

10,11

Влияние размера нанокристаллических частиц оксида цинка на электропроводность аминированного графена

© П.В. Барков¹, О.Е. Глухова^{1,2,*}

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

² Институт бионических технологий и инжиниринга, Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия

* E-mail: glukhova@info.sgu.ru

Поступила в Редакцию 19 июня 2024 г.

В окончательной редакции 4 июля 2024 г.

Принята к публикации 4 июля 2024 г.

Методом функционала плотности установлены характер и степень влияния размера ZnO-нанокристаллов на энергию Ферми, профиль функции плотности электронных состояний и электрическую проводимость аминированного графена (AmGr). Установлено, что энергетически выгодной является локализация ZnO-нанокристаллов вблизи NH₂-групп с образованием ковалентных связей нанокристаллов с AmGr посредством формирования Zn–N-связей. Увеличение размера ZnO-нанокристаллов от суб- до нанометрового размера приводит к увеличению сопротивления в три раза, что делает подобные пленки перспективными для сенсорики молекул воды и газов.

Ключевые слова: ZnO-нанокристаллы, электрическая проводимость, уровень Ферми, функция пропускания электронов, плотность электронных состояний, функционализированный графен.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58612.159

1. Введение

Модификация графена позволяет управлять его физическими свойствами, в том числе электронными свойствами и электропроводностью. Одним из эффективных способов модификации графена является аминирование (процесс функционализации графена аминогруппами NH₂) и декорирование нанокристаллами оксида цинка. Для практических целей важна функционализация базальной поверхности графена с формированием sp³-связей у атомов углерода. Декорирование графена аминогруппами изменяет его электронную структуру, в частности, обеспечивает регулирование работы выхода электронов [1], при этом в зонной структуре появляется энергетическая щель ~ 0.1 eV. В настоящее время аминированный графен (AmGr) рассматривается как многообещающий материал для различных применений в фотовольтаике, газовых и биосенсорах, для доставки лекарств и получения новых композитов [2–5]. Используются различные стратегии аминной функционализации графена. Например, аминогруппы „пришиваются“ с помощью электронного луча [6]. Экспериментально установлено, что функциональные группы садятся как на краевые атомы графена, так и на его базальную поверхность. Процесс посадки и ее закономерности изучаются также и с помощью компьютерного моделирования [7–10]. Например, работа [7] посвящена подробному анализу различных подходов к моделированию функционализации графена. Указанная работа является

своего рода дорожной картой для всех, кто занимается подобными вопросами. При этом надо отметить, что в работе [7] моделирование функционализации осуществляется различными квантово-механическими методами: эмпирическими, полупериодическими и методом функционала плотности. В работах [8–10] представлены модели функционализированного графена, полученные методом функционала плотности, хотя наряду с этим методом используются и эмпирические подходы для симуляции процесса функционализации поверхности графено-полимерных нанокомпозитов [11], и конечно-элементные методы для изучения новых свойств функционализированных графеновых нанопластинок [12].

Установлены некоторые закономерности функционализации графена различными группами. Так, например, выявлено, что основными кислород-содержащими функциональными группами, наиболее часто декорирующими графен, являются эпоксиды (C–O–C), фенольные гидроксилы (–OH), карбоксильные (–COOH) и другие карбонильные группы (C=O). При этом карбоксильные (–COOH) группы располагаются в основном по краям, а фенольные гидроксильные (–OH) и эпоксидные (C–O–C) группы — на базальной поверхности графена [13–15].

Другими широко распространенными функционализирующими группами являются группы, содержащие азот, серу, фтор и другие неметаллические элементы [16–18]. Авторами настоящей работы ранее были установлены закономерности присоединения аминогрупп к базаль-

ной поверхности графена [19]: 1) энергетически выгодно группам присоединяться по траектории „зигзаг“ базальной поверхности графена; 2) подряд в направлении „зигзаг“ возможна посадка только одиннадцати NH_2 -групп. В результате оптимизации было установлено, что присоединение 12-й аминогруппы приводит к разрыву атомной сетки графена с образованием наноотверстия. В связи с этим в настоящей работе рассматривается именно AmGr. Уже аминированный графен также может быть подвергнут модификации, например, декорированию нанокристаллами оксида цинка. Наночастицы/нанокристаллы оксида цинка (ZnO) в последние годы стали очень перспективными благодаря их применению в оптике, оптоэлектронике, сенсорике, энергетике и биомедицине из-за широкой доступности этих наночастиц, низкой себестоимости их производства и экологичности [20–22]. В настоящее время синтезируются ZnO-нанокристаллы различных размеров, в том числе нанометровых и даже субнанометровых. Наиболее часто кристаллы оксида цинка синтезируются с гексагональной кристаллической решеткой (группа симметрии $R\bar{6}3m$). При этом обнаруживаются четыре кристаллографические фазы поверхности: неполярные ZnO (10 $\bar{1}$ 0) и ZnO (11 $\bar{2}$ 0) и полярные с гранью „цинк“ ZnO (0001) и гранью „кислород“ Zn (000 $\bar{1}$). Наибольший интерес представляют неполярные поверхности [23–26].

Целью настоящей работы является выявление закономерностей влияния размера нанокристаллов ZnO на электронные свойства и электропроводность AmGr.

2. Метод исследования

Атомистическое моделирование наночастиц оксида цинка и супер-ячеек AmGr проводилось с применением метода функционала плотности в приближении сильной связи. Именно этот метод, реализованный в программном пакете DFTB+ [27], был использован ранее для получения равновесных супер-ячеек AmGr [19].

Взаимодействие C, N, O, H-атомов описывалось базисным набором параметров rbc-0-3 [27] для твердотельных структур, а взаимодействие Zn-атомов с C, N, O, H-атомами — с помощью базисного набора znorg-0-1 [27]. Также учитывалось дисперсионное взаимодействие наночастиц с AmGr. Для получения энергетически выгодной атомной конфигурации супер-ячеек AmGr и частиц оксида цинка проводилась минимизация полной энергии по всем координатам всех атомов и по длинам векторов трансляции супер-ячейки при электронной температуре 300 К. Применялся, как и во всех подобных расчетах, 3D-периодический ящик с размером по оси Z (перпендикулярно поверхности AmGr) 500 Å. Для исследования атомной структуры частиц оксида цинка применялся 3D-периодический ящик размером 500 × 500 × 500 Å. При моделировании комплекса „наночастица ZnO+AmGr“ использовался подход Монкхорста–Пака для разбиения первой зоны

Бриллюэна, при этом использовалась сетка 4 × 4 × 1. Для минимизации полной энергии использовался метод сопряженных градиентов. Условием достижения минимума полной энергии выступала величина силы, действующей на атом, ее значение не должно было превышать 10^{-4} eV/atom.

Расчеты электропроводности осуществлялись по формуле

$$G = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, k) F_T(E - E_F) dE, \quad (1)$$

где $T(E, k)$ — функция пропускания электронов, E — энергия, k — волновое число, F_T — функция, определяющая температурное уширение энергетических уровней, E_F — энергия Ферми контактов, e — заряд электрона, h — постоянная Планка, $2e^2/h$ — значение кванта проводимости удвоено для учета спина. Функция пропускания электронов определяется выражением

$$T(E) = \text{Tr}(\Gamma_S(E) G_C^A(E) \Gamma_D(E) G_C^R(E)), \quad (2)$$

где $G_C^A(E)$, $G_C^R(E)$ — опережающая и запаздывающая матрицы Грина, описывающие контакт с электродами, $\Gamma_S(E)$, $\Gamma_D(E)$ — матрицы уширения уровней для истока и стока. Функция, определяющая температурное уширение энергетических уровней, записывается в следующем виде:

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

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Функция $T(E, k)$ определяет количество каналов проводимости или, более точно, степень прозрачности для электронов при прохождении через исследуемую структуру. Как правило, для каждого значения энергии проводится усреднение по всем волновым числам из первой зоны Бриллюэна. Расчет функции пропускания осуществлялся с помощью аппарата неравновесных функций Грина–Келдыша, а также с применением формализма Ландауэра–Буттикера, который позволяет исследовать электронный транспорт изучать с учетом упругого рассеяния электронов на дефектах [28,29].

3. Результаты

3.1. Атомистические модели нанокристаллов ZnO субнанометрового размера

Проведенные исследования энергетических характеристик наночастиц ZnO различной топологии показали, что наиболее энергетически выгодными являются наночастицы, у которых наибольшая поверхность представлена индексами Миллера (001). Наименьшей стабильной наночастицей является структура из 6 атомов, которая представлена на рис. 1, *a*. Она состоит из трех атомов цинка и трех атомов кислорода; другие частицы содержат 12 (удвоенная наименьшая частица, рис. 1, *b*), 48 и

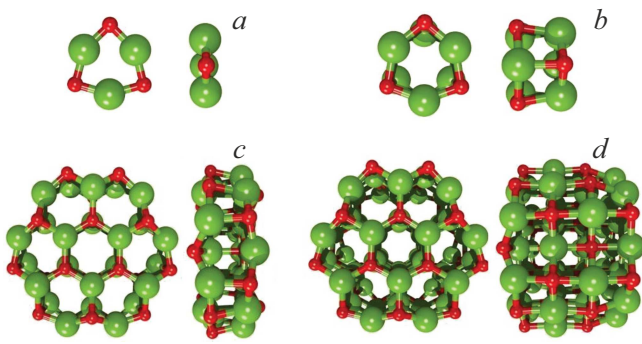


Рис. 1. Атомистические модели наночастиц оксида цинка: *a)* 6 атомов, *b)* 12 атомов, *c)* 48 атомов, *d)* 96 атомов (крупными шариками зеленого цвета обозначены атомы цинка, шариками малого размера красного цвета — атомы кислорода).

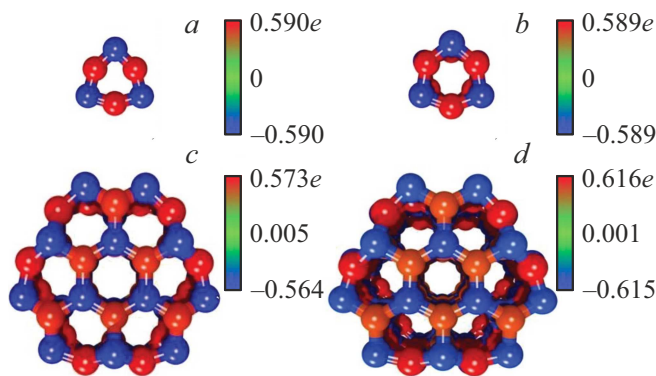


Рис. 2. Карты распределения плотности электронного заряда по атомам наночастиц оксида цинка: *a)* 6 атомов, *b)* 12 атомов, *c)* 48 атомов, *d)* 96 атомов.

96 атомов (рис. 1, *c* и *d*). Все частицы имеют симметричную конфигурацию, о чем свидетельствует и распределение плотности электронного заряда по атомам (рис. 2). Избыточный отрицательный заряд наблюдается на атомах кислорода — $\sim -0.6|e|$ (обозначен синим цветом), такой же положительный заряд (недостаток заряда) — на атомах цинка (обозначен красным цветом). По мере увеличения количества атомов в составе наночастицы полная энергия уменьшается от значения -104.8837 до -105.8179 eV/atom, энергия Ферми при этом меняется незначительно, от -4.12 до -3.99 eV соответственно. Распределение плотности электронного заряда также несколько меняется: при увеличении количества атомов до 96-ти, что видно на рис. 2, *d*, появляется небольшая разница в величинах положительного заряда (недостатка заряда) на атомах цинка. Теперь эта величина находится в пределах $0.58 \pm 0.03e$. Длины связей Zn–O находятся в пределах 2 ± 0.02 Å. Характерные размеры наибольших наночастиц составляют: наночастица 48 атомов — $0.9 \times 0.96 \times 0.327$ nm, 96 атомов — $1 \times 0.96 \times 0.7$ nm. Таким образом, получены атомистические модели нано-

метрового размера, которые могут быть использованы для исследования процесса декорирования ими AmGr.

3.2. Адсорбирование нанокристаллов ZnO различного размера на AmGr

Моделирование процесса адсорбции ZnO-наночастиц проводилось следующим образом: наночастица располагалась в различных локальных позициях относительно NH-групп, а именно 1) в непосредственной близости от NH-групп, 2) на базальной поверхности, и далее проводилась оптимизация супер-ячейки с варьированием всех координат всех атомов (фиксировались только длины векторов трансляции). В итоге были выявлены наиболее выгодные положения адсорбированных наночастиц на AmGr. На рис. 3 показаны четыре случая декорирования AmGr наночастицами из 6, 12, 48 и 96 атомов. Представлены виды супер-ячеек, фрагменты атомной структуры, демонстрирующие контакт ZnO+AmGr, и распределение электронного заряда по атомам в области контакта. Во всех случаях оптимальным является локализация ZnO-наночастиц вблизи аминогрупп. При этом образуются ковалентные связи Zn–N в трех случаях, когда адсорбируются наночастицы с числом атомов 12, 48 и 96. Количество ковалентных связей и их расположение показаны на вставках рис. 3. Длина связи Zn–N во всех случаях составляет 2.06 ± 0.02 Å. Перераспределение плотности электронного заряда по атомам демонстрирует явную выраженность перетекания заряда в ковалентной связи Zn–N в направлении Zn-атома. В остальном картина распределения плотности электронного заряда остается одинаковой для всех ZnO-наночастиц: максимальный отрицательный заряд сосредоточен на O-атомах ZnO-наночастицы, максимум недостатка электронного заряда наблюдается на Zn-атомах той же наночастицы. Атомы графена при этом имеют небольшой отрицательный избыточный заряд в пределах $-0.023 \pm 0.011|e|$ (на рис. 3 эти атомы отмечены зеленым цветом). Расстояние от поверхности графена до ближайших атомов наночастиц ZnO во всех случаях приблизительно одинаковое и составляет 2.70 ± 0.17 Å. Это дистанцирование наночастицы по отношению к графену соответствует ван-дер-ваальсовому взаимодействию. Таким образом, ZnO-наночастица адсорбируется на AmGr физически, при этом образуя частично и ковалентные связи с графеном через атомы азота.

В таблице представлены метрические, энергетические и электронные характеристики всех исследуемых комплексов „ZnO+AmGr“: количество атомов в супер-ячейке, полная энергия (приведенная на количество атомов), энергия Ферми, энергия связи ZnO–AmGr, а также величина заряда, перешедшая на ZnO-наночастицу с поверхности AmGr.

Количество атомов в составе супер-ячейки увеличивается от 273-х до 369-ти по мере увеличения

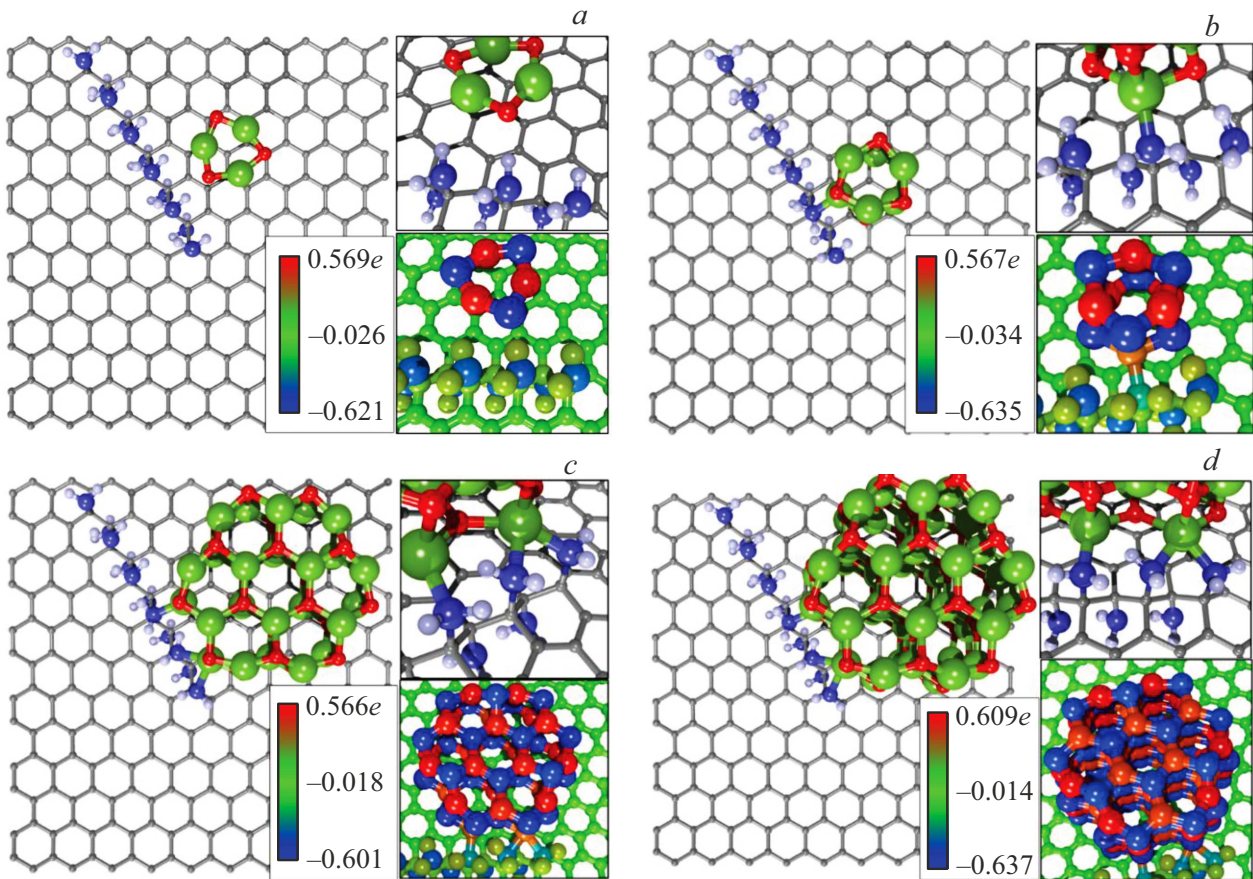


Рис. 3. Атомистические модели супер-ячеек AmGr и распределение плотности электронного заряда при адсорбции наночастицы: с а) 6-ю атомами, б) 12-ю атомами, в) 48-ю атомами, д) 96-ю атомами.

Энергетические характеристики до и после посадки наночастиц ZnO различных размеров

Кол-во атомов в наночастице	Кол-во атомов в суперячейке	Полная энергия, eV/atom	Энергия Ферми, eV	Энергия связи, eV	Заряд на наночастице, e
0	273	-43.78	-4.32	—	—
6	279	-46.12	-4.57	-154.62	-0.131
12	285	-47.38	-4.68	-156.01	-0.403
48	321	-53.94	-4.86	-158.51	-0.799
96	369	-60.90	-4.93	-153.30	-0.791

размера наночастицы. Полная энергия E_{tot} комплекса „ZnO+AmGr“ закономерно уменьшается при этом от величины -43.782 до -60.899 eV/atom. Аппроксимация расчетных результатов полной энергии обнаружила, что ее уменьшение в зависимости от размера ZnO-наночастицы (количества атомов в наночастице — N) описывается квадратичной функцией вида $E_{\text{tot}} = -45.079 + 2.026N - 1.038N^2$. Эта закономерность, ожидаемо, справедлива для сравнительно небольшого количества атомов в наночастице: по мере увеличения размеров наночастицы полная энергия неизбежно стремилась бы к насыщению — то есть стремилась бы достичь определенного значения — и, соответствен-

но, характер функции полной энергии изменился бы. Изменение энергии Ферми E_F также происходит по квадратичному закону в зависимости от количества атомов в наночастице N : $E_F = -4.073 + 0.274N - 0.021N^2$. В этом случае прослеживается четкая тенденция сдвига значения энергии Ферми от нуля в сторону уменьшения. Энергия связи имеет отрицательное значение, следовательно, процесс адсорбции энергетически выгоден для всех осаждаемых наночастиц; при этом энергия связи, приходящаяся на один атом наночастицы, остается практически постоянной и варьируется в пределах 1.5%. В процессе адсорбции происходит частичное перетекание заряда на наночастицу с поверхности AmGr.

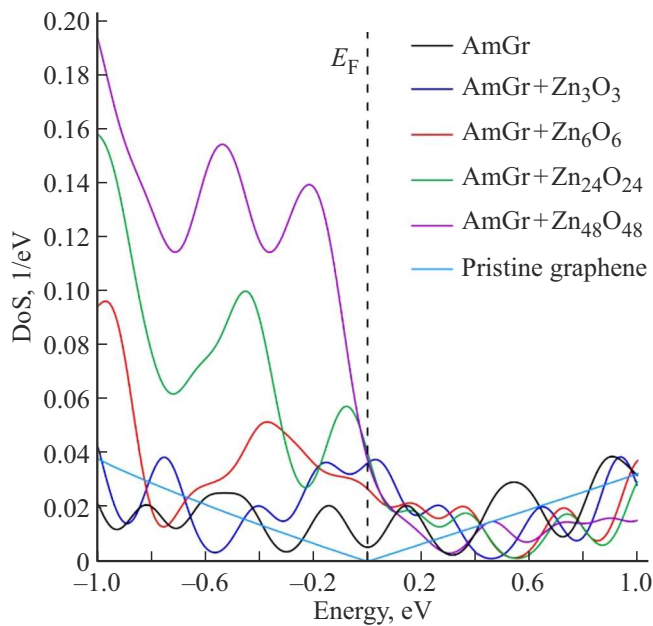


Рис. 4. Графики DoS для четырех размеров наночастицы, чистого и аминированного графена.

Величина заряда, которую получает поверхность, достигает определенного насыщения и становится равной $\sim -0.79|e|$.

Для всех атомистических моделей „ZnO+AmGr“ рассчитаны функции плотности электронных состояний (DoS). Графики на рис. 4 приведены в нормированном виде (на число атомов) для удобства анализа и сравнения. Отчетливо видно, что на уровне Ферми у чистого графена значение плотности электронных состояний равно нулю, а у AmGr достигает локального минимума, тогда как у всех систем с различными вариантами адсорбции ZnO-наночастиц на AmGr на уровне Ферми наблюдается повышение значений плотности электронных состояний. Так, например, в случае посадки наночастицы с шестью атомами значения плотности электронных состояний на уровне Ферми возрастает на 85.5% по сравнению с чистым AmGr, в случае посадки наночастицы с 12-ю атомами — на 80.4%, в случае посадки наночастицы с 48-ю атомами — на 87.2%, в случае посадки наночастицы с 96-ю атомами — на 86.5%. На основании рассчитанных функций DoS и их поведения на уровне Ферми можно предположить характер изменения электропроводности по мере увеличения размера ZnO-наночастиц, адсорбирующихся на AmGr. По рис. 4 можно определить, что после адсорбции ZnO-наночастиц значения плотности электронных состояний увеличивается вблизи уровня Ферми, в связи с этим общая проводимость увеличивается.

На основе профиля функции DoS, как было сказано выше, были сделаны определенные предположения об электропроводности. Чтобы проверить эти предположения и одновременно оценить перспективы подоб-

ных пленок „ZnO+AmGr“ в качестве чувствительных элементов сенсорных устройств, были проведены исследования закономерности квантового транспорта электронов для AmGr при наличии на его поверхности наночастиц ZnO разного размера. Электропроводность рассчитывалась в направлении „кресло“ AmGr, потому что ранее было показано авторами, что именно это направление характеризуется большей проводимостью по сравнению с направлением „зигзаг“ [30]. На рис. 5 представлены рассчитанные значения сопротивления для всех случаев декорирования ZnO-наночастицами. Результаты представлены в виде столбчатой диаграммы. В первую очередь приведено значение электрического сопротивления для чистого AmGr в отсутствие каких-либо ZnO-наночастиц. Появление самой малой наночастицы с шестью атомами (рис. 3, а) в локальной области AmGr практически не изменяет электропроводности пленок „ZnO+AmGr“, что вполне ожидаемо в связи с малой величиной частичного перетекания заряда на наночастицу и, одновременно, малого сдвига величины энергии Ферми. Адсорбция ZnO-наночастицы с двенадцатью атомами резко меняет электропроводность пленки „ZnO+AmGr“, в результате чего электрическое сопротивление возрастает в три раза и достигает максимального значения 93.948 kΩ. Это значение практически в три раза выше значения сопротивления 32.9 kΩ для AmGr без ZnO-наночастиц. Далее, по мере увеличения количества атомов в наночастицах, величина сопротивления снижается, но незначительно, то есть на 5–16%, что можно видеть на рис. 5. Естественно, возникает вопрос о причине такого резкого всплеска электрического сопротивления и какими физическими причинами можно объяснить такое явление.

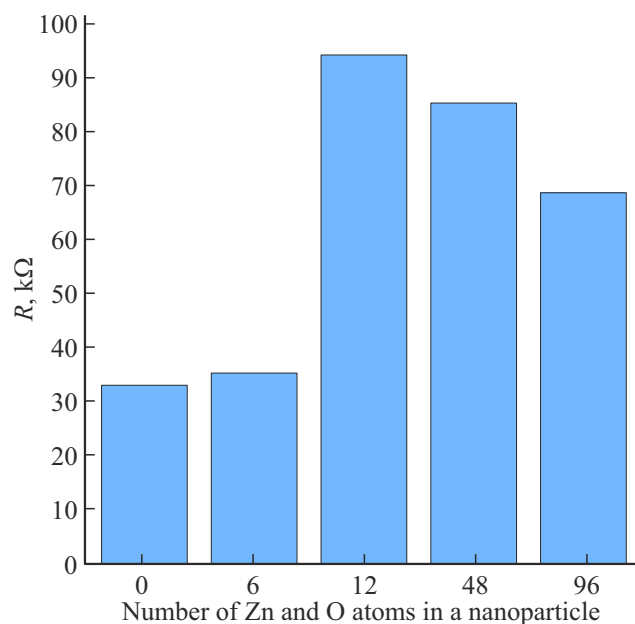


Рис. 5. Значения сопротивления AmGr до и после посадки наночастиц ZnO различных размеров.

Для ответа на этот вопрос были проведены дополнительные исследования взаимодействия наночастиц с AmGr. На основании этих исследований установлен эффект влияния величины межатомного перетекаемого электронного заряда на величину электропроводности. Анализ величины перетекаемого электронного заряда показал, что в случае самой малой наночастицы величина заряда составляет $-0.022|e|/\text{atom}$ (6 атомов в составе ZnO-наночастице). Здесь приводится величина перетекаемого заряда, отнесенная к количеству атомов в наночастице, что упрощает анализ полученных данных. При увеличении размера частицы от шести атомов до двенадцати происходит резкое увеличение величины перетекаемого заряда AmGr–ZnO до значения $-0.034|e|/\text{atom}$. При этом все атомы наночастицы (естественно, атомы кислорода в первую очередь) участвуют в процессе перетекания заряда с AmGr на наночастицу, независимо от количества контактирующих с поверхностью графена атомов. Указанное резкое увеличение величины перетекаемого заряда с AmGr на наночастицу приводит к резкому падению электропроводности, то есть к резкому увеличению электрического сопротивления (рис. 5). Далее при увеличении размера ZnO-частиц до 48-ми и 96-ти атомов электрическое сопротивление последовательно снижается до 68.547 kΩ, что и ожидаемо, поскольку по мере увеличения количества атомов в наночастице они как бы экранируют друг друга и каждый атом, в среднем, забирает только заряд $-0.03|e|/\text{atom}$ от электронной структуры AmGr в случае наночастицы из 48 атомов, и заряд $-0.016|e|/\text{atom}$ — в случае наночастицы из 96 атомов.

4. Заключение

Методом компьютерного моделирования с применением функционала плотности в приближении сильной связи установлено влияние декорирования аминированного графена ZnO-наночастицами на плотность электронных состояний и электропроводность. Установлен эффект влияния размера наночастицы. При увеличении размера наночастицы оксида цинка с поверхности AmGr перетекает заряд на атомы наночастиц. Максимальный заряд перетекает на атомы кислорода наночастицы из 12 атомов. Выявлена закономерность влияния наночастиц оксида цинка на электропроводность комплекса „AmGr+наночастица ZnO“. Модификация AmGr наночастицами приводит к увеличению сопротивления в два три раза. Подобные пленки могут быть перспективными для сенсорики в качестве чувствительного элемента газовых датчиков, работающих на эффекте хеморезистивного отклика.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта государственного задания Минобрнауки РФ (проект FSRR-2023-0008).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.J. Marsden, P. Brommer, J.J. Mudd, M.A. Dyson, R. Cook, M.C. Asensio, J. Avila, A. Levy, J. Sloan, D. Quigley, G.R. Bell, N.R. Wilson. *Nano Res.* **8**, 8, 2620 (2015).
- [2] P. Suvannaphaet, S. Pechprasarn. *Sensors* **17**, 10, 2161 (2017).
- [3] L. Valentini, M. Cardinali, S.B. Bon, D. Bagnis, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, J.M. Kenny. *J. Mater. Chem.* **20**, 5, 995 (2010).
- [4] W. Zhang, J. Ma, D. Gao, Y. Zhou, C. Li, J. Zha, J. Zhang. *Prog. Org. Coat.* **94**, 9 (2016).
- [5] N. Krasteva, M. Keremidarska-Markova, K. Hristova-Panushcheva, T. Andreeva, G. Speranza, D. Wang, M. Draganova-Filipova, G. Miloshev, M. Georgieva. *Oxid. Med. Cell Longev.* **2019**, 1, 3738980 (2019).
- [6] M. Baraket, R. Stine, W.K. Lee, J.T. Robinson, C.R. Tamana, P.E. Sheehan, S.G. Walton. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 23, 233123 (2012).
- [7] D.W. Boukhvalov. *RSC Adv.* **3**, 20, 7150 (2013).
- [8] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson. *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 34, 344205 (2009).
- [9] D.W. Boukhvalov, Y.-W. Son. *Nanoscale* **4**, 2, 417 (2012).
- [10] M. Wang, Z.B. Lai, D. Galpaya, C. Yan, N. Hu, L. Zhou. *J. Appl. Phys.* **115**, 12, 123520-1 (2014).
- [11] H. Al Mahmud, M.S. Radue, W.A. Pisani, G.M. Odegard. *Nanomater.* **11**, 11, 2919 (2021).
- [12] R.C. Sinclair, P.V. Coveney. *J. Chem. Inf. Model.* **59**, 6, 2741 (2019).
- [13] A. Lurf, H. He, M. Forster, J. Klinowski. *J. Phys. Chem. B* **102**, 23, 4477 (1998).
- [14] E. Aliyev, V. Filiz, M.M. Khan, Y.J. Lee, C. Abetz, V. Abetz. *Nanomater.* **9**, 8, 1180 (2019).
- [15] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1, 228 (2010).
- [16] Y. Xu, G. Shi. *J. Mater. Chem.* **21**, 10, 3311 (2011).
- [17] S. Eigler, A. Hirsch. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 30, 7720 (2014).
- [18] M.K. Rabchinskii, S.A. Ryzhkov, D.A. Kirilenko, N.V. Ulin, M.V. Baidakova, V.V. Shnitov, S.I. Pavlov, R.G. Chumakov, D.Yu. Stolyarova, N.A. Besedina, A.V. Shvidchenko, D.V. Potorochin, F. Roth, D.A. Smirnov, M.V. Gudkov, M. Brzhezinskaya, O.I. Lebedev, V.P. Melnikov, P.N. Brunkov. *Sci. Rep.* **10**, 1, 6902 (2020).
- [19] O.E. Glukhova, M.K. Rabchinskii, S.D. Saveliev, D.A. Kirilenko, P.V. Barkov. *J. Compos. Sci.* **6**, 11, 335 (2022).
- [20] J.P. Liu, C.X. Guo, C.M. Li, Y.Y. Li, Q.B. Chi, X.T. Huang, L. Liao, T.Yu. *Electrochem. Commun.* **11**, 1, 202 (2009).
- [21] T. Yumak, F. Kuralay, M. Muti, A. Sinag, A. Erdem, S. Abaci. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **86**, 2, 397 (2011).
- [22] Z. Li, Z. Zhou, G. Yun, K. Shi, X. Lv, B. Yang. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 1, 473 (2013).
- [23] S.H. Overbury, P.V. Radulovic, S. Thevuthasan, G.S. Herman, M.A. Henderson, C.H.F. Peden. *Surf. Sci.* **410**, 1, 106 (1998).
- [24] C.B. Duke, A.R. Lubinsky. *Surf. Sci.* **50**, 2, 605 (1975).
- [25] M. Sambì, G. Granozzi, G.A. Rizzi, M. Casarin, E. Tondello. *Surf. Sci.* **319**, 1–2, 149 (1994).

- [26] M. Galeotti, A. Atrei, U. Bardi, G. Roviда, M. Torrini, E. Zanazzi, A. Santucci, A. Klimov. *Chem. Phys. Lett.* **222**, 4, 349 (1994).
- [27] B. Hourahine, B. Aradi, V. Blum, F. Bonafé, A. Buccheri, C. Camacho, C. Cevallos, M.Y. Deshayе, T. Dumitrică, A. Dominguez, S. Ehlert, M. Elstner, T. van der Heide, J. Hermann, S. Irle, J.J. Kranz, C. Köhler, T. Kowalczyk, T. Kubař, I.S. Lee, V. Lutsker, R.J. Maurer, S.K. Min, I. Mitchell, C. Negre, T.A. Niehaus, A.M.N. Niklasson, A.J. Page, A. Pecchia, G. Penazzi, M.P. Persson, J. Řezáč, C.G. Sánchez, M. Sternberg, M. Stóhr, F. Stuckenberg, A. Tkatchenko, V.W.-z. Yu, T. Frauenheim. *J. Chem. Phys.* **152**, 12, 124101 (2020).
- [28] S. Datta. *Quantum Transport: Atom to Transistor*, 2nd ed. Cambridge University Press: N.Y., USA (2005). 420 p.
- [29] Л.В. Келдыш. *ЖЭТФ* **47**, 4, 1515 (1965). [L.V. Keldysh. *JETP* **20**, 4, 1018 (1965)].
- [30] O.E. Glukhova, P.V. Barkov. *Nanomater.* **2021**, 11, 1074 (2021).

Редактор Е.В. Толстякова