

## Взаимодействие молекул NH<sub>3</sub> и HCl с поверхностью нитевидных нанокристаллов кремния: DFT-моделирование и эксперимент

© Н.А. Свинкин<sup>1</sup>, В.М. Кондратьев<sup>1,2</sup>, Р.Г. Полозков<sup>1,3</sup>, А.Д. Большаков<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 117303 Москва, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nik-svinkin@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 24 июля 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Выполнены теоретическое и экспериментальное исследования процессов взаимодействия поверхности кремниевых нитевидных с молекулами аммиака и хлороводорода в связи с возможностью создания газовых сенсоров, имеющих потенциал использования в здравоохранении. Представлены результаты DFT-моделирования, в рамках которого было установлено, что при адсорбции происходит перераспределение электронной плотности между молекулами адсорбата и поверхностью кристалла, что может быть причиной изменения сопротивления нитевидных нанокристаллов. Экспериментально показано наличие резистивного отклика кремниевых нитевидных нанокристаллов на изменение концентрации паров NH<sub>3</sub> и HCl, что дает возможность для их качественного и количественного детектирования.

**Ключевые слова:** кремниевые нитевидные нанокристаллы, газовая сенсорика, аммиак, соляная кислота, DFT.

DOI: 10.61011/FTP.2024.10.59374.6461A

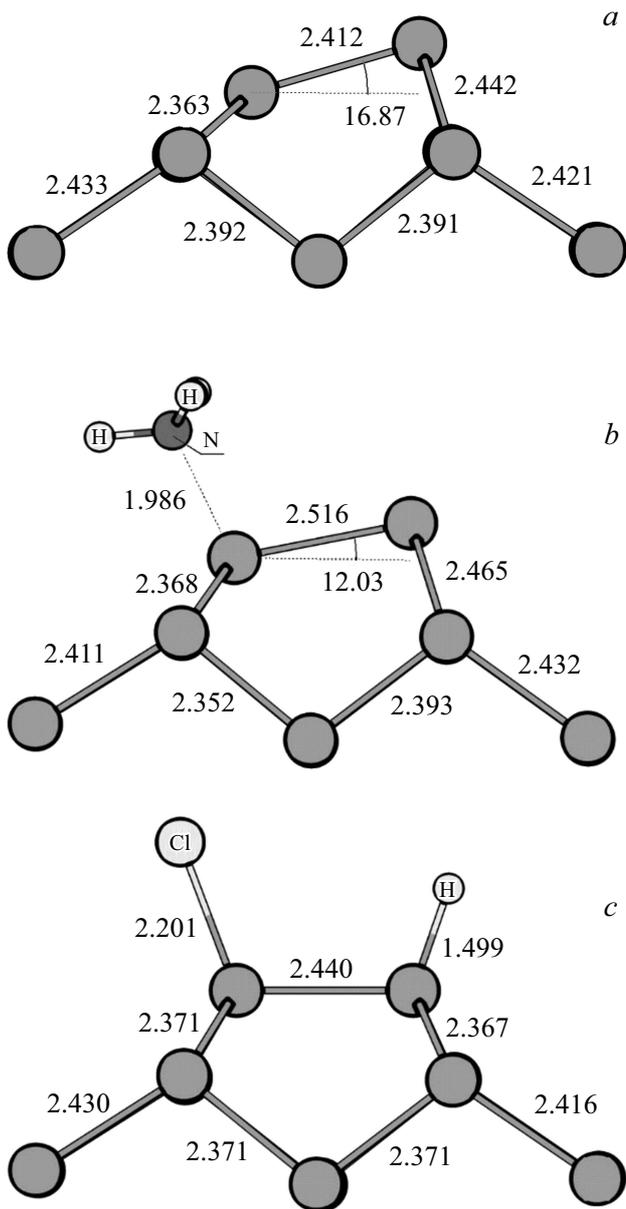
Кремний является классическим материалом современной микро- и нанoeлектроники [1]. Он широко используется для создания устройств сенсорики, применяемых в здравоохранении, на производстве и в природоведении [2,3]. Особый интерес в этой области представляют наноструктуры с большим отношением площади поверхности к объему, такие как кремниевые нитевидные нанокристаллы (ННК Si). Большая адсорбционная емкость в сочетании с технологичностью делает эти материалы одними из самых перспективных для создания чувствительных элементов газовых сенсоров [4–6]. Также на данный момент широко изучаются и другие возможные приложения ННК [10–12].

Данная работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию адсорбционных свойств ННК Si в свете возможности создания эффективных адсорбционных сенсоров аммиака и соляной кислоты на их основе. Детектирование NH<sub>3</sub> и HCl представляет интерес с точки зрения медицины, так как эти вещества являются продуктами различных биологических процессов в теле человека. По их концентрации в биологических жидкостях человека можно оценить состояние его здоровья [2].

Для исследования процессов взаимодействия аммиака и хлороводорода с поверхностью ННК Si было проведено моделирование адсорбции молекул NH<sub>3</sub> и HCl на

поверхности Si(100) с применением программного пакета ORCA 4.2.1 [13,14] методом wB97X-D3/6-31G. Для корректного расчета был построен кремниевый кластер с ориентацией Si(100), размером 4 × 4 элементарные ячейки кремния и толщиной 4 атомных слоя. Оборванные связи во всех направлениях, кроме изучаемого, были пассивированы атомами водорода (H). К оставшейся свободной поверхности Si(100) была подведена молекула аналита. Оптимизация геометрии проводилась только для атомов двух „верхних“ слоев и для атомов молекулы адсорбата, остальные атомы играли роль острова и были программно зафиксированы (предполагается, что атомы в трех и далее слоях от поверхности имеют ту же конфигурацию, что и атомы в объеме кристалла). На рис. 1 приведены результаты расчета комплексов Si(100), Si(100)+NH<sub>3</sub> и Si(100)+HCl, для удобства восприятия часть комплекса скрыта. Изображения построены при помощи программы Chemcraft [15].

Распределение зарядовой плотности в кластерах представлено на картах электростатического потенциала (ЭСР-карты), построенных и визуализированных при помощи пакетов MultiWFN [16,17] и VMD [18] соответственно. Цветовая индикация показывает энергию взаимодействия пробного положительного заряда с комплексом в ккал/моль. Отрицательные значения указывают на притяжение, положительные означают



**Рис. 1.** Оптимизированная геометрия исследуемых комплексов: *a* — Si(100), *b* — Si(100)+NH<sub>3</sub>, *c* — Si(100)+HCl. Обозначения: атомы молекул адсорбата подписаны, неподписанные атомы — Si. Длины приведены в Å, углы — в град.

оттачивание. Таким образом, белым цветом показан избыток положительного заряда, а черным — избыток отрицательного. На рис. 2 приведены ЭСП-карты для изучаемых комплексов.

Количественные результаты моделирования сведены в таблицу, где Si–X означает расстояние между атомами N или Cl и ближайшим Si после оптимизации;  $\Delta(\text{Si–Si})$  — изменение длины связи димера на поверхности кристалла при взаимодействии с молекулой адсорбата (NH<sub>3</sub> или HCl);  $\Delta Q_{\text{МРА}}$  — заряд на молекуле адсорбата, рассчитанный по методу Малликена [19];

Характеристики взаимодействия молекул NH<sub>3</sub> и HCl с поверхностью Si(100) по результатам DFT-моделирования

	Si(100)+NH <sub>3</sub>	Si(100)+HCl
Si–X, Å	1.986	2.201
$\Delta(\text{Si–Si})$ , Å	0.104	0.028
$\Delta Q_{\text{МРА}}$ , e	0.275	–0.386
$\Delta E$ , эВ	2.8	3.5

$\Delta E$  — энергия связи молекулы адсорбата на поверхности кремния, которая определялась как изменение полной энергии комплекса после адсорбции молекулы аналита. Заметим, что одна молекула соляной кислоты забирает больше электронной плотности из ННК, чем отдает молекула аммиака. Из этого следует более заметное изменение сопротивления ННК в первом случае, чем во втором. Также из таблицы можно видеть, что адсорбция молекулы HCl более энергетически выгодна, чем молекулы NH<sub>3</sub>, а значит, вероятность адсорбции отдельно взятой молекулы соляной кислоты больше. Эти обстоятельства приводят к тому, что резистивный отклик в случае адсорбции соляной кислоты будет более заметен, чем при адсорбции аммиака, что и наблюдается в эксперименте.

На основе результатов моделирования было проведено экспериментальное исследование адсорбционных свойств ННК Si длиной 10 мкм, которые были получены методом плазмохимического криогенного травления кристалла кремния, легированного бором, в направлении (100) [20]. Далее ННК Si были отделены от подложки при помощи ультразвука и перенесены на подложку с напыленными встречно-штырьевыми золотыми контактами (шаг 10 мкм) капельным методом [20]. В результате чего более 26 000 ННК Si были электрически соединены параллельно друг другу. В качестве сенсорного отклика оценивалось изменение активного сопротивления сенсора на основе ННК в присутствии паров аммиака, полученных из водных растворов NH<sub>3</sub> с концентрациями в диапазоне от 0 до 1 ммоль/л, по отношению к сравнительной среде — парам воды. Измерения проводились при помощи импедансметра Z500P. Результаты измерений представлены на рис. 3. Относительное сопротивление сенсора  $r$  определялось следующим образом:

$$r = \frac{R_{\text{media}} - R_{\text{H}_2\text{O}}}{R_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $R_{\text{media}}$  — сопротивления образца в присутствии аналита,  $R_{\text{H}_2\text{O}}$  — сопротивления образца в парах воды.

В рамках данного исследования показана возможность качественного и количественного детектирования аммиака и соляной кислоты при помощи сенсоров на основе кремниевых ННК. Установлено, что при адсорбции происходит перераспределение электронной плотности между поверхностью кристалла и молекулой адсорбата,

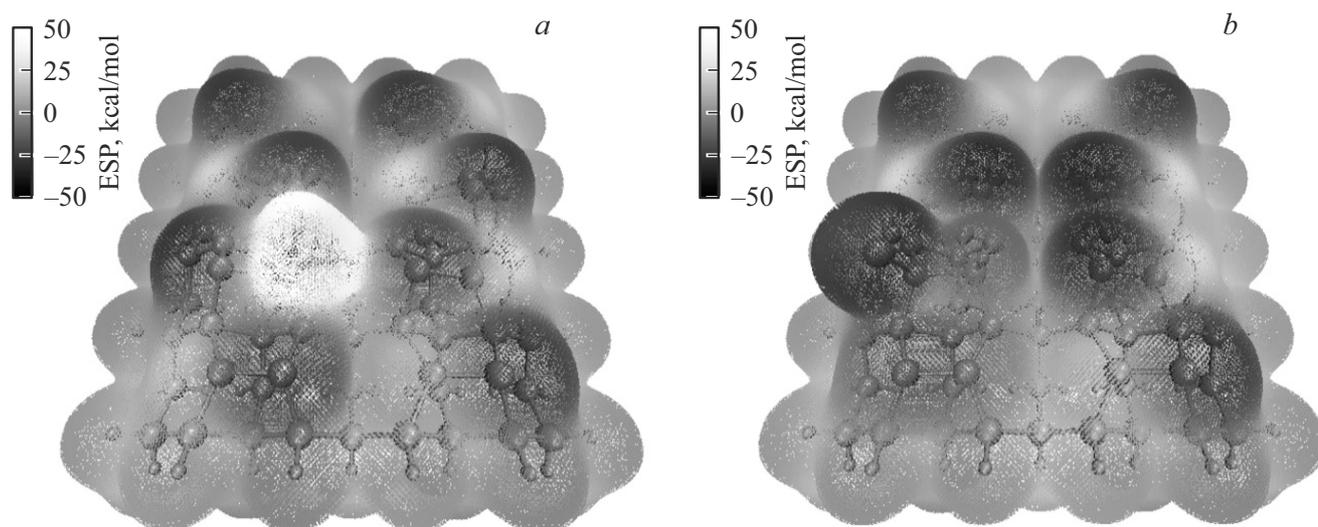


Рис. 2. ЭСП-карты изучаемых комплексов: *a* — Si(100)+NH<sub>3</sub>, *b* — Si(100)+HCl.

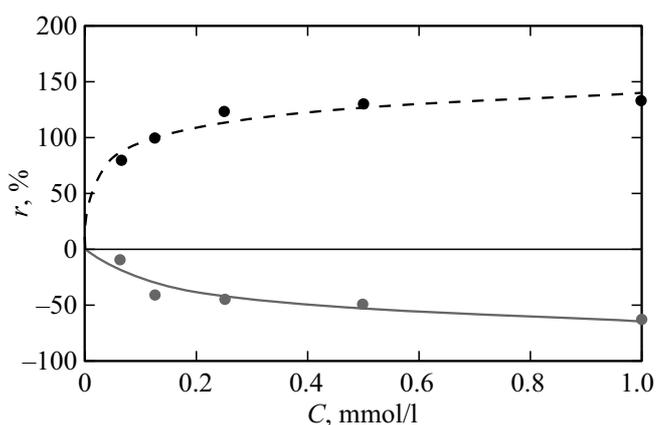


Рис. 3. Относительное сопротивление образцов в присутствии паров NH<sub>3</sub> (сплошная серая кривая) и HCl (пунктирная черная кривая).

что может объяснить наблюдаемое в эксперименте изменение сопротивления.

### Благодарности

В. Кондратьев и Р. Полозков выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (грант № FSRM-2023-0009) за поддержку подготовки и проведения эксперимента. А. Большаков выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение 075-03-2023-106 от 13.01.2023, проект FSMG-2021-0005) за поддержку проведения компьютерного моделирования.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Oda, D. Ferry (ed.). *Silicon nanoelectronics* (Boca Raton, CRC Press, 2017).
- [2] Y. Xu, X. Hu, S. Kundu, A. Nag, N. Afsarimanesh, S. Sapra, S.C. Mukhopadhyay, T. Han. *Sensors*, **19** (13), 2908 (2019).
- [3] S. Joo, R.B. Brown. *Chem. Rev.*, **108** (2), 638 (2008).
- [4] M. Akbari-Saatlu, M. Procek, C. Mattsson, G. Thungström, H.-E. Nilsson, W. Xiong, B. Xu, Y. Li, H.H. Radamson. *Nanomaterials*, **10** (11), 2215 (2020).
- [5] V.M. Kondratev, I.A. Morozov, E.A. Vyacheslavova, D.A. Kirilenko, A. Kuznetsov, S.A. Kadinskaya, S.S. Nalimova, V.A. Moshnikov, A.S. Gudovskikh, A.D. Bolshakov. *ACS Appl. Nano Mater.*, **5** (7), 9940 (2022).
- [6] V.M. Kondratev, E.A. Vyacheslavova, T. Shugabaev, D.A. Kirilenko, A. Kuznetsov, S.A. Kadinskaya, Z.V. Shomakhov, A.I. Baranov, S.S. Nalimova, V.A. Moshnikov, A.S. Gudovskikh, A.D. Bolshakov. *ACS Appl. Nano Mater.*, **6** (13), 11513 (2023).
- [7] S.S. Nalimova, V.M. Kondrat'ev. 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 987-990 (2020).
- [8] E.A. Levkevich, A.I. Maksimov, S.A. Kirillova, S.S. Nalimova, V.M. Kondrat'ev, A.A. Semenova. 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 984-986 (2020).
- [9] S.A. Kadinskaya, V.M. Kondratev, I.K. Kindyushov, A. Kuznetsov, K.N. Punegova. 2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 958-961 (2022).
- [10] M.A. Anikina, P. Roy, S.A. Kadinskaya, A. Kuznetsov, V.M. Kondratev, A.D. Bolshakov. *Nanomaterials*, **13** (1), 56 (2022).
- [11] A. Kuznetsov, P. Roy, D.V. Grudin, V.M. Kondratev, S.A. Kadinskaya, A.A. Vorobyev, K.P. Kotlyar, E.V. Ubyivovk, V.V. Fedorov, G.E. Cirlin, I.S. Mukhin, A.V. Arsenin, V.S. Volkov, A.D. Bolshakov. *Nanoscale*, **15** (5), 2332 (2023).

- [12] A. Kuznetsov, E. Moiseev, A.N. Abramov, N. Fominykh, V.A. Sharov, V.M. Kondratev, I.I. Shishkin, K.P. Kotlyar, D.A. Kirilenko, V.V. Fedorov, S.A. Kadinskaya, A.A. Vorobyev, I.S. Mukhin, A.V. Arsenin, V.S. Volkov, V. Kravtsov, A.D. Bolshakov. *Small*, **19** (28), 2301660 (2023).
- [13] F. Neese. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2** (1), 73 (2012).
- [14] F. Neese. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **8** (1), e1327 (2017).
- [15] G.A. Zhurko. *Chemcraft — graphical program for visualization of quantum chemistry computations* (Ivanovo, Russia, 2005). <https://chemcraftprog.com>
- [16] T. Lu, F. Chen. *J. Mol. Graphics Model.*, **38**, 314 (2012).
- [17] T. Lu, F. Chen. *J. Comput. Chem.*, **33** (5), 580 (2012).
- [18] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. *J. Mol. Graphics*, **14** (1), 33 (1996).
- [19] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **23** (10), 1833 (1955).
- [20] V.M. Kondratev, I.A. Morozov, E.A. Vyacheslavova, A.S. Gudovskikh, S.S. Nalimova, V.A. Moshnikov, A.D. Bolshakov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2015** (1), 012068 (2021).

Редактор А.Н. Смирнов

## Interaction between a silicon nanowires surface and molecules of NH<sub>3</sub> and HCl: DFT model and experiment

N.A. Svinkin<sup>1</sup>, V.M. Kondratev<sup>1,2</sup>, R.G. Polozkov<sup>1,3</sup>, A.D. Bolshakov<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup> Center for Nanotechnologies, Alferov University, 194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Laboratory of Functional Nanomaterials, Center for Photonics and 2D Materials, Moscow Institute of Physics and Technology, 141701 Dolgoprudny, Russia

<sup>3</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup> St. Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Theoretical and experimental studies of the interaction processes of the surface of silicon nanowires with NH<sub>3</sub> and HCl molecules have been carried out in connection with the possibility of creating gas sensors that have potential for use in healthcare. The DFT approach has been conducted to show that the experimental results can be explained by the redistribution of the electron density between adsorbed molecules and the silicon surface. It is possible due to the resistive response of Si nanowires to changes in the concentration of NH<sub>3</sub> and HCl vapors experimentally established.