



ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА, МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2026. Т. 26, вып. 1. С. 53–61
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2026, vol. 26, iss. 1, pp. 53–61
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2026-26-1-53-61>, EDN: KMNROY

Научная статья
УДК 530.145.81

Повышение эффективности метода SCC DFTB в описании межатомных взаимодействий и предсказании электронных свойств

О. Е. Глухова^{1,2✉}, П. А. Колесниченко¹

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Первый государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, Россия, г. Москва, ул. Большая Пироговская, д. 2, стр. 4

Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, профессор, ¹заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики Института физики; ²ведущий научный сотрудник лаборатории биомедицинских нанотехнологий Института физики, glukhovaoe@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>, AuthorID: 33028

Колесниченко Павел Андреевич, аспирант, ассистент кафедры радиотехники и электродинамики Института физики, kolesnichenkopa@list.ru, <https://orcid.org/0009-0009-9158-0795>, AuthorID: 1284338

Аннотация. Тонкие плёнки оксида меди – один из наиболее эффективных материалов для газовых датчиков. Расширение сенсорных возможностей этого материала требует предсказательного моделирования. В данной работе для обеспечения физически корректного описания взаимодействия поверхности плёнки Cu_2O с аналитами и её хеморезистивного отклика была осуществлена модификация параметризации для пар атомов Cu, O, C, H в рамках метода SCC DFTB (O-, C-, H- атомы входят в состав детектируемых молекул спиртов и воды). Созданный набор базисных функций демонстрирует более точное воспроизведение метрических параметров кристаллической решетки (длин межатомных связей и длин векторов трансляций) на основании сравнения с метрическими и электропроводными данными экспериментальных исследований.

Ключевые слова: SCC DFTB, Cu_2O , электронный транспорт, параметры Слэйтера–Костера

Для цитирования: 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. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2026-26-1-53-61>, EDN: KMNROY

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

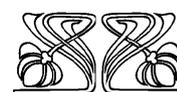
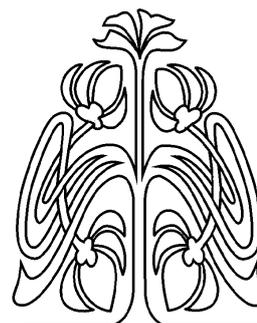
Improving the efficiency of the SCC DFTB method in describing interatomic interactions and predicting electronic properties

О. Е. Glukhova^{1,2✉}, П. А. Kolesnichenko¹

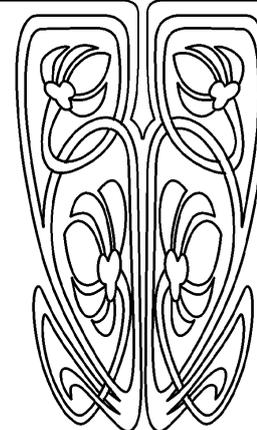
¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²I. M. Sechenov First Moscow State Medical University, 2-4 Bolshaya Pirogovskaya St., Moscow 119991, Russia

© Глухова О. Е., Колесниченко П. А., 2026



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





Olga E. Glukhova, glukhovaoe@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>, AuthorID: 33028

Pavel A. Kolesnichenko, kolesnichenkopa@list.ru, <https://orcid.org/0009-0009-9158-0795>, AuthorID: 1284338

Abstract. Background and Objectives: Thin films of copper oxide are one of the most effective materials for gas sensors. Expanding the sensor capabilities of this material requires predictive modeling. In this work, to provide a physically correct description of the interaction of the Cu_2O film surface with analytes and its chemoresistive response, a modification of the parameterization for pairs of Cu, O, C, H atoms were carried out within the SCC DFTB method (O-, C-, H- atoms are part of the detected alcohol and water molecules). The created parameters set of functions demonstrates: more accurate reproduction of the metric parameters of the crystal lattice (lengths of interatomic bonds and lengths of translation vectors) – based on a comparison with metric and electrical conductivity data from experimental studies. **Materials and Methods:** The Tango software package was used to create the repulsive part of the parameter set, and the atomistic modeling was carried out using the DFTB SCC method in the DFTB+ software model. **Results:** A comparison has been made for eleven different supercells of Cu–C, Cu–O, Cu–H and Cu–Cu atom pairs. As a result, it has been shown that in all the studied cases, the improved parameterization gives a multiple smaller error relative to the DFT method, which was taken as a standard. For the Cu_2O supercell with a cubic crystal lattice, the DOS calculation has been performed, which has shown a band gap width of ~ 2 eV, which is close to the experimental value. The resistance has also been calculated, which differs from the experimentally determined value by no more than 10%. **Conclusion:** Thus, the parameters obtained in this work can be used to study electronic and electrophysical properties.

Keywords: SCC DFTB, Cu_2O , electron transport, Slater–Coster parameters

For citation: Glukhova O. E., Kolesnichenko P. A. Improving the efficiency of the SCC DFTB method in describing interatomic interactions and predicting electronic properties. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2026, vol. 26, iss. 1, pp. 53–61 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2026-26-1-53-61>, EDN: KMNROY

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Важной задачей электроники и материаловедения по-прежнему является создание сенсорных устройств для обеспечения безопасности человека и улучшения качества его жизни. В связи с этим активно развивается направление, связанное с повышением эффективности устройств, детектирующих качество воздуха, – газовых сенсоров. Одним из распространенных и перспективных материалов для изготовления чувствительных элементов для таких устройств являются тонкие пленки – квази-2D-структуры на основе оксидов металлов [1–4]. Среди множества известных оксидов металлов особое место занимает оксид меди (Cu_2O), относящийся к полупроводниковым материалам с p-типом проводимости [5]. Такие материалы находят применение в фотогальванике, на их основе производятся солнечные батареи, гибридные диоды, биосенсоры, газовые сенсоры, транзисторы, литий-ионные батареи и автоэмиссионные катоды [3, 6–12].

Современные достижения в области вычислительной физики и химии способствуют развитию цифрового материаловедения, позволяя прогнозировать свойства новых материалов. Одним из наиболее эффективных методов моделирования атомных и электронных структур является метод теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [12–15], обеспечивающий высокую точность расчётов. Однако применение DFT ограничено из-за высоких требований к вычислительным ресурсам. В качестве альтернативы используется метод функционала плотности

с самосогласованием поля по заряду в приближении сильной связи (Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding, SCC DFTB). Метод сочетает высокую точность вычислений с высокой скоростью их реализации, что позволяет исследовать электронную структуру материалов с кристаллическими суперъячейками, содержащими несколько тысяч атомов, в электронный состав которых входят атомы с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-электронами [16, 17]. В данной работе применялся метод SCC DFTB, реализованный в программном пакете «DFTB+» [18].

Ключевым инструментом метода SCC DFTB являются параметры Слейтера–Костера (СК-файлы или таблицы), описывающие взаимодействие между атомными орбиталями. Эти таблицы включают «электронную часть» – гамильтониан и «отталкивательную часть» – феноменологическое ядерное отталкивание.

Один из распространенных стандартных наборов СК-файлов matsci-0–3 [19] содержит параметры для описания взаимодействий типа Cu–Cu и Cu–O, но не содержит параметров для Cu–C и Cu–H. Как известно, O-, C-, H- атомы входят в состав молекул спиртов и воды, поэтому для расширения возможностей предсказательного моделирования сенсорных свойств оксидов меди необходимо развитие параметризации метода SCC DFTB. Поэтому в данной работе за основу были взяты существующие параметры из набора «РТПВ» (Periodic Table Baseline Parameter, Базовый параметр периодической таблицы) [20, 21], являющегося на данный момент самым крупным набором в открытой базе данных dftb.org [22],



описывающим взаимодействие большей части элементов таблицы Менделеева. В настоящей работе проведена модификация отталкивательной части, которая, как будет показано далее, обеспечивает верное строение кристаллической решетки и физически корректное строение зонной структуры. Модификация проведена с применением программного пакета «Tango» [23] с открытым исходным кодом. Предложен универсальный алгоритм для получения отталкивательной части СК-файлов для метода SCC DFTB. Новая параметризация призвана повысить качество вычисления хеморезистивного отклика пленки оксида меди на молекулы спиртов и воды.

Методы и подходы

Используемый квантовый метод SCC DFTB подробно описан в работе [24]. Полная энергия задается суммой энергии занятых состояний E_{band} , энергии взаимодействия электронов E_{sc} и энергии отталкивания атомных ядер E_{rep} . Недиагональные элементы гамильтониана описываются при помощи одноцентровых [25] и двухцентровых интегралов, вычисляемых с использованием правил преобразования Слейтера–Костера [25, 26]. Диагональные элементы гамильтониана определяются эффективным потенциалом, зависящим от энергии взаимодействия двух различных орбиталей, принадлежащих различным атомам, электронной плотностью и расстоянием между атомами. Отталкивательная часть СК-файлов определяется энергией E_{rep} , представляемой суммой парных потенциалов отталкивания между атомами с индексами i, j :

$$E_{rep} = \sum_{i < j} V_{rep_{i,j}}(r_{i,j}), \quad (1)$$

где потенциал отталкивания $V_{rep_{i,j}}$ задается суммой полиномиальных функций:

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

Здесь радиус отсечки r_{cut} представляет собой расстояние между атомом и его ближайшим соседом, на котором энергия межатомного взаимодействия остаётся ненулевой. Коэффициенты c_p и степень p задают форму сплайна, определяющего свойства потенциала отталкивания. В данной работе поиск потенциала $V_{rep}(r)$ осуществлялся с использованием программы «Tango». Был разработан универсальный алгоритм поиска сплайнов для параметров СК-файлов, который представлен на рис. 1.

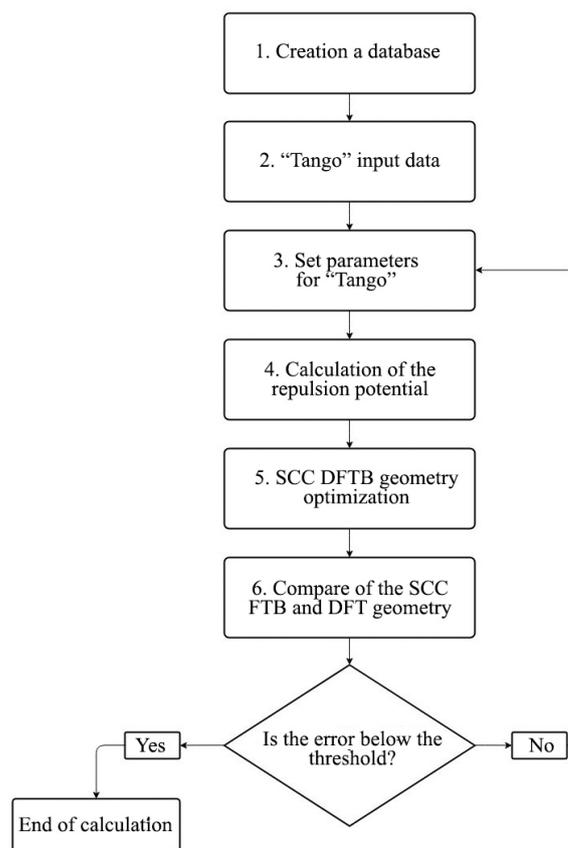


Рис. 1. Блок-схема получения набора параметров
Fig. 1. Block diagram of parameter set generation

Рассмотрим данную схему последовательно, по шагам.

Шаг 1. Создание базы данных: поочерёдная запись геометрических и энергетических параметров, полученных в результате одноточечных DFT расчётов при пошаговом изменении первоначальной геометрической конфигурации (сжатие, растяжение, скручивание и отрыв атома).

Шаг 2. Ввод данных для Tango: тип, конфигурация электронной оболочки, максимальный угловой момент, используемая база данных.

Шаг 3. Назначение минимального (r_{min}) и максимального (r_{cut}) расстояний между атомами, при котором определяется потенциал отталкивания.

Шаг 4. Расчёт потенциала отталкивания в программе Tango. Вычисленные потенциалы записываются в исходные СК-файлы из набора rtrb, содержащие «электронную часть».

Шаг 5. Оптимизация методом SCC DFTB атомных ячеек исследуемых структур с использованием полученных на предыдущем шаге потенциалов отталкивания пар атомов (и всего СК-набора в целом).



Шаг 6. На последнем этапе происходит сравнение оптимизированной методом SCC DFTB структуры из предыдущего шага с эталонной структурой, оптимизированной методом DFT. Сопоставляются длины векторов трансляции структур и длины межъядерных связей. Погрешность вычисляется в процентном отношении по каждой величине, после чего вычисляется общая погрешность для данной структуры.

Если величина полученной погрешности окажется ниже заданного значения, то расчёт окончен; в ином случае происходит возврат к шагу 3 с другими параметрами. Величина погрешности во всех подобных алгоритмах – порядка нескольких процентов. В данном случае погрешность составила 5%.

Для нахождения потенциала отталкивания Cu–O, Cu–Cu, Cu–C, Cu–H были использованы равновесные атомистические суперъячейки из базы данных next-gen.materialsproject.org [27] 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 [28] с библиотекой ASE [29] и функционалом GGA-PBE, в приближении плоских волн (шаг 1 алгоритма). Разбиение зоны Бриллюэна методом Монхорст–Пака было выполнено с сеткой $16 \times 16 \times 16$ для кубических, триклинных и орторомбических ячеек и с сеткой $32 \times 16 \times 16$ – для гексагональных ячеек. Аналогичным образом была получена база данных для тех же структур с применением метода SCC DFTB, с такой же сеткой Монхорст–Пака для первой зоны Бриллюэна.

Оценка эффективности работы алгоритма проводилась путем сравнения геометрических параметров DFT и SCC DFTB-расчетов, проведенных в результате применения полученных СК-файлов с модифицированной «отталкивательной частью». А именно: для каждой пары атомов, принадлежащих разным структурам, но имеющих одинаковый номер, вычисляются разности соответствующих координат:

$$\Delta x = |x_1 - x_2|, \Delta y = |y_1 - y_2|, \Delta z = |z_1 - z_2| \quad (3)$$

(координаты (x_1, y_1, z_1) относятся к DFT-структуре, а координаты (x_2, y_2, z_2) – к SCC DFTB-структуре), а также суммарная разница на атом D_{diff} и опорное значение D_{ref} для эталонной DFT-

структуры:

$$D_{diff} = \Delta x + \Delta y + \Delta z, D_{ref} = |x_1| + |y_1| + |z_1|. \quad (4)$$

Выражения (3) и (4) использовались для каждого номера атома. Далее находилась средняя разница по всем атомам по формулам:

$$D_{diff_avr} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_{diff,i}, D_{ref_avr} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_{ref,i}, \quad (5)$$

где N – число атомов, i – индекс (номер) атома.

Итоговое относительное различие L вычислялось по формуле:

$$L = \left(\frac{D_{diff_avr}}{D_{ref_avr}} \right) \cdot 100\%. \quad (6)$$

Результаты и их обсуждение

Для разработки универсального алгоритма получения отталкивательной части СК-файлов в рамках метода SCC DFTB были выбраны ячейки различной конфигурации и, соответственно, различные группы пространственной симметрии (источник – мировая база данных Materials Project). Здесь и далее для удобства исследуемые ячейки будут обозначаться номерами из указанной базы данных.

Ячейки Cu–Cu. В табл. 1 приведены для ячеек кристаллов меди с различной пространственной симметрией численные показатели погрешности при сравнении параметров rt_{rb} и улучшенных параметров СК-файлов для атомов Cu–Cu, разработанных в данной работе. В первом столбце табл. 1 находятся индексы ячеек из открытой базы данных; во втором столбце указаны сингония суперъячейки и её группа симметрии. В третьем столбце дана погрешность координат атомов ячейки $L_{rt_{rb}}$, вычисленная по формуле (7) после оптимизации её геометрических параметров с целью минимизации полной энергии методом SCC DFTB с использованием параметров rt_{rb} относительно эталонной ячейки, оптимизация геометрических параметров которой проводилась методом DFT. В последнем четвертом столбце табл. 1 приведено значение L_{work} – величины, аналогичной $L_{rt_{rb}}$, но вычисленной с применением полученных в работе СК-файлов. Погрешность вычислений в рамках предложенной параметризации в 4 и 30 раз меньше для кубической и моноклинной структур соответственно. Для остальных структур погрешность также уменьшилась.



Таблица 1 / Table 1

Сравнение геометрических параметров суперъёчек атомов Cu–Cu
Comparison of geometric parameters of the Cu–Cu atom supercell

Ячейка / Cell	Симметрия ячейки / Cell symmetry	Погрешность / Error L_{ptrb} , %	Погрешность / Error L_{work} , %
mp-30	Cubic – $Fm\bar{3}m$	1.9	0.5
mp-989695	Hexagonal – $P6_3/mmc$	1.5	0.1
mp-1010136	Tetragonal – $I4/mmm$	9.8	8.8
mp-1059259	Monoclinic – $P12/m1$	30.5	1.2

На рис. 2 приведены виды ячеек для моноклинной сингонии, для которых разница в метрических параметрах значительна. Для исследуемой структуры электронные параметры $ptrb$ после оптимизации метрических параметров ячейки группируют все атомы меди друг к другу, длины связей при этом становятся меньше эффективного радиуса атома меди. Хорошо видно, как чётко воспроизводится атомная структура при использовании предлагаемого набора параметров для оптимизации. Здесь и далее синим цветом показана эталонная структура DFT, зелёным – оптимизированная параметрами $ptrb$, красным – улучшенными параметрами, созданными в данной работе.

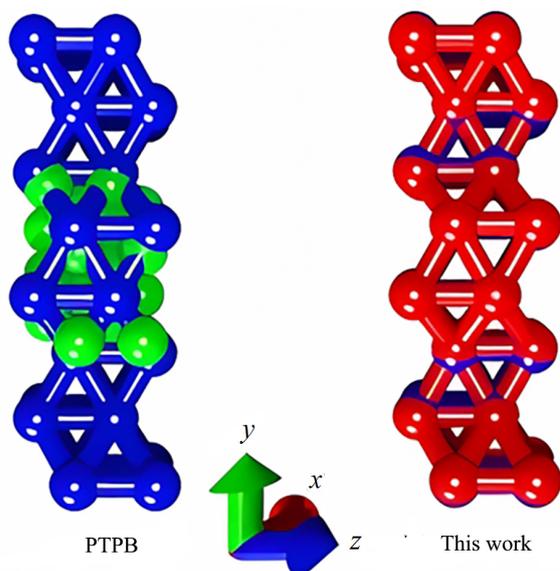


Рис. 2. Сравнение кристаллических решёток ячейки mp-1059259 (цвет онлайн)

Fig. 2. Comparison of crystal lattices of cell mp-1059259 (color online)

Ячейка Cu–C. Для Cu–C была выбрана единственная находящаяся в открытой базе данных элементарная ячейка кристалла с номером mp-1213653 [30] с орторомбической кристаллической решёткой $Cmmm$. На рис. 3 показано сравнение

положения атомов в элементе кристалла путём наложения друг на друга структур, оптимизированных DFT и SCC DFTB методами (с предлагаемым СК-файлом). Параметризация $ptrb$ в данном случае при поиске минимума энергии «разрушает» кристаллическую структуру, нарушаются все связи между атомами Cu и C, теряется периодичность. Улучшения СК-файлов, предлагаемые в данной работе, показывают корректное отображение кристаллической решётки, с сохранением длин связей и трансляционной симметрии кристалла. Сравнение геометрических параметров показывает, что параметры, полученные в данной работе, имеют погрешность всего лишь 5.2% по сравнению с набором $ptrb$ – 24.1%. Таким образом, удалось улучшить результат поиска равновесной конфигурации более чем в 4.5 раза.

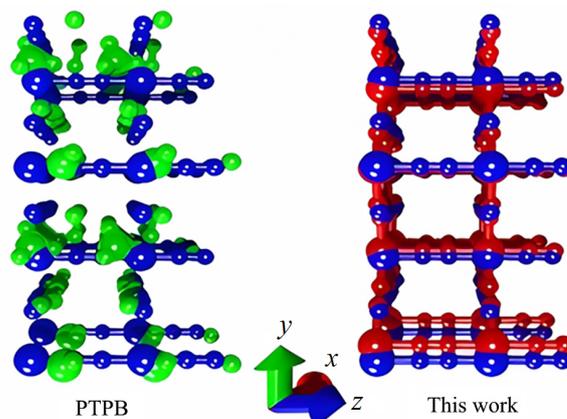


Рис. 3. Сравнение кристаллических решёток ячейки mp-1213653 (цвет онлайн)

Fig. 3. Comparison of crystal lattices of cell mp-1213653 (color online)

Ячейка Cu–O. Был выбран оксид меди с кубической кристаллической решёткой – полупроводник с запрещённой зоной ~ 2.17 эВ [31, 32], являющийся одним из самых перспективных материалов в качестве детектирующего элемента в газовой сенсорике. Равновесная элементарная ячейка кристалла была взята из открытой базы



данных next-gen.materialsproject.org с идентификационным номером mp-361 [33].

В табл. 2 сопоставляются погрешности поиска соответствующей минимальной энергии геометрии суперъёчек пар атомов Cu–O. Из приведённых данных видно, что для суперъёчек mp-1478 и mp-1692 удалось уменьшить погрешность в 6 и 7 раз соответственно, что показывает значительное преимущество полученного СК-набора параметров по сравнению с рtpb.

На рис. 4 представлены виды ячеек, полученные двумя разными наборами параметров. В частности, показаны ячейки mp-1478 и mp-1692, для которых разница в значениях L_{ptpb} и L_{work} максимальна. Как видно из рис. 4, а в результате оптимизации параметрами рtpb ячейка разрушилась, в то время как с другим набором ячейка сформировалась физически корректно. Аналогичная ситуация и с другой ячейкой (рис. 4, б): набор рtpb не справился с задачей поиска минимума энергии при изменении положений атомов в кристаллической решётке. В данном случае ячейка «сжалась», сильно отличаясь от эталонной DFT ячейки. Подобного не наблюдается при использовании улучшенных в данной работе параметров СК-файлов.

Ячейка Cu–H. Для кристаллов Cu–H были выбраны две ячейки, находящиеся в базе данных: mp-1225705 [34] с тригональной кристаллической решёткой и группой симметрии $R\bar{3}m1$, а также mp-24093 [34] с гексагональной кристаллической решёткой и группой симметрии $R6_3mc$. Значения L_{ptpb} и L_{work} составили 42.0 и 4.3% для гексагональной, 19.6 и 0.5% для тригональной.

На рис. 5 показаны виды ячеек, полученных в результате оптимизации двумя наборами СК файлов. Можно заметить, что набор рtpb не отражает кристаллическую структуру вещества, нарушаются длины связей атомов в кристалле и их положение. При этом улучшенный набор, как и во всех предыдущих случаях, корректно отражает метрические параметры ячейки и близко совпадает с эталонной DFT ячейкой.

Как было указано во введении, оксид меди Cu_2O – полупроводник *p*-типа, он является одним из материалов, широко применяемых для изготовления газовых сенсоров, поскольку его проводимость при адсорбции аналитов резко меняется. В данной работе с помощью полученных СК-файлов методом SCC DFTB исследована электронная проводимость пленки этого полупроводника. В качестве объекта исследования была выбрана ячейка Cu_2O mp-361 с кубической кристалли-

Таблица 2 / Table 2

Сравнение геометрических параметров суперъёчек атомов Cu–O
Comparison of geometric parameters of Cu–O atom supercells

Ячейка / Cell	Симметрия ячейки / Cell symmetry	Погрешность / Error L_{ptpb} , %	Погрешность / Error L_{work} , %
mp-361	Cubic – $Pn\bar{3}m1$	3.9	0.8
mp-760432	Orthorhombic – Fdd2	4.0	1.0
mp-1478	Tetragonal – $I4_1/amd$	30.9	5.3
mp-1692	Tetragonal – $P4_2/mmc$	23.4	3.1

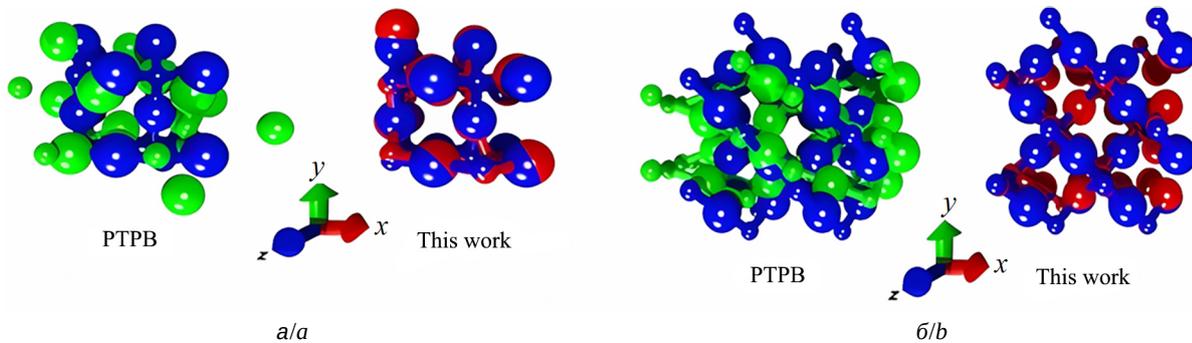


Рис. 4. Сравнение кристаллических решёток: а – ячейки mp-1478; б – ячейки mp-1692 (синим цветом показана эталонная структура DFT, зелёным – оптимизированная параметрами рtpb, красным – улучшенными параметрами) (цвет онлайн)
Fig. 4. Comparison of crystal lattices: a – cell mp-1478; b – cell mp-1692 (blue shows the reference DFT structure, green shows the one optimized with ptpb parameters, red shows the one with improved parameters) (color online)

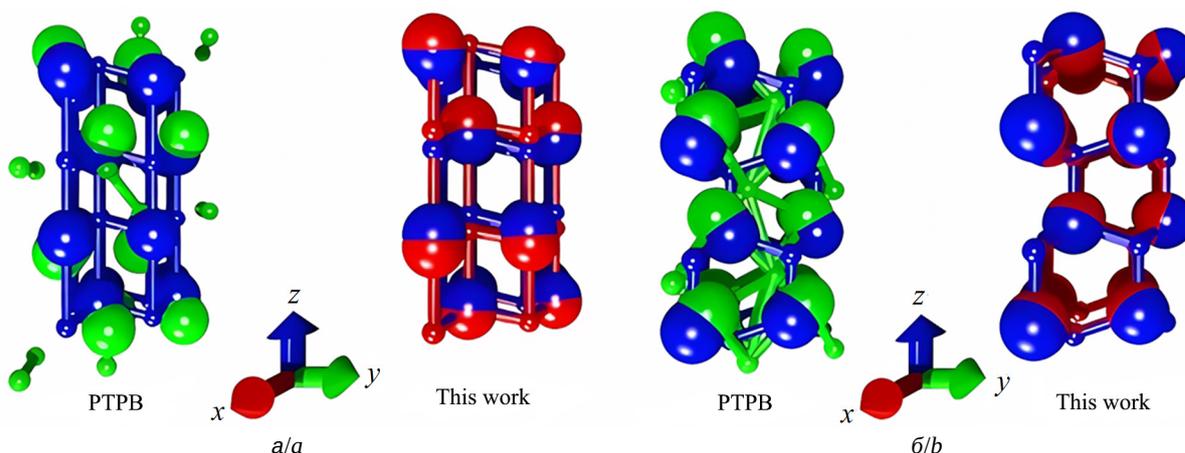


Рис. 5. Сравнение кристаллических решёток: а – ячейки mp-1225705; б – ячейка mp-24093 (синим цветом показана эталонная структура DFT, зелёным – оптимизированная параметрами ptpb, красным – улучшенными параметрами) (цвет онлайн)

Fig. 5. Comparison of crystal lattices: cell mp-1225705 (a); cell mp-24093 (b) (blue shows the reference DFT structure, green shows the one optimized with ptpb parameters, red shows the one with improved parameters) (color online)

ческой решёткой ввиду своих экспериментально установленных электронных свойств, широкой запрещённой зоны, равной порядка 2.17 эВ [31, 32], а также минимальной погрешности метрических параметров ячейки после SCC DFTB расчёта в сравнении с DFT подходом. Рассчитаны плотность состояний (DOS) для указанной структуры (рис. 6, а) и функция пропускания T (рис. 6, б). Красным цветом показан уровень Ферми, равный -1.4036 эВ. Для расчета функции пропускания

был применен формализм Ландауэра–Буттикера и метод неравновесных функций Грина.

Из графика плотности состояний можно увидеть, что ширина запрещённой зоны составляет ~ 2 эВ. Полученное значение отлично от экспериментального всего лишь на 7.83%. Этот результат подтверждает корректность и точность полученных в данной работе параметров СК-файлов. На основе функции пропускания рассчитаны проводимость и сопротивление: $2.044 \cdot 10^{-9}$ см

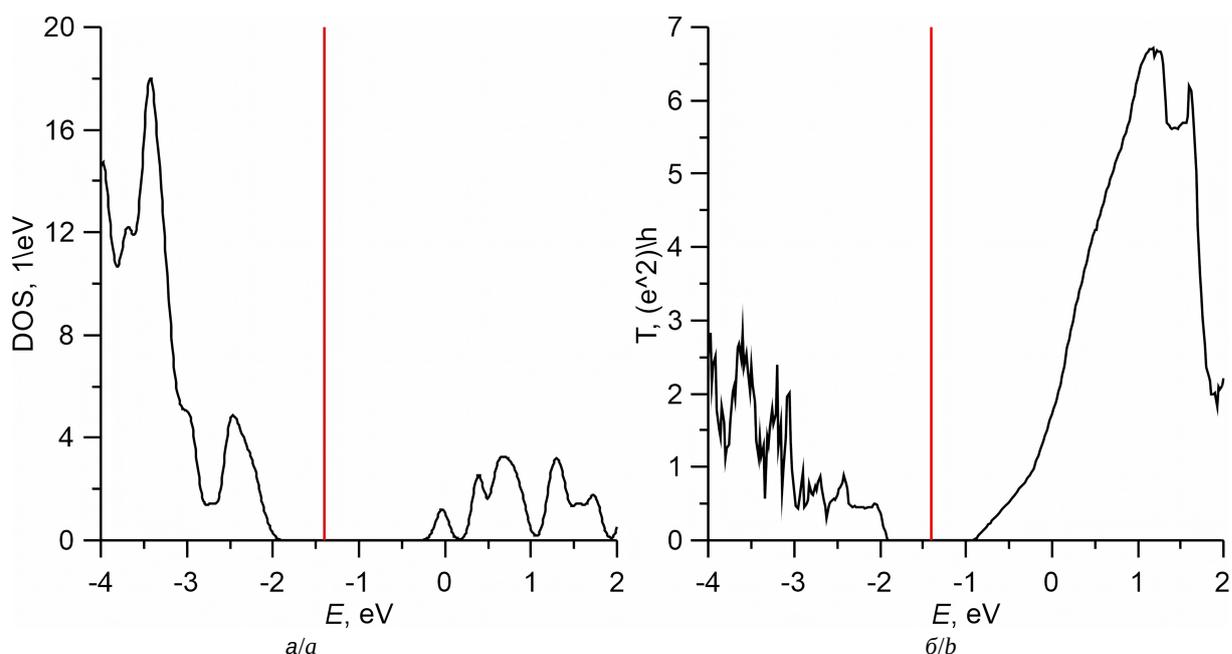


Рис. 6. Плотность энергетических состояний (DOS) (а), функция пропускания (б) для Cu_2O (цвет онлайн)

Fig. 6. Density Of States (DOS) (a), transmission function (b) for the Cu_2O (color online)



и $4.891 \cdot 10^8$ Ом соответственно. Величина сопротивления полностью согласуется с экспериментально выявленным значением равным порядка 10^8 Ом для низких температур (менее 100°C) [35, 36], что также подтверждает физическую корректность полученных параметров СК-файлов для расчета проводимости структур.

Заключение

В данной работе был существенно улучшен существующий набор *prtb* для пар атомов Cu–C, Cu–O, Cu–H, Cu–Cu путём изменения его оттачивательной части для этих комбинаций. Были получены СК-файлы, которые затем использовались для SCC DFTB расчётов поиска минимума энергии структуры при изменении метрических параметров кристалла. Было проведено сравнение для одиннадцати различных суперъячеек кристаллов CuC, CuO, CuH и Cu. Показано, что во всех исследованных случаях улучшенная параметризация даёт кратно меньшую погрешность относительно метода DFT, который принимался за эталон. Для суперъячейки Cu_2O с кубической кристаллической решёткой был осуществлён расчёт плотности энергетических состояний, который показал ширину запрещённой зоны ~ 2 эВ, что близко к экспериментальному значению. Было также вычислено сопротивление, которое отличается от экспериментально выявленного не более, чем на 10% [35, 36]. Таким образом, полученные в данной работе параметры могут быть использованы для исследования электронных и электрофизических свойств материалов на основе оксида меди и их взаимодействия с аналитами, что открывает возможности для точного предсказательного моделирования хеморезистивных газовых сенсоров.

Список литературы / References

1. Steinhauer S. Gas sensors based on copper oxide nanomaterials: A review. *Chemosensors*, 2021, vol. 9, iss. 3, art. 51. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9030051>
2. 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, iss. 4, art. 43001. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab011e>
3. Zhang Z., Zhang S., Liu S., Wang M., Fu G., He L., Yang Y., Fang S. Electrochemical aptasensor based on one-step synthesis of Cu_2O @aptamer nanospheres for sensitive thrombin detection. *Sens. Actuators B Chem.*, 2015, vol. 220, pp. 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.089>
4. Moseley P. T. Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: A review. *Meas. Sci.*

- Technol.*, 2017, vol. 28, art. 082001. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa7443>
5. Kim H. J., Lee J. H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sens. Actuators B Chem.*, 2014, vol. 192, pp. 607–627. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
6. 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, pp. 5247–5270. <https://doi.org/10.1039/C4tc00345d>
7. 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. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, vol. 60, pp. 208–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>
8. Vequizo J. J. M., Zhang C., Ichimura M. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}-\text{O}$ heterojunction solar cells by electrodeposition. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 597, pp. 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.034>
9. Izaki M., Saito T., Ohata T., Murata K., Fariza B. M., Sasano J., Shinagawa T., Watase S. Hybrid Cu_2O diode with orientation-controlled C_{60} polycrystal. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, vol. 4, iss. 7, pp. 3558–3565. <https://doi.org/10.1021/am3006093>
10. Hsu C.-L., Tsai J.-Y., Hsueh T.-J. Ethanol gas and humidity sensors of $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ composite nanowires based on a Cu through-silicon via approach. *Sens. Actuators B Chem.*, 2016, vol. 224, pp. 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.018>
11. Al-Jawhari H. A. A review of recent advances in transparent p-type Cu_2O -based thin film transistors. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2015, vol. 40, pp. 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.063>
12. Valvo M., Rehnlund D., Lafont U., Hahlin M., Edström K., Nyholm L. The impact of size effects on the electrochemical behaviour of Cu_2O -coated Cu nanopillars for advanced Li-ion microbatteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 9574–9586. <https://doi.org/10.1039/C4TA01361A>
13. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 59, pp. 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
14. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio R. A. Jr., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, vol. 29, no. 46, art. 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
15. Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, vol. 14, pp. 2745–2779. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
16. Liu H., Seifert G., Di Valentin C. An efficient way to model complex magnetite: Assessment of SCC-DFTB



- against DFT. *J. Chem. Phys.*, 2019, vol. 150, art. 094703. <https://doi.org/10.1063/1.5085190>
17. Zheng G., Irle S., Morokuma K. Performance of the DFTB method in comparison to DFT and semiempirical methods for geometries and energies of C₂₀–C₆₀ fullerene isomers. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 412, pp. 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.06.105>
 18. Manzhos S. Comparative density functional theory and density functional tight binding study of 2-anthroic acid on TiO₂. *Chem. Phys. Lett.*, 2016, vol. 643, pp. 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.007>
 19. Hourahine B., Aradi B., Blum V., Bonafé F., Buccheri A., Camacho C., Cevallos C., Deshayé M. Y., Dumitrică T., Dominguez A., Ehlert S., Elstner M., van der Heide T., Hermann J., Irle S., Kranz J. J., Köhler C., Kowalczyk T., Kubař T., Lee I. S. et al. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *J. Chem. Phys.*, 2020, vol. 152, iss. 12, art. 124101. <https://doi.org/10.1063/1.5143190>
 20. Cui M., Reuter K., Margraf J. T. Obtaining Robust Density Functional Tight Binding Parameters for Solids Across the Periodic Table (Version 0.1) [Data set]. *Zenodo*. Available at: <https://zenodo.org/records/10677796> (accessed December 26, 2025). <https://doi.org/10.5281/zenodo.10677796>
 21. Cui M., Reuter K., Margraf J. T. Obtaining Robust Density Functional Tight Binding Parameters for Solids Across the Periodic Table. *J. Chem. Theory Comput.*, 2024, vol. 20, iss. 12, pp. 5276–5290. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.4c00228>
 22. DFTB. Available at: <https://dftb.org/parameters/> (accessed August 10, 2025)
 23. Van den Bossche M., Grönbeck H., Hammer B. Tight-binding approximation-enhanced global optimization. *J. Chem. Theory Comput.*, 2018, vol. 14, iss. 5, pp. 2797–2807. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00039>
 24. Koskinen P., Makinen V. Density-functional tight-binding for beginners. *Comput. Mater. Sci.*, 2009, vol. 47, iss. 1, pp. 237–253. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.07.013>
 25. Frauenheim T., Seifert G., Elstner M., Hajnal Z., Jungnickel G., Porezag D., Suhai S., Scholz R. A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology. *Phys. Status Solidi B*, 2000, vol. 217, pp. 41–62. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(200001\)217:1<3C41::AID-PSSB41>3E3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(200001)217:1<3C41::AID-PSSB41>3E3.0.CO;2-V)
 26. Slater J. C., Koster G. F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 1954, vol. 94, no. 6, pp. 1498–1524. <https://doi.org/10.1103/physrev.94.1498>
 27. 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 Mater.*, 2013, vol. 1, iss. 1, art. 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
 28. 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. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, art. 235102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.235102>
 29. Larsen A. H., Mortensen J. J., Blomqvist J., Castelli I. E., Christensen R., Duřak M., Friis J., Groves M. N., Hammer B., Hargus C., Hermes E. D., Jennings P. C., Jensen P. B., Kermode J., Kitchin J. R., Kolsbjerg E. L., Kubal J., Kaasbjerg K., Lysgaard S., Maronsson J. B. et al. The Atomic Simulation Environment – A Python library for working with atoms. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, vol. 29, iss. 27, art. 273002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa680e>
 30. *Materials Project for CuC₆ (mp-1213653) from database version v2025.09.25*. Available: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1213653> (accessed December 26, 2025).
 31. Ribbing C. G., Roos A. Copper oxides (Cu₂O, CuO). In: Palik E. D., ed. *Handbook of Optical Constants of Solids: in 3 vols*. New York, Academic Press, 1998, vol. 3, pp. 875–882. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-055630-7.50054-7>
 32. 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, pp. 2039–2046. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1845-0>
 33. *Materials Project for Cu₂O (mp-361) from database version v2025.09.25*. Available: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-361> (accessed December 26, 2025). <https://doi.org/10.17188/1207131>
 34. *Materials Project for CuH (mp-24093) from database version v2025.06.09*. Available at: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-24093> (accessed December 26, 2025). <https://doi.org/10.17188/1199906>
 35. Padyath R., Seth J., Babu S. V. Deposition of copper oxide films by reactive laser – Ablation of copper formate in an Rf oxygen plasma ambient. *Thin Solid Films*, 1994, vol. 239, pp. 8–15. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90101-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90101-5)
 36. 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, pp. 1278–1284. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.192>

Поступила в редакцию 28.06.2025; одобрена после рецензирования 30.09.2025; принята к публикации 10.10.2025; опубликована 31.03.2026

The article was submitted 28.06.2025; approved after reviewing 30.09.2025; accepted for publication 10.10.2025; published 31.03.2026