

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»

На правах рукописи



КОЛЕСНИЧЕНКО ПАВЕЛ АНДРЕЕВИЧ

**УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫМ ТРАНСПОРТОМ
В КВАЗИ-2D СЛОИСТЫХ ZnO- И CuO-ПЛЕНКАХ
МОДИФИКАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ**

1.3.5. — Физическая электроника
Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Глухова Ольга Евгеньевна

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Методы теоретического исследования наноструктур	11
1.1. Основы квантово-механического описания многоатомных систем	12
1.2. Теория метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB).....	17
1.2.1. Вычисление энергетических параметров	20
1.2.2. Параметризация Слэйтера-Костера метода SCC-DFTB	22
1.3. Метод определения равновесной атомной конфигурации суперъячеек	23
1.4. Теоретические основы моделирования электронного транспорта: формализм неравновесных функций Грина	24
1.5. Расчет электропроводности и функции пропускания электронов в теории Ландауэра-Буттикера	28
1.5.1. Функция пропускания	31
1.5.2. Формула Ландауэра	33
1.6. Метод Монкхорста-Пака	35
Заключение к первой главе	37
Глава 2. Атомная структура и электропроводность тонких пленок ZnO.....	39
2.1. Атомная структура ZnO.....	41
2.2. Методика построения атомистической модели квази-2D структуры ZnO, воспроизводящей электронные свойства объёмного кристалла	42
2.3. Энергетические закономерности адсорбции молекул газа на поверхности ZnO (11 $\bar{2}$ 0)	51
2.4. Закономерности изменения электропроводности квази-2D структуры ZnO (11 $\bar{2}$ 0) при взаимодействии с аналитами	53
Заключение ко второй главе	65
Глава 3. Атомная структура и электропроводность тонких пленок CuO	68
3.1. Схема модификации набора параметров Слэйтера-Костера.....	70
3.2. База данных для СК-параметризации	76

3.3. Сравнение геометрических параметров исследуемых суперъячеек.....	77
3.4. Апробация параметризации	87
3.5. Влияние внешнего и решётчатого кислорода на электропроводность квази-2D слоистой пленки CuO (111).....	90
Заключение к третьей главе	103
Заключение	106
Список публикаций по теме диссертации	107
Список литературы	108

Введение

Актуальность темы.

Квази-2D структуры оксидов металлов представляют собой один из наиболее перспективных классов функциональных материалов для современных устройств физической электроники, в частности для датчиков, принцип работы которых основан на изменении электропроводности тонких пленок при модификации их поверхности осаждающимися молекулами [1-4]. Широко востребованными в электронике представителями оксидов металлов являются квази-2D структуры ZnO и CuO. Оксид цинка является широкозонным полупроводником n-типа (~3.4 эВ) [1, 5], оксид меди (II) (CuO) – полупроводник p-типа с узкой запрещенной зоной (1.2 эВ) [2, 6]. В эксперименте модификация поверхности ZnO происходит путем адсорбции молекул-аналитов [4, 7], а модификация CuO – путем формирования/удаления точечных дефектов в поверхностном слое решетки [3, 8].

Несмотря на имеющиеся данные экспериментов по определению электропроводных характеристик пленок ZnO и CuO с модифицированной поверхностью, картина физических процессов транспорта электронов и переноса заряда, происходящих в них, является неполной. Актуальной фундаментальной проблемой по-прежнему остаётся выявление физического механизма, описывающего изменение электропроводности пленок ZnO и CuO при модификации их поверхности [3, 9]. Решение этой проблемы подразумевает развитие физико-математического инструментария, позволяющего получать новые знания об электропроводных свойствах ZnO и CuO на атомно-квантовом уровнях.

На практике величина толщины пленок ZnO и CuO варьируется в диапазоне от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон [4, 10]. Пленки ZnO демонстрируют ширину запрещенной зоны 3.4 эВ, характерную для массивных 3D-образцов ZnO [1, 5], а пленки CuO (II) – ширину запрещенной зоны 1.2 эВ, характерную для массивных 3D-образцов CuO (II) [2, 6]. В теоретических исследованиях прогностического характера применяются атомистические структуры монослойных пленок. При этом величина запрещенной зоны для монослойных пленок ZnO в рамках проводимых исследований методами

атомистического моделирования обычно завышается до 4.4 эВ [11], а для CuO – до 3 эВ [12]. Таким образом, по своим энергетическим характеристикам пленки не соответствуют образцам, применяемым в реальных устройствах. Следовательно, для анализа электропроводных свойств тонких пленок ZnO и CuO с модифицированной поверхностью молекулами-аналитами методами атомистического моделирования [13] необходимо обеспечить соответствие рассчитываемых энергетических характеристик атомистических моделей пленок оксидов металлов с несколькими атомными слоями с характеристиками объемных экспериментальных образцов, применяемых в электронных устройствах [14, 15].

В связи с этим актуальной для физической электроники является задача развития физико-математического аппарата для описания квази-2D структур оксидов металлов, в частности ZnO и CuO, обеспечивающего I) согласование расчётных энергетических характеристик с экспериментальными данными, и II) установления закономерностей изменения электропроводности таких структур при различных модификациях поверхности [16-18].

Цель диссертационной работы – установление закономерностей изменения электропроводности квази-2D структур оксидов металлов ZnO и CuO при модификации их поверхности (адсорбция молекул газов, образование и удаление точечных дефектов) на основе оригинальных разработанных атомистических моделей и усовершенствованной параметризации метода SCC-DFTB.

Для достижения поставленной цели решаются следующие **задачи**:

1. Разработка методики построения атомистической модели квази-2D структуры материала ZnO кристаллографического среза с индексами Миллера $(11\bar{2}0)$, энергетические характеристики которой (ширина запрещённой зоны, положение уровня Ферми) согласуются с характеристиками объёмного кристалла;
2. Выявление закономерностей изменения электропроводности квази-2D структуры ZnO с кристаллографическим срезом $(11\bar{2}0)$ при модификации её

поверхности молекулами газов, включая ацетон, бутанол, этанол, циклогексанон, цикlopентанон, изопропанол, метанол, октанон.

3. Разработка методики построения атомистической модели квази-2D структуры материала CuO кристаллографического среза с индексами Миллера (111) и усовершенствование параметризации Слэйтера-Костера метода SCC-DFTB для атомов Cu, O, C, H, обеспечивающей корректное воспроизведение геометрических параметров кристаллических решёток оксидов меди в процессе поиска глобального минимума полной энергии;
4. Установление закономерностей изменения электропроводности квази-2D структуры CuO с кристаллографическим срезом (111) при наличии на её поверхности кислородных вакансий (удалённого решётчатого кислорода), адсорбированного атомарного и молекулярного кислорода.

Методы исследования.

Для решения поставленных в диссертационной работе научно-исследовательских задач использовался комплекс квантово-механических методов компьютерного моделирования [13, 19, 20]. Выявление равновесных конфигураций суперъядер квази-2D структур материалов ZnO и CuO, а также расчёт их энергетических параметров проводились методом функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB) [13, 21], реализованным в программном пакете открытого доступа «DFTB+» версии 24.1 [22]. Для материала ZnO использовался набор параметров znorg-0-1 [23]; для материала CuO – разработанный оригинальный модифицированный набор параметров Слэйтера-Костера [14, 15, 17]. Поиск глобального минимума полной энергии осуществлялся методом сопряжённых градиентов при варьировании всех координат всех атомов и длин векторов трансляции [19, 24, 25]. Исследование электропроводности (квантового транспорта электронов) проводилось в рамках формализма Ландауэра-Буттикера [26, 27] с применением аппарата неравновесных функций Грина для расчёта функции пропускания [26, 28]. Расчёты электронного транспорта для материала CuO также выполнялись методом DFT в программном пакете «SIESTA» [29]. Для создания

базы данных при получении усовершенствованной параметризации использовались одноточечные DFT-расчёты в пакете «GPAW» [30] с библиотекой «ASE» [31] и функционалом GGA-PBE. Численное интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста–Пака [32].

Научная новизна работы:

1. Построена атомистическая модель квази-2D слоистой пленки материала ZnO с кристаллографическим срезом $(11\bar{2}0)$, при 4 слоях которой воспроизводятся энергетические характеристики объёмного кристалла. Полученная модель позволяет исследовать закономерности изменения электропроводности материала ZnO при модификации поверхности пленки [16].
2. Раскрыт физический механизм уменьшения сопротивления квази-2D слоистой пленки материала ZnO с кристаллографическим срезом $(11\bar{2}0)$ при адсорбции аналитов (спиртов, кетонов) на её поверхности [16].
3. Развита физико-математический инструментарий для моделирования протяжённых структур путем создания оригинального модифицированного набора параметров Слэйтера-Костера метода SCC-DFTB для описания взаимодействия атомов меди с атомами кислорода, углерода, водорода [14, 17].
4. Раскрыт физический механизм управления электропроводностью квази-2D слоистых пленок CuO с кристаллографическим срезом (111) при модификации поверхностного слоя кислородом [15].

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением широко апробированных квантово-механических методов расчёта (SCC-DFTB [13, 21], DFT [33, 34]), использованием наборов параметров, эмпирически подобранных и валидированных для исследуемых материалов [22, 23], количественным совпадением рассчитанных значений с измеренными: ширина запрещённой зоны материала ZnO равна 3.6 эВ при измеренном значении 3.4 эВ [1, 5] (погрешность ~6%); ширина запрещённой зоны материала CuO – 1.1 эВ при измеренном значении 1.2 эВ [2, 6] (погрешность ~9%); электрическое сопротивление пленки ZnO

$3.36 \cdot 10^{15}$ Ом при рассчитанном значении $3 \cdot 10^{15}$ Ом [35] (погрешность 12%); электрическое сопротивление CuO $3.9 \cdot 10^{12}$ Ом при рассчитанном значении $\sim 3.5 \cdot 10^{12}$ Ом [36] (погрешность 13%); согласованием результатов моделирования адсорбции аналитов на квази-2D структуре материала ZnO с экспериментальными данными по изменению электропроводности [7, 37]; верификацией разработанной параметризации на 11 суперъячейках различных кристаллических структур; широкой апробацией результатов на конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Существует такое количество монослоев (четыре), образующих толщину квази 2D-пленки ZnO с кристаллографическим срезом (11 $\bar{2}$ 0), при котором энергетические характеристики – ширина запрещенной зоны и уровень Ферми, соответствуют объемному 3D-материалу ZnO. Увеличение количества монослоев до пяти и более изменяет энергетические характеристики в пределах $\pm 0.1\%$, что свидетельствует о достижении насыщения последних при наращивании толщины пленки от одного монослоя до четырех. [16].
2. При адсорбции молекул спиртов и кетонов на поверхности квази-2D слоистой пленки ZnO с кристаллографическим срезом (11 $\bar{2}$ 0) происходит уменьшение электрического сопротивления в интервале $\sim 0.4\text{--}29\%$ (по сравнению с пленкой с не модифицированной поверхностью) из-за частичного переноса электронного заряда с молекулы на поверхность пленки. При этом наибольшее изменение электропроводности (на $\sim 25\text{--}29\%$) установлено для кетонов (ацетон, циклогексанон, октанон) и молекулы спирта (метанол). [16].
3. Управление электропроводностью квази-2D слоистой пленки материала CuO с кристаллографическим срезом (111) достигается путём модификации ее поверхности кислородом: в случае удаления кислорода из поверхностного слоя кристаллической решётки (создание кислородных вакансий) сопротивление уменьшается на 4 порядка; в случае адсорбции

молекулярного кислорода сопротивление уменьшается на 8 порядков. Выявленные закономерности сохраняются как при концентрации кислорода на поверхности CuO равной $1.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, так и при $2.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. [14, 15, 24].

Научная и практическая значимость результатов работы.

Разработанная методика построения атомистических моделей квази-2D структур оксидов металлов, воспроизводящих электронные свойства объёмных кристаллов, представляет фундаментальный интерес для решения задач физической электроники по выявлению физических явлений в твердотельных наноструктурах, молекулярных структурах и кластерах, гетероструктурах и может быть обобщена на другие оксидные полупроводники.

Установленные закономерности отклика электропроводности материала ZnO (11 $\bar{2}$ 0) на органические молекулы создают теоретическую основу для проектирования газовых сенсоров для экологического мониторинга, медицинской диагностики и промышленной безопасности. [4, 7, 37]. Разработанная параметризация Слэйтера-Костера для материала CuO открывает возможность моделирования многоатомных суперъячеек оксида меди методом SCC-DFTB, что ранее было невозможно из-за некорректного описания геометрических параметров. Полученные данные об отклике электропроводности CuO (111) на кислородные дефекты важны для оптимизации рабочих характеристик газовых сенсоров на основе оксида меди [1, 3, 8].

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: Presenting Academic Achievements to the World-2023, Saratov Fall Meeting 2024, Saratov Fall Meeting 2025, Saratov Fall Meeting 2026, V Всероссийская молодёжная конференция «Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки» (2026). Результаты работы также обсуждались на научных семинарах кафедры радиотехники и электродинамики СГУ имени Н.Г. Чернышевского.

Публикации.

По теме диссертации опубликованы 4 печатные работы в изданиях из перечня ВАК при Минобрнауки России, включая 1 работу в журнале, входящем в международные информационно-аналитические базы данных Web of Science и/или Scopus.

Личный вклад автора.

Все защищаемые положения и результаты сформулированы и получены лично соискателем. Соискателем осуществлялось построение атомистических моделей квази-2D слоистых структур ZnO и CuO, разработка модифицированной параметризации Слэйттера-Костера, выполнение численных экспериментов и обработка полученных результатов. Постановка задачи, обсуждение и интерпретация результатов осуществлялись совместно с научным руководителем.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы (134 наименования). Диссертация изложена на 121 странице, содержит 5 таблиц и 34 рисунка.

Глава 1. Методы теоретического исследования наноструктур

Современный набор квантово-механических подходов для теоретического изучения атомного строения и физико-химических свойств наноструктур включает в себя 1) неэмпирические методы «из первых принципов» (*ab initio*) и 2) полуэмпирические.

Неэмпирические методы (ab initio)

В основе этих методов лежат строгие законы квантовой механики, что полностью исключает необходимость ввода эмпирических подгоночных коэффициентов. К данному классу относятся метод Хартри-Фока [38], теория функционала плотности (DFT) [33]. Главным ограничением этих алгоритмов выступает колоссальная вычислительная ресурсоемкость, которая масштабируется пропорционально N^4 (где N – число базисных функций, напрямую зависящее от количества атомов в системе). Из-за этого применение *ab initio* методов для масштабных нанообъектов, суперъядейки которых насчитывают сотни или тысячи частиц, оказывается крайне затруднительным.

Полуэмпирические методы

Здесь расчетная база дополняется параметризацией, которая калибруется под экспериментальные данные для обеспечения адекватности рассчитываемых физических параметров – ширины запрещённой зоны, равновесных геометрических параметров суперъядеек (векторов трансляции, координат атомов). Наиболее показательным примером служит метод SCC-DFTB [13] (self-consistent charge density functional based tight-binding – метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда). Данный подход позволяет эффективно оценивать как энергетические характеристики (плотность состояний, зонную структуру, положение уровня Ферми), так и макроскопические электрофизические отклики, включая удельное сопротивление, статическую электропроводность. Важной особенностью метода является учет только электронов внешних (валентных) оболочек атомов, что радикально снижает затраты на вычисления. Это позволяет

существенно нарастить размер моделируемых кластеров и суперъядер до количества $10^3 - 10^4$ атомов. Метод SCC-DFTB востребован даже при изучении сложных биологических молекул [39, 40], и в большом масштабе при исследовании физических свойств углеродных наноматериалов [41, 42] и полупроводниковых систем [1, 43].

Оба указанных метода позволяют рассчитать силу, действующую на каждый атом со стороны окружения, что открывает возможность расчёта временной эволюции наносистем в заданных термодинамических условиях – молекулярно-динамическое (МД) моделирование.

Суть подхода сводится к пошаговому вычислению траекторий движения каждого атома. Взаимодействие между частицами описывается посредством силовых полей, где силы, воздействующие на атомы, определяются как градиенты потенциальной энергии их взаимодействия с окружающими атомами. Возможны два вида силовых полей: классические и квантово-механические. Использование классических силовых полей межатомного взаимодействия позволяет моделировать системы, включающие от 10^6 до 10^7 атомов [44], однако они фундаментально неприменимы для описания процессов, сопровождающихся перестройкой электронной структуры, таких как разрыв и образование химических связей, перенос заряда или электронные возбуждения [45]. Классические силовые поля оперируют фиксированной топологией связей и не учитывают явным образом поведение электронов. В связи с этим, для корректного моделирования задач, требующих учета квантово-механических эффектов, необходимо использование квантово-механических силовых полей, которые позволяют рассчитывать силы на атомы непосредственно из решения электронного уравнения Шрёдингера.

1.1. Основы квантово-механического описания многоатомных систем

Современная теория твердого тела представляет собой единую теорию твердого состояния, объясняющую на основе квантовой механики всю

совокупность свойств твердых тел. Твердое тело рассматривается как система многих электронов и ядер, между которыми действуют электростатические кулоновские силы. Магнитное взаимодействие между частицами в твердом теле гораздо слабее, чем электростатическое, и вносит лишь сравнительно малые поправки.

Из решения нестационарного уравнения Шредингера можно получить все необходимые сведения о наносистеме/кристалле, т. е. возможные значения энергии состояний электрона, а также пространственное распределение электронов и ядер. Как известно, сведения о расположении ядер и электронов в кристалле даёт волновая функция $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$. Интегрирование плотности вероятности пространственного распределения электронов и ядер $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = |\Psi|^2$ по всем электронным координатам $\vec{r}_i$ даёт плотность вероятности всех возможных состояний при данной энергии E пространственного расположения ядер: $\rho(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$. Тем самым устанавливаются все возможные для данного вещества структуры кристаллической решётки, соответствующие конфигурациям ядер, при которых данная плотность вероятности имеет максимумы. Волновая функция при этих значениях координат ядер $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots$, соответствующих определенной структуре системы, позволяет рассчитать плотность распределения электронного заряда в атомистической решётке при этой конфигурации ядер.

В рамках приближения Борна-Опенгеймера [20] эволюция волновой функции электронов, а значит и динамика многоатомной системы во времени определяется нестационарным многоэлектронным уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\psi(r_1, \dots, r_N, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(r_1, \dots, r_N, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – приведённая постоянная Планка, i – мнимая единица, $\hat{H}$ – оператор Гамильтона, который описывает полную энергию всей системы и включает в себя кинетическую энергию всех частиц и потенциальные энергии их кулоновского взаимодействия:

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{U} \quad (1.2)$$

или

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{E}_{II} \quad (1.3)$$

где $\hat{T}$ – оператор кинетической энергии электронов, $\hat{V}_{\text{ext}}$ – оператор потенциальной энергии при взаимодействии с внешним полем, создаваемым ядрами, $\hat{V}_{\text{int}}$ – оператор потенциальной энергии электрон-электронного взаимодействия, а $\hat{E}_{II}$ – оператор классической энергии кулоновского отталкивания ядер, которая является константой при фиксированных положениях ядер. Таким образом оператор Гамильтона имеет вид:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J}^{N_c} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} + \sum_{I,j}^{N_c, N_e} \frac{Z_I}{|\vec{r}_I - \vec{r}_j|} \right) \quad (1.4)$$

где N_c, N_e – число ядер и электронов, Z_I, Z_J – заряды ядер I-го и J-го атомов, $\vec{r}_I, \vec{r}_j$ – радиус-векторы ядер I-го и J-го атомов. Первое слагаемое соответствует кинетической энергии электронов, второе слагаемое описывает электрон-электронное взаимодействие, третье слагаемое означает межъядерное взаимодействие, последнее слагаемое – притяжение электронов к атомным ядрам.

Если гамильтониан не зависит от времени явно (отсутствуют внешние нестационарные поля), волновая функция представляется в виде произведения стационарной части и временной составляющей:

$$\Psi(r_1, \dots, r_N, t) = e^{-iEt/\hbar} \Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (1.5)$$

где E – полная энергия системы. Подстановка этого выражения в нестационарное уравнение Шредингера приводит к стационарному уравнению Шредингера:

$$\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (1.6)$$

Решение уравнения (1.6) дает собственные значения E гамильтониана и позволяет получить энергию многоэлектронной системы.

В рамках адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера задача о движении N электронов в поле M неподвижных ядер сводится к решению многоэлектронного стационарного уравнения Шредингера (1.5). Однако точное решение этой задачи недоступно уже для систем, содержащих более двух-трёх электронов, поскольку многоэлектронная волновая функция $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ зависит от $3N$ пространственных переменных и должна удовлетворять принципу Паули – требованию антисимметрии относительно перестановок любых двух электронов. Для периодических кристаллических структур с многоатомными суперъчейками эта вычислительная сложность делает прямое решение уравнения (1.5) принципиально невозможным. Для преодоления этого ограничения в квантовой механике и теории твёрдого тела используется одноэлектронное приближение [19]. Его физическая суть состоит в том, что каждый электрон рассматривается как независимая частица, движущаяся в некотором эффективном усреднённом поле, создаваемом всеми остальными электронами системы и атомными ядрами. В этом приближении для каждого электрона системы, состоящей из N электронов, вводится собственный одночастичный гамильтониан:

$$\hat{H}(\vec{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \quad (1.7)$$

где $U_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$ – эффективная функция потенциальной энергии, действующий на i -й электрон и создаваемый всеми остальными частицами системы (ядрами и другими электронами), m_e – масса электрона. В рамках строгого одноэлектронного приближения полный гамильтониан системы $\hat{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ может быть представлен как сумма независимых одноэлектронных гамильтонианов:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \hat{H}(\vec{r}_i) \quad (1.8)$$

Это справедливо лишь в том случае, когда попарное электрон-электронное взаимодействие пренебрегается и заменяется усреднённым вкладом в U_{eff} . Решение одноэлектронного стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}(\vec{r}_i)\varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (1.9)$$

даёт набор одноэлектронных орбиталей $\varphi_1(\vec{r}), \varphi_2(\vec{r}), \dots, \varphi_N(\vec{r})$ и соответствующих им собственных значений $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$. Однако простая многоэлектронная волновая функция в виде произведения $\Psi = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N)$ не удовлетворяет принципу Паули, поскольку она симметрична относительно перестановок электронов. Для построения правильной антисимметричной волновой функции используется детерминант Слэтера [46], представляющий собой определитель матрицы, составленной из всех одноэлектронных спин-орбиталей:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \varphi_N(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

Множитель $1/\sqrt{N!}$ обеспечивает нормировку детерминанта при условии, что все одноэлектронные орбитали φ_i ортонормированы. Благодаря свойствам определителя, волновая функция (1.10) автоматически меняет знак при перестановке координат любых двух электронов, что и гарантирует выполнение принципа Паули. В частности, если два электрона окажутся в одном и том же квантовом состоянии (две строки определителя станут одинаковыми), то $\Psi \equiv 0$, что исключает возможность нахождения двух электронов в одном состоянии.

Уровень Ферми E_F – это наивысшее занятое одноэлектронное энергетическое состояние в системе невзаимодействующих фермионов при температуре $T = 0\text{K}$. Строгое определение даётся через условие заполнения состояний:

$$2 \sum_i f(\varepsilon_i, E_F) = N \quad (1.11)$$

где $f(\varepsilon_i, E_F)$ – функция распределения Ферми-Дирака, ε_i – энергия электрона в состоянии i , N – общее число электронов в системе, а множитель 2 учитывает двукратное вырождение по спину. Суммирование ведётся по всем одноэлектронным состояниям системы.

Функция Ферми-Дирака определяет вероятность того, что электрон будет находиться в квантовом состоянии с энергией E . Она имеет следующий вид:

$$f(\varepsilon_i, E_F) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (1.12)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Это равенство справедливо при любой конечной температуре $T > 0$. Если энергия электрона равна уровню Ферми, то значение функции Ферми-Дирака равно $1/2$.

Если температура стремится к нулю, то функция Ферми-Дирака переходит в ступенчатую функцию (функцию Хевисайда). Возможны два случая. Если энергия электрона меньше уровня Ферми $\varepsilon_i < E_F$, то функция Ферми-Дирака принимает значение равное 1:

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\varepsilon_i, E_F) = \frac{1}{e^{-\infty} + 1} = 1 \quad (1.13)$$

В случае если энергия электрона больше уровня Ферми $\varepsilon_i > E_F$, то функция принимает значение 0:

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\varepsilon_i, E_F) = \frac{1}{e^{\infty} + 1} = 0 \quad (1.14)$$

Таким образом, при абсолютном нуле электроны занимают самые низкие доступные энергетические состояния, заполняя их последовательно снизу вверх до уровня E_F . При конечных температурах $T > 0$ граница между занятыми и свободными состояниями «размывается» на энергетическом интервале шириной порядка $k_B T$ в окрестности уровня Ферми. График функции распределения Ферми-Дирака для различных температур представлен на рисунке 1.1.

1.2. Теория метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB)

Для расчета энергии E (1.6) многоэлектронной системы в данной работе

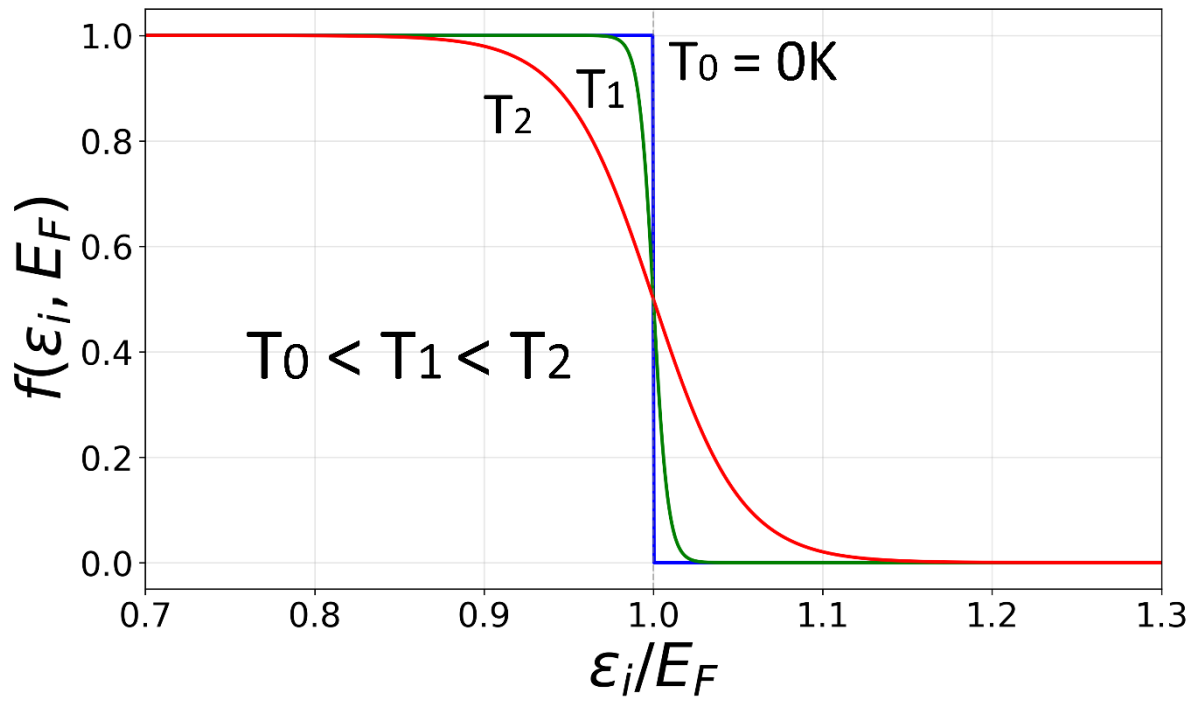


Рисунок 1.1. График функции Ферми-Дирака для различных температур. Графики для случая трёхмерного электронного газа. Полное число частиц постоянно и не зависит от температуры.[47]

применялся метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB). Это полуэмпирический приближенный квантово-механический метод, в котором полная энергия выражается как разложение второго порядка энергии DFT по отношению к флуктуациям плотности заряда.

Достоверность и надежность результатов, полученных при помощи метода SCC-DFTB при расчете равновесных геометрических параметров суперъячеек кристаллов, ширины запрещенной зоны исследуемых структур подтверждается большим числом публикаций, в которых результаты, полученные данным методом, сравниваются с результатами экспериментов или расчётов из первых принципов [43, 48-51]. Как показывают исследования отклонения равновесных межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки от экспериментальных значений обычно не превышают 1–3 %, а ошибки в расчете энергий связи и ширины запрещенной зоны составляют порядка 0.1–0.3 эВ [43, 50, 51].

Указанная погрешность обусловлена фундаментальными приближениями, заложенными в основу метода. Во-первых, использование двухцентрового приближения Слэйтера-Костера игнорирует влияние третьего атома на интегралы перекрытия и гамильтониана [48]. Во-вторых, применение минимального валентного базиса ограничивает описание поляризации электронных оболочек в сильных внешних полях. В-третьих, расчет самосогласованного заряда (SCC) опирается на анализ популяций электронов по Малликену, который чувствителен к выбору базиса и склонностью к завышению переноса заряда в системах с высокой ионностью связи [49].

Тем не менее, как подчеркивается в литературе [48], систематические погрешности метода могут быть успешно нивелированы путем тщательной калибровки и оптимизации параметров. Благодаря чему данный подход позволяет достичь точности, сопоставимой с методами *ab initio*, при сохранении высокой вычислительной эффективности, необходимой для моделирования протяженных многоатомных наноструктур.

1.2.1. Вычисление энергетических параметров

В рамках метода SCC-DFTB выражение для полной энергии E_{tot} включает в себя энергию зонной структуры E_{band} , поправку SCC к гамильтониану E_{scc} и потенциальную энергию отталкивания E_{rep} . Полная энергия задается следующим уравнением:

$$E_{tot} = E_{band} + E_{scc} + E_{rep} \quad (1.15)$$

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

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho^0] | \phi_\nu \rangle \quad (1.16)$$

где ϕ_μ , ϕ_ν – волновые функции, V_{eff} – эффективная функция потенциальной энергии, определяющаяся 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: $H_{\mu\nu}^0 = \delta_{\mu\nu}\varepsilon_\mu$ (при условии равенства орбиталей $\mu = \nu$) [34], 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 Слэйтера-Костера, которые используются в методе SCC-DFTB. Указанные интегралы являются функциями расстояния и пространственного расположения атомов и вычисляются с использованием правил преобразования Слэйтера-Костера [21, 52]. Недиагональные элементы гамильтониана описываются уравнением (1.17), а диагональные элементы следующим уравнением [53]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho^0] + V_{conf} \right] \phi_v(r) = \varepsilon_v \phi_v(r), \quad (1.17)$$

где r – расстояние, V_{conf} – это полиномиальная ограничивающая функция потенциальной энергии, определяющаяся выражением:

$$V_{conf} = \left(\frac{r}{r_0} \right)^s, \quad (1.18)$$

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 . Данная функция 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 [54]. 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 и DFT.

Второе слагаемое уравнения (1.16) – энергия, вводимая с целью учёта изменения электронной плотности, возникающего из-за взаимодействия атомов в системе друг с другом. E_{SCC} выражается формулой:

$$E_{SCC} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta}, \quad (1.19)$$

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 [55]; $\gamma_{\alpha\beta}$ – 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) [56] или в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA-DFT) [57].

Последнее слагаемое уравнения (1.16) E_{rep} описывает отталкивание между ядрами, которое не было учтено в E_{band} и E_{sc} . Данное взаимодействие представляется в виде суммы парных потенциальных энергий между атомами i, j по формуле:

$$E_{rep} = \sum_{i < j} V_{rep,i,j}(r_{i,j}), \quad (1.20)$$

где $V_{rep,i,j}$ – функция потенциальной энергии отталкивания. Ее поиск является линейной регрессионной задачей при использовании полиномиальных функций. Примером такой функции может служить выражение:

$$V_{rep}(r) = \sum_{p=2}^6 c_p (r_{cut} - r)^p. \quad (1.21)$$

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, функция V_{rep} должна быть короткодействующей и убывающей по мере увеличения расстояния между атомами.

1.2.2. Параметризация Слэйтера-Костера метода SCC-DFTB

Метод SCC-DFTB даёт возможность исследования материалов с кристаллическими суперъячейками, содержащими несколько тысяч атомов, включая атомы с s-, p-, d- и f-орбиталями [50, 58, 59]. Эффективность метода SCC-DFTB, описанного в разделе 1.2, непосредственно определяется качеством параметризации, которая заключается в наличии эффективного набора базисных функций Слэйтера-Костера (так называемых Slater-Koster files или skf-files). Этот набор включает в себя две основные части:

1. «Электронная часть» – содержит интегральные таблицы элементов гамильтониана и матрицы перекрытия, вычисленные в приближении Слэйтера-Костера;

2. «Отталкивательная часть» – состоит из функций потенциальной энергии отталкивания пар атомных ядер и представляется в виде сплайнов.

На сегодняшний день известно несколько наборов параметров: matsci-0-3 [60], pbc-0-3 [61], mio-0-1 [62], Zob-3-1 [63], а также самый последний и обширный набор ptbr [24], появившийся в открытом доступе в 2025 году, охватывающий атомы H–Rn периодической таблицы Менделеева. Все они доступны на сайте dftb.org [64]. Недостатком указанных наборов, за некоторым исключением ptbr, является невозможность физически корректного расчёта зонной структуры различных кристаллов. В частности, для оксида меди расчеты с применением набора matsci-0-3 существенно завышают ширину запрещённой зоны E_{gap} (~ 3 эВ), относительно значений, полученных методом DFT (1.40-1.48 эВ [65-69]) и экспериментально полученного значения равного 1.51 эВ [70-72]. С другой стороны, набор ptbr, некорректно рассчитывают геометрические параметры суперъячейки материала CuO при их варьировании с целью поиска глобального минимума полной энергии. Это делает стандартные параметры непригодными для расчёта электропроводности при наличии дефектов на поверхности.

1.3. Метод определения равновесной атомной конфигурации суперъячеек

Для определения равновесной атомной конфигурации суперъячеек наноматериалов, отвечающей глобальному минимуму полной энергии системы, применялся метод сопряженных градиентов (conjugate gradient, CG) [19]. Данный алгоритм относится к классу итерационных процедур минимизации и позволяет одновременно варьировать декартовы координаты всех атомов и параметры элементарной ячейки (длины векторов трансляции), обеспечивая поиск истинного равновесного состояния при нулевом внешнем давлении.

В отличие от простейшего метода наискорейшего спуска, в котором на каждом шаге движение осуществляется строго вдоль антиградиента энергии, метод сопряженных градиентов формирует новое направление поиска $\vec{g}_n$ как линейную

комбинацию текущего градиента и предыдущего направления $\vec{h}_{n-1}$. Ключевое свойство метода заключается в том, что для квадратичной энергетической поверхности каждое новое направление оказывается «сопряжённым» со всеми предыдущими направлениями. Это гарантирует, что минимизация вдоль нового направления не разрушает результат, достигнутый на предшествующих шагах, и позволяет достичь минимума за число итераций, не превышающее число варьируемых параметров N_{var} [19].

На n -м шаге итерации координаты атомов обновляются согласно выражению:

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + k_n \vec{g}_n \quad (1.22)$$

где $\vec{r}_n$ – радиус-вектор атомов на шаге n , k_n – длина шага, определяемая путём одномерной минимизации энергии вдоль направления $\vec{g}_n$. Направление поиска $\vec{g}_n$ и длина шага k_n формируются по формулам:

$$\vec{g}_n = \nabla U(\vec{r}_n) + \gamma_n \vec{h}_{n-1} \quad (1.23)$$

$$k_n = \frac{(\nabla U(\vec{r}_n))^2}{(\nabla U(\vec{r}_{n-1}))^2} \gamma \quad (1.24)$$

Здесь $\nabla U(\vec{r}_n)$ – градиент потенциальной энергии (сила, действующая на атомы, взятая с обратным знаком), γ_n – параметр сопряжения, $\vec{h}_{n-1}$ – направление поиска на предыдущем шаге. Первый шаг итерации ($n = 0$) эквивалентен шагу метода наискорейшего спуска ($\vec{g}_0 = \nabla U(\vec{r}_0)$), после чего все последующие направления формируются с учётом информации о предыдущих шагах, что существенно ускоряет сходимость по сравнению с простейшими градиентными методами, особенно в случае вытянутых «оврагов» на энергетической поверхности [19].

1.4. Теоретические основы моделирования электронного транспорта:

формализм неравновесных функций Грина

Для исследования квантового электронного транспорта через наноструктуры применяется формализм неравновесных функций Грина (Non-Equilibrium Green's Function, NEGF), разработанный в работах [28, 73, 74]. В рамках данного подхода рассматривается система, состоящая из проводящего канала (исследуемой наноструктуры), соединённого с двумя электронными резервуарами – контактами истока и стока.

До соединения с каналом проводимости электроны в контактах истока и стока находятся в состоянии энергетического равновесия и описываются волновыми функциями $\{\Phi_1\}$ и $\{\Phi_2\}$, удовлетворяющими уравнениям Шредингера для изолированных контактов:

$$[EI - H_1 + i\eta]\{\Phi_1\} = \{S_1\}, \quad [EI - H_2 + i\eta]\{\Phi_2\} = \{S_2\} \quad (1.25)$$

где H_1 и H_2 – гамильтонианы первого и второго контактов соответственно, $\{S_1\}$ и $\{S_2\}$ – векторы источников, описывающие возбуждение проводящего канала электронными волнами, исходящими из контактов истока и стока; I – единичная матрица; E – энергия электронов. Бесконечно малая положительная величина $\eta \rightarrow 0^+$ вводится для учёта диссипации и обеспечения сходимости решений.

При соединении канала проводимости с контактами истока и стока (рисунок 1.2) электронные состояния контактов модифицируются, что приводит к возникновению рассеянных волн $\{\chi_1\}$ и $\{\chi_2\}$ в контактах истока и стока соответственно. Полная волновая функции системы описывается трёхблочным уравнением Шредингера для составной системы:

$$\begin{pmatrix} EI - H_1 + i\eta & -\tau_1^+ & 0 \\ -\tau_1 & EI - H & -\tau_2 \\ 0 & -\tau_2^+ & EI - H_2 + i\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1 + \chi_1 \\ \psi \\ \Phi_2 + \chi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 \\ 0 \\ S_2 \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

где H – гамильтониан проводящего канала; τ_1 и τ_2 – матрицы связи, описывающие взаимодействие канала с истоком и стоком соответственно; τ_1^+ и τ_2^+ – эрмитово сопряжённые матрицы связи.

В результате стандартных матричных преобразований из первого и третьего

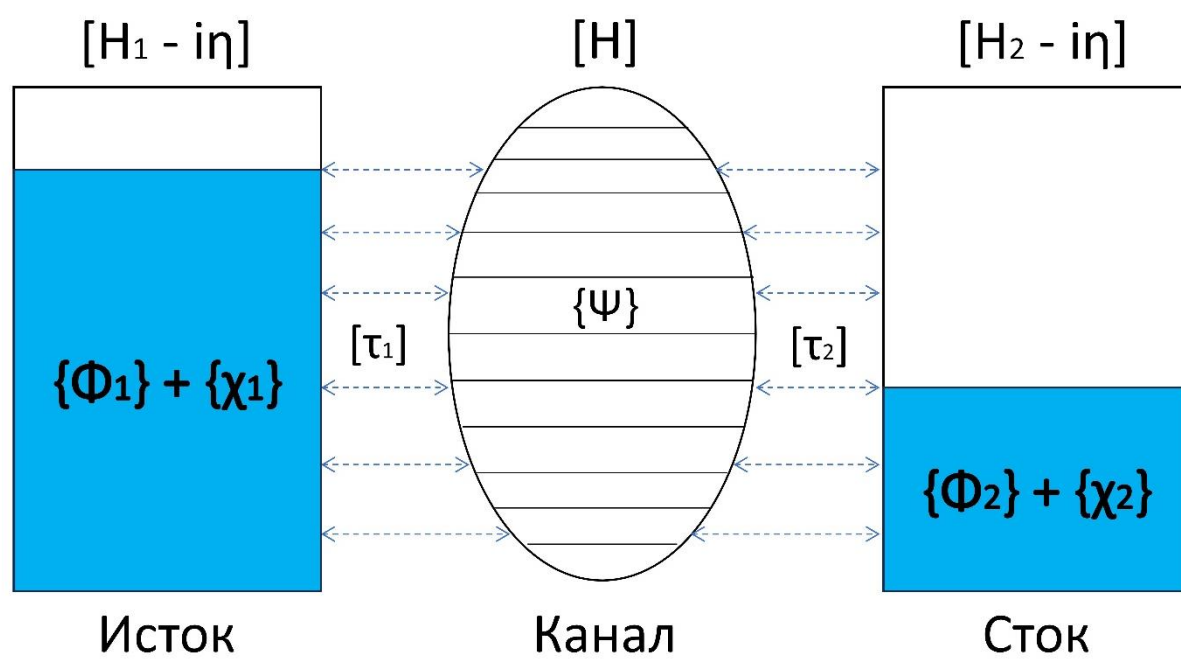


Рисунок 1.2. Схема контакта проводящего канала со стоком и истоком. [73]

уравнений системы (1.27) получаются выражения для рассеянных волн:

$$\{\chi_1\} = G_1 \tau_1^+ \{\psi\}, \quad \{\chi_2\} = G_2 \tau_2^+ \{\psi\} \quad (1.27)$$

где G_1 и G_2 – запаздывающие функции Грина изолированных контактов, определяемые выражением:

$$G_1 = [EI - H_1 + i\eta]^{-1}, \quad G_2 = [EI - H_2 + i\eta]^{-1} \quad (1.28)$$

В результате подстановки выражения (1.28) во второе уравнение системы (1.27), получается эффективное уравнение для волновой функции в проводящем канале:

$$[EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2] \{\psi\} = \{S\} \quad (1.29)$$

где Σ_1 и Σ_2 – собственно-энергетические функции, описывающие влияние контактов на канал, они записываются в виде:

$$\Sigma_1 = \tau_1 G_1 \tau_1^+, \quad \Sigma_2 = \tau_2 G_2 \tau_2^+ \quad (1.30)$$

Матрицы уширения энергетических уровней, возникающего вследствие взаимодействия канала с контактами, определяются выражениями:

$$\Gamma_1 = \tau_1 A_1 \tau_1^+, \quad \Gamma_2 = \tau_2 A_2 \tau_2^+ \quad (1.31)$$

где $A_1 \equiv i[G_1 - G_1^+]$ и $A_2 \equiv i[G_2 - G_2^+]$ – спектральные функции первого и второго изолированных контактов соответственно; $G_{1,2}^+$ и $G_{1,2}$ – опережающая и запаздывающая матрицы Грина контактов.

Вектор-столбец источников $\{S\}$ представляет собой сумму вкладов от обоих контактов:

$$\{S\} \equiv \tau_1 \{\Phi_1\} + \tau_2 \{\Phi_2\} \quad (1.32)$$

Для нахождения матрицы плотности необходимо определить запаздывающую функцию Грина в проводящем канале в виде уравнения:

$$G \equiv [EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2]^{-1} \quad (1.33)$$

Применение данной функции Грина позволяет выразить волновую функцию в канале через источники $\{S\}$ из уравнения (1.30) и получить уравнение:

$$\{\psi\} = G\{S\} \Rightarrow \{\psi\}\{\psi\}^+ = G\{S\}\{S\}^+ G^+ \quad (1.34)$$

Произведение $\{S\}\{S\}^+$ раскрывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \{S\}\{S\}^+ &= \tau_1\{\Phi_1\}\{\Phi_1\}^+ \tau_1^+ + \tau_2\{\Phi_2\}\{\Phi_2\}^+ \tau_2^+ + \\ &+ \tau_1\{\Phi_1\}\{\Phi_2\}^+ \tau_2^+ + \tau_2\{\Phi_2\}\{\Phi_1\}^+ \tau_1^+ \end{aligned} \quad (1.35)$$

Перекрёстные слагаемые $\tau_1\Phi_1\Phi_2^+\tau_2^+$ и $\tau_2\Phi_2\Phi_1^+\tau_1^+$ обращаются в нуль, поскольку Φ_1 и Φ_2 – волновые функции в физически разделённых контактах истока и стока, которые не взаимодействуют непосредственно друг с другом. Диагональные слагаемые вычисляются через интегрирование по энергии с учётом распределения Ферми-Дирака $f_{1,2}(E)$ формулами для истока и стока соответственно:

$$\{\Phi_1\}\{\Phi_1\}^+ \rightarrow \int \frac{dE}{2\pi} f_1(E) A_1(E) \quad (1.36)$$

$$\{\Phi_2\}\{\Phi_2\}^+ \rightarrow \int \frac{dE}{2\pi} f_2(E) A_2(E) \quad (1.37)$$

Окончательно, матрица плотности проводящего канала записывается в виде:

$$\rho = \int \frac{dE}{2\pi} \left\{ [G\tau_1 A_1 \tau_1^+ G^+] f_1 + [G\tau_2 A_2 \tau_2^+ G^+] f_2 \right\} \quad (1.38)$$

Данное выражение (1.39) является фундаментальным результатом формализма неравновесных функций Грина и позволяет вычислять электронные свойства наноструктур в условиях неравновесного транспорта при приложенном напряжении смещения между контактами.

1.5 Расчет электропроводности и функции пропускания электронов в теории Ландауэра-Буттикера

Для вычисления электрического тока через наноструктуру применяется формула Ландауэра-Буттикера [27, 73], которая связывает ток с разностью функций распределения Ферми-Дирака в контактах и функцией пропускания электронов. В

рамках формализма неравновесных функций Грина (NEGF) стационарный ток через канал проводимости записывается в виде:

$$I = \frac{q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) [f_1(E) - f_2(E)] dE \quad (1.39)$$

где q – заряд электрона, $h = 2\pi\hbar$ – постоянная Планка, $f_1(E)$ и $f_2(E)$ – функции распределения Ферми-Дирака в контактах истока и стока соответственно, определяемые их уровнями Ферми μ_1 и μ_2 и абсолютной температурой T .

Ключевой величиной в этом выражении является функция пропускания $T(E)$, которая характеризует вероятность прохождения электрона с энергией E через исследуемую наноструктуру. В терминах матриц уширения $\Gamma_{1,2}$ и спектральной функции канала A , функция пропускания выражается как:

$$T(E) \equiv \text{Tr}[\Gamma_1 A_2] = \text{Tr}[\Gamma_2 A_1] = \text{Tr}[\Gamma_1 G \Gamma_2 G^+] = \text{Tr}[\Gamma_2 G \Gamma_1 G^+] \quad (1.40)$$

где G и G^+ – запаздывающая и опережающая функции Грина проводящего канала соответственно, а матрицы уширения $\Gamma_{1,2}$ описывают скорость утечки электронов из канала в соответствующий контакт. Эквивалентность различных форм записи в (1.41) следует из циклического свойства следа матрицы и соотношения $A = i(G - G^+)$.

С физической точки зрения, формулу (1.40) можно интерпретировать как разность двух встречных электронных потоков: потока электронов, инжектируемых из истока в сток, и обратного потока из стока в исток, как показано на рисунке 1.3. Каждое слагаемое $f_1(E)T(E)$ и $f_2(E)T(E)$ описывает соответствующий поток при заданной энергии E . Наноструктура при этом играет роль «полупроницаемой мембраны», разделяющей два электронных резервуара, а функция $T(E)$ определяет прозрачность этой мембраны для электронов с энергией E .

В режиме когерентного транспорта, функция пропускания $T(E)$ полностью определяет транспортные свойства системы. В этом случае рассеяние на фононах и других неупругих процессах пренебрежимо мало, и ток управляется

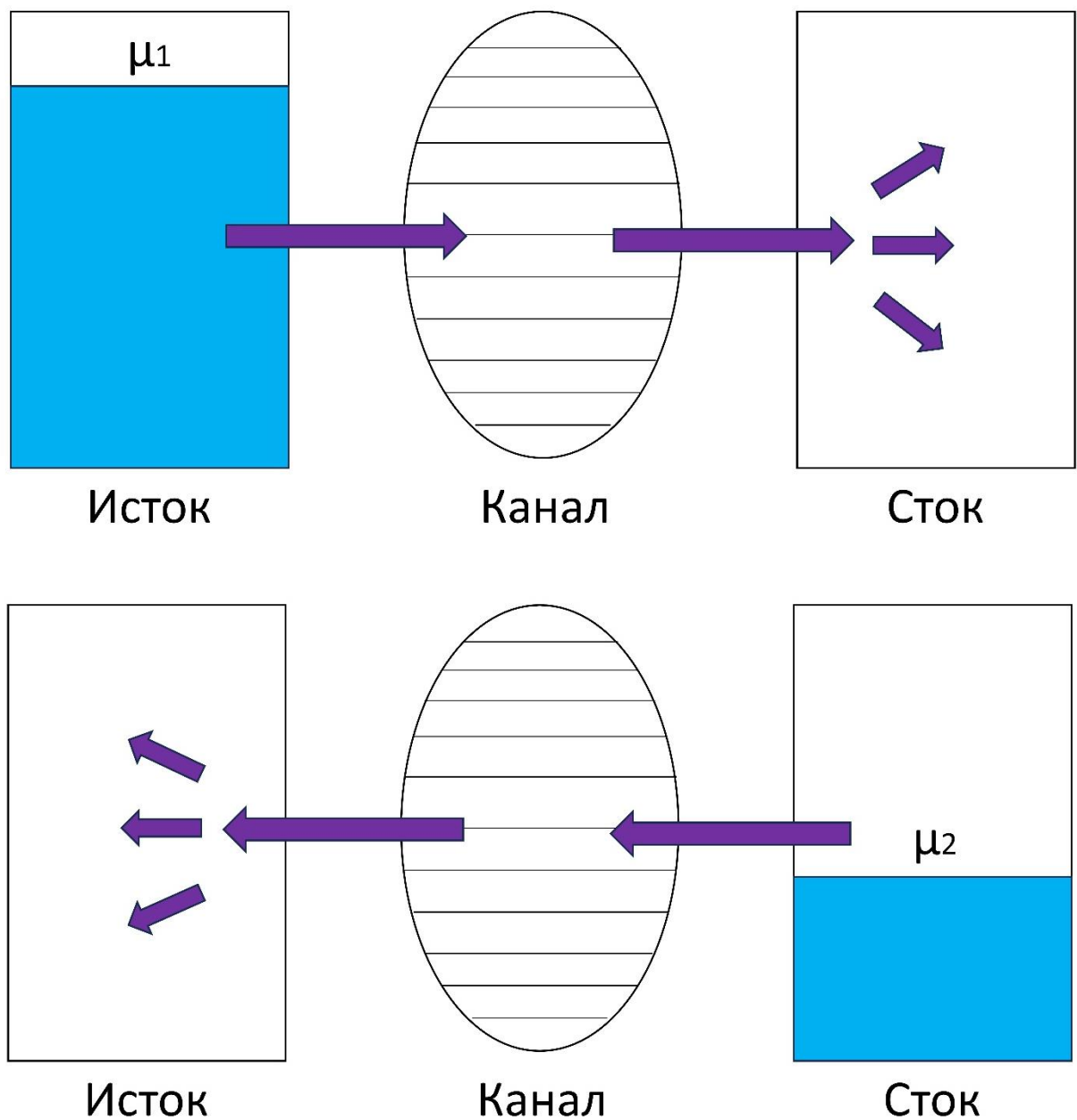


Рисунок 1.3. Иллюстрация механизма протекания тока через исследуемый образец, который рассматривается как сумма двух разнонаправленных потоков электронов. Прямой ток (сверху на рисунке) при $f_2 = 0$ направлен от истока к стоку, обратный ток (снизу на рисунке) при $f_1 = 0$ – от стока к истоку. Параметры μ_1 и μ_2 задают положения уровней Ферми в источнике и приемнике электронов при наличии приложенного напряжения V [73].

исключительно квантово-механической вероятностью прохождения через барьер, создаваемый наноструктурой.

При малом приложенном напряжении $V = (\mu_1 - \mu_2)/q \rightarrow 0$ и низкой температуре ($k_B T \ll \mu_{1,2}$) формула (1.40) переходит в линейное приближение:

$$G = \frac{I}{V} = \frac{q^2}{h} T(E_F) \quad (1.41)$$

где E_F – уровень Ферми системы в равновесии. Это выражение показывает, что электропроводность квантуется: при $T(E_F) = 1$ (идеальная прозрачность одного канала) она равна кванту проводимости $G_0 = \frac{q^2}{h} \approx 38.7 \text{ мкСм}$ (или $1/(25.8 \text{ кОм})$) [73].

1.5.1. Функция пропускания

В рамках формализма матрицы рассеяния, который лежит в основе подхода Ландауэра [73], проводящий канал соединяется с контактами истока и стока через однородные электроды. Эти электроды могут быть представлены как многоканальные квантовые волноводы, в которых электронные состояния описываются набором поперечных мод или энергетических подзон с дисперсионными зависимостями $E(k)$ (рисунок 1.4). Каждая мода характеризуется своим волновым вектором и соответствует определённому каналу распространения электронов.

Взаимодействие электронов с исследуемой наноструктурой описывается матрицей рассеяния S , которая связывает амплитуды падающих и выходящих волн во всех модах контактов. Матрица S имеет блочную структуру и включает матрицы отражения (r, r') и матрицы передачи (t, t'):

$$S = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix} \quad (1.42)$$

Элемент t_{nm} матрицы передачи t описывает амплитуду вероятности

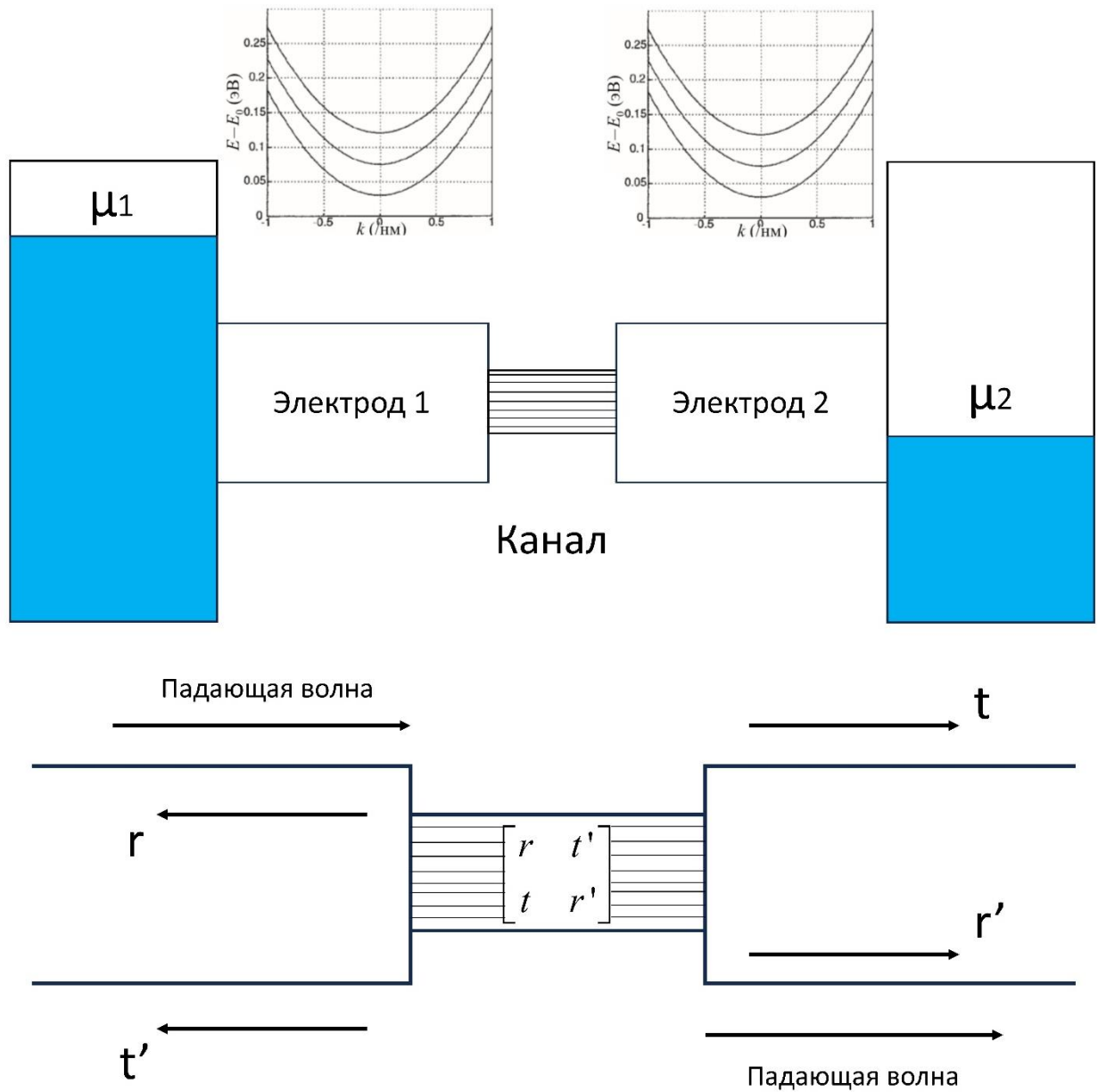


Рисунок 1.4. Иллюстрация работы метода функции пропускания и его аналогии с методом определения матрицы передачи при рассмотрении микроволновых волноводов: соединенные с проводящим каналом однородные электроды рассматриваются в виде квантовых волноводов с большим числом мод, или энергетических подзон с определенными зависимостями $E(k)$ [73].

перехода электрона из m -й моды контакта истока в n -ю моду контакта стока. Физически это соответствует процессу прохождения электрона через наноструктуру без изменения энергии (упругое рассеяние).

В рамках данного подхода электрический ток через канал описывается формулой Ландауэра-Буттикера (1.40), где функция пропускания $T(E)$ определяется как сумма вероятностей передачи по всем каналам (1.44):

$$T(E) = \sum_m \sum_n |t_{nm}|^2 = \text{Tr}[tt^\dagger] \quad (1.43)$$

где Tr обозначает след матрицы, $t^\dagger$ – эрмитово сопряжённую матрицу передачи.

Выражение $\text{Tr}[tt^\dagger]$ представляет собой полную вероятность прохождения электрона с энергией E через структуру, усреднённую по всем входным модам и суммированную по всем выходным.

Данный подход, основанный на волновой картине квантового транспорта, особенно удобен для анализа когерентного рассеяния электронов и позволяет непосредственно связать микроскопические амплитуды рассеяния с макроскопическими транспортными характеристиками, такими как электропроводность и электрический ток [73, 75].

1.5.2. Формула Ландауэра

Формализм Ландауэра устанавливает прямую зависимость между макроскопической электропроводностью наноструктуры и её микроскопической функцией пропускания. В данном подходе контакты источника и стока рассматриваются как электронные резервуары, находящиеся в состоянии локального энергетического равновесия.

Заселённость электронных состояний в этих резервуарах описывается распределениями Ферми-Дирака с различными уровнями Ферми μ_1 и μ_2 :

$$f_1(E) \equiv f_0(E - \mu_1) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - \mu_1}{k_B T}\right] + 1} \quad (1.44)$$

$$f_2(E) \equiv f_0(E - \mu_2) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - \mu_2}{k_B T}\right] + 1} \quad (1.45)$$

Подстановка этих распределений в общее выражение для тока (1.40) позволяет получить фундаментальное соотношение Ландауэра:

$$I = \frac{q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) [f_0(E - \mu_1) - f_0(E - \mu_2)] dE \quad (1.46)$$

В условиях энергетического равновесия ($\mu_1 = \mu_2$) суммарный ток обращается в ноль. При приложении малого напряжения смещения V (так что $qV = \mu_1 - \mu_2 \ll k_B T$) меняется функция пропускания и уровень Ферми. В линейном приближении ток можно записать выражением:

$$I \approx \frac{q^2 V}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) \left(-\frac{\partial f_0(E - \mu)}{\partial E} \right) dE \quad (1.47)$$

$E = \mu$

Отсюда следует формула для электропроводности, которую можно записать как:

$$G = \frac{q^2}{h} T_0 \quad (1.48)$$

где T_0 определяется через функцию пропускания и функцию теплового уширения:

$$T_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) F_T(E - \mu) dE \quad (1.49)$$

Функция теплового уширения $F_T(E)$ представляет собой производную функции Ферми по энергии (с обратным знаком):

$$F_T(E) \equiv -\frac{df_0}{dE} = \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (1.50)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютна температура.

Данная функция имеет вид чётного колоколообразного пика с характерной шириной порядка $k_B T$, центрированного вблизи уровня Ферми (рисунок 1.5).

Вычисления функции пропускания $T(E)$ и электропроводности G проводились с помощью программного пакета «DFTB+» [22].

1.6. Метод Монкхорста-Пака

Многие расчеты кристаллических структур требуют интегрирования функций Блоха по зоне Бриллюэна (ЗБ), например, при вычислении плотности электронов, полной энергии или других величин. Поскольку точное интегрирование невозможно, используется дискретный набор k -точек. Для оптимизации вычислений важно выбрать минимальное количество точек, обеспечивающее необходимую точность.

Плотность необходимой сетки k -точек диктуется физикой исследуемой системы. Для диэлектриков и полупроводников с широкой запрещенной зоной подынтегральные функции меняются плавно, поэтому для точного интегрирования достаточно грубой сетки. В случае же металлов, где уровень Ферми пересекает зоны, возникает резкий скачок функции распределения, что требует применения значительно более густой сетки k -точек в окрестности поверхности Ферми. Кроме того, использование точечной симметрии кристалла позволяет существенно сократить объём вычислений.

Размер элементарной ячейки в обратном пространстве обратно пропорционален ее размеру в реальном пространстве. Следовательно, для систем с большой элементарной ячейкой (например, при моделировании дефектов или молекул в суперъячейках) зона Бриллюэна сжимается, и для сходимости результатов может быть достаточно всего одной точки – центра ЗБ (точки Γ , сетка $1 \times 1 \times 1$). Размерность системы также накладывает ограничения: для изолированных молекул или кластеров достаточно Γ -точки; для одномерных систем (углеродные нанотрубки) используется вытянутая сетка (например,

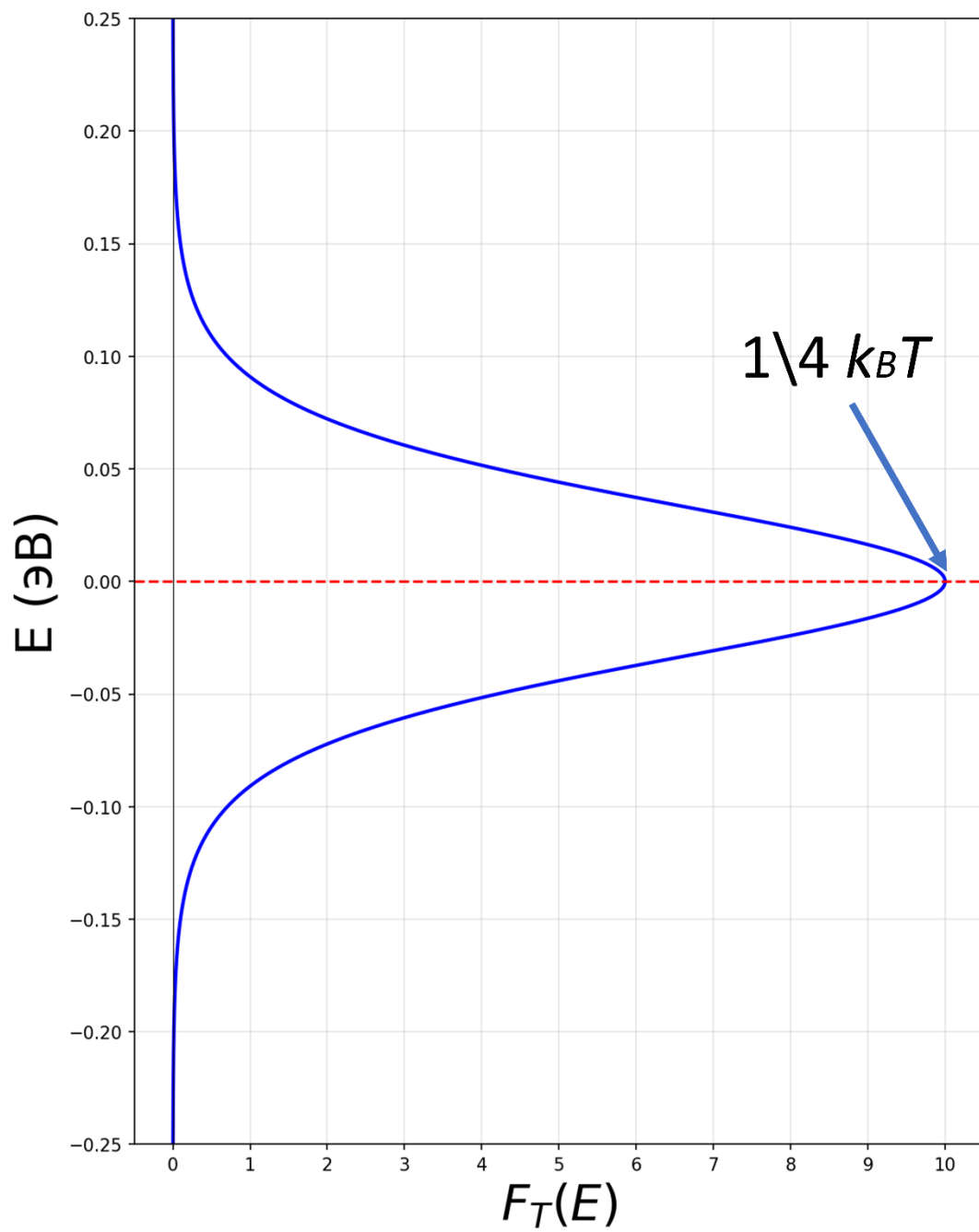


Рисунок 1.5. График функции теплового уширения $F_T(E)$ при $k_B T = 0.025$ эВ [73].

$1 \times 1 \times 48$); для двумерных материалов (графен) – плоская ($24 \times 24 \times 1$); а для объемных 3D кристаллов (графит) применяется равномерная трехмерная сетка (например, $12 \times 12 \times 12$).

Для генерации равномерных сеток k-точек наиболее широкое распространение получил метод Монкхорста-Пака [32]. В отличие от простых равномерных сеток, данный подход предлагает использовать сетку, смещенную относительно точки Γ , что позволяет избежать сингулярностей и улучшить сходимость для многих кристаллов. Координаты точек задаются выражением:

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{b}_i, \quad n_i = 1, \dots, N_i \quad (1.51)$$

где N_i – количество разбиений вдоль i -го направления, $\vec{b}_i$ – примитивные векторы обратной решетки, а индексы n_i принимают значения от 1 до N_i .

Заключение к первой главе

В первой главе было проведено описание квантово-механических основ моделирования многоатомных систем. Показано, что для моделирования протяженных многоатомных суперъячеек наноматериалов, содержащих тысячи атомов, наиболее эффективным инструментом является полуэмпирический метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи с самосогласованным вычислением заряда (SCC-DFTB). Было показано, что данный подход обеспечивает высокую точностью квантово-механических расчетов, согласующуюся с расчетами из первых принципов (DFT) и экспериментом.

Также установлено, что качество результатов расчетов в методе SCC-DFTB непосредственно определяется корректностью параметризации Слэйтера-Костера. Выявлена проблема некорректного описания равновесных геометрических параметров и электронных свойств оксида меди стандартными наборами параметров (в частности, matsci-0-3). Указано, что в работе применялся программный пакет «DFTB+».

Дополнительно был описан аппарат неравновесных функций Грина, методика вычисления уровня Ферми, и формулы Ландауэра-Буттикера, позволяющие рассчитывать функцию пропускания и стационарный ток через наноструктуру в условиях когерентного транспорта при приложенном напряжении смещения между контактами истока и стока. Для поиска глобального минимума полной энергии и определения равновесных атомных конфигураций описан метод сопряженных градиентов, а для численного интегрирования по зоне Бриллюэна – схемы Монкхорста-Пака.

Таким образом, теоретический базис и физико-математический аппарат, изложенные в первой главе, формируют фундамент для проведения дальнейшего исследования наноструктур. Описанные подходы к параметризации метода SCC-DFTB и расчету электронного транспорта будут применены для решения конкретных задач исследования тонких пленок оксидов металлов, результаты которых представлены в последующих главах диссертации.

Глава 2. Атомная структура и электропроводность тонких пленок ZnO

Оксид цинка (ZnO) является одним из наиболее востребованных функциональных материалов в современной нанотехнологии. Он представляет собой полупроводник группы II-VI n-типа с широкой запрещённой зоной (~ 3.4 эВ [1, 5]) и высокой подвижностью электронов. Материал ZnO характеризуется химической стабильностью, биосовместимостью и низкой стоимостью синтеза [76]. Благодаря этому материал находит широкое применение в гетерогенном катализе [77], газовой сенсорике [5, 78], микроэлектронике [79], прозрачной электронике, УФ-излучателях, пьезоэлектрических устройствах, оптоэлектронике и солнечных элементах [80, 81]. Квази-2D структуры материала ZnO обладают исключительно высоким отношением площади поверхности к объёму, что делает их перспективными детектирующими элементами для мультисенсорных систем. Чувствительность и селективность таких систем напрямую определяют качество экологического мониторинга, медицинской диагностики и обеспечение промышленной безопасности человека [10].

Широкий спектр применения материала ZnO возможен благодаря его особым электронным свойствам, которыми можно управлять посредством легирования, создания дефектов или контроля топологии кристаллической решётки. В частности, наноструктуры материала ZnO могут быть синтезированы в виде объектов различных размеров и форм – нанопроволок, наносфер, наностержней и спиралей [82].

При стандартных условиях (давление 1 атм и температура 273 К) оксид цинка кристаллизуется в виде структуры вюрцита гексагональной сингонии (пространственная группа $P6_3mc$). В этих условиях поверхность (срез) этого кристалла имеет четыре основные кристаллографические поверхности: неполярные $ZnO(10\bar{1}0)$ и $ZnO(11\bar{2}0)$, а также полярные – с гранью цинка $ZnO(0001)$ и с гранью кислорода $ZnO(000\bar{1})$. В скобках приведены индексы Миллера указанных поверхностей, черта над цифрой означает отрицательное значение индекса. Наибольший фундаментальный и прикладной интерес для физической

электроники в области отклика электропроводности электронов различных материалов на адсорбцию молекулярных структур на их поверхности представляют именно неполярные поверхности. Под неполярной поверхностью понимается такой кристаллографический срез, в котором на верхнем слое количество атомов кислорода и цинка одинаково. На такой поверхности отрицательные заряды кислорода компенсируются положительными зарядами цинка, поэтому суммарный дипольный момент равен нулю. Напротив, в полярных кристаллографических срезах на поверхности находятся лишь атомы кислорода или атомы цинка, за счёт чего возникает некомпенсированный дипольный момент [83-87]. Кристаллографический срез оксида цинка с индексами Миллера (11 $\bar{2}$ 0) характеризуется высокой энергетической стабильностью и отсутствием спонтанной поляризации, что характерно для неполярных поверхностей ZnO [88-90].

В современных газовых сенсорах на основе оксида цинка всё шире применяются квази-2D структуры материала ZnO. Экспериментальные исследования показывают, что именно такие структуры демонстрируют высокую чувствительность и селективность при детектировании различных газов, в том числе спиртов, кетонов [37, 91, 92]. Изменение электропроводности при адсорбции газов для квази-2D структур материала ZnO обусловлено тем, что практически все атомы материала оказываются вовлечены в процессы поверхностной адсорбции и переноса заряда. Толщина таких структур, варьируется в широком диапазоне и составляет от 70-120 нм [76], до 300-600 нм [10], и 4.9-5.4 мкм [4]. По своим электронным свойствам они ближе к массивным, макроскопическим, образцам. Для массивных (объёмных) кристаллов ZnO экспериментально измеренная ширина запрещённой зоны составляет 3.4 эВ [1, 5]. Для тонких плёнок (монослоев) оксида цинка ширина запрещённой зоны завышена по сравнению с массивными кристаллами и равна 4.4 эВ [93] по результатам квантово-механических расчётов в программном пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), и 4.02 эВ [11] из экспериментальных данных.

В связи с этим актуальной, в первую очередь, является задача построения атомистической модели квази-2D структуры материала ZnO, энергетические характеристики которой коррелируют с измеренными в пределах $\sim 10\%$ погрешности.

Во второй главе решается задача о закономерности прохождения электрического тока в квази-2D структурах материала ZnO при контактах поверхности с молекулами газов – ацетона, бутанола, этанола, циклогексанона, циклопентанона, изопропанола, метанола и октанона. Указанные молекулы были выбраны ввиду их практической значимости [4, 10], представленности в экспериментах, которые показывают выраженное изменение электропроводности материала ZnO при их адсорбции [7]. Для этого разработана методика построения атомистических моделей суперъячеек слоистых квази-2D структур материала ZnO максимально приближенных к реалистичным экспериментальным объектам на основе согласования величины энергетической щели зонной структуры компьютерной атомистической модели и экспериментально определяемой. Вычисления проводились с использованием метода SCC-DFTB с функционалом GGA PBE в программном комплексе «DFTB+» (см. раздел 1.2) с набором параметров znorg-0-1 [23].

2.1. Атомная структура ZnO

Построение атомистических ячеек осуществлялось путем выбора наиболее энергетически стабильной элементарной ячейки материала ZnO из базы данных next-gen.materialsproject.org [94]. Для объемного кристалла ZnO параметры элементарной ячейки составили: базовые векторы $a = 0.324$ нм, $b = 0.324$ нм, $c = 0.522$ нм, углы $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [95]. На основе этих данных была построена атомистическая модель трёхмерной элементарной ячейки, векторы трансляций которой в направлениях X, Y и Z составили $[0.329, 0.0, 0.0]$, $[-0.165, 0.285, 0.0]$, $[0.0, 0.0, 0.531]$ нм соответственно. Эта элементарная ячейка, состоящая из двух атомов

Zn и двух атомов O, а также фрагмент объёмного кристалла, построенного на её основе, представлены на рисунке 2.1.

Для получения квази-2D-модели из объёмного кристалла был сделан кристаллографический срез плоскости с индексами Миллера ($11\bar{2}0$) в программном пакете BURAI [96]. Для получения квази-2D структуры необходимо исключить взаимодействие между периодическими копиями в направлении вакуума, для этого элементарная ячейка была построена определённым образом: длина вектора трансляции вдоль направления вакуума равнялась 10 нм. Таким образом, итоговые длины векторов трансляции квази-2D элементарной ячейки вдоль осей X и Y составили [0.531, 0.0, 0.0], [0.0, 0.570, 0.0] нм соответственно. Атомистическая модель элементарной ячейки 2D-слоя ZnO с поверхностью, определяемой индексами Миллера ($11\bar{2}0$), представлена на рисунке 2.2.

Координаты атомистических конфигураций супер-ячеек были сгенерированы с помощью программы «Kview» [97] (рисунки 2.1 и 2.2, где красным и синим цветом отмечены атомы кислорода и цинка соответственно). Указанные выше метрические параметры суперъячеек равновесных атомистических структур всех построенных моделей были получены в результате поиска глобального минимума полной энергии структуры варьированием всех координат всех атомов и длин векторов трансляций.

2.2. Методика построения атомистической модели квази-2D структуры ZnO, воспроизводящей электронные свойства объёмного кристалла

В первую очередь была исследована электронная структура 3D-кристалла ZnO. На рисунке 2.3 представлен рассчитанный профиль плотности электронных состояний (Density of states, DOS). Рассчитанная величина ширины запрещённой зоны E_{gap} составила 3.6 эВ, что хорошо согласуется с экспериментально выявленным значением 3.4 эВ [1, 5] (погрешность составляет ~6%), значение уровня Ферми при этом равно -2.7 эВ. Это подтверждает адекватность выбранных

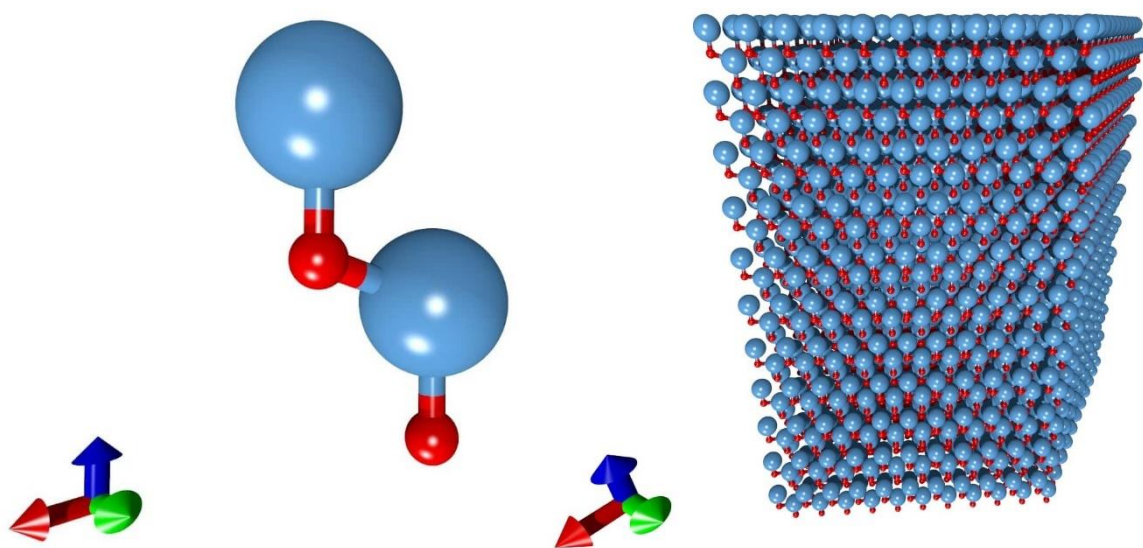


Рисунок 2.1. Атомистическая модель элементарной ячейки (слева) и фрагмента 3D- кристалла ZnO (справа).

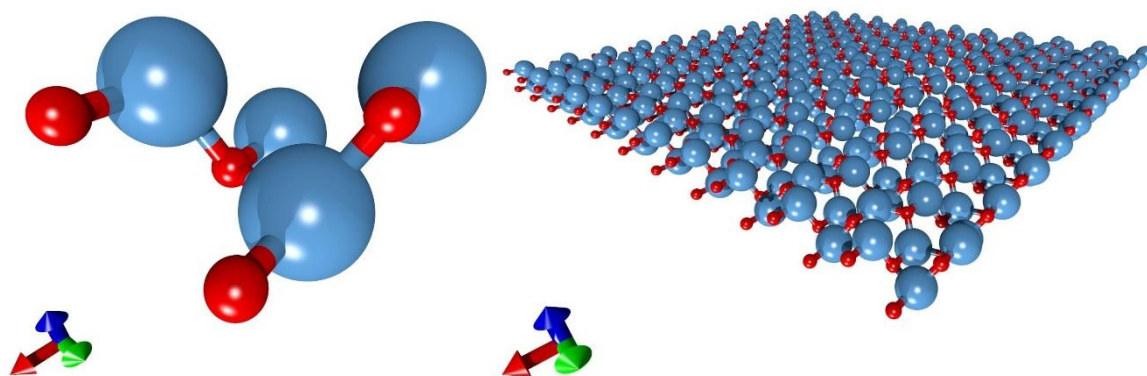


Рисунок 2.2. Атомистическая модель кристаллографического среза $(11\bar{2}0)$.
Элементарная ячейка (слева) и фрагмент монослоя квази-2D слоистой пленки ZnO
(справа).

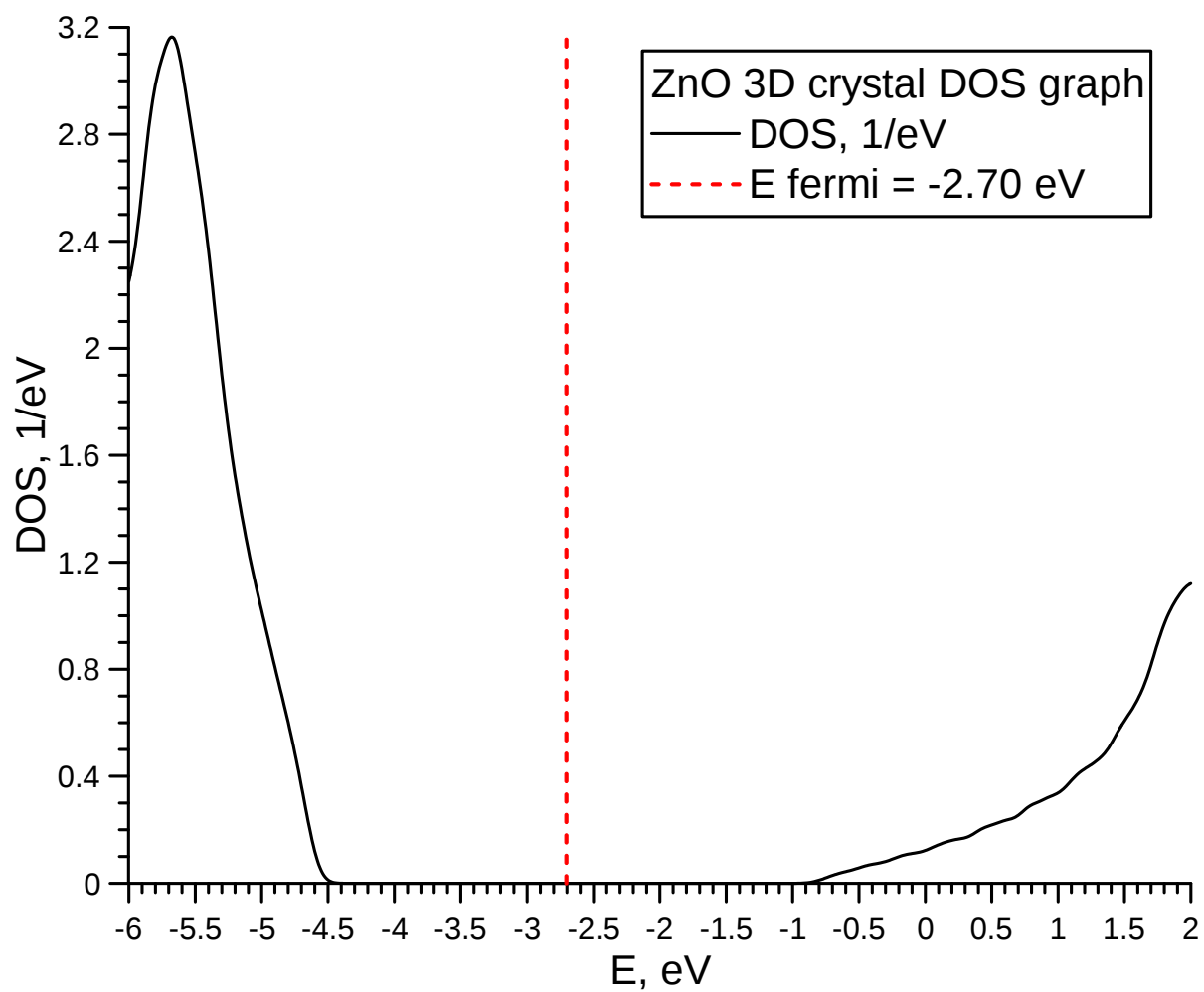


Рисунок 2.3. График плотности электронных состояний в зависимости от энергии структуры для объёмного кристалла ZnO.

вычислительных подходов для дальнейшего моделирования.

Далее была рассчитана электронная структура монослоя структуры материала ZnO с индексами Миллера ($11\bar{2}0$). Толщина монослоя составляет всего лишь 4 Å (рисунок 2.2). На рисунке 2.4, представлен профиль DOS данной структуры, рассчитанное значение ширины запрещённой зоны составляет 4.6 эВ. Подобное увеличение ширины запрещённой зоны согласуется с теоретическими и экспериментальными данными [11, 93]. Кроме того, положение уровня Ферми для монослоя смещено относительно 3D-случая на 1.95 эВ и составляет -0.75 эВ. Расхождение в значениях свидетельствует о том, что монослой материала ZnO не воспроизводит электронные свойства массивного образца кристалла (см. введение к главе 2), что было предсказуемо. Однако, для выявления закономерностей изменения электропроводности квази-2D структуры ZnO при контакте её поверхности с различными молекулами газов необходимо обеспечить изначально для модели квази-2D структуры удовлетворительное согласие её электронных характеристик с моделью 3D-образца. Чтобы это обеспечить разработан новый подход, заключающийся в послойном наращивании толщины 2D-структуры: от монослойной до квази-2D структуры такой толщины, что энергетические параметры согласуются с аналогичными 3D-образца.

Процедура наращивания заключается в следующем: начиная с минимальной конфигурации, содержащей слой в одну элементарную ячейку, модель последовательно дополняется новыми элементарными ячейками (монослоями) в направлении, перпендикулярном плоскости ($11\bar{2}0$), с сохранением симметрии и кристаллографической ориентации исходного кристаллографического среза. На каждом этапе наращивания проводится поиск глобального минимума полной энергии структуры при варьировании геометрических параметров элементарной ячейки и SCC-DFTB расчёт плотности электронных состояний, после чего контролируются два ключевых параметра:

1. Ширина запрещённой зоны E_{gap} – до достижения разницы с 3D-значением не более 0.01 эВ;

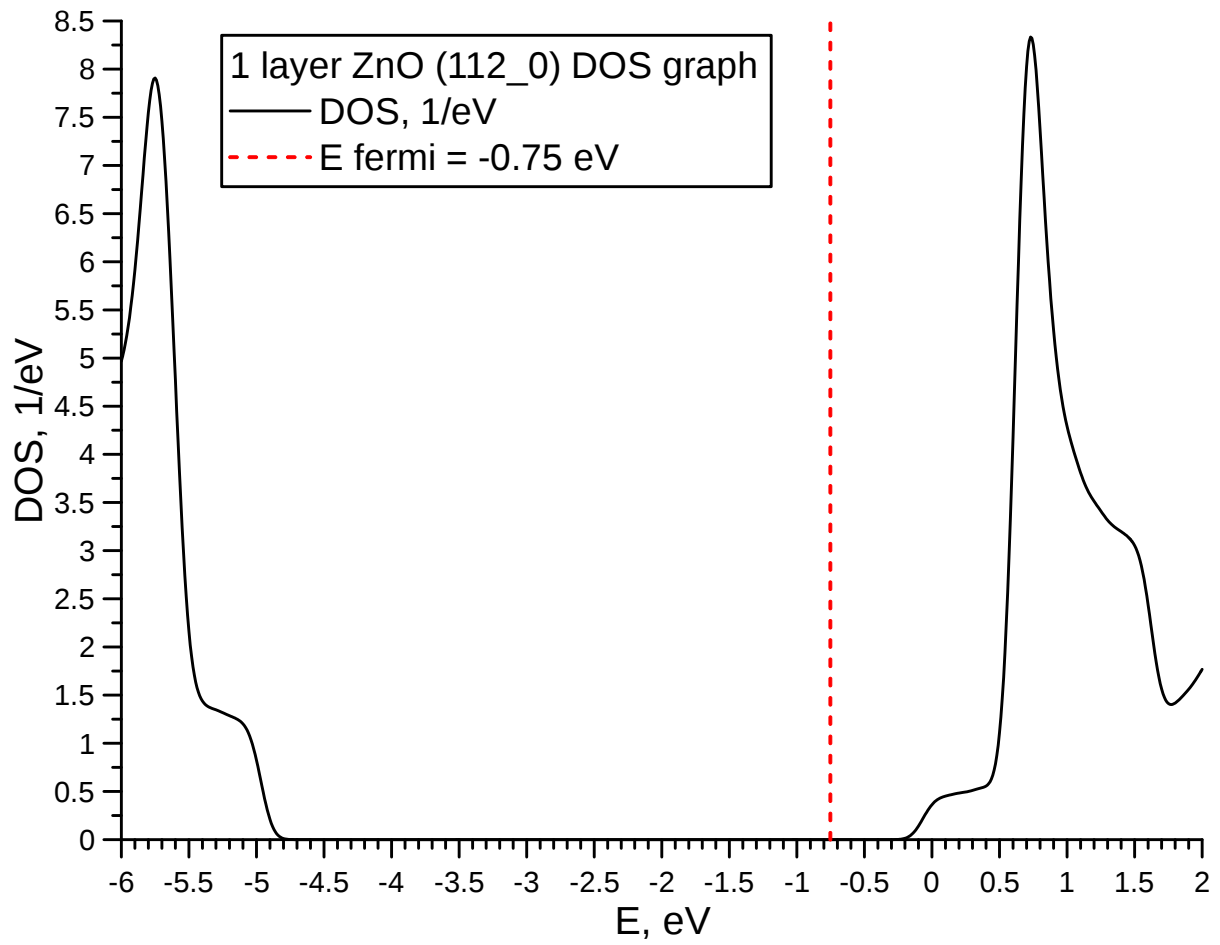


Рисунок 2.4. График DOS для монослоя квази-2D структуры материала ZnO с кристаллографической поверхностью $(11\bar{2}0)$.

2. Положение уровня Ферми E_F – до стабилизации с точностью до 0.05 эВ относительно 3D кристалла.

Критерием завершения процедуры наращивания является одновременное выполнение обоих условий сходимости. Для повышения точности полученных результатов и адекватности выбора количества слоёв, при котором будут выполняться эти условия было построено 11 атомистических моделей, содержащих от 1 до 11 слоёв по толщине пленки. График сходимости указанных параметров представлен на рисунке 2.5. На рисунке 2.6 приведены профили DOS для монослоя (исходная модель на рисунке 2.2), а также для всех исследованных структур до 11 слоёв.

Из рисунка 2.5. следует, что при увеличении толщины структуры от 1 до 4 слоёв наблюдается уменьшение E_{gap} с 4.6 эВ до 3.6 эВ, после чего кривая выходит на плато. Аналогичная картина наблюдается для уровня Ферми: на участке от 1 до 4 слоёв его положение существенно меняется (с -0.75 эВ до -2.65 эВ), а начиная с 4-го слоя E_F стабилизируется на уровне -2.65 ± 0.02 эВ и остаётся практически неизменным вплоть до 11-го слоя.

В результате была получена равновесная конфигурация квази-2D структуры толщиной в четыре атомных слоя, для которой ширина запрещённой зоны согласуется с характеристиками объёмного кристалла, а значение уровня Ферми при этом равно -2.65 эВ. Толщина пленки составляет 24 Å.

Таким образом, разработанная методика позволяет получать атомистические модели квази-2D структур ZnO, которые обеспечивают в результате квантово-механических расчётов физически корректные энергетические и электропроводные характеристики.

Подобное поведение энергетических характеристик обусловлено эффектами квантового ограничения: в тонких пленках волновые функции электронов оказываются существенно ограничены в направлении, перпендикулярном поверхности, что приводит к квантованию энергетических уровней и расширению запрещённой зоны. По мере увеличения толщины квази-2D структуры эти эффекты ослабевают, и электронная структура начинает воспроизводить свойства

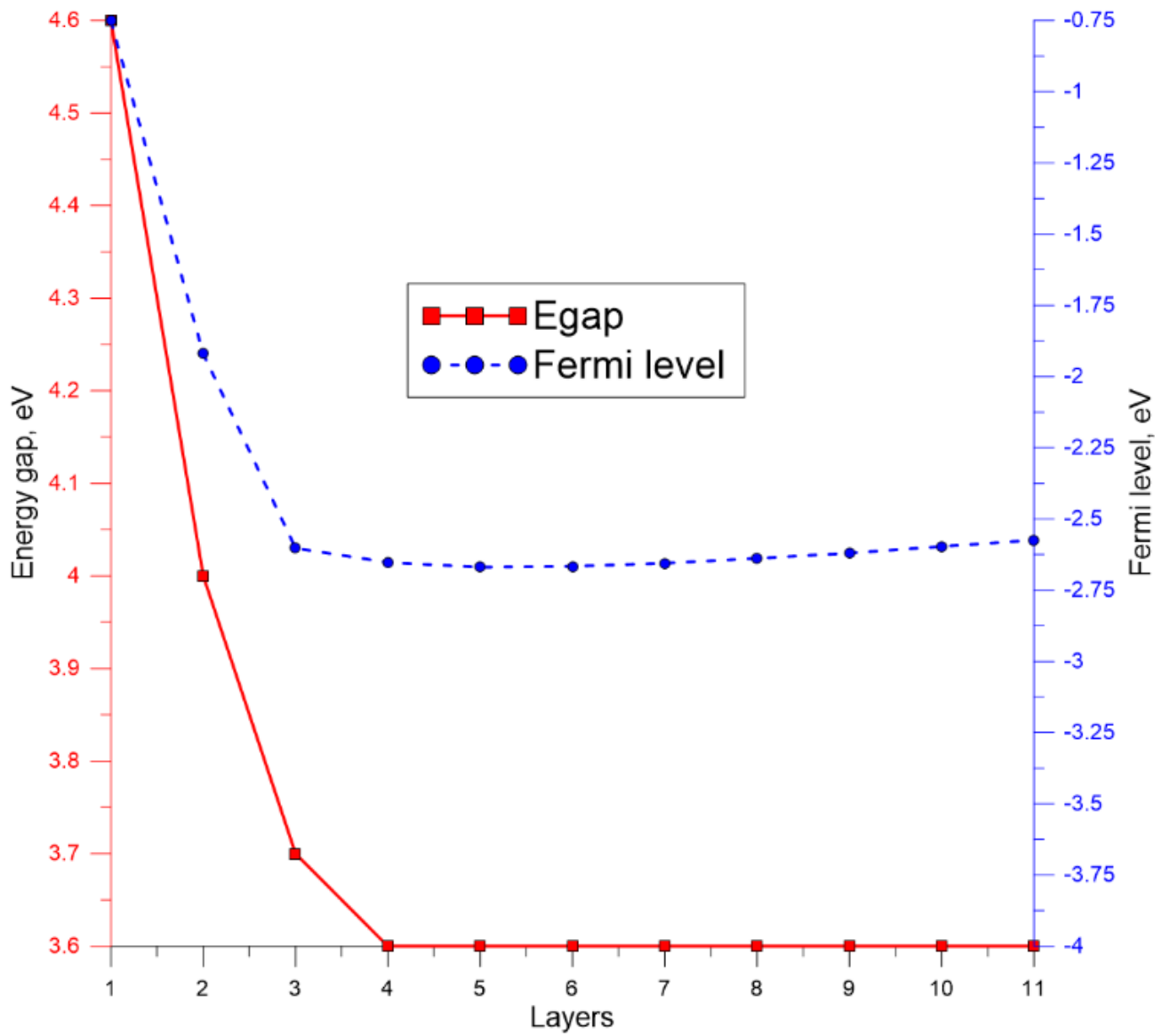


Рисунок 2.5. График зависимости ширины запрещённой зоны (сплошная линия) и уровня Ферми (пунктирная линия) в зависимости от числа слоёв по толщине пленки для ZnO (11 $\bar{2}$ 0).

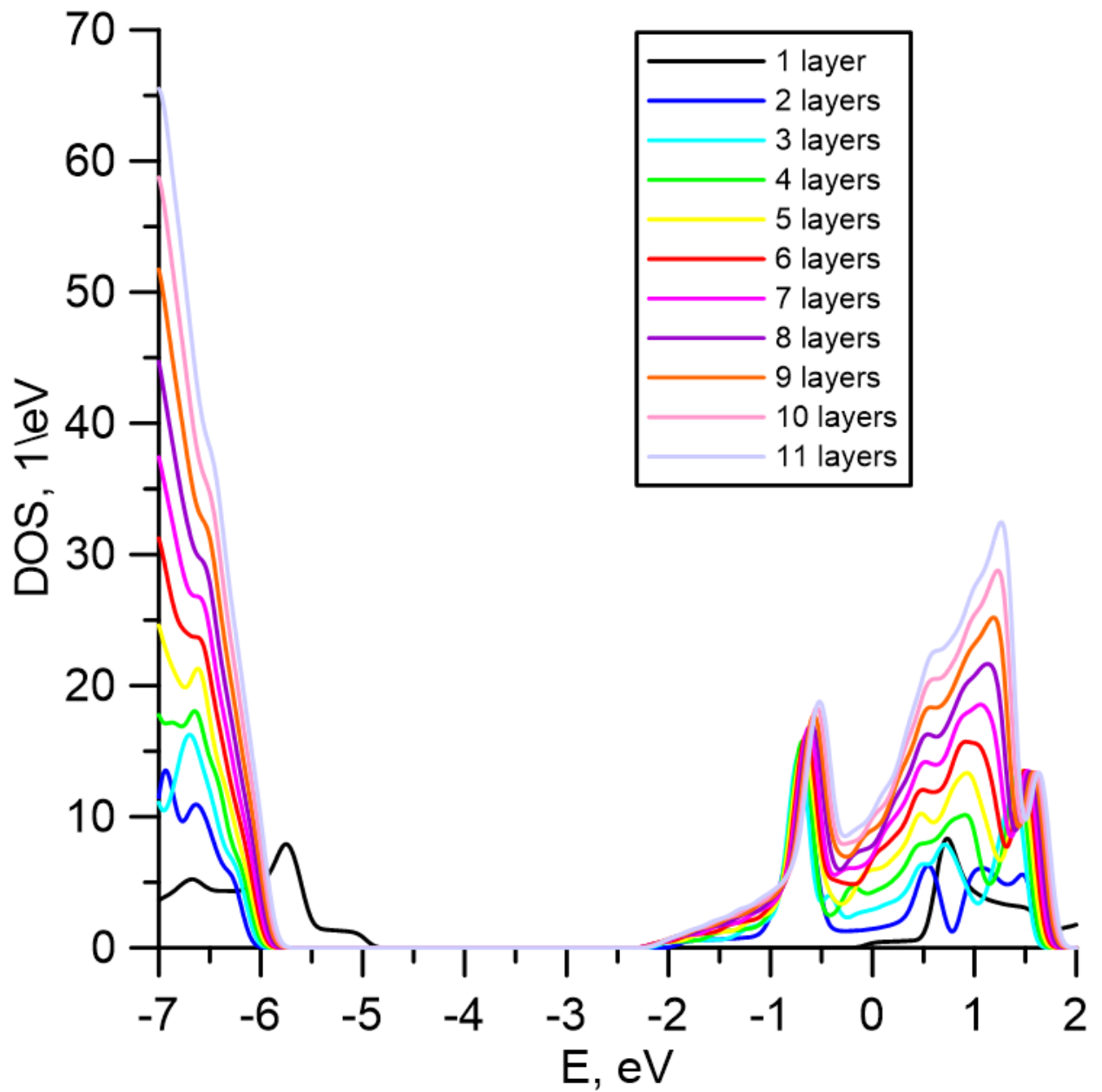


Рисунок 2.6. Графики DOS для квази-2D структуры материала ZnO с кристаллографическим срезом $(11\bar{2}0)$ от 1 до 11 слоёв по ширине пленки.

объёмного материала [11, 98].

Таким образом, четырехслойная атомистическая модель обеспечивает при исследовании физических свойств квази-2D структуры материала ZnO (11 $\bar{2}$ 0) энергетические характеристики, соответствующие аналогичным для «массивных» образцов – чешуек ZnO, которые применяются в качестве чувствительного элемента детекторов (сенсоров) различных молекул газа.

2.3. Энергетические закономерности адсорбции молекул газа на поверхности ZnO (11 $\bar{2}$ 0)

Следующим этапом исследования являлось моделирование взаимодействия поверхности четырехслойного ZnO (11 $\bar{2}$ 0) с молекулами газовых аналитов. В качестве целевых молекул были выбраны восемь органических соединений: ацетон, бутанол, циклогексанон, цикlopентанон, этанол, изопропанол, метанол и октанон (см. введение к главе 2).

Моделирование адсорбции проводилось следующим образом: каждая молекула аналита размещалась на расстоянии ван-дер-ваальсова взаимодействия над поверхностью квази-2D структуры материала ZnO (11 $\bar{2}$ 0), после чего проводился расчёт глобального минимума полной энергии структуры при варьировании геометрических параметров элементарной ячейки методом SCC-DFTB. На рисунке 2.7. показан пример адсорбированной молекулы ацетона над поверхностью четырехслойной квази-2D структуры материала ZnO (11 $\bar{2}$ 0). Синим цветом показаны атомы цинка, красным – кислорода, серым – углерода и фиолетовым – водорода.

Для количественной оценки энергетической стабильности взаимодействия аналита с поверхностью рассчитывалась их энергия связи по формуле:

$$E_{\text{связи}} = E(\text{ZnO} + \text{аналит}) - [E(\text{ZnO}) + E(\text{аналит})] \quad (2.52)$$

где $E(\text{ZnO} + \text{аналит})$ – полная энергия системы «структура + аналит», $E(\text{ZnO})$ – энергия изолированной квази-2D структуры ZnO, $E(\text{аналит})$ – энергия

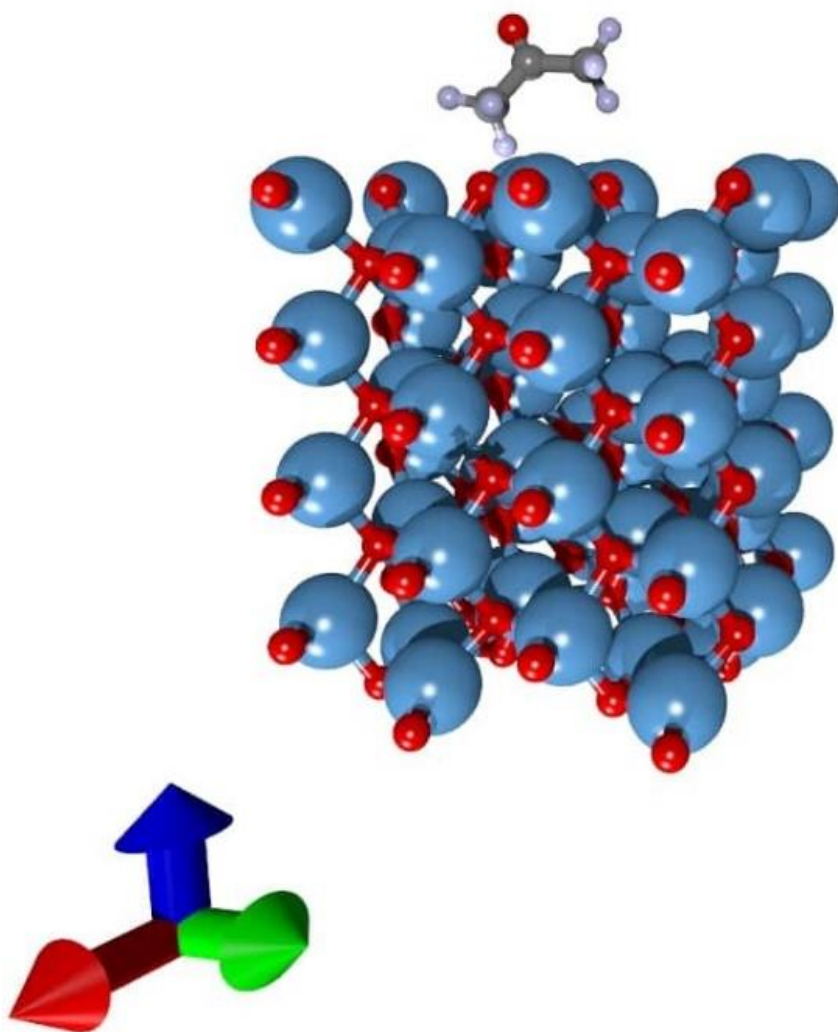


Рисунок 2.7. Атомистическая модель молекулы ацетона над супергидрофобной плёнкой оксида цинка.

изолированной молекулы аналита в газовой фазе. Отрицательное значение $E_{\text{связи}}$ свидетельствует об образовании энергетически стабильной связи между аналитом и поверхностью.

Дополнительно проводился анализ переноса парциального заряда между аналитом и поверхностью по Малликену, что позволяет оценить степень электронной модификации поверхности при адсорбции и, как следствие, прогнозировать изменение электропроводности квази-2D структуры материала ZnO. Полученные результаты для всех исследованных систем представлены в таблице 2.1. Следует отметить, что в таблице 2.1 q – заряд, перенесённый на молекулу аналита (положительное значение соответствует переносу электрона от поверхности ZnO к аналиту).

Анализ представленных данных позволяет сделать следующий вывод. Поскольку во всех исследованных случаях энергия связи $E_{\text{связи}}$ отрицательна, во всех случаях системы энергетически стабильны. При этом наблюдается существенная разница в величине энергии связи. Наибольшую (по модулю) энергию связи демонстрирует бутанол. Высокая энергия связи бутанола согласуется с экспериментальными данными об адсорбции спиртов с длинной углеводородной цепью на 2D-структуре материала ZnO [7, 99]. Таким образом, проведённое моделирование адсорбции восьми органических аналитов на поверхности четырехслойной квази-2D структуры материала ZnO ($11\bar{2}0$) продемонстрировало зависимость энергии связи и переноса заряда от химической структуры молекул.

2.4. Закономерности изменения электропроводности квази-2D структуры ZnO ($11\bar{2}0$) при взаимодействии с аналитами

Следующим важным этапом исследования являлось моделирование электронного транспорта электронов в системе «ZnO ($11\bar{2}0$) + аналит» в рамках формализма Ландауэра-Буттикера. Схема применения формализма к системе показана на рисунке 2.8 с указанием электродов и направлением потока электронов

Таблица 2.1. Некоторые энергетические характеристики квази-2D структуры ZnO (11 $\bar{2}$ 0) с адсорбированными на её поверхности аналитами.

Аналит	Полная энергия аналита, эВ	Полная энергия ZnO (11 $\bar{2}$ 0), эВ	Полная энергия системы ZnO + аналит, эВ	Энергия связи, эВ	Величина парциального заряда q (по Малликену), перенесенного на аналит, e
ацетон	-290.27	-13589.27	-13879.90	-0.35	0.03
бутанол	-376.89		-13967.65	-1.48	0.21
циклогексанон	-470.43		-14060.22	-0.51	0.04
циклопентанон	-403.75		-13994.24	-1.22	0.22
этанол	-243.57		-13834.08	-1.24	0.19
изопропанол	-310.33		-13899.98	-0.39	0.04
метанол	-176.82		-13767.31	-1.21	0.19
октанон	-623.56		-14213.13	-0.29	0.03

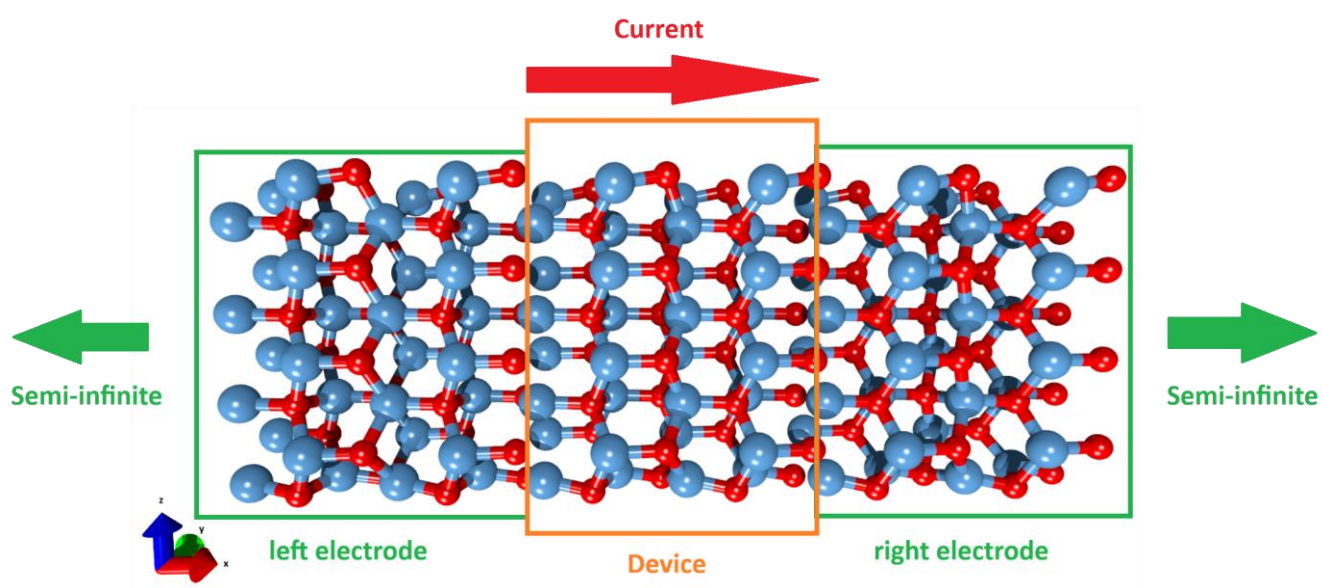


Рисунок 2.8. Схема системы «устройство + электроды» на примере квази-2D слоистой пленки ZnO (11 $\bar{2}$ 0).

(см. раздел 1.5.1). Для всех построенных суперъячеек (раздел 2.3) была рассчитана энергетическая зависимость функции пропускания $T(E)$ по формуле (1.41). На рисунке 2.9 представлен профиль функции пропускания для структуры ZnO (11 $\bar{2}$ 0) без аналитов на поверхности.

На основе полученных функций пропускания $T(E)$ были вычислены значения электропроводности (G) по формуле (1.49) и соответствующего ей сопротивления (R) системы, как величины, обратной электропроводности. Результаты расчетов для всех исследованных аналитов, а также для чистой поверхности, сведены в таблицу 2.2. В этой таблице N – массовая доля аналита в общей массе системы, выраженная в процентах, определяемая выражением:

$$N = \frac{m_{\text{аналита}}}{m_{\text{ZnO}}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где G_x/G_y – отношение электропроводностей вдоль различных направлений квантового транспорта; R/R_0 – отношение сопротивлений, где R – сопротивление структуры с аналитом, R_0 – сопротивление чистой поверхности, S – отклик структуры на аналиты выражаемый в процентах и рассчитанный по формуле:

$$S = 100\% - \left(\frac{R}{R_0} \cdot 100\% \right) \quad (2.3)$$

Индексы x и y у указанных величин показывают соответствующее направление квантового транспорта.

Для оценки закономерности изменения электропроводности квази-2D структур ZnO на основе данных таблицы 2.2 были построены графики зависимости отклика ($S = R/R_0$) от массовой доли аналита (N). Зависимости для направлений транспорта электронов вдоль осей X и Y представлены на рисунках 2.10 и 2.11 соответственно.

Анализ представленных данных позволяет сделать вывод о механизме отклика поверхности оксида цинка на молекулы газов моделируемой структуры. Адсорбция всех исследованных молекул приводит к снижению электрического сопротивления системы ($R < R_0$, следовательно, $S < 1$). Это находится в полном согласии с результатами анализа переноса заряда (см. раздел 2.3): молекулы

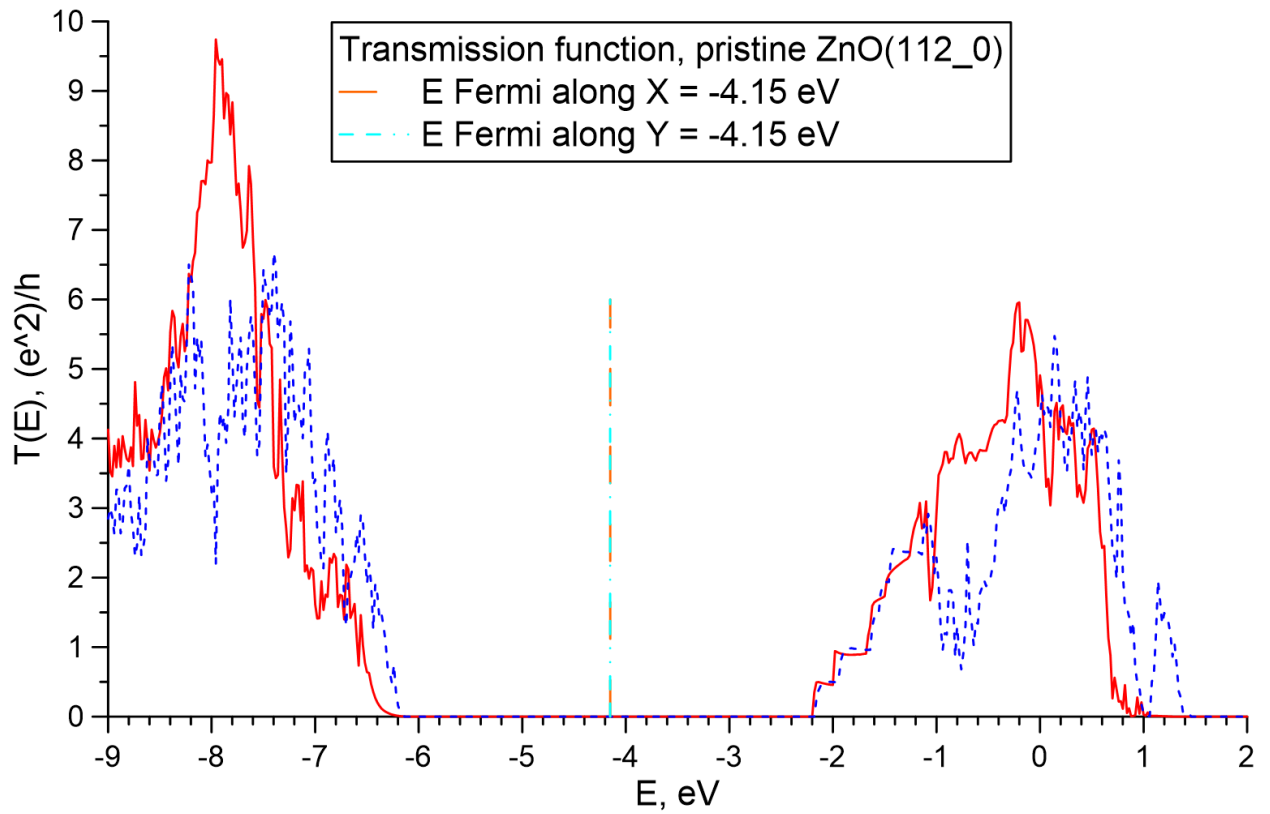


Рисунок 2.9. График функции пропускания T от энергии E , с отмеченным уровнем Ферми для ZnO (11 $\bar{2}$ 0) без аналитов на поверхности. Синяя линия соответствует направлению транспорта вдоль оси X, красная – вдоль Y.

Таблица 2.2. Электропроводность квази-2D пленки ZnO (11 $\bar{2}$ 0) при наличии и в отсутствие аналитов на поверхности.

Аналит	N, %	G_x/G_y	R_x/R_{0x}	S_x , %	R_y/R_{0y}	S_y , %
ацетон	1.1	3.3	0.82	18	0.96	4
бутанол	1.4	2.98	0.91	9	0.95	5
циклогексанон	1.85	3.46	0.71	29	0.87	13
циклопентанон	1.59	2.59	0.997	0.3	0.92	8
этанол	0.88	2.97	0.9	10	0.94	6
изопропанол	1.14	2.99	0.95	5	0.999	0.1
метанол	0.65	3.04	0.87	13	0.94	6
октанон	2.4	3.14	0.88	12	0.98	2

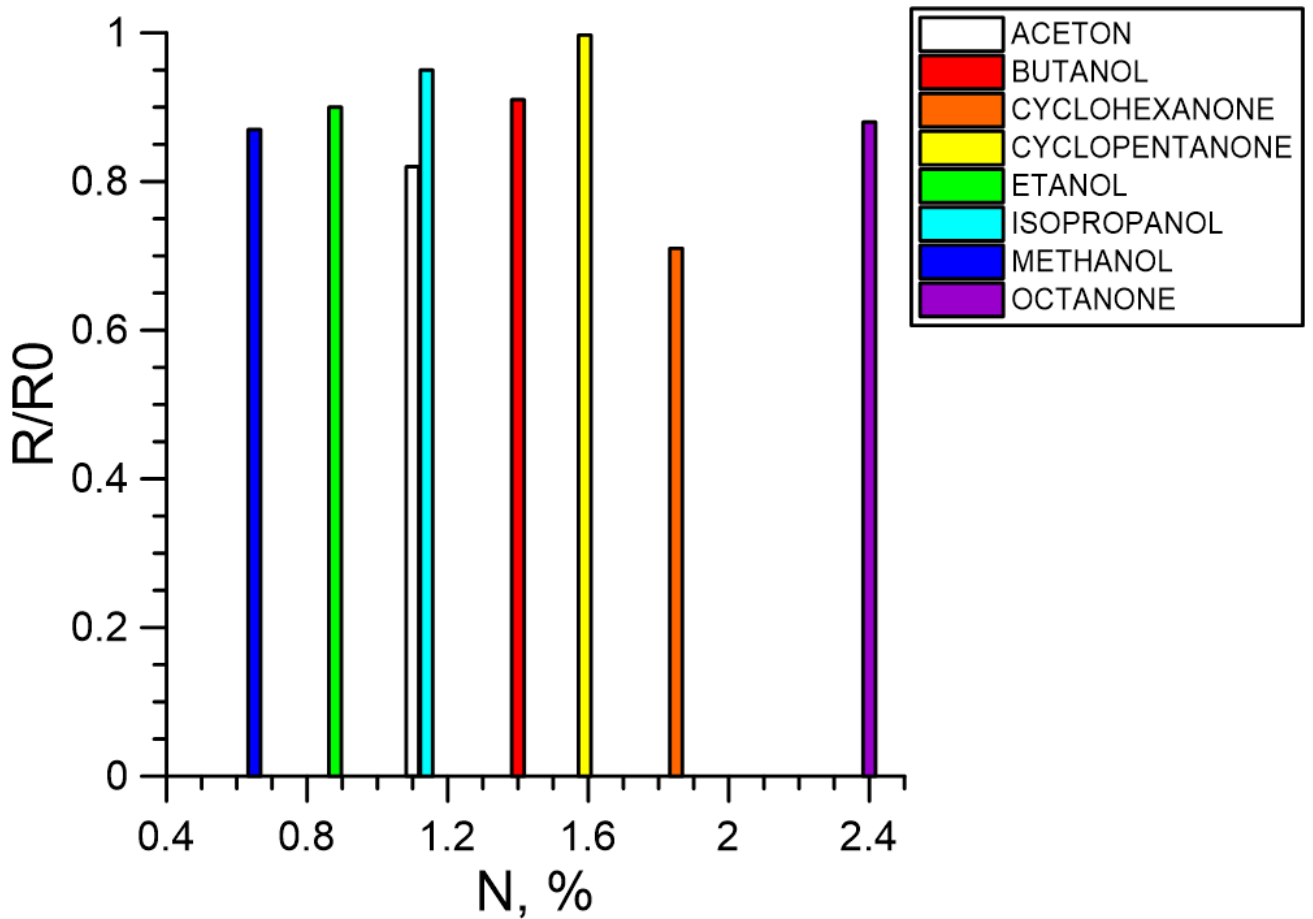


Рисунок 2.10. График зависимости отклика электропроводности для квази-2D слоистой пленки ZnO ($11\bar{2}0$) с различными аналитами на поверхности от их массовой доли с направлением квантового транспорта вдоль оси X.

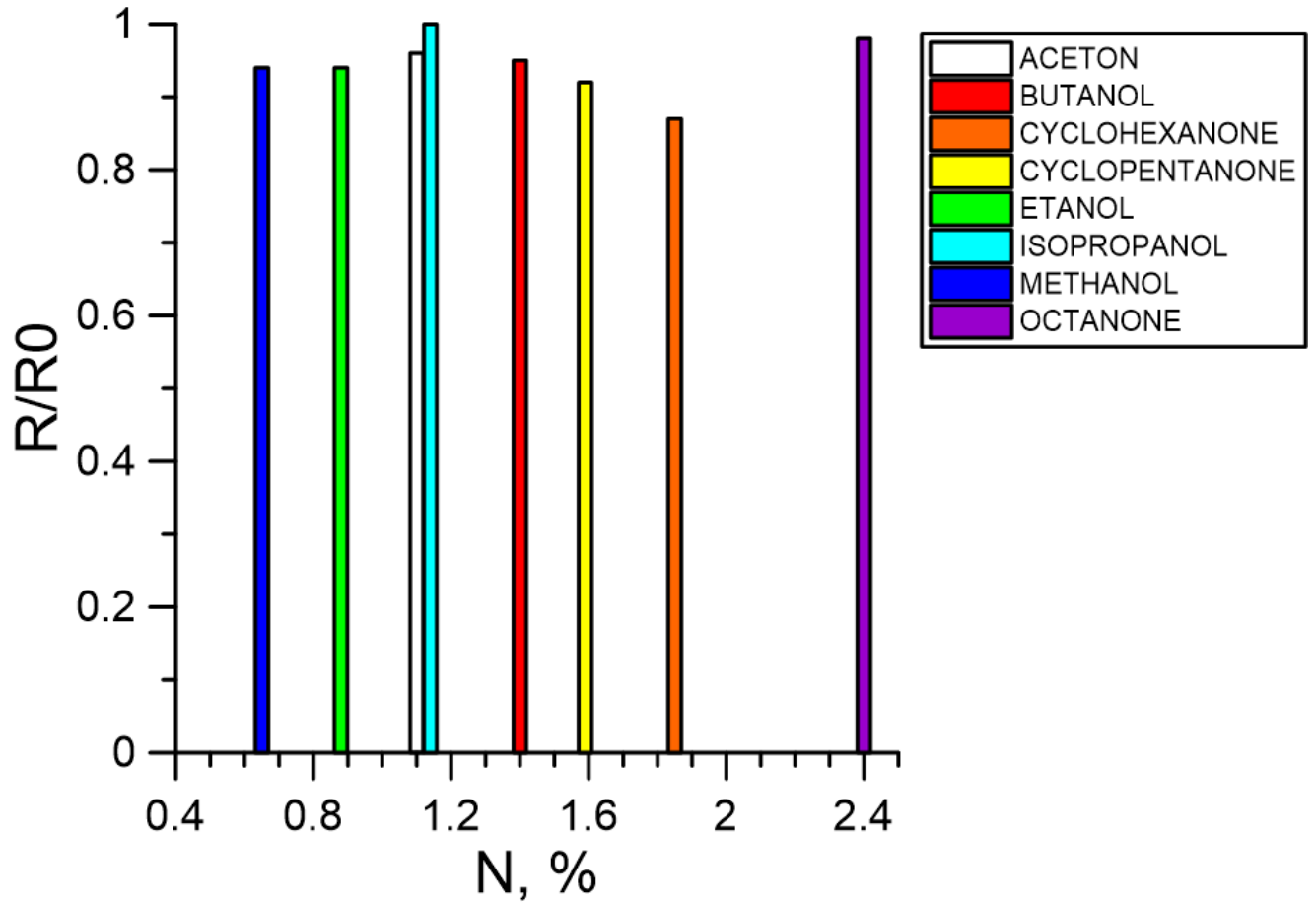


Рисунок 2.11. График зависимости отклика электропроводности для квази-2D слоистой пленки ZnO (11 $\bar{2}$ 0) с различными аналитами на поверхности от их массовой доли с направлением квантового транспорта вдоль оси Y.

аналитов выступают в роли доноров электронов, передавая заряд на поверхность ZnO n-типа (положительные значения q в таблице 2.1). Увеличение концентрации свободных электронов закономерно приводит к росту электропроводности и падению сопротивления квази-2D структуры ZnO ($11\bar{2}0$). Полученные результаты так же согласуются с экспериментальными данными [7], согласно которым адсорбция аналитов на квази-2D структуре ZnO ($11\bar{2}0$) приводит к увеличению её электропроводности.

Таким образом, при адсорбции молекул спиртов и кетонов на поверхности квази-2D слоистой пленки ZnO с кристаллографическим срезом ($11\bar{2}0$) происходит уменьшение электрического сопротивления в интервале $\sim 0.4\text{--}29\%$ (по сравнению с пленкой с не модифицированной поверхностью) из-за частичного переноса электронного заряда (парциальный заряд) с молекулы на поверхность пленки. При этом наибольшее изменение электропроводности (на $\sim 25\text{--}29\%$) установлено для кетонов (ацетон, циклогексанон, октанон) и молекулы спирта (метанол). К тому же существует, в среднем, трёхкратная разница между электропроводностью пленки в двух перпендикулярных направлениях транспорта электронов.

Для объяснения механизма избирательности отклика составлена таблица 2.3, в которой приведены средние значения энергии связи и перенесенного парциального заряда при адсорбции аналитов (спиртов, кетонов) на поверхности ZnO ($11\bar{2}0$). Анализ данных таблицы 2.3 показывает, что спирты демонстрируют более сильное энергетическое взаимодействие (средняя $E_{\text{связи}} = -0.89$ эВ) и более высокое значение перенесенного заряда на ZnO ($11\bar{2}0$) (средний $q = 0.16$ е) по сравнению с кетонами, однако это не приводит к значительному падению сопротивления (среднее значение $S_x = 9.3\%$). Кетоны, напротив, характеризуются более слабым переносом заряда (средний $q = 0.08$ е, что в два раза меньше, чем у спиртов) и меньшей энергией связи (средняя $E_{\text{связи}} = -0.59$ эВ). При этом именно кетоны вызывают большее изменение электропроводности (среднее значение $S_x = 14.9\%$). Такая разница в изменении сопротивления при адсорбции между спиртами и кетонами, а также эффект обратной зависимости между перетеканием заряда (и

Таблица 2.3. Средние значения энергии связи, величины перенесенного парциального заряда и отклика электропроводности при адсорбции аналитов над поверхностью ZnO (11 $\bar{2}$ 0).

Группа аналитов	Отклик электропроводности вдоль оси X, S_x , %	Отклик электропроводности вдоль оси Y, S_y , %	Величина перенесенного парциального заряда q , e	Энергия связи, эВ
Спирты	9.3	4.3	0.16	-0.89
Кетоны	14.9	6.8	0.08	-0.59

энергией связи) и откликом, связаны с разными механизмами адсорбции двух групп аналитов, а также с локализацией заряда после его переноса с аналита на поверхность.

Высокие значения переноса заряда для спиртов обусловлены взаимодействием гидроксильной (-ОН) группы с поверхностными атомами цинка, однако этот заряд локализуется на гибридных орбиталях в области непосредственного контакта, удерживается кулоновскими силами физической связи и не переходит в свободные состояния зоны проводимости, указанный эффект локализации заряда при взаимодействии тонкой пленки ZnO со спиртами описан в работе [100].

У кетонов схожего эффекта не наблюдается, поскольку их карбоксильная (С-О) группа не имеет такой крепкой физической связи с поверхностью ZnO, благодаря чему величина перенесенного заряда меньше, чем у спиртов, но он не локализован, а распределён по поверхности. Подобные результаты описаны в литературе [101].

Таким образом, отклик электропроводности квази-2D слоистой пленки ZnO с кристаллографическим срезом (11 $\bar{2}$ 0) на адсорбцию аналитов обоснован не прямой зависимостью, а механизмом адсорбции, который различается для спиртов и кетонов, что, в свою очередь, показывает обратную зависимость между величиной перенесенного заряда (и энергией связи) и откликом.

Трёхкратная разница в величине электропроводности между двумя направлениями квантового транспорта электронов заключается в следующем. Причиной такого явления является особое геометрическое строение кристаллической решётки квази-2D слоистой пленки такого кристаллографического среза, в которой на поверхности образуются «полосы». На рисунке 2.12 показана атомистическая модель фрагмента квази-2D слоистой пленки материала ZnO (11 $\bar{2}$ 0) с указанием направления транспорта электронов.

Наличие геометрической анизотропии поверхности квази-2D слоистой пленки материала ZnO с кристаллографическим срезом (11 $\bar{2}$ 0) подтверждается

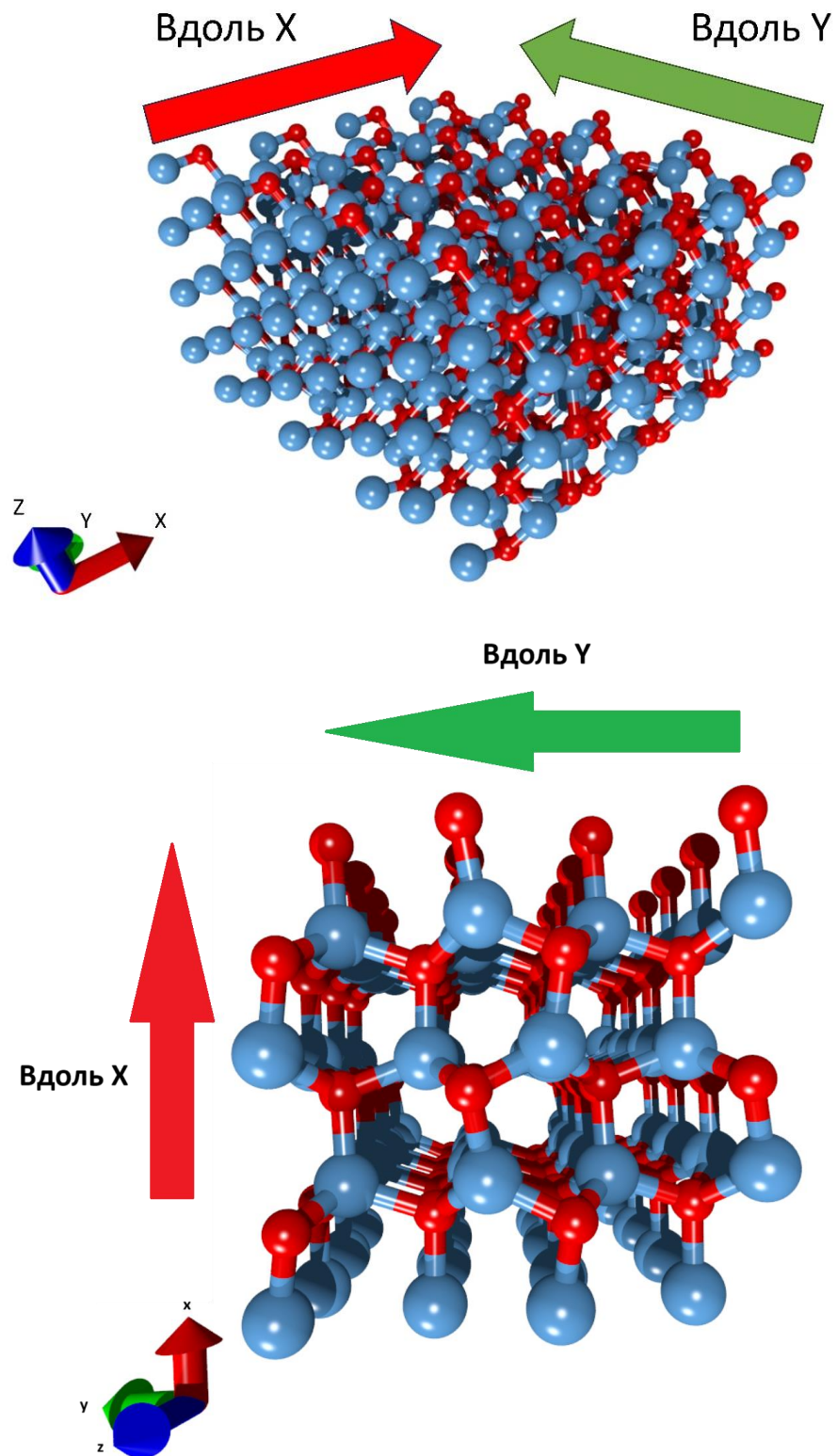


Рисунок 2.12. Направления квантового транспорта электронов на атомистической модели фрагмента квази-2D слоистой пленки материала ZnO (1120). Общий вид (сверху) и вид сверху (снизу).

экспериментально, например, в работе [102], где также показано, что для такого среза характерна анизотропия электронных характеристик, в частности различий в электропроводности в зависимости от направления. На рисунке 2.13 показан снимок электронного микроскопа, сделанный в работе [102], на котором видны «полосы» вдоль одного выделенного направления.

Заключение ко второй главе

В данной главе проведено комплексное теоретическое исследование атомной структуры, энергетических характеристик и механизмов квантового транспорта электронов в квази-2D структуре оксида цинка при взаимодействии с молекулами газов. Важнейшим методическим результатом стала разработка подхода к построению атомистических моделей квази-2D структур, воспроизводящих свойства объёмных кристаллов. Показано, что монослойные структуры не воспроизводят электронные свойства массивного кристалла из-за существенного завышения ширины запрещенной зоны. Методом послойного наращивания установлено, что для корректного описания электронных характеристик, включая сходимость ширины запрещенной зоны и стабилизацию уровня Ферми с параметрами объёмного 3D-образца, необходимо использовать четырехслойную атомистическую модель поверхности $(11\bar{2}0)$.

На атомарном уровне определен механизм переноса заряда при адсорбции. Анализ заселенностей орбиталей по Малликену доказал, что при взаимодействии всех исследованных органических молекул с поверхностью происходит перенос электронной плотности от аналита к квази-2D структуре. Таким образом, молекулы газов выступают в роли доноров электронов для полупроводника n-типа, что является ключевым фактором, ответственным за изменение проводящих свойств материала и увеличение концентрации основных носителей заряда в зоне проводимости.

На основе полученных данных выявлен механизм селективности отклика электропроводности, основанный на обратной зависимости между величиной

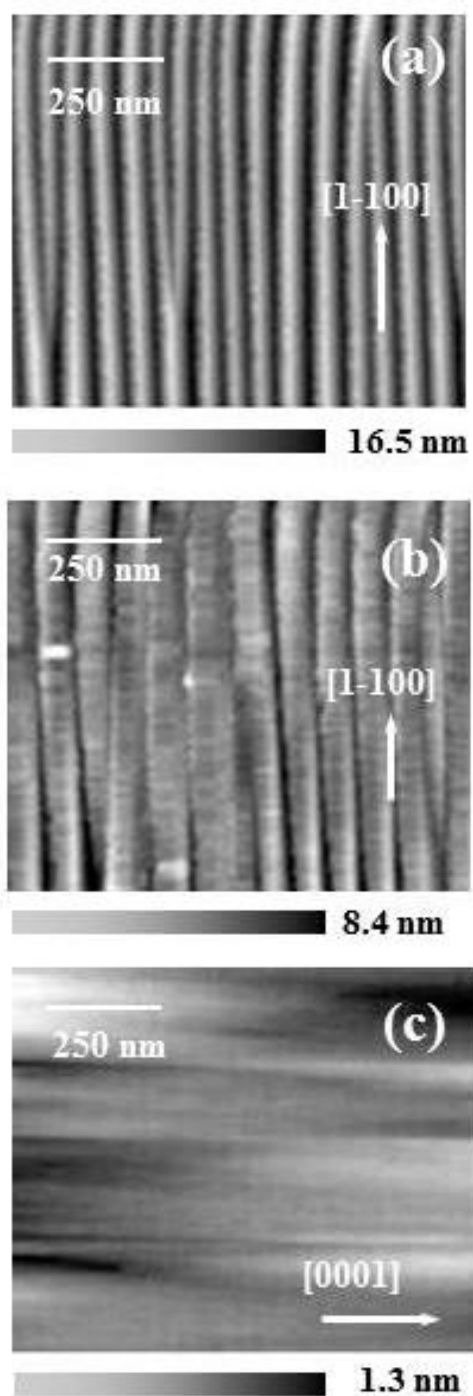


Рисунок 2.13. Снимок электронного микроскопа поверхности тонкой пленки ZnO с кристаллографическим срезом $(11\bar{2}0)$ различной толщины, а – 10 нм, b – 28 нм, c – 140 нм [36].

перенесенного заряда (и энергией связи) и откликом электропроводности пленки. Установлено, что спирты демонстрируют более высокую энергию связи и значительный перенос заряда, однако этот заряд локализуется в области непосредственного контакта гидроксильной группы с атомами цинка, что дает средний отклик 9.3%. Кетоны, напротив, характеризуются меньшей энергией связи и меньшей суммарной величиной перенесенного заряда, но благодаря распространению этого заряда по поверхности они вызывают значительно большее изменение электропроводности (отклик до 29%), что объясняет высокую чувствительность сенсора именно к кетонам.

Дополнительно обнаружена анизотропия электронных свойств квази-2D пленки ZnO (11 $\bar{2}$ 0). Установлено, что электропроводность пленки зависит от направления квантового транспорта. Из-за особого геометрического строения кристаллической решетки, формирующего на поверхности характерные атомарные «полосы», электропроводность и величина отклика вдоль ортогональных осей различаются примерно в три раза. Данный факт имеет важное прикладное значение для проектирования сенсорных элементов и обоснования выбора их кристаллографической ориентации на подложке.

Количественное описание выявленных закономерностей проведено в рамках формализма Ландауэра-Буттикера. Рассчитанные функции пропускания, электропроводность и сопротивление системы доказали, что адсорбция аналитов закономерно приводит к снижению электрического сопротивления структуры, что полностью согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Разработанный многоуровневый вычислительный подход позволил не только качественно, но и количественно описать механизмы изменения электропроводности, что открывает новые возможности для целенаправленного проектирования твердотельных сенсоров на основе оксида цинка.

По результатам работы была подготовлена и опубликована статья в научном журнале [16].

Глава 3. Атомная структура и электропроводность тонких пленок CuO

Оксид меди (II) (CuO) является одним из ключевых функциональных материалов в современном материаловедении и физической электронике. Этот полупроводник p-типа проводимости характеризуется низкой стоимостью синтеза, нетоксичностью и высокой энергетической стабильностью [103-105]. Благодаря этим свойствам материалы на основе CuO находят широкое применение в фотогальванике, производстве литий-ионных батарей, суперконденсаторов, электрохромных устройств, полевых транзисторов, биосенсоров и автоэмиссионных катодов [2, 106-109]. Фундаментальный интерес к материалу CuO в области физической электроники обусловлен возможностью целенаправленного управления его электронными и транспортными свойствами посредством модификации поверхностного слоя кристалла. В частности, образование и удаление точечных дефектов – кислородных вакансий, приводит к перераспределению заряда и изменению электропроводности материала [8-10], что влияет на отклик электропроводности материала при адсорбции газов [18].

При стандартных условиях (давление 1 атм и температура 273 К) оксид меди кристаллизуется в виде структуры с моноклинной кристаллической решеткой (пространственная группа C2/c) [2]. Из экспериментальных данных известно, что ширина запрещенной зоны массивного кристалла CuO составляет 1.2 – 1.7 эВ [2, 6, 110]. В этих условиях поверхность (срез) этого кристалла имеет пять основных кристаллографических поверхностей со следующими индексами Миллера: неполярные CuO(111), CuO($\bar{1}11$) и CuO(020), а также полярные – CuO(110) и CuO(001) [111]. С точки зрения физической электроники, для исследования закономерностей изменения электропроводности тонких пленок материала CuO при наличии дефектов на поверхности наибольший интерес представляет кристаллографический срез с индексами Миллера (111). Выбор именно этой поверхности обусловлен ее энергетической стабильностью, не полярностью [111], что означает отсутствие проблем, связанных с некомпенсированным дипольным

моментом и спонтанной поляризацией (см. введение к главе 2), которые характерны для полярных срезов, например, с индексами (001) [111].

В квази-2D структуре материала CuO электропроводность определяется состоянием приповерхностного слоя пространственного заряда. Поэтому изменения поверхностного слоя (удаление решётчатого кислорода или адсорбция атомарного или молекулярного кислорода) оказывают влияние на электропроводность этой структуры. Физическая значимость таких процессов подтверждена в ряде современных работ: методами DFT+U и экспериментально показано, что кислородные вакансии на поверхности оксидных тонких пленок изменяют поверхностную плотность электронных состояний [8]. Показано, что в сенсорах на основе квази-2D структуры материала CuO образование и удаление вакансий изменяет электропроводность материала [9]. Экспериментально зафиксировано обратимое изменение поверхности CuO (111) между обогащённым кислородом состоянием и дефицитным кислородным, которое сопровождается изменением электронной структуры материала [3]. Удаление атома решеточного кислорода с поверхности материала CuO (111) эквивалентно образованию точечного дефекта – кислородной вакансии, выступающей в роли донорного центра [8]. Адсорбция атомарного или молекулярного кислорода на поверхности с вакансиями действует как процесс пассивации дефектов и создания поверхностных акцепторных состояний [3, 8]. Указанные эффекты оказывают влияние на отклик электропроводности материала на адсорбцию аналитов на своей поверхности.

Для теоретического исследования электронных свойств CuO и расчета отклика электропроводности на поверхностные дефекты применяется метод функционала плотности с самосогласованием поля по заряду в приближении сильной связи (SCC-DFTB), реализованный в программном пакете «DFTB+». Ключевым инструментом метода SCC-DFTB являются параметры Слейтера-Костера (СК-файлы), описывающие взаимодействие между атомными орбиталями. Эти таблицы состоят из двух частей: «электронной части», отвечающей за описание матричных элементов гамильтониана, и «отталкивательной части»,

которая отвечает за описание отталкивания ядер атомов через функцию потенциальной энергии (см. раздел 1.2).

Стандартные наборы СК-файлов, такие как ptbp (Periodic Table Baseline Parameter) [24], некорректно рассчитывают геометрические параметры суперъячейки материала при их варьировании с целью поиска глобального минимума полной энергии. Это делает стандартные параметры непригодными для расчёта отклика электропроводности при наличии дефектов на поверхности, поскольку некорректное описание геометрических параметров структуры непосредственно влияет на электронную структуру материала.

В третьей главе решаются следующие задачи:

- развитие физико-математического аппарата в целях модификации параметризации метода SCC-DFTB для структур типа CuO, включая I) создание нового набора параметров Слейтера-Костера на основе параметров базиса ptbp (основа – «электронная часть» параметризации базиса ptbp), и II) для генерации расчета «отталкивательной» энергии электронов;
- выявление закономерностей изменения электропроводности квази-2D структуры оксида меди (II) при наличии различных дефектов на поверхности: вакансий решётчатого кислорода, адсорбированного атомарного кислорода и адсорбированного молекулярного кислорода (O₂);
- установление перспектив использования новой параметризации для изучения отклика электропроводности квази-2D структуры материала CuO(111) на адсорбцию аналитов.

3.1. Схема модификации набора параметров Слейтера-Костера

Для получения функции потенциальной энергии отталкивания ядер в параметризации атомов Cu, O, C, H был выбран программный пакет «TANGO» (Tight-binding Approximation eNhanced Global Optimization) [112]. Блок-диаграмма алгоритма поиска сплайнов для набора параметров Слейтера-Костера представлена

на рисунке 3.1. Под сплайнами в «отталкивательной части» набора параметров Слэйтера-Костера для метода SCC-DFTB понимаются кусочно-полиномиальные функции (обычно кубические), которые задают межъядерную потенциальную функцию отталкивания E_{rep} (формула (1.21)). Эти функции аппроксимируют поправку к энергии связи, компенсируя ошибки приближенного электронного гамильтониана и учитывая кулоновское отталкивание ядер на малых расстояниях. (см раздел 1.2.2.).

Целью модификации параметризации является нахождение такой формы функции потенциальной энергии отталкивания V_{rep} (формула (1.22)), которая обеспечит максимальное согласие результатов SCC-DFTB с данными, полученными из расчетов методом функционала плотности (DFT).

Для этого вводится понятие «идеальной энергии отталкивания» $\tilde{E}^{rep}$ [1]. Для каждой структуры S из базы данных (шаг 1 на рисунке 3.1) она определяется как разница между полной энергией DFT и электронной частью энергии SCC-DFTB, рассчитанная относительно эталонной (равновесной) структуры S_{ref} :

$$\tilde{E}^{rep}(S) = \tilde{E}^{rep}(S_{ref}) + [E_{DFT}(S) - E_{DFT}(S_{ref})] - [E_{elec}(S) - E_{elec}(S_{ref})] \quad (3.1)$$

где $E_{DFT}(S)$ – полная энергия структуры S , рассчитанная методом DFT; $E_{elec}(S)$ – электронная часть энергии (сумма первых членов полной энергии в формуле (1.16)) для структуры S методом SCC-DFTB; $\tilde{E}^{rep}(S_{ref})$ – произвольная нормировочная константа, определяющая максимальную энергию отталкивания.

Целевой функцией параметризации является минимизация среднеквадратичного отклонения между рассчитанной энергией отталкивания E^{rep} и идеальной энергией $\tilde{E}^{rep}$ для всех структур K в базе данных [113]:

$$J = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K w_k \left(E_k^{rep} + E_k^{elec} - E_k^{ref} \right)^2 \quad (3.2)$$

где w_k – весовой коэффициент, отражающий «важность» структуры в базе данных. Под «важностью» понимается энергетическая стабильность структуры в базе данных, т.е. чем ниже её энергия, тем более стабильной является структура, тем

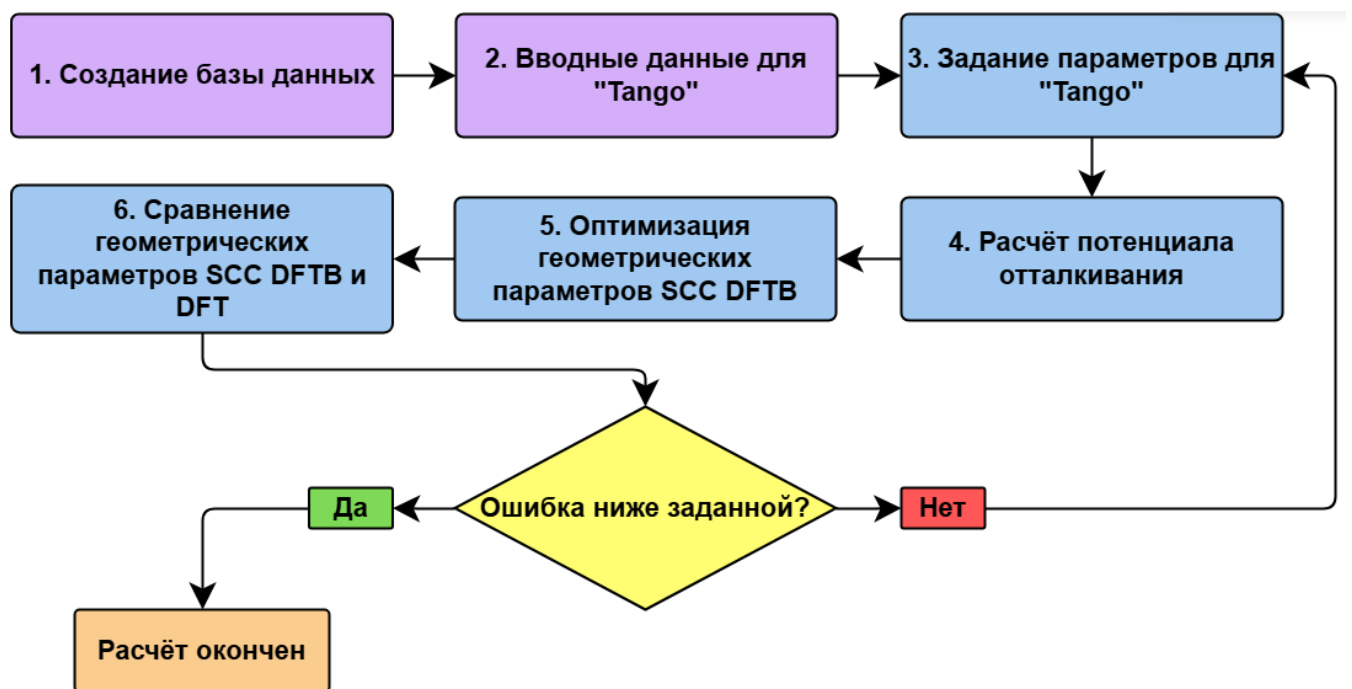


Рисунок 3.1. Блок-схема получения набора параметров.

важнее при создании набора параметров ориентироваться на такую структуру. Этот весовой коэффициент определяется выражением:

$$w_k = \exp\left(-\frac{E_k^{\text{rel}}}{k_B T_{\text{fit}}}\right) \quad (3.3)$$

где E_k^{rel} – относительная энергия k -й структуры (разница между её энергией и энергией самой стабильной структуры в базе данных); k_B – постоянная Больцмана; T_{fit} – эмпирический параметр, в «TANGO» равный 2 эВ [112], который определяет крайний диапазон энергий относительно самой стабильной структуры для всех остальных структур из базы данных (все структуры с энергией на 2 эВ выше самой стабильной будут иметь ту же «важность», что и она).

Для аппроксимации функции потенциальной энергии отталкивания $V_{\text{rep}}(r)$ в программном комплексе «TANGO» используется гибридная экспоненциально-полиномиальная форма:

$$V_{\text{rep}}(r) = \begin{cases} \exp(-a_1 r + a_2) + a_3, & 0 \leq r < r_{\min} \\ \sum_{i=2}^p c_i (r_{\text{cut}} - r)^i, & r_{\min} \leq r < r_{\text{cut}} \\ 0, & r \geq r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (3.4)$$

где a_1, a_2, a_3 – параметры экспоненциальной части; $r_{\min}$ – минимальное расстояние между атомами, до которого отталкивание описывается экспоненциально; r_{cut} – максимальное расстояние между атомами, после которого их взаимодействие отсутствует; c_i – коэффициенты полинома; p – максимальная степень полинома.

Для обеспечения физической корректности взаимодействия функция потенциальной энергии должна быть непрерывна вместе со своей первой и второй производными в точке $r = r_{\min}$, где экспоненциальная форма сменяется полиномиальной.

Процесс подгонки функции потенциальной энергии отталкивания в «TANGO» реализуется в два этапа, что позволяет эффективно разделить линейные и нелинейные задачи оптимизации.

Этап 1: Линейная регрессия полиномиальной части.

Для диапазона $r \in [r_{\min}, r_{\text{cut}}]$ коэффициенты полинома $\mathbf{c} = [c_2, c_3, \dots, c_p]^T$ определяются методом взвешенных наименьших квадратов путем минимизации функции (3.2). Поскольку зависимость от c_i линейна, эта задача решается аналитически или посредством численных методов линейной алгебры.

Этап 2: Аналитическое определение параметров экспоненты.

Параметры экспоненциальной части (a_1, a_2, a_3) не подвергаются прямой итерационной оптимизации. Вместо этого они вычисляются аналитически из условия непрерывности потенциальной функции вместе со своей первой и второй производными в точке $r = r_{\min}$, на основе уже найденных коэффициентов полинома и их производных в точке $r_{\min}$:

$$a_1 = -\frac{V''_{\text{poly}}(r_{\min})}{V'_{\text{poly}}(r_{\min})} \quad (3.5)$$

$$a_2 = \ln\left(-\frac{V'_{\text{poly}}(r_{\min})}{a_1}\right) + a_1 r_{\min} \quad (3.6)$$

$$a_3 = V_{\text{poly}}(r_{\min}) - \exp(-a_1 r_{\min} + a_2) \quad (3.7)$$

где V_{poly} – потенциальная функция в полиномиальной форме записи, V'_{poly} и V''_{poly} – её первая и вторая производные.

Такой подход гарантирует строгое выполнение условий гладкости и предотвращает появление нефизических осцилляций потенциальной функции на малых межатомных расстояниях.

Для запуска итерационного алгоритма расчета потенциальной функции в программном комплексе «TANGO» необходимо задать начальные значения данных $r_{\min}$ и r_{cut} . Эти значения выбирались по следующему принципу [112]: $r_{\min} \approx 0.8 \cdot d_{\text{NN}}$ и $r_{\text{cut}} \approx 1.5 \cdot d_{\text{NN}}$, где d_{NN} – длина связи атомов в кристалле (межатомное расстояние). Для каждой пары атомов выбиралось среднее значение межатомного расстояния. Например: для пар атомов Cu – O : $d_{\text{NN}} = 2.0 \text{ \AA}$; для Cu – Cu: $3.0 \text{ \AA}$ и так далее.

Итоговый алгоритм получения параметров заключается в следующем:

1. На первом шаге создаётся база данных. Её создание для исследуемых структур заключается в поочерёдной записи геометрических и энергетических параметров после одноточечного DFT расчёта при пошаговом изменении первоначальных геометрических параметров суперъядейки (сжатие, растяжение, скручивание и отрыв атома).
2. Вводные данные для «TANGO»: тип, конфигурация электронной оболочки (какие валентные орбитали у данного атома), максимальный угловой момент, используемая база данных (созданная на шаге 1).
3. Третьим шагом задаются значения для минимального ($r_{\min}$) и максимального (r_{cut}) расстояния между атомами, при котором определяется потенциальная функция отталкивания (формула (1.22)).
4. На четвертом шаге рассчитывается потенциальная энергия отталкивания в программе «TANGO». Вычисленные потенциалы записываются в исходные СК-файлы, взятые из набора `ptbr`, содержащие «электронную часть».
5. На пятом шаге происходит поиск глобального минимума полной энергии путем варьирования геометрических параметров суперъядеек, находящихся в базе данных (шаг 1) с использованием полученных на шаге 4 потенциальных функций отталкивания пар атомов (и всего набора в целом) методом SCC-DFTB.
6. На последнем этапе происходит сравнение атомистической структуры, поиск глобального минимума энергии которой был выполнен методом SCC-DFTB на шаге «5» с эталонной структурой, поиск глобального минимума энергии которой был выполнен методом DFT. Сравниваются такие величины, как: длины векторов трансляции суперъядеек структур и длины связи атомов в них. Погрешность вычисляется в процентном отношении по каждой величине, после чего вычисляется общая погрешность для данной структуры, как среднее арифметическое двух погрешностей.

Если величина полученной погрешности ниже заданного значения 5%, то расчёт окончен. В ином случае – возврат к шагу 3 с другими параметрами. Таким

образом удалось получить значения «отталкивательной энергии», корректно описывающие геометрические параметры кристаллической решётки исследуемых структур после их варьирования в процессе расчета глобального минимума полной энергии.

Для нахождения значений «отталкивательной энергии» для пар атомов: Cu-O, Cu-Cu, Cu-C, Cu-H были использованы энергетически стабильные суперъячейки из базы данных next-gen.materialsproject.org [94] с различными типами кристаллических решёток. Суперъячейки были изотропно масштабированы в диапазоне объема от 99% до 131% с шагом в 1%, чтобы создать базу данных с различными величинами полной энергии и сил, действующих на каждый атом. Для каждого случая были выполнены одноточечные расчеты полной энергии с использованием DFT в пакете GPAW [30] с библиотекой ASE [31] и функционалом GGA-PBE, в приближении плоских волн (GW-приближение). Разбиение зоны Бриллюэна методом Монхорст-Пака было выполнено с сеткой 16x16x16 для кубических ячеек, триклинных и орторомбических ячеек, и 32x16x16 для гексагональных. Аналогичным образом была получена база данных с расчетами энергии метода SCC-DFTB с такой же сеткой Монхорст-Пака.

3.2. База данных для СК-параметризации

Для составления базы данных программы «TANGO» использовались различные суперъячейки материалов, в которых есть чистая медь, либо она связана с атомами, необходимыми для набора параметризации, а именно C, O, H. Среди них были выбраны для Cu-O: mp-361 [114] с кубической кристаллической решёткой и группой симметрии $Pn\bar{3}m1$; mp-760432 [115] с орторомбической кристаллической решёткой и группой симметрии $Fdd2$; mp-1478 [116] с тетрагональной решёткой и группой симметрии $I4_1/amd$; и mp-1692 [117] также с тетрагональной кристаллической решёткой и группой симметрии $P4_2/mmc$. Для Cu-C была выбрана единственная находящаяся в открытой базе данных элементарная ячейка mp-1213653 [118] с орторомбической кристаллической решёткой группой

симметрии C_{4mm} . Для Cu-N были выбраны две ячейки, находящиеся в базе данных: mp-1225705 [119] с тригональной кристаллической решёткой и группой симметрии $R\bar{3}m1$, а также mp-24093 [120] с гексагональной кристаллической решёткой и группой симметрии $R\bar{6}3mc$. Для чистой меди было выбрано четыре элементарных ячейки: mp-30 [121] с кубической кристаллической решёткой и группой симметрии $Fm\bar{3}m$, mp-989695 [122] с гексагональной решёткой и группой симметрии $R\bar{6}_3/mmc$, mp-1010136 [123] с тетрагональной решёткой и $I4/mmm$ группой симметрии и mp-1059259 [124] с моноклинной решёткой и группой симметрии $P12/m1$. Здесь и далее для удобства исследуемые суперъячейки будут обозначаться номерами из базы данных.

Для составления базы данных и последующего сравнения полученных результатов выбирались преимущественно энергетически стабильные суперъячейки там, где они имелись в наличии в открытой базе данных, в ином случае были выбраны единственные доступные ячейки, либо единственные доступные ячейки данной сингонии. Кроме того, СК-параметры, которые не являлись предметом исследования, но были необходимы для SCC-DFTB расчётов (например, C-C, O-O, H-H и т.д.) были взяты напрямую из набора ptbp без внесения изменений.

Для исследования отклика электропроводности на дефекты поверхности за основу была взята суперъячейка оксида меди (II) mp-704645. Для объемного кристалла CuO параметры элементарной ячейки составили: базовые векторы $a = 0.425$ нм, $b = 0.406$ нм, $c = 0.516$ нм, углы $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.50^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [125].

Для получения кристаллографического среза с индексами Миллера (111) был использован инструментарий next-gen.materialsproject.org/toolkit [94, 126]. Полученная суперъячейка указанного кристаллографического среза представлена на рисунке 3.2. Красным цветом показаны атомы кислорода, коричневым – атомы меди.

3.3. Сравнение геометрических параметров исследуемых суперъячеек

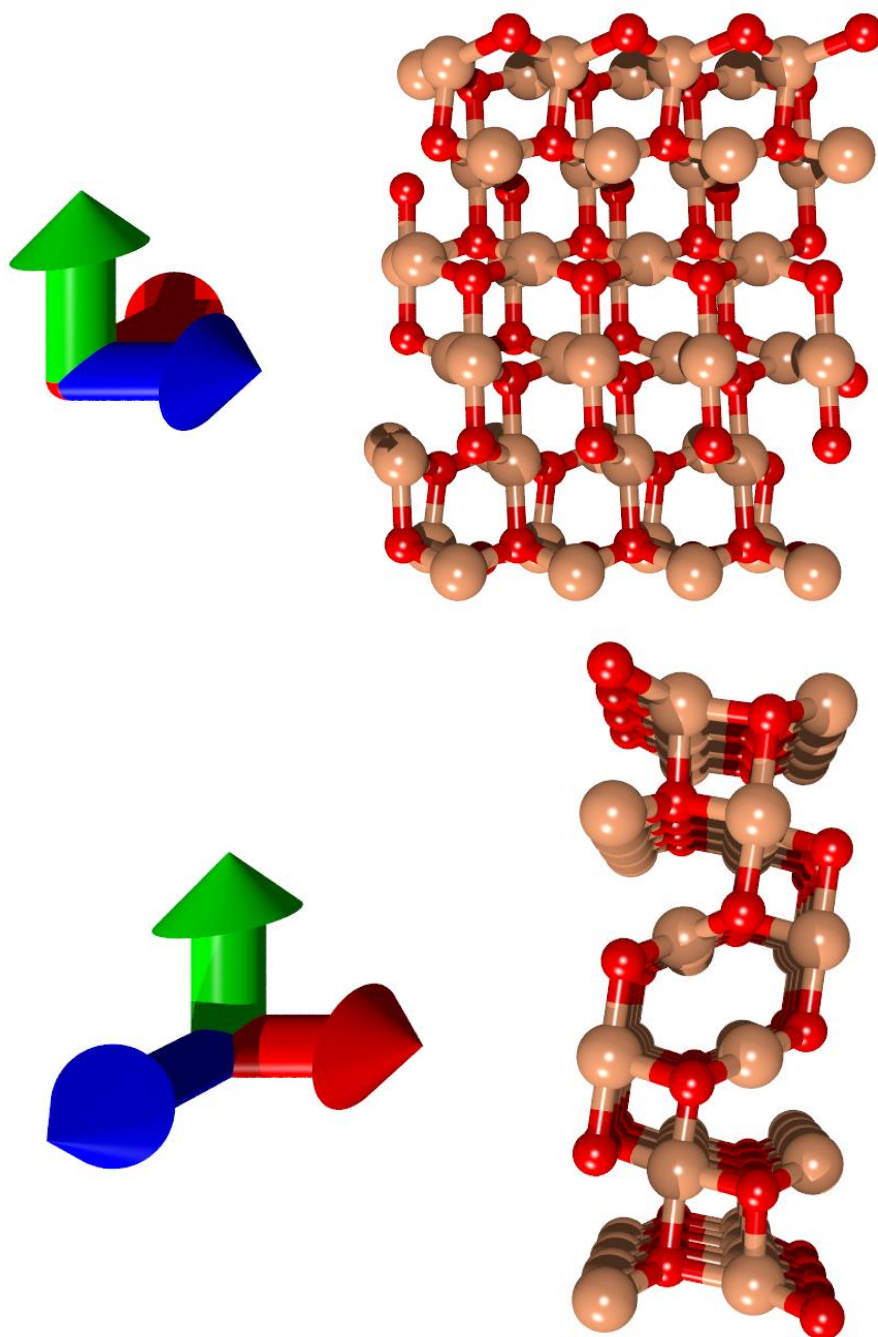


Рисунок 3.2. Атомистическая модель монослоя квази-2D структуры CuO с кристаллографическим срезом (111). Вид с двух ракурсов.

Сравнение геометрических параметров суперъячеек производилось между расчётом выполненным методом DFT, принятым за эталон, и расчётом выполненным методом SCC-DFTB с параметрами ptbp и оригинальными модифицированными параметрами. Для количественной оценки различий рассчитывалось среднеквадратичное отклонение (Root Mean Square Deviation, RMSD). Расчёт проводился с учётом пространственного наложения структур, что позволило исключить влияние сдвига и вращения, и оценить только внутренние изменения положения атомов. Оптимальное наложение выполнено с использованием алгоритма Кабша [127].

Пусть $\mathbf{P} = \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ и $\mathbf{Q} = \{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N\}$ наборы декартовых координат атомов эталонной ($\mathbf{p}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ и т.д.) и исследуемой ($\mathbf{q}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ и т.д.) структур соответственно. На первом этапе обе структуры центрируются относительно их геометрических центров по формулам:

$$\bar{\mathbf{p}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i, \quad \bar{\mathbf{q}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i, \quad (3.8)$$

$$\mathbf{P}_c = \mathbf{P} - \bar{\mathbf{p}}, \quad \mathbf{Q}_c = \mathbf{Q} - \bar{\mathbf{q}}. \quad (3.9)$$

где N – общее число атомов структуры.

Далее строится ковариационная матрица, описывающая корреляцию между координатами атомов в двух структурах после центрирования, по формуле:

$$\mathbf{C} = \mathbf{P}_c^T \mathbf{Q}_c, \quad (3.10)$$

где $\mathbf{P}_c^T$ – транспонированная матрица.

Для нахождения оптимального вращения применяется сингулярное разложение (Singular Value Decomposition, SVD) матрицы $\mathbf{C}$. Оно позволяет эффективно найти вращение, при котором атомы структур будут совпадать друг с другом (накладываться друг на друга)

$$\mathbf{C} = \mathbf{V} \mathbf{\Sigma} \mathbf{W}^T \quad (3.11)$$

где $\mathbf{V}, \mathbf{W} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$ – ортогональные матрицы (столбцы которых называются левыми

и правыми сингулярными векторами), Σ – диагональная матрица с неотрицательными значениями на диагонали.

На основе SVD вычисляется матрица оптимального вращения R по формуле:

$$R = VW^* \quad (3.12)$$

Применяя полученную матрицу вращения к центрированной эталонной структуре, получаем выровненные координаты:

$$P_{\text{aligned}} = P_c R. \quad (3.13)$$

После выравнивания координат атомов структур вычисляется RMSD:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \|P_{\text{aligned},i} - Q_{c,i}\|^2}, \quad (3.14)$$

где оператор $\|\cdot\|$ – евклидова норма (длина) трёхмерного вектора разности координат i -того атома после наложения структур.

В таблице 3.1. показаны количественные показатели разницы геометрических параметров (RMSD) по всем исследованным суперъячейкам. На рисунке 3.3 представлены графики RMSD. Затем приведены качественные сравнения кристаллических структур на рисунках при наложении соответствующих моделей до и после оптимизации различными способами для рассматриваемых в работе пар атомов.

Из данных таблицы 3.1. следует, что максимальное среднеквадратичное отклонение модифицированной параметризации составляет 0.36 Å для суперъячейки mp-1478, при этом для rtbr набора для этой суперъячейки максимальное RMSD составляет 1.66 Å, что более чем в 4.5 раза выше.

Результаты для пар атомов Si-C

На рисунке 3.4 показано сравнение суперъячеек, содержащих пару атомов Si-C. Здесь и далее синим цветом показаны положения атомов, полученных вследствие варьирования (оптимизации) геометрических параметров суперъячеек соответствующих материалов в процессе поиска глобального минимума полной энергии методом DFT, они приняты за эталон. Зелёным цветом показаны

Таблица 3.1. Значения RMSD для всех исследованных суперъячеек.

Пары атомов	Индекс из базы данных	Суперъячейка – симметрия	$RMSD_{work}, \text{\AA}$	$RMSD_{ptbp}, \text{\AA}$
Cu-C	mp-1213653	Орторомбическая решётка – Cmmm	0.31	1.21
Cu-Cu	mp-30	Кубическая решётка – $Fm\bar{3}m$	0.01	0.03
	mp-989695	Гексагональная решётка – $P6_3/mmc$	0.002	0.04
	mp-1010136	Тетрагональная решётка – $I4/mmm$	0.04	0.05
	mp-1059259	Моноклинная решётка – $P12/m1$	0.05	1.37
Cu-H	mp-24093	Hexagonal – $P6_3mc$	0.02	0.58
	mp-1225705	Тригональная решётка – $P\bar{3}m1$	0.18	0.99
Cu-O	mp-361	Кубическая решётка – $Pn\bar{3}m1$	0.02	0.14
	mp-760432	Орторомбическая решётка – Fdd2	0.09	0.38
	mp-1478	Тетрагональная решётка – $I4_1/amd$	0.36	1.66
	mp-1692	Тетрагональная решётка – $P4_2/mmc$	0.13	0.84

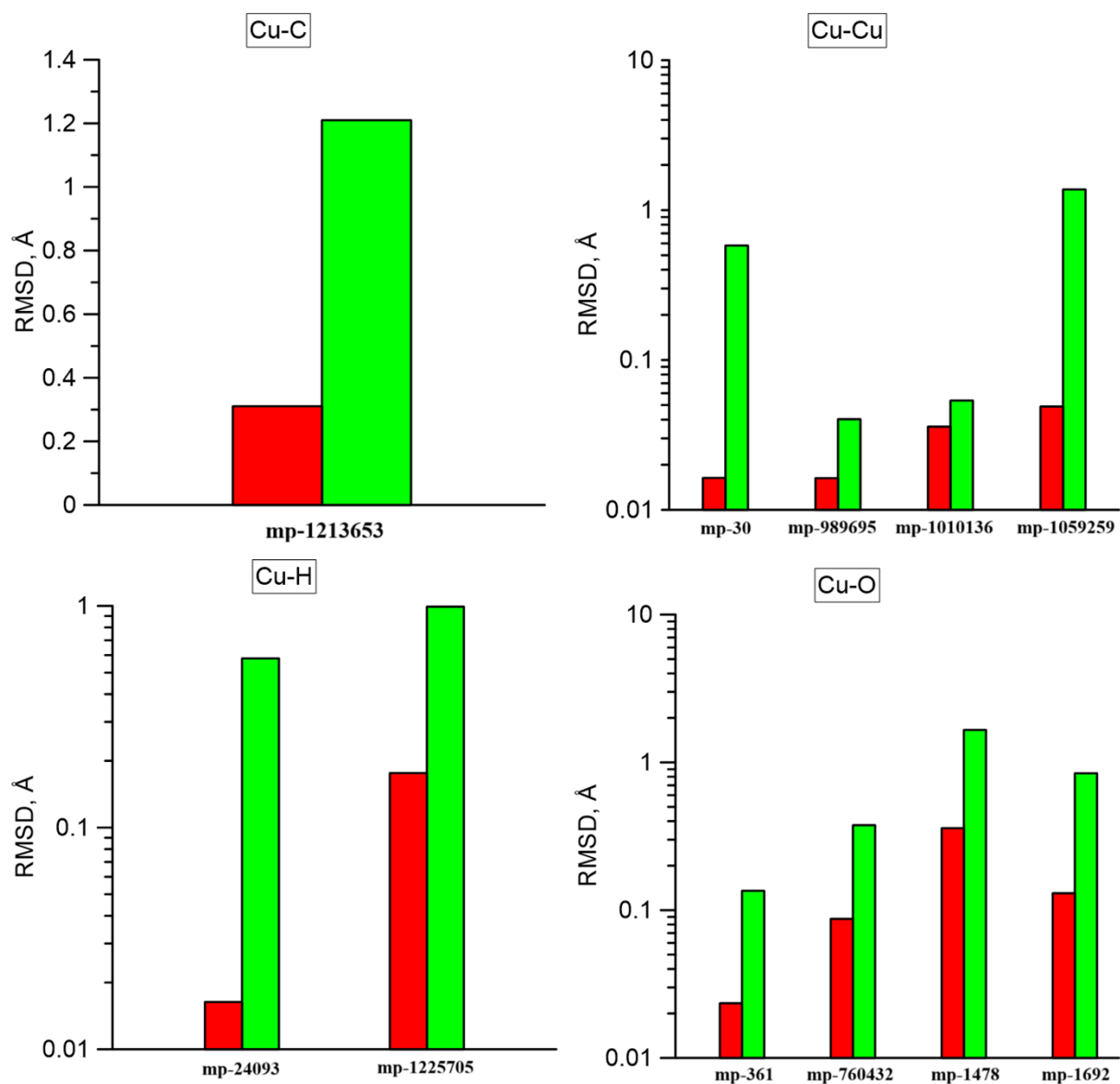


Рисунок 3.3. График RMSD для всех исследованных суперъячеек. Красным цветом показаны значения RMSD модифицированной параметризации, зелёным – параметризации ptbr при сравнении с эталонными суперъячейками из открытой базы данных. Левый верхний график выполнен в линейном масштабе, остальные – в логарифмическом.

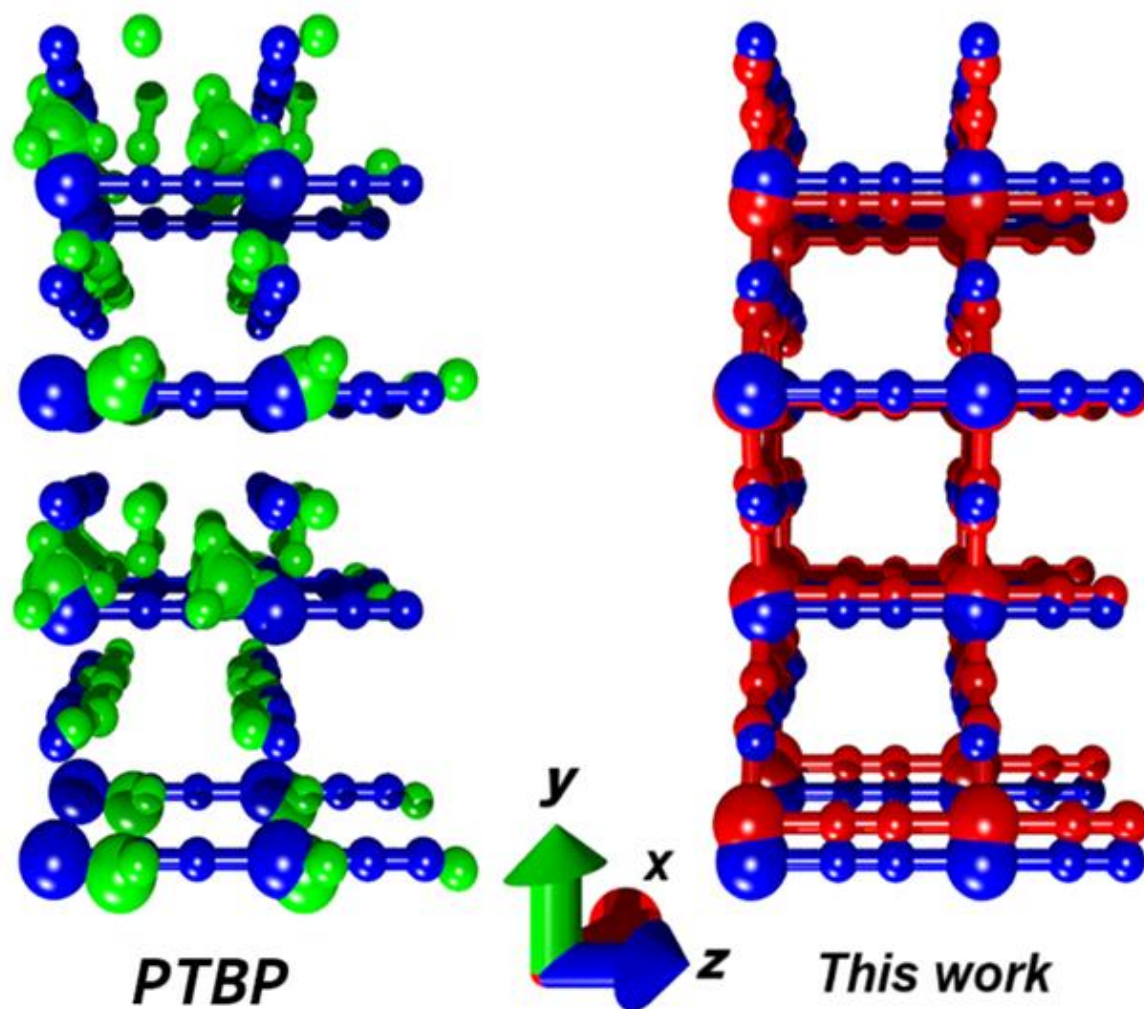


Рисунок 3.4. Сравнение координат атомов суперячейки tr-1213653.

положения атомов после оптимизации геометрических параметров методом SCC DFTB с набором параметров *ptbr*, а красным цветом – с набором модифицированных параметров.

Из рисунка 3.4 можно заметить, что параметризация *ptbr* в данном случае при поиске минимума энергии «разрушает» кристаллическую структуру, нарушаются все связи между атомами Cu и C. При этом результат расчёта с применением модифицированной параметризации, показывает в среднем корректное отображение кристаллической решётки, с сохранением длин связи и трансляционную симметрию кристалла, незначительно различаясь в положениях атомов углерода (они отображены меньшим размером). Таким образом уменьшение погрешности относительно DFT метода позволяет получить физически-корректную структуру, которую можно использовать в дальнейших вычислениях.

Результаты для пар атомов Cu-Cu

На рисунке 3.5 показано сравнение положения атомов для различных суперъячек пар атомов Cu-Cu. На рисунке 3.5 (A) показано, для кристаллической меди расчёт с применением модифицированных параметров даёт результат, близкий к эталонному (почти нет красного цвета), в то время как *ptbr* параметры показывают результат оптимизации геометрических параметров, отличный от эталонного по всем атомам в суперъячейке. Можно выделить структуру на рисунке 3.5 (D), для неё набор *ptbr* после оптимизации метрических параметров ячейки группирует все атомы меди друг к другу, длины связей при этом становятся меньше эффективного радиуса атома меди. Таким образом, после SCC-DFTB оптимизации данной суперъячейки в кристалле теряется периодичность. Использование модифицированных параметров в расчёте, напротив, позволяет сохранить кристаллическую структуру вещества.

Результаты для пар атомов Cu-H

На рисунке 3.6 показано сравнение положения атомов для различных суперъячек кристаллов, содержащих пары атомов Cu-H. В рассматриваемом случае, как и для суперъячек с индексами *mp-1213653* и *mp-1059259*, набор *ptbr*

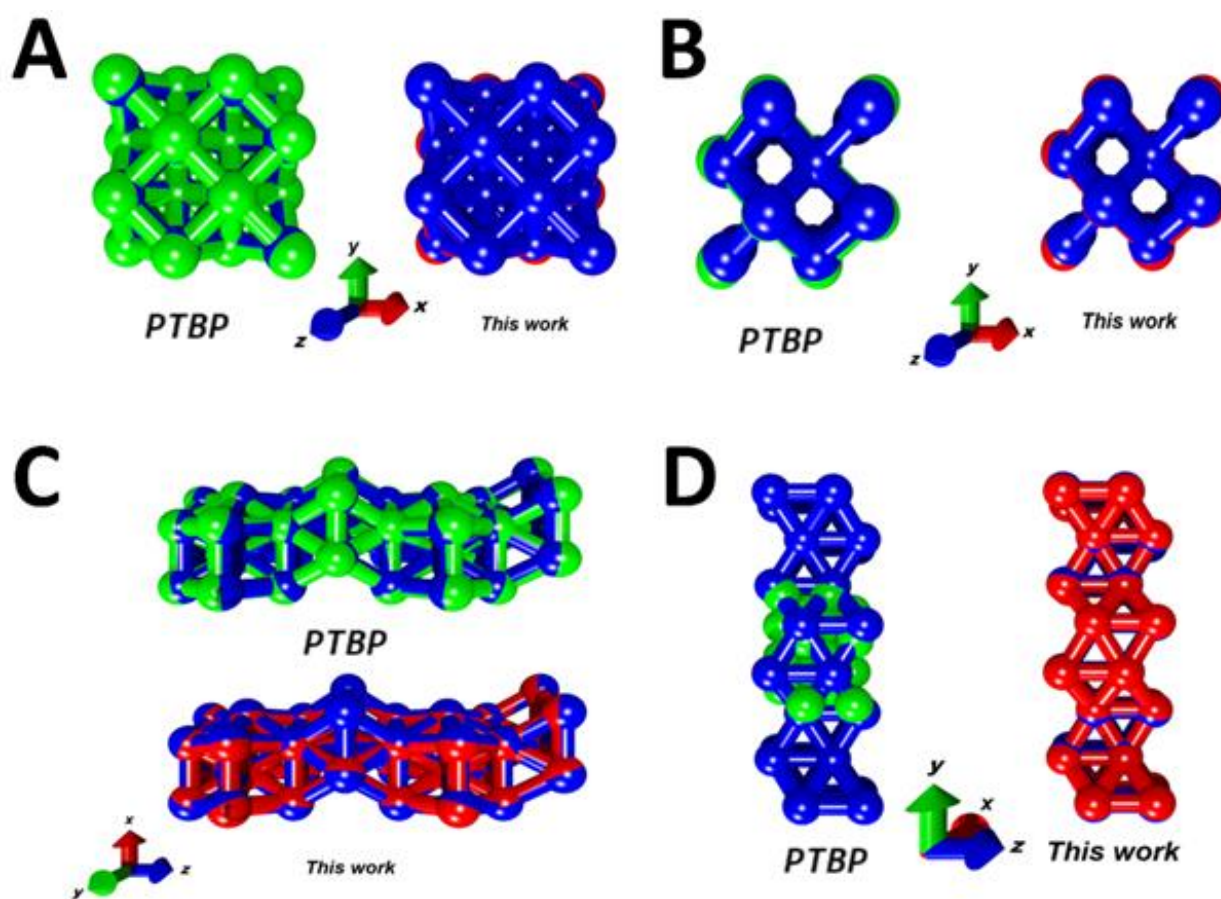


Рисунок 3.5. Сравнение положений атомов в суперъячейках кристаллов содержащих пары атомов Cu-Cu. Буквами обозначены различные структуры: А – mp-30, В – mp-1010136, С – mp-989695, D – mp-1059259

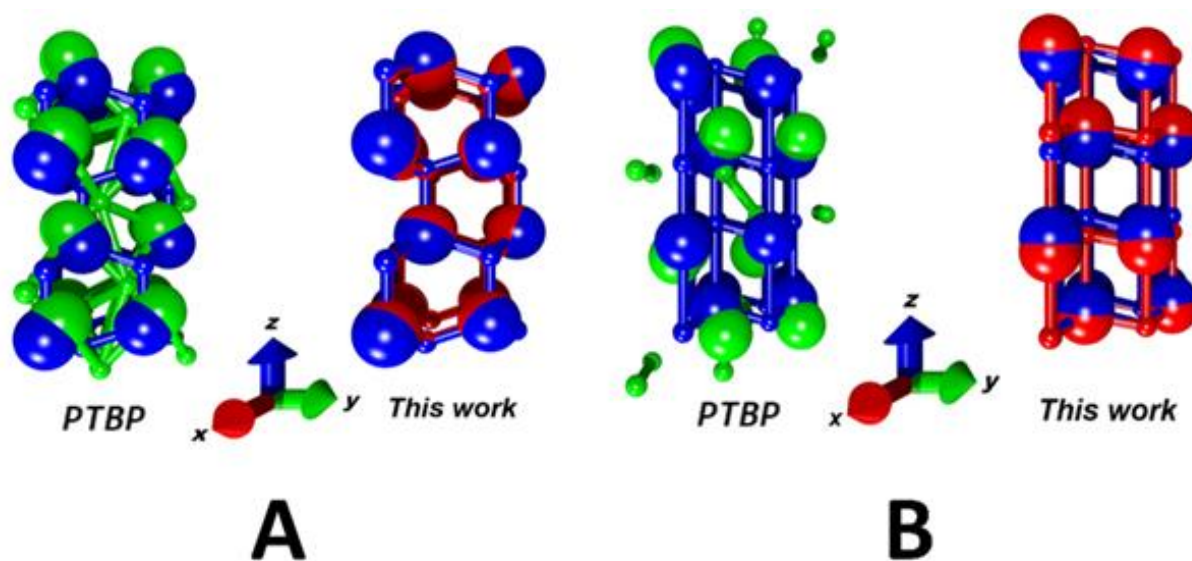


Рисунок 3.6. Сравнение положений атомов в суперъячейках материалов, содержащих пары атомов Cu-H. Буквами обозначены различные структуры: А – mp-24093, В – mp-1225705.

не отражает кристаллическую структуру вещества, длины связей атомов в кристалле становятся нефизичными. При этом модифицированный набор, как и во всех предыдущих случаях, корректно отражает метрические параметры ячейки и близко совпадает с эталонной DFT суперъячейкой.

Результаты для пар атомов Cu-O

На рисунке 3.7 показано сравнение положения атомов для различных суперъячек материалов, содержащих пары атомов Cu-O. На рисунке 3.7 (С) в результате оптимизации геометрических параметров суперъячейки с использованием параметров $ptbr$ атомы были отнесены на большие расстояния, в связи с чем полученные результаты физически некорректны.

3.4. Апробация параметризации

При помощи полученных оригинальных модифицированных параметров для оксида меди были проведены расчёты квантового транспорта электронов методом SCC-DFTB, в результате чего была определена электропроводность (сопротивление) структуры. Для апробации результатов, помимо кристалла CuO была выбрана также суперъячейка Cu₂O mp-361 с кубической кристаллической решёткой ввиду минимальной погрешности метрических параметров ячейки после SCC-DFTB расчёта в сравнении с DFT подходом (RMSD равное 0.02 Å) для пары атомов Cu-O. Этот материал обладает экспериментально широкой запрещённой зоной, равной 2.1 эВ [128, 129].

Вначале была рассчитана плотность состояний (DOS) для указанной структуры, показанная на рисунке 3.8 слева, затем функция пропускания $T(E)$ по формуле (1.41), показанная на рисунке 3.8 справа. Красным показан уровень Ферми, равный -1.40 эВ.

На графике плотности состояний на рисунке 3.8 ширина запрещённой зоны равна порядка 1.9 эВ. Полученное значение отлично от экспериментального на ~9%. Полученный результат подтверждает корректность и точность полученных параметров, а также соответствие результатов, вычисленных методом SCC-DFTB

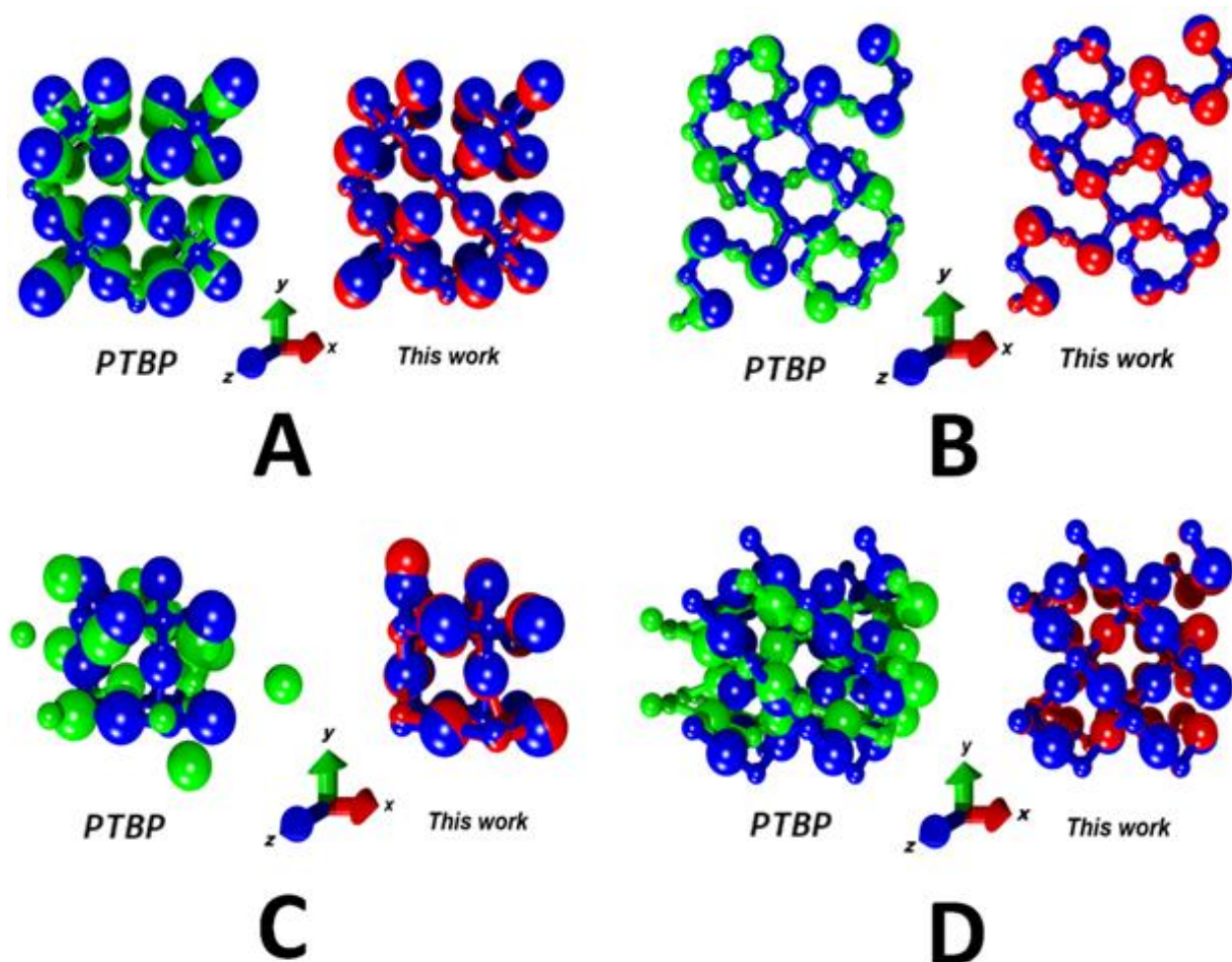


Рисунок 3.7. Сравнение положений атомов в суперъячейках материалов, содержащих пары атомов Cu-O. Буквами обозначены различные структуры: А – mp-361, В – mp-760432, С – mp-1478, D – mp-1692.

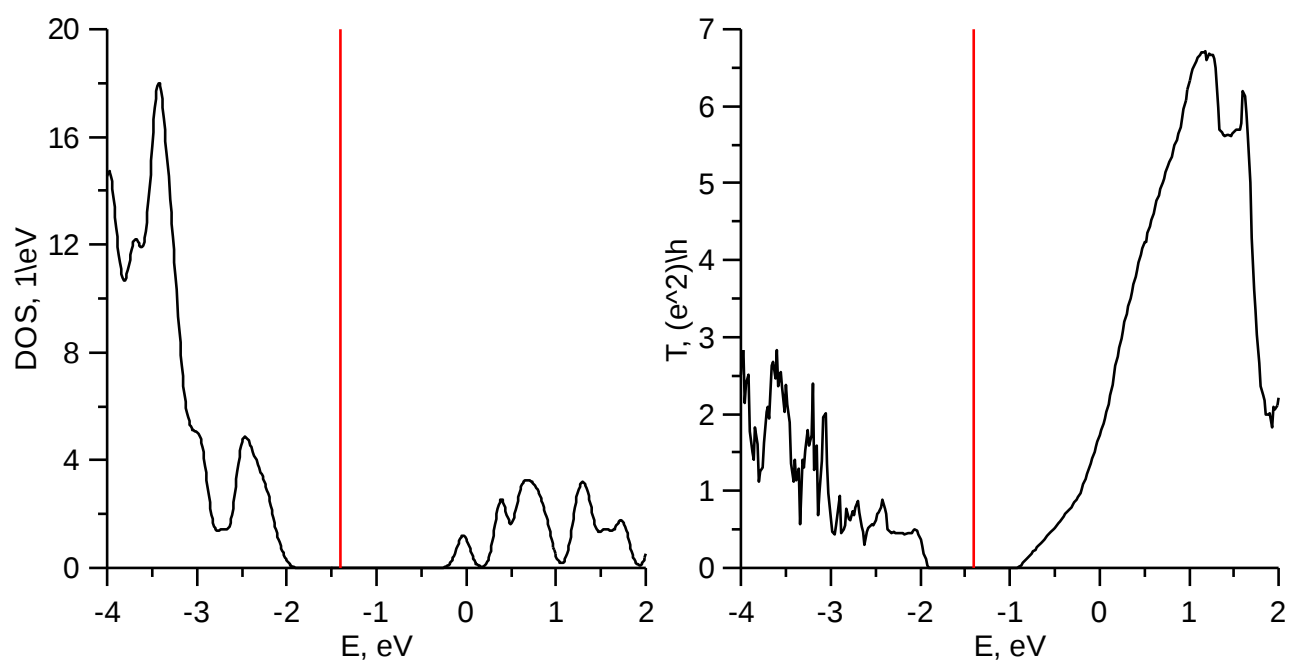


Рисунок 3.8. График DOS (слева) и функции пропускания (справа) для Cu_2O .

с экспериментальными данными. На основе полученных функций пропускания $T(E)$ были вычислены значения электропроводности (G) по формуле (1.49) и соответствующего ей сопротивления (R) системы, как величины, обратной электропроводности. Расчётное значение электропроводности $2.04 \cdot 10^{-9}$ См, что равно $4.89 \cdot 10^8$ Ом. Величина сопротивления согласуется с экспериментально выявленным значением равным порядка $5 \cdot 10^8$ Ом для низких температур (менее 100 °C) [130-132], что также подтверждает корректность полученных параметров.

Полученные параметры были применены для поиска глобального минимума полной энергии при варьировании геометрических параметров квази-2D структуры материала CuO с кристаллографическим срезом (111). Сравнение результатов с эталонной суперъячейкой, а также с параметрами ptbp представлено на рисунке 3.9. Среднеквадратичное отклонение по координатам атомов при использовании набора параметров ptbp составляет 1.29 Å относительно эталонной суперъячейки структуры, а при использовании модифицированного набора – 0.34 Å. Таким образом, использование модифицированных параметров для варьирования геометрических параметров с целью поиска глобального минимума полной энергии структуры позволяет получить результат, в 4 раза более точный, чем использовании параметров из набора ptbp.

На рисунке 3.9. видно, что в результате расчета с использованием параметров ptbp была нарушена кристаллическая структура (длины связей атомов) суперъячейки, чего не наблюдается при использовании модифицированных параметров. Таким образом, модифицированные параметры позволяют выполнять точные расчёты полной энергии структуры не только для объёмных структур, но и для квази-2D структур материала.

3.5. Влияние внешнего и решётчатого кислорода на электропроводность квази-2D слоистой пленки CuO (111)

Для исследования закономерностей изменения электропроводности тонкой пленки CuO (111) были проведены расчеты квантового транспорта электронов в

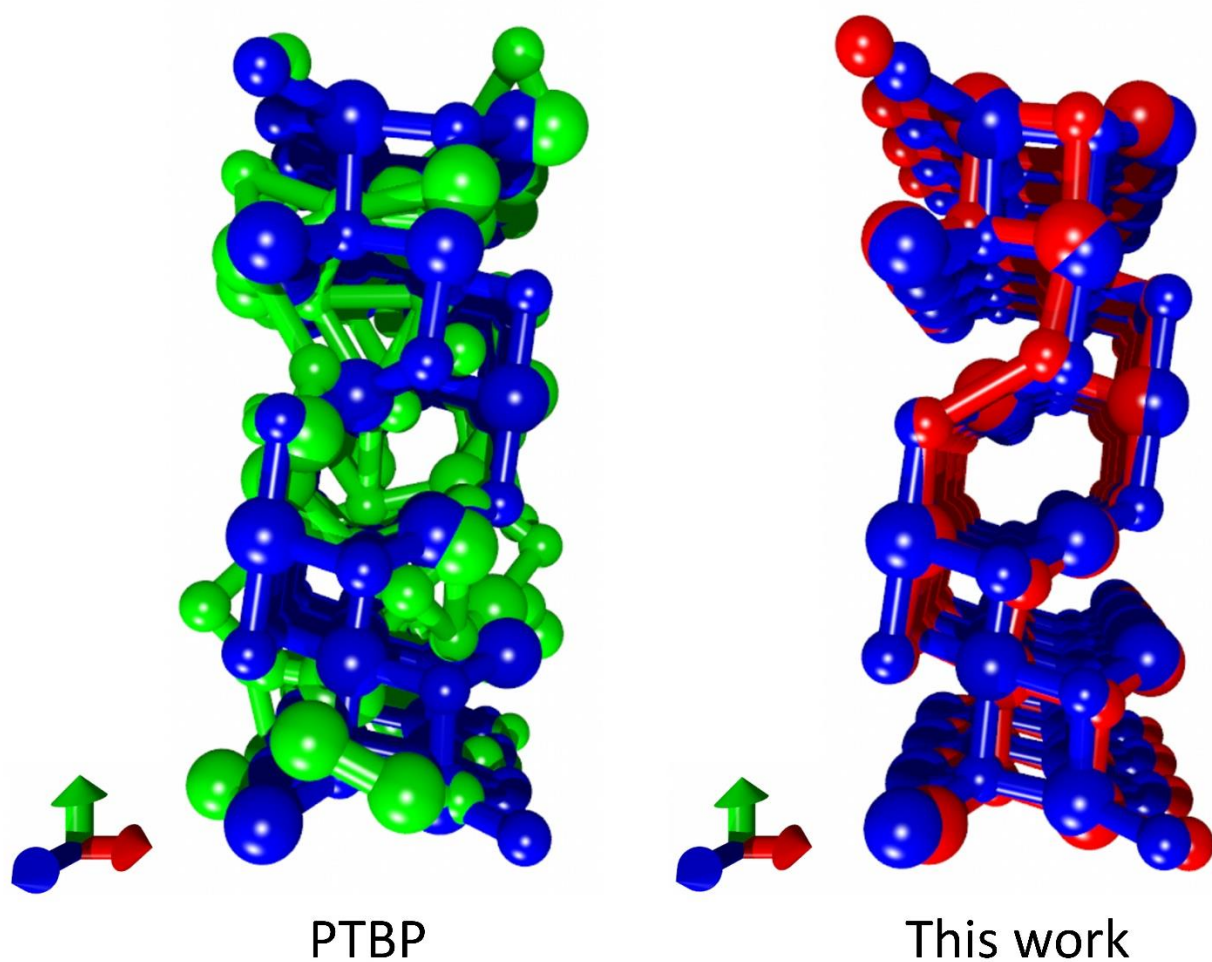


Рисунок 3.9. Сравнение результатов вычислений с использованием СК-параметров ptbp (слева) и модифицированных параметров (справа). Синим цветом показана эталонная суперъячейка, зелёным – результат использования параметров ptbp, красным – модифицированных параметров.

структурах: чистого материала CuO (111), с удалённым решётчатым кислородом с поверхности пленки, с добавочным атомарным кислородом, с добавочным молекулярным кислородом. Вычисления были проведены методом DFT, в программном пакете «SIESTA» [29, 133].

На первом этапе исследовалась электронная структура чистого материала CuO (111) без добавочного кислорода и без вакансий на поверхности. Целевой величиной является ширина запрещённой зоны, её совпадение с экспериментальными данными. Для сравнения расчёт выполнялся с базисными наборами DZ и DZP, поскольку использование набора DZ значительно сокращает вычислительные затраты.

На рисунке 3.10 показан график DOS для квази-2D структуры CuO (111). Ширина запрещённой зоны равна 1.07 эВ для базисного набора DZP, и 1.10 эВ для базисного набора DZ. Разница в результатах между базисными наборами составляет 2.7%. Таким образом, использование базисного набора DZ позволяет значительно сократить вычислительные ресурсы при этом погрешность относительно набора DZP менее 5%. Тем самым, в дальнейших вычислениях использовался базисный набор DZ. Рассчитанная ширина запрещённой зоны согласуется с данными эксперимента 1.2 эВ (погрешность ~9%) [2, 6, 110].

Вторым шагом исследовалась электропроводность квази-2D структуры CuO (111) с чистой поверхностью. На рисунке 3.11 показан профиль функции пропускания $T(E)$ с атомистической моделью суперъядейки исследуемого материала. Здесь и далее все графики нормированы на уровень Ферми (значение 0). Рассчитанное электрическое сопротивление чистой поверхности квази-2D слоистой пленки CuO равняется $3.9 \cdot 10^{12}$ Ом при рассчитанном значении $\sim 3.5 \cdot 10^{12}$ Ом [36] (погрешность 13%);

Следующим шагом рассчитывалась функция пропускания квази-2D структуры CuO (111) с удалением решётчатого кислорода и образованием вакансий на поверхностном атомарном слое, показанная на рисунке 3.12 вместе с атомистической моделью исследуемой структуры.

Аналогичные расчеты были выполнены для случая с добавлением

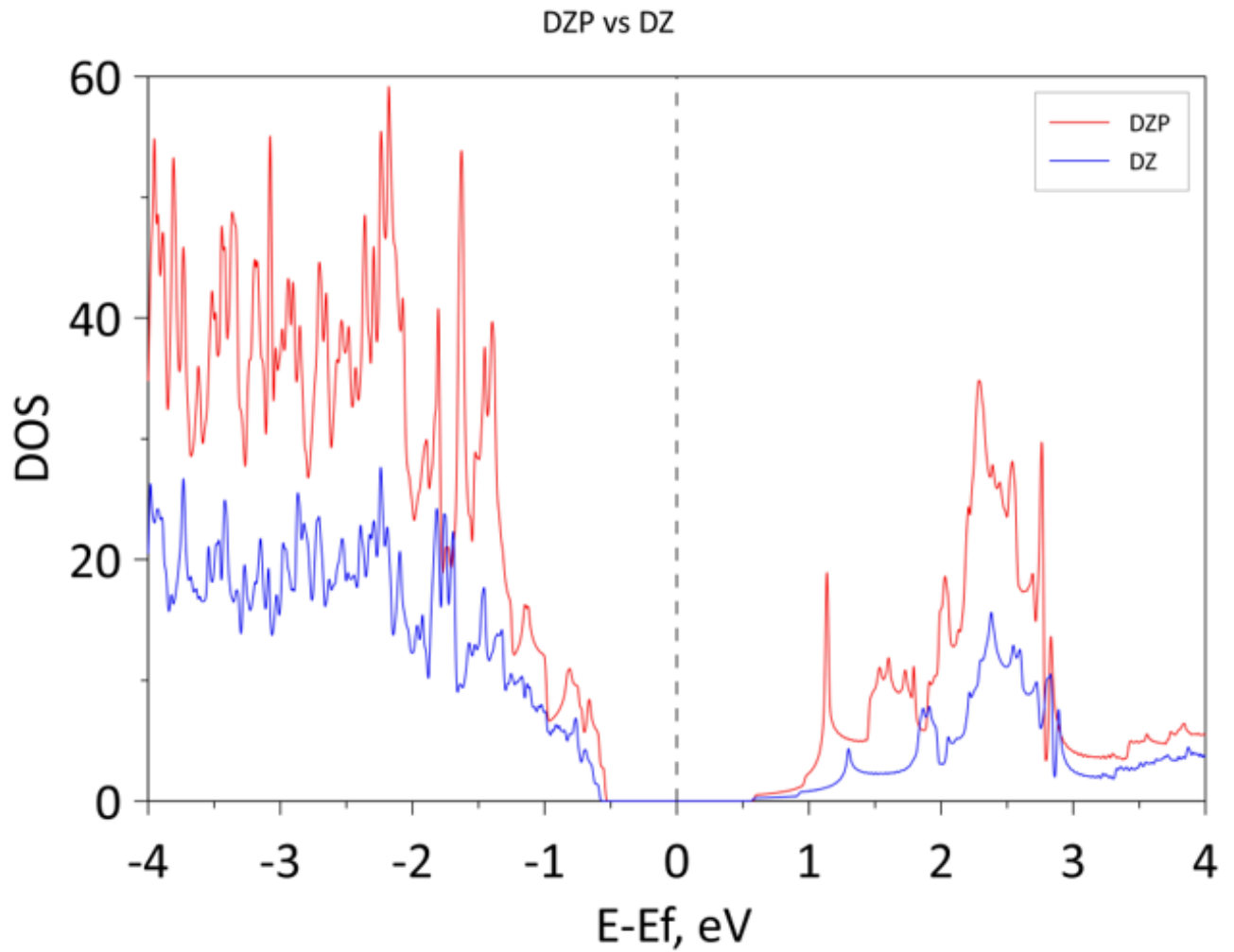


Рисунок 3.10. График плотности электронных состояний в зависимости от полной энергии квази-2D структуры CuO (111). Синим цветом показан базис DZ, красным – DZP. Энергия нормирована на значение уровня Ферми (значение 0 эВ).

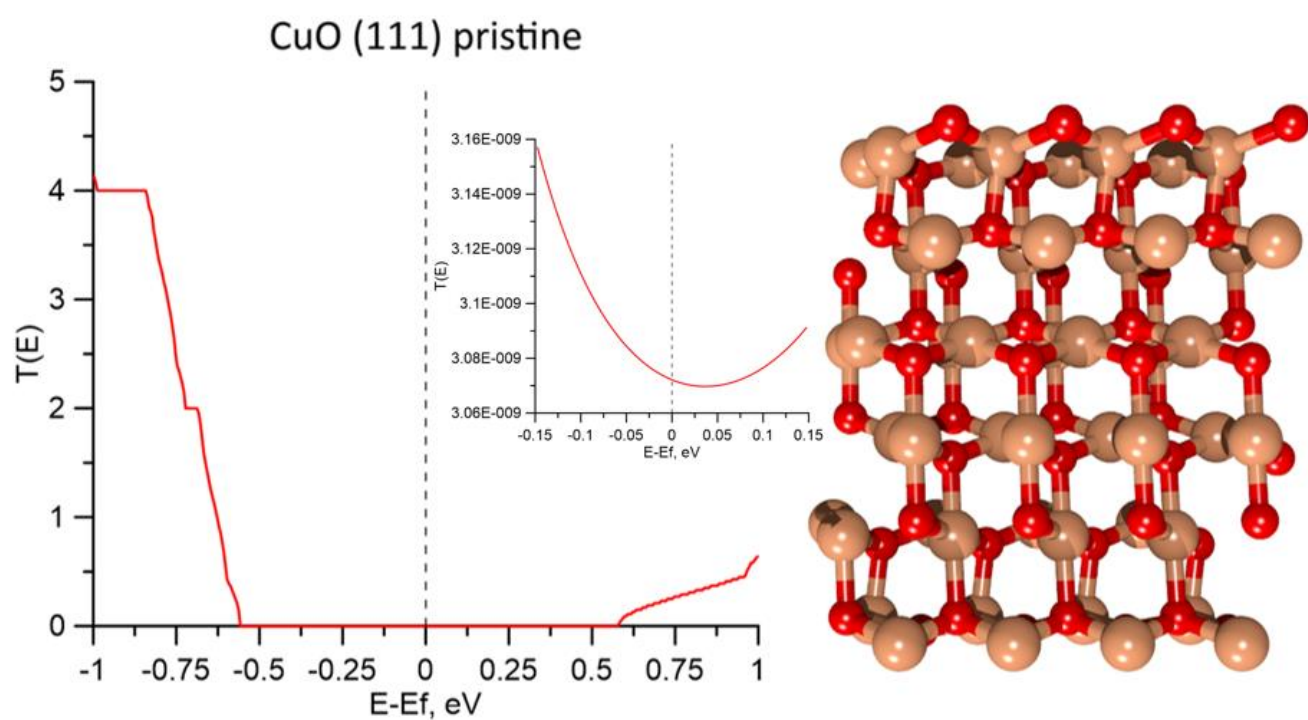


Рисунок 3.11. Профиль функции пропускания $T(E)$ для квази-2D структуры CuO (111) с чистой поверхностью (слева). Атомистическая модель CuO (111) с чистой поверхностью (справа).

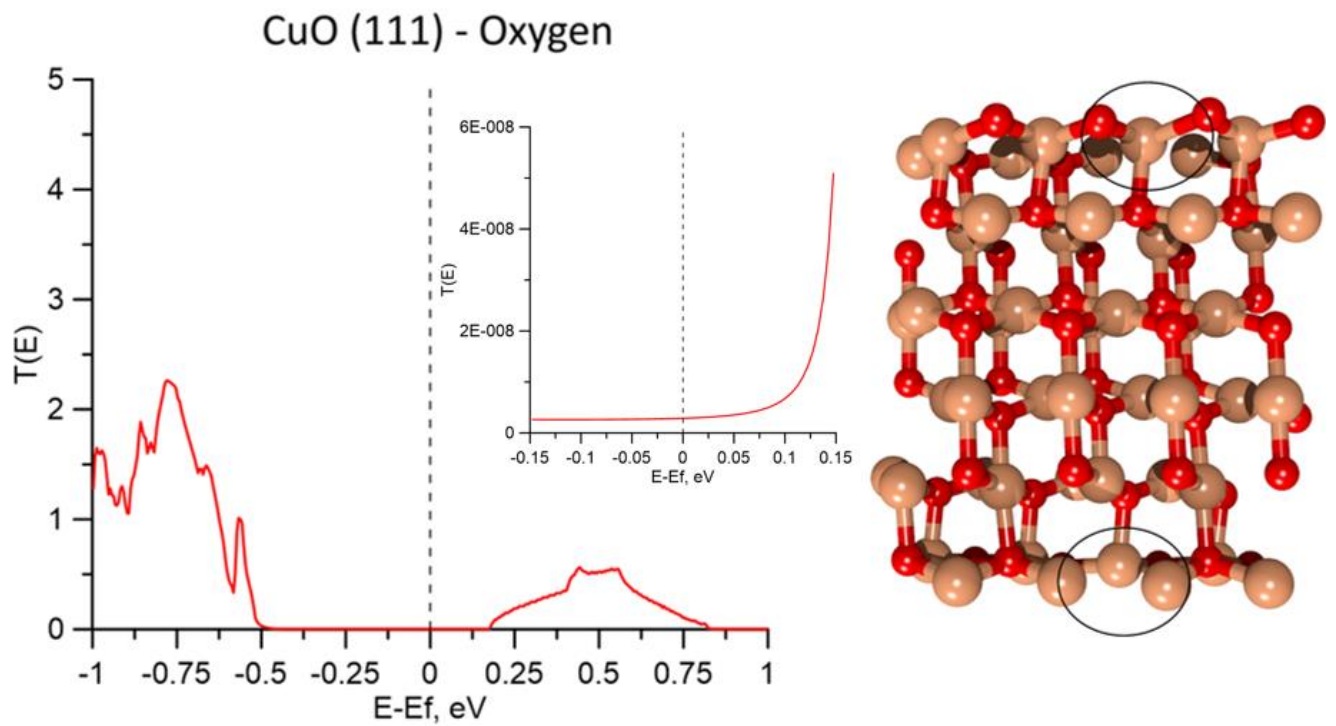


Рисунок 3.12. Профиль функции пропускания $T(E)$ квази-2D структуры CuO (111) с удалённым с поверхностного атомарного слоя решётчатым кислородом (слева).

Атомистическая модель CuO (111) с удалённым решётчатым кислородом (справа). Чёрным кругом показаны места удалённых атомов.

атомарного кислорода на поверхность квази-2D структуры CuO (111).

График функции пропускания показан на рисунке 3.13, вместе с атомистической моделью структуры CuO (111). При увеличении количества удалённого решётчатого кислорода с поверхности структуры, также как и при увеличении концентрации добавочного атомарного кислорода меняется профиль функции пропускания и электропроводность структуры. Графики функции пропускания с атомистической моделью структуры представлены на рисунках 3.14 и 3.15 для структуры с двумя удалёнными атомами решётчатого кислорода и для структуры с двумя добавочными атомами кислорода на поверхности соответственно.

Также было проведено исследование изменения электропроводности материала CuO (111) с добавлением на поверхности молекулярного кислорода O₂. График рассчитанной функции пропускания и атомистическая модель структуры показаны на рисунке 3.16.

Для каждого рассмотренного случая рассчитывалась электропроводность структуры (G) и величина переноса заряда между поверхностью пленки и кислородом (для случаев атомарного и молекулярного кислорода). Результаты вычислений приведены в таблице 3.2. Из таблицы 3.2. можно сделать вывод, что при удалении решётчатого кислорода увеличивается электропроводность материала CuO (111) на 4 порядка. Изменение электропроводности пленки при появлении вакансий на поверхности структуры согласуется с экспериментальными данными [3, 8, 9]. Добавление молекулярного кислорода увеличивает электропроводность структуры на 8 порядков. Добавление атомарного кислорода на поверхность материала не изменяет электропроводность структуры.

Концентрация дефектов n (добавочного или удалённого кислорода) исчисляемая в см⁻² рассчитывалась по следующей формуле:

$$n = \frac{n_{\text{деф}}}{S} \cdot 10^{16} \quad (3.15)$$

где $n_{\text{деф}}$ – это число дефектов в суперъячейке (1 или 2), S – площадь поверхности суперъячейки (в Å²).

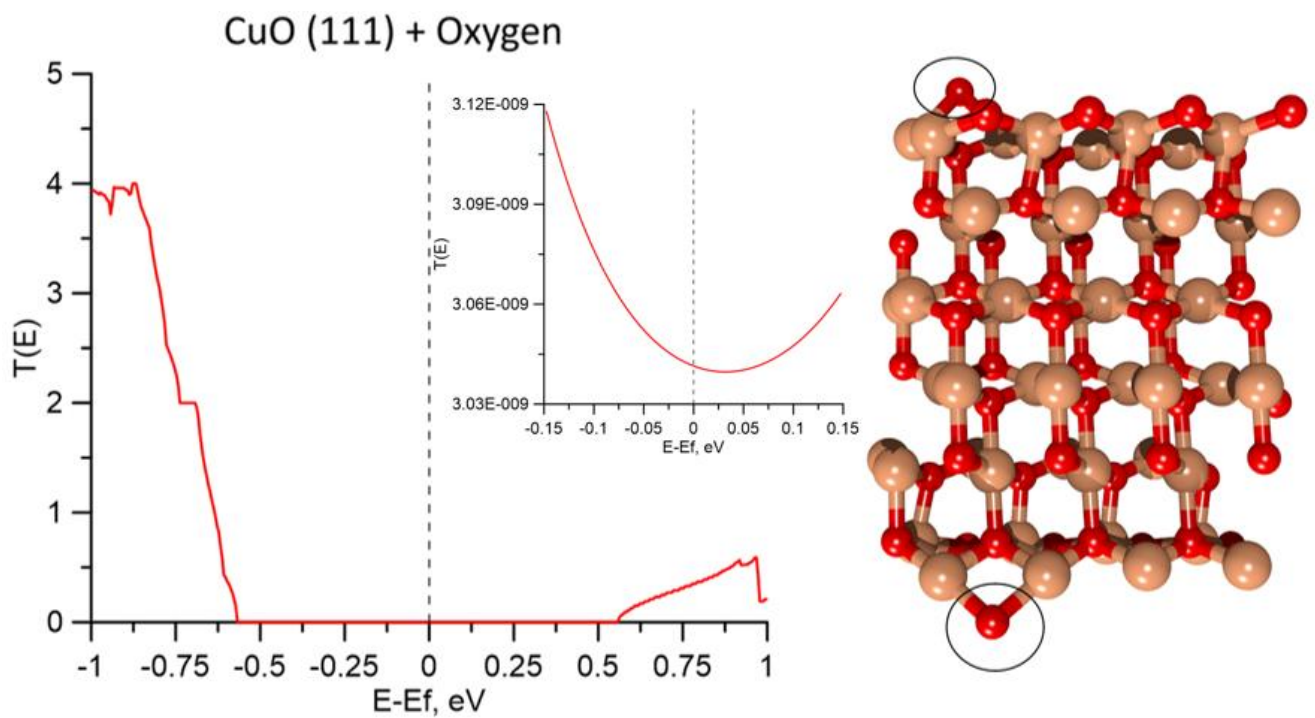


Рисунок 3.13. Профиль функции пропускания $T(E)$ квази-2D структуры CuO (111) с добавлением атомарного кислорода на поверхность (слева). Атомистическая модель CuO (111) с добавлением атомарного кислорода (справа). Чёрным кругом показаны добавленные атомы кислорода.

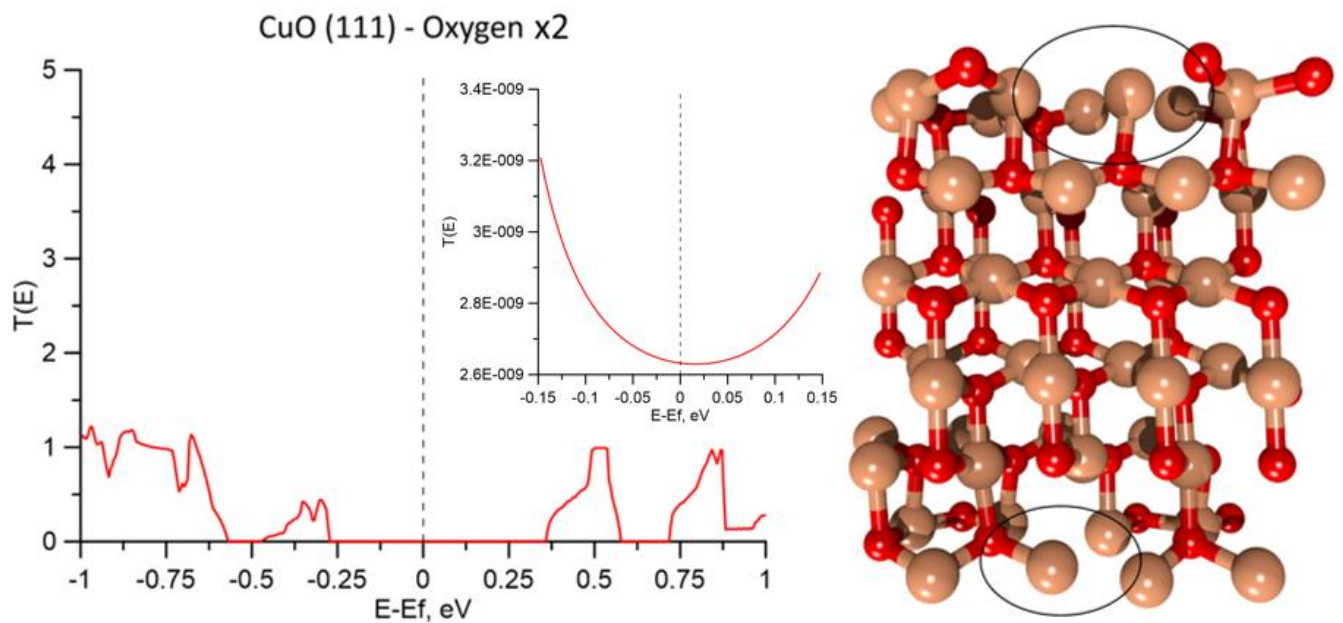


Рисунок 3.14. Профиль функции пропускания $T(E)$ квази-2D структуры CuO (111) с удалением двух атомов решётчатого кислорода с поверхности (слева).

Атомистическая модель CuO (111) с удалением двух атомов решётчатого кислорода с поверхности (справа). Чёрным кругом показаны места удалённого кислорода.

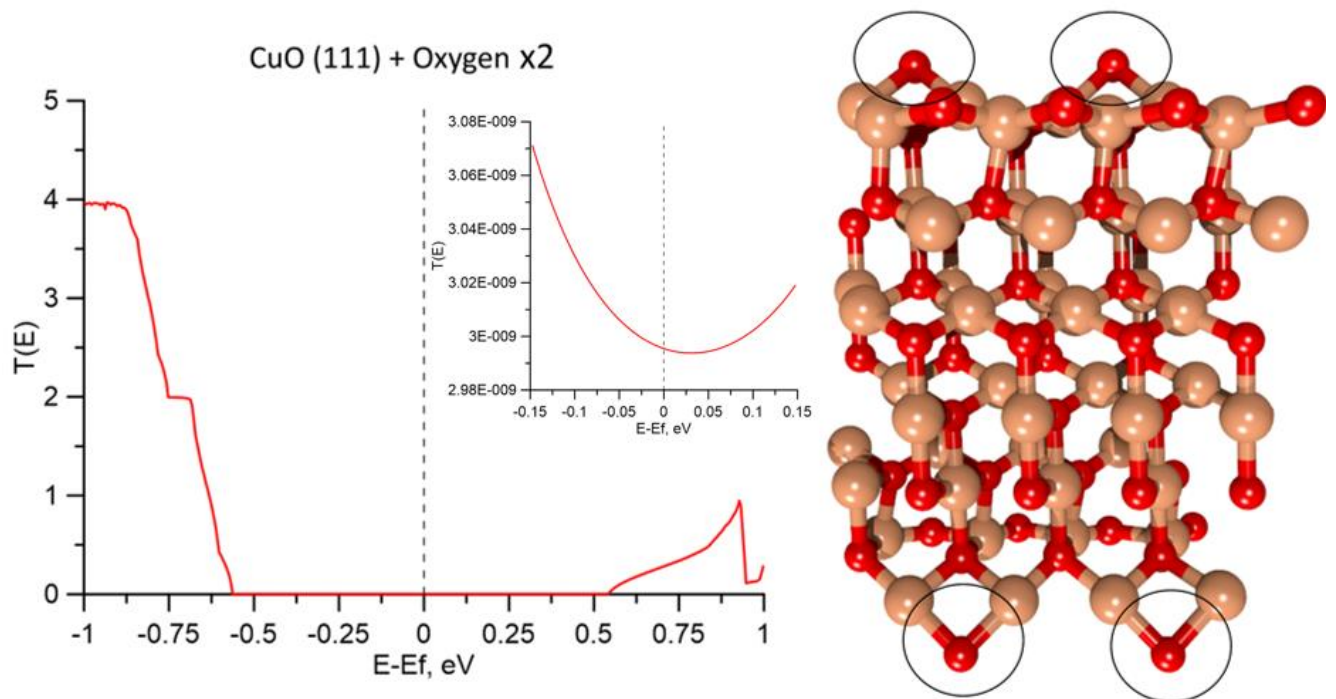


Рисунок 3.15. Профиль функции пропускания $T(E)$ квази-2D структуры CuO (111) с добавлением двух атомов кислорода на поверхность (слева). Атомистическая модель CuO (111) с добавлением двух атомов кислорода (справа). Чёрным кругом показаны добавленные атомы кислорода.

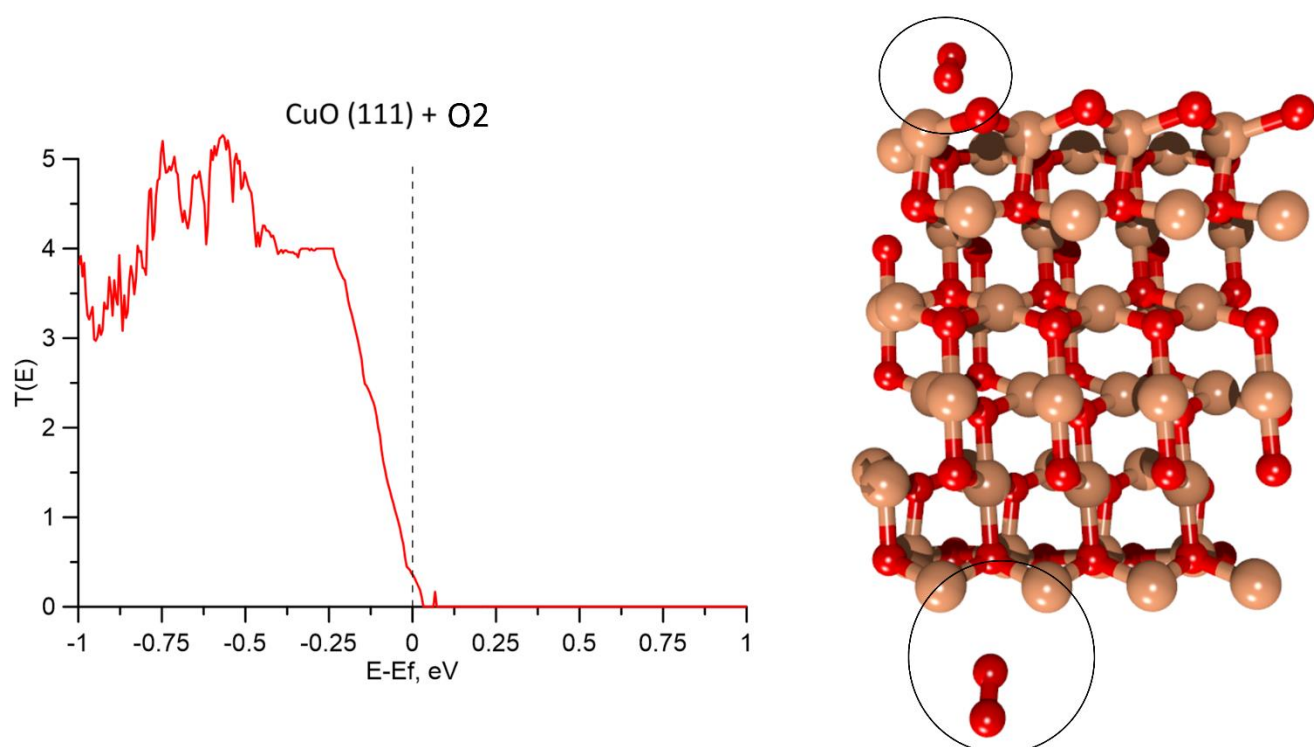


Рисунок 3.16. Профиль функции пропускания $T(E)$ квази-2D структуры CuO (111) с добавлением молекулярного кислорода на поверхность (слева). Атомистическая модель CuO (111) с добавлением молекулярного кислорода (справа). Чёрным кругом показаны добавленные молекулы кислорода.

Таблица 3.2. Электропроводность квази-2D структуры CuO (111) при различных конфигурациях поверхности.

Конфигурация поверхности структуры CuO (111)	G, См	Величина перенесенного парциального заряда на адсорбированном кислороде (O ₂ , O) q, e
Без дефектов	$2.53 \cdot 10^{-13}$	-
С адсорбированным молекулярным кислородом (O ₂)	$3.75 \cdot 10^{-5}$	-1.89
С одним удалённым атомом решётчатого кислорода	$7.71 \cdot 10^{-9}$	-
С двумя удалёнными атомами решётчатого кислорода	$6.00 \cdot 10^{-10}$	-
С одним атомом адсорбированного атомарного кислорода (O)	$2.49 \cdot 10^{-13}$	0.07
С двумя атомами адсорбированного атомарного кислорода (O)	$2.48 \cdot 10^{-13}$	0.01

Выявленные закономерности сохраняются как при концентрации кислорода на поверхности CuO (111) равной $1.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, так и при $2.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Результаты влияния дефектов на электропроводность квази-2D слоистой пленки материала CuO с кристаллографическим срезом (111) можно объяснить следующим образом.

Увеличение электропроводностью при удалении поверхностного решётчатого кислорода объясняется металлизацией поверхности, т.е. увеличением числа атомов меди, для которых характерна высокая электропроводность [134]. Физически это означает следующее: при удалении атома кислорода из поверхностного слоя на поверхности появляются некомпенсированные атомы меди, не связанные с кислородом. Эти атомы меди формируют локальные кластеры или островки с металлическим характером связи. Металлические кластеры Cu увеличивают плотность состояний вблизи уровня Ферми [134], откуда следует увеличение значения функции пропускания вблизи уровня Ферми (рисунки 3.12, 3.14) на порядок относительно значения чистой поверхности (рисунок 3.10), что влечёт за собой увеличение электропроводности.

Увеличение электропроводности при адсорбции молекулярного кислорода объясняется переносом заряда с поверхности пленки на молекулу кислорода, как показано в таблице 3.2. Это означает, что O_2 выступает как акцептор, забирая электроны из приповерхностного слоя. Физически это соответствует процессу создания поверхностных акцепторных состояний [3, 8]. Это, в свою очередь, увеличивает число проводящих каналов вблизи уровня Ферми (увеличение значений функции пропускания на рисунке 3.16), что увеличивает электропроводность. Больше по сравнению со случаем удаления решётчатого кислорода увеличение электропроводности обусловлено большим увеличением числа проводящих каналов вблизи уровня Ферми.

Напротив, при адсорбции атомарного кислорода не происходит значимого переноса заряда (значения менее 0.1 в таблице 3.2.), поскольку атомарный кислород не создаёт акцепторных состояний, электронная плотность адсорбированного кислорода локализована между атомами O и Cu, не участвует в

электропроводности. Из рисунков 3.13 и 3.15 видно, что профиль функции пропускания вблизи уровня Ферми в этом случае близок по значениям к функции пропускания чистой поверхности, за счёт чего не происходит изменения электропроводности.

Заключение к третьей главе

В третьей главе решена задача разработки оригинальной модифицированной параметризации метода SCC-DFTB для оксида меди и исследования закономерностей изменения электропроводности квази-2D слоистой структуры материала CuO (111) при модификации её поверхности. Разработана оригинальная модификация набора параметров Слейтера–Костера для атомов Cu, O, C и H. Электронная часть параметризации заимствована из базового набора ptbp, а «отталкивательная часть» (потенциальная функция отталкивания атомов) рассчитана с использованием программного пакета «TANGO». Предложенный алгоритм подбора гибридных экспоненциально-полиномиальных сплайнов обеспечивает корректное воспроизведение геометрических параметров суперъячеек при поиске глобального минимума полной энергии, что делает полученные параметры пригодными для дальнейших исследований.

Проведено сравнение геометрических параметров 11 суперъячеек различных кристаллических структур, содержащих пары атомов Cu–O, Cu–Cu, Cu–C и Cu–H, методом среднеквадратичного отклонения (RMSD) с использованием алгоритма Кабша. Показано, что стандартные параметры ptbp в ряде случаев приводят к нефизичному разрушению кристаллической решётки (RMSD до 1.66 Å), тогда как разработанная оригинальная модифицированная параметризация обеспечивает сохранение трансляционной симметрии и длин связей с точностью до 0.002–0.36 Å. В среднем точность расчёта геометрических параметров улучшена более чем в 4 раза. Апробация параметризации на примере объёмного кристалла Cu₂O подтвердила её корректность и переносимость: рассчитанная ширина запрещённой

зоны составила 1.9 эВ (отличие от эксперимента $\sim 8\%$), а вычисленное значение сопротивления ($4.9 \cdot 10^8$ Ом) согласуется с экспериментальными данными.

Обоснован выбор кристаллографического среза (111) для построения атомистической модели квази-2D структуры CuO. Выбор данной неполярной поверхности обусловлен её высокой энергетической стабильностью и отсутствием проблем, связанных с некомпенсированным дипольным моментом и спонтанной поляризацией, которые характерны для полярных срезов. Оптимизация атомистической модели с вакуумным слоем 3 нм с использованием новых параметров дала $\text{RMSD} = 0.34 \text{ \AA}$, что в 4 раза точнее результата при использовании набора параметров ptbp. Для исследования влияния поверхностных дефектов на электропроводность методом DFT обосновано использование базисного набора DZ: он обеспечивает погрешность менее 5 % относительно набора DZP при значительном сокращении вычислительных ресурсов, что позволило эффективно рассчитать транспортные свойства. Ширина запрещённой зоны чистой поверхности составила 1.10 эВ, что согласуется с экспериментальными данными.

Выявлены и физически обоснованы механизмы отклика электропроводности квази-2D слоистой пленки материала CuO (111) на модификацию поверхности. Установлено, что удаление решётчатого кислорода (образование вакансий) увеличивает электропроводность на 4 порядка. Данный эффект обусловлен металлизацией поверхности за счет увеличения числа атомов меди на поверхности, для которых характерна высокая электропроводность. Адсорбция молекулярного кислорода (O_2) увеличивает электропроводность на 8 порядков, что объясняется адсорбцией и существенным переносом заряда с поверхности пленки на молекулу кислорода (до $-1.89 e$). Напротив, адсорбция атомарного кислорода не приводит к существенному изменению электропроводности.

Показано, что выявленные закономерности изменения электропроводности сохраняются при различных концентрациях поверхностных дефектов: $1.4 \cdot 10^{14}$ и $2.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, в данной главе не только разработан и успешно апробирован набор СК-параметров для моделирования транспортных свойств тонких пленок CuO, но и получены новые количественные данные о физике

отклика электропроводности квази-2D структуры CuO (111) на наличие кислородных вакансий и адсорбированных форм кислорода, что создает базу для изучения отклика электропроводности материала на адсорбцию газовых аналитов.

По результатам работы были опубликованы статьи в научных журналах [14, 15, 17].

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработана методика послойного наращивания толщины квази-2D слоистой пленки ZnO ($11\bar{2}0$), обеспечивающая согласование энергетических характеристик атомистической модели с параметрами объёмного кристалла. Установлено, что четырёхслойная модель (толщина 24 Å) воспроизводит ширину запрещённой зоны 3.6 эВ (погрешность ~6% относительно экспериментального значения 3.4 эВ) и уровень Ферми –2.65 эВ [16].
2. Количественно описан отклик электропроводности квази-2D слоистой пленки ZnO ($11\bar{2}0$) при адсорбции восьми органических молекул. Установлено, что все исследованные аналиты (спирты, кетоны) являются донорами электронов (перенос заряда от аналита к поверхности составляет 0.030–0.224 e), что приводит к снижению электрического сопротивления пленки ZnO ($11\bar{2}0$) [16].
3. Разработан алгоритм получения оригинальной модифицированной параметризации Слэйтера-Костера для атомов Cu, O, C, N на основе электронной части набора ptbr с расчётом «отталкивательной части» в программном пакете «TANGO». Показано, что стандартные параметры ptbr в ряде случаев приводят к нарушению длин связей атомов и длин векторов трансляций в кристаллической решётке суперъячеек (RMSD до 1.66 Å), тогда как оригинальная модифицированная параметризация обеспечивает точность 0.002–0.36 Å (улучшение в 4 раза) [14, 17].
4. Установлены закономерности изменения электропроводности квази-2D структуры CuO (111) при модификации поверхности кислородом: удаление решётчатого кислорода уменьшает сопротивление на 4 порядка; добавление атомарного кислорода не меняет сопротивления; адсорбция молекулярного O_2 уменьшает сопротивление на 8 порядков. Выявленные закономерности сохраняются как при концентрации кислорода равной $1.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, так и при $2.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [15].

Список публикаций по теме диссертации

1. Глухова О.Е., Колесниченко П.А. Управление электронным транспортом в квази-2-слоистых ZnO-наночешуйках с позиции их эффективного применения в твердотельных сенсорах» // Журнал технической физики. 2024. Т. 94. Вып. 2. С. 315–321.
2. Колесниченко П.А., Глухова О.Е. Развитие подхода к параметризации метода SCC DFTB для переходных металлов на примере оксида меди // Журнал технической физики. 2025. Т. 95. Вып. 5. С. 1049–1057.
3. Глухова О.Е., Колесниченко П. А. Повышение эффективности метода SCC DFTB в описании межатомных взаимодействий и предсказании электронных свойств // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2026. Т. 26. Вып. 1. С. 53–61.
4. Колесниченко П.А., Глухова О.Е. Развитие Слэйтера–Костера параметризации Cu–X (X = Cu, O, C, H) в рамках метода SCC DFTB для повышения качества *in silico* исследований электронных свойств // Журнал технической физики. 2026. Вып. 5. С. 1050–1059.

Список литературы

1. Hellström M., Jorner K., Bryngelsson M., Huber S. E., Kullgren J., Frauenheim Th., Broqvist P. An SCC-DFTB Repulsive Potential for Various ZnO Polymorphs and the ZnO–Water System // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2013. — Vol. 117, no. 33. — P. 17004–17015.
2. Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // *Progress in Materials Science*. — 2014. — Vol. 60. — P. 208–337.
3. Sun X., Wu D., Wang J. et al. Oscillatory redox behavior in oxides: Cyclic surface reconstruction and reactivity modulation via the Mars–van Krevelen mechanism // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2025. — Vol. 122, no. 24. — P. e2422711122.
4. Mirzaei A., Lee J. H., Kim H. W., Kim S. S. Zinc oxide-based acetone gas sensors for breath analysis: a review // *ChemistrySelect*. — 2021. — Vol. 6, no. 15. — P. 3589–3605.
5. Morkoç H., Özgür U. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials, and Device Technology. — Weinheim: Wiley-VCH, 2009. — 488 p.
6. Ray S. C. Synthesis of CuO thin films and applications in solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2001. — Vol. 68, no. 3. — P. 307–314.
7. Соломатин М. А. Высокочувствительные и высокоселективные газоаналитические однокристалльные мультисенсорные линейки на основе наноразмерных оксидных материалов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю. А., 2025. — 186 с.
8. Tang T., Ye L., Chen T. et al. Diving into the interface-mediated Mars-van Krevelen (M–vK) characteristic of CuOx-supported CeO₂ catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2024. — Vol. 342. — P. 123368.

9. Zhao L., Zhang H., Xing Y. et al. Pt Single-Atom Activates Surface Lattice Oxygen for Enhanced Acetone Detection Mediated by the MvK Mechanism // *Advanced Science*. — 2026. — Vol. 13. — P. e21790.
10. Leonardi S. G. Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures for Gas Sensor Applications // *Chemosensors*. — 2017. — Vol. 5, no. 2. — P. 17.
11. Pawar V., Bhatt P., Ganesan V. et al. Band-Gap Engineering in ZnO Thin Films: A Combined Experimental and Theoretical Study // *Physical Review Applied*. — 2018. — Vol. 9, no. 5. — P. 054001.
12. Yin K., Zhang Y.-Y., Zhou Y. et al. Unsupported single-atom-thick copper oxide monolayers // *2D Materials*. — 2019. — Vol. 6, no. 2. — P. 025006.
13. Elstner M. The SCC-DFTB method and its application to biological systems // *Theoretical Chemistry Accounts*. — 2006. — Vol. 116. — P. 316–325.
14. Колесниченко П. А., Глухова О. Е. Развитие подхода к параметризации метода SCC DFTB для переходных металлов на примере оксида меди // *Журнал технической физики*. — 2025. — Т. 95, вып. 5. — С. 1049–1057.
15. Глухова О. Е., Колесниченко П. А. Повышение эффективности метода SCC DFTB в описании межатомных взаимодействий и предсказании электронных свойств // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика*. — 2026. — Т. 26, вып. 1. — С. 53–61.
16. Глухова О. Е., Колесниченко П. А. Управление электронным транспортом в квази-2-слоистых ZnO-наночешуйках с позиции их эффективного применения в твердотельных сенсорах // *Журнал технической физики*. — 2024. — Т. 94, вып. 2. — С. 315–321.
17. Колесниченко П. А., Глухова О. Е. Развитие Слэйтера–Костера параметризации Cu–X (X = Cu, O, C, H) в рамках метода SCC DFTB для повышения качества in silico исследований электронных свойств // *Журнал технической физики*. — 2026. — Т. 96, вып. 5. — С. 1050–1059.
18. Ma M., Lv L., Yao K. et al. In situ synthesized oxygen-vacancy-rich CuO nanosheet arrays for low-temperature ppb-level NO₂ sensing // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2026.

19. Martin R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. — Cambridge: Cambridge University Press, 2004. — 624 p.
20. Давыдов А. С. *Квантовая механика*. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: Наука, 1973. — 704 с.
21. Frauenheim Th., Seifert G., Elstner M. et al. Self-Consistent Charge Density-Functional Based Tight-Binding Method for Predictive Materials Simulations in Physics, Chemistry and Biology // *Physica Status Solidi (b)*. — 2000. — Vol. 217. — P. 41–62.
22. Hourahine B., Aradi B., Blum V., Frauenheim Th. et al. Recent Developments in DFTB+, a Software Package for Efficient Atomistic Quantum Mechanical Simulations // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2025. — Vol. 129. — P. 5373–5390.
23. Moreira N. H., Dolgonos G., Aradi B., da Rosa A. L., Frauenheim Th. Toward an Accurate Density-Functional Tight-Binding Description of Zinc-Containing Compounds // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2009. — Vol. 5, no. 3. — P. 605–614.
24. Cui M., Reuter K., Margraf J. T. Obtaining Robust Density Functional Tight Binding Parameters for Solids Across the Periodic Table // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2024. — Vol. 20. — P. 5276–5290.
25. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. — Hoboken: Wiley & Sons, 2007. — 620 p.
26. Datta S. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. — Cambridge: Cambridge University Press, 2005. — 404 p.
27. Büttiker M., Imry Y., Landauer R., Pinhas S. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings // *Physical Review B*. — 1985. — Vol. 31, no. 10. — P. 6207–6215.
28. Meir Y., Wingreen N. S. Landauer formula for the current through an interacting electron region // *Physical Review Letters*. — 1992. — Vol. 68, no. 16. — P. 2512.

29. Soler J. M., Artacho E., Gale J. D. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2002. — Vol. 14, no. 11. — P. 2745–2779.
30. Kjeldsen M. K., Enkovaara J., Rostgaard C., Olsen J., Thygesen K. S. Implementation of the projector augmented-wave method in the real-space grid-based electronic structure code GPAW // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 74. — P. 235102.
31. Larsen A. H. et al. The Atomic Simulation Environment — A Python library for working with atoms // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2017. — Vol. 29. — P. 273002.
32. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical Review B*. — 1976. — Vol. 13. — P. 5188.
33. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review*. — 1964. — Vol. 136, no. 3B. — P. B864–B871.
34. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59. — P. 1758.
35. Kahura I. M., Sharon K., Mulwa W. M. A DFT Investigation of RE (Ce, Dy, Eu) Doped Monolayer ZnO for Potential Application in Dye Sensitized Solar Cells Application // *Nanoscience and Nanotechnology*. — 2024. — Vol. 13, no. 2. — P. 17–27.
36. Lunkenheimer P., Fichtl R., Ebbinghaus S. G., Loidl A. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 70, no. 17. — Art. 172102.
37. Wang L., Lin Y., Li F., Zheng Y., Jia D. Highly sensitive and selective H_2S sensors based on flower-like ZnO nanosheets // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2017. — Vol. 244. — P. 1002–1009.
38. Фок В. Приближенный способ решения квантовой задачи многих тел // *Успехи физических наук*. — 1967. — Т. 93, № 10. — С. 342–363.
39. Hinostroza Caldas A., Kokorin A., Tkatchenko A., Medrano Sandonas L. Assessing the performance of quantum-mechanical descriptors in physicochemical

- and biological property prediction // Digital Discovery. — 2026. — Vol. 5, no. 2. — P. 803–818.
40. Ferreira de Lima G., Heine T., Duarte H. A. Chapter 5 — Molecular Dynamics of Polypeptides and Their Inclusion Compounds with β -Cyclodextrin in Aqueous Solution Using DC–SCC–DFTB/UFF Approach // Advances in Quantum Chemistry. — Academic Press, 2010. — Vol. 59. — P. 145–180.
 41. Li J., Dai F., Zhang L. DFTB investigation of strain affecting the combination of C60 and graphene having single-vacancy on electronic-scale // Diamond and Related Materials. — 2022. — Vol. 130. — Art. 109520.
 42. Li J., Zhao D., Zhang L. Strain acting on adsorption of C60 onto graphene from DFTB algorithm // Carbon Trends. — 2021. — Vol. 5. — Art. 100138.
 43. Huber S. E., Hellström M., Probst M., Hermansson K., Broqvist P. Large-scale SCC-DFTB calculations of reconstructed polar ZnO surfaces // Surface Science. — 2014. — Vol. 628. — P. 50–61.
 44. Abraham M. J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J. C., Hess B., Lindahl E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // SoftwareX. — 2015. — Vol. 1–2. — P. 19–25.
 45. Marx D., Hutter J. Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods. — Cambridge: Cambridge University Press, 2009. — 724 p.
 46. Yilmazoglu O., Popp A., Pavlidis D., Schneider J. J. Flexible field emitter arrays with adjustable carbon nanotube distances and bundle generation arrays // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 2010. — Vol. 28. — P. 268–272.
 47. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — Москва: Наука, 1978. — 792 с.
 48. Hourahine B., Aradi B., Blum V., Frauenheim T. et al. Recent developments in the DFTB+ software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations // The Journal of Chemical Physics. — 2020. — Vol. 152, no. 12. — Art. 124101.

49. Spiegelman F., Tarrat N., Cuny J. et al. Density-functional tight-binding: Basic concepts and applications to molecules and clusters // *WIREs Computational Molecular Science*. — 2021. — Vol. 11, no. 4. — Art. e1513.
50. Liu H., Seifert G., Di Valentin C. An efficient way to model complex magnetite: Assessment of SCC-DFTB against DFT // *The Journal of Chemical Physics*. — 2019. — Vol. 150. — Art. 094703.
51. Hutama A. S., Marlina L. A., Chou C. P., Irle S., Hofer T. S. Development of Density-Functional Tight-Binding Parameters for the Molecular Dynamics Simulation of Zirconia, Yttria, and Yttria-Stabilized Zirconia // *ACS Omega*. — 2021. — Vol. 6, no. 31. — P. 20530–20548.
52. Slater J. C., Koster G. F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem // *Physical Review*. — 1954. — Vol. 94, no. 6. — P. 1498–1524.
53. Di Y., Zongyang Q., Pai L., Zhenyu L. A Molecular Dynamics Study of Carbon Dimerization on Cu(111) Surface with Optimized DFTB Parameters // *Acta Physico-Chimica Sinica*. — 2018. — Vol. 34, no. 10. — P. 1116–1123.
54. Grundkötter-Stock B., Bezugly V., Kunstmann J., Cuniberti G., Frauenheim T., Niehaus T. A. SCC-DFTB Parametrization for Boron and Boranes // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2012. — Vol. 8, no. 3. — P. 1153–1163.
55. Mulliken R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I // *The Journal of Chemical Physics*. — 1955. — Vol. 23. — P. 1833–1840.
56. Lewin M., Lieb E. H., Seiringer R. The local density approximation in density functional theory // *Pure and Applied Analysis*. — 2020. — Vol. 2, no. 1. — P. 35–73.
57. Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 46, no. 11. — P. 6671–6687.
58. Zheng G., Irle S., Morokuma K. Performance of the DFTB method in comparison to DFT and semiempirical methods for geometries and energies of C₂₀–C₈₆

- fullerene isomers // Chemical Physics Letters. — 2005. — Vol. 412, no. 1–3. — P. 210–216.
59. Manzhos S. Comparative density functional theory and density functional tight binding study of 2-anthroic acid on TiO_2 // Chemical Physics Letters. — 2016. — Vol. 643. — P. 16–20.
60. Jardillier N. PhD Thesis, Universite Montpellier II, 2006. — URL: <http://nicolas.jardillier.free.fr> (дата обращения: 13.09.2026).
61. Rauls E., Gutierrez R., Elsner J., Frauenheim Th. Stoichiometric and Non-Stoichiometric (10-10) and (11-20) surfaces in 2H-SiC: a theoretical study // Solid State Communications. — 1999. — Vol. 111. — P. 459.
62. Gaus M., Cui Q., Elstner M. DFTB3: Extension of the Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2011. — Vol. 7. — P. 931–948.
63. Kubillus M., Kubař T., Gaus M., Řezáč J., Elstner M. Parameterization of the SCC-DFTB Method for Halogens // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2015. — Vol. 11. — P. 332–342.
64. DFTB+ official website. — URL: <https://dftb.org/> (дата обращения: 13.09.2026).
65. Minami T., Nishi Y., Miyata T., Nomoto J. I. // Applied Physics Express. — 2011. — Vol. 4. — Art. 062301.
66. Serin N., Serin T., Horzum S., Celik Y. // Semiconductor Science and Technology. — 2005. — Vol. 20. — P. 398–401.
67. Sawicka-Chudy P., Sibiński M., Wisz G., Rybak-Wilusz E., Cholewa M. Numerical Analysis and Optimization of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, CuO/TiO_2 Nanostructures PV using SCAPS // Proceedings International Conference on Microtechnology and Thermal Problems in Electronics MICROTHERM. — 2017. — Art. 012002.
68. Park J.-Y., Kim C.-S., Okuyama K., Lee H.-M., Jang H.-D., Lee S. E., Kim T.-O. // Journal of Power Sources. — 2016. — Vol. 306. — P. 764–771.
69. Ichimura M., Kato Y. // Materials Science in Semiconductor Processing. — 2013. — Vol. 16, no. 6. — P. 1538–1541.

70. Zainab N. J., Hussein A. M., Rahman M. M., Amri A., Jiang Z.-T. DFT + U investigation on high pressure properties of monoclinic CuO // *Canadian Journal of Physics*. — 2024. — Vol. 102, no. 5. — P. 316–323.
71. Nolan M., Elliott S. The p-Type Conduction Mechanism in Cu₂O: A First Principles Study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 8. — P. 5350–5358.
72. Sawicka-Chudy P. et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2018. — Vol. 1033. — Art. 012002.
73. Датта С. Квантовый транспорт от атома к транзистору / Пер. с англ. к.ф.-м.н. Д. В. Хомицкого; под ред. проф. В. Я. Демиховского. — М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2009. — 532 с.
74. Caroli C., Combescot R., Nozières P., Saint-James D. Direct calculation of the tunneling current // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1971. — Vol. 4, no. 8. — P. 916.
75. Имри Й. Введение в мезоскопическую физику / Пер. с англ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. — 264 с.
76. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review // *Materials*. — 2014. — Vol. 7, no. 4. — P. 2833–2881.
77. Ratnasamy C., Wagner J. Water Gas Shift Catalysis // *Catalysis Reviews*. — 2009. — Vol. 51. — P. 325–440.
78. Wang Z. L. Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2004. — Vol. 16. — P. 829–858.
79. Schilling K., Bradford B., Castelli D., Dufour E., Nash J. F., Pape W., Schulte S., Tooley I., Van den Bosch J., Schellauf F. Human Safety Review of "Nano" Titanium Dioxide and Zinc Oxide // *Photochemical and Photobiological Sciences*. — 2010. — Vol. 9. — P. 495–509.
80. Nomura K., Ohta H., Ueda K., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor // *Science*. — 2003. — Vol. 300, no. 5623. — P. 1269–1272.

81. Nakada T., Hirabayashi Y., Tokado T., Ohmori D., Mise T. Novel device structure for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts // *Solar Energy*. — 2004. — Vol. 77, no. 6. — P. 739–747.
82. Xia T., Kovochich M., Liong M., Mädler L., Gilbert B., Shi H., Yeh J. I., Zink J. I., Nel A. E. Comparison of the Mechanism of Toxicity of Zinc Oxide and Cerium Oxide Nanoparticles Based on Dissolution and Oxidative Stress Properties // *ACS Nano*. — 2008. — Vol. 2. — P. 2121–2134.
83. Zhou C., Kang J. Electronic structures of ZnO(0001)-Zn and (000-1)-O polar surfaces // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2008. — Vol. 19. — P. 229–233.
84. Overbury S. H., Radulovic P. V., Thevuthasan S., Herman G. S., Henderson M. A., Peden C. H. F. Ion scattering study of the Zn and oxygen-terminated basal plane surfaces of ZnO // *Surface Science*. — 1998. — Vol. 410. — P. 106–122.
85. Duke C. B., Lubinsky A. R. Calculations of low-energy electron diffraction intensities from the polar faces of ZnO // *Surface Science*. — 1975. — Vol. 50. — P. 605–614.
86. Sambi M., Granozzi G., Rizzi G. A., Casarin M., Tondello E. An angle-scanned photoelectron diffraction study on the surface relaxation of ZnO(0001) // *Surface Science*. — 1994. — Vol. 319. — P. 149.
87. Galeotti M., Atrei A., Bardi U., Rovida G., Torrini M., Zanazzi E., Santucci A., Klimov A. Structure of the ZnO(0001) surface studied by X-ray photoelectron diffraction // *Chemical Physics Letters*. — 1994. — Vol. 222. — P. 349.
88. Cooke D., Marmier A., Parker S. Surface Structure of (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) Surfaces of ZnO with Density Functional Theory and Atomistic Simulation // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — Vol. 110. — P. 7985–7991.
89. First-Principles Study of the Surface of Wurtzite ZnO and ZnS // *Journal of the Korean Physical Society*. — 2009. — Vol. 54. — P. 867–871.
90. Zuniga-Perez J. et al. Polarity in GaN and ZnO: Theory, measurement, growth, and devices // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. — 2016. — Vol. 110. — P. 1–41.

91. Zhang J., Wang X., Xu B., Wang L., Wang S. Synthesis and gas sensing properties of ZnO nanosheets assembled into hierarchical structures // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2016. — Vol. 223. — P. 522–528.
92. Liu J., Guo Z., Meng F., Zhang J., Sun B., Liu J. Novel ultra-thin and high-response NO₂ sensors based on two-dimensional ZnO nanosheets // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2017. — Vol. 239. — P. 970–979.
93. Garcia J. C., de Oliveira L. M. L., Justo J. F. // *J. Appl. Phys.* — 2012. — Vol. 111. — Art. 053705.
94. Jain A., Ong S. P., Hautier G., Chen W., Richards W. D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K. A. Commentary: The Materials Project: a materials genome approach to accelerating materials innovation // *APL Materials*. — 2013. — Vol. 1. — Art. 011002.
95. The Materials Project. Materials Data on ZnO by Materials Project: Dataset / K. Persson [и др.]. — Berkeley, CA (United States): Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), 2014. — DOI: 10.17188/1196748. — URL: <https://materialsproject.org/materials/mp-2133> (дата обращения: 13.09.2026).
96. Нисихара С. BURAI: графический интерфейс для пакета квантово-механических расчетов Quantum ESPRESSO. — 2018. — URL: <https://github.com/BURAI-team/burai> (дата обращения: 19.07.2026).
97. Glukhova O. E., Savostyanov G. V., Slepchenkov M. M. A new approach to dynamical determination of the active zone in the framework of the hybrid model (quantum mechanics/molecular mechanics) // *Procedia Materials Science*. — 2014. — Vol. 6. — P. 256–264.
98. Hu Y. H. et al. Effects of free electrons and quantum confinement in ultrathin ZnO films // *Optics Express*. — 2013. — Vol. 21, no. 12. — P. 14131–14139.
99. Lyashkov A. Yu., Tonkoshkur A. S. Gas sensitivity of ZnO-based ceramics to vapors of saturated monohydric alcohols // *Materials Chemistry and Physics*. — 2013. — Vol. 140, no. 1. — P. 31–36.

100. Abedi N., Herrmann P., Heime G. Methanol on ZnO (100): From Adsorption over Initial Dehydrogenation to Monolayer Formation // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — Vol. 119, no. 37. — P. 21574–21584.
101. Lemraski M. S., Nadimi E. Acetone gas sensing mechanism on zinc oxide surfaces: A first principles calculation // *Surface Science.* — 2017. — Vol. 657. — P. 96–103.
102. Matsui H. et al. Crystal Symmetry and Polarized Luminescence on Nonpolar ZnO // *IntechOpen.* — 2016.
103. Steinhauer S. Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials: A Review // *Chemosensors.* — 2021. — Vol. 9. — Art. 51.
104. Pulipaka S., Boni N., Ummethala G., Meduri P. CuO/CuBi₂O₄ heterojunction photocathode: High stability and current densities for solar water splitting // *Journal of Catalysis.* — 2020. — Vol. 387. — P. 17–27.
105. Mageshwari K., Sathyamoorthy R. Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method // *Materials Science in Semiconductor Processing.* — 2013. — Vol. 16, no. 2. — P. 337–344.
106. Nunes D., Pimentel A., Gonçalves A., Pereira S., Branquinho R., Barquinha P., Fortunato E., Martins R. Metal oxide nanostructures for sensor applications // *Semicond. Sci. Technol.* — 2019. — Vol. 34. — Art. 043001.
107. Zoolfakar A. S., Rani R. A., Morfa A. J., O'Mullane A. P., Kalantar-zadeh K. Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications // *J. Mater. Chem. C.* — 2014. — Vol. 2. — P. 5247–5270.
108. Yang Y., Yang J., Yin W. et al. Annealing time modulated the film microstructures and electrical properties of P-type CuO field effect transistors // *Applied Surface Science.* — 2019. — Vol. 481. — P. 632–636.
109. Lin Z. et al. Maximum field emission current density of CuO nanowires // *Scientific Reports.* — 2018. — Vol. 8. — Art. 3213.

110. Korell L. et al. On the structural evolution of nanoporous optically transparent CuO electrodes // *Nanoscale Advances*. — 2024. — Vol. 6, no. 11. — P. 2875–2884.
111. Mishra A. K., Roldan A., de Leeuw N. H. CuO Surfaces and CO₂ Activation: A Dispersion-Corrected DFT+U Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Vol. 120, no. 4. — P. 2198–2214.
112. Van den Bossche M., Grönbeck H., Hammer B. Tight-binding approximation-enhanced global optimization // *J. Chem. Theory Comput.* — 2018. — Vol. 14. — P. 2797–2807.
113. Gaus M., Chou C.-P., Witek H. A., Elstner M. Automatized Parametrization of SCC-DFTB Repulsive Potentials: Application to Hydrocarbons // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2009. — Vol. 113, no. 43. — P. 11866–11881.
114. Data for Cu₂O (Materials Project ID: mp-361), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — DOI: 10.17188/1207131.
115. Data for Cu₂O₃ (Materials Project ID: mp-760432), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — DOI: 10.17188/1291638.
116. Data for Cu₄O₃ (Materials Project ID: mp-1478), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — DOI: 10.17188/1190887.
117. Data for CuO (Materials Project ID: mp-1692), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — DOI: 10.17188/1192239.
118. Data for CuC₆ (Materials Project ID: mp-1213653), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1213653?chemsys=Cu-C>. (дата обращения: 13.09.2026)
119. Data for CuH (Materials Project ID: mp-1225705), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1225705?chemsys=Cu-H>. (дата обращения: 13.09.2026)
120. Data for CuH (Materials Project ID: mp-24093), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — DOI: 10.17188/1199906.

121. Data for Cu (Materials Project ID: mp-30), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — DOI: 10.17188/1204433.
122. Data for Cu (Materials Project ID: mp-989695), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — DOI: 10.17188/1282187.
123. Data for Cu (Materials Project ID: mp-1010136), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — DOI: 10.17188/1326840.
124. Data for Cu (Materials Project ID: mp-1059259), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1059259?formula=Cu>. (дата обращения: 13.09.2026)
125. Data for CuO (Materials Project ID: mp-704645), database version v2025.06.09 // The Materials Project. — 2025. — DOI: 10.17188/1285757.
126. Horton M. K., Huck P., Yang R. X. et al. Accelerated data-driven materials science with the Materials Project // *Nature Materials*. — 2025. — Vol. 24, no. 10. — P. 1522–1532.
127. Kabsch W. A discussion of the solution for the best rotation to relate two sets of vectors // *Acta Crystallographica Section A*. — 1978. — Vol. 34, no. 6. — P. 827–828.
128. Ribbing C. G., Roos A. Copper oxides (Cu₂O, CuO) // *Handbook of Optical Constants of Solids*. — 1998. — P. 875–882.
129. Mei L.-P., Feng J.-J., Wu L., Chen J.-R., Shen L., Xie Y., Wang A.-J. A glassy carbon electrode modified with porous Cu₂O nanospheres on reduced graphene oxide support for simultaneous sensing of uric acid and dopamine with high selectivity over ascorbic acid // *Microchim. Acta*. — 2016. — Vol. 183. — P. 2039–2046.
130. Padyath R., Seth J., Babu S. V. Deposition of copper oxide films by reactive laser ablation of copper formate in an r.f. oxygen plasma ambient // *Thin Solid Films*. — 1994. — Vol. 239. — P. 8–15.
131. Li F. M., Waddingham R., Milne W. I., Flewitt A. J., Speakman S., Dutson J., Thwaites M. Low temperature (<100°C) deposited p-type cuprous oxide thin

- films: importance of controlled oxygen and deposition energy // Thin Solid Films.
— 2011. — Vol. 520. — P. 1278–1284.
132. Ogwu A., Darma T., Bouquerel E. Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. — 2007. — Vol. 24. — P. 121–126.
133. García A., Papior N., Akhtar A. et al. Siesta: Recent developments and applications // The Journal of Chemical Physics. — 2020. — Vol. 152, no. 20. — Art. 204108.
134. Dai J., Liu G. The Mechanism of High Electrical Conductivity in Copper–Chromium Alloy // Metals. — 2023. — Vol. 13, no. 4. — Art. 785.