкестік тор тұрақтысы a, сондай-ақ атомдардың идеал кубтық орналасуына қатысты zТi, , фракциялық ығысулары үшін байқалады. Бұл сәйкестік титан (Ti) және оттек (O) атомдарының нақты кристалдық құрылымдағы орнын дәл болжаудағы теориялық үлгінің жарамдылығын көрсетеді.

Бізге белгілі деректерге сәйкес, қазіргі уақытта тек екі теориялық зерттеу жұмысында ғана BaTiO₃ материалының үш ферроэлектрлік фазасы бірдей тығыздық функционалы теориясы (DFT) әдісімен толық есептеліп, салыстырмалы түрде зерттелген.

Терең көлемді тетрагональды фазаның есептелген тыйым салынған аймағы 3.2-суретте көрсетілген.



Сурет 3.2-BaTiO₃ тетрагональды фазасының электрондық күй тығыздығы (DOS). Ферми деңгейі нөлге теңестірілген

3.2-суреттен көрініп тұрғанымыздай, есептелген BaTiO3 кристалының оптикалық тыйым салынған аймағының ені 2,5 эВ құрайды. Айта кету керек, BaTiO3 көлемі үшін PBE функционалы негізінде есептелген тыйым салынған аймақтың мәні [110] 2,7 эВ деп алынғандықтан, біздің нәтижелеріміз [110] еңбегінің нәтижелерімен жақсы сәйкес келеді.

Кейін барий титанатының тетрагональды фазасының (100) беткі қабаты көлемдік құрылымнан модельденді (3.3-сурет қараңыз).

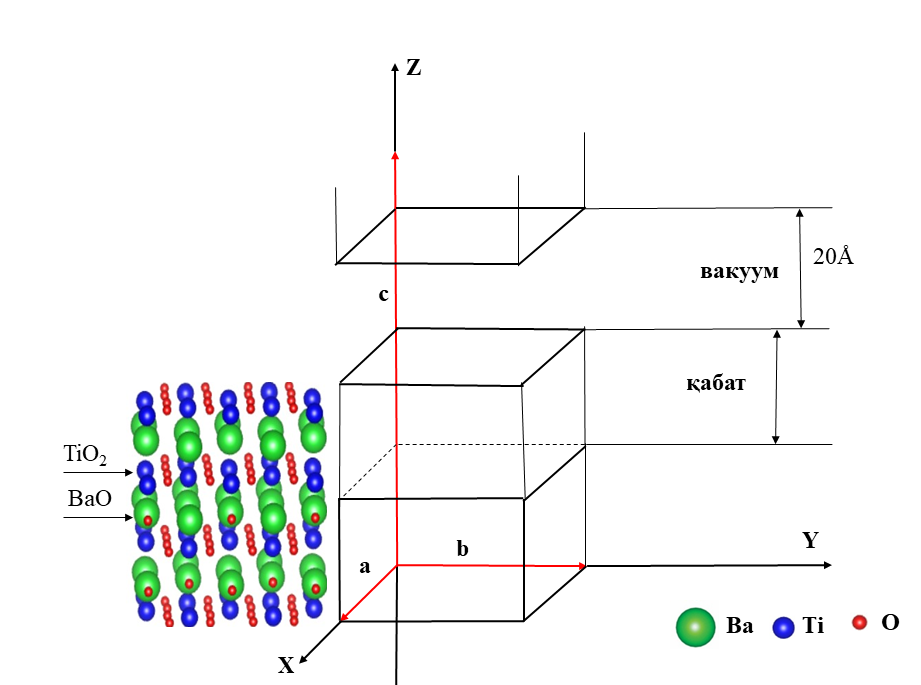
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
|  | **а)** | **ә)** |
|  |  |  |
|  | **б)** | **в)** |
| 3.3-сурет-BaTіO3 (100) бетінің ВаО а) және ТіО2 ә) терминацияларының бүйірінен көрінісі, б), в) үстінен көрінісі Түс бойынша белгілеу: Ba — жасыл; Ti — көк; O — қызыл. | | |

BaTiO3 (100) беткі қабаттары айна жазықтығына симметриялы орналасқан пластиналар түрінде модельденді, олар тиісінше 7 кезектесетін BaO және TiO2 қабаттарынан тұрады. Осы пластиналардың бірі BaTiO3 кристалы үшін BaO жазықтықтарымен аяқталды (3а-сурет). Екінші пластина TiO2 жазықтықтарымен аяқталды (3ә-сурет). Бұл пластиналар стехиометриялық емес және бетінің нормаль жазықтығы бойымен симметриялы. Бұл екі терминациялар (BaO және TiO2) BaTiO3 перовскит торының (100) жазық бетінің жалғыз мүмкін болатын жазық беттері болып табылады. Есептеулер жүргізу үшін (100) беті таңдалды, себебі BaO және TiO2 терминациялары үшін аталған жазықтық энергетикалық тұрғыдан тиімді екені анықталды .

(100) бетінің моделі үшін атомдық қабатының симметриялық моделі қаралды (ағылш. slab), ол z осі бойымен шекті қалыңдыққа ие, ал x және y осьтері бойынша (4×4) кеңейтілген және тақ (5, 7, 9 және 11) атомдық қабаттар санын қамтиды.

Қабаттың оңтайлы қалыңдығын таңдау үшін салыстырмалы критерий ретінде бет энергиясы алынды. Осы мақсатта атомдық қабаттардың әртүрлі саны бар қабаттардың есептеу нәтижелері салыстырылды. BaO терминациясы 138 атомнан ал TiO2 терминациясы 144 атомнан құралған суперұяшық. Қабаттар санын 6-дан 7-ге өзгергенде, бет энергиясындағы айырмашылық 0,01 эВ/Å²-ден (1%-дан) аз болды, бұл 138 және 144 ионнан тұратын 7 қабатты қабатты үлгілік қабат ретінде таңдауға негіз болды. Үлгі ретінде алынған қабат стехиометриялық және бетінің нормаль жазықтығы бойымен симметриялы.

Екі терминациялы жүйелерде периодтық шекаралық шарттарды қолданумен байланысты қабат ұяшықтарының өзара әрекеттесуін болдырмау үшін вакуум аралығы енгізілді, оның көлемі 20Å болды, бұл 3.4-суретте көрсетілген.



3.4-сурет- ВaТiО3 құрылымының (100) бетінің моделі

Беттердегі атомдардың ығысу шамалары сан мәндері бойынша шамалас болып табылады: ВаО терминациясында Ba атомдары беткі қабатта ішкі бағытқа қарай релаксацияланады, ал O атомдары сыртқа қарай ығысады. Беттің жоғарғы қабатындағы металл атомы ішке қарай шамамен 0,02%-ға, яғни өте аз мөлшерде релаксацияланады, ал оттегі атомы үшін бұл шама салыстырмалы түрде үлкенірек, 0,24 %-ға сыртқа жылжиды. Беттегі жоғарғы қабаттағы Ba атомы 0,16 %-ға ішке қарай релаксацияланады, ал O атомы 0,17 %-ға сыртқа қозғалады. Екінші қабаттағы Ti атомы 0,1 % -ға ішке жылжиды. Келесі қабаттағы иондар да жоғарғы қабаттағы иондар сияқты қозғалады, олардың ығысуы өте аз диапазонда — 0,1–0,14% аралығында болады.

TiО2 терминациясы үшін Ti атомдары бірінші және үшінші қабаттарда өте аз мөлшерде ішке қарай ығысады (-0,43 % және -0,18 % сәйкесінше). Беттің екінші қабатында Ba атомы бетке қарай 0,17 %-ға қозғалады, ал O атомы қарама-қарсы бағытта, яғни сыртқа қарай 0,20 %-ға ығысады. Беттің жоғарғы қабатындағы иондар сыртқа қарай 0,24%-ға қозғалады. Екінші қабаттағы Ti атомы 0,24%-ға ішке жылжиды. Ba атомы 0,09 %-ға сыртқа релаксацияланады, ал O атомы бастапқы күйінде қалады. Беттердің ішкі қабаттарындағы Ti иондары аз мөлшерде ішке қарай жылжиды: сәйкесінше 0,18 % және 0,02 % құрайды. Аталған нәтижелер кубтық құрылымның (100) беттеріне қатысты [25] жұмысының ұқсас деректерімен жақсы сәйкес келеді.

Кесте 3.3 - BaО - және TiO2-терминациялы ВaТiО3 (100) беттерінің үстіңгі үш қабатының атомдарының есептелген релаксациясы (а = 4,074 Å кристал торының көлемдік тұрақтысының пайызымен берілген). Оң (теріс) мәндер беттен сыртқа (ішкі) бағытындағы ығысуларды көрсетеді

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Қабат | ион | Ығысу (∆z)  BaO-терминация | қабат | ион | Ығысу (∆z)  TiО2-терминация |
| 1 | Ba | -0,02 | 1 | Ti | -0,43 |
| O | +0,24 | О | +0,22 |
| 2 | Ti | -0,10 | 2 | Ba | -0,17 |
| О | -0,13 | O | +0,20 |
| 3 | Ba | -0,12 | 3 | Ti | -0,115 |
| О | -0,11 | О | -0,12 |

s бетінің деформациясы (қысқаруы) (беткі металлға қатысты оттектің ығысуы) және аралық қабаттар арасындағы қашықтықтардың өзгерісі ∆d₁₂ және (1, 2 және 3 – беткі қабаттардың саны). Осы қасиеттерді есептеу нәтижелері 3.4-кестеде келтірілген. Аралық қабаттар арасындағы қашықтықтарды есептеу метал иондарының релаксацияланған орналасуларына негізделген. Кестеден көрініп тұрғандай, BaO терминациялы бетінде аралық қабаттар арасындағы қашықтық қысқарады, ал ұлғаяды.

Керісінше, ТіО2 терминациялы бетінде аралық қабаттар арасындағы қашықтық ∆d₁₂ ұлғаяды, ал ∆d₂₃ қысқарады. Сонымен қатар, BaTiO₃ (100) бетінің Ti-мен терминацияланған топтары үшін аралық қабаттар арасындағы ∆d₁₂ және ∆d₂₃ қашықтықтары аздап ұлғаяды.

Кесте 3.4- BaO₃ (111) бетінің BaO₃ және Ti –мен терминацияланған беттеріндегі s бетінің қысқаруы және үш беткі жазықтық арасындағы салыстырмалы ∆dᵢⱼ ығысулар. Өлшем бірлігі — көлемдік тұрақты тордың пайызы.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Терминация | s | ∆d12 | ∆d23 | Терминация | ∆d12 | ∆d23 |
| BaO-терминация | +0,45 | -5,42 | -19 | TiO2 -терминация | 0,5 | -4,3 |

Содан кейін (3.1–3.2) формулалары бойынша BaTiO₃ материалының ажырату (раскол) энергиясы мен беттік энергиясы есептелді. Демек, ажырату энергиясы екі терминация үшін де бірдей болады. BaTiO₃ материалының қосымша бетінің ыдырау энергиясы Eажырату(BaO + TiO2) келесі теңдеу арқылы анықталуы мүмкін:

(3.1)

(релакб) (BaO3) — релаксацияланбаған BaO- мен терминацияланған BaTiO₃ пластинасының толық энергиясы.  
 (релакб) (TiО2) — релаксацияланбаған TiO₂ - мен терминацияланған BaTiO₃ пластинасының толық энергиясы.

Eкөлем — BaTiO₃ құрылымында 5 атомнан тұратын формулалық бірлікке сәйкес келетін көлемдік энергиясы. nE көлем — көлемдегі сәйкес келетін саны BaTiO₃ бірліктерінің энергиясы. m — s бетіндегі беттік элементарлық бірліктер саны.

(3.2)

Мұндағы γ = TiO₂ немесе BaO BaTiO₃ (100) бетіндегі терминация түрін анықтайды. Eбет (рел)(γ) — TiO₂ немесе BaO терминализациялы BaTiO₃ (100) беттерінің релаксациядан кейінгі энергиясы. Ал Eбет (релакб)(γ) — геометриялық релаксацияланбаған TiO₂ немесе BaO терминациялы BaTiO₃ (100) беттерінің толық энергиясы. Коэффициент **½** кристаллды ажырату кезінде екі бет пайда болатынын білдіреді. Соңында, BaTiO₃ (100) бетінің энергиясы ажырату мен релаксация энергияларының қосындысы ретінде қарастырылады:

(3.3)

Мұнымен қоса беттік энергия теориялық түрде келесі өрнек бойынша есептеледі:

C:\Users\gulba\AppData\Local\Temp\ksohtml110284\wps1.jpg(3.3)

мұндағы C:\Users\gulba\AppData\Local\Temp\ksohtml110284\wps3.jpg – бірнеше атомдық қабаттардан тұратын атомдық пластинаның (жұқа қабықшаның) толық энергиясы, ал C:\Users\gulba\AppData\Local\Temp\ksohtml110284\wps4.jpg – BaTiO₃ көлемдік моделіндегі, пластинадағы атомдар санымен бірдей атомдар саны бар жүйенің толық энергиясы; m – беттік элементарлық бірліктердің саны. Бұл өрнек кристалдық жүйелердегі беттер мен ішкі құрылымдар арасындағы энергетикалық айырмашылықты сандық бағалауға мүмкіндік береді.

Жоғарыдағы өрнектерді пайдаланып есептелген бет энергиясы 1,17 Дж∙м-2 құрады, бұл [29] зерттеуде анықталған BaTiO₃ (100) қабатының бет энергиясының 1,39 Дж∙м-2 мәніне шамалас болып табылады.

Айқын көрініп тұрғандай, BaTiO3 кристаллының TiO2- және BaO-мен терминацияланған (100) беттері өзара бірін-бірі толықтырады. Кристалл бөліну кезінде екі түрлі терминацияланған беттер бір уақытта пайда болады, сондықтан сәйкес бөліну энергиясы түзілген беттер арасында тең бөлінеді. BaTiO3-тің релаксацияланған (100) беттерінің беттік энергиялары (3.1)–(3.3) формулалары бойынша есептелді. TiО2-мен терминацияланған BaTiO3 (100) бетінің есептелген беттік релаксация энергиясы (-1,94 эВ) ВаО терминациясының беттік релаксация энергиясынан (-0,82 эВ) екі еседен астам үлкен екені анықталды.

BaO және TiO2 кристаллографиялық жазықтықтарының зарядтары әртүрлі болып табылады. Нәтижесінде, TiO2-мен терминацияланған бетпен аяқталатын асимметриялық стехиометриялық емес пластина қарастырылғанда, компенсацияланбаған дипольдік момент жоқ. Қолданылатын периодтық шекаралық шарттардың арқасында жасанды дипольдік моменттердің торы тиімді түрде пайда болып, олардың өзара әрекеттесуі жүйенің толық энергиясына айтарлықтай үлес қосады. Иондардағы топологиялық Бадер зарядтарының берілген мәндері Ba катиондарының формальды 3+ орнына 2+ шамасына жақын зарядқа ие екенін, ал оттегі аниондарының формальды 2- зарядынан әлдеқайда төмен зарядта екенін көрсетеді. Бұл жағдай BaTiO3 (100) BaO терминациясының химиялық байланыстың коваленттілік дәрежесінің жоғары екенін айғақтайды. 3.5-кестеде ВаО және TiО2 терминацияллық беттері бар моделдік пластинкалардың атомдық қабаттарының реті берілген.

Кесте 3.5 – ВаО және TiО2 терминациялық беттері бар моделдік пластинкалардың атомдық қабаттарының реті

|  |  |
| --- | --- |
| а) BaO терминациялық BaTiO3 (100) беті | б) TiO2 терминациялық BaTiO3 (100) беті |
| BaO | TiO2 |
| TiO2 | BaO |
| BaO | Ti |
| TiO2 | BaO |
| BaO | Ti |
| TiO2 | BaO |
| BaO | Ti |

Топологиялық Бадер зарядтарының иондардағы берілген мәндері бойынша Ba катиондарының заряды формальды 3+ орнына 2+ мәніне жақын екендігі байқалады, ал оттек аниондарының заряды да формальды 2– мәнінен әлдеқайда төмен. Бұл жағдай BaTiO₃-тің (100) беткі терминацияланған BaO қабатындағы химиялық байланыстың айтарлықтай коваленттік сипатқа ие екенін көрсетеді. Сонымен қатар, субстраттан C атомдарына айтарлықтай (-0,68е) заряд тасымалы жүреді, бұл заряд адсорбция кезінде бетте теріс зарядты күйлерге әкеледі.

Көлемдік кристалдан бет түзілген кезде беттің және бетке жақын атомдық қабаттарда орналасқан атомдарының зарядтық күйі өзгереді. Электрондық тығыздықтың таралуын сипаттау үшін беттік және бетке жақын атом қабаттарындағы атомдардың топологиялық Бадер зарядтары есептелді және мәндері көлемдік BaTiO₃ кристалындағы сәйкес мәндерімен салыстырылды. Есептеулер нәтижелері 3.6-кестеде көрсетілген.

Кесте 3.6 – Беткі атомдық қабаты бар 7-қабатты беттік құрылымның тиімді топологиялық зарядтар көлемдік BaTiO₃ құрылымындағы сәйкес мәндермен салыстырылған

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Жазықтық | Атомдар | Көлемдік мәні | Жазықтық | Өзгеріс |
| 1 | Ba | 1.91 | 1.58 | -0.33 |
|  | O | -1.29 | -1.33 | 0.04 |
| 2 | Ti | 1.96 | 2.07 | 0.11 |
| 3 | Ba | 1.91 | 1.58 | -0.33 |
|  | O | -1.29 | -1.31 | 0.02 |
| 4 | Ti | 1.96 | 2.08 | 0.12 |
| 5 | Ba | 1.91 | 1.65 | -0.26 |
|  | O | -1.29 | -1.13 | 0.16 |
| 6 | Ti | 1.96 | 2.09 | 0.13 |
| 7 | Ba | 1.91 | 1.64 | -0.27 |
|  | O | -1.29 | -1.14 | 0.15 |

Көлемді BaTiO₃ кристалында иондардың топологиялық зарядтарының мәндері олардың номиналдық зарядтарынан айтарлықтай төмен – Ba³⁺, Ti³⁺, O²⁻ валенттіктеріне байланысты. Бұл электрондық тығыздықтың бір бөлігі иондар арасында орналасып, Ba және O иондары арасындағы химиялық байланысқа ковалентті үлес қосатынымен түсіндіріледі. ВаО және TiO₂ терминацияланған беттер әртүрлі сипаттамалар көрсетеді: вакууммен шектесетін TiО2 қабаттарындағы тиімді заряд мәндері көлемдік үлгідегідей жоғары дәрежеде сақталады, ал беткі TiО2 қабаттарындағы тиімді зарядтар көлемдік құрылымға қарағанда едәуір төмендейді. Бұл нәтижелер беткі атомдық қабаттағы ВаО арасындағы химиялық байланысқа ковалентті үлестің артуын білдіреді. Қабаттың ішіндегі қалған атомдардың тиімді зарядтары көлемді BaTiO₃-дегі сәйкес мәндерге жақын.



Сурет 3.5 – BaTiO₃ (100) бетінің BaO терминациясының күй тығыздығы. Ферми деңгейі нөлге теңестірілген



Сурет 3.6 – BaTiO₃ (100) бетінің TiO₂ терминациясының күй тығыздығы. Ферми деңгейі нөлге теңестірілген

BaTiO₃ (100) бетінің TiO₂ терминацияланған қабатының күй тығыздығы диаграммасынан (3.6-суретті қараңыз) көріп отырғанымыздай, қалпына келтірілген тыйым салынған аймақ шамасы шамамен 2,42 эВ құрайды. Бұл мәндер әртүрлі тәжірибелік және теориялық жұмыстарды барий титанатының тетрогоналді фазасының осы терминациялық беттері үшін анықталған аналогиялы мәндерге жуық.

ВаО- және TiO₂-терминацияланған беттерінің түзілу энергияларына сәйкес, көміртегі қоспасын енгізу бойынша әрі қарайғы есептеулер үшін тұрақтылығы жоғарырақ TiO₂-терминацияланған бет таңдалды.

**3.2 BaTiO₃ (100) бетінде атомдық және молекулалық көміртегінің адсорбциясының есептеулері**

Теориялық тұрғыдан көміртегі атомдары қоспалау қатты отындар, сутегі энергетикасы мен катализдік процестерде қалпына келу реакциялары мен оттегінің бөліну реакциялары маңызды болғандықтан көміртегі қоспасының барий титанатының құрылымдық және электрондық сипаттамаларына әсерін қарастыру маңызды болып табылады. Сондықтан барий титанатының орнықты терминациясы ТіО2 терминациясын көміртегімен қоспалау қарастырылды.

BaTiO₃ үлгісінің бетінде адсорбцияланған көміртегі атомдарының каталитикалық әсерін зерттеуді бастамас бұрын, алдымен адсорбция процессін мұқият талдау қажет, яғни қоспа атомдарының ең тиімді орналасу орындарын анықтау және олардың субстратпен байланысу энергияларын есептеу маңызды болып табылады. Адсорбция энергиясы ВаTiO₃ құрылымдарының тұрақтылығын және олардың бетінің беріктігін бағалау үшін негізгі критерий болып табылады.

|  |
| --- |
| C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар\Слайд7.TIF |
| Сурет 3.7 – ТіО2 -мен терминацияланған беттегі иондар арасындағы байланыс ұзындықтары |

Барлық оттегі иондары кристалл торында симметрия жағынан эквивалентті болып табылады. Жақын көршілес оттегі иондарымен қоршалған Ті иондары 3.7-суретте көрсетілген. Кристалдық торда оттегі иондары төрт координациялы болып, екі Ва ионы және екі Ті ионымен қоршалған. ТіO2-мен терминаланған беттік қабаттағы Ті–О байланыстарының ұзындығы тиісінше 2,2288 Å және 1,8243 Å құрайды. Ары қарай бұл байланыстарды байланыс ұзындықтарына сәйкесінше ұзын Ті–О байланысы және қысқа Ті–О байланысы деп атаймыз.

BaTiO₃-тің TiO₂-пен терминацияланған (100) бетінде көміртегінің адсорбция үдерісін модельдеу барысында көміртегі атомдарының 3.8-суретте көрсетілгендей эквивалентті емес жеті орны қарастырылды: «Ti ионы үсті», «O ионы үсті», «түйінаралық-1», «түйінаралық-2», «көпір O-O-1», «көпір O-O-2», «көпір O-O-3».

«Түйінаралық-1», «түйінаралық-2» орындары сәйкесінше ұзын Ті–О байланысының ортасында және қысқа Ті–О байланысының ортасында орналасқан. «Көпір O-O-1» ұзын Ті–О байланысында орналасқан оттегі атомдарының ортасында, «көпір O-O-2» ұзын және қысқа Ті–О байланыстарда орналасқан оттегі атомдарының ортасында, «көпір O-O-3» қысқа Ті–О байланысында орналасқан оттегі атомдарының ортасында орналасқан.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар\Слайд5.TIF  А | C:\Users\Asus\Desktop\Диссер защита\защита фоталар\Слайд6.TIF  ә |
| Сурет 3.8 – TiO₂-мен терминацияланған бетінде С атомының адсорбциялау позициялары**:** (а) 1 – «Ti ионының үстінде», 2 – «O ионының үстінде», 3 – «түйінаралық-1», 4 – «түйінаралық-2» және 5 – «көпір O-O-1», 6 – «көпір O-O-2», 7 – «көпір O-O-3»  Түсті шарлар: жасыл – Ba, көк – Ti, қызыл – O | |

3.9- суретте TiO₂-мен терминацияланған бетінде С атомының адсорбциялау позицияларының оң жақта үстінен қарағандағы және сол жақта бүйірінен көрінісі берілген.

Пластина бетінде орналасқан көміртегінің адсорбциялану энергиясының мәні төмендегі өрнек бойынша есептелді:

(3.5)

мұндағы и – көміртегі атомымен қоспаланған ВаТіO3 пластинасының толық энергиясы, идеал пластинаның толық энергиясы, – негізгі күйдегі жеке көміртегі атомының энергиясы, ал ​ – беттегі оттегі ионының энергиясы.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | |
|  |  |
| ә)  3.9-сурет жалғасы | |
|  |  |
| б) | |
|  |  |
| в) | |
| Сурет 3.9 – TiO₂-мен терминацияланған бетінде С атомының адсорбциялау позицияларының оң жақта үстінен қарағандағы және сол жақта бүйірінен көрінісі**:** а) – «O ионының үстінде», ә) –«Ti ионының үстінде», б) – «түйінаралық-1», в) – «Көпір O-O-1»  Түсті шарлар: жасыл – Ba, көк – Ti, қызыл – O, қоңыр- С | |

«Ті ионының үстіндегі», «О ионының үстіндегі», «түйінаралық-1», «түйінаралық-2», «көпір О–О-1», «көпір О–О-2» және «көпір О–О-3» адсорбция энергиялары тиісінше -4,8 эВ, -5,32 эВ, -3,57 эВ, -3,56 эВ және -1,02 эВ құрады. Адсорбциядан кейінгі алынған геометриялық құрылымдардан қарастырылған орындарда көміртегінің беттік оттегі иондарымен жоғары деңгейде өзара әсерлесуі анықталды.

Кесте 3.7 – Адсорбцияланған С иондарының байланыс энергиялары, адсорбцияланған көміртегі мен жақын орналасқан оттегі атомдары арасындағы байланыс ұзындықтары, иондардың зарядтары (электрон бірліктерінде), dx– Ангстреммен өлшенген байланыс ұзындығы

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Адсорбция орны | Eads  (эВ) | *dO1-c*  *1* (Å)  qO1  qC1 | *dO2-c1*  *qO2* | *dTi-c1*  qTi | *dTi-O1*  *dTi-O2* |
| «Ті ионы үсті» | -4,8 эВ | 1,29 Å  -1,78 e  2,14 e | 1,29 Å  -1,66 e | 2,09 Å  2,06e | 2,86 Å  2,86 Å |
| «О ионы үсті» | -5,32 эВ | 1,14 Å  -1,81 e  1,02 e | 2,88 Å  -1,19 e | 2,34 Å  2,06e | 3,47 Å  2,22 Å |
| «түйінаралық-1» | -3,57 эВ | 1,14 Å  -1,81 e  1,02 e | 2,88 Å  -1,19 e | 2,34 Å  2,06e | 3,47 Å  2,22 Å |
| «түйінаралық-2» | -3,56 эВ | 1,14 Å  -1,81 e  1,02 e | 2,88 Å  -1,19 e | 2,34 Å  2,06e | 3,47 Å  2,22 Å |
| «көпір О–О-1» | -3,51 эВ | 1,14 Å  -1,81 e  1,02 e | 2,88 Å  -1,19 e | 2,34 Å  2,06e | 3,47 Å  2,22 Å |
| «көпір О–О-2» | -3,32 эВ | 1,14 Å  -1,81 e  1,02 e | 2,88 Å  -1,19 e | 2,34 Å  2,06e | 3,47 Å  2,22 Å |
| «көпір О–О-3» | -3,23 эВ | 1,14 Å  -1,81 e  1,02 e | 2,88 Å  -1,19 e | 2,34 Å  2,06e | 3,47 Å  2,22 Å |

Төмендегі кестеде иондар мен адсорбцияланған көміртегі атомы арасындағы заряд тасымалы көрсетілген. Кестеден көріп отырғанымыздай, көміртегінің «Ті үсті» және «О үсті» позициялары энергетикалық тұрғыдан басқа адсорбция позицияларымен салыстырғанда тиімдірек болып табылады.

3.10- суретте көміртегі адсорбциялағанға дейінгі және адсорбцияланғаннан кейінгі құрылым геометриясы «О ионы үстінде» және «Ті ионы үстінде» позициялары үшін берілген.

Адсорбцияның С позициялары үшін «О ионының үстіндегі» позициясында көміртегі атомы оттегі атомының орнынан белгілі бір бұрышқа ығысқан. «Түйінаралық-1» позициясы үшін адсорбция орны Ті-С иондарының арасында таңдалды, олар 2,2288Å арақашықтықта орналасқан және иондардан тең арақашықтықта орналасқан (Бұдан әрі біз бұл Ті-С ұзын байланыс деп қарастырамыз). Сол сияқты, «түйінаралық-2» позициясы үшін жақын орналасқан Ті-С иондары арасындағы орын таңдалды (Бұдан әрі бұл Ті-С қысқа байланыс деп аталады).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| а) | ә) | б) |
|  |  |  |
| в) | г) | ғ) |
| Сурет 3.10 – С адсорбцияланған ТіO₂-мен терминациялы бетінің «О ионы үстінде» а), ә) б) және «Ті ионы үстінде» в) г) ғ) позициялары үшін адсорбциялағанға дейінгі және адсорбцияланғаннан кейінгі құрылымның үстінен және қырынан көрінісі  «Көпір О-О-1» позициясы Ті-С ұзын байланысындағы оттегінің арасында, «көпір О-О-2» позициясы Ті-С ұзын және қысқа байланыстарындағы оттегілердің арасында, ал «көпір О-О-3» позициясы Ті-С қысқа байланысындағы оттегілерінің арасында болатындай етіп таңдалды.  Көміртегінің адсобцияланатын орнықты орындарды анықтау үшін 7 орын қарастырылды. (001) ТіО2-терминациялы ВаТіО3 бетіндегі көміртегінің адсорбциясы қарастырылған позициялардағы көміртегінің адсорбция энергиясы -3,23 эВ – -5,32 эВ шамасын құрайды. Көміртегінің неғұрлым орнықты адсорбциялануы Ti-үсті және О-үсті орындары болып табылады. | | |
|  | | |

Ары қарай есептеулерде қарастырылған Ті-үсті орнында көміртегінің 6 концентрациясына 0,25 атом%-дан 0,75 атом%-ға сәйкес көміртегі адсорбциясы зерттелді.

Одан әрі есептеулер адсорбция позициясы үшін көміртегі концентрациясының жоғарлауымен «Ті ионы үстінде» позициясы таңдалды, бұл ТіО2–терминациялыы беттің бір көміртегі атомының адсорбция бойынша есептеулердің нәтижелері бойынша ең тұрақты құрылым болып табылады. Көміртегіеті адсорбция процесін модельдік есептеу үшін 3.9 суретте көрсетілгендей көміртегітің алты концентрациясы 0,125 атом%, 0,25 атом%, 0,375 атом%, 0,5 атом%, 0,625 атом% және 0,75 атом% атом сыналды. Осылайша, 0,125 атом%- 0,75 атом%-ға сәйкес көміртегінің 6 концентрациясы үшін қоспаланган беттің қасиеттері зерттелді.

Суретте-3.10 концентрацияның жоғарлауымен көміртегін адсорбциялауға дейінгі және кейінгі геометриялық құрылымы ұсынылған.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| a) | ә) | б) |
|  |  |  |
| в) | г) | ғ)  3.11- суретінің жалғасы |
|  |  |  |
| д) | е) | ж) |
|  | | |
|  |  |  |
| з) | и) | й) |
|  |  |  |
| к) | қ) | л) |
| Сурет 3.11 - *n*=0,25 атом% а), b), с); *n*=0,375 атом% d) , e), f); *n*=0,5 атом% g) , h), i); *n*=0,625 атом% j) , k), l) және концентрациялар үшін көміртегінің адсорбцияға дейінгі үстінен және адсорбцияланғаннан кейінгі үстінен және бүйірлік құрылым геометриясы *n*=0,75% атом% М), n), o): а), d), g), j), m) - адсорбцияға дейінгі бастапқы құрылым, c), e), h), k), n) - адсобциядан кейінгі құрылымның жоғарғыдан көрінісі, c), f),i), l), o) - көміртегі адсобцияланғаннан кейінгі құрылымның бүйірлік көрінісі | | |

Мұнда көміртегінің 0,25; 0,375; 0,5; 0,625 және 0,75 пайыз концентрациясы үшін адсорбцияға дейінгі және адсорбцияланғаннан кейінгі құрылымдар көрсетілген. Көміртегінің екінші атомынан бастап қоспа атомдары арасында байланыс түзіледі. Әрбір адсорбциялану концентрациясында бір көміртегі атомы беттік оттегімен байланысады. Бастапқы 3 концентрацияда қоспа атомдары бетке вертикаль орналасады, 0,625 концентрацияда бетке гризонталь орналасады. Соңғы концентрацияда қоспа атомдары тұйықталып графен тәріздес құрылымға ие болады, беттік екі оттегімен байланысады және тұтас құрылым бетке шамамен тік орналасады.Көміртегі атомдарының С-С байланыс ұзындығы 1,32- 1,45 Ангстрем аралығында.

3.9- кестеде байланыс энергиясы C (эВ) және беттің байланыс ұзындығы көрсетілген. Кестеден адсорбция жағдайы энергетикалық тұрғыда тиімді екенін көреміз. Аралық байланыстар үшін байланыс энергиясының мәні деректермен салыстырылды [65].

Кесте 3.9 –Адсорбцияланған иондардың байланыс энергиялары С, адсорбцияланған көміртегі мен ең жақын оттектер арасындағы байланыс ұзындығы , q (*е*)иондардың зарядтары

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Беттегі көміртегі адсорбциясы | *Eадс*  *(эВ)* | *lO1-c1 (Å)*  *qO1*  *qC1* | *lO2-c1*  *qO2* | *lTi-c1*  *qTi* | *lTi-O1*  *lTi-O2* |
| O үсті орны, 0,125 атом% | -5,32 эВ | 1,14 Å  -1,81 e  1,02 e | 2,88 Å  -1,19 e | 2,34 Å  2,06e | 3,47 Å  2,22 Å |
| Ti үсті орны, 0,125 атом% | -4,8 эВ | 1,29 Å  -1,78 e  2,14 e | 1,29 Å  -1,66 e | 2,09 Å  2,06e | 2,86 Å  2,86 Å |
| 0,25 атом% | -4,01 эВ | 1,28 Å  2,51 Å  -1,90  -0,61  1,34 | 2,95 Å  2,92 Å  -1,90 | 2,14 Å  2,04 Å  2,14 | 2,49 Å  1,86 Å |
| 0,375 атом% | -0,59 эВ | 1,31 Å  2,21 Å  3,07 Å  -1,53  0,90  -2,18  1,6 | 3,42 Å  3,20 Å  3,05 Å  -1,16 | 3,06 Å  2,56 Å  2,20 Å  2,16 | 2,51 Å  1,80 Å |
| 3.9- кестенің жалғасы | | | | | |
| 0,5 атом% | -0,20 эВ | 3,53 Å  3,17 Å  3,03 Å  2,99 Å  -1,15  1,59  -2,25  2,26  -0,78 | 2,46 Å  3,02 Å  3,75 Å  4,31 Å  -1,15 | 2,57 Å  2,23 Å  2,28 Å  2,53 Å  2,09 | 1,85 Å  1,79 Å |
| 0,625 атом% | -0,12 эВ | 1,27 Å  2,51 Å  3,79 Å  4,26 Å  5,07 Å  -1.92  -0,95  2,13  1,39  -3,54  2,53 | 5,28 Å  4,69 Å  3,73 Å  2,45 Å  1,31 Å  -1,73 | 4,25 Å  3,25 Å  2,13 Å  2,17 Å  2,08 Å  1,91 | 5,34 Å  3,21 Å |
| 0,75 атом% | 0,18 эВ | 1,35 Å  2,36 Å  -1,19  3,11  -3,01  1,11  1,04  1,29  -1,61 | 1,32 Å  2,36 Å  -1,69 | 2,92 Å  2,82 Å  2,19 | 1,95 Å  2,19 Å |

Таза және көміртегімен қоспаланған BaTiO3 (100) терминациялық құрылымдарының күй тығыздығының диаграмасы көміртегінің *n*=0,125 атом% а), *n*=0,25 атом% б) , *n*=0,375 атом% в) *n*=0,5 атом% г), *n*=0,625 атом% д), *n*=0,75 атом% ж ) концентрациялары үшін 3.11 суретте берілген.

|  |  |
| --- | --- |
| а) | б) |
| в) | г) |
| д) | ж) |

Сурет 3.12 – Қоспаланбаған (а) және қоспаланған (b) TiO2 терминацияланған (100) беті электрондық құрылымның негізгі көміртегінің *n*=0,125 атом % а), *n*=0,25 атом % б) , *n*=0,375 атом % в) *n*=0,5 атом % г), *n*=0,625 атом % д), *n*=0,75 атом % ж ) концентрациясы үшін иондардың толық (қара сызық) және парциялдық күй тығыздығы. O 2*p* (қызыл сызық), Ti 3*d* (көк сызық), Ва 4*d* (жасыл сызық) және С (күлгін сызық)

TiO₂-мен терминацияланған бетінің электрондық қасиеттеріне қоспалаудың әсері бейнеленіп, сонымен қатар атомдық орбиталдардың толық және болжамды күй тығыздығы (DOS) есептері иллюстрацияланған. Есептелген күй тығыздығына негізделе отырып, қоспаланбаған үлгі үшін валенттік аймақтағы барлық орбиталдардың оттектің 2p-орбиталдарынан тұратыны, ал өткізгіштік аймақтағы барлық орбиталдардың титанның 3d-орбиталдарынан құралғаны анық байқалады. Суреттен бейнеленген қоспаланбаған үлгінің күй тығыздығы суреттегі қоспаланған үлгінің күй тығыздығына −1,5 эВ төменгі (VB) және шамамен 1 эВ жоғары (CB) энергиялар ауқымында жуықтап сәйкес келеді.

Есептелген күй тығыздығына негізделе отырып, қоспаланбаған үлгі үшін валенттік аймақтағы барлық орбиталдардың оттектің 2p-орбиталдарынан тұратыны, ал өткізгіштік аймақтағы барлық орбиталдардың титандың *3d*-орбиталдарынан құралғаны анық байқалады. 4а-суретте бейнеленген қоспаланбаған үлгінің күй тығыздығы 4b-суреттегі қоспаланған үлгінің күй тығыздығына −1,5 эВ төменгі (VB) және шамамен 1 эВ жоғары (CB) энергиялар ауқымында жуықтап сәйкес келеді. ВаТіО3-тегі валенттілік аймағының жоғарғы бөлігі негізінен Ті иондарындағы d күйлерінен түзіледі.

TiO2  терминациясының С қоспасының n концентрациясы үшін құрылымдағы иондардың парциалды және жалпы күйлерінің тығыздығынан қоспаланбаған үлгі үшін валенттік аймақтағы барлық орбиталдардың оттектің 2p-орбиталдарынан тұрады, ал өткізгіштік аймақтағы барлық орбиталдарды титанның 3d-орбиталдарынан құралады.

Көміртегінің 0,125 атомдық пайыз концентрациясында үлгінің күй тығыздығында тыйым салынған аймақ таза бетпен салыстырғанда 2,42 эВ-тан 2,2 эВ-қа дейін тарылады. Валенттік аймақта барлық орбиталдар негізінен оттектің 2p-орбиталдарынан тұрады, ал өткізгіштік аймақ титанның 4d-орбиталдарынан құралады. Келесі көміртегі атомын қоспалағанда С-2р күйлері валенттік аймағының үстіңгі жағына жақын пайда болады, тыйым салынған аймақ енін азайтады. Сонымен қатар, С атомына жақын оттегі атомдарының электрондық күйлері валенттік аймақтың максимумынан жоғары орналасады, бұл тыйым салынған аймақтың енін қосымша төмендеуіне әкеледі. 0,375 атомдық пайыз концентрацияда тыйым салынған аймақ ені шамамен 1 эВ-қа дейін азаяды, қоспа атомы күйлері тыйым салынған аймақта кездеспейді.

Келесі концентрацияда С-2р күйлері валенттік аймағының үстіңгі жағына жақын пайда болады. С атомына жақын оттегі атомдарының электрондық күйлері валенттік аймақтың максимумынан жоғары орналасады. Келесі концентрацияларда С-2р күйлері өткізгіштік аймақтың астыңғы жағына жақын пайда болады. Күйлердің бірнеше максимумдары орнайды. С атомына жақын оттегі атомдарының электрондық күйлері валенттік аймақтың максимумынан жоғары орналасады.

**3.3 BaTi03 (100) бетіндегі оттегі адсорбциясының кванттық-химиялық моделі**

Жоғарыда айтылғандай, әртүрлі катализаторлардың бетінде оттегі молекуласының адсорбциялану процессін зерттеу маңызды болып табылады.

Бұл бөлімде біз атомдық және молекулалық оттегінің адсорбциялану процестерін зерттейміз.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| |  | | --- | | Сурет 3.13- Атомдық оттегін адсорбциялау орны: TiO2-мен терминацияланған бет: «Ti үсті» позицииясының маңы | |  |

Оттегі атомдары мен молекулалары үшін ең қолайлы адсорбция сайттары 3.12-суретте көрсетілгендей, беттік атомдардың үстіндегі позициялар және интерстициалды сайттағы жоғары симметриялы орын болып табылады.

(3.7)

Атомдық оттегі адсорбцияланғанда

(3.8)

Молекулалалық оттегі адсорбцияланғанда жоғарыдағы формулалармен есептеледі. (3.7) және (3.8) теңдеулерде (0) *-* екі жағынан адсорбцияланған атомдық (О) және (О2) молекулалық оттегі адсорбцияланған пластинка энергиясы, – таза пластинаның негізгі күйінің энергиясы*,* – оқшауланған оттегі атомының негізгі күйінің энергиясы және – оқшауланған оттегі молекуласының негізгі күйінің энергиясы. Ті ионының үстінде атомдық оттегінің адсорбциясы Зарядтардың қайта бөлінуінің есептеулері адсорбцияланған оттегі атомының беттік Ті иондарымен күшті химиялық әрекеттесуін растады. 3.10-кестеде TіO2 терминацияланған (100) бетіндегі атомдық оттегінің адсорбциялану энергиясы, жақын иондар арасындағы қашықтық, иондардағы зарядтар келтірілген.

3.14-суретте TiO₂ терминацияланған бетінде О атомын адсорбциялау позицияларының үстінен қарағандағы көрінісі берілген.

|  |
| --- |
| а) |
| b) |
| c) |

Сурет 3.14 – TiO₂ терминацияланған бетінде О атомын адсорбциялау позицияларының үстінен қарағандағы**:** а) – «Ті ионының үстінде»,  
б) –«О ионының үстінде», с) – «Түйінаралық»

Түсті шарлар: жасыл – Ba, көк – Ti, қызыл – O, күлгін- адсорбант О

Ең жақын беттік иондардан адсорбцияланған оттегі атомына берілген зарядтың шамасы 0.65 e (ең жақын Ті-дан 0,18e және ең жақын төрт оттегі ионынан 0,16e, қалған 0,28e басқа ұяшық иондарынан алынатын заряд шамасы). Адсорбция нәтижесінде Ті ионының спиндің моменті айтарлықтай төмендейді. Оттегінің адсорбциясы іске асатын Ті ионы өз орнын өзгертеді және адсорбцияланған оттегі бағытында 0,24 Å-ге ауысады, ал беттік оттегі атомдары пластинаға аздап (0,03-0,06 Å) енеді. 3.11 кестеде Ті төбесіндегі оттегі атомыадсорбцияланғандағы атомдардың ығысуы, иондардың тиімді зарядтары берілген.

Кесте 3.10 - TіO2 терминацияланған (100) бетіндегі атомдық оттегінің адсорбциялану энергиясы, жақын иондар арасындағы қашықтық, иондардағы зарядтар

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Адсорбциялану орны | Eадс ,эВ | қашықтық, Å | Заряд, e | |
| Ті-O | O | Ті |
| « Ті үсті» | -0.89 | 3.38 | -1.16 | 1.59 |
| « O үсті» | -0.09 | 2.50 | -1.15 | 1.61 |
| «Түйінаралық» | -1.83 | 2.86 | -1.18 | 1.58 |

3.15-суретте Ті үстінде адсорбцияланған атомдық оттегінің релаксациядан кейінгі көрінісі берілген.

|  |
| --- |
|  |
| Сурет 3.15 - Ті үстінде адсорбцияланған атомдық оттегінің релаксациядан кейінгі көрінісі |

Кесте 3.11 –Ті төбесіндегі оттегі атомы. Атомдардың ығысуы – *d* (Å), тиімді зарядтар – *q* (*е*)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Атомдар | *d* | *q* |
| 1 | O |  | -0.63 |
| 2 | Ті | 0,24 | 1.80 |
| 3 | O | 0.03 | -1.02 |
| 4 | O | 0.02 | -1.01 |
| 5 | O | 0.03 | -1.10 |
| 6 | O | 0.03 | -1.01 |

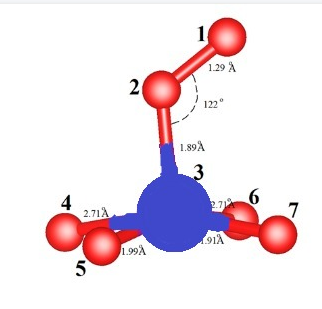
3.11-кестеде TіO2 терминацияланған (100) бетіндегі молекулалық оттегінің адсорбциялану энергиясы, жақын иондар арасындағы қашықтық, иондардағы зарядтар келтірілген.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | б) |
| Сурет 3.16– TiO₂ терминацияланған бетінде молекулалық оттегінің адсорбциялану позицияларының үстінен қарағандағы көрінісі**:** а) – «Ті ионының үстінде», б) –«О ионының үстінде».  Түсті шарлар: жасыл – Ba, көк – Ti, қызыл – O, күлгін- адсорбант О | |

Кесте 3.12 - (100) TіO2 терминацияланған бетіндегі молекулалық оттегінің адсорбциялану энергиясы

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Адсорбциялану орны | Eадс ,эВ | қашықтық, Å | Заряд, e | |
| Ті-O | O | Ті |
| « Ті үсті» | -2.79 | 3.30 | -1.14 | 1.62 |
| « O үсті» | 0.57 | 2.22 | -1.13 | 1.58 |
| «Түйінаралық» | -1.41 | 2.73 | -1.18 | 1.48 |

3.17 суретте Ті үстінде адсорбцияланған молекулалық оттегінің релаксациядан кейінгі көрінісі берілген.

**

Сурет 3.17 - Ті үстіндегі молекулалық оттегінің релаксациядан кейінгі көрінісі

Оттегі ионының үстіндегі адсорбция орны 3.10 және 3.12-кестеден көріп отырғанымыздай орнықсыз. Оттегі атомы үстінде орнықты оттегі атомы бар көлбеу O2 квазимолекуласын жасайды, онымен екі Ті иондары арасындағы кеңістікті бөледі, нәтижесінде күшті атомдық ығысу пайда болады.

Бұдан ары көміртегі атомдарымен қоспалаудың оттегі молекуласының адсорбциясына, оның диссоциациясы және атомдық оттегінің тотықсыздану процесіне каталитикалық әсерін анықтау үшін TiO2 терминациялы BaТiО3 (100) бетінде атомдық және молекулалық оттегінің адсорбциясы зерттелді. Көміртегінің қатысуымен оттегінің адсорбциясы мен диссоциациясын модельдеу үшін алдыңғы жасалған модель пайдаланылды, онда O2 молекулалары TiO2 терминациясында 3 позицияда адсорбцияланған. Көміртегі атомымен қоспаланған жүйеде атомдық және молекулалық оттегінің адсорбциясын зерттеу үшін жоғарыда алынған мәліметтерге сәйкес, ТіO2 терминациясындағы «Ті ионы үстінде» позиция болып табылатын ең энергетикалық тиімді орындар таңдалды.3.13 кестеде көміртегі атомымен қоспаланған TіO2 терминацияланған (100) бетіндегі атомдық оттегінің адсорбциялану энергиясы, жақын иондар арасындағы қашықтық, иондардағы зарядтар келтірілген.

Кесте 3.13-Көміртегімен қоспаланған (100) TіO2 терминацияланған бетіндегі атомдық оттегінің адсорбциялану энергиясы

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Адсорбциялану орны | Eадс ,эВ | қашықтық, Å | Заряд, e | |
| Ті-O | O | Ті |
| « Ті үсті» | -0.98 | 3.38 | -1.16 | 1.59 |
| « O үсті» | -0.12 | 2.50 | -1.17 | 1.61 |
| «Түйінаралық» | 1.56 | 2.86 | -1.18 | 1.58 |

3.14-кестеде көміртегі атомымен қоспаланған TіO2 терминацияланған (100) бетіндегі молекулалық оттегінің адсорбциялану энергиясы, жақын иондар арасындағы қашықтық, иондардағы зарядтар келтірілген.

Кесте 3.14- көміртегімен қоспаланған (100) TіO2 терминацияланған бетіндегі молекулалық оттегінің адсорбциялану энергиясы

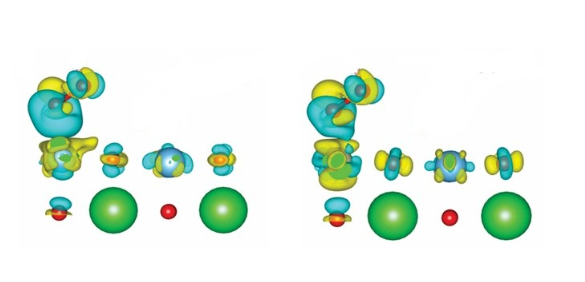
|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Адсорбциялану орны | Eадс ,эВ | қашықтық, Å | Заряд, e | |
| Ті-O | O | Ті |
| « Ті үсті» | -2.99 | 3.32 | -1.14 | 1.62 |
| « O үсті» | -1.65 | 2.35 | -1.18 | 1.53 |
| «Түйінаралық» | -1.72 | 2.73 | -1.16 | 1.41 |

Есептеулерден көріп отырғанымыздай көміртегі қоспаланған бетте молекулалық оттегінің адсорбциялану энергиясы атомдық О адсорбиялану энергиясымен салыстырғанда жоғары және Ті үсті позициясында -2,95 эВ құрайды.

Таза беттегі атомдық және молекулалық оттегі адсорбциясын салыстыра отрып қоспаланған бетте адсорбциялану энергиясының тиімді, яғни адсорбция энергиясының артатындығын анықтаймыз.

Бетінде адсорбцияланған көміртегі атомы болған кезде молекулалық оттегі адсорбция энергиясының абсолют шамасы -2.5 эВ-ден -2.82 эВ-ге дейін артады, бұл Ті беттік иондарындағы заряд мөлшерінің өзгеруімен түсіндіріледі. Атап айтқанда, көміртегі атомы зарядтың бір бөлігін Ті беттік иондарынан алады, бұл теріс зарядталған адсорбцияланған O2 молекуласы мен оң зарядталған Ті иондары арасындағы кулондық өзара әрекеттесудің жоғарылауына әкеледі. Теріс зарядталған адсорбцияланған O2 мен Ті арасындағы итеру әсері O2-Ті қашықтығымен салыстырғанда олардың арасындағы үлкен қашықтыққа байланысты әлсіз көрінеді. 3.14-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 Ті 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 e құрайды, бұл таза бет жағдайында ұқсас мәннен едәуір асады, ол 0.24e. бұл әсер және жоғарыда көрсетілген O2 адсорбция энергиясының ұлғаюына әкеледі. Есептеу нәтижелерінен адсорбцияланған оттегі мен қосымша көміртегінің арасында 2.47 Å қашықтықта әлсіз иондық байланыс пайда болатындығын көреміз.



Сурет 3.18 - TiO2 терминацияланған бет пен оттегінің арасындағы заряд тасымалдануы. А) оттегі атомы б) оттегі молекуласы. Сары және көк түстер оң және теріс зарядтардың таралуын көрсетеді

Көміртегімен қоспаланған TіO2 терминациясында Ті үсті позициясында оттегі атомының адсорбция энергиясы таза бетпен салыстырғанда 0,09 эВ, оттегі молекуласының адсорбция энергиясы 0,20 эВ артады, бұған материалдың бетінде электронды тығыздықтың қайта бөлінуі ықпал етеді. Бұл TіO2 терминациясында Ті үсті позициясы үшін көміртегімен қоспалаудың каталитикалық процестер үшін тиімді екендігін көрсетеді.

**Қорытынды**

Модельдік гетероқұрылымдар жасалған негізгі материалдардың қасиеттері (электрондық құрылым, күйлер тығыздығы (DOS)) сипатталған. Осы зерттеудің нәтижелерін тәжірибелік деректермен және ұқсас теориялық жұмыстардың нәтижелерімен салыстыру арқылы теориялық тәсілдердің дәлдігі бағаланады.

Көміртекті негізді қосылыстармен комбинацияланған перовскит ВТО үшін тыйым салнған аймақ енінің тарылып көміртегінің қосымша деңгейлері пайда болды, бұл таза сутегін, күн энергиясын бөліп алу үшін оларды фотокатализде қолдану мақсатында осы құрылымның энергия тиімділігін жақсартуға оң әсері болып табылады.

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. Көміртегінің адсобцияланатын орнықты орындардарын анықтау үшін ТіО2-терминациялы ВаТіО3 (100) бетінде 7 позиция қарастырылды. ТіО2-терминациялы ВаТіО3 (100) бетіндегі көміртегінің адсорбциясы қарастырылған позициялардағы көміртегінің адсорбция энергиясы -3,23 эВ – -5,32 эВ шамасын құрады. TiO₂ терминацияланған (100) ВаТіО3 бетіндегі көміртек атомының адсорбциясы үшін энергетикалық тұрғыдан ең тиімді позициялар адсорбция энергиясы -4.8 эВ болатын «Ті ионы үсті» және адсорбция энергиясы -5.32 эВ болатын «О ионы үсті» позициясы болып табылады.

Көміртегі атомдарының концентрациясын 0,25%-дан 0,75% арттырғанда ТіO2 терминациясында көміртегі атомдарының бетпен байланыс энергиясы төмендейді. ТіO2 терминациясындағы қоспа атомдарының диффузиясының энергетикалық тосқауылдары төмен, бұл бет атомдарымен емес көміртегі атомдарының өзара күшті байланысатындығын көрсетеді.

Көміртегімен қоспаланған TіO2 терминациясында оттегі молекуласының адсорбция энергиясы артады, бұл материалдың бетіндегі электронды тығыздықтың қайта бөлінуіне байланысты іске асады.

ТіO2-терминациялық бетіндегі көміртегі атомының диффузиясы энергиясы өте төмен және шамамен -0.41 графен тәріздес сақиналардың түзілуіне әкеледі.

ТіО2-терминациялық (100) бетіндегі оттегінің адсорбциясы үшін ең тиімді позициялар Ті ионының үстіндегі позиция болып табылады, атомдық оттегі үшін адсорбция энергиясы -0.78 эВ, ал молекулалық үшін -2.12 эВ болуына ықпал етті.

Осы зерттеу нәтижесінде алынған мәліметтер көміртегі қоспаланған ВаТіО3 материалдарда болатын электрхимиялық процестерді түсінуді тереңдетуге, сондай-ақ олардың қасиеттерін жақсарту үшін пайдаланылады.

Бұл диссертация энергетика өнеркәсібі үшін жаңартылатын энергияны зерттеу үшін оксидті материалдарды модификациялаудағы жетістік.

Есептеулердің нәтижелері ретінде технологиялық маңызды материалдардағы әртүрлі физика-химиялық процестермен байланысты физикалық құбылыстардың негіздері тереңінен түсіндірілді. Әзірленген тәсіл инженерлер мен материалтанушыларға күн энергиясының қажеттіліктері үшін жақсартылған сипаттамалары бар жаңа материалдарды тезірек және аз шығындармен синтездеуге мүмкіндік беретін алдын ала анықталған қасиеттері бар жаңа материалдарды болжауға көмектеседі.

**ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ**

1 Boström H.L.B. et al. High-pressure behaviour of Prussian blue analogues: Interplay of hydration, Jahn-Teller distortions and vacancies // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48, Issue 5. – P. 1647-1655.

2 Janczarek M., Kowalska E. On the origin of enhanced photocatalytic activity of copper-modified titania in the oxidative reaction systems // Catalysts. – 2017. – Vol. 7, Issue 11. – P. 317-1-317-26.

3 Chen H. et al. Quantum-size-tuned heterostructures enable efficient and stable inverted perovskite solar cells // Nat Photonics. – 2022. – Vol. 16, Issue 5. – P. 352-358.

4 Liu Q. et al. Mechanism of interface engineering for ultrahigh piezo-photoelectric catalytic coupling effect of BaTiO3@TiO2 microflowers // Appl Catal B. – 2022. – Vol. 318. – P. 121817.

5 Feldhoff A. et al. The sol–gel synthesis of perovskites by an EDTA/citrate complexing method involves nanoscale solid state reactions // Solid State Sci. – 2008. – Vol. 10, Issue 6. – P. 689-701.

6 Ohnishi Y. et al. Suppression of Charge Recombination by Auxiliary Atoms in Photoinduced Charge Separation Dynamics with Mn Oxides: A Theoretical Study // Molecules. – 2022. – Vol. 27, Issue 3. – P. 755-1-755-18.

7 Wang S. et al. Quantum confinement effect on the electronic and optical properties of two-dimensional halide perovskites // Comput Mater Sci. – 2023. – Vol. 230. – P. 112524.

8 Daoudi R. et al. New synthesis of 2D halide perovskites assisted by the Langmuir-Schaefer methodology // Surfaces and Interfaces. – 2025. – Vol. 56. – P. 105625.

9 Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // Chem Soc Rev. – 2009. – Vol. 38, Issue 1. – P. 253-278.

10 Wang Y. et al. Efficient and Super-Stable 990 Nm Light‑Emitting Diodes Based on Quantum Cutting Emission of Trivalent Ytterbium in Pure-Br Quasi‑2D Perovskites // Advanced Materials. – 2025. – Vol. 37, Issue 18. – P. e2503076.

11 Feldhoff A. et al. The sol–gel synthesis of perovskites by an EDTA/citrate complexing method involves nanoscale solid state reactions // Solid State Sci. – 2008. – Vol. 10, Issue 6. – P. 689-701.

12 Jia X. et al. Amorphous Ni(Ⅲ)-based sulfides as bifunctional water and urea oxidation anode electrocatalysts for hydrogen generation from urea-containing water // Appl Catal B. – 2022. – Vol. 312. – P. 121389.

13 Chen H et al. Quantum-size-tuned heterostructures enable efficient and stable inverted perovskite solar cells // Nat Photonics. – 2022. – Vol. 16, Issue 5. – P. 352-358.

14 He B., Ren Y., Qu L. One-pot synthesis of hierarchically porous carbons with high microporosity as high-rate electrocatalysts // Appl Surf Sci. – 2022. – Vol. 576. – P. 151853.

15 Liao Z. et al. Fabrication of ZnFe2O4/C@PPy composites with efficient electromagnetic wave absorption properties // J Colloid Interface Sci. – 2021. – Vol. 602. – P. 602-611.

16 Zhang Y. et al. Electrochemical hydrogen storage behaviors of as-milled Mg–Ti–Ni–Co–Al-based alloys applied to Ni-MH battery // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 494. – P. 170-178.

17 Liu L. et al. Optimization of the BiO8 polar group of BiVO4 by Cl--embedded modification to manipulate bulk-surface carrier separation for achieving efficient Piezo-PEC water oxidation // Appl Catal B. – 2024. – Vol. 354. – P. 124117.

18 Agresti A. et al. Scalable deposition techniques for large-area perovskite photovoltaic technology: A multi-perspective review // Nano Energy. – 2024. – Vol. 122. – P. 109317.

19 Liao C.S. et al. First-principles investigations of electronic and optical properties in the MoS2/CsPbBr3 heterostructure // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2019. – Vol. 135. – P. 109060.

20 Guan Y. et al. Metal-free g-C3N5 photocatalyst coupling MXenes Ti3C2 for tetracycline degradation: Insight for electron transfer mechanism, degradation mechanism and photothermal effect // J Alloys Compd. – 2023. – Vol. 951. – P. 169864.

21 Wen J. et al. Copper-based perovskites and perovskite-like halides: A review from the perspective of molecular level // Nano Energy. – 2024. – Vol. 128. – P. 109802.

22 Tejuca L.G. et al. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides // Advances in Catalysis. – 1989. – Vol. 36. – P. 237-328.

23 Assirey E.A.R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application // Saudi Pharmaceutical Journal. – 2019. – Vol. 27, Issue 6. – P. 817-829.

24 Porta P. et al. Perovskite-Type Oxides: I. Structural, Magnetic, and Morphological Properties of LaMn1−xCuxO3 and LaCo1−xCuxO3 Solid Solutions with Large Surface Area // J Solid State Chem. – 1999. – Vol. 146, Issue 2. – P. 291-304.

25 Animitsa I.E., Kochetova N.A. Crystal structure and imperfection of the perovskite-like proton conductor Ba 4 Ca 2 Nb 2 O 11 // Chimica Techno Acta. – 2016. – Vol. 3, Issue 1. – P. 5-23.

26 Rao C.N.R. et al. Nanocrystals of metals, semiconductors and oxides: Novel synthesis and applications // Cur. Science. – 2003. – Vol. 85, Issue 7. – P. 1041-1045.

27 Falcón H., Martinez-Lope M.J., Alonso J.A. et al. Defect LaCuO3−δ (δ=0.05−0.45) perovskites: Bulk and surface structures and their relevance in CO oxidation // Appl Catal B. – 2000. – Vol. 26, Issue 2. – P. 131-142.

28 Zhang W., Qu Y., Pu W. et al. 3D porous N/S co-doped carbon nanosheets derived from ionic liquids as efficient electrocatalysts for direct methanol fuel cells // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2024. – Vol. 964. – P. 118360.

29 Green A.E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I - Orbital degeneracy // Proc R Soc Lond A Math Phys Sci. – 1937. – Vol. 161, Issue 905. – P. 220-235.

30 Cheah M., Saines P.J., Kennedy B.J. The Jahn–Teller distortion and cation ordering in the perovskite Sr2MnSbO6 // J Solid State Chem. – 2006. – Vol. 179, Issue 6. – P. 1775-1781.

31 Vasala S. Karppinen M. A2B′B″O6 perovskites: A review // Progress in Solid State Chemistry. – 2015. – Vol. 43, Issue 1-2. – P. 1-36.

32 Bennett J.W., Rabe K.M. Integration of first-principles methods and crystallographic database searches for new ferroelectrics: Strategies and explorations // J Solid State Chem. – 2012. – Vol. 195. – P. 21-31.

33 Zhou J.S., Alonso J.A. et al. Jahn–Teller distortion in perovskite KCuF3 under high pressure // J Fluor Chem. – 2011. – Vol. 132, Issue 12. – P. 1117-1121.

34 Adams D.J., Churakov S.V. Classification of perovskite structural types with dynamical octahedral tilting // IUCrJ. – 2023. – Vol. 10. – P. 309-320.

35 McMonagle C.J. et al. Pressure-and temperature induced phase transitions, piezochromism, NLC behaviour and pressure controlled Jahn-Teller switching in a Cu-based framework // Chem Sci. – 2020. – Vol. 11, Issue 33. – P. 8793-8799.

36 Zhang W. et al. Ultrasmooth organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells // Nat Commun. – 2015. – Vol. 6. – P. 6142-1-6142-10.

37 Tuset S., Moreau M. DFT studies of BaTiO3 interfaces. – Trondheim, 2016. – 76 p.

38 Tho P.T., Karpinsky D.V, Husain S. et al. Crystal structure and magnetic properties of Fe doped BaTiO3 at morphotropic phase boundary // Ceram Int. – 2024. – Vol. 50, Issue 23. – P. 50337-50345.

39 Kumar M. et al. Dielectric and multiferroic properties of 0.75BiFeO3-0. 25BaTiO3 solid solution // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2014. – Vol. 25, Issue 2. – P. 888-896.

40 Shkuratov S., Talantsev E. et al. Application of Piezoelectric Materials in Pulsed Power Technology and Engineering // In book: Piezoelectric Ceramics. – Cambridge, 2010. – P. 269-294.

41 Cotton F.A. Progress in Inorganic Chemistry. – NY., 1959. – Vol. 1. – 566 p.

42 Coey J.M.D., Viret M. et al. Mixed-valence manganites // Adv Phys. – 1999. – Vol. 48, Issue 2. – P. 167-293.

43 Duran P., Moure C. Piezoelectric ceramics // Mater Chem Phys. – 1986. – Vol. 15, Issue 3-4. – P. 193-211.

44 Fu D. et al. Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides Chapter Number Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides 2 // <https://www.researchgate.> 10.10.2024.

45 Eremina R.M. et al. Magnetic Properties of La0.81Sr0.19Mn0.9 Fe0.1−𝑥Zn𝑥O3 (𝑥=0, 𝑥=0.05) // <https://www.researchsquare.com>. 10.10.2024.

46 Ramirez A.P. Colossal magnetoresistance // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9, Issue 39. – P. 8171-8199.

47 Dong S., Xiang H., Dagotto E. Magnetoelectricity in multiferroics: a theoretical perspective // Natl Sci Rev. – 2019. – Vol. 6, Issue 4. – P. 629-641.

48 Phan V., Hong Quang N. et al. La 1-x Sr x MnO 3 Perovskite nanoparticles-sonochemical synthesis and their properties // Procced. conf. internat. Workshop on Nanomaterials and Applications. – Vung Tau, 2007. – P. 184-186.

49 Gontchar L.E., Mozhegorov A.A. Magnetic structure and antiferromagnetic resonance spectrum in manganites: The effect of orbital structure // Physics of the Solid State. – 2005. – Vol. 47, Issue 8. – P. 1455-1458.

50 Zhang W. et al. The preparation of bifunctional Co-N co-doped carbon with bamboo-like hollow tubular as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation reaction // <https://papers.ssrn.com>. 10.10.2024.

51 Song Y. et al. Cu nanoclusters on N-doped carbon nanotubes as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction // Appl Surf Sci. – 2022. – Vol. 589. – P. 153022.

52 Liu F., Niu J., Chuan X. et al. Nitrogen and sulfur co-doping carbon in different dimensions as electrode for supercapacitor applications // J Alloys Compd. – 2023. – Vol. 947. – P. 169654.

53 Klein Y.M., Kozłowski M., Linden A. et al. RENiO3Single Crystals (RE = Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Lu) Grown from Molten Salts under 2000 bar of Oxygen Gas Pressure // Cryst Growth Des. – 2021. – Vol. 21, Issue 7. – P. 4230-4241.

54 Shannon R.D., Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides // <https://www.researchgate.net/publication/306153198>. 10.10.2024.

55 Gür T.M. Carbon Dioxide Emissions, Capture, Storage and Utilization: Review of Materials, Processes and Technologies // Prog Energy Combust Sci. – 2022. – Vol. 89. – P. 100965.

56 Liu Y., Jiang S.P., Shao Z. Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development // Mater Today Adv. – 2020. – Vol. 7. – P. 100072.

57 Sunarso J., Hashim S.S., Zhu N. et al. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review // Prog Energy Combust Sci. – 2017. – Vol. 61. – P. 57-77.

58 Kharlamova T. et al. Nanocomposite Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // ECS Trans. – 2011. – Vol. 35, Issue 1. – P. 2331-2340.

59 Istomin S.Y., Antipov E.V. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Russian Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 82, Issue 7. – P. 686-700.

60 Jiang S.P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review // J Mater Sci. – 2008. – Vol. 43, Issue 21. – P. 6799-6833.

61 Nicastro M., Patterson C.H. Exchange coupling in CaMnO 3 and LaMnO 3: configuration interaction and the coupling mechanism // [Physical Review B](https://www.researchgate.net/journal/Physical-Review-B-1550-235X?_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIn19). – 2002. – Vol. 65, Issue 20. – P. 1-35.

62 Antunes A.B., Gil V., Moure C. et al. Magnetic properties of Er(Co, Mn)O3 perovskites // J Eur Ceram Soc. – 2007. – Vol. 27, Issue 13-15. – P. 3927-3930.

63 Moure C., Peña O. Recent advances in perovskites: Processing and properties // Progress in Solid State Chemistry. – 2015. – Vol. 43, Issue 4. – P. 123-148.

64 Moure C., Peña O. Magnetic features in REMeO3 perovskites and their solid solutions (RE=rare-earth, Me=Mn, Cr) // J Magn Magn Mater. – 2013. – Vol. 337-338. – P. 1-22.

65 van Roosmalen J.A.M. et al. The Defect Chemistry of LaMnO3±δ: 2. Structural Aspects of LaMnO3+δ // J Solid State Chem. – 1994. – Vol. 110, Issue 1. – P. 100-105.

66 Alonso J.A. et al. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO6 octahedra in RMnO3 perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A neutron diffraction study // Inorg Chem. – 2000. – Vol. 39, Issue 5. – P. 917-923.

67 Peña M.A., Fierro J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides // Chem Rev. – 2001. – Vol. 101, Issue 7. – P. 1981-2017.

68 Solovyev I., Hamada N., Terakura K. Crucial role of the lattice distortion in the magnetism of LaMnO3 // Phys Rev Lett. – 1996. – Vol. 76, Issue 25. – P. 4825-4828.

69 Nayak A. Colossal Magnetoresistive Manganite // Procced. conf.: CSIR-SRTP 2020. – Bhubaneswar, 2020. – P. 1-55.

70 Chenxu Z., Zhang H., Krishna A. et al. Interface Engineering for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells // Adv Opt Mater. – 2024. – Vol. 12, Issue 7. – P. 2301949-1-1301949-16.

71 Wang Y. et al. Effects of La-N Co-Doping of BaTiO3 on Its Electron-Optical Properties for Photocatalysis: A DFT Study // Molecules. – 2024. – Vol. 29, Issue 10. – P. 2250-1-2250-22.

72 Xue X., Li B. Recent Advances in Nanostructured Perovskite Oxide Synthesis and Application for Electrocatalysis // Nanomaterials. – 2025. – Vol. 15, Issue 6. – P. 472-1-472-21.

73 Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications // Chem Rev. – 2007. – Vol. 107, Issue 7. – P. 2891-2959.

74 Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting //, Chem Soc Rev. – 2009. – Vol. 38, Issue 1. – P. 253-278.

75 Li X., Yu J., Jaroniec M. et al. Cocatalysts for selective photoreduction of CO 2 into solar fuels // Chem Rev. – 2019. – Vol. 119, Issue 6. – P. 3962-4179.

76 Osterloh F. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting // Chem Soc Rev. – 2013. – Vol. 42, Issue 6. – P. 2294-2320.

77 Tachibana Y., Vayssieres L., Durrant J.R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting // Nature Photonics. – 2012. – Vol. 6, Issue 8. – P. 511-518.

78 Compton N. Die Angewandte Chemie – das Zuhause für exzellente Chemie // Angewandte Chemie. – 2020. – Vol. 132, Issue 1. – P. 4-7.

79 Freeland B., Ahad I.U., Foley G. et al. Advanced characterisation techniques for nanostructures // In book: Micro and Nanomanufacturing. – Cham, 2017. – Vol. 2. – P. 55-93.

80 Chakraborty A. et al. Electronic structure and optical properties of cubic BaTiO3 (BTO): a DFT study // https://www.researchgate.net. 10.10.2024.

81 Li C., Zhang N., Gao P. Lessons learned: how to report XPS data incorrectly about lead-halide perovskites // Mater Chem Front. – 2023. – Vol. 7, Issue 18. – P. 3797-3802.

82 Njema G.G., Kibet J.K., Ngari S.M. A review of interface engineering characteristics for high performance perovskite solar cells // Measurement: Energy. – 2024. – Vol. 2. – P. 100005.

83 Subramanian P., Szunerits S., Boukherroub R. Plasmon-induced photocatalytic transformations // In book: Nanostructured Photocatalysts: From Materials to Applications in Solar Fuels and Environmental Remediation. - Amsterdam, 2020. – P. 249-275.

84 Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // Ann Phys. – 1927. – Vol. 389, Issue 20. – P. 457-484.

85 Gupta K. Electronic, Magnetic and Structural Properties of Transition metal Oxide. – Jadavpur, 2012. – 174 p.

86 Baerends E.J. Perspective on "Self-consistent equations including exchange and correlation effects" - Kohn W, Sham LJ (1965) Phys Rev A 140 : 133-1138 // Theoretical Chemistry Accounts. – 2000. – Vol. 103, Issue 3. – P. 265-269.

87 Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review B. – 1964. – Vol. 136. – P. 864-871.

88 Kaxiras E. Atomic and electronic structure of solids. – Cambridge, 2003. – 700 p.

89 Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Physical review. B, Condensed matter. – 1981. – Vol. 23. – P. 5048-5079.

90 Ceperley D.M., Alder B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method // Phys Rev Lett. – 1980. – Vol. 45, Issue 7. – P. 566-569.

91 Perdew J.P., Wang Y. Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Physical Review B. – 1992. – Vol. 45, Issue 23. – P. 13244-13249.

92 van Faassen M., Burke K. Time-dependent density functional theory of high excitations: To infinity, and beyond // Phys Chem Chem Phys. – 2009. – Vol. 11, Issue 22. – P. 4437-4450.

93 Zhao Y., Truhlar D.G. Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb-Oxford bound // Journal of Chemical Physics. – 2008. – Vol. 128, Issue 18. – P. 184109.

94 Mortensen J.J., Kaasbjerg K., Frederiksen S.L. et al. Bayesian Error Estimation in Density Functional Theory’ // Phys Rev Lett. – 2005. – Vol. 95, Issue 21. – P. 216401.

95 Hammer B., Hansen L.B., Nørskov J.K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals // Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. – 1999. – Vol. 59, Issue 11. – P. 7413-7421.

96 D’Agostino S. From the 1926 Wave Mechanics to a Second-Quantisation Theory: Schrödinger’s New Interpretation of Wave Mechanics and Microphysics in the 1950’s // In book: A History of the Ideas of Theoretical Physics. – Dordrecht, 2000. – P. 273-302.

97 Slater J.C., Koster G.F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem // Physical Review. – 1954. – Vol. 94. – P. 1498-1524.

98 Ziman J.M. The Calculation of Bloch Functions // Solid State Physics. – 1971. – Vol. 26. – P. 1-101.

99 Woodruff T.O. The Orthogonalized Plane-Wave Method // Solid State Physics. – 1957. – Vol. 4. – P. 367-411.

100 Dimmock J.O. The Calculation of Electronic Energy Bands by the Augmented Plane Wave Method // Solid State Physics. – 1971. – Vol. 26. – P. 103-274.

101 Hamann D.R., Schlüter M., Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials // Physical Review Letters. – 1979. – Vol. 43, Issue 20. – P. 1494-1497.

102 P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B 50, 17953 – Published 15 December, 1994.

103 Fabrication of Barium Titanate Nanowires-GNP Composite Bilayer Photoanodes for the High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells / B. Murali, K. Gireesh Baiju, R. Krishna Prasad and Duraisamy Kumaresan Applied Surface Science, 2023, 610, 155316

104 Applicability of BaTiO3/graphene oxide (GO) composite for enhanced photodegradation of methylene blue (MB) in synthetic wastewater under UV–vis irradiation / Z. Mengting, T. Agustiono Kurniawan, S. Fei, T. Ouyang, M. Hafiz Dzarfan Othman, M. Rezakazemi and S. Shirazian Environmental Pollution, 2019, 255, 113182

105 Зәкиева Ж. Қоспаланған BaTiO3 бетіндегі судың фотокаталитикалық ыдырауын модельдеу//2024 .-92 б.

106 R. Eglitis,S.Piskunov, A. Popov, J. Purans Systematic Trends in Hybrid-DFT Computations of BaTiO3/SrTiO3, PbTiO3/SrTiO3 and PbZrO3/SrZrO3 (001) Hetero Structures//November 2022 Condensed Matter 7(4):70

107 Enhanced Piezocatalytic Performance of BaTiO3 Nanosheets with Highly Exposed {001} Facets/ Q. Tang, J. Wu, D. Kim, C. Franco, A. Terzopoulou, A. Veciana, J. Puigmartí‐Luis, X.‐Z. Chen, Bradley J. Nelson and S. Pané. Adv Funct Materials, 2022, 32

108 Barium titanate perovskite nanoparticles integrated reduced graphene oxide nanocomposite photoanode for high performance dye-sensitized solar cell/ S. Alex Pandian and M. Sivakumar Results in Chemistry, 2023, 6, 101091

109 Ab-initio simulation package for quantum modeling / G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 558–561.

110 [Barium titanate perovskite nanoparticles integrated reduced graphene oxide nanocomposite photoanode for high performance dye-sensitized solar cell](https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101091) / S. Alex Pandian and M. Sivakumar ***Results in Chemistry***,  2023 ,  **6**, 101091