

Развитие подхода к параметризации метода SCC DFTB для переходных металлов на примере оксида меди

© П.А. Колесниченко,¹ О.Е. Глухова^{1,2}

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

²Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, 119991 Москва, Россия
e-mail: glukhovaoe@info.sgu.ru

Поступило в Редакцию 26 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 26 декабря 2024 г.

Принято к публикации 26 декабря 2024 г.

Развит физико-математический инструментарий параметризации метода функционала плотности с самосогласованием поля по заряду в приближении сильной связи (SCC DFTB) путем совершенствования алгоритма создания нового набора базисных функций Слэйттера-Костера. Цель развития инструментария — повышение точности теоретического прогнозирования физических свойств наноструктур. Эффективность совершенствованного алгоритма параметризации метода SCC DFTB продемонстрирована на примере оксида меди (CuO). Полученный набор базисных функций Слэйттера-Костера демонстрирует явные преимущества перед известным набором matsci-0-3: более точное воспроизведение метрических параметров кристаллической решетки (длин межатомных связей и векторов трансляций) — на основании сравнения с надежными данными экспериментальных исследований; соответствие между рассчитанной и экспериментально установленной шириной запрещенной зоны; соответствие рассчитанной электропроводности кристалла экспериментальным данным.

Ключевые слова: SCC DFTB, оксид меди, параметры Слэйттера-Костера, квантовый транспорт.

DOI: 10.61011/JTF.2025.05.60298.466-24

Введение

На сегодняшний день одной из актуальных проблем электроники и материаловедения является разработка сенсорных устройств, обеспечивающих безопасность жизнедеятельности человека и способствующих повышению качества его жизни в условиях окружающей среды, в связи с чем активно развивается направление совершенствования детектирующих элементов воздуха — газовых сенсоров. В качестве чувствительного элемента, в том числе, выступают тонкие пленки — квази-2D-структуры оксидов металлов [1–3]. Высокое соотношение между площадью поверхности и объемом делает подобные структуры идеальными кандидатами для разработки на их основе сенсорных устройств различного назначения, включая газовые датчики, датчики влажности, фотодетекторы и биосенсоры [2].

Среди большого количества разновидностей оксидов металлов выделяется оксид меди (CuO), который относится к группе полупроводников с проводимостью *p*-типа [4]. Материалы на основе оксида меди нетоксичны и являются сравнительно недорогими, поэтому они являются весьма выгодными с экономической точки зрения. Эти материалы широко применяются в фотогальванике, используются при создании литий-ионных батарей и электрохромных устройств, суперконденсаторов и автоэмиссионных катодов [5,6].

Для эффективного применения любого материала необходимо проведение прогностического моделирования, выявляющего его лучшие свойства и, как следствие, вектор развития его использования [7–9]. Теоретические исследования физических свойств 2D-/3D-оксида меди проводятся *ab initio* и полуэмпирическими методами, в частности, методом функционала плотности (DFT) и методом функционала плотности с самосогласованием поля по заряду в приближении сильной связи (SCC DFTB). При этом физически корректные результаты получаются при правильном расчете зонной структуры, которая определяет электронные, проводящие и оптические свойства. Для кристаллов оксида меди CuO существуют проблема корректного расчета зонной структуры и, как следствие, определения запрещенной зоны (щели E_{gap}). Из экспериментальных данных известно, что $E_{gap} = 1.51$ eV [10–14], однако даже метод DFT, реализованный в разных программных пакетах, не обеспечивает эту величину щели и дает значение в интервале (1.40–1.48 eV) [15,16]. При этом метод DFT требует больших затрат вычислительных ресурсов при расчете электронной структуры, чья атомистическая ячейка содержит тысячи и более атомов. Альтернативой методу DFT является метод SCC DFTB, который дает возможность исследования материалов с кристаллическими суперъячейками, содержащими несколько тысяч атомов, в электронный состав которых входят атомы с электронами типа *s*-, *p*-, *d*- и *f*-электронами [17–19].

Однако качество результатов расчетов в этом методе непосредственно определяется так называемой „параметризацией“, которая заключается в наличии эффективного набора базисных функций Слэйттера-Костера (Slater-Koster-files или skf-files), который включает в себя две части: первая часть, называемая „электронной частью“, содержит интегральные таблицы — элементы гамильтониана и матрицы перекрытия; вторая часть, называемая „отталкивательной частью“ состоит из потенциалов отталкивания пар атомных ядер и записывается в виде сплайнов. Наличие двух частей параметризации позволяет рассчитывать как энергетические характеристики структуры, так и осуществлять молекулярную динамику и поиск равновесной конфигурации атомистической структуры кристаллических суперъядер. На сегодняшний день известно несколько наборов параметров: matsci-0-3 [20], pbc-0-3 [21], mio-0-1 [22], 3ob-3-1 [23] и другие, которые доступны на сайте dftb.org [24]. Указанные наборы описывают взаимодействия атомов химических элементов с 1-го по 20-й номера периодической таблицы Менделеева и элементы Ti, Fe, Ag, Au, As, Ga, Sc, Co, Ni, Zn и Eu. Недостатком указанных наборов является невозможность корректного расчета зонной структуры некоторых пар атомов. В частности, для оксида меди набор matsci-0-3 существенно завышает величину щели (~ 3 eV) относительно значений E_{gap}, полученных методом DFT и экспериментально полученного значения. Кроме того, указанный набор некорректно рассчитывает проводящие свойства кристалла относительно экспериментальных измерений. Цель настоящей работы заключается в расширении возможностей метода SCC DFTB разработкой нового набора параметров Слэйттера-Костера (sk-files — СК-файлы), включающего электронную и отталкивательную части, для корректного расчета электронной структуры и исследования проводящих свойств кристалла оксида меди.

1. Математическое моделирование: подходы и методы

1.1. Основы параметризации метода SCC-DFTB

Параметризация метода основывается на достижении удовлетворительного согласия исследуемых в рамках SCC DFTB характеристик (в данном случае характеристик зонной структуры и ее профиля) с эталонными, полученными с помощью DFT-метода, коррелирующими с экспериментальными в пределах погрешности $\pm 5\%$.

Метод SCC DFTB — это квантовый полуэмпирический метод, основанный на приближении сильной связи, использующий линейную комбинацию атомных орбиталей [25,26]. Выражение для полной энергии E_{tot} включает в себя энергию зонной структуры E_{band} , поправку SCC к гамильтониану E_{sc} и отталкивательный потенциал E_{rep} . Полная энергия задается следующим

уравнением (1):

$$E_{tot} = E_{band} + E_{sc} + E_{rep}. \quad (1)$$

Энергия зонной структуры E_{band} вычисляется путем суммирования собственных значений ϵ гамильтониана, соответствующих заполненным электронным уровням. Элементы матрицы гамильтона записываются в следующем виде:

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \psi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[\rho^0] | \psi_\nu \rangle, \quad (2)$$

где ψ_μ , ψ_ν волновые функции, V_{eff} — эффективный потенциал, определяющийся энергией взаимодействия орбиталей μ и ν , которые принадлежат двум атомам a и b . Электронная плотность ρ^0 представлена суммой электронной плотности на атоме a и поправки, обусловленной атомом b : $\rho_a^0 + \delta_{ab}\rho_b^0$. Одноцентровые интегралы записываются в виде: $H_{\mu\nu}^0 = \delta_{\mu\nu}\epsilon_\mu$ (при условии равенства орбиталей $\mu = \nu$) [27], где ϵ_μ — это собственные значения соответствующих матричных элементов в изолированном атоме, и $\delta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}$ — матрица перекрытия. Эти интегралы вычисляются на одной атомной орбитали и описывают взаимодействия, которые происходят на одном атоме, поэтому называются одноцентровыми. Двухцентровые интегралы $H_{\mu\nu}^0$ и $S_{\mu\nu}$ вычисляются заранее и заносятся в таблицы СК-файлов, которые используются в методе SCC DFTB. Указанные интегралы являются функциями расстояния и пространственного расположения атомов и вычисляются с использованием правил преобразования Слэйттера-Костера [28,29]. Недиagonальные элементы гамильтониана описываются уравнением (2), а диагональные элементы — уравнением (3) [30]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[\rho^0] + V_{conf} \right] \psi_\nu(r) = \epsilon_\nu \psi_\nu(r), \quad (3)$$

где r — расстояние, V_{conf} — это полиномиальный ограничивающий потенциал, определяющийся выражением (4):

$$V_{conf} = \left(\frac{r}{r_0} \right)^s, \quad (4)$$

где r_0 и s — это эмпирические параметры, которые могут быть выбраны любыми для каждого из различных орбитальных угловых моментов и электронной плотности ρ^0 . Данный потенциал обеспечивает удержание электронной плотности в сферической области радиуса r вблизи атома. Как правило, параметр r_0 имеет величину приблизительно в два раза большую ковалентного радиуса атома [31]. С увеличением степени полинома s (называемой степенью или мощностью ограничения) сжатие электронной плотности происходит более резко и на малых расстояниях. Именно за счет подбора параметров r_0 и s (для каждого углового момента атома, вплоть до f -орбитали) удается добиться идентичности зонных структур, полученных методами SCC DFTB

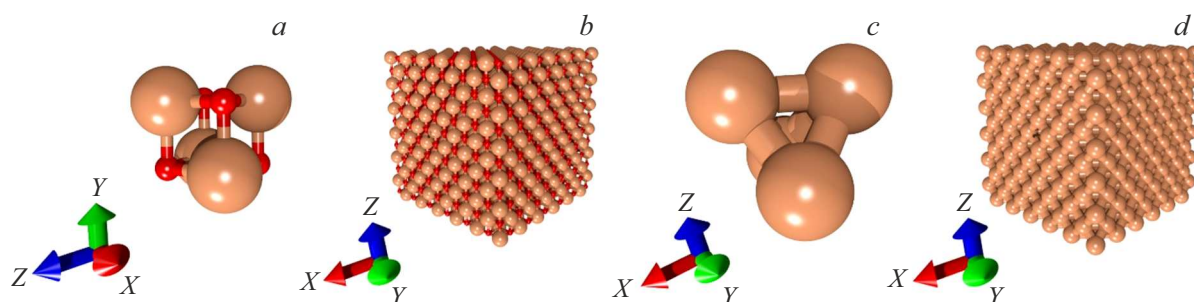


Рис. 1. Модель оксида меди CuO (*a,b*) и металлической меди Cu (*c,d*). Элементарная ячейка (*a* — CuO, *c* — Cu) и элемент кристалла (*b* — CuO, *d* — Cu). Красным цветом показан кислород, коричневым — медь.

и DFT. Используемая в настоящей работе программа „SKprogs“ [32] позволяет варьировать параметры r_0 и s для каждой орбитали атома.

Второе слагаемое уравнения (1) — энергия, вводимая с целью учета изменения электронной плотности, возникающего из-за взаимодействия атомов в системе друг с другом. E_{scc} выражается формулой (5):

$$E_{scc} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta}, \quad (5)$$

где $\Delta q_{\alpha} = \int \delta \rho_{\alpha}^0(r) dr^3$ — это флуктуация δ плотности заряда ρ_{α}^0 атома α , которая вычисляется при помощи метода Малликена [33]; $\gamma_{\alpha\beta}$ — это параметр, отвечающий за кулоновское взаимодействие пар атомов. Данный параметр также включает в себя обменно-корреляционное взаимодействие и параметры Хаббарда. Они рассчитываются для любого атома в рамках приближения локальной плотности теории функционала плотности (LDA-DFT) [34] или в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA-DFT) [35], которое используется в настоящей работе.

Последнее слагаемое уравнения (1) E_{rep} описывает отталкивание между ядрами, которое не было учтено в E_{band} и E_{scc} . Данное взаимодействие представляется в виде суммы парных потенциалов между атомами i, j по формуле (6):

$$E_{rep} = \sum_{i < j} V_{rep,i,j}(r_{i,j}), \quad (6)$$

где $V_{rep,i,j}$ — отталкивательный потенциал. Его поиск является линейной регрессионной задачей при использовании полиномиальных функций. Примером отталкивающего потенциала может служить выражение (7):

$$V_{rep}(r) = \sum_{p=2}^6 c_p (r_{cut} - r)^p, \quad (7)$$

где r_{cut} — это радиус отсечки, он выбирается между расстояниями до первого и второго ближайшего соседа рассматриваемой пары атомов; c_p — весовой коэффициент. Как правило, потенциал V_{rep} должен быть

короткодействующим и убывающим по мере увеличения расстояния между атомами. В настоящей работе поиск и построение потенциала отталкивания осуществлялось с использованием программы „Tango“ [36], в которой варьировались значения радиуса отсечки, и наименьшей и наибольшей степеней полинома.

1.2. Атомистические модели кристаллических ячеек

Объектом исследования были выбраны структуры CuO с кубической кристаллической решеткой и группой симметрии $F\bar{m}3m$, ячейка которой состоит из четырех атомов меди и четырех атомов кислорода, и металлическая медь Cu с кубической кристаллической решеткой и аналогичной группой симметрии, чья элементарная ячейка состоит из четырех атомов меди, поскольку они имеют широкое применение в промышленности, химии, как компоненты наноструктур [37–39]. Постоянная решетки CuO равна 4.233 Å, Cu — 3.577 Å, что согласуется с экспериментальными данными [40,41]. Вид указанных структур представлен на рис. 1. Цветными стрелками показаны направления осей в декартовой системе координат.

1.3. Общая схема получения параметров Слэтера-Костера

Для получения электронных конфигураций исследуемых атомов использовался программный пакет „SKprogs“, для поиска потенциалов отталкивания — „Tango“. На рис. 2 представлена общая блок-схема получения двух частей набора параметров. Механизм создания параметров здесь справедлив для любых пар атомов элементов таблицы Менделеева. Блок-схема составлена на основе существующих методик создания электронной [32] и отталкивательной [36] частей. Особенностью, предложенной в настоящей работе, является принцип верификации полученных результатов и анализ погрешностей метода.

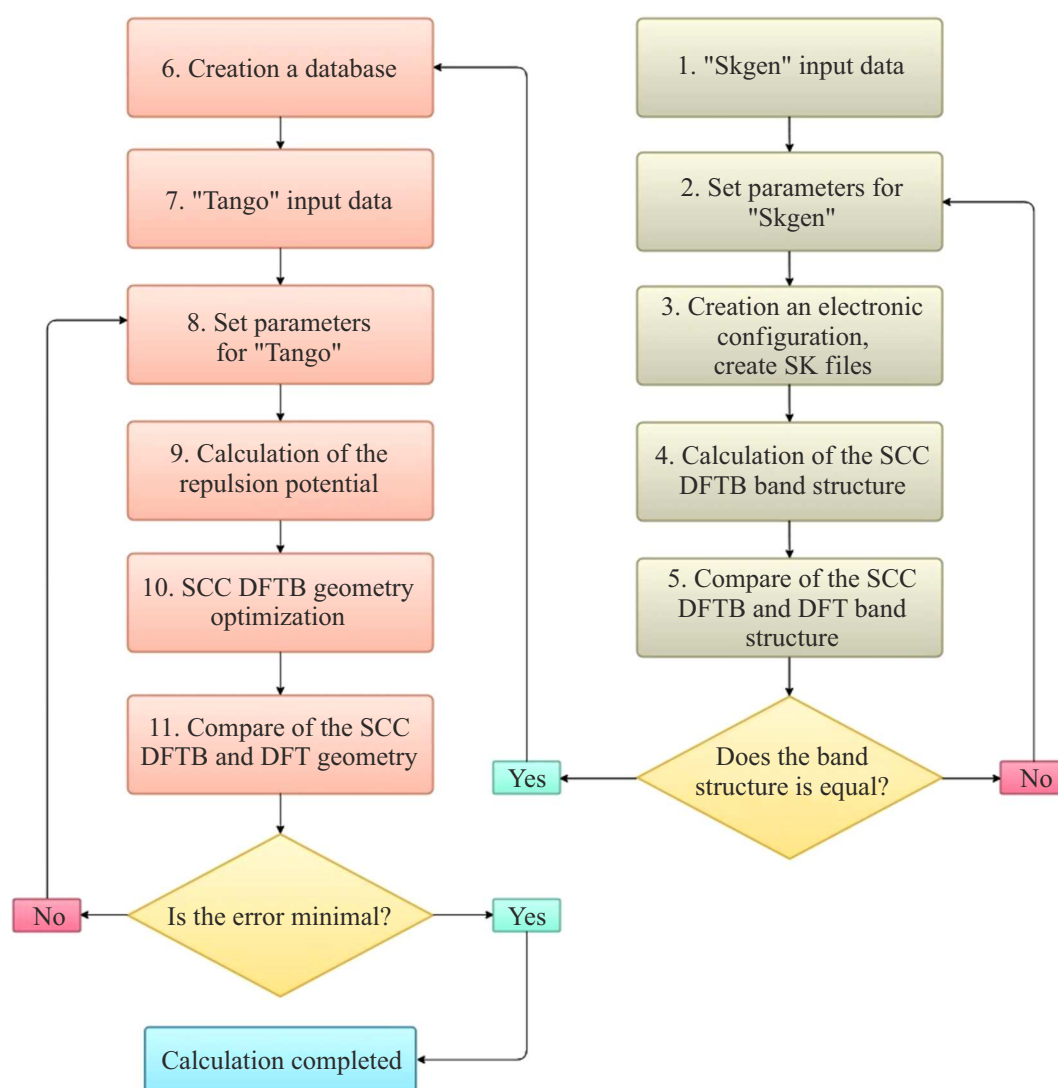


Рис. 2. Блок-схема получения набора параметров.

1.4. Получение электронной части набора параметров

На первом шаге задаются вводные данные в программу „SKprogs“. Такие как тип, масса, конфигурация электронной оболочки атома (или пары атомов). Вторым шагом вносятся параметры для расчета интегралов перекрытия, параметров Хаббарда и одноцентровых интегралов. Здесь величина r_0 (см. уравнение (4)) для волновых функций задается как удвоенный ковалентный радиус атома (начальное значение), а для плотности как утроенный ковалентный радиус. Параметр степени ограничения s равен 2, поскольку использование такого значения данной величины показывает правильные результаты (например, в наборе pbc-0-3).

На третьем шаге вычисляются двухцентровые интегралы, необходимые для получения электронной конфигурации набора атомов. С использованием полученных ранее электронных конфигураций вычисляется зонная

структура исследуемых объектов методами SCC DFTB и реализованным в коде GPAW [42] методом DFT.

На пятом шаге происходит сравнение зонных структур, полученных методами SCC DFTB и DFT. Если результат неудовлетворительный, то, используя метод COBYLA (Constrained Optimization BY Linear Approximation), происходит последовательный выбор различных вариантов входных параметров. Целевой функцией здесь является минимум разницы между величиной энергии каждой точки зоны на определенной точке обратного пространства для DFT- и SCC DFTB-методов.

Для исследуемых в настоящей работе структур пятый шаг был изменен. Для получения набора параметров: перед запуском оптимизации параметров методом COBYLA в нашем случае происходил перебор величины r_0 для каждой орбитали атомов. После нахождения областей минимума разницы зонных диаграмм DFT и SCC

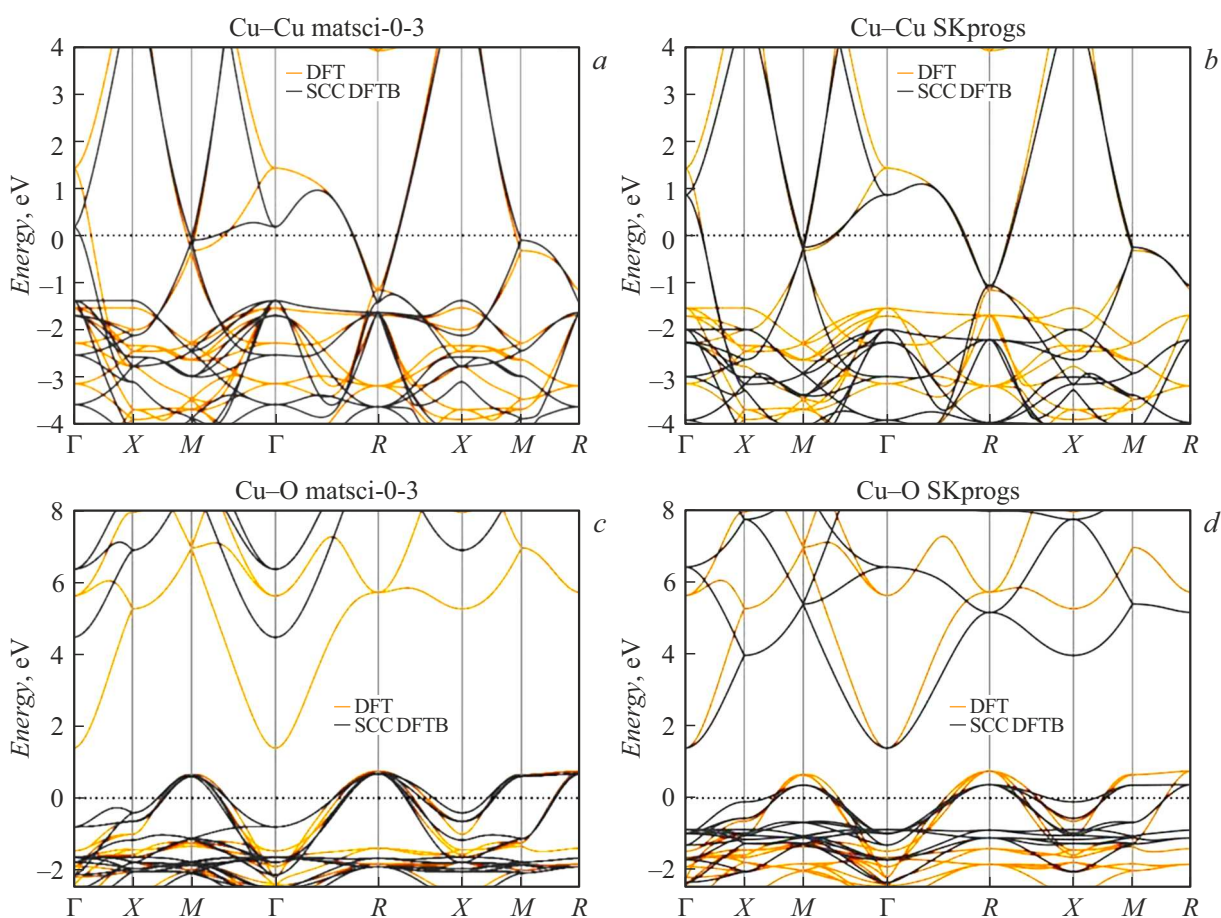


Рис. 3. Зонные структуры металлической меди (Cu-Cu), полученные при использовании параметров matsci-0-3 (a) и параметров настоящей работы (b). Аналогично для оксида меди (Cu-O) с параметрами matsci-0-3 (c) и параметрами из настоящей работы (d).

DFTB запускалась оптимизация параметров методом COBYLA для более точного нахождения оптимальной величины r_0 . Далее если разница между SCC DFTB и DFT меньше 5%, то осуществляется переход к следующему глобальному шагу — получению потенциала отталкивания (шаг 6). Если разница неудовлетворительна, то возврат к шагу 2.

На рис. 3 представлены зонные структуры кристаллов Cu и CuO, полученные с использованием параметров matsci-0-3 и параметров из настоящей работы в сравнении с DFT-расчетом программы GPAW. Точки обхода зоны Бриллюэна соответствуют 3D-кристаллу меди и оксида меди. Желтым цветом показан метод DFT, черным — SCC-DFTB с соответствующими параметрами. Энергия Ферми принята за нулевое значение и отмечена пунктирной линией.

1.5. Получение отталкивательной части набора параметров

После получения электронной части параметров, используя *skf файлы из пятого шага, можно переходить к

получению отталкивательной части, к расчету потенциалов отталкивания.

Шестой шаг заключается в поочередной записи геометрических и энергетических параметров после однократной DFT-оптимизации при пошаговом изменении первоначальной атомистической структуры (сжатие, растяжение, скручивание и отрыв атома) исследуемых суперъячеек. В настоящей работе суперъячейки были изотропно масштабированы в диапазоне объема от 99 % до 131 % от изначального с шагом в 1 %.

Вводные данные для программы „Tango“: тип, конфигурация электронной оболочки, максимальный угловой момент, используемая база данных.

Восьмым шагом задаются значения для минимального ($r_{\min}$) и максимального (r_{cut}) расстояния между атомами, при котором определяется потенциал отталкивания. Также задается степень полинома (см. уравнение (7)).

На девятом шаге вычисляется потенциал отталкивания в программе „Tango“. Результаты записываются в ранее полученные СК-файлы, содержащие электронную конфигурацию.

Десятым шагом происходит варьирование координат и длин векторов трансляции в структуре для поиска

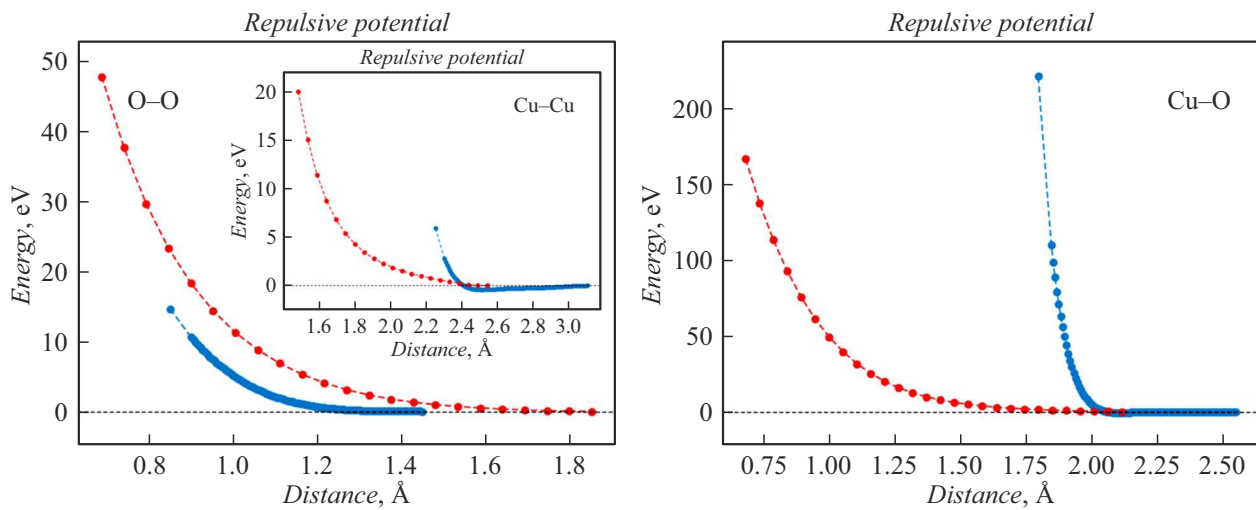


Рис. 4. График потенциала отталкивания пар атомов. Красным цветом показан потенциал из набора matsci-0-3, синим — полученный в настоящей работе.

минимума полной энергии с использованием полученных на предыдущем шаге потенциалов отталкивания исследуемых пар атомов методом SCC DFTB.

На последнем шаге происходит сравнение полученной на предыдущем шаге атомистической структуры с принятой за эталонную, полученную методом DFT. Сравниваются длины векторов трансляции структур и длины межатомных связей. Погрешность вычисляется в процентном отношении по каждой величине, после чего вычисляется суммарная погрешность для данной структуры. Если величина погрешности меньше 5%, то расчет окончен. В ином случае — возврат к шагу 8 с другими параметрами.

Полученные в настоящей работе потенциалы отталкивания для исследуемых пар атомов в сравнении с аналогичными сплайнами из набора matsci-0-3 представлены на рис. 4.

В итоге получен новый набор параметров Слейтера-Костера для Cu- и CuO-кристаллов, который обеспечивает совпадение величины запрещенной зоны с экспериментом, близость результатов оптимизации атомистической структуры к результатам DFT. Погрешность расчетов не более 1.5%

2. Результаты

2.1. Оптимизация атомистической структуры

Проверка полученных потенциалов отталкивания производилась посредством оптимизации исследуемых атомистических структур. Процесс оптимизации заключался в поиске геометрических параметров (длин векторов трансляции, координат атомов), при которых наблюдался глобальный минимум энергии. Сравнение результатов оптимизации при использовании параметров, полученных в настоящей работе, с параметрами matsci-0-3 и

результатами DFT-оптимизации (принятой за эталон) приведено в таблице.

Нулевая ошибка соответствует полному совпадению сравниваемой величины с эталонным значением. Расчет величины ошибки проводился по формуле (8):

$$L_{error} = \left| \frac{(L_{DFT} - L_{params})}{(L_{DFT} + L_{params})} \right| / 2 \cdot 100\%. \quad (8)$$

Величина средней ошибки рассчитывалась как среднее арифметическое значение суммы всех величин ошибки L_{error} .

Как можно заметить, ошибка с использованием параметров из настоящей работы по сравнению с набором matsci-0-3 для металлической меди (Cu-Cu) снизилась в девять раз, для оксида меди (Cu-O) — в полтора. На рис. 5 представлены модели исследуемых структур, оптимизация геометрических параметров которых производилась методом DFT, а также методом SCC DFTB с параметрами matsci-0-3 и параметрами настоящей работы.

При использовании параметров, полученных в настоящей работе, положения атомов визуально не изменяются относительно DFT-оптимизации. Для набора matsci-0-3 существует ошибка в положениях атомов, что выделено красным цветом на рис. 5, с.

2.2. Расчет проводимости

Полученные параметры были использованы для вычисления электропроводности оксида меди с помощью теории квантового транспорта электронов. График функции пропускания T в зависимости от энергии представлен на рис. 6. Сопротивление вычислялось с помощью теории квантового транспорта электронов с применением формализма Ландауэра-Буттикера и аппарата функций Грина-Келдыша [43]. Он позволяет рассчитать

Сравнение результатов оптимизации атомистической структуры

Сравниваемая величина	Cu-Cu		O-O		Cu-O	
	matsci-0-3 ошибка, %	Данная работа ошибка, %	matsci-0-3 ошибка, %	Данная работа ошибка, %	matsci-0-3 ошибка, %	Данная работа ошибка, %
Длина вектора трансляции по оси X	4.54	0.02	—	—	2.78	0.004
Длина вектора трансляции по оси Y	4.54	0.02	—	—	2.78	0.004
Длина вектора трансляции по оси Z	4.54	0.02	—	—	2.78	0.004
Длина связи	0.77	0.01	1.49	1.07	0.67	0.07
Средняя ошибка	3.60	0.40	1.49	1.07	2.23	1.26

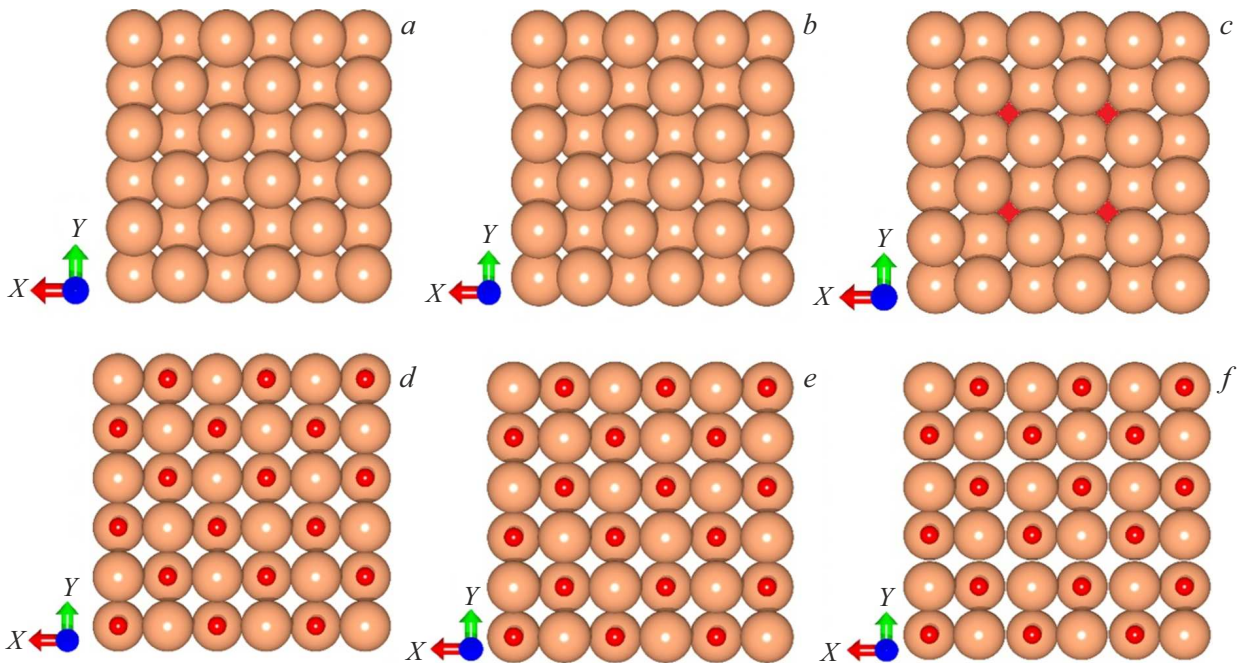


Рис. 5. Результаты оптимизации атомистической структуры. Эталонная суперъячейка меди (a) и оксида меди (d); оптимизированная с параметрами из настоящей работы суперъячейка меди (b) и оксида меди (e); оптимизированная с параметрами matsci-0-3 суперъячейка меди (c) и оксида меди (f).

электропроводность на основе функции пропускания электронов $T(E)$:

$$G = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) F_T(E - E_F) dE,$$

(9)

где e — заряд электрона; h — постоянная Планка; e^2/h — квант проводимости, величина для единственного канала проводимости. Это значение удваивается для учета спина электронов; $F_T(E)$ — так называемая функция теплового уширения, рассчитываемая по фор-

муле (10):

$$F_T(E) = \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}\left(\frac{E}{2k_B T}\right),$$

(10)

где k_B — постоянная Больцмана; T — температура. По приведенным формулам было вычислено, что проводимость G кристалла CuO равна $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}$. Сопротивление R соответственно $2.7 \cdot 10^3 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$. Данное значение согласуется с экспериментальным, лежащим в пределах $10^2 - 10^4 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ [44,45]. Это подтверждает корректность полученных параметров и их применимость в решении практических задач.

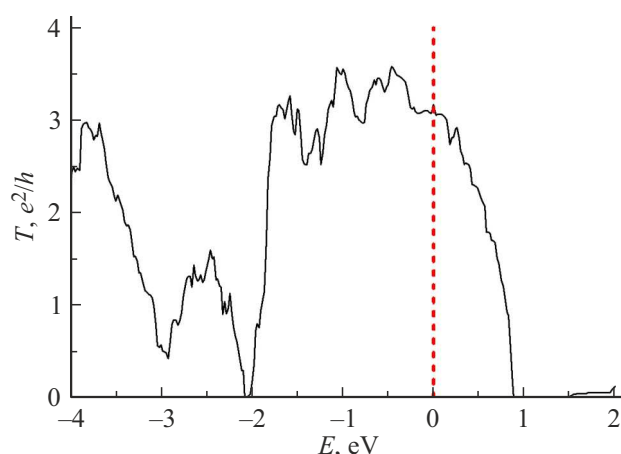


Рис. 6. График функции пропускания для CuO. Красной линией отмечен уровень Ферми.

Заключение

Разработана новая параметризация в виде наборов Слэйттера-Костера для кристаллов оксида меди и металлической меди. Показано, что зонная структура с этой параметризацией, рассчитанная по методу SCC DFTB, повторяет зонную структуру, вычисленную DFT-методом, при этом ширина запрещенной зоны CuO также совпадает. Аналогично результаты оптимизации атомистической структуры исследуемых кристаллов совпадают с точностью до 1%. Было измерено сопротивление кристалла с помощью по теории квантового транспорта Ландауэра-Буттикера, результат в 2.7 kΩ согласуется с экспериментальными данными. Это открывает широкие возможности в области прогностического моделирования. В частности, благодаря результатам работы появляется возможность исследовать оксид меди в качестве детектирующего элемента газовых сенсоров. Для подобных исследований требуется большая ячейка, чтобы при посадке аналитов на поверхность они не взаимодействовали друг с другом. Дополнительная сложность заключается еще и в том, что в исследовании требуется поверхность, для чего нужно чтобы определенное количество тонких слоев структуры имели электронные свойства трехмерного кристалла. Подобная методика ранее была апробирована для кристаллов оксида цинка (ZnO) [46]. Из-за указанных условий число атомов в ячейке может быть большим, что потребует значительных вычислительных ресурсов. Преодолеть все указанные сложности можно успешно с применением новой параметризации метода SCC DFTB.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Steinhauer. *Chemosensors*, **9**, 51 (2021). DOI: 10.3390/chemosensors923–271
- [2] D. Nunes, A. Pimentel, A. Gonçalves, S. Pereira, R. Branquinho, P. Barquinha, E. Fortunato, R. Martins. *Semicond. Sci. Technol.*, **34**, 043001 (2019). DOI: 10.1088/1361-6641/ab011e
- [3] P.T. Moseley. *Meas. Sci. Technol.*, **28**, 082001 (2017). DOI: 10.1088/1361-6501/aa7443
- [4] H.J. Kim, J.H. Lee, *Sens. Actuators B Chem.*, **192**, 607 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2013.11.005
- [5] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-zadeh. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 5247 (2014). DOI: 10.1039/C4TC00345D
- [6] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang. *Prog. Mater. Sci.*, **60**, 208 (2014). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003
- [7] S. Zhaoxiang, R.I. Sosa, S.P.A. Bordas, A. Tkatchenko, J. Lengiewicz. *Intern. J. Eng. Sci.*, **204**, 104126 (2024). DOI: 10.1016/j.ijengsci.2024.104126
- [8] M. Damej, A. Molhi, H. Lgaz, R. Hsissou, J. Aslam, M. Benmessaoud, N. Rezki, H-S. Lee, D-E. Lee. *J. Molecular Structure*, **1273** 134232 (2023). DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.134232
- [9] Y. Han, L. Wu, Z. Wang, S. Wang, Z. Qian. *Mater. Today Commun.*, **34**, 105233 (2023). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.105233
- [10] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J.I. Nomoto. *Appl. Phys. Express*, **4**, (2011). DOI: 10.1143/APEX.4.062301
- [11] N. Serin, T. Serin, S. Horzum, Y. Celik. *Semicon. Sci. Technol.*, **20**, 398 (2005). DOI: 10.1088/0268-1242/20/5/012
- [12] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, G. Wisz, E. Rybak-Wilusz, M. Cholewa. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1033** 012002 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/1033/1/012002
- [13] J.-Y. Parka, C.-S. Kimb, K. Okuyamac, H.-M. Leed, H.-D. Jange, S.E. Leef, T.-O. Kima. *J. Power Sources*, **306**, 764 (2016). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.087
- [14] M. Ichimura, Y. Kato. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **16** (6), 1538 (2013). DOI: 10.1016/j.mssp.2013.05.004
- [15] N.J. Zainab, A.M. Hussein, M. Mahbubur Rahman, A. Amri, Zh.-T. Jiang. *Canadian J. Phys.*, **102** (5), 316 (2024). ISSN 0008-4204, DOI: 10.1139/cjp-2023-0241
- [16] M. Nolan, S. Elliott. *Phys. Chem. Chem. Phys.: PCCP*, **8**, 5350-8 (2006). DOI: 10.1039/b611969g
- [17] H. Liu, G. Seifert, C. Di Valentin. *J. Chem. Phys.*, **150** (9), 094703 (2019). DOI: 10.1063/1.5085190
- [18] G. Zheng, S. Irle, K. Morokuma. *Chem. Phys. Lett.*, **412** (1–3), 210 (2005). DOI: 10.1016/j.cplett.2005.06.105
- [19] S. Manzhos. *Chem. Phys. Lett.*, **643**, 16 (2016). DOI: 10.1016/j.cplett.2015.11.007
- [20] N. Jardillier, Ph.D. Thesis. Universite Montpellier II, (2006). <http://nicolas.jardillier.free.fr> (access date: 10.11.2024).
- [21] E. Rauls, R. Gutierrez, J. Elsner, Th. Frauenheim. *Sol. State Comm.*, **111**, 459 (1999). DOI: 10.1016/S0038-1098(99)00137-4
- [22] M. Gaus, Q. Cui, M. Elstner. *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 931 (2011). DOI: 10.1021/ct100684s
- [23] M. Kubillus, T. Kubař, M. Gaus, J. Řezáč, M. Elstner. *J. Chem. Theory Comput.*, **11**, 332 (2015). DOI: 10.1021/ct5009137
- [24] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://dfbt.org/> (Дата обращения: 13.11.2024).

- [25] P. Koskinen, V. Mäkinen. *Comput. Mater. Sci.*, **47**, 237 (2009). DOI: 10.48550/arXiv.0910.5861
- [26] M. Wahiduzzaman, A.F. Oliveira, P. Philipsen, L. Zhechkov, E. van Lenthe, H.A. Witek, T. Heine. *J. Chem. Theory Comp.*, **9** (9), 4006 (2013). DOI:10.1021/ct4004959
- [27] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev.*, **59**, 1758 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758
- [28] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, R.A. Scholz. *Phys. Status Solidi B*, **217**, 41 (2000). DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(200001)217:1<41::AID-PSSB41>3.0.CO;2-V
- [29] J.C. Slater, G.F. Koster. *Phys. Rev.*, **94** (6), 1498 (1954). DOI:10.1103/physrev.94.1498
- [30] Y. Di, Q. Zongyang, L. Pai, L. Zhenyu. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **34** (10), 1116 (2018). DOI: 10.3866/PKU.WHXB201801151
- [31] B. Grundkötter-Stock, V. Bezugly, J. Kunstmann, G. Cuniberti, T. Frauenheim, T.A. Niehaus. *J. Chem. Theory Comp.*, **8** (3), 1153 (2012). DOI:10.1021/ct200722n
- [32] B. Aradi, T. van der Heide, B. Hourahine, Z. Hu, C. Köhler, T. Niehaus. [Source code] <https://github.com/dftbplus/skprogs>. (access date: 09.11.2024)
- [33] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955). DOI:10.1063/1.1740588
- [34] M. Lewin, E.H. Lieb, R. Seiringer. *Pure Appl. Analysis*, **2** (1), 35 (2020). DOI:10.2140/paa.2020.2.35
- [35] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, **46** (11), 6671 (1992). DOI: 10.1103/physrevb.46.6671
- [36] M. Van den Bossche, H. Grönbeck, B. Hammer. *J. Chem. Theory Comp.*, **14** (5), 2797 (2018). DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00039
- [37] R.K. Cheedarala, J.I. Song. *Intern. J. Heat and Mass Transfer*, **162**, 120391 (2020). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120391
- [38] L. Guo, F. Tong, H. Liu, H. Yang, J. Li. *Mater. Lett.*, **71**, 32 (2012). DOI: 10.1016/j.matlet.2011.11.105
- [39] J. Singh, A.K. Manna, R.K. Soni. *Appl. Surf. Sci.*, **530**, 147258 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147258
- [40] T. Chen, T. Zhang, G. Wang, J. Zhou, J. Zhang, Yu. Liu. *J. Mater. Sci.*, **47** (11), 4612 (2012). DOI: 10.1007/s10853-012-6326-1
- [41] K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.*, **39**, 1 (2014). DOI: 10.1080/10408436.2013.772503
- [42] J.J. Mortensen, A.H. Larsen, M. Kuisma, A.V. Ivanov, A. Taghizadeh, A. Peterson, A. Haldar, A.O. Dohn, C. Schäfer, E.Ö. Jónsson, E.D. Hermes, F.A. Nilsson, G. Kastlunger, G. Levi, H. Jónsson, H. Häkkinen, J. Fojt, J. Kangsabanik, J. Sodequist, J. Lehtomäki, J. Heske, J. Enkovaara, K.T. Winther, M. Dulak, M.M. Melander, M. Ovesen, M. Louhivuori, M. Walter, M. Gjerding, O. Lopez-Acevedo, P. Erhart, R. Warmbier, R. Würdemann, S. Kaappa, S. Latini, T.M. Boland, T. Bligaard, T. Skovhus, T. Susi, T. Maxson, T. Rossi, X. Chen, Y.L.A. Schmerwitz, J. Schiøtz, T. Olsen, K.W. Jacobsen, K.S. Thygesen. *J. Chem. Phys.*, **160**, 092503 (2024). DOI: 10.1063/5.0182685
- [43] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press, 1995), 396 p.
- [44] A.A. Ogwu, T.H. Darma, E. Bouquerel. *J. Achievements Mater. Manufacturing Eng.*, **4** (1), 172 (2007).
- [45] L. De Los Santos Valladares, D.H. Salinas, A.B. Dominguez, D.A. Najarro, S.I. Khondaker, T. Mitrelías, C.H.W. Barnes, J.A. Aguiar, Y. Majima. *Thin Solid Films*, **520** (20), 6368 (2012). DOI: 10.1016/j.tsf.2012.06.043
- [46] O.E. Глухова, П.А. Колесниченко. *ЖТФ*, **94** (2), 315 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57088.245-23 [O.E. Glukhova, P.A. Kolesnichenko. *Tech. Phys.*, **69** (2), 300 (2024). DOI: 10.21883/00000000000]