

Хеморезистивный отклик тонких пленок SnO_2 при диссоциативной адсорбции спиртов и кетонов

© А.А. Петрунин,¹ О.Е. Глухова^{1,2}

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

² Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, 119048 Москва, Россия
e-mail: sacha.petrynin@gmail.com

Поступило в редакцию 25 декабря 2024 г.

В окончательном виде 25 декабря 2024 г.

Принято к публикации 25 декабря 2024 г.

В рамках метода *ab initio* проведено исследование процесса диссоциативной адсорбции спиртов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол) и кетонов (2-октанон, ацетон, циклогексанон, цикlopентанон) на поверхности тонкой пленки SnO_2 . Установлено, что количество атомов водорода, отрывающихся при диссоциативной адсорбции, не оказывает значительного влияния на энергию связи. Выявлено, что диссоциативная адсорбция приводит к появлению дополнительных пиков функции плотности состояний в валентной зоне, что вызывает гибридизацию электронных облаков атомов SnO_2 и аналитов и увеличение сопротивления. Показано, что хеморезистивный отклик при диссоциативной адсорбции в среднем выше для спиртов, чем для кетонов.

Ключевые слова: оксид олова, тонкие пленки, метод DFT, хеморезистивный отклик, газовые сенсоры, спирты, кетоны.

DOI: 10.61011/JTF.2025.05.60285.467-24

Введение

Создание мониторинговой системы, которая способна определить в воздухе наличие посторонней примеси и ее химический состав, стала одной из наиболее актуальных задач современной электроники. Хотя стандартные методы анализа, такие как оптическая спектроскопия и газовая хроматография с масс-спектрометрией, эффективны для этой цели, они требуют длительного времени для идентификации аналита, являются дорогостоящими и не подходят для использования в реальном времени или в полевых условиях [1].

В качестве чувствительного элемента подобных газовых детекторов могут выступать различные оксиды металлов, в частности, оксид цинка ZnO [2], оксид индия (In_2O_3) [3], оксид галлия (Ga_2O_3) [4] и борид ванадия (V_2O_5) [5]. Тем не менее оксид олова (SnO_2) считается одним из наиболее перспективных материалов для газовых сенсоров [6]. Этот широкозонный полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны около 3.6 eV выделяется своей электрической, оптической и химической стабильностью [7], что делает его многообещающим для использования в газовой сенсорике.

Как известно из работ [8,9], адсорбция аналитов на поверхности SnO_2 сопровождается вытеснением кислорода из тонкой оксидной пленки, которая в воздушной среде покрывает чистую поверхность SnO_2 . При этом аналит взаимодействует с адсорбирующей поверхностью силами Ван-дер-Ваальса, что, во многом из-за низкой энергии связи, ограничивает возможную чувствительность газовых детекторов на основе SnO_2 , но позво-

ляет использовать его многократно. Однако в близкой к вакууму среде преобладает химическая адсорбция, которая характеризуется ковалентным взаимодействием аналита и детектирующей поверхностью на основе SnO_2 , и часто приводит к диссоциации адсорбируемого аналита [10–12]. Такой газовый детектор может быть применим только однократно, но чувствительность его значительно выше.

Для того чтобы объяснить закономерности в протекании диссоциативной реакции применяются методы теории функционала плотности (DFT). Так, в работе [13] показано, что кислородные вакансии SnO_2 имеют решающее значение при диссоциативной адсорбции молекул CO на поверхности SnO_2 . В работе [14] выявлено, что диссоциативная адсорбция молекул ацетона и этанола на поверхности SnO_2 сопровождается высвобождением заряда, что способствует чувствительному отклику газодетектора. Несмотря на большое количество работ, посвященных диссоциативной адсорбции аналитов на поверхности SnO_2 в DFT-исследованиях, характер изменения чувствительности таких сенсоров остается неясным, поскольку не рассчитывается величина хеморезистивного отклика (отношения электрического сопротивления сенсора до и после адсорбции).

Целью данного *ab initio* исследования является — выявление закономерностей изменения хеморезистивного отклика в газовых сенсорах на основе SnO_2 при диссоциативной адсорбции молекул спиртов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол) и кетонов (2-октанон, ацетон, циклогексанон, цикlopентанон).

1. Методы исследования

Ab initio расчеты проводились в рамках DFT, реализованного в программном пакете Siesta [15]. Обменно-корреляционное взаимодействие моделировалось в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA), которое было параметризовано Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [16]. Для моделирования диссоциативной адсорбции молекул спиртов и кетонов, которое подразумевает дальнедействующее дисперсионное взаимодействие, была использована поправка Гримма (DFT-D2) [17,18]. В ходе исследования применялся полный базисный набор атомных орбиталей DZP, включающий поляризационные орбитали с отсечкой сетки 600 Ry и с $5 \times 5 \times 1$ Monkhorst–Pack set. Поиск равновесной конфигурации во всех расчетах осуществлялся с помощью Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE) [19], критерием сходимости расчета служила величина силы 0.04 eV/Å.

Энергия связи рассчитывалась как разность полной энергии E_{total} системы „поверхность + молекула аналита“ и энергий свободного аналита E_{mol} и адсорбирующей поверхности E_{surf} :

$$E_{bind} = E_{total} - (E_{surf} + E_{mol}). \quad (1)$$

Для расчета хеморезистивного отклика были вычислены величины сопротивления поверхности SnO₂ до и после посадки молекул спиртов и кетонов. Расчет электропроводности и сопротивления был реализован с применением теории квантового транспорта, представленного в рамках формализма Ландауэра–Буттикера [20] с использованием неравновесных функций Грина–Келдыша, реализованного в программе Transiesta [21,22]. В рамках этого подхода электропроводность рассчитывается по формуле:

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

где E_F — энергия Ферми; e — заряд электрона; h — постоянная Планка; F_T — функция, определяющая температурное уширение энергетических уровней; $T(E)$ — функция пропускания. Функции $F_T(E)$ и $T(E)$, зависящие от энергии электронных состояний E , определяются следующими выражениями:

$$F_T = \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right), \quad (3)$$

$$T(E) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \operatorname{Tr}[\Gamma_s(E) G_C^A(E) \Gamma_D(E) G_C^R(E)], \quad (4)$$

где k_B — постоянная Больцмана, $G_C^A(E)$, $G_C^R(E)$ — опережающая и запаздывающая матрица Грина, определяющие контакт с электродами; $\Gamma_s(E)$, $\Gamma_D(E)$ матрицы уширения для стока и истока [23]. Все расчеты сопротивления проводились с $50 \times 50 \times 1$ Monkhorst–Pack set. N — общее число k -точек.

2. Результаты

Для исследования диссоциативной адсорбции спиртов и кетонов на поверхности SnO₂ был выбран 3D-кристалл SnO₂ с тетрагональной кристаллической структурой ($P4_2/mnm$) с постоянными решетки $a = b = 4.832$ Å, $c = 3.243$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Детектирующая поверхность периодической тонкой пленки SnO₂ характеризовалась индексами Миллера (110) и постоянными решетки $a = 3.243$ Å, $b = 6.834$ Å, толщина пленки составила 6.446 Å (ячейка содержит 12 атомов). Размеры молекул аналита (например, площадь молекулы циклопентанона составляет $\sim 1.791 \times 4.538$ Å) таковы, что их посадка на поверхность тонкой пленки SnO₂ с указанными выше постоянными решетки неизбежно приведет к взаимодействию между соседними молекулами. Для того чтобы этого избежать, элементарная ячейка тонкой пленки SnO₂ была расширена до супер-ячейки $3 \times 2 \times 1$, которая содержит 72 атома, с постоянными решетки $a = 9.730$ Å, $b = 13.668$ Å. Супер-ячейка SnO₂ и фрагмент тонкой пленки SnO₂ представлен на рис. 1. Толщина пленки при этом не изменилась.

Результаты диссоциативной адсорбции кетонов на поверхности тонкой пленки SnO₂ представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, при диссоциативной адсорбции молекул 2-октанона и циклопентанона отделяются 2 атома водорода, тогда как при адсорбции ацетона и циклогексанона — только 1 атом водорода. Эти атомы водорода образуют химические связи с поверхностью тонкой пленки SnO₂. Также образуются химические связи C–O между молекулами 2-октанона, ацетона, циклогексанона и поверхностью SnO₂. Стоит отметить, что адсорбция циклопентанона происходит без образования связи C–O. Длины связей C–O при адсорбции кетонов представлены в таблице. Диссоциация кетонов на поверхности тонкой пленки SnO₂ приводит к перетеканию заряда между кетонами и пленкой SnO₂. Заряд молекул кетонов варьируется от $-0.057e$ до $0.217e$, причем максимальный положительный заряд наблюдается у молекулы циклогексанона, для которой также характерна максимальная длина химической связи C–O.

Диссоциативная адсорбция любой из молекул спиртов на поверхности тонкой пленки SnO₂ (рис. 3) происходит с отделением одного атома водорода, который химически связывается с тонкой пленкой SnO₂. Также, как и в случае с кетонами, образуется связь C–O между аналитом и детектирующей поверхностью. В отличие от кетонов все спирты отдают заряд тонкой пленке SnO₂, причем величина заряда молекул спиртов варьируется от 0.126 до 0.205e. В среднем спирты имеют заряд $= 0.170e$, в то время как заряд кетонов $= 0.084e$, что свидетельствует о более высоком хеморезистивном отклике у спиртов, чем у кетонов.

В таблице приведены значения энергии связи при диссоциативной адсорбции спиртов и кетонов на поверхности тонкой пленки SnO₂. Видно, что энергия связи в зависимости от аналита принимает значения

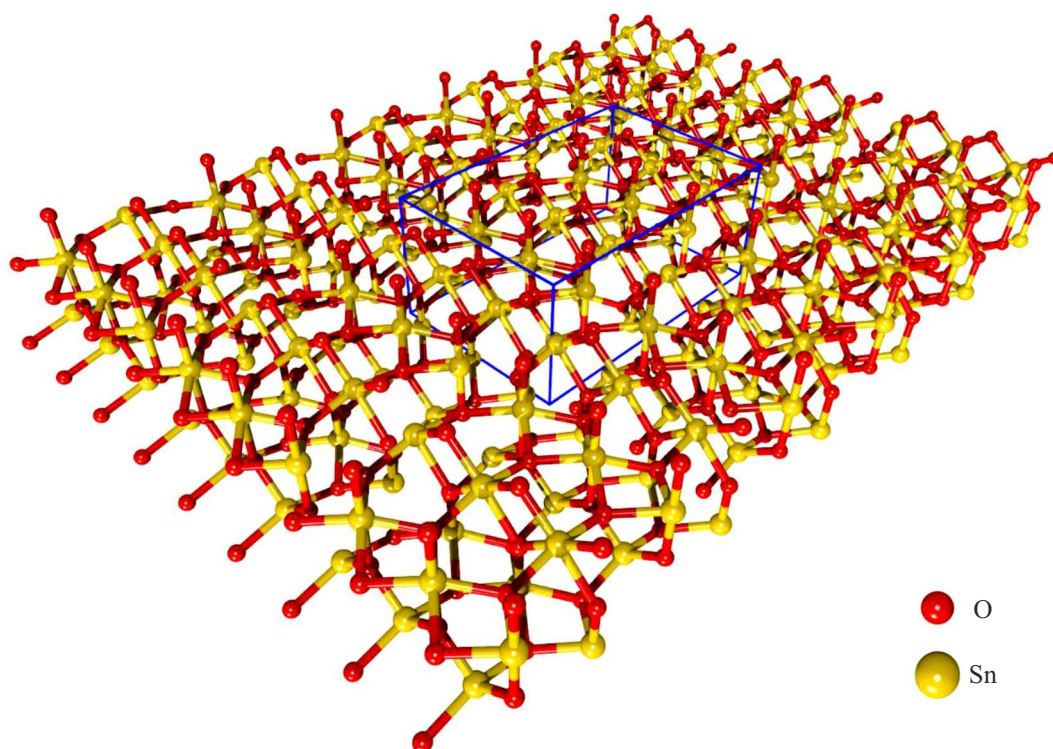


Рис. 1. Фрагмент тонкой пленки SnO_2 с индексами Миллера (110). Внутри прямоугольной границы изображена супер-ячейка тонкой пленки SnO_2 , на которую производилась посадка спиртов и кетонов.

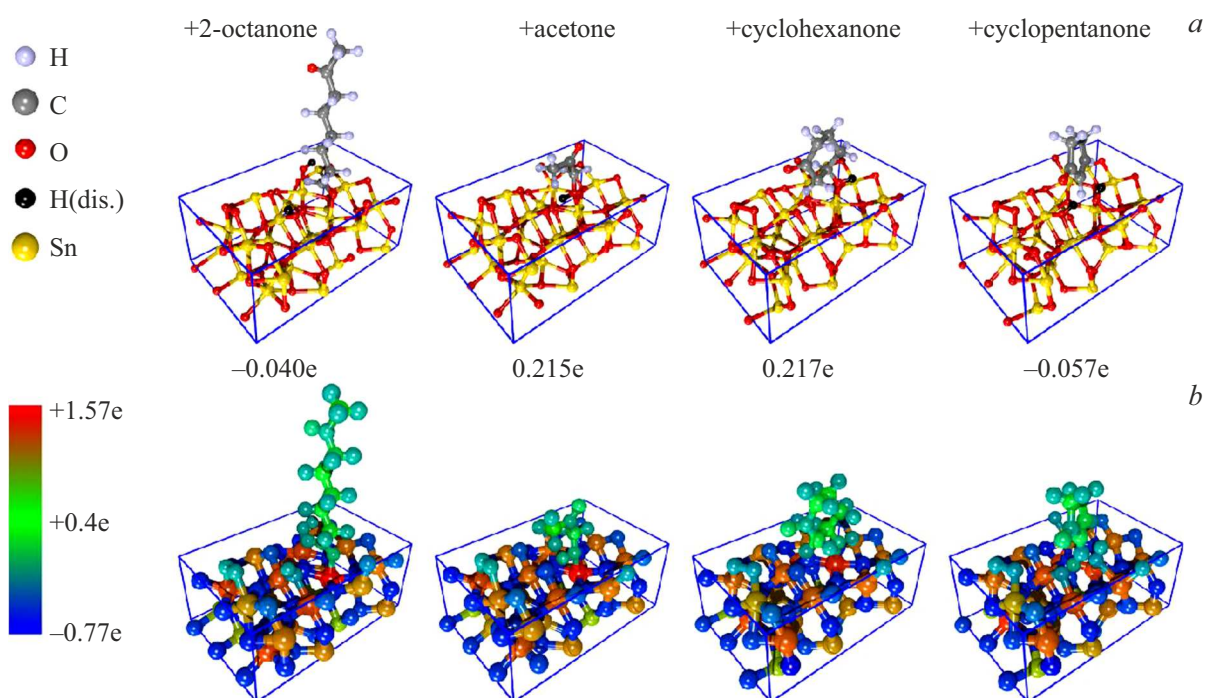


Рис. 2. DFT-моделирование взаимодействия между тонкой пленкой SnO_2 и молекулами кетонов (2-октанон, ацетон, циклогексанон, цикlopentanон): *a* — атомистические конфигурации; *b* — распределение заряда (рядом с каждой молекулой указан ее заряд). Атомы водорода, оторванные от молекул кетонов вследствие диссоциации обозначены на рисунке, как H (dis.).

от -16.52 до -13.02 eV. Такие высокие по модулю значения энергии связи подтверждают диссоциативный

характер адсорбции и, как будет видно ниже, свидетельствуют о росте сопротивления тонкой пленки SnO_2

Длина связи кислород–углерод $d(\text{C–O})$, энергия связи E_{bind} , энергия Ферми E_F , сопротивление R и хеморезистивный отклик Response тонких пленок SnO_2 при диссоциативной адсорбции спиртов и кетонов

	$d(\text{C–O}), \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{eV}$	E_F, eV	$R, \text{k}\Omega$	$\text{Response}, \%$
SnO_2	—	—	−7.24	4.20	—
$\text{SnO}_2 + 2\text{-octanone}$	1.252	−16.52	−5.53	14.10	335.71
$\text{SnO}_2 + \text{acetone}$	1.440	−14.10	−6.06	16.24	386.67
$\text{SnO}_2 + \text{cyclopentanone}$	1.496	−14.75	−5.55	76.74	1827.14
$\text{SnO}_2 + \text{cyclohexanone}$	—	−14.47	−5.60	67.03	1595.95
$\text{SnO}_2 + \text{butanol}$	1.490	−15.68	−5.84	91.66	2182.38
$\text{SnO}_2 + \text{ethanol}$	1.444	−16.24	−5.86	15.21	362.86
$\text{SnO}_2 + \text{isopropanol}$	1.458	−14.70	−6.27	12.54	298.57
$\text{SnO}_2 + \text{methanol}$	1.496	−13.02	−6.43	66.98	1594.76

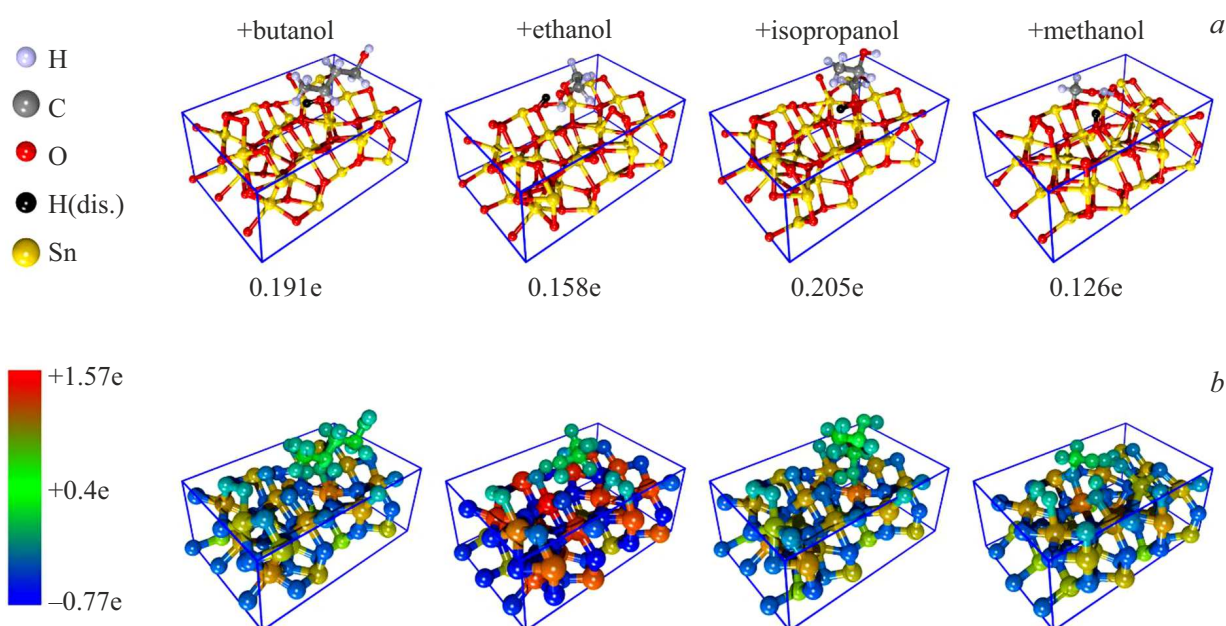


Рис. 3. DFT-моделирование взаимодействия между тонкой пленкой SnO_2 и молекулами спиртов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол): *a* — атомистические конфигурации; *b* — распределение заряда (рядом с каждой молекулой указан ее заряд). Атомы водорода, оторванные от молекул спиртов вследствие диссоциации, обозначены на рисунке, как H (dis.).

после адсорбции аналитов. При этом энергии связи кетонов и спиртов в среднем не отличаются. Так, для кетонов энергия связи в среднем = −14.96 eV, а для спиртов = −14.91 eV. Поскольку при диссоциации у всех спиртов отрывается один атом водорода, а у кетонов 1 либо 2 атома водорода, можно прийти к выводу, что количество атомов водорода, которые отрываются при диссоциации, не влияет на энергию связи.

На рис. 4 представлены функции проекционной плотности состояний (PDOS) при диссоциативной адсорбции молекул кетонов на поверхности тонкой пленки SnO_2 . Как видно из рисунка, до адсорбции кетонов (рис. 4, *a*) значительное число пиков функции плотности состояний (DOS) тонкой пленки SnO_2 приходится на валентную зону, т.е. уровни ниже уровня Ферми (ноль на графике). После диссоциативной адсорбции (рис. 4, *b–e*) кетонов происходит перераспределение

доступных электронных состояний тонкой пленки SnO_2 и появление дополнительных пиков DOS в валентной зоне вблизи уровня Ферми (т.е. в интервале от −0.5 до 0.5 eV). Так, при адсорбции 2-октанона (рис. 4, *b*), ацетона (рис. 4, *c*), циклогексанона (рис. 4, *d*) и циклопентанона (рис. 4, *e*) дополнительные пики появляются на энергии −0.08, −0.01, −0.06 и −0.06 eV соответственно. Стоит отметить, что во всех случаях дополнительные энергетические уровни кетонов приходятся на энергетические уровни тонких пленок SnO_2 , что говорит о гибридизации электронных орбиталей кетонов и SnO_2 . В конечном счете, такая гибридизация будет приводить к увеличению сопротивления тонкой пленки SnO_2 с адсорбированными молекулами спиртов относительно тонкой пленки SnO_2 до адсорбции и соответственно увеличению хеморезистивного отклика.

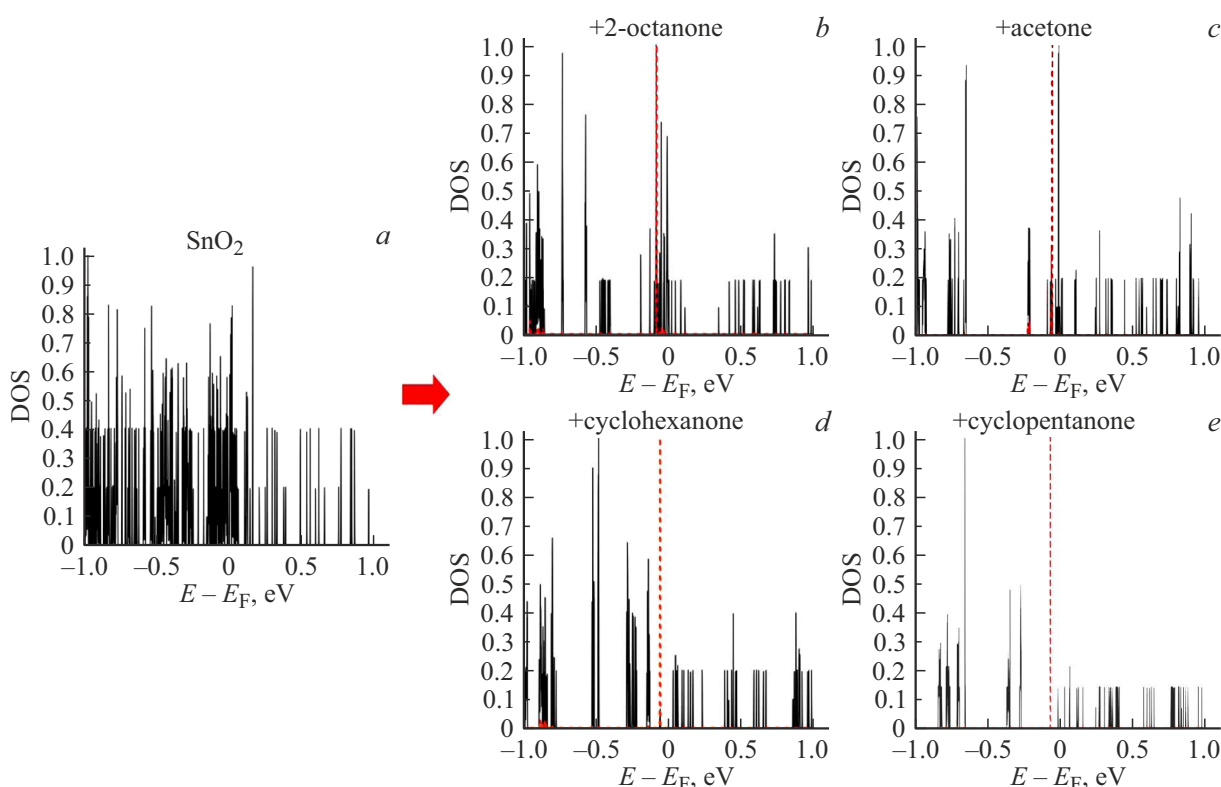


Рис. 4. PDOS: *a* — тонкой пленки SnO_2 до адсорбции кетонов; *b* — системы SnO_2 + 2-октанон; *c* — системы SnO_2 + ацетон; *d* — системы SnO_2 + циклогексанон; *e* — системы SnO_2 + циклопентанон. Значения интенсивности пиков нормированы на единицу. Уровень Ферми смещен в нуль. Пики интенсивности кетонов отмечены штрихованной линией.

К аналогичному выводу можно прийти из анализа PDOS тонкой пленки SnO_2 при диссоциативной адсорбции бутанола и этанола (рис. 5, *b, c*). Так, для этих молекул дополнительные пики плотности состояний появляются на энергии -0.08 и -0.06 eV соответственно. Однако при адсорбции изопропанола и метанола наблюдается более значительное число пиков вблизи уровня Ферми (т.е. в интервале от -0.5 до 0.5 eV). Так, при адсорбции изопропанола дополнительные пики (с интенсивностью более 0.1 rel.u.) можно обнаружить на энергии -0.13 , -0.12 , -0.11 , -0.1 , -0.06 , -0.05 , -0.03 eV. В то же время дополнительные пики метанола появляются на энергии -0.14 , -0.13 , -0.12 , -0.11 , -0.08 , -0.02 и 0.00 eV. Такое значительное число пиков функции плотности состояний для изопропанола и метанола по сравнению с бутанолом, этанолом приводит к изменению электрофизических характеристик материала и, в частности, более низким значениям энергии Ферми.

До диссоциативной адсорбции энергия Ферми тонкой пленки $\text{SnO}_2 = -7.24$ eV. После адсорбции энергия Ферми возрастает и принимает значения в интервале от -6.06 (ацетон) до -5.53 eV (2-октанон) в зависимости от посаженного кетона и от -6.43 (метанол) до -5.84 eV (бутанол) в зависимости от посаженной молекулы спирта. При этом минимальная энергия Ферми наблюдается при адсорбции изопропанола и метанола.

Стоит отметить, что в среднем энергия Ферми выше для кетонов (средняя энергия Ферми $= -5.69$ eV), чем для спиртов (средняя энергия Ферми $= -6.10$ eV).

Хеморезистивный отклик рассчитывался по формуле

$$Response = \frac{R_{surf}}{R_{surf+mol}} \cdot 100\%,$$

где R_{surf} — сопротивление адсорбирующей поверхности SnO_2 , $R_{surf+mol}$ — сопротивление поверхности SnO_2 при диссоциативной адсорбции одной из молекул спиртов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол) или кетонов (2-октанон, ацетон, циклогексанон, циклопентанон).

Результаты расчета приведены в таблице. Как можно видеть из таблицы, хеморезистивный отклик в среднем выше для спиртов (1109.64%), чем для кетонов (1036.37%). Стоит отметить, что коэффициент корреляции длины связи кислород-углерод $d(\text{C}-\text{O})$ и хеморезистивного отклика $Response = 0.58$, энергии связи E_{bind} и хеморезистивного отклика $Response = 0.29$ и энергии Ферми E_F и хеморезистивного отклика $Response = 0.16$, т.е. корреляция электрофизических параметров с хеморезистивным откликом невелика, т.е. корреляция электрофизических параметров системы с хеморезистивным откликом невелика. Основной вклад в изменение хеморезистивных свойств вносит изменение функции DOS при диссоциативной адсорбции анали-

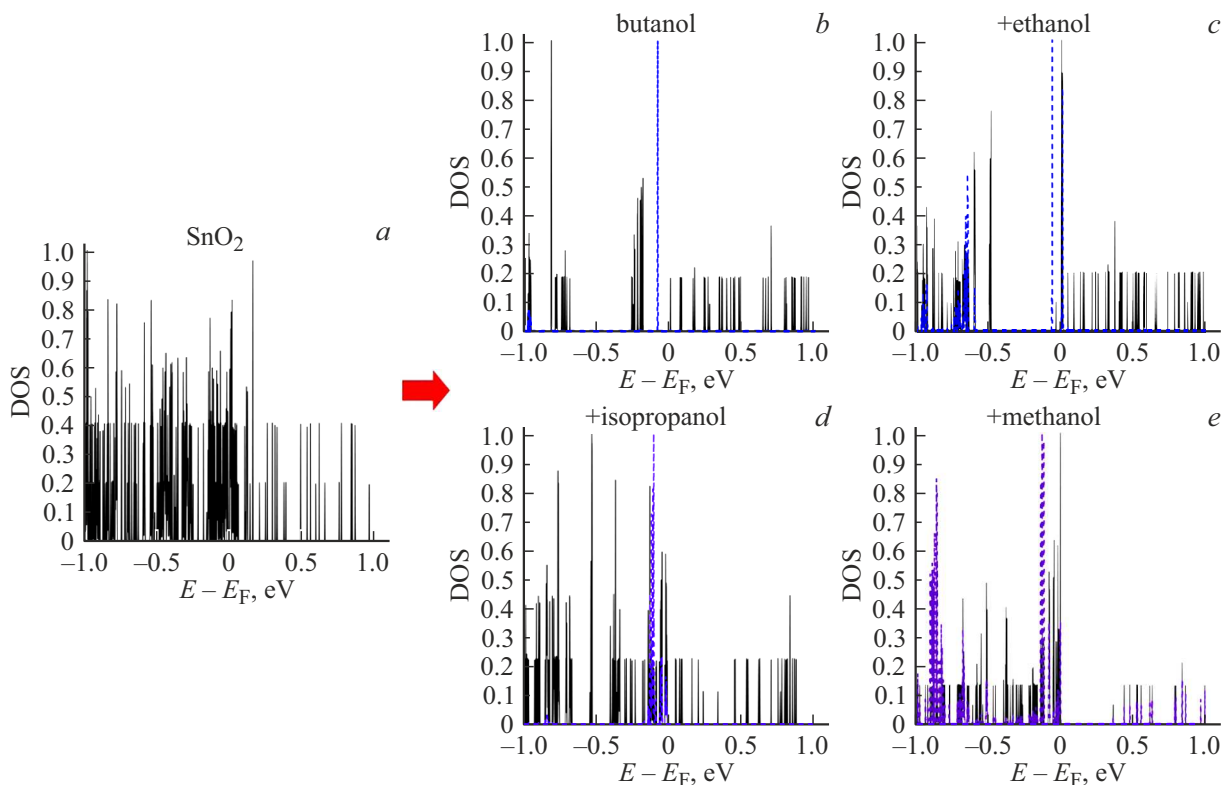


Рис. 5. PDOS: *a* — тонкой пленки SnO₂ до адсорбции кетонов; *b* — системы SnO₂ + бутанол; *c* — системы SnO₂ + этанол; *d* — системы SnO₂ + изопропанол; *e* — системы SnO₂ + метанол. Значения интенсивности пиков нормированы на единицу. Уровень Ферми смещен в ноль. Пики интенсивности спиртов отмечены штрихованной линией.

тов, а именно появление дополнительных энергетических уровней спиртов и кетонов, а также смещение энергетических уровней SnO₂. В работе [24] представлены результаты расчета хеморезистивного отклика при физической адсорбции спиртов (бутанол, этанол, изопропанол, бутанол) и кетонов (2-октанон, ацетон, циклопентанон, циклогексанон) на поверхности SnO₂, покрытой 10 атомами кислорода, что соответствовало образованию тонкой оксидной пленки на поверхности SnO₂ в воздушной среде. При сравнении с результатами этой работы видно, что при физической адсорбции на поверхности SnO₂ + 10O хеморезистивный отклик изменяется в интервале от 144.56 % до 188.67 %, в то же время при диссоциативной адсорбции от 298.57 % до 2182.38 % в зависимости от аналита. Таким образом, в воздушной среде образование тонкой оксидной пленки на поверхности SnO₂ приводит к снижению хеморезистивного отклика. Кроме того, как было показано в работе [25], повышение температуры снижает чувствительность сенсоров на основе SnO₂, поскольку меньшее число молекул вследствие теплового движения образует связь с детектирующей поверхностью.

Заключение

В рамках DFT-исследования диссоциативной адсорбции спиртов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол)

и кетонов (2-октанон, ацетон, циклогексанон, циклопентанон) на поверхности тонкой пленки SnO₂ были выявлены следующие основные закономерности:

1) количество атомов водорода, которые отрываются при диссоциативной адсорбции спиртов и кетонов на поверхности тонкой пленки SnO₂ не оказывает значительного влияния на энергию связи. Так, в среднем энергия связи кетонов отличается на 0.33 % от энергии связи спиртов;

2) диссоциативная адсорбция приводит к появлению дополнительных пиков функции плотности состояний преимущественно в валентной зоне. Эти пики накладываются на пики DOS тонкой пленки SnO₂, что приводит к гибридизации электронных облаков и увеличению сопротивления;

3) хеморезистивный отклик при диссоциативной адсорбции в среднем на 73.27 % выше для спиртов, чем для кетонов.

Основываясь на полученных результатах моделирования, можно сделать вывод, что детекторы на основе SnO₂ могут найти применения при детектировании спиртов и кетонов в среде близкой к вакууму.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Dhall, B.R. Mehta, A.K. Tyagi, K. Sood. *Sensors Int.*, **2**, 100116 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100116>
- [2] K.G. Krishna, G. Umadevi, S. Parne, N. Pothukanuri. *J. Mater. Chem. C*, **11** (12), 3906 (2023). <https://doi.org/10.1039/D2TC04690C>
- [3] Y. Shi, X. Li, X.F. Sun, X. Shao, H.Y. Wang. *J. Alloys Compd.*, **171190** (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171190>
- [4] N.N. Yakovlev, A.V. Almaev, V.I. Nikolaev, B.O. Kushnarev, A.I. Pechnikov, S.I. Stepanov, E.V. Chernikov. *Mater. Today Commun.*, **34**, 105241 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105241>
- [5] B.M. Babar, S.H. Sutar, S.H. Mujawar, S.S. Patil, U.D. Babar, U.T. Pawar, P.M. Kadam, P.S. Patil, L.D. Kadam. *Mater. Sci. Eng. B*, **298**, 116827 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116827>
- [6] X. Tian, Z. Hu, C. Jia, H. Wang, X. Wei. *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**1516 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111516>
- [7] Y. Masuda. *Sens. Actuators B Chem.*, **364**, 131876 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131876>
- [8] H. Bai, H. Guo, Y. Tan, J. Wang, Y. Dong, B. Liu, Z. Xie, F. Guo, D. Chen, R. Zhang, Y. Zheng. *Sens. Actuators B Chem.*, **340**, 129924 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129924>
- [9] P.G. Choi, N. Izu, N. Shirahata, Y. Masuda. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2** (4), 1820 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01945>
- [10] J. Zhang, G. Chen, Q. Liu, C. Fan, D. Sun, Y. Tang, H. Sun, X. Feng. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (39), e202209486 (2022). <https://doi.org/10.1002/anie.202209486>
- [11] E. Huang, N. Rui, R. Rosales, J. Kang, S. Nemsak, S.D. Senanayake, J.A. Rodriguez, P. Liu. *ACS Catal.*, **12** (18), 11253 (2022). <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03060>
- [12] C. Yang, Z. Li, J. Liu, Y. Zhang, H. Liang, J. Fang, X. Bai, T. Zhao. *Mater. Res. Bull.*, **150**, 111787 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111787>
- [13] M. Eslamian, A. Salehi, E. Nadimi. *Surf. Sci.*, **708**, 121817 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121817>
- [14] A.A. Abokifa, K. Haddad, J. Fortner, C.S. Lo, P. Biswas. *J. Mater. Chem. A*, **6** (5), 2053 (2018). <https://doi.org/10.1039/C7TA09535J>
- [15] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. *J. Phys. Condens. Matter.*, **14** (11), 2745 (2002). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77** (18), 3865 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [17] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, **27** (15), 1787 (2006). <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
- [18] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. *J. Chem. Phys.*, **132** (15), (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- [19] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, P. Gumbsch. *Phys. Rev. Lett.*, **97** (17), 170201 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.170201>
- [20] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas. *Phys. Rev. B*, **31** (10), 6207 (1985).
- [21] M. Brandbyge, J.L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, K. Stokbro. *Phys. Rev. B*, **65** (16), 165401 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165401>
- [22] N. Papior, N. Lorente, T. Frederiksen, A. García, M. Brandbyge. *Comput. Phys. Commun.*, **212**, 8 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.09.022>
- [23] O.E. Glukhova, D.S. Shmygin. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9** (1), 1254 (2018). <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.117>
- [24] M.A. Solomatin, M. Radovic, A.A. Petrunin, D.A. Kirilenko, A.S. Varezchnikov, G. Dubourg, M.Yu. Vasilkov, A.M. Bainyashev, A. Nesterovic, I. Kiselev, K.B. Kostin, Yu.P. Martynyuk, A.V. Gorokhovskiy, S.S. Volchikov, D.A. Zimnyakov, N.M. Ushakov, V.G. Goffman, M.K. Rabchinskii, O.E. Glukhova, V.V. Sysoev. *Chem. Eng. J.*, **474**, 145934 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145934>
- [25] A.A. Petrunin, O.E. Glukhova. *Materials*, **16** (1), 438 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16010438>