

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-185-191>

УДК 538.94

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ Rh НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ (001) BaTiO₃

**Ж. Е. Закиева¹, Т. М. Инербаев^{1*}, А. У. Абуова¹, Ф. У. Абуова¹,
С. А. Нуркенов^{1,2}, Г. А. Каптагай³, Г. Д. Кабдрахимова¹**

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

² Международный университет Астана, Астана, Казахстан

³ Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

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

Титанат бария является одним из наиболее исследованных перовскитных материалов благодаря своей способности к замещению на обоих узлах кристаллической решетки, высокой диэлектрической проницаемости и стабильности. Он обладает множеством выдающихся характеристик, особенно сегнетоэлектрическими и диэлектрическими свойствами, которые могут быть улучшены путем легирования, что делает этот материал подходящим для широкого спектра применений. В настоящей работе исследовано влияние допирования Rh на структурные, оптические свойства и плотность электронных состояний данного соединения. Согласно нашим расчетам, допирование Rh представляет собой метод, который способствует повышению способности BaTiO₃ к поглощению большего количества света и снижению избыточного потенциала, необходимого для окисления воды. Были проведены расчеты плотности электронных состояний с применением гибридного функционала HSE06. Анализ оптических свойств был выполнен на основе матричных элементов с переходным дипольным моментом. Исследования подтвердили, что поверхность (001) BaTiO₃ с терминированным TiO₂ обладает значительным потенциалом для применения в качестве катализатора. Допирование Rh приводит к расширению спектра поглощаемого света на весь видимый диапазон.

Ключевые слова: теория функционала плотности, перовскит, ширина запрещенной зоны, фотокатализатор, электронная плотность состояний, поверхность, BaTiO₃.

ВВЕДЕНИЕ

Увеличивающийся запрос на энергию, экологически безопасную и экономически эффективную, спровоцировал расширение исследований в области разнообразных возобновляемых источников энергии. В контексте этого роста интереса, фотоэлектрохимическое извлечение водорода путем электролиза воды приобретает перспективное значение в силу своей доступности и экологической безопасности. В 1972 году компании Honda и Fujishima представили результаты исследований по получению водорода путем фотохимического расщепления воды с использованием полупроводника TiO₂ [1, 2]. С тех пор данное явление подверглось тщательному изучению и было разработано множество материалов и систем для разделения воды.

Материалы на основе перовскита проявили высокую эффективность в качестве фотокатализаторов для расщепления воды благодаря своим электронным свойствам [3–6]. Кроме того, перовскитные материалы состоят из экологически чистых и недорогих элементов, которые широко распространены на Земле [7, 8]. В последнее время перовскитные материалы привлекают все больше внимания в качестве экономичных катализаторов для электролиза воды, благодаря углубленному пониманию взаимосвязи между их электронной структурой и реакционной способностью [9, 10].

BaTiO₃ применяемый в нелинейной оптике, диэлектрической керамике и пьезоэлектрических мате-

риалах, является одним из сегнетоэлектрических оксидов, которые долгое время находились в центре научных исследований [11]. Оптическая ширина запрещенной зоны BaTiO₃ составляет 3,2–3,4 эВ, что значительно превышает энергию активации, равную 1,23 эВ необходимую для расщепления воды [12]. Таким образом, использование чистого диоксида титана для сбора солнечной энергии является неэффективным. Для возбуждения запрещенной зоны требуется ультрафиолетовое излучение, которое составляет лишь 4% солнечного спектра, в то время как видимый свет составляет 45%. Следовательно, любое улучшение оптического отклика в видимом диапазоне окажет значительное положительное влияние на фотокаталитическую эффективность материалов BaTiO₃.

Использование допирования родием является одним из наиболее эффективных подходов для создания фотокатализатора, обладающего чувствительностью к видимому свету [13–15]. BaTiO₃ и SrTiO₃ допированные родием, проявляют выдающуюся фотокаталитическую активность в процессе выделения водорода из водного раствора фотокатализатора, активируемые видимым светом. Предположение [14] Bhat и соавторов состоит в том, что допирование BaTiO₃ родием приводит к формированию промежуточных состояний, что снижает ширину запрещенной зоны BaTiO₃ и предотвращает образование центров рекомбинации. Как отмечается в вышеупомянутых исследованиях, изучение воздействия модификации

BaTiO₃ родием на его каталитические характеристики ограничено и требует дополнительного, более детального анализа. В данной статье исследуется, какие незначительные изменения в химическом составе поверхности титаната бария BaTiO₃ могут быть внесены для регулирования его каталитической активности. Данное исследование фокусируется на изучении оптического поглощения и каталитических свойств чистых и допированных родием тетрагональных структур BaTiO₃.

МЕТОД И МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТИ

Все расчеты были выполнены с использованием компьютерного кода плоской волны *ab initio* VASP [16, 17], использующего формализм плоских волн в сочетании с методом проецированных волн (PAW) [18]. Геометрическая оптимизация исследуемых моделей и расчеты термодинамики реакции расщепления воды были выполнены с использованием обменно-корреляционного функционала GGA-PBE (Пердью-Берка-Эрнцерхофа) [19]. Была учтена кулоновская корреляция d-электронов на месте путем введения поправок Хаббарда в параметризацию Дударева [20], где значение $U_{eff} = U_c - J$ было выбрано равным разности между параметром кулоновского отталкивания U_c и параметром обменного взаимодействия J , составляющим 2,6 эВ для титана [21]. Расчеты плотности электронных состояний проведены с применением гибридного функционала HSE06 [22]. Анализ оптических свойств проведен на основе матричных элементов с переходным дипольным моментом:

$$D_{\sigma,ij} = e\psi_{\sigma,i}^{KS}|r|\psi_{\sigma,j}^{KS}. \quad (1)$$

Переходные дипольные моменты между начальным состоянием (σ, i) и конечным состоянием (σ, j) были рассчитаны на основе орбиталей Кона-Шэма $\psi_{\sigma,i}^{KS}$ где σ – спиновый индекс, e – элементарный заряд. Переходный дипольный момент был применен для вычисления мощности генератора:

$$f_{\sigma,ij} = \frac{4\pi m v_{\sigma,ij}}{3e^2 \hbar} |D_{\sigma,ij}|^2, \quad (2)$$

где, m – масса электрона; $\hbar$ – постоянная Планка; $v_{\sigma,ij}$ – частота перехода между i и j состояниями. На основе мощности генератора и предположения об отсутствии спин-орбитального взаимодействия можно определить спектры поглощения как $\alpha(v) = \alpha_a(v) + \alpha_b(v)$, где $\alpha_a(v) = \sum_{ij} f_{\sigma,ij} \delta(v - v_{\sigma,ij})$.

Для расчета термодинамических поправок на эффект сольватации был применен метод VASPsol [23]. Для объемных расчетов была выбрана сетка Монкхорста-Пака с размером ячейки $2 \times 2 \times 2$, а для расчетов с использованием слоев $2 \times 2 \times 1$. Значение энергии отсечки составило 520 эВ. Было проведено исследование распределения заряда по ионам с использованием топологического анализа Бадера [24]. Были выполнены все расчеты с учетом спиновой поляриза-

ции, даже в случае недопированных пластин. Это оказалось важным, поскольку адсорбированные частицы обнаруживают спиновый момент [23].

В данном исследовании была исследована тетрагональная фаза BaTiO₃ в моделировании, которая энергетически невыгодна при нулевой температуре, однако существует при комнатной температуре. Для создания поверхностных моделей (001) BaTiO₃ использовались пластины, состоящие из одиннадцати слоев BaO и TiO₂, симметричных относительно зеркальной плоскости. Одна из этих пластин, завершающаяся плоскостями BaO в кристалле, была представлена в виде суперячейки, включающей 108 атомов. Вторая пластина заканчивалась плоскостями TiO₂ содержащими 112 атомов. Была выбрана поверхность (001), так как она является наиболее энергетически благоприятной для BaO и TiO₂ [25].

Хотя эти пластины не соответствуют стехиометрии, они сохраняют симметрию при замене атомов Ba/Ti на Rh, что исключает появление дипольного момента в системе. В связи с применением периодических граничных условий, указанный дипольный момент может значительно исказить вычисленные значения энергии системы. Обе эти термации BaO и TiO₂ являются единственно возможными на поверхностях (001) для решетчатой структуры перовскита BaTiO₃, как показано на рисунке 1. Замена атомов Ba на поверхности, которая заканчивается атомами Ba, предполагает, что допированный атом формально находится в состоянии Rh_{Ba}^{2+} . Экспериментально при допировании BaTiO₃ были обнаружены ионы Rh^{3+} и Rh^{4+} . В связи с этим на поверхность были добавлены нейтральные OH группы с целью превращения Rh_{Ba}^{2+} в Rh_{Ba}^{3+} . Это исследование сосредоточено на поверхности, завершающейся TiO₂, поскольку недавние исследования показали нестабильность поверхности BaO в условиях эксплуатации [26].

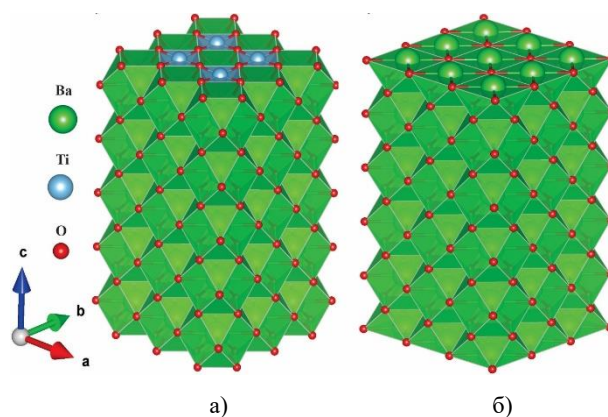


Рисунок 1. TiO₂ (а) и BaO (б) терминированные поверхности

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Влияние Rh допирования на электронные свойства BaTiO₃

Рассчитанные параметры решетки для объемного тетрагонального BaTiO₃ составляют $a_0 = 4,0381$ Å, $c_0 = 4,0999$ Å. Некоторые экспериментальные данные, к которым можно получить доступ, сопоставимы с нашими результатами: параметр c варьируется от 4,0170 Å до 4,0412 Å [27–31].

Замещение Ti⁴⁺ на Rh⁴⁺ на поверхности TiO₂ приводит к незначительному искажению решетки, как показано на рисунках 2а–в. Каждый поверхностный ион Ti⁴⁺ окружен четырьмя соседними поверхностными ионами кислорода (O1) и одним ближайшим подповерхностным ионом кислорода (O2). Все расстояния между ионами Ti⁴⁺ и O1 одинаковы и составляют 2,2027 Å, длины связей между ионами Ti⁴⁺–O2 равны 1,9086 Å. После допирования Ti⁴⁺→Rh⁴⁺ длина связи между Rh⁴⁺–O1 составляет 2,1046 Å, а расстояние между Rh⁴⁺–O2 2,3089 Å.

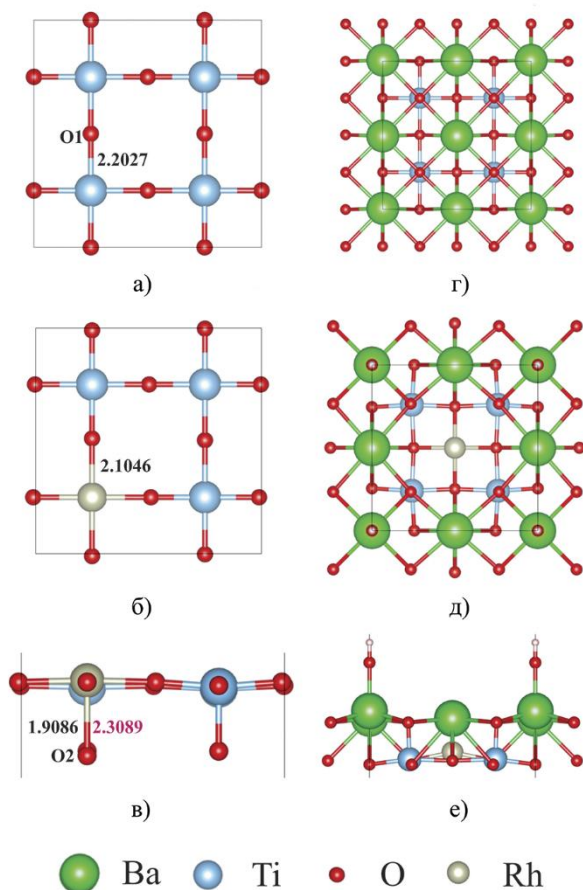


Рисунок 2. Схема вида сверху на верхний слой недопированных и допированных Rh поверхностей TiO₂ (числа обозначают расстояния (Å) между атомами Ti и Rh, и ближайшим атомом кислорода (O1) на поверхности)

Замещение ионов Ba²⁺→Rh³⁺+ОН⁻, вместе с присутствием группы ОН приводит к значительным искажениям структуры поверхности. После проведения

оптимизации геометрии, ионы Rh_{Ba}³⁺ перемещаются из поверхностного слоя во внутренний подповерхностный слой, где они образуют связи с ионами кислорода в этом слое. На рисунках 2г–е в этом случае в следующем атомном слое под ионом Rh³⁺ находится ион Ba²⁺. Этот результат показывает, что даже если бы существовала поверхность BaO, ион допирования Rh_{Ba}³⁺ не находился бы в поверхностном слое. Это снизило бы вероятность того, что этот участок сможет катализировать реакции расщепления воды.

2. Электронная плотность состояний

Электронная структура допированных и недопированных моделей, рассчитанная с использованием метода HSE06, представлена в схематической форме на рисунке 3. На рисунке 3 представлены общие (TDOS) и частичные (PDOS) плотности состояний для недопированных и допированных поверхностей с концами из TiO₂ и BaO. На обеих недопированных поверхностях состояния O-2p преимущественно формируют валентную зону, тогда как состояния Ti-4d образуют зону проводимости. Таким образом, переходы O-2p→Ti-3d определяют оптическое поглощение недопированного BaTiO₃. Расчетная ширина запрещенной зоны для недопированных моделей составляет 2,8 эВ для поверхностей TiO₂ и 3,0 эВ для поверхностей BaO соответственно. Изменение расчетных значений запрещенной зоны объясняется различной стехиометрией изученных моделей. Тем не менее, значения ширины запрещенной зоны, полученные из расчетов плотностей состояний, не соответствуют результатам расчетов оптических спектров, которые будут представлены ниже в анализе оптического поглощения.

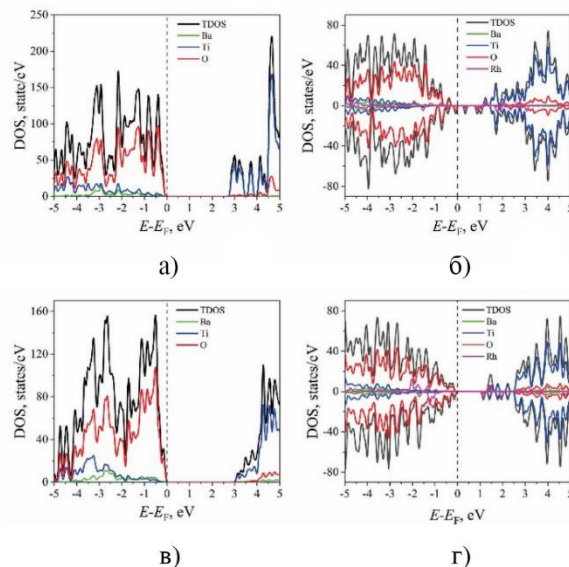


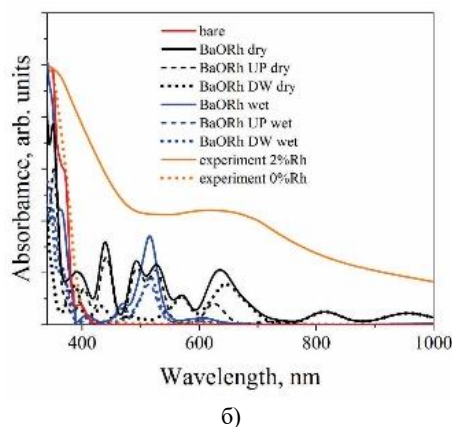
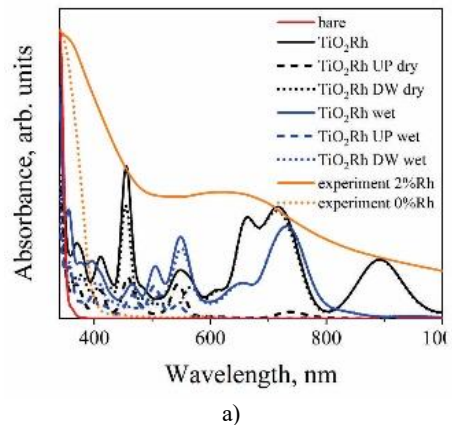
Рисунок 3. Плотности состояний для поверхностей, чистых и допированных TiO₂ и BaO: (а) недопированная поверхность TiO₂; (б) допированная поверхность TiO₂; (в) BaO недопированная поверхность; (г) Rh допированной BaO. Вклад атомов кислорода, ближайших к поверхности, в окружающей среде Rh, обозначен как O(Rh)

Допирование поверхности TiO₂ приводит к появлению дополнительных уровней из-за появления в запрещенной зоне состояний Rh-4d (рисунок 3б). Ион Rh⁴⁺ также оказывает влияние на состояния атомов кислорода, находящихся ближе к нему. Этот эффект приводит к появлению пиков состояний O-2p в плотности состояний вблизи вершины валентной зоны. Это явление также приводит к дополнительному сужению ширины запрещенной зоны. При допировании поверхности BaO в запрещенной зоне, помимо состояний Rh-4d вблизи минимума зоны проводимости, появляются состояния Ti-4d, вызванные ионами, соседствующими с ионами Rh в подповерхностном слое. Перемещение Rh⁴⁺ с поверхности в нижний слой приводит к нарушению связей между атомами легирующей примеси и ионами кислорода на поверхности. Это приводит к увеличению количества вызванных O-2p пиков в DOS вблизи верхней части валентной зоны (рисунок 3г).

3. Оптическое поглощение BaTiO₃

На рисунке 4 представлено воздействие допирования на оптическое поглощение, с учетом как сухих, так и влажных поверхностей. Эффект воздействия водной среды на недопированные поверхности оказывается незначительным и не отражен в представленных данных. Присутствие ионов Rh⁴⁺ на поверхности TiO₂ существенно модифицирует спектр оптического поглощения в результате изменений в плотности состояний, рассмотренных ранее. Хотя расчеты плотности состояний (DOS) для недопированной поверхности указывают на ширину запрещенной зоны в 2,8 эВ, порог оптического поглощения фиксируется на уровне 3,35 эВ (370 нм). Данное расхождение обусловлено тем, что в диапазоне энергий от 2,8 до 3,1 эВ для оптических переходов O-2p → Ti-4d значения мощности, рассчитанные согласно уравнению (2), либо приближаются к нулю, либо достигают малые значения. В итоге, пороговое значение оптического поглощения для недопированной структуры хорошо соответствует результатам экспериментов [1]. Оптические переходы O-2p → Rh-4d, происходящие на поверхности, допированной Rh, приводят к поглощению света в области длинных волн. В коротковолновой области оптического спектра поглощение света происходит за счет переходов O-2p → Ti-4d. В водной среде наблюдается подавление пика оптического поглощения при длине волны 900 нм, а поглощение при 450 нм существенно уменьшается. В данном случае наблюдается увеличение оптического поглощения в интервале длин волн от 500 до 550 нм. Приведено сопоставление расчетных выводов с экспериментальными наблюдениями, полученными при допировании BaTiO₃ в концентрации 2 моль% [25]. Соответствие между теоретическими и экспериментальными данными может считаться удовлетворительным, поскольку моделирование демонстрирует, что при замене поверхностного иона Ti⁴⁺ на Rh_{Ti}⁴⁺ оптическое поглощение происходит в широком спек-

ральном диапазоне электромагнитного излучения. В нашей модели не учтено потенциальное влияние ионов Rh⁴⁺ внутри пластины на оптическое поглощение. Ионы Rh⁴⁺ отсутствуют на поверхности образца, и их электронное состояние не подвержено воздействию водных сред.

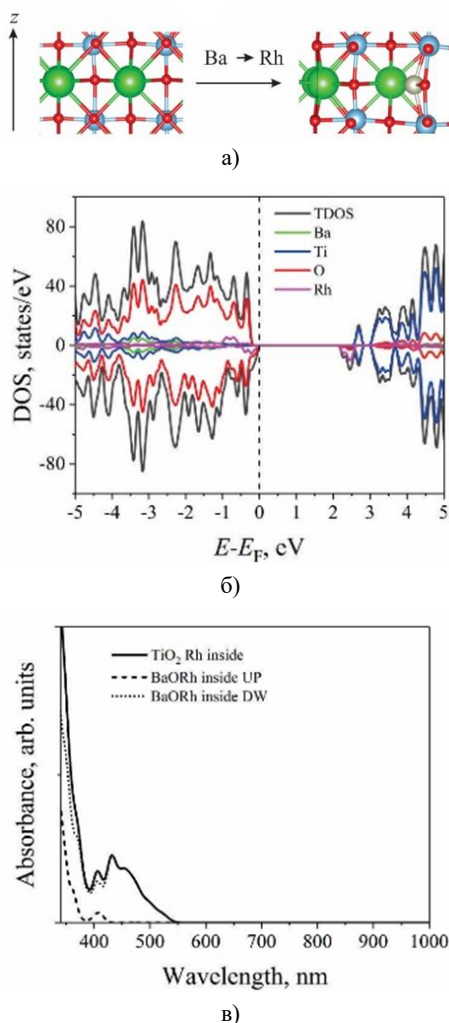


спектры, представленные черным и синим цветом, соответствуют сухой и влажной поверхностям, соответственно; сплошные линии – общее оптическое поглощение, пунктирные линии – вклады электронных состояний с различными ориентациями спина; оранжевые кривые соответствуют экспериментальным данным, адаптированным согласно [1]

Рисунок 4. Оптическое поглощение на недопированных и Rh-допированных TiO₂ (а) и BaO-терминированных (б) поверхностях

Пороговое значение оптического поглощения для поверхности BaO, совпадает с результатом, полученным при непосредственном оценивании ширины запрещенной зоны на основе расчета плотности состояний (DOS). Данное явление отличается при поверхности TiO₂. Длина волны составляет 415 нм (2,99 эВ). Оптическое поглощение при более длинных волнах также обусловлено переходами O-2p → Rh-4d и O-2p → Ti-4d. В этом случае, в отличие от поверхности TiO₂, в диапазоне длин волн от 400 до 520 нм (2,4–3,1 эВ) наблюдается вклад переходов Rh-4d → Ti-4d. Эти переходы обусловлены возможностью электронных переходов от ионов Rh³⁺ к зоне проводимости, в то время как ионы Rh⁴⁺ обычно функционируют как центры захвата [32].

Учитывая вероятную нестабильность поверхности, завершающейся BaO, и учитывая, что ионы Rh³⁺ способствуют оптическому поглощению, мы также рассмотрели модель, в которой ионы Rh были помещены внутрь пластины, оканчивающейся BaO, а не на ее поверхность. Для обеспечения состояния Rh³⁺ на поверхности были введены нейтральные группы OH⁻.



пунктирные линии представляют оптическое поглощение в состояниях увеличения и уменьшения спина, сплошная линия иллюстрирует полное поглощение

Рисунок 5. Изменение расположения ионов в слэбе после замены Ba на Rh (а); электронный DOS для релаксированного слэба (б); спектр оптического поглощения для исследуемой модели (в)

Результаты расчетов оптимизации геометрии, DOS и оптического поглощения представлены на рисунке 5. На рисунке 5а представлено изменение атомной структуры после внесения родия в систему и последующей оптимизации геометрии структуры. Аналогично наблюдаемому на рисунках 2д, е для поверхности с завершающими группами BaO ион Rh_{Ba}³⁺ смещен в направлении плоскости TiO₂. В данном случае смещение происходит в направлении, па-

раллельном поверхности в силу того, что постоянные решетки в этом направлении меньше, чем в направлениях, перпендикулярных ему. Анализ DOS (рисунок 5б) показывает, что пики запрещенной зоны появляются вблизи нижней части зоны проводимости из-за уровней Rh-4d и Ti-4d. Эти состояния Ti-4d оказываются локализованными на атомах Ti, расположенных в непосредственной близости к Rh. В результате оптическое поглощение (рисунок 5в) начинается при длине волны 550 нм (2,25 эВ) и обусловлено переходами от O-2p к Rh-4d для состояний с пониженным спином. Кроме того, на длинах волн приблизительно 500 нм (2,5 эВ) и более коротких возможны переходы Rh-4d→Ti-4d. Таким образом, экспериментально наблюдаемые переходы Rh-4d→Ti-4d [1], скорее всего, вызваны ионами Rh³⁺ внутри образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием расчетов, основанных на первых принципах, была исследована пригодность допированной родием TiO₂ терминированной BaTiO₃ (001) поверхности, для создания эффективных электрокатализаторов окисления воды. Наши результаты показывают, что допирование родием оказывает двойное воздействие на свойства BaTiO₃. С одной стороны, допирование приводит к тому, что материал поглощает солнечный свет практически во всем видимом диапазоне.

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

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Shi K., Zhang B., Liu K., Zhang J., Ma G. Rhodium-Doped Barium Titanate Perovskite as a Stable p-Type Photocathode in Solar Water Splitting // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15, No. 40. – P. 47754–47763. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c09635>
- Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // Nature. – 1972. – Vol. 238. – No. 5358. – P. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // Chemical Society Reviews. – 2009. – Vol. 38, No. 1. – P. 253–278. <https://doi.org/10.1039/B800489G>
- Suntivich J., May K. J., Gasteiger H. A., Goodenough J. B., Shao-Horn Y. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles // Science. – 2011. – Vol. 334. – No. 6061. – P. 1383–1385. <https://doi.org/10.1126/science.1212858>
- Castelli I. E., Landis D. D., Thygesen K. S., Dahl S., Chorkendorff I., Jaramillo Vol. F., Jacobsen K. W. New cubic perovskites for one-and two-photon water splitting using the computational materials repository // Energy & Environmental Science. – 2012. – Vol. 5. – No. 10. – P. 9034–9043. <https://doi.org/10.1039/C2EE22341D>

6. Luo J., Im J.-H., Mayer M. Vol., Schreier M., Nazeeruddin M. K., Park N.-G., Tilley S. D., Fan H. J., Grätzel M. Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts // *Science*. – 2014. – Vol. 345. – No. 6204. – P. 1593–1596. <https://doi.org/10.1126/science.1258307>
7. Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114. – No. 20. – P. 10292–10368. <https://doi.org/doi:10.1021/cr500032a>
8. Fan Z., Sun K., Wang J. Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – No. 37. – P. 18809–18828. <https://doi.org/10.1039/C5TA04235F>
9. Mefford J. Vol., Rong X., Abakumov A. M., Hardin W. G., Dai S., Kolpak A. M., Johnston K. P., Stevenson K. J. Water electrolysis on La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} perovskite electrocatalysts // *Nature Communications*. – 2016. – Vol. 7. – No. 1. – P. 11053. <https://doi.org/10.1038/ncomms11053>
10. Rong X., Parolin J., Kolpak A. M. A fundamental relationship between reaction mechanism and stability in metal oxide catalysts for oxygen evolution // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 2. – P. 1153–1158. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02432>
11. Buscaglia V., Buscaglia M. Vol., Canu G. BaTiO₃-based ceramics: fundamentals, properties and applications // *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. – Elsevier. – 2021. – P. 311–344. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12132-0>
12. Wemple S. Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO₃ // *Physical Review B*. – 1970. – Vol. 2. – No. 7. – P. 2679. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.2679>
13. Maeda K. Rhodium-doped barium titanate perovskite as a stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light // *ACS applied materials & interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – No. 3. – P. 2167–2173. <https://doi.org/10.1021/am405293e>
14. Kōta R., Ishii Vol., Kato H., Kudo A. Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO₃ under visible light irradiation // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – No. 26. – P. 8992–8995. <https://doi.org/10.1021/jp049556p>
15. Nishioka S., Maeda K. Hydrothermal synthesis of rhodium-doped barium titanate nanocrystals for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – No. 121. – P. 100123–100128. <https://doi.org/10.1039/C5RA20044J>
16. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59. – No. 3. – P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
17. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – No. 16. – P. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
18. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – No. 24. – P. 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
19. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77. – No. 18. – P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
20. Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C., Sutton A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57. – No. 3. – P. 1505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
21. Maldonado F., Jàcome S., Stashans A. Codoping of Ni and Fe in tetragonal BaTiO₃ // *Computational Condensed Matter*. – 2017. – Vol. 13. – P. 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2017.09.002>
22. Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 118. – No. 18. – P. 8207–8215. <https://doi.org/10.1063/1.2204597>
23. Mom R. V., Cheng J., Koper M. Vol., Sprik M. Modeling the oxygen evolution reaction on metal oxides: the influence of unrestricted DFT calculations // *The Journal of Physical Chemistry P*. – 2014. – Vol. 118. – No. 8. – P. 4095–4102. <https://doi.org/10.1021/jp409373c>
24. Bader R. Chem. Re V. 1991, 91, 893.(b) Bader, RFW *Atoms in Molecules // A Quantum Theory*. – 1990. <https://doi.org/10.1021/jp208984n>
25. Eglitis R., Vanderbilt D. Ab initio calculations of BaTiO₃ and PbTiO₃ (001) and (011) surface structures // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – No. 15. – P. 155439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.155439>
26. Artrith N., Sailum W., Limpijumong S., Kolpak A. M. Reduced overpotentials for electrocatalytic water splitting over Fe- and Ni-modified BaTiO₃ // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18. – No. 42. – P. 29561–29570. <https://doi.org/10.1039/C6CP06031E>
27. Shirane G., Danner H., Pepinsky R. Neutron diffraction study of orthorhombic BaTiO₃ // *Physical Review*. – 1957. – Vol. 105. – No. 3. – P. 856. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.856>
28. Yasuda N., Murayama H., Fukuyama Y., Kim J., Kimura S., Toriumi K., Tanaka Y., Moritomo Y., Kuroiwa Y., Kato K. X-ray diffractometry for the structure determination of a submicrometre single powder grain // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2009. – Vol. 16. – No. 3. – P. 352–357. <https://doi.org/10.1107/S090904950900675X>
29. Al-Shakarchi E. K., Mahmood N. B. Three techniques used to produce BaTiO₃ fine powder // *Journal of Modern Physics*. – 2011. – Vol. 2011. <https://doi.org/10.4236/jmp.2011.211175>
30. Buttner R., Maslen E. Structural parameters and electron difference density in BaTiO₃ // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1992. – Vol. 48. – No. 6. – P. 764–769. <https://doi.org/10.1107/S010876819200510X>
31. Xiao C., Jin C., Wang X. Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 111. – No. 2–3. – P. 209–212. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.020>
32. Iwashina K., Kudo A. Rh-doped SrTiO₃ photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible-light irradiation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – No. 34. – P. 13272–13275. <https://doi.org/10.1021/ja2050315>

РОДИЙ ҚОСПАСЫНЫҢ BaTiO₃ (001) БЕТІНЕ ОПТИКАЛЫҚ ЖҰТЫЛУЫНА ӘСЕРІ

**Ж. Е. Зәкиева¹, Т. М. Инербаев^{1*}, А. У. Абуова¹, Ф. У. Абуова¹,
С.А. Нуркенов^{1,2}, Г.Ә. Қаптағай³, Г.Д. Кабдрахимова¹**

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

² *Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан*

³ *Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан*

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

Барий титанаты кристалдық тордың екі түйінінде де алмастыру қабілетіне, жоғары диэлектрлік өткізгіштігіне және тұрақтылығына байланысты ең көп зерттелген перовскит материалдарының бірі болып табылады. Ол көптеген көрнекті сипаттамаларға ие, әсіресе сегнетоэлектрлік және диэлектрлік қасиеттерге ие, оларды қоспалау арқылы жақсартуға болады, бұл материалды көптеген қосымшаларға қолайлы етеді. Бұл жұмыста Rh қоспаланған осы қосылыстың құрылымдық, оптикалық қасиеттері және электронды күйлерінің тығыздығына әсері зерттелді. Біздің есептеулерімізге сәйкес, Rh қоспалау BaTiO₃-дің көбірек жарық сіңіру қабілетін арттыруға және судың тотығуы үшін қажет артық потенциалды төмендетуге ықпал ететін әдіс. Осы жұмыста HSE06 гибридті функционалын қолдана отырып, электрондық күйлердің тығыздығын есептеу жүргізілді. Оптикалық қасиеттерді талдау өтпелі диполь моменті бар матрицалық элементтер негізінде жүргізілді. Зерттеулер TiO₂ терминациясы бар (001) BaTiO₃ беті катализатор ретінде қолдану үшін айтарлықтай потенциалы бар екенін растады. Rh қоспалау жұтылатын жарық спектрінің бүкіл көрінетін диапазонға кеңеюіне әкеледі.

Түйін сөздер: тығыздық функциялының теориясы, перовскит, тыйым салынған аймақтың ені, фотокатализатор, күйлердің электронды тығыздығы, BaTiO₃.

EFFECT OF Rh-DOPING ON THE OPTICAL ABSORPTION OF THE (001) BaTiO₃ SURFACE

**Zh. Ye. Zakiyeva¹, T. M. Inerbaev^{1*}, A. U. Abuova¹, F. U. Abuova¹,
S. A. Nurkenov^{1,2}, G. A. Kaptagay³, G. D. Kabdrakhimova¹**

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

² *Astana International University, Astana, Kazakhstan*

³ *Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan*

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

Barium titanate is one of the most studied perovskite materials due to its substitution ability at both nodes of the crystal lattice, high dielectric constant, and stability. It has many outstanding characteristics, especially ferroelectric and dielectric properties, which can be improved by alloying, making this material suitable for a wide range of applications. In this paper, the effect of Rh doping on the structural, optical properties and electronic density of states of this compound is investigated. According to our calculations, Rh doping is a method that helps to increase the ability of BaTiO₃ to absorb more light and reduce the excess potential required for water oxidation. Calculations of the electronic density of states were carried out using the hybrid functional HSE06. The analysis of optical properties was performed on the basis of matrix elements with a transient dipole moment. Studies have confirmed that the (001) BaTiO₃ surface with terminated TiO₂ has significant potential for use as a catalyst. Rh doping leads to an expansion of the spectrum of absorbed light over the entire visible range.

Keywords: density functional theory, perovskite, band gap, photocatalyst, electron density of states, surface, BaTiO₃.