### 08

# Хеморезистивный отклик тонких пленок SnO<sub>2</sub> при диссоциативной адсорбции спиртов и кетонов

© А.А. Петрунин,<sup>1</sup> О.Е. Глухова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

<sup>2</sup> Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,

119048 Москва, Россия

e-mail: sacha.petrynin@gmail.com

Поступило в редакцию 25 декабря 2024 г. В окончательно редакции 25 декабря 2024 г. Принято к публикации 25 декабря 2024 г.

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

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

DOI: 10.61011/JTF.2025.05.60285.467-24

## Введение

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

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

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

ляет использовать его многократно. Однако в близкой к вакууму среде преобладает химическая адсорбция, которая характеризуется ковалентным взаимодействием аналита и детектирующей поверхностью на основе SnO<sub>2</sub>, и часто приводит к диссоциации адсорбируемого аналита [10–12]. Такой газовый детектор может быть применим только однократно, но чувствительность его значительно выше.

Для того чтобы объяснить закономерности в протекании диссоциативной реакции применяются методы теории функционала плотности (DFT). Так, в работе [13] показано, что кислородные вакансии SnO2 имеют решающее значение при диссоциативной адсорбции молекул СО на поверхности SnO<sub>2</sub>. В работе [14] выявлено, что диссоциативная адсорбция молекул ацетона и этанола на поверхности SnO<sub>2</sub> сопровождается высвобождением заряда, что способствует чувствительному отклику газодетектора. Несмотря на большое количество работ, посвящённых диссоциативной адсорбции аналитов на поверхности SnO<sub>2</sub> в DFT-исследованиях, характер изменения чувствительности таких сенсоров остаётся неясным, поскольку не рассчитывается величина хеморезистивного отклика (отношения электрического сопротивления сенсора до и после адсорбции).

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

#### 1. Методы исследования

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

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

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

Для расчета хеморезистивного отклика были вычислены величины сопротивления поверхности SnO<sub>2</sub> до и после посадки молекул спиртов и кетонов. Расчет электропроводности и сопротивления был реализован с применением теории квантового транспорта, представленного в рамках формализма Ландауэра–Буттикера [20] с использованием неравновесных функций Грина–Келдыша, реализованного в программе Transiesta [21,22]. В рамках этого подхода электропроводность рассчитывается по формуле:

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

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

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

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

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

### 2. Результаты

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

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

Диссоциативная адсорбция любой из молекул спиртов на поверхности тонкой пленки  $SnO_2$  (рис. 3) происходит с отделением одного атома водорода, который химический связывается с тонкой пленкой  $SnO_2$ . Также, как и в случае с кетонами, образуется связь С–О между аналитом и детектирующей поверхностью. В отличие от кетонов все спирты отдают заряд тонкой пленке  $SnO_2$ , причем величина заряда молекул спиртов варьируется от 0.126 до 0.205е. В среднем спирты имеют заряд = 0.170e, в то время как заряд кетонов = 0.084e, что свидетельствует о более высоком хеморезистивном отклике у спиртов, чем у кетонов.

В таблице приведены значения энергии связи при диссоциативной адсорбции спиртов и кетонов на поверхности тонкой пленки SnO<sub>2</sub>. Видно, что энергия связи в зависимости от аналита принимает значения



**Рис. 1.** Фрагмент тонкой пленки SnO<sub>2</sub> с индексами Миллера (110). Внутри прямоугольной границы изображена супер-ячейка тонкой пленки SnO<sub>2</sub>, на которую производилась посадка спиртов и кетонов.



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

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

характер адсорбции и, как будет видно ниже, свидетельствуют о росте сопротивления тонкой пленки  ${\rm SnO}_2$ 

Длина связи кислород–углерод d(C-O), энергия связи  $E_{bind}$ , энергия Ферми  $E_F$ , сопротивление R и хеморезистивный отклик *Response* тонких пленок SnO<sub>2</sub> при диссоциативной адсорбции спиртов и кетонов

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





**Рис. 3.** DFT-моделирование взаимодействия между тонкой пленкой SnO<sub>2</sub> и молекулами спиртов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол): *a* — атомистические конфигурации; *b* — распределение заряда (рядом с каждой молекулой указан ее заряд). Атомы водорода, оторванные от молекул спиртов вследствие диссоциации, обозначены на рисунке, как H (dis.).

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

На рис. 4 представлены функции проекционной плотности состояний (PDOS) при диссоциативной адсорбции молекул кетонов на поверхности тонкой пленки SnO<sub>2</sub>. Как видно из рисунка, до адсорбции кетонов (рис. 4, a) значительное число пиков функции плотности состояний (DOS) тонкой пленки SnO<sub>2</sub> приходится на валентную зону, т.е. уровни ниже уровня Ферми (ноль на графике). После диссоциативной адсорбции (рис. 4, b-e) кетонов происходит перераспределение

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



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

К аналогичному выводу можно прийти из анализа PDOS тонкой пленки SnO<sub>2</sub> при диссоциативной адсорбции бутанола и этанола (рис. 5, b, c). Так, для этих молекул дополнительные пики плотности состояний появляются на энергии -0.08 и -0.06 eV соответственно. Однако при адсорбции изопропанола и метанола наблюдается более значительное число пиков вблизи уровня Ферми (т.е. в интервале от -0.5 до 0.5 eV). Так, при адсорбции изопропанола дополнительные пики (с интенсивностью более 0.1 rel.u.) можно обнаружить на энергии = -0.13, -0.12, -0.11, -0.1, -0.06, -0.05,  $-0.03 \,\mathrm{eV}$ . В то же время дополнительные пики метанола появляются на энергии -0.14, -0.13, -0.12, -0.11, -0.08, -0.02 и 0.00 eV. Такое значительное число пиков функции плотности состояний для изопропанола и метанола по сравнению с бутанолом, этанолом приводит к изменению электрофизических характеристик материала и, в частности, более низким значения энергии Ферми.

До диссоциативной адсорбции энергия Ферми тонкой пленки  $SnO_2 = -7.24 \text{ eV}$ . После адсорбции энергия Ферми возрастает и принимает значения в интервале от -6.06 (ацетон) до -5.53 eV (2-октанон) в зависимости от посаженного кетона и от -6.43 (метанол) до -5.84 eV (бутанол) в зависимости от посаженной молекулы спирта. При этом минимальная энергия Ферми наблюдается при адсорбции изопропанола и метанола.

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

Хеморезистивный отклик рассчитывался по формуле

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

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

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



**Рис. 5.** PDOS: a — тонкой пленки SnO<sub>2</sub> до адсорбции кетонов; b — системы SnO<sub>2</sub>+ бутанол; c — системы SnO<sub>2</sub> + этанол; d — системы SnO<sub>2</sub> + изопропанол; e — системы SnO<sub>2</sub> + метанол. Значения интенсивности пиков нормированы на единицу. Уровень Ферми смещен в нуль. Пики интенсивности спиртов отмечены штрихованной линией.

тов, а именно появление дополнительных энергетических уровней спиртов и кетонов, а также смещение энергетических уровней SnO<sub>2</sub>. В работе [24] представлены результаты расчета хеморезистивного отклика при физической адсорбции спиртов (бутанол, этанол, изопропанол, бутанол) и кетонов (2-октанон, ацетон, циклопентанон, циклогексанон) на поверхности SnO<sub>2</sub>, покрытой 10 атомами кислорода, что соответствовало образованию тонкой оксидной пленки на поверхности SnO<sub>2</sub> в воздушной среде. При сравнении с результатами этой работы видно, что при физической адсорбции на поверхности  $SnO_2 + 10O$  хеморезистивный отклик изменяется в интервале от 144.56% до 188.67%, в то же время при диссоциативной адсорбции от 298.57 % до 2182.38 % в зависимости от аналита. Таким образом, в воздушной среде образование тонкой оксидной пленки на поверхности SnO<sub>2</sub> приводит к снижению хеморезистивного отклика. Кроме того, как было показано в работе [25], повышение температуры снижает чувствительность сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>, поскольку меньшее число молекул вследствие теплового движения образует связь с детектирующей поверхностью.

# Заключение

В рамках DFT-исследования диссоциативной адсорбции спиртов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол) и кетонов (2-октанон, ацетон, циклогексанон, циклопентанон) на поверхности тонкой пленки SnO<sub>2</sub> были выявлены следующие основные закономерности:

1) количество атомов водорода, которые отрываются при диссоциативной адсорбции спиртов и кетонов на поверхности тонкой пленки  $SnO_2$  не оказывает значительного влияния на энергию связи. Так, в среднем энергия связи кетонов отличается на 0.33 % от энергии связи спиртов;

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

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

Основываясь на полученных результатах моделирования, можно сделать вывод, что детекторы на основе SnO<sub>2</sub> могут найти применения при детектировании спиртов и кетонов в среде близкой к вакууму.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- S. Dhall, B.R. Mehta, A.K. Tyagi, K. Sood. Sensors Int., 2, 100116 (2021). https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100116
- K.G. Krishna, G. Umadevi, S. Parne, N. Pothukanuri. J. Mater. Chem. C, 11 (12), 3906 (2023). https://doi.org/10.1039/D2TC04690C
- [3] Y. Shi, X. Li, X.F. Sun, X. Shao, H.Y. Wang, J. Alloys Compd., 171190 (2023). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171190
- [4] N.N. Yakovlev, A.V. Almaev, V.I. Nikolaev, B.O. Kushnarev, A.I. Pechnikov, S.I. Stepanov, E.V. Chernikov. Mater. Today Commun., 34, 105241 (2023). https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105241
- [5] B.M. Babar, S.H. Sutar, S.H. Mujawar, S.S. Patil, U.D. Babar, U.T. Pawar, P.M. Kadam, P.S. Patil, L.D. Kadam. Mater. Sci. Eng. B, 298, 116827 (2023). https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116827
- [6] X. Tian, Z. Hu, C. Jia, H. Wang, X. Wei. J. Environ. Chem. Eng., 111516 (2023). https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111516
- Y. Masuda. Sens. Actuators B Chem., 364, 131876 (2022). https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131876
- [8] H. Bai, H. Guo, Y. Tan, J. Wang, Y. Dong, B. Liu, Z. Xie, F. Guo, D. Chen, R. Zhang, Y. Zheng. Sens. Actuators B Chem., 340, 129924 (2021). https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129924
- [9] P.G. Choi, N. Izu, N. Shirahata, Y. Masuda. ACS Appl. Nano Mater., 2 (4), 1820 (2019). https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01945
- [10] J. Zhang, G. Chen, Q. Liu, C. Fan, D. Sun, Y. Tang, H. Sun, X. Feng. Angew. Chem. Int. Ed., 61 (39), e202209486 (2022). https://doi.org/10.1002/anie.202209486
- [11] E. Huang, N. Rui, R. Rosales, J. Kang, S. Nemsak, S.D. Senanayake, J.A. Rodriguez, P. Liu. ACS Catal., **12** (18), 11253 (2022). https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03060
- [12] C. Yang, Z. Li, J. Liu, Y. Zhang, H. Liang, J. Fang, X. Bai, T. Zhao. Mater. Res. Bull., 150, 111787 (2022). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111787
- [13] M. Eslamian, A. Salehi, E. Nadimi. Surf. Sci., 708, 121817 (2021). https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121817
- [14] A.A. Abokifa, K. Haddad, J. Fortner, C.S. Lo, P. Biswas. J. Mater. Chem. A, 6 (5), 2053 (2018). https://doi.org/10.1039/C7TA09535J
- [15] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. J. Phys. Condens. Matter., 14 (11), 2745 (2002). https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., 77 (18), 3865 (1996). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [17] S. Grimme. J. Comput. Chem., 27 (15), 1787 (2006). https://doi.org/10.1002/jcc.20495
- [18] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. J. Chem. Phys., 132 (15), (2010). https://doi.org/10.1063/1.3382344
- [19] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, P. Gumbsch. Phys. Rev. Lett., 97 (17), 170201 (2006). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.170201
- [20] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas. Phys. Rev. B, 31 (10), 6207 (1985).
- M. Brandbyge, J.L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor,
  K. Stokbro. Phys. Rev. B, 65 (16), 165401 (2002). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165401
- Журнал технической физики, 2025, том 95, вып. 5

- [22] N. Papior, N. Lorente, T. Frederiksen, A. García, M. Brandbyge. Comput. Phys. Commun., 212, 8 (2017). https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.09.022
- [23] O.E. Glukhova, D.S. Shmygin. Beilstein J. Nanotechnol., 9 (1), 1254 (2018). https://doi.org/10.3762/bjnano.9.117
- [24] M.A. Solomatin, M. Radovic, A.A. Petrunin, D.A. Kirilenko, Varezhnikov, G. Dubourg, AS M.Yu. Vasilkov. A.M. Bainyashev, A. Nesterovic, I. Kiselev, K.B. Kostin, Yu.P. Martynyuk, A.V. Gorokhovsky, S.S. Volchkov, DA Zimnyakov, N.M. Ushakov, V.G. Goffman. M.K. Rabchinskii, O.E. Glukhova, V.V. Sysoev. Chem. Eng. J., 474, 145934 (2023). https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145934
- [25] A.A. Petrunin, O.E. Glukhova. Materials, 16 (1), 438 (2023). https://doi.org/10.3390/ma16010438