

УДК 538.915:546.56

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БЛИЖНЯЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ОКСИДОВ МЕДИ

© 2023 г. В. Р. Радина¹, *, М. Д. Манякин¹, С. И. Курганский¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: iminova@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 06.05.2023 г.

После доработки 16.10.2023 г.

Принята к публикации 17.10.2023 г.

Представлены результаты теоретического исследования электронного строения оксидов меди. В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн с использованием модифицированного потенциала Бэки–Джонсона mVJ рассчитаны зонные структуры оксидов меди Cu_2O и CuO . Установлено, что использование модифицированного потенциала Бэки–Джонсона дает лучшее согласие результатов расчета зонной структуры оксидов меди с экспериментом по сравнению с приближением GGA. Применение потенциала mVJ позволило описать оба соединения как полупроводники, параметры зонной структуры которых качественно согласуются с экспериментом. Вычислены спектры ближней тонкой структуры L_3 -края рентгеновского поглощения меди и K -края поглощения кислорода в Cu_2O и CuO при различных степенях заполнения остоного уровня, с которого происходит электронный переход, и сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: оксиды меди, электронная структура, XANES, метод ЛППВ, моделирование

DOI: 10.31857/S0002337X23100111, **EDN:** CDCLHS

ВВЕДЕНИЕ

Особое место среди оксидов переходных металлов занимают оксиды меди Cu_2O и CuO , обладающие полезными физическими, физико-химическими и медико-биологическими свойствами [1, 2]. Оксиды меди имеют высокую электро- и теплопроводность, коррозионную стойкость, технологичность, сравнительно низкую стоимость. Совокупность этих факторов позволяет применять оксиды меди в производстве фотоэлектрохимических датчиков [3], суперконденсаторов [4], литиевых батарей [5], инфракрасных фотодетекторов [6], электрохимических сенсоров [7] и газовых сенсоров. В связи с этим важно знать электронное строение этих материалов.

Одной из актуальных задач при исследовании оксидов меди является теоретический расчет спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy), что дает возможность применения модельных спектров в качестве референсов при сопоставлении с экспериментальными результатами для различных материалов системы $\text{Cu}-\text{O}$. Это повышает общую достоверность результатов анализа и интерпретации получаемых данных об электронном строении исследованных материалов. Считается, что для более качествен-

ного согласия с экспериментальными результатами расчет спектров XANES лучше проводить по правилу конечного состояния [8], т.е. учитывая переход электрона с остоного уровня в зону проводимости при его возбуждении рентгеновским излучением. Для большинства материалов с этой целью создается суперъячейка, объем которой в несколько раз больше объема элементарной ячейки [9]. Она используется при моделировании структуры, которая содержит точечный дефект, например атом с остоной дыркой. Создание остоной дырки происходит следующим образом [9, 10]: для выбранного атома, спектр которого нужно рассчитать, удаляется один остоный электрон, который добавляется в зону проводимости для сохранения электронной нейтральности. Остоная дырка моделируется на том же энергетическом уровне, на котором возникает электронная вакансия при проведении эксперимента. Таким образом, при моделировании учитывается переход электрона с остоного уровня атома в зону проводимости при поглощении кванта рентгеновского излучения.

Однако для металлической меди такой подход является не вполне корректным [11]. Расчеты [11] показали, что создание суперъячейки, содержащей атом с остоной дыркой, в случае расчета XANES- L_3 -спектра меди приводит к результатам,

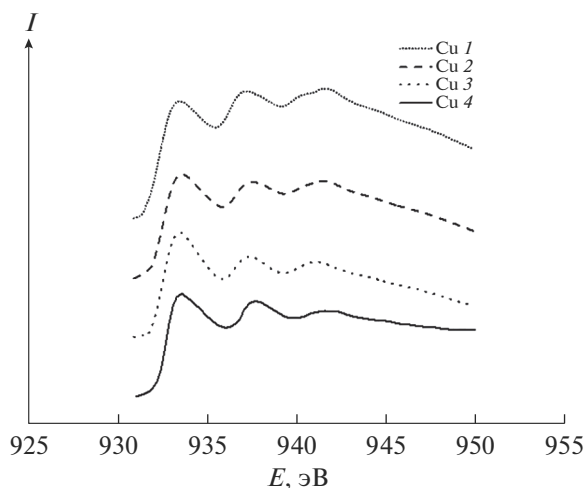


Рис. 1. Теоретические (1–3) и экспериментальный [13] (4) XANES- L_3 -спектры меди: 1 – расчет с целой дыркой на остоном $2p$ -уровне, 2 – с половиной дырки на остоном уровне, 3 – без остоной дырки.

плохо согласующимся с экспериментом. Наиболее оптимальным вариантом исследования, как показано в [11], является создание половины дырки на остоном $2p_{3/2}$ -уровне атома меди именно в элементарной ячейке. Это состояние известно как переходное состояние Слэтера [12].

Мы также проводили расчеты XANES L_3 -спектра металлической меди, результаты которых приведены на рис. 1. Здесь представлены XANES- L_3 -спектры меди в трех вариантах расчета без создания суперъячейки: с целой дыркой на остоном $2p$ -уровне, с половиной дырки на остоном уровне и без остоной дырки, в сопоставлении с экспериментальным спектром [13].

Наши расчеты подтверждают вывод, сделанный в работах [8, 11]: для меди создание половины остоной дырки в элементарной ячейке приводит к наиболее точному согласию с экспериментом.

Для расчетов XANES-спектров необходимо предварительно вычислить зонную структуру исследуемых материалов. С практической точки зрения расчет электронной структуры соединений Cu_2O и CuO является непростой задачей. Традиционные методы из первых принципов, такие как приближение локальной плотности (LDA) в рамках теории функционала плотности (DFT), не могут описать соединение CuO как полупроводник [14]. В случае же оксида меди Cu_2O ширина запрещенной зоны, полученная в рамках традиционных методов, значительно отличается от экспериментальных данных.

Для CuO в литературе встречается лишь несколько расчетов электронной структуры, выходящих за рамки “стандартного” DFT-подхода, целью которых является получение энергетиче-

ской щели в зонной структуре CuO . Авторы [15] в своих исследованиях используют подход LDA + U и получают в зонном спектре запрещенную зону, ширина которой составляет ~ 1 эВ. В работе [16] авторы получают энергетическую щель до 2.1 эВ в зависимости от выбора значения параметра U , также используя метод LDA + U .

Сильная зависимость этих результатов от величины параметра U , а также исследования электронной структуры Cu_2O , свидетельствующие о том, что подход LDA + U может оказаться недостаточным для удовлетворительного описания электронных свойств, указывают на потребность в дальнейшем изучении электронного строения оксидов меди.

В данной работе мы исследуем применимость способа моделирования XANES-спектров, в котором создается половина дырки на остоном $2p_{3/2}$ -уровне атома меди в элементарной ячейке, для оксидов меди Cu_2O и CuO . Также проводится теоретическое исследование электронного строения соединений Cu_2O , CuO с использованием потенциала mBJ [17] – модифицированного потенциал Бэки–Джонсона, применяемого при расчете полупроводников и диэлектриков. Он позволяет получать близкое к экспериментальному значение ширины запрещенной зоны [18].

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет электронной структуры исследуемых кристаллов проводился в рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) в программном пакете Wien2k [17] с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) для обменно-корреляционной энергии. Для более точного расчета электронной структуры оксидов меди также был использован потенциал mBJ [17].

В данной работе ОК и $\text{Cu}L_3$ -XANES-спектры оксидов меди Cu_2O и CuO были рассчитаны в трех вариантах:

- элементарная ячейка, атом содержит половину остоной дырки;
- суперъячейка размером $2 \times 2 \times 2$, атом содержит половину остоной дырки;
- суперъячейка размером $2 \times 2 \times 2$, атом содержит целую остоную дырку.

XANES-ОК-спектры также были рассчитаны еще одним способом:

- элементарная ячейка, атом содержит целую остоную дырку.

Величины параметров, определяющих набор базисных функций, $R_{mt} * k_{\max}$ (где R_{mt} – наименьший из радиусов *muffin-tin*-сфер, k_{\max} – максимально возможное значение величины вектора в k -простран-

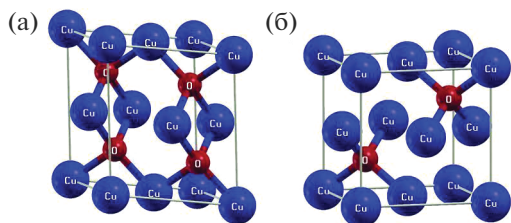


Рис. 2. Элементарные ячейки CuO (а), Cu₂O (б).

стве) и I_{\max} (максимальное значение I при разложении базисной функции внутри атомной сферы по сферическим гармоникам) принимались равными 7 и 10 соответственно.

Монооксид меди имеет моноклинную сингонию кристаллической решетки и относится к пр. гр. $C2/c$ ($a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$, $c = 5.1288 \text{ \AA}$, $\beta = 99.54^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$) [19]. Внешний вид элементарной ячейки CuO представлен на рис. 2а.

Соединение Cu₂O (гемииоксид меди) имеет кубическую сингонию кристаллической решетки и относится к пр. гр. $Pn\bar{3}$ ($a = 4.2696 \text{ \AA}$) [20]. Внешний вид элементарной ячейки Cu₂O представлен на рис. 2б.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена зонная структура монооксида меди, рассчитанная в двух вариантах: с

использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении GGA (а) и с использованием потенциала mBJ (б).

В обоих случаях ширина валентной полосы получается равной ~ 8.2 эВ. Однако в расчете, сделанном с использованием приближения GGA, запрещенная зона отсутствует. Об этой сложности моделирования электронного строения оксидов меди мы говорили ранее.

Из расчета, выполненного с использованием потенциала mBJ, видно появление непрямой запрещенной зоны, отделяющей валентную полосу от полосы проводимости, а также появление узкой энергетической щели при ~ -2.4 эВ, разделяющей валентную зону на две части. В соединении CuO полностью заполненными являются 34 энергетические зоны, включая четыре $2s$ -зоны кислорода, лежащие при энергии ~ 20 эВ ниже уровня Ферми. Ширина запрещенной зоны, согласно нашему расчету с использованием потенциала mBJ, составляет 1.19 эВ.

На рис. 4 показана зонная структура соединения Cu₂O, рассчитанная также в двух вариантах. В обоих случаях ширина валентной зоны Cu₂O оказывается меньше, чем у CuO, и составляет ~ 7.5 эВ.

В Cu₂O заполнены 28 энергетических зон, включая две $2s$ -зоны кислорода, лежащие при энергии на ~ 20 эВ ниже уровня Ферми. Данное соединение также является полупроводником, о чем свидетельствует наличие запрещенной зоны.

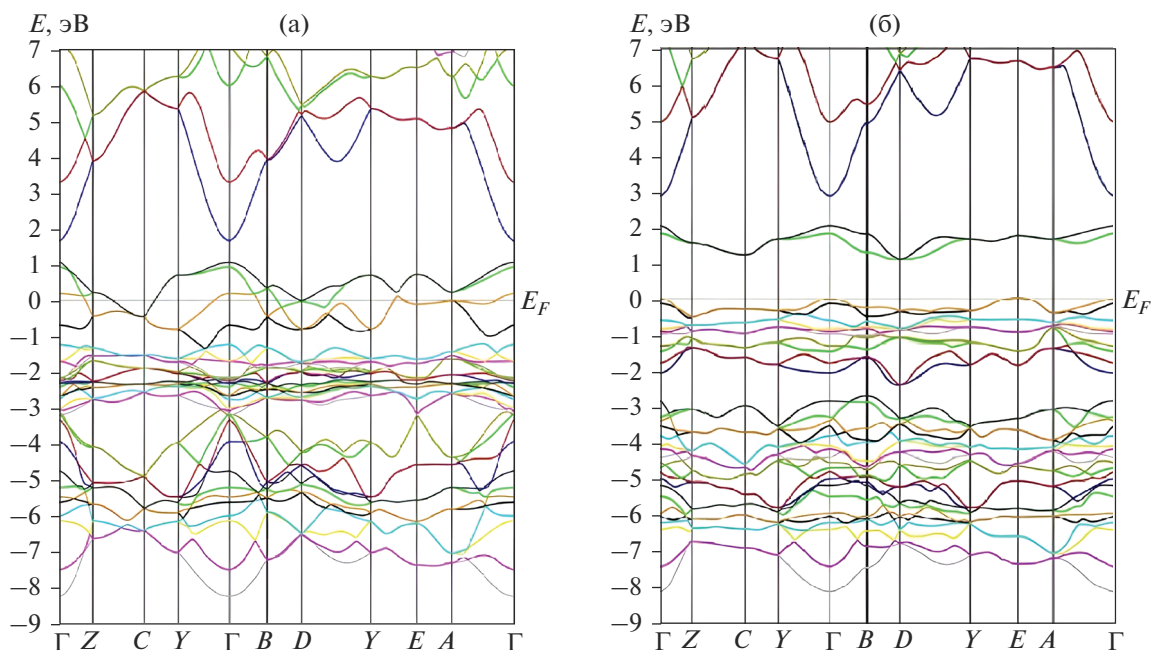


Рис. 3. Зонная структура монооксида меди, рассчитанная с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении GGA (а) и с использованием потенциала mBJ (б).

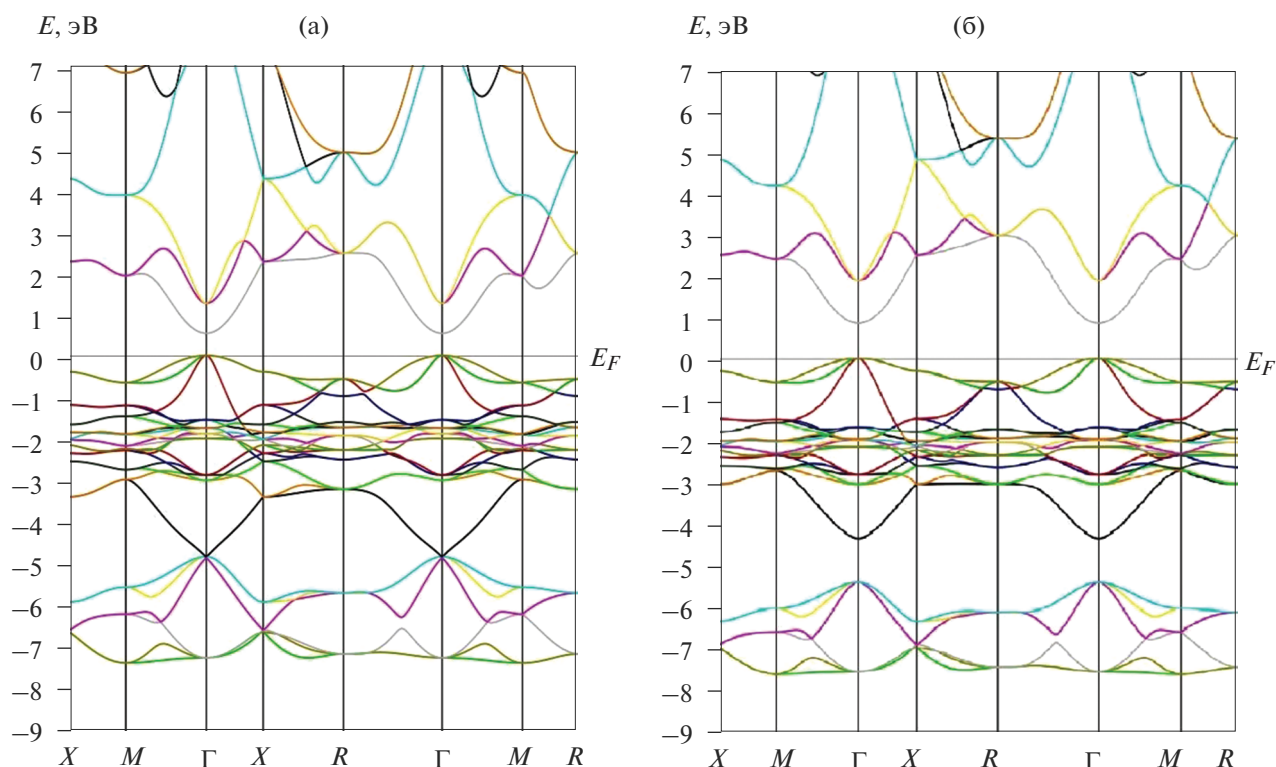


Рис. 4. Зонная структура соединения Cu_2O , рассчитанная с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении GGA (а) и с использованием потенциала mBJ (б).

В отличие от соединения CuO , в зонной структуре Cu_2O , рассчитанной с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении GGA, наблюдается запрещенная зона. Однако ее величина составляет всего лишь 0.62 эВ. Использование модифицированного потенциала Бэки–Джонсона увеличивает ширину запрещенной зоны Cu_2O до 0.91 эВ.

В табл. 1 представлены значения энергетических щелей полупроводников на основе оксидов меди Cu_2O и CuO , полученные в результате наших расчетов, в сравнении с экспериментом и результатами расчетов других авторов [21].

Для Cu_2O указаны прямая запрещенная зона и порог оптического поглощения. Для CuO показаны значения непрямои запрещенной зоны, а также наименьшая прямая запрещенная зона.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что наш расчет с использованием потенциала mBJ дает такие же результаты, как расчет авторов [21] с использованием метода $\text{LDA} + U$. Но в нашем исследовании нет зависимости от сторонних параметров, например таких, как потенциал Хаббарда, что делает метод, используемый нами в пакете WIEN2k [17], более привлекательным.

Стоит отметить, что результаты расчета для CuO удовлетворительно совпадают с экспериментом

Таблица 1. Значения ширины запрещенной зоны E_g для оксидов меди

Оксид	Вид зоны	E_g , эВ					эксперимент [14]
		наш расчет		расчет [21]			
		GGA	mBJ	LDA	LDA + U	HSE	
Cu_2O	Прямая	0.62	0.91	0.70	0.99	2.02	2.17
	Оптическая	1.23	1.95	0.99	1.88	2.50	2.62
CuO	Непрямая	–	1.19	–	1.39	2.74	1.4–1.7
	Прямая	–	1.90	–	1.91	3.26	–

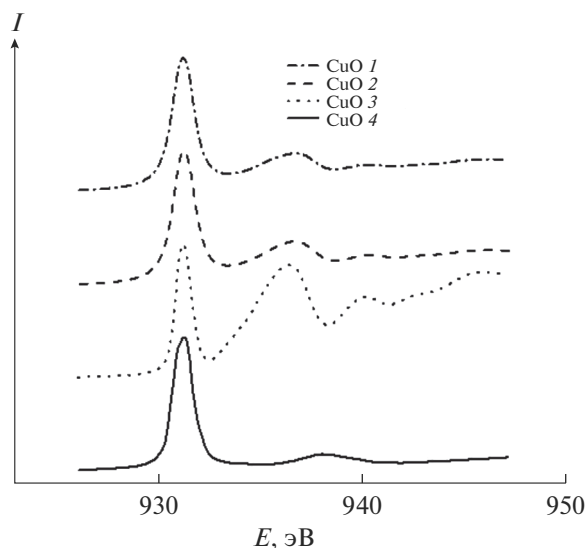


Рис. 5. Теоретические (1–3) и экспериментальный [13] (4) XANES- CuL_3 -спектры в монооксиде меди: 1 – расчет с половиной дырки, 2 – с половиной дырки в суперъячейке, 3 – с целой дыркой в суперъячейке.

[14]. Однако для Cu_2O расчет с потенциалом mVJ хоть и увеличивает значение ширины запрещенной зоны, но с экспериментальным [14] значением не совпадает.

На рис. 5 представлены теоретически рассчитанные XANES- CuL_3 -спектры в монооксиде меди в сравнении с экспериментальным спектром [13]. Расчет проводился тремя способами, указанными выше. Величина уширения спектрометра $\Delta\nu$ во всех способах моделирования была взята 0.4 эВ, а значение уширения, связанного с конечным временем жизни остоного состояния, $\gamma_0 = 0.9$ эВ.

Из рис. 5 видно, что CuL_3 -спектр имеет один ярко выраженный максимум при энергии 931 эВ. Этот максимум проявился во всех вариантах расчета. Но в спектре, который был рассчитан для атома меди с целой остоной дыркой в суперъячейке, при энергии 937 эВ также наблюдается значительный рост интенсивности, отсутствующий в экспериментальном спектре. В целом этот спектр хуже согласуется с экспериментальным, чем спектры с половиной дырки на остоном $2p$ -уровне, независимо от того, использовалась ли в расчете элементарная ячейка или суперъячейка. В спектрах, которые были рассчитаны в элементарной ячейке и в суперъячейке с половиной остоной дырки, этот пик незначителен, и спектры в целом значительно лучше согласуются с экспериментом [13].

На рис. 6 представлены теоретические XANES-ОК-спектры оксида CuO в сравнении с экспериментальным [22]. Видно, что ОК-спектр характеризуется тремя максимумами: при энергиях 528, 533.5 и 537 эВ. В спектрах, которые были рассчи-

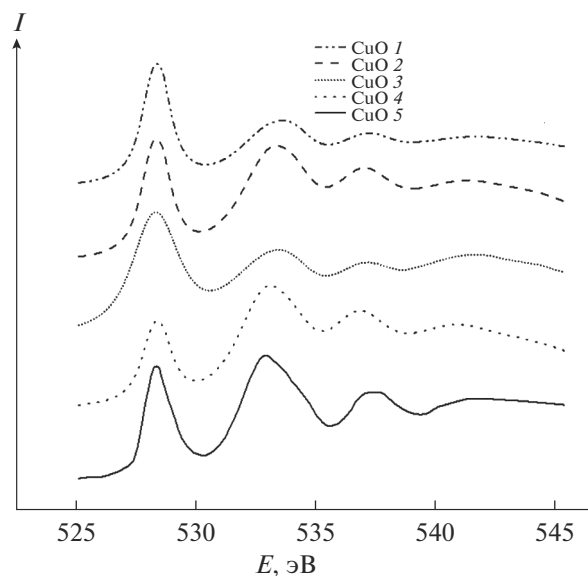


Рис. 6. Теоретические (1–4) и экспериментальный [22] (5) XANES-ОК-спектры в соединении CuO : 1 – расчет с половиной дырки, 2 – с половиной дырки в суперъячейке, 3 – с целой дыркой, 4 – с целой дыркой в суперъячейке.

таны в элементарной ячейке и суперъячейке для атома кислорода с половиной остоной дыркой на $1s$ -уровне, первый пик получился самым интенсивным. В случае моделирования XANES-ОК-спектра в суперъячейке с остоной дыркой, как и в экспериментальном спектре [22], наибольшую интенсивность имеет второй максимум – при энергии 533.5 эВ. Этот теоретический спектр и по положению, и по ширине пиков, а также по соотношению их интенсивностей наилучшим образом согласуется с экспериментом [22]. Вследствие такого результата сравнения теоретических и экспериментального спектров возникла необходимость рассчитать XANES-ОК-спектр в элементарной ячейке с остоной дыркой. Видно, что в этом случае первый пик также получился самым интенсивным, что достаточно плохо согласуется с экспериментальными данными [22].

На рис. 7 продемонстрированы теоретические XANES- CuL_3 -спектры соединения Cu_2O в сравнении с экспериментальным [13]. Расчет также проводился тремя перечисленными выше способами.

Как теоретические, так и экспериментальный спектры имеют главный максимум при энергии 935 эВ и несколько слабоинтенсивных структурных особенностей при больших энергиях. В данном случае, так же как и для CuO , хороший результат получен в расчете, который выполнен в элементарной ячейке с половиной остоной дырки. Однако спектр, рассчитанный в суперъячейке с половиной остоной дырки, по форме и поло-

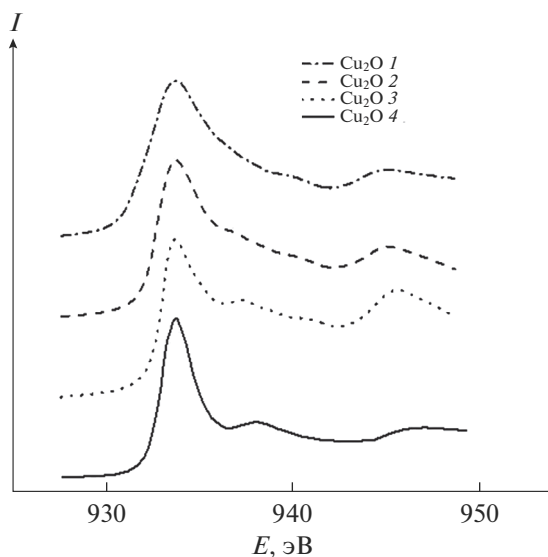


Рис. 7. Теоретические (1–3) и экспериментальный [13] (4) XANES- $\text{Cu}L_3$ -спектры в соединении Cu_2O : 1 – расчет с половиной дырки, 2 – с половиной дырки в суперъячейке, 3 – с целой дыркой в суперъячейке.

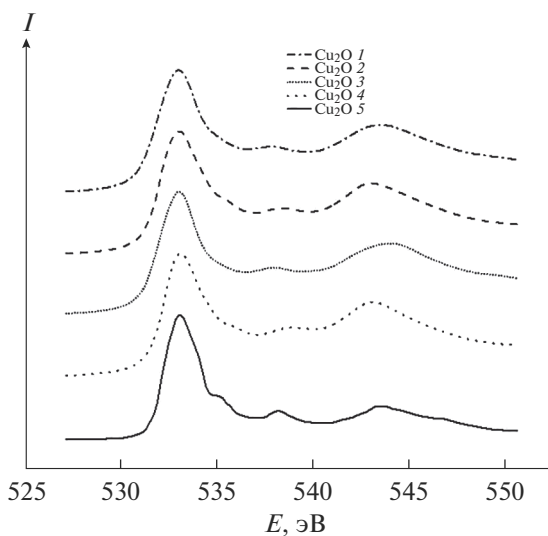


Рис. 8. Теоретические (1–4) и экспериментальный [22] (5) XANES-ОК-спектры в соединении Cu_2O : 1 – расчет с половиной дырки, 2 – с половиной дырки в суперъячейке, 3 – с целой дыркой, 4 – с целой дыркой в суперъячейке.

жению особенностей наилучшим образом согласуется с экспериментальным спектром [13].

На рис. 8 показаны теоретические XANES-ОК-спектры Cu_2O и экспериментальный спектр [22]. В данном случае, как и для XANES-ОК-спектров CuO , расчет был выполнен четырьмя способами.

XANES-ОК-спектр в соединении Cu_2O имеет главный максимум при 533 эВ. Также во всех

спектрах наблюдается небольшой пик интенсивности при 538 эВ. Сильнее это заметно в спектре, который был рассчитан в суперъячейке при наличии остовой дырки на 1s-уровне кислорода. Из рис. 8 видно, что при энергии 543 эВ существует еще один максимум. Все теоретические спектры достаточно хорошо согласуются с экспериментом [22]. Однако ширина главного максимума, положение побочного максимума при энергии 543 эВ и его относительная интенсивность указывают на то, что способ моделирования в суперъячейке с целой остовой дыркой в данном случае является наилучшим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование модифицированного потенциала Бэки–Джонсона дает лучшее согласие результатов расчета зонной структуры оксидов меди с экспериментом по сравнению с приближением GGA. Применение потенциала mBJ позволяет описать оба соединения как полупроводники, параметры зонной структуры которых качественно согласуются с экспериментом.

Моделирование XANES-спектров для соединений CuO и Cu_2O показало, что в случае ОК-спектров “стандартный” метод моделирования оказался немного лучше, чем использование переходного состояния Слэтера, хотя и в последнем случае результат вполне удовлетворителен. А для $\text{Cu}L_3$ -спектров создание половины остовой дырки в элементарной ячейке приводит к лучшему согласию с экспериментом. Это связано с тем, что длина экранирования в меди достаточно мала, чтобы исключить взаимодействие между остовными дырками соседних атомов, однако вследствие неполной пространственной локализации *d*-электронов меди длина экранирования все-таки недостаточно мала, чтобы полностью экранировать остовную дырку [8]. Следовательно, остовная дырка в Cu экранирована только частично, что учитывает переходное состояние.

Наличие в расчете половины остовой дырки воздействует на спектр из-за изменения парциальной плотности состояний. В XANES- $\text{Cu}L_3$ -спектр дают вклад в основном незанятые парциальные плотности *d*-состояний. Остовная дырка действует на парциальную *d*-DOS следующим образом: занятая плотность состояний становится уже и сдвигается по энергии вниз от уровня Ферми, в то время как состояния в незанятой части остаются при примерно той же энергии, но с пониженной интенсивностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1351.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharshir S.W., El-Shafai N.M., Ibrahim M.M., Kandael A.W., El-Sheshtawy H.S., Ramadan M.S., Rashad M., El-Mehasseb I.M.* Effect of Copper Oxide/Cobalt Oxide Nanocomposite on Phase Change Material for Direct/Indirect Solar Energy Applications: Experimental Investigation // *J. Energy Storage*. 2021. V. 38. P. 102526. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102526>
2. *Dutta P., Mandal R., Bhattacharyya S., Dey R., Dhar R.S.* Fabrication and Characterization of Copper Based Semiconducting Materials for Optoelectronic Applications // *Microsyst. Technol.* 2021. V. 27. P. 3475. <https://doi.org/10.1007/s00542-020-05145-5>
3. *Kwon J., Cho H., Jung J., Lee H., Hong S., Yeo J., Han S., Ko S.H.* ZnO/CuO/M (M = Ag, Au) Hierarchical Nanostructure by Successive Photoreduction Process for Solar Hydrogen Generation // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. № 5. P. 323. <https://doi.org/10.3390/nano8050323>
4. *Majumdar D., Ghosh S.* Recent Advancements of Copper Oxide Based Nanomaterials for Supercapacitor Applications // *J. Energy Storage*. 2021. V. 34. P. 101995. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101995>
5. *Majumder T., Das D., Jena S., Mitra A., Dasa S., Majumder S.B.* Electrophoretic Deposition of Metal-Organic Framework Derived Porous Copper Oxide Anode for Lithium and Sodium Ion Rechargeable Cells // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 879. P. 160462. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160462>
6. *Kwon H., Kim J., Ko K., Matthewsc M.J., Suh J., Kwon H.J., Yoo J.H.* Laser-Induced Digital Oxidation for Copper-Based Flexible Photodetectors // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 540. P. 14833. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148333>
7. *Rahman M.M., Alam M.M., Hussain M.M., Asiri A.M., Zayed M.E.M.* Hydrothermally Prepared Ag₂O/CuO Nanomaterial for an Efficient Chemical Sensor Development for Environmental Remediation // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2018. V. 10. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.04.001>
8. *Hebert C., Luitz J., Schattschneider P.* Improvement of Energy Loss Near Edge Structure Calculation Using Wien2k // *Micron*. 2003. V. 34. P. 219–225. [https://doi.org/10.1016/S0968-4328\(03\)00030-1](https://doi.org/10.1016/S0968-4328(03)00030-1)
9. *Курганский С.И., Манякин М.Д., Дубровский О.И., Чувенкова О.А., Турищев С.Ю., Домашевская Э.П.* Теоретическое и экспериментальное исследование структуры диоксида олова // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56. № 9. С. 1690–1695. <https://doi.org/10.1134/S1063783414090170>
10. *Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I., Chuvankova O.A., Domashevskaya E.P., Ryabtsev S.V., Ovsyanikov R., Parinova E.V., Sivakov V., Turishchev S.Yu.* Electronic and Atomic Structure Studies of Tin Oxide Layers Using X-Ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy Data Modelling // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2019. V. 99. P. 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.006>
11. *Nesvizhskii A.I., Rehr J.J.* L-edge XANES of 3d-transition Metals // *J. Synchrotron Radiat.* 1999. V. 6. P. 315–316. <https://doi.org/10.1107/S0909049599001697>
12. *Слэтер Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел / Под ред. Вонсовского В.А., Чиркова А.К. М.: Мир, 1978. 672 с.
13. *Griioni M., van Acker J.F., Czyzyk M.T., Fuggle J.C.* Unoccupied Electronic Structure and Core-Hole Effects in the X-Ray-Absorption Spectra of Cu₂O // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1992. V. 45. P. 3309–3312. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.3309>
14. *Meyer B.K., Polity A., Reppin D., Becker M., Hering P., Klar P.J., Sander T., Reindl C., Benz J., Eickhoff M., Heiliger C., Heinemann M., Blasing J., Krost A., Shokovets S., Muller C., Ronning C.* Binary Copper Oxide Semiconductors: from Materials towards Devices // *Phys. Status Solidi B*. 2012. V. 249. P. 1487–1509. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248128>
15. *Wu D., Zhang Q., Tao M.* LSDA + U Study of Cupric Oxide: Electronic Structure and Native Point Defects // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2006. V. 73. P. 235206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235206>
16. *Nolan M., Elliott S.D.* The p-Type Conduction Mechanism in Cu₂O: a First Principles Study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 5350–5358. <https://doi.org/10.1039/B611969G>
17. *Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H.* Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences // *Comput. Phys. Commun.* 2002. V. 147. P. 71–76. [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0)
18. *Tran F., Blaha P.* Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange–Correlation Potential // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
19. *Ruiz E., Alvarez S., Alemany P., Evarestov R.A.* Electronic Structure and Properties of Cu₂O // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1997. V. 56. P. 7189. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.7189>
20. *Asbrink S., Norrby L.J.* A Refinement of the Crystal Structure of Copper(II) Oxide with a Discussion of Some Exceptional E.s.d.'s // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1970. V. 26. P. 8–15. <https://doi.org/10.1107/S0567740870001838>
21. *Heinemann M., Eifert B., Heiliger C.* Band Structure and Phase Stability of the Copper Oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃ // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2013. V. 87. P. 11511. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.11511>
22. *Wang Y., Lany S., Ghanbaja J., Fagot-Revurat Y., Chen Y.P., Soldera F., Horwat D., Mücklich F., Pierson J.F.* Electronic Structures of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO: a Joint Experimental and Theoretical Study // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2016. V. 94. P. 245418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.245418>