UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie a fyzika materiálů



Bc. Jiří Liška

Optické senzory chemických látek na bázi porézního křemíku pro plynnou fázi

Porous silicon based optical sensors of chemical species for gas phase

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

Praha 2022

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze, dne ....

Podpis autora

Zde bych chtěl poděkovat svému školiteli, panu doc. RNDr. Juraji Dianovi, CSc., za vedení při vypracovávání diplomové práce, za pomoc při jednotlivých měřeních a především za poskytnuté rady. Dále bych chtěl poděkovat garantovi mého studijního oboru chemie a fyzika materiálů prof. RNDr. Ivanu Němcovi, CSc., z PřF UK, který asistoval při měření Ramanových spekter a poskytl měřící aparaturu na katedře anorganické chemie, Mgr. Haně Kudrnové z MFF UK za pořízení snímků z elektronového mikroskopu a prof. Mgr. Ivě Matolínové, Dr., za zapůjčení držáku pro měření SEM. Také bych rád poděkoval Mgr. Evě Vostré, RNDr. Jiřímu Liškovi, Mgr. Lucii Jírovcové a Viktoru Karlíčkovi za přečtení celé práce, provedení korektur a za připomínky ke stylistické a formální stránce práce. V neposlední řadě bych pak chtěl poděkovat své rodině a všem svým přátelům, kteří mi během magisterského studia a během vypracovávání diplomové práce byli oporou a podporovali mě.

Název práce: Optické senzory chemických látek na bázi porézního křemíku pro plynnou fázi

Autor: Bc. Jiří Liška

Katedra: Katedra anorganické chemie

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

Abstrakt: Porézní křemík je nanostrukturní materiál, který je vzhledem ke svým optickým vlastnostem, zejména fotoluminiscenci a jejím zhášení v závislosti na chemických látkách v okolí, vhodným materiálem pro senzory chemických látek. Optické senzory na bázi porézního křemíku jsou nejzkoumanější skupinou senzorů a byly s úspěchem využity pro detekci chemických látek, a to jak v kapalné, tak v plynné fázi. Povrch porézního křemíku je navíc možné upravovat řadou postupů, čímž jsou modifikovány rozpoznávací vlastnosti. V případě kombinace více senzorových prvků různých vlastností je pak možné měřit více odezev ve fotoluminiscenčním senzorovém poli. Cíle této práce jsou:

1. Rozšíření elektrochemické charakterizace výchozích křemíkových substrátů pomocí voltametrických technik při různých světelných podmínkách v průběhu experimentu, přípravy vzorků porézního křemíku z různých typů substrátů krystalického křemíku (p-typ, n-typ), krystalografické orientace a stupně dopování.
2. Funkcionalizace povrchu porézního křemíku novými chemickými sloučeninami fotochemickou hydrosilylací s cílem úpravy rozpoznávacích vlastností.
3. Charakterizace připravených vzorků pomocí FTIR, Ramanovy a fotoluminiscenční spektroskopie a elektronové mikroskopie.
4. Měření fotoluminiscenčních senzorových odezev na vybrané analyty v plynné fázi pomocí senzorového pole v různých módech měření:
   (a) sekvenční vs. aditivní,
   (b) manuální vs. automatizované dávkování analytů.
5. Stanovení statických senzorových parametrů pro sledované analyty, zejména citlivosti senzorové odezvy, limitu detekce, limitu stanovitelnosti a opakovatelnosti.

Klíčová slova: porézní křemík, fotoluminiscence, chemický senzor, senzorové pole

Title: Porous silicon-based optical sensors of chemical species for gas phase

Author: Bc. Jiří Liška

Department: Department of Inorganic Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

Abstract: Porous silicon is a nanostructured material, which is a suitable material for chemical sensors due to its optical properties, especially photoluminescence and its quenching depending on the chemicals in the environment. Optical sensors based on porous silicon are the most studied group of sensors and have been successfully used for the detection of chemicals in both liquid and gas phases. In addition, the surface of porous silicon can be modified by a number of techniques, thereby modifying the recognition properties. In the case of combining multiple sensor elements of different properties, it is possible to measure multiple responses in the photoluminescent sensor array. The objectives of this thesis are:

1. Extension of electrochemical characterisation of initial silicon substrates using voltammetric techniques under different lighting conditions during the experiment, preparation of porous silicon samples from different types of crystalline silicon substrates (p-type, n-type), crystallographic orientation and doping degree.
2. Functionalisation of porous silicon surface with new chemical compounds by photochemical hydrosilylation to enhance recognition properties.
3. Characterisation of prepared samples by FTIR, Raman and photoluminescence spectroscopy and electron microscopy.
4. Measurement of photoluminescence sensor responses to selected analytes in the gas phase using a sensor array in different measurement modes:
   (a) sequential vs. additive,
   (b) manual vs. automated analyte dispensing.
5. Determination of static sensor parameters for the analytes of interest, in particular sensor response sensitivity, the limit of detection, the limit of quantification and the limit of repeatability.

Keywords: porous silicon, photoluminescence, chemical sensor, sensor array

Obsah

Seznam použitých zkratek **3**

Seznam použitých symbolů **4**

Úvod **5**

1 Teoretická část **7**
1.1 Senzory chemických látek 7
1.1.1 Chemické senzory a jejich vlastnosti 7
1.1.2 Statistické vyhodnocování dat 8
1.1.3 Senzorové parametry 10
1.2 Vlastnosti a příprava porézního křemíku 11
1.2.1 Anodické leptání křemíku 11
1.2.2 Fyzikální vlastnosti porézního křemíku 14
1.2.3 Chemické vlastnosti porézního křemíku 16
1.3 Optické senzory na bázi PS 18
1.3.1 Princip fotoluminiscenčních senzorů 19
1.3.2 Rozpoznávací vlastnosti PS senzorů 19
1.3.3 Měření a vyhodnocování senzorových odezev 20
1.3.4 Vyhodnocení senzorových parametrů 22

2 Experimentální část **24**
2.1 Použité chemikálie a vybavení 24
2.2 Lineární voltametrie Si 26
2.3 Příprava senzorových prvků na bázi PS 27
2.4 Funkcionalizace povrchu senzorových prvků 29
2.4.1 Oxidace 29
2.4.2 Hydrosilylace 29
2.5 FTIR spektroskopie 30
2.6 Ramanova spektroskopie 31
2.7 SEM mikroskopie 32
2.8 Fotoluminiscenční spektroskopie 32
2.9 Fotoluminiscenční senzorové pole 33
2.9.1 Manuální řízení 34
2.9.2 Automatizované řízení 35

3 Výsledky a diskuse **37**
3.1 Lineární voltametrie Si 37
3.2 Série vzorků SF 2020 40
3.2.1 FTIR spektra 40
3.2.2 Fotoluminiscenční spektra 44
3.2.3 Fotoluminiscenční senzorové odezvy 45
3.2.4 Vyhodnocené senzorové parametry 47
3.3 Série vzorků SF 2021 52
3.3.1 FTIR spektra 52
3.3.2 FTIR mapy povrchu 53

3.3.3 Fotoluminiscenční spektra 56
3.3.4 Fotoluminiscenční senzorové odezvy 57
3.3.5 Vyhodnocené senzorové parametry 60
3.4 Série vzorků SF 2022 65
3.4.1 FTIR spektra 65
3.4.2 Ramanova spektra 67
3.4.3 SEM snímky 69
3.4.4 Fotoluminiscenční spektra 72
3.4.5 Fotoluminiscenční senzorové odezvy 73

Závěr **74**

A Voltametrické experimenty **81**

B Připravené vzorky PS **82**

C Naměřené senzorové odezvy **84**

D Kalibrační křivky **85**

E Vyhodnocené statické senzorové parametry **86**

Seznam použitých zkratek

AE	pomocná elektroda
AllAm	allylamin
AllPh	allylbenzen
BrUnd	11-bromo-1-undecen
BuOH	butan-1-ol
DAQ	sběr dat (Data Acquisition)
DC SPU	zpracování stejnosměrného signálu
DS	dávkovací smyčka
EtOH	ethanol
Eu	eugenol
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HexOH	hexano-1-ol
iBuOH	izobutanol, methyl-2-propan-1-ol
iPrOH	izopropanol, propan-2-ol
IR	infračervené záření
LOD	limit detekce
LOQ	limit stanovitelnosti
LV	lineární voltametrie
MCT	detektor na bázi CdTe a HgTe
MeHex	methyl-5-hexenoát
MeOH	methanol
MeUnd	methyl-10-undecenoát
PE	polyethylen
PenOH	pentan-1-ol
PL	fotoluminiscence
PrOH	propan-1-ol
PS	porézní křemík
RE	referentní elektroda
secBuOH	sekundární butanol, butan-2-ol
SE	detektor sekundárnách elektronů (Secondary Electron)
SEM	skenující elektronová mikroskopie
SF	senzorové pole
SM	senzorový modul
SR	senzorová odezva
terBuOH	terciární butanol, 2-methyl-propan-2-ol
UndOH	10-undecen-1-ol
UV	ultrafialové záření
WE	pracovní elektroda

Seznam použitých symbolů

A	absorbance
c	molární koncentrace
d	tloušťka vrstvy/desky
E	energie
E_g	zakázaný pás energie
e^-	volný elektron
h^+	díra
I	elektrický proud
I_max	intenzita v maximu fotoluminiscence
I_ox	oxidační peak
I_PS	kritická hodnota proudu
I_PL	intenzita fotoluminiscence
I_rel	relativní intenzita zhášení
j	proudová hustota
k	vlnový vektor
L	rozměr nanokrystalu
M	molární hmotnost
n	počet měření
p^{25}	tlak nasycených par při 25 °C
R	rozpětí
r	mez opakovatelnosti
S	citlivost
s_u	směrodatná odchylka (chyba) veličiny u
t	čas
U	napětí
V	objem
v	rychlost skenu
X	senzorová odezva
X_LOD	signál na úrovni limitu detekce
Γ	centrální bod Brioullinovy zóny
λ	vlnová délka
λ_ex	excitační vlnová délka
λ_max	vlnová délka v maximu fotoluminiscence
δ	ohýbací deformační vibrace
δ_u	relativní chyba veličiny u
ν	valenční vibrace
ν_as	asymetrická valenční vibrace
ν_s	symetrická valenční vibrace
$\tilde{\nu}$	vlnočet
ϱ	hustota
ϱ_el	rezistivita
ω	deformační vibrace „wagging“

Úvod

Porézní křemík je materiál na bázi krystalického křemíku, který vykazuje unikátní fyzikální a chemické vlastnosti. Byl objeven v 50. letech 20. století v Bellových laboratořích jako vedlejší produkt elektrochemického čištění křemíku leptáním v roztocích kyseliny fluorovodíkové [1, 2]. Zprvu se tak tento materiál nejevil jako příliš zajímavý a zájem o něj se v pozdějších letech soustředil na aplikace v mikroelektronice (izolační vrstvy). Nový zájem o porézní křemík vyvolal až na začátku 90. let minulého století objev porézní struktury tohoto materiálu a především pak jeho fotoluminiscence ve viditelné oblasti optického spektra. V první vlně byl zájem orientován zejména směrem k optoelektronickým aplikacím vzhledem k materiálové kompatibilitě s křemíkovou mikroelektronikou. Tato očekávání se v průběhu let však nenaplnila vzhledem k jeho nízké mechanické a chemické stabilitě. Oblast výzkumu se tak posunula do jiných oborů, a to zejména senzorových aplikací a bioaplikací v medicíně.

Vrstvy porézního křemíku jsou zajímavým materiálem pro senzorové aplikace vzhledem k unikátní kombinaci krystalové struktury, obrovského vnitřního povrchu a jeho chemické reaktivity, a zejména pak fyzikálních vlastností, mezi které patří především jeho viditelná fotoluminiscence [3]. Tyto vlastnosti se ukazují být důsledkem přítomnosti křemíkových nanostruktur a jsou významně závislé na chemickém složení v okolí. Proto porézní křemík našel uplatnění jako materiál vhodný pro chemické senzory. Nejvíce studovanou skupinou jsou fotoluminiscenční senzory na bázi porézního křemíku, které jsou založeny na principu zhášení fotoluminiscence. V přítomnosti již malých koncentrací chemických látek dochází k reverzibilnímu zhášení fotoluminiscence, které je úměrné koncentraci zhášedla. Této skutečnosti je možné využít k sestavení kalibrační křivky a z ní stanovení důležitých senzorových parametrů. Zhášení je navíc dále možné ovlivnit navázáním funkčních skupin na povrch vzorku, čímž dochází ke změně rozpoznávacích vlastností senzoru. Fotoluminiscenční senzory byly již úspěšně vyzkoušeny pro řadu analytů v kapalné i v plynné fázi, kde se ukázaly být účinnými zejména pro organické analyty, jako jsou alkoholy, karbonylové sloučeniny a další.

Tématem porézního křemíku a jeho využitím pro senzory chemických látek se zabývala již řada bakalářských [4, 5], diplomových [6] i disertačních prací [7, 8], v jejichž rámci byl porézní křemík zkoumán jak z materiálového hlediska, tak z hlediska jeho využití pro chemické senzory na principu zhášení fotoluminiscence. Použití fotoluminiscenčních senzorů na bázi porézního křemíku a modifikace jejich rozpoznávacích vlastností bylo rozšířeno na aplikaci v senzorovém poli v bakalářské práci: Aplikace fotoluminiscenčního senzorového pole pro detekci chemických látek v plynných směsích [9]. V rámci zmíněné bakalářské práce byla vůbec poprvé vyzkoušena měření se senzorovým polem, kdy byla současně měřena senzorová odezva čtyř senzorových prvků. Tato diplomová práce navazuje na uvedenou bakalářskou práci s cílem dalších měření s fotoluminiscenčním senzorovým polem s různými analyty v plynné fázi a dále s cílem rozšířeného statistického vyhodnocení dat. Oproti bakalářské práci byly testovány různé způsoby měření senzorových odezev a též možnost automatizovaného měření v novém

experimentálním uspořádání, které by mohlo být prototypem pro využití takového zařízení v praxi. U senzorových charakteristik jednotlivých analytů jsme se zaměřili na izomerii a její vliv na senzorovou odezvu a statické senzorové parametry. Další náplní této práce je pak voltametrická charakterizace křemíkových substrátů, příprava vzorků porézního křemíku s využitím různých křemíkových substrátů a využití nových metod pro charakterizaci připravených vzorků.

Diplomová práce je členěná do tří kapitol a závěru. První kapitolou je teoretický úvod věnovaný základní teorii chemických senzorů a teorii vyhodnocování dat, především je pak ale zaměřen na porézní křemík a jeho využití pro optické senzory chemických látek. V druhé kapitole, kterou je experimentální část, jsou popsány všechny experimentální techniky použité během práce. Nejdůležitější je pak třetí kapitola, která obsahuje naměřená data a jejich diskusi. V závěru práce jsou pak stručně shrnuty veškeré zjištěné výsledky včetně návrhů možného budoucího rozšíření a uplatnění těchto poznatků.

1. Teoretická část

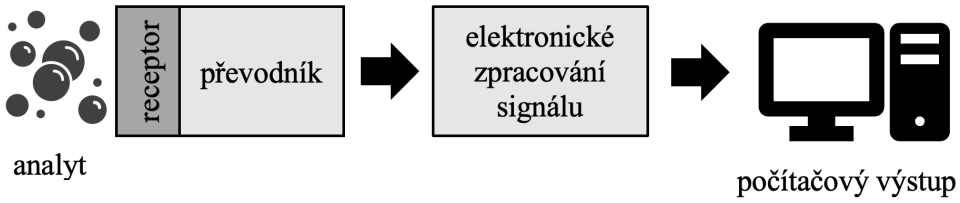
Úvod teoretické části je věnován chemickým senzorům, zejména pak statistickému vyhodnocení dat a stanovení vybraných senzorových parametrů. Další část seznamuje s porézním křemíkem, metodami jeho přípravy a jeho chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Stěžejní částí je využití fotoluminiscenčních vlastností porézního křemíku pro detekci chemických látek v plynné fázi.

1.1 Senzory chemických látek

Senzory jsou základním prvkem měřicího systému [10]. Obecně se senzorem rozumí zařízení, které je v přímém kontaktu s měřeným prostředím a reaguje na určitou fyzikální nebo chemickou veličinu definovaným způsobem a tuto informaci převádí na číslicový signál, který je možné vyhodnotit. Pro chemii jsou nejdůležitějšími chemické senzory, tedy senzory, které reagují na přítomnost určitého množství chemické látky, a tento podnět je možné analyticky vyhodnotit.

1.1.1 Chemické senzory a jejich vlastnosti

V analytické chemii nás nejčastěji zajímají kvalitativní a kvantitativní informace o určité látce. Pro získání těchto informací slouží chemické senzory. Chemickým senzorem je zařízení, které interaguje s měřeným analytem a tuto interakci je schopno převést na měřitelný signál, který je možné dále zpracovat a vyhodnotit [11, 12]. Jedná se obecně o kompozitní prvek, jenž se skládá z několika částí. Nejdůležitější částí každého chemického senzoru je receptor (přijímač), na němž dochází k samotné interakci analytu se senzorem. Touto interakcí je nejčastěji chemická reakce nebo fyzikální interakce. Změnu zaznamenanou receptorem je třeba převést na měřitelný výstup, nejčastěji ve formě elektrického signálu. K tomu slouží převodník signálu. Signál je zde zpracován a převeden na výstup, který je dále počítačem zpracován až na konečná číslicová data. Schéma částí chemického senzoru a měřicího procesu je na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Schéma chemického senzoru, podle [11]

U chemických senzorů je důležitá jejich selektivita, tedy míra toho, jak je daný senzor citlivý na konkrétní analyt ve srovnání s jinými analyty [12, 13]. Senzory mohou reagovat s celou řadou analytů. Stejně tak mohou reagovat pouze s určitou skupinou analytů (skupinově selektivní senzory), nebo dokonce pouze s jedním analytem (specifické senzory). Selektivita vůči různým typům analytu je většinou dána receptorem a jeho schopností interagovat s analytem. Často se hovoří

o tzv. rozpoznávacích vlastnostech senzoru. Aktivní vrstva senzorového zařízení nemusí být nutně složena pouze z jednoho senzorového prvku [14]. V případě kombinace více senzorových prvků v receptoru, nejlépe s různými rozpoznávacími vlastnostmi, mluvíme pak o tzv. senzorových polích.

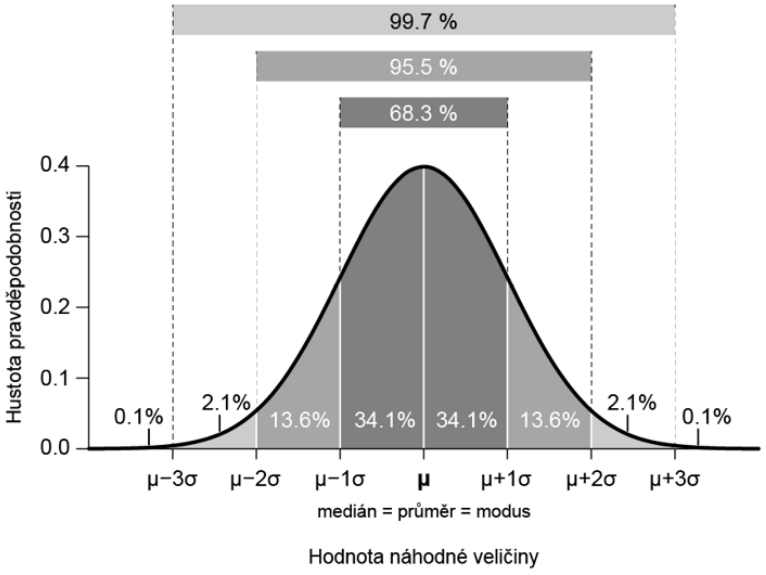
1.1.2 Statistické vyhodnocování dat

Výstupem měření senzoru je senzorová odezva X. Pro správné vyhodnocení měřených dat je třeba počítat s dalšími vlivy, které mohou přesnost výsledku ovlivnit [15]. Měřené hodnoty se vždy liší od skutečné hodnoty, a tak je třeba počítat s chybami měření, jak náhodnými, tak se soustavnými. V případě měření senzorové odezvy je základním zdrojem chyb signálu tzv. šum. Jedná se o část měřeného signálu, která v sobě nemá informaci o měřené veličině [16, 13]. Může se jednat jednak o konstantní šum, který pochází ze samotného měřicího zařízení, případně ale i o náhodné odchylky signálu způsobené vnějšími vlivy.

Pro popis měřených dat a jejich chyb se využívají pravděpodobnostní rozdělení [15]. Rozdělení většiny dat v chemické analýze odpovídá normálnímu Gaussovu rozdělení, jehož pravděpodobnostní funkce má tvar:

$$p(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{X-\mu}{\sigma}\right)^2\right], \tag{1.1}$$

kde σ je rozptyl a μ je očekávaná hodnota. Grafickým vyjádřením tohoto rozdělení je Gaussova křivka vyobrazená na obrázku 1.2. Z obrázku je patrný význam parametrů μ a σ.



Obrázek 1.2: Gaussovo rozdělení a jeho význačné parametry, převzato z [17]

Odhadem parametru μ u naměřených dat rozdělených podle Gaussova rozdělení je průměrná hodnota signálu $\bar{X}$ [18]. Ta je určena jako aritmetický průměr naměřených hodnot vztahem:

$$\bar{X} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_i, \tag{1.2}$$

kde n je počet naměřených hodnot a X_i je i-tá naměřená hodnota.

Odhadem parametru σ je pak směrodatná odchylka signálu s, která se též někdy označuje jako střední kvadratická chyba. Směrodatnou odchylku aritmetického průměru z naměřených dat je možné spočítat podle vztahu:

$$s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}. \tag{1.3}$$

Měření se často provádějí opakovaně. Při paralelních stanoveních pak směrodatná odchylka určuje vzájemnou shodu jednotlivých měření [18]. Pro počet měření $n \leq 7$ je směrodatná odchylka daná vztahem:

$$s_n = k_n \cdot R, \tag{1.4}$$

kde k_n je tabelovaný koeficient závislý na n a R je rozpětí definované jako $R = X_{\max} - X_{\min}$. Pro $n > 7$ je pak směrodatná odchylka daná vztahem:

$$s_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}. \tag{1.5}$$

Z praktického hlediska je výhodnější vztahovat směrodatnou odchylku k průměrné hodnotě měřeného signálu, a stanovit tedy relativní směrodatnou odchylku:

$$\delta_n = \frac{s_n}{\bar{X}}. \tag{1.6}$$

Tato veličina pak udává, jak moc se od sebe opakovaná měření vzájemně liší.

Naměřená data nejsou často konečná a jsou z nich počítány další veličiny. Výsledná veličina je pak funkcí naměřených dat $u(x,y,z,...)$. Pro směrodatnou odchylku takové veličiny platí zákon o propagaci chyb, podle kterého je výsledná chyba dána vztahem:

$$s_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 s_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 s_y^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 s_z^2 + \ldots}\ . \tag{1.7}$$

S využitím rovnice 1.7 je pak možné určit vztahy pro chybu při slučování naměřených veličin. Pokud je výsledná veličina dána jako součet $u = x + y$ nebo rozdíl $u = x - y$ dvou veličin x a y, je chyba měření dána vztahem:

$$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}. \tag{1.8}$$

V případě součinu $u = x \cdot y$ nebo podílu dvou veličin $u = \frac{x}{y}$ pak platí obdobný vztah pro relativní chyby:

$$\frac{s_u}{u} = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_y}{y}\right)^2}. \tag{1.9}$$

1.1.3 Senzorové parametry

Pro popis vlastností a výstupu senzoru je zavedena řada veličin, které se souhrnně označují jako senzorové parametry [16]. Senzorové parametry se mohou dále dělit na statické a dynamické. Statické senzorové parametry popisují vlastnosti senzoru v časově ustáleném stavu, zatímco dynamické parametry popisují změny chování senzorů v čase [10].

Pro vyhodnocení odezvy senzoru je třeba sestavit kalibrační křivku, která udává závislost měřené veličiny na koncentraci [13]. Obecná kalibrační křivka může být popsána polynomem, v oblasti lineárního dynamického rozsahu ale stačí pro popis lineární aproximace. Při extrapolaci kalibrační křivky na nulovou koncentraci $X(0) = 0$ je možné křivku popsat lineárním vztahem:

$$X(c) = S \cdot c, \tag{1.10}$$

kde S je směrnice přímky, kterou nazýváme citlivostí senzorového prvku. Citlivost nám tak určuje, jaká je změna odezvy na jednotku koncentrace [11]. Citlivost je možné spočíst jako poměr změny naměřeného signálu ku změně koncentrace:

$$S = \frac{\Delta X}{\Delta c}. \tag{1.11}$$

Důležitou charakteristikou každého chemického senzoru je minimální koncentrace analytu, kterou je možné daným senzorem detekovat. Pro tento účel je zavedena veličina limit detekce (LOD – limit of detection), též označovaná jako detekční limit. Jedná se o koncentraci, která způsobuje odezvu senzoru, která je prokazatelně odlišná od šumu [19]. Limit detekce senzoru je možné vypočítat se znalostí citlivosti senzoru jako:

$$\mathrm{LOD} = \frac{X_{\mathrm{LOD}}}{S}, \tag{1.12}$$

kde X_{LOD} je odezva senzoru odpovídající koncentraci na úrovni LOD a nejčastěji se bere jako trojnásobek směrodatné odchylky signálu s_X:

$$X_{\mathrm{LOD}} = 3 \cdot s_X. \tag{1.13}$$

Obdobnou charakteristikou je limit stanovitelnosti (LOQ – limit of quantification), která pak určuje nejnižší koncentraci, pro niž je možné signál kvantitativně vyhodnotit. Tato hodnota je vyšší než LOD a je možné ji vypočítat podle vztahu:

$$\mathrm{LOQ} = \frac{10 \cdot s_X}{S} = \mathrm{LOD} \cdot \frac{10}{3}. \tag{1.14}$$

Při opakovaných měřeních je důležité stanovit, jak moc se od sebe mohou dva výsledky měření lišit [20]. Pro tento účel je zavedena veličina limit opakovatelnosti, která souvisí s veličinou s_n podle vztahu:

$$r = 1{,}98 \cdot \sqrt{2} \cdot s_n \approx 2{,}8 \cdot s_n, \tag{1.15}$$

Při měření na jednom měřicím zařízení je pro výpočet s_n postačující použít $10-12$ senzorových odezev.

1.2 Vlastnosti a příprava porézního křemíku

Porézní křemík (PS) je nanostrukturní materiál na bázi krystalického křemíku [21]. Je možné ho připravit buď procesem „top-down“ z krystalického křemíku, nebo procesem „bottom-up“ z molekulárních prekursorů. Příkladem top-down procesu jsou metody založené na leptání krystalického křemíku, například elektrochemické leptání. Příkladem bottom-up procesů jsou templátové syntézy s využitím materiálů na bázi oxidu křemičitého nebo chloridu křemičitého [22]. Nejběžnější a nejdéle používanou metodou přípravy je však anodické leptání krystalického křemíku ve vodných nebo nevodných roztocích kyseliny fluorovodíkové [1, 9]. Tomuto způsobu přípravy se bude věnovat text v následujícím oddíle.

1.2.1 Anodické leptání křemíku

Anodické leptání krystalického křemíku se provádí v prostředí fluoridových iontů. K tomuto účelu se nejčastěji využívají roztoky kyseliny fluorovodíkové, lze ale též použít např. fluorid amonný. Vzhledem ke kyselému charakteru kyseliny fluorovodíkové je její použití výhodnější [23]. Důležitost fluoridových iontů spočívá v jejich schopnosti pronikat pasivující vrstvou na povrchu krystalického křemíku. Křemík se na vzduchu a při kontaktu s vodou pokrývá vrstvou oxidu křemičitého, která jej činí odolným vůči běžným kyselinám [1]. Ve vodných roztocích kyseliny fluorovodíkové však dochází k rozpouštění této vrstvy podle rovnice:

$$\mathrm{SiO_2} + 6\ \mathrm{HF} \rightarrow \mathrm{SiF_6^{2-}} + 2\ \mathrm{H^+} + 2\ \mathrm{H_2O}. \tag{1.16}$$

Rozpuštěním oxidové vrstvy pak zůstává povrch pokrytý hydridovými Si-H vazbami, což je důležité pro samotné elektrochemické leptání a vznik porézního křemíku [24]. Schéma povrchu krystalického křemíku je na obrázku 1.3.



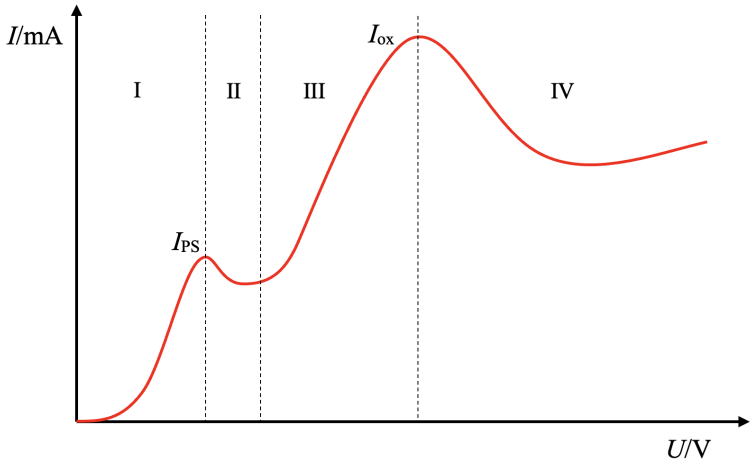
(a) Si krystal s orientací (100) (b) Si krystal s orientací (111)

Obrázek 1.3: Krystalografická orientace v Si krystalu, převzato z [25]

Anodické leptání spočívá v přivedení kladného napětí na křemíkový substrát. Příprava porézního křemíku anodickým leptáním se nejčastěji provádí ve dvouelektrodovém uspořádání, kdy se jako katoda používá nejčastěji platinová elektroda [1]. Na katodě dochází k redukci vodíku, tato reakce se však na mechanismu anodického leptání přímo nepodílí. V případě studia elektrochemického chování křemíkového substrátu pomocí lineární voltametrie, kdy nás zajímá současné měření proudu a napětí, se používá tříelektrodové uspořádání, ve kterém je přidána ještě referenční elektroda (např. argentochloridová). Vzhledem k použití kyseliny fluorovodíkové se reakce provádějí v teflonových leptacích celách.

Základní elektrochemickou charakterizaci křemíku v daném elektrolytu poskytuje voltametrická křivka, kdy je měřen proud v závislosti na přiloženém napětí.

Ukázka voltametrické křivky získané při leptání dopovaného křemíkového substrátu typu p je na obrázku 1.4. [1]



Obrázek 1.4: Voltametrická křivka při anodickém leptání křemíku typu p, podle [3]

Křivku je možné rozdělit na čtyři oblasti, v nichž probíhají různé elektrochemické děje. V oblasti křivky I dochází se zvyšujícím se napětím k lineárnímu nárůstu proudu. V tomto režimu dochází k anodickému leptání a vzniku porézního křemíku. Mechanismus elektrochemického rozpouštění a vzniku PS není stále plně vysvětlen a existuje pro něj řada teorií. Většina teorií se však shoduje, že pro anodické leptání je potřeba přítomnost elektronových děr. Proto je výhodné pro přípravu PS používat dopované substráty typu p. Jedním z navržených mechanismů je mechanismus podle Lehmanna a Göseleho. Podle něj dochází k tzv. divalentnímu elektrochemickému rozpouštění křemíku [26], které je možné souhrnně popsat rovnicí:

$$\mathrm{Si} + 6\ \mathrm{F^-} + 2\ \mathrm{H^+} + 2\ \mathrm{h^+} \rightarrow \mathrm{SiF_6^{2-}} + \mathrm{H_2}. \tag{1.17}$$

Navržený mechanismus předpokládá povrch pokrytý hydridovými vazbami [24]. Aktivní částice v roztoku kyseliny fluorovodíkové účastnící se rozpouštění mohou být molekuly HF, dimery $(\mathrm{HF})_2$ a hydrogendifluoridové anionty $\mathrm{HF_2^-}$ [26]. Při přivedení kladného napětí na křemík se kladně nabité díry koncentrují na rozhraní křemík/elektrolyt a umožňují přístup nukleofilních částic ($\mathrm{F^-}$, $\mathrm{HF_2^-}$) z roztoku [27]. Reakci na anodě je možné popsat rovnicí:

$$= \mathrm{SiH_2} + \mathrm{F^-} + \mathrm{h^+} \rightarrow = \mathrm{SiFH_2^\bullet}. \ [2] \tag{1.18}$$

Po vytvoření Si-F vazby reaguje vzniklý reakční meziprodukt s dalším fluoridovým aniontem za injekce elektronu a uvolnění molekuly vodíku. Rovnice této reakce je:

[1] V analytické chemii je zvykem značit napětí při voltametrii *E*. Z důvodu možné záměny s energií je zde však použito značení *U*.

[2] Dvojitá čára v rovnici neznačí dvojnou vazbu, nýbrž dvě kovalentní vazby k dalším atomům Si v krystalové mřížce (viz schéma na obr. 1.5).

$$= \mathrm{SiFH_2^{\bullet}} + \mathrm{F^-} \rightarrow = \mathrm{SiF_2} + \mathrm{H_2} + \mathrm{e^-}. \tag{1.19}$$

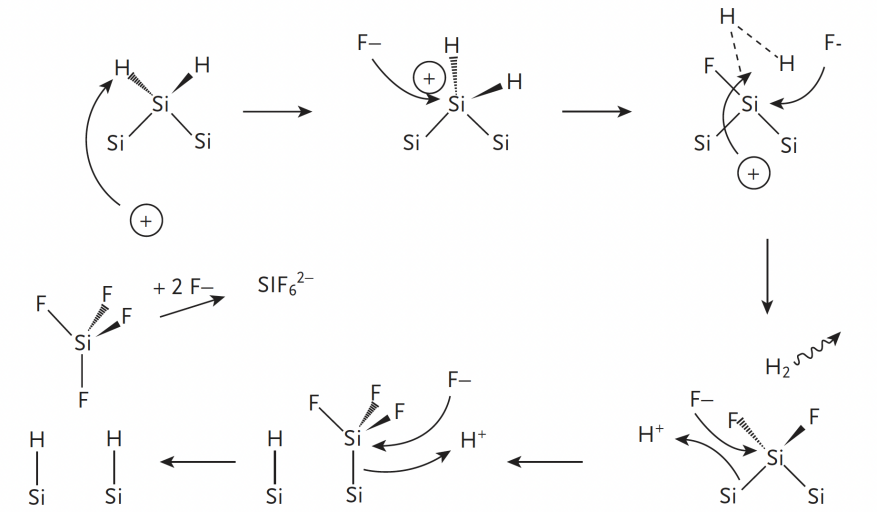
Následující kroky mechanismu jsou již čistě chemické reakce. Díky silnému polarizačnímu efektu atomů fluoru jsou oslabeny zadní kovalentní vazby Si-Si v mřížce a atom křemíku může být tak ještě snáz napaden fluoridovými ionty. Dojde tak k nukleofilnímu ataku zbylých dvou křemíkových vazeb fluoridovými anionty, až dojde k odtržení $\mathrm{SiF_4}$. Reakci vzniku $\mathrm{SF_4}$ lze souhrnně popsat rovnicí:

$$= \mathrm{SiF_2} + 2\ \mathrm{HF} \rightarrow = \mathrm{SiH} + \mathrm{SiF_4}. \tag{1.20}$$

Posledním krokem mechanismu je chemická reakce vzniklého $\mathrm{SF_4}$ s HF popsaná rovnicí:

$$\mathrm{SiF_4} + 2\ \mathrm{HF} \rightarrow \mathrm{SiF_6^-} + 2\ \mathrm{H^+}. \tag{1.21}$$

Průběh celého reakčního mechanismu je znázorněn na obrázku 1.5.



Obrázek 1.5: Mechanismus elektrochemického leptání křemíku, převzato z [1]

Ke tvorbě porézního křemíku dochází až do hodnoty napětí, kdy proud dosáhne kritické hodnoty označené v křivce jako I_{PS}. Tato hodnota se projevuje na voltametrické křivce jako lokální proudové maximum [3]. V oblasti II voltametrické křivky začne probíhat tvorba oxidu podle rovnice:

$$\mathrm{Si} + 2\ \mathrm{H_2O} + 4\ \mathrm{h^+} \rightarrow \mathrm{SiO_2} + 4\ \mathrm{H^+}. \tag{1.22}$$

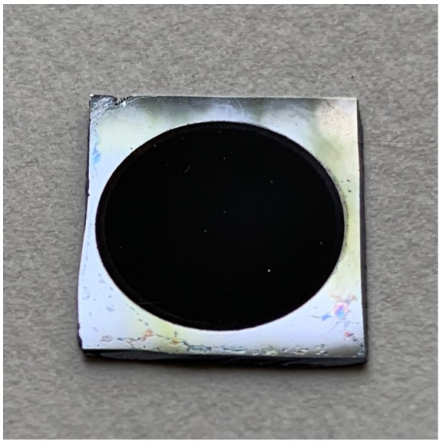
Vznikající oxidová vrstva na povrchu způsobí, že vzroste odpor, a tudíž dojde k poklesu proudu. V oblasti III dochází se zvyšováním napětí opět k růstu proudu, nad hodnoty I_{PS}. V tomto režimu probíhá opět leptání. Děj se označuje jako tzv. electropolishing a dochází při něm k rozpouštění oxidu křemičitého podle rovnice 1.16 na povrchu a k izotropnímu odstraňování atomů křemíku [1]. Navrženým mechanismem rozpouštění křemíku je tzv. tetravalentní rozpouštění, které popisuje celková rovnice:

$$\mathrm{Si} + 6\ \mathrm{F^-} + 4\ \mathrm{h^+} \rightarrow \mathrm{SiF_6^{2-}}. \tag{1.23}$$

V tomto režimu probíhá rozpuštění až do dosažení druhého proudového maxima, označeného na křivce I_{ox}. V oblasti IV následuje další pokles proudu na ustálenou hodnotu. Při velmi vysokých potenciálech pak začne docházet k oscilacím proudu. V této oblasti nejsou již mechanismy elektrochemických reakcí jednoznačně popsány.

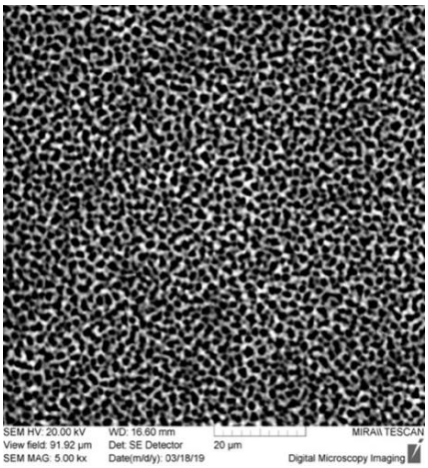
1.2.2 Fyzikální vlastnosti porézního křemíku

Vzhled porézního křemíku je závislý na způsobu přípravy [1]. Elektrochemicky připravený porézní křemík je vzhledem černý, šedý, nebo hnědý materiál. Ukázka porézního křemíku připraveného elektrochemickým leptáním povrchu krystalického křemíku je na obrázku 1.6.

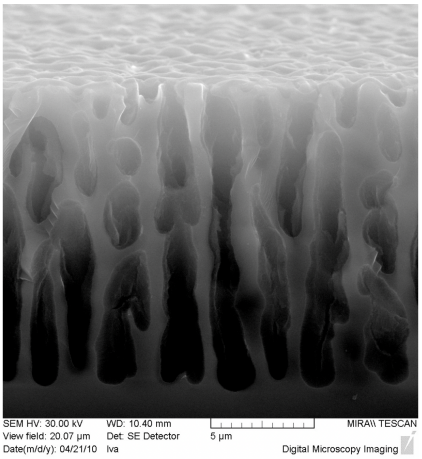


Obrázek 1.6: Porézní křemík na povrchu krystalického křemíku

Významnou vlastností tohoto materiálu je jeho porézní struktura. Tu je možné pozorovat např. pomocí SEM mikroskopie (viz obr. 1.7). Podle velikosti pórů je možné klasifikovat materiál jako mikroporézní (<2 nm), mezoporézní (2–50 nm), nebo makroporézní (>50 nm). Celkový vnitřní povrch pórů může dosahovat obrovských rozměrů, u mikroporézních vzorků až 800 $m^2 \cdot g^{-1}$ [28]. Morfologie pórů je závislá jednak na charakteru použitého křemíkového substrátu, a pak také na podmínkách leptání. Ve většině případů jsou póry uzavřené na jedné straně, mohou být ale i úplně uzavřené. Je možné připravit i membránové struktury, jejichž póry jsou průchozí a otevřené na obou koncích. Tvar pórů může být kulatý, případně lomený. Orientace pórů vzhledem k povrchu může být buď kolmo, nebo diagonálně. Orientace a tvar pórů jsou závislé na orientaci krystalografických rovin použitého křemíkového substrátu [29]. V případě vzorků porézního křemíku připravených z křemíku s orientací (100) mají tendenci vznikat póry kolmo k povrchu, u substrátů (111) pak póry diagonální, u kterých často dochází k větvení. Ukázka morfologie porézního křemíku je na obrázku 1.7.



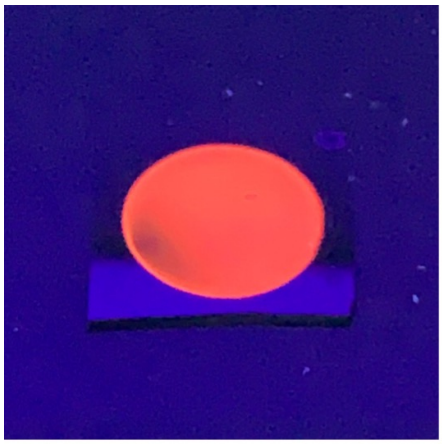
(a) SEM snímek porézní struktury PS, převzato z [9]



(b) SEM snímek pórů PS v řezu, převzato z [4]

Obrázek 1.7: Morfologie porézního křemíku

Nejpozoruhodnější vlastností porézního křemíku je jeho fotoluminiscence ve viditelné části spektra za pokojové teploty [23]. V porézní matrici jsou přítomné nanostrukturní útvary, a z toho důvodu je možné porézní křemík zařadit mezi nanomateriály. Přítomnost nanokrystalů výrazně ovlivňuje fyzikální vlastnosti materiálů a je jedním z hlavních důvodů, proč se optické vlastnosti krystalického a porézního křemíku významně liší. Krystalický křemík je polovodič s nepřímým zakázaným pásem a k optickým přechodům, tedy fotoluminiscenci, je třeba, aby došlo k interakci s mřížkovou vibrací, tzv. fononem. Fotoluminiscence krystalického křemíku je tak za běžných podmínek extrémně slabá a lze ji zpravidla pozorovat pouze při teplotách kapalného helia. Vzhledem k šířce zakázaného pásu krystalického křemíku (E_g= 1,12 eV [30]) je fotoluminiscence v infračervené části spektra a za běžných podmínek nepozorovatelná. Fotoluminiscence porézního křemíku je posunuta do červené-oranžové části viditelného spektra a lze ji snadno pozorovat i při pokojové teplotě. Příklad fotoluminiscence porézního křemíku při excitaci UV zářením je na obr. 1.8.



Obrázek 1.8: Fotoluminiscence porézního křemíku

Fotoluminiscence porézního křemíku se vysvětluje nejčastěji právě přítomností nanokrystalů. Pro samotný mechanismus vzniku viditelné fotoluminiscence

porézního křemíku bylo navrženo několik teorií [23]. Prvotní teorie jsou založené na kvantovém rozměrovém jevu, který je možné pozorovat u nanokrystalických polovodičů [31]. Nanokrystal lze v prvním přiblížení považovat za potenciálovou jámu, vlastní energie elektronu jsou zde dány vztahem:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m_e L^2} n^2, \tag{1.24}$$

kde $\hbar = 1{,}054572 \cdot 10^{-34}$ J·s [32] je redukovaná Planckova konstanta, n je kvantové číslo energetické hladiny, $m_e = 9{,}109382 \cdot 10^{-31}$ kg [32] je hmotnost elektronu a L je rozměr (šířka) potenciálové jámy, tedy nanokrystalu. Ze vztahu 1.24 je vidět, že se zmenšujícím se rozměrem nanokrystalu se posouvají energetické hladiny k vyšším hodnotám, a tedy i fotoluminiscence se posouvá k vyšším frekvencím, tedy do viditelné části spektra. Dalším důsledkem kvantového rozměrového jevu je relaxace výběrových pravidel pro k vektor. Lokalizace elektronů v nanokrystalu vede, vzhledem k Heisenbergovým relacím neurčitosti, k delokalizaci elektronu v k-prostoru. Tím se výrazně zvyšuje pravděpodobnost nepřímých přechodů. Tento model poměrně dobře vysvětluje posun fotoluminiscence z infračervené do viditelné oblasti a významný nárůst kvantového výtěžku fotoluminiscence, nicméně selhává při vysvětlení posunů fotoluminiscenčních pásů v závislosti na vnějších podmínkách, podmínkách leptání a povrchových úpravách materiálu [33].

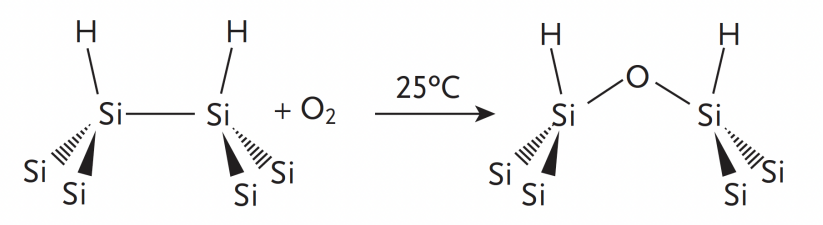
Pozdější teorie fotoluminiscence porézního křemíku vysvětlují tento jev emisí z povrchových stavů [34, 33, 23]. Podle této teorie vychází luminiscence z povrchových atomů křemíkových nanokrystalů, které jsou na rozdíl od vnitřních atomů vystaveny jinému působení. Vzhledem k nanorozměrům jsou vazebné délky a úhly mezi povrchovými atomy deformované, což vede k nepravidelnostem a defektům v povrchu. Přítomností defektů vznikají energetické hladiny i uvnitř zakázaných pásů, na nichž mohou být zachyceny elektrony nebo díry. Ty se mohou účastnit zářivé rekombinace a přispívat tak k fotoluminiscenci. Vlivem povrchových stavů dochází k posunu vlnových délek k vyšším hodnotám, což je opačný trend, a povrchové stavy tak působí opačně než kvantový rozměrový jev [7]. V posledních letech byly navrženy pokročilejší modely, např. vibronový model, které předpokládají vzájemný vliv obou dvou jevů na zářivé a nezářivé relaxační procesy, které jsou zodpovědné za fotoluminiscenci porézního křemíku [35].

1.2.3 Chemické vlastnosti porézního křemíku

Chemické vlastnosti porézního křemíku se odvíjejí od chemických vazeb, jež jsou v tomto materiálu přítomny [36]. Hlavním typem vazeb, které se v čerstvě připraveném PS vyskytují, jsou vazby Si-H na povrchu, a pak vazby Si-Si ve vnitřním skeletu. Oba dva typy vazeb způsobují, že porézní křemík působí jako redukční činidlo a je poměrně reaktivní materiál [37]. Vzhledem k porozitě a obrovskému vnitřnímu povrchu je PS snadno přístupný vodě a vzdušnému kyslíku, které mohou povrch PS oxidovat. K oxidaci dochází poměrně snadno vzhledem k vyšší stabilitě Si-O vazeb ve srovnání s Si-H vazbami [36, 38]. Reakcí PS s vodou vzniká vodík podle rovnice:

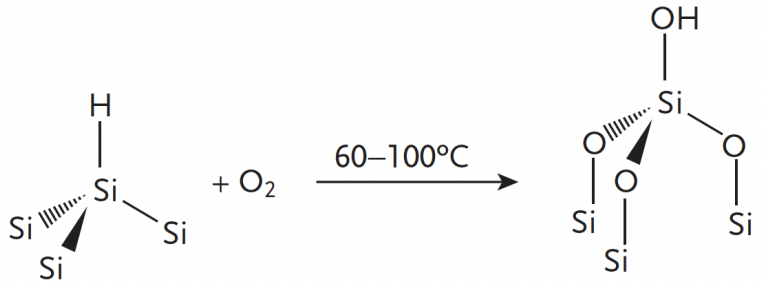
$$\mathrm{Si} + 2\ \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{SiO_2} + 2\ \mathrm{H_2}. \tag{1.25}$$

Reakcí PS s kyslíkem jsou oxidovány vazby Si-Si a Si-H za vzniku vazeb Si-O-Si a Si-OH, a dochází tak k postupné tvorbě oxidu křemičitého. Mechanismus oxidace je závislý na teplotě, ale také například na vlhkosti vzduchu. K oxidaci vzdušným kyslíkem dochází již za pokojových teplot. Za nízkých teplot dochází primárně k oxidaci vazeb Si-Si a tvorbě můstků Si-O-Si. Schéma oxidace je na obrázku 1.9.



Obrázek 1.9: Oxidace PS-H při pokojové teplotě, převzato z [36]

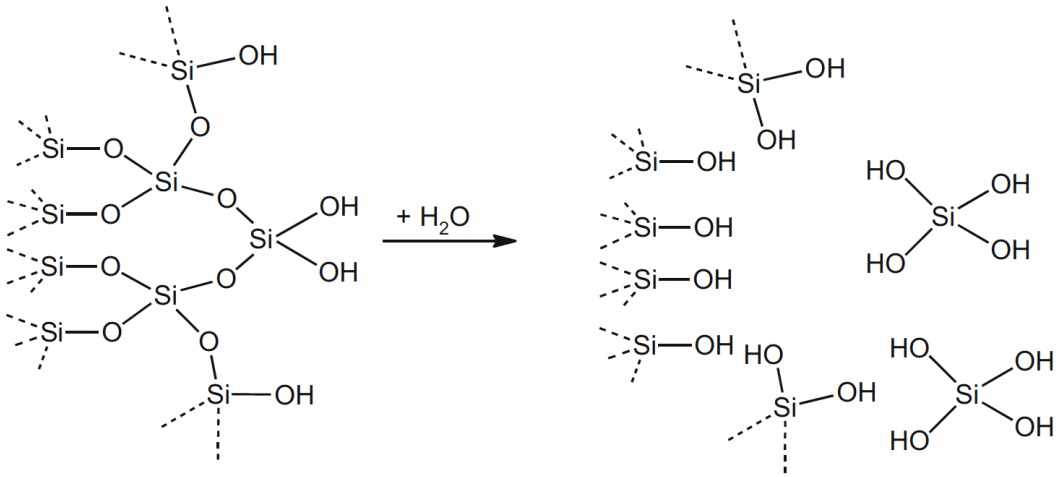
Za zvýšených teplot je rychlost oxidace výrazně větší. Při teplotách mezi 60 a 100 °C dochází kromě oxidace vazeb křemíkového skeletu rovněž k oxidaci povrchových Si-H vazeb na Si-OH. Díky vazbám Si-OH se pak povrch PS stává více hydrofilní. Schéma oxidace při těchto teplotách je na obrázku 1.10. Při teplotách nad 200 °C pak dochází k úplné oxidaci vazeb a tvorbě SiO_2.



Obrázek 1.10: Oxidace PS-H při zvýšené teplotě, převzato z [36]

Povrch PS je možné oxidovat působením dalších oxidačních činidel, např. peroxidu vodíku nebo ozonu. Oxidace peroxidem vodíku v kapalné fázi a ozonem v plynné fázi při pokojové teplotě probíhá podle stejného schématu jako oxidace vzdušným kyslíkem za zvýšených teplot [39].

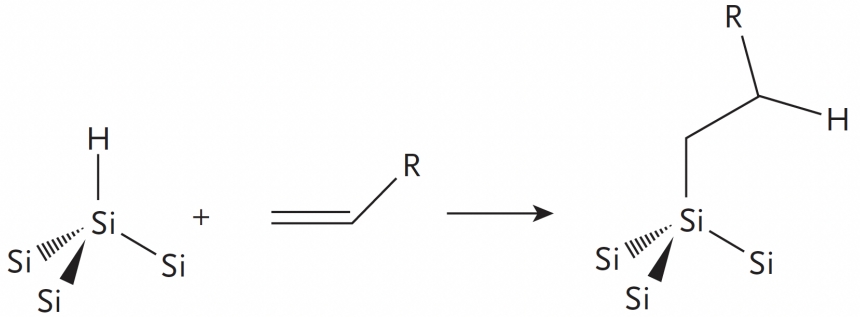
Vzhledem k polární povaze Si-OH vazeb je oxidovaný povrch, na rozdíl od standardního PS, hydrofilní [36]. Polarita vazby navíc činí oxidovaný PS poměrně přístupným k nukleofilním substitucím. Oxidovaný porézní křemík tak může hydrolyzovat ve vodných roztocích podle schématu na obrázku 1.11.



Obrázek 1.11: Hydrolýza oxidovaného PS, převzato z [37]

Dalším příkladem nukleofilní substituce na oxidovaném PS je silanizace, což je reakce s organosilany, kterou je možné využít pro funkcionalizaci povrchu PS.

V chemii porézního křemíku jsou dále významné vazby Si-C [37, 40]. Tato vazba je vzhledem k nižší elektronegativitě uhlíku méně náchylná k nukleofilním atakům než vazba Si-O. Nejběžnějšími reakcemi vzniku vazby Si-C jsou hydrosilylace, reakce s alkylhydridy nebo reakce s Grignardovými činidly. Hydrosilylace je reakce PS s alkeny, při níž dochází k adici Si-H na dvojnou vazbu alkenu. Reakci je často třeba katalyzovat, např. UV zářením, tepelně nebo přidáním Lewisových kyselin. Schéma reakce je na obrázku 1.12.



Obrázek 1.12: Hydrosilylace PS-H, převzato z [36]

Porézní křemík dále reaguje s řadou organických sloučenin jako aldehydy, ketony, chinony, dimethylsulfoxid a další.

1.3 Optické senzory na bázi PS

Při interakci plynných a kapalných analytů s porézním křemíkem může díky porozitě a obrovskému vnitřnímu povrchu docházet u plynných látek k adsorpci na povrch, u kapalných pak k zaplnění pórů [41]. Interakce plynných a kapalných analytů v porézní matrici ovlivňují elektrické a optické vlastnosti porézního

křemíku, čehož je možné využít pro konstrukci receptorů chemických senzorů. Nejvíce studovanými jsou pak optické senzory založené na měření fotoluminiscence PS.

1.3.1 Princip fotoluminiscenčních senzorů

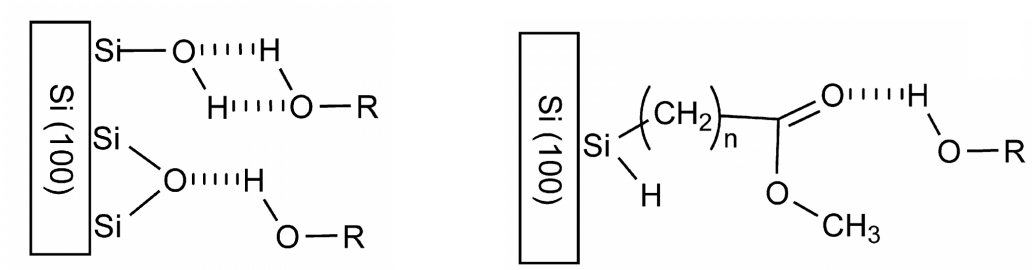
Optické senzory na bázi PS využívají toho, že interakcí většiny analytů dochází k poklesu intenzity fotoluminiscence. Tento jev se označuje jako zhášení fotoluminiscence. Existuje řada teorií pro vysvětlení zhášení fotoluminiscence. Mechanismus zhášení je závislý jednak na typu interakce analytu s povrchem (reverzibilní vs. ireverzibilní), a pak také na tom, jestli ke zhášení dochází v kapalné, nebo plynné fázi. Navrženým mechanismem pro zhášení v kapalné fázi je tzv. dielektrické zhášení excitonu [42]. Pravděpodobnost zářivé rekombinace je ovlivněna relativní permitivitou (dielektrickou konstantou) prostředí. V případě přítomnosti kapalného analytu v porézní matrici se zvýší relativní permitivita prostředí, čímž dochází k efektivnějšímu stínění interakce mezi elektronem a dírou, a tudíž ke snížení pravděpodobnosti rekombinace. Při měření v plynné fázi je však koncentrace analytu v pórech dána termodynamickou rovnováhou mezi plynnou a kapalnou fází, kdy dochází ke kapilární kondenzaci analytu v pórech [41].

1.3.2 Rozpoznávací vlastnosti PS senzorů

Vzhledem k reaktivitě povrchu porézního křemíku je možné jeho povrch chemicky upravit řadou metod. Při změně povrchových vlastností může dojít jednak ke zvýšení stability povrchu, a jednak ke změně interakcí povrchu vůči určitým analytům [43]. Chemické úpravy většinou spočívají v nahrazení reaktivních vazeb Si-H stabilnějšími Si-O a Si-C vazbami. U chemicky modifikovaných povrchů se pak zhášení fotoluminiscence mohou účastnit i přenosy energie a náboje [23]. Připojením určitých funkčních skupin na povrch mohou být tedy významně pozměněny rozpoznávací vlastnosti senzoru.

Nejjednodušší cestou, jak upravit povrch porézního křemíku, je oxidace. Ta se může provést jednou z cest popsaných v kapitole 2.1.3. Oxidací dochází k zavedení hydroxylových skupin Si-OH, čímž se změní povaha povrchu z hydrofobního na hydrofilní. U polárních analytů, např. alkoholů, může pak docházet k polárním interakcím se silanolovými skupinami [43]. Tyto interakce způsobují, že analyt při nízkých koncentracích neproniká do pórů, ale váže se k polárním skupinám. Interakce alkoholu s oxidovaným povrchem jsou znázorněny na obrázku 1.13a.

Druhou nejběžnější metodou modifikace rozpoznávacích vlastností porézního křemíku je připojení molekul nesoucích funkční skupiny. Pro tento účel je možné použít některou z reakcí popsaných v kapitole 2.1.3. Nejběžnější modifikací tohoto druhu je hydrosilylace. Hydrosilylaci lze použít k zavedení polárních i nepolárních skupin na povrch. Podle charakteru navázané skupiny se odvíjí i rozpoznávací vlastnosti senzoru. Příklad interakce mezi hydrosilylovaným povrchem s esterovou skupinou a alkoholem je znázorněn na obrázku 1.13b.



(a) Interakce oxidovaného povrchu s alkoholy

(b) Interakce hydrosilylovaného povrchu s alkoholy

Obrázek 1.13: Interakce na povrchu modifikovaných povrchů PS, převzato z [43]

Úpravu rozpoznávacích vlastností senzorových prvků je možné využít pro konstrukci senzorových polí. V senzorovém poli interaguje měřený analyt s více senzory naráz. Od každého senzoru pak získáváme rozdílnou senzorovou odezvu danou interakcemi mezi analytem a povrchem senzorového prvku [14]. Zvýšením počtu senzorových prvků se výrazně zvyšuje množství získaných informací. Výstupem měření jsou pak multivariantní data ve formě senzorových odezev různého charakteru. Analýzou a vyhodnocováním multikomponentních dat se zabývá disciplína zvaná chemometrie. V případě, že nás zajímají pouze kvalitativní informace o analytu, se ke zpracování dat používají metody rozpoznávání vzoru, kdy se naměřené senzorové odezvy srovnávají se vzorovými daty [44]. Mezi tyto metody patří např. shluková analýza, metoda neuronových sítí nebo analýza hlavních komponent (PCA). Pro kvantitativní vyhodnocení multivariantních dat slouží statistické metody jako např. regrese hlavních komponent (PCR).

1.3.3 Měření a vyhodnocování senzorových odezev

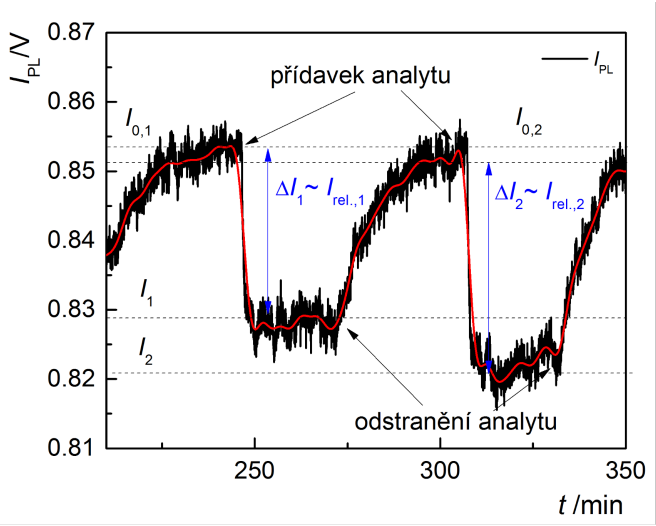
Měření senzorové odezvy spočívá v měření změny intenzity fotoluminiscence před interakcí analytu se senzorem a po ní. Průběh zhášení fotoluminiscence po přídavku analytu je možné přibližně popsat exponenciální funkcí. Zhášení fotoluminiscence je úměrné koncentraci analytu v systému, čehož je možné využít pro kalibraci. U naměřeného signálu se jako hodnota intenzity na daném úseku odezvy bere průměrná hodnota signálu vypočtená podle 1.2. Pro zhodnocení velikosti senzorové odezvy je praktické použít relativní intenzitu zhášení definovanou jako:

$$I_{\mathrm{rel}} = \frac{\Delta I}{I_0}, \tag{1.26}$$

kde ΔI je změna intenzity v důsledku přídavku analytu a I_0 je počáteční intenzita fotoluminiscence před přidáním analytu. Z hodnot změn relativních intenzit v závislosti na koncentraci analytu je pak možné sestavit kalibrační křivky senzorové odezvy na daný analyt.

Měření senzorové odezvy na daný analyt je možné provádět různými experimentálními postupy. Základním postupem je tzv. sekvenční (neaditivní) přidávání analytu. Při tomto způsobu je měřena senzorová odezva na určitý přídavek analytu. Po změření této senzorové odezvy je analyt odstraněn ze systému a senzorová

odezva je při reverzibilním průběhu ustálena na stabilní hodnotě. Po ustálení signálu senzoru je možné změřit další přídavek. Ukázková senzorová odezva v případě sekvenčního dávkování analytu na dva různé přídavky je na obrázku 1.14.



Obrázek 1.14: Senzorová odezva a její vyhodnocování při sekvenčním dávkování

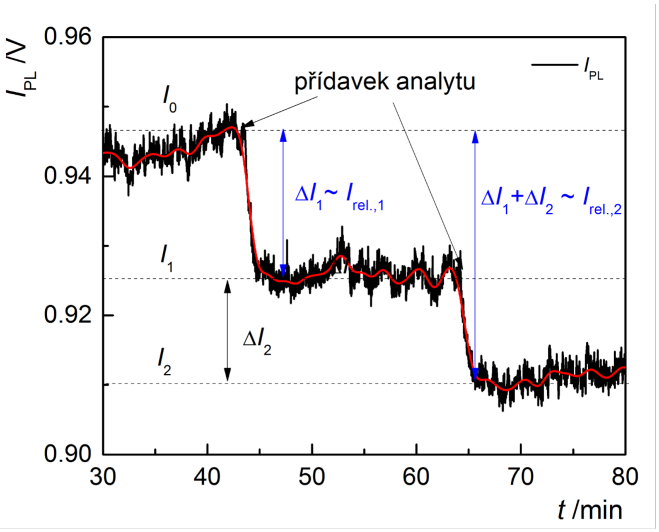
V případě sekvenčního dávkování je relativní intenzita zhášení pro n-tý přídavek dána jako rozdíl hodnoty před a po přidání analytu dělené původní intenzitou regenerovaného senzoru, tzn.

$$I_{\mathrm{rel},n} = \frac{I_n - I_{0,n}}{I_{0,n}} = \frac{\Delta I_n}{I_{0,n}}, \tag{1.27}$$

kde $I_{\mathrm{rel},n}$ je hodnota relativního zhášení pro n-tý přídavek analytu, I_n je hodnota intenzity po přidání n-tého přídavku a $I_{0,n}$ je hodnota intenzity před n-tým přídavkem (viz obrázek 1.14).

Sekvenční způsob dávkování analytu do systému je možné využít i pro měření opakovatelnosti. Přidávání analytu, regenerace senzorového pole a výpočet senzorových odezev probíhá stejným způsobem, jen s tím rozdílem, že je opakovaně přidáván stejný přídavek analytu. Pro určení opakovatelnosti se měří zpravidla 10–12 senzorových odezev na stejný přídavek.

Druhým postupem, jak lze provádět měření senzorové odezvy na daný analyt, je tzv. aditivní způsob. V tomto případě je analyt postupně dávkován do systému a po ustálení nové hodnoty signálu se přidává další dávka analytu. Celková koncentrace analytu v systému se určí součtem jednotlivých přídavků. Typická senzorová odezva při aditivním dávkování analytu do aparatury je na obrázku 1.15. U aditivního postupu je analyt odstraněn z měřicího systému až po změření kalibrační křivky.



Obrázek 1.15: Senzorová odezva a její vyhodnocování při aditivním dávkování

Vzhledem k tomu, že analyt zůstává v aparatuře, je třeba pro výpočet relativního zhášení příslušející novému přídavku analytu sečíst vypočtené relativní zhášení se všemi předchozími hodnotami zhášení. Dílčí přírůstek relativního zhášení je dán jako rozdíl intenzit dělený původní hodnotou intenzity před prvním přídavkem I_0, tedy:

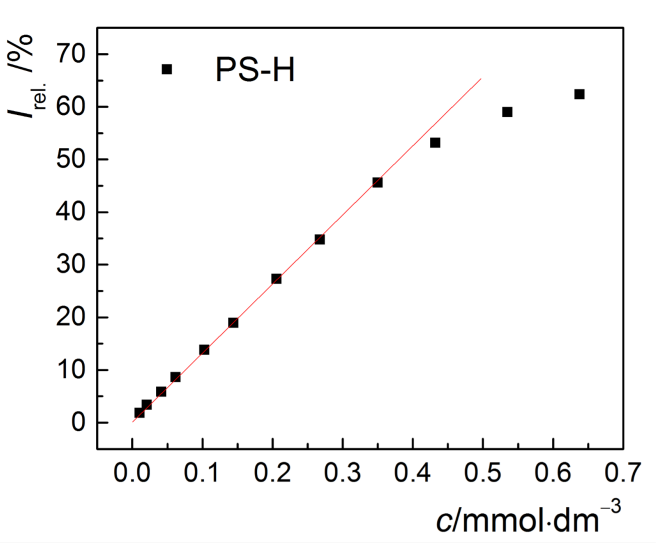
$$\Delta I_{\mathrm{rel},k} = \frac{I_k - I_{k-1}}{I_0} = \frac{\Delta I_k}{I_0}, \tag{1.28}$$

kde $\Delta I_{\mathrm{rel},k}$ je k-tý přírůstek relativního zhášení (viz obrázek 1.15). Hodnota relativního zhášení pro n-tý přídavek analytu je pak dána:

$$I_{\mathrm{rel},n} = \sum_{k=1}^{n} \Delta I_{\mathrm{rel},k}. \tag{1.29}$$

1.3.4 Vyhodnocení senzorových parametrů

Pro určení statických parametrů senzoru jsou stěžejní hodnoty relativního zhášení fotoluminiscence. Z nich je třeba sestavit kalibrační křivku, která představuje závislost I_{rel} na nominální koncentraci analytu v systému. V optimálním případě by měly body vykazovat lineární trend. U vyšších koncentrací pak často dochází k odklonu od linearity, kdy dochází k nasycení senzoru sledovaným analytem. Citlivost senzoru je možné určit ze směrnice lineární části kalibrační křivky, např. lineárním fitem. Při fitování se používá extrapolace $I_{\mathrm{rel}}(0) = 0$. Ukázka kalibrační křivky a jejího fitování je na obrázku 1.16.



Obrázek 1.16: Ukázka kalibrační křivky PS senzorového prvku

Pro výpočet LOD a LOQ je třeba znát směrodatnou odchylku signálu s_I. Tu je možné vypočítat pomocí vztahu 1.3 z naměřených dat, případně pomocí funkcí ve specializovaných programech. Mez detekce se pak určí pomocí vztahu 1.12, mez stanovitelnosti pomocí vztahu 1.14. Vzhledem k použití relativní intenzity zhášení je třeba použít i relativní směrodatnou odchylku zhášení δ_I pro výpočet LOD (LOQ) danou:

$$\delta_I = \frac{s_I}{I_0}, \tag{1.30}$$

kde s_I je směrodatná odchylka intenzity zhášení. Pro výpočet chyb LOD je pak třeba využít vztah pro propagaci chyby:

$$s_{\mathrm{LOD}} = \mathrm{LOD} \cdot \sqrt{\left(\frac{s_X}{X_{\mathrm{LOD}}}\right)^2 + \left(\frac{s_S}{S}\right)^2}. \tag{1.31}$$

S uvážením $s_X = \delta_I$ a $X_{\mathrm{LOD}} = 3 \cdot s_X$ dostává pak vztah pro chybu tvar:

$$s_{\mathrm{LOD}} = \mathrm{LOD} \cdot \sqrt{\frac{1}{9} + \left(\frac{s_S}{S}\right)^2}. \tag{1.32}$$

Obdobným způsobem by se pak počítala chyba pro LOQ.

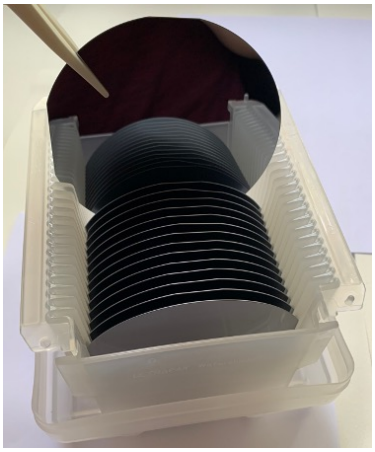
Pro určení senzorových parametrů k určení opakovatelnosti jsou hodnoty relativních intenzit zhášení vyneseny do sloupcového grafu, kde je možné srovnat velikosti zhášení při opakovaném dávkování. Podle vztahu 1.5, případně pomocí funkce v softwaru, se vypočte směrodatná odchylka s_n, ze které se dá dále vypočítat relativní odchylka měření δ_n a limit opakovatelnosti r podle vztahů 1.6 a 1.15.

2. Experimentální část

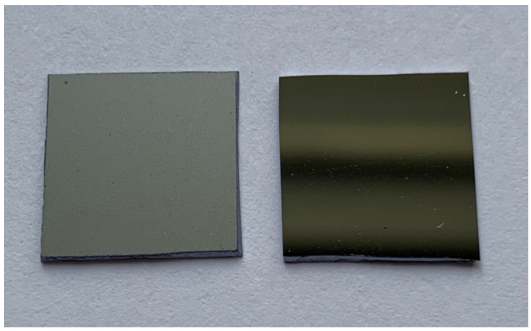
V experimentální části jsou uvedeny a stručně popsány veškeré experimentální metody použité pro přípravu a zkoumání vlastností senzorových prvků na bázi porézního křemíku. U metod je stručně popsán účel jejich využití a použité experimentální vybavení, stejně jako popis samotného měřicího procesu.

2.1 Použité chemikálie a vybavení

Při experimentech a pro přípravu senzorových prvků byly používány dopované krystalické křemíkové substráty ve výchozí formě desek (viz obr. 2.1a). Pro samotné experimenty byly desky nařezány pomocí diamantového nože na čtvercové destičky o rozměrech cca 12 × 12 mm (viz obr. 2.1b). Pro měření a přípravu senzorových prvků byla využívána leštěná strana desky.



(a) Výchozí křemíkové desky



(b) Nařezaná křemíková destička

Obrázek 2.1: Úprava křemíkových desek pro experimenty

Během této práce byly použity různé křemíkové substráty, všechny jsou shrnuty v tabulkách 2.1 a 2.2.

Tabulka 2.1: Použité Si substráty typu p

označení	p-Si	p^+-Si
typ	p	p^+
dopant	bor	bor
kryst. orientace	(100)	(100)
$d/\mu m$	525 ± 38	475 ± 25
$\varrho_{el}/\Omega{\cdot}cm$	6,0–12,0	0,075–0,100
výrobce	ON Semiconductor, ČR	ITME, PL

Tabulka 2.2: Použité Si substráty typu n

označení	n-Si (100)	n-Si (111)	n^+-Si
typ	n	n	n^+
dopant	fosfor	fosfor	fosfor
kryst. orientace	(100)	(111)	(100)
$d/\mu m$	525 ± 20	525 ± 25	381 ± 25
$\varrho_{el}/\Omega{\cdot}cm$	3,0–10,0	7,0–14,0	0,0300–0,0315
výrobce	Terosil, a.s., ČR	ON Semiconductor, ČR	Terosil, a.s., ČR

Pro přípravu vzorků PS a během jednotlivých měření byly použity chemikálie uvedené v tabulce 2.3.

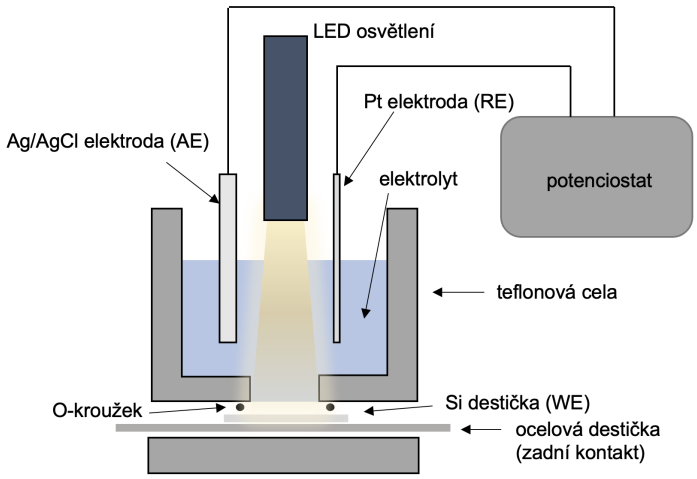
Tabulka 2.3: Použité chemikálie

látka	čistota	$\frac{M}{g \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\varrho}{g \cdot cm^{-3}}$	výrobce
dusík	4,6	14,06	0,0011	Linde
argon	4,6	39,94	0,0018	Linde
kys. fluorovodíková	40 %	20,01	1,13	Lachema
peroxid vodíku	p.a.	34,02	1,463	Penta
methanol	p.a.	32,04	0,791	Lachema
ethanol	pro UV	46,07	0,789	Lachema
propan-1-ol	p.a.	60,1	0,803	Lachema
propan-2-ol	p.a.	60,10	0,780	Lachema
butan-1-ol	pro UV	74,12	0,810	Merck
butan-2-ol	p.a.	74,12	0,810	Reanal
2-methylpropan-1-ol	p.a.	74,12	0,800	Roth
2-methyl-propan-2-ol	p.a.	74,12	0,775	Penta
pentan-1-ol	p.a.	88,15	0,810	Lachema
hexan-1-ol	98 %	102,18	0,814	Penta
methyl-10-undecenoát	96 %	198,30	0,882	Sigma-Aldrich
11-bromo-1-undecen	95 %	233,19	1,063	Sigma-Aldrich
10-undecen-1-ol	98 %	170,29	0,850	Sigma-Aldrich
eugenol	99 %	164,20	1,065	Sigma-Aldrich
methyl-5-hexenoát	95 %	128,17	0,885	Sigma-Aldrich
allylbenzen	98 %	118,18	0,892	Sigma-Aldrich
allylamin	98 %	116,18	0,761	Sigma-Aldrich
n-hexan	pro UV	86,18	0,66	Roth
benzen	pro UV	78,11	0,879	Merck
toluen	pro UV	92,14	0,870	Lachema
ethylbenzen	p.a.	106,17	0,867	Sigma Aldrich
xylen	směs	106,16	0,865	Lachema

2.2 Lineární voltametrie Si

Pomocí lineární voltametrie byly zkoumány elektrochemické děje probíhající při leptání křemíkového substrátu. Pro tento účel byly použity vysoce dopované křemíkové substráty, p^+-Si a n^+-Si (viz tabulka 2.1 a 2.2).

Pro lineární voltametrii bylo použito tří-elektrodové experimentální uspořádání, jehož schéma je na obrázku 2.2. Jako pomocná elektroda (AE) byla použita argentchloridová elektroda s nafionovou membránou. Jako referenční elektroda (RE) byla použita Pt elektroda. Jako pracovní elektroda (WE) sloužila křemíková deska vodivě spojená se zadním ocelovým kontaktem. Napětí a proud během experimentu byly kontrolovány pomocí potenciostatu (Autolab, Metrohm). Experimenty byly prováděny v teflonové leptací cele (viz obrázek 2.3a). Pro zajištění osvětlení cely byl použit LED zdroj se třemi stupni intenzity osvětlení ($I_0 - 3I_0$). Experimentální uspořádání je na obrázku 2.3.



Obrázek 2.2: Schéma experimentálního uspořádání pro LV



(a) Teflonová cela pro LV



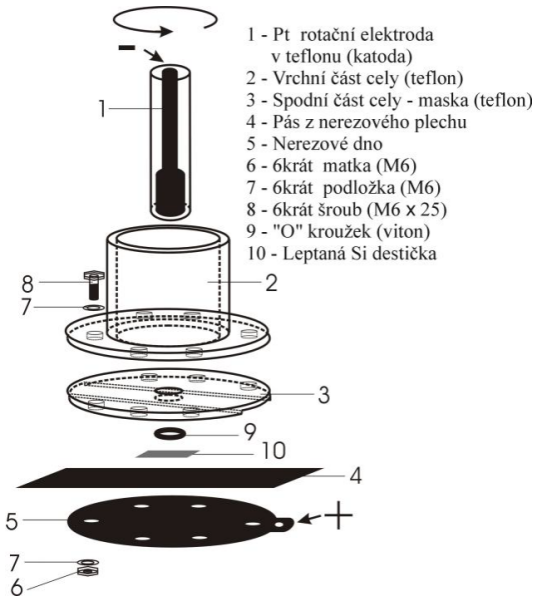
(b) Aparatura pro LV

Obrázek 2.3: Experimentální uspořádání pro LV Si

Jako elektrolyt byl použit 0,5M vodný roztok kyseliny fluorovodíkové. Později byla provedena měření s 0,5M vodným roztokem fluoridu amonného. Řízení experimentu bylo zajištěno pomocí softwaru NOVA. Měření byla prováděna v katodické i anodické oblasti v různých rozmezích napětí. Veškeré provedené voltametrické experimenty jsou popsány v příloze A, v tabulkách A.1 a A.2.

2.3 Příprava senzorových prvků na bázi PS

Elektrochemické leptání krystalického křemíku typu p bylo prováděno v teflonové cele vlastní výroby v dvouelektrodovém uspořádání podle schématu na obrázku 2.4a s využitím potenciostatu (zakázková výroba, M. Dušek), regulátoru otáček (zakázková výroba, M. Dušek) a rotační diskové platinové elektrody (zakázková výroba). Schéma aparatury a její snímek jsou na obrázku 2.4.



(a) Schéma použité leptací cely, převzato z [4]



(b) Snímek cely a rotační elektrody

Obrázek 2.4: Aparatura pro leptání Si desek

Před leptáním byla křemíková destička ponořena na cca 5 minut do roztoku kyseliny fluorovodíkové a ethanolu. Poté byla destička 3× propláchnuta v destilované vodě a 3× v ethanolu, usušena nad horkovzdušnou pistolí a umístěna do cely. Aparatura byla sestavena podle schématu na obrázku 2.4a. Leptána byla kruhová plocha o průměru 1 cm, tzn. plocha 0,785 cm^2. Cela byla následně naplněna elektrolytem. Jako elektrolyt byla použita směs kyseliny fluorovodíkové a ethanolu v objemovém poměru 1:2,5. Pro zajištění konstantní proudové hustoty během experimentu byl použit galvanostat (zakázková výroba, M. Dušek). Elektrické proudy nastavované na galvanostatu byly vypočteny vzhledem k leptané ploše vzorku. Vypočtené proudové hustoty jsou v tabulce 2.4.

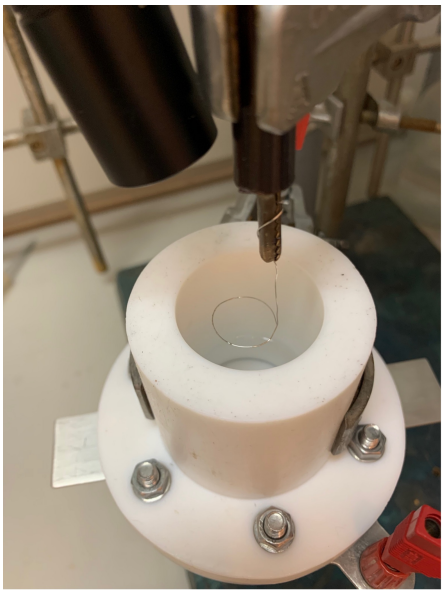
Tabulka 2.4: Použité proudové hustoty a jim odpovídající hodnoty proudu

j/mA·cm^{-2}	I/mA
1	0,785
2	1,571
5	3,927

Pro řízení rotace elektrody byl použit regulátor otáček (zakázková výroba, M. Dušek). Frekvence otáčení elektrody byla 20 ot·s^{-1}. Průběh experimentu byl kontrolován pomocí softwaru LabVIEW (National Instruments, USA). Pro kontrolu správného průběhu leptání se během experimentu zaznamenával průběh napětí v čase.

Veškeré senzorové prvky připravené pro diplomovou práci jsou shrnuty v příloze B. Pro přípravu většiny senzorových prvků byly používány křemíkové desky p-Si (viz tabulka 2.1). Na základě zkušeností z předchozích let bylo pro přípravu senzorových prvků použito elektrochemické leptání po dobu 30 minut při proudové hustotě 5 mA·cm^{-2}. Později byl pro přípravu senzorových prvků použit i vysoce dopovaný křemíkový substrát p^{+}-Si (viz tabulka 2.1). Pro jeho leptání bylo vzhledem k rozdílným vodivostním vlastnostem třeba vyzkoušet různé proudové hustoty a různé doby leptání (viz tabulka B.3).

Bylo připraveno i několik senzorových prvků z křemíkových desek typu n. Pro přípravu PS u křemíku typu n muselo být vzhledem k nutnosti osvětlení během reakce upraveno experimentální uspořádání. Namísto rotační platinové elektrody byla jako katoda použita platinová smyčka. Smyčka byla zhotovena z platinového drátu o odporu 0,2 Ω. Osvětlení během leptání bylo zajištěno pomocí LED zdroje nad teflonovou celou. Experimentální uspořádání pro leptání křemíku typu n je na obrázku 2.5.



Obrázek 2.5: Experimentální uspořádání pro leptání křemíku typu n

2.4 Funkcionalizace povrchu senzorových prvků

Některé z připravených vzorků PS byly dále chemicky funkcionalizovány pomocí vybraných metod pro modifikaci jejich rozpoznávacích vlastností. Pro funkcionalizaci bylo využito oxidace vzorků a hydrosilylační reakce, které se ukázaly po předchozích měřeních jako nejúčinnější.

2.4.1 Oxidace

Oxidace vzorků PS byla využita pro zavedení Si-O a Si-OH vazeb na povrch, a tak i jeho hydrofilizaci a modifikaci rozpoznávacích vlastností senzorového prvku. Navržený mechanismus oxidace porézního křemíku peroxidem vodíku je na obrázku 1.10 v teoretické části.

Pro oxidaci PS byla použita směs 30% roztoku peroxidu vodíku a ethanolu v objemovém poměru 1:1. Vzorek PS byl do této směsi ponořen a byl v ní nechán přes noc, cca 12 hodin. Poté byl vzorek vyjmut a 3× propláchnut v technickém ethanolu a ponechán k vyschnutí v exsikátoru.

2.4.2 Hydrosilylace

Hydrosilylace byla použita pro navázání alkylových řetězců na povrchu PS. Schéma hydrosilylační reakce je na obrázku 1.12 v teoretické části.

Reakce byly prováděny v křemenných baňkách [45]. Na začátku byla baňka propláchnuta n-hexanem. V křemenné baňce byl následně připraven roztok hydrosilylačního činidla. Pro reakci byly připravovány 0,1M roztoky činidla v 2 ml n-hexanu. Potřebný objem činidla v µl pro přípravu 2 ml 0,1M roztoku byl vypočten podle vztahu:

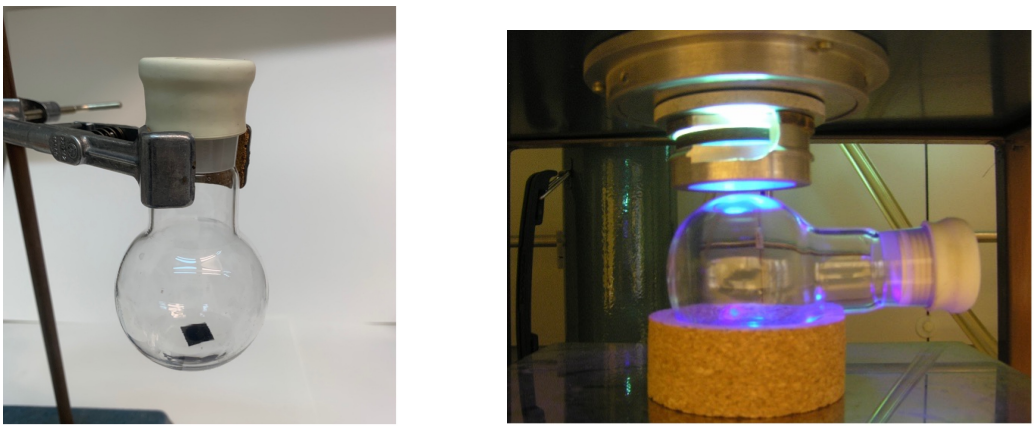
$$V = \frac{m}{\varrho} = \frac{c \cdot V_\mathrm{r} \cdot M}{\varrho} = \frac{0{,}1 \cdot 2 \cdot M}{\varrho}, \tag{2.1}$$

kde m je hmotnost činidla v g, ϱ je hustota činidla v g·cm^{-3}, c je molární koncentrace v mol·dm^{-3}, V_r je celkový objem roztoku v ml a M je molární hmotnost v g·mol^{-1}. Pro výpočty byly použity údaje v tabulce 2.3. Vypočtené objemy jednotlivých hydrosilylačních činidel jsou shrnuty v tabulce 2.5.

Tabulka 2.5: Odměřené objemy činidel pro přípravu 2 ml reakčního roztoku

činidlo	V/µl
methyl-10-undecenoát	45,0
10-undecen-1-ol	38,6
allylbenzen	26,8
allylamin	30,5
eugenol	30,8
11-bromo-1-undecen	43,8
methyl-5-hexenoát	30,0

Objem činidla byl odměřen pomocí mikropipety a poté přenesen do odměrné baňky na 2 ml. Objem baňky byl pak doplněn po rysku n-hexanem a obsah byl důkladně promíchán. Roztok byl pak z odměrné baňky přelit do křemenné reakční baňky. Baňka s připraveným roztokem byla poté po dobu pěti minut profukována argonem. Poté byl do reakčního roztoku v baňce ponořen vzorek PS a baňka byla umístěna pod UV lampu, kde byla po dobu 3 hodin ozařována. Po ukončení ozařování byl reakční roztok odlit a vzorek PS byl 3× propláchnut n-hexanem a poté ponechán k vyschnutí v exsikátoru. Snímky experimentálního uspořádání jsou na obrázku 2.6.



(a) Křemenná baňka s reakčním roztokem a vzorkem PS

(b) Ozařování vzorků UV světlem

Obrázek 2.6: Experimentální uspořádání pro hydrosilylaci PS

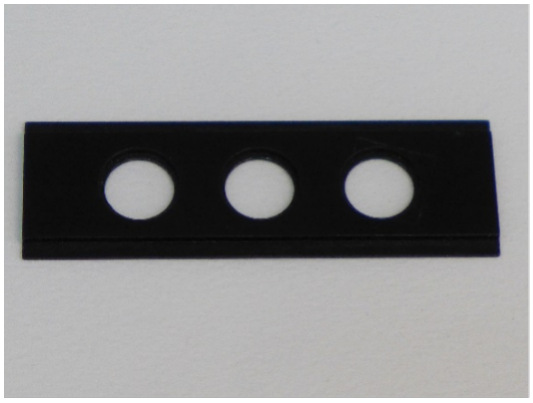
2.5 FTIR spektroskopie

Všechny připravené vzorky PS byly charakterizovány pomocí FTIR spektroskopie. FTIR spektra se měřila pomocí mikroskopu Nicolet iN10 (Thermo Scientific, viz obr. 2.7) na katedře chemické fyziky a optiky na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy. Pomocí mikroskopu byl kontrolován vzhled povrchu vzorku a měřena jeho FTIR spektra. Měření FTIR spekter se provádělo v transmisním módu. Jako pozadí bylo použito FTIR spektrum vzduchu měřené na referenční pozici.

Pro většinu měření byly použity tyto experimentální podmínky: 265 akumulací, apertura 150×150 μm, spektrální rozlišení 8 cm^{-1}, MCT detektor chlazený kapalným dusíkem, spektrální rozsah 4000–670 cm^{-1}.



(a) mikrospektrometr Nicolet iN10



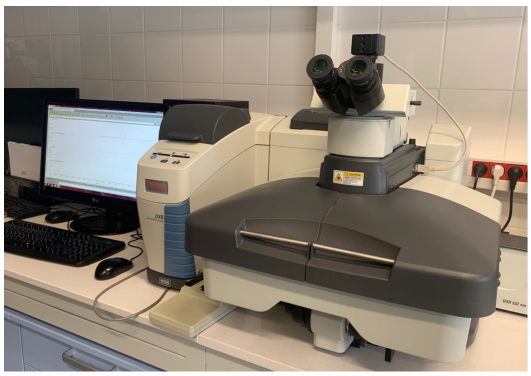
(b) držák na vzorky

Obrázek 2.7: Vybavení pro měření FTIR spekter

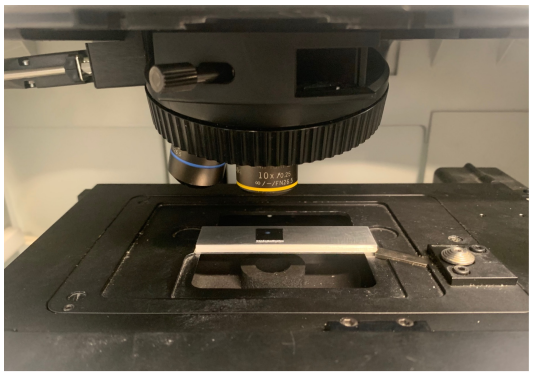
Ve vybraných případech byla pro zkoumání povrchu vzorků využita metoda FTIR mapování. Vzorek PS byl pro tato měření fixován po okrajích pomocí lepicí pásky, aby se zamezilo posunu vzorku během pohybu platformy. Povrch byl pak pomocí objektivu zaostřen a byla na něm vybrána síť 25 × 25 (625) bodů. V této oblasti byl pak pořízen snímek celé části povrchu a bylo provedeno měření FTIR spekter. Standardní podmínky měření FTIR map u vzorků PS byly: 128 akumulací, krok 150 μm, síť 25×25, spektrální rozlišení 8 cm^{-1}, MCT detektor chlazený kapalným N_2, spektrální rozsah 4000–670 cm^{-1}.

2.6 Ramanova spektroskopie

Pomocí Ramanova mikroskopu byla měřena spektra vzorků ze série SF-2022. Ramanova spektra vzorků byla měřena pomocí Ramanského mikroskopu DXR (Thermo Scientific, Nicolet, viz obrázek 2.8) na katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, s pomocí prof. RNDr. Ivana Němce, CSc..



(a) Ramanský mikroskop DXR



(b) Objektiv a stolek na vzorky

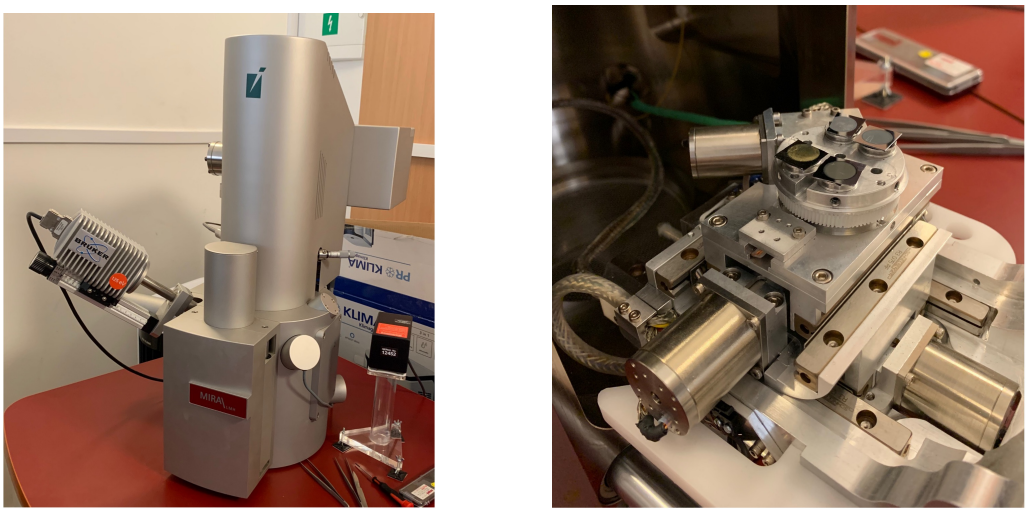
Obrázek 2.8: Vybavení pro měření Ramanových spekter

Jako zdroj excitujícího záření byl použit laser o vlnové délce $\lambda = 532$ nm. Vzorky PS byly umístěny na podložní Al destičce. Měřicí podmínky byly: spektrální rozsah 3000–50 cm^{-1}, výkon laseru 10 mW, objektiv 10×, expoziční čas

2 s. Jako srovnávací standard bylo provedeno měření polystyrenu. Pomocí objektivu byl zaostřen povrch vzorku a poté bylo prováděno 5–10 měření spektra na různých místech povrchu. Vzhledem k tomu, že vrstvy PS byly poměrně tenké, docházelo při zaostření povrchu k interferenci s křemíkovým substrátem. Pro zamezení tohoto jevu byla fokusace provedena lehce nad povrchem vzorku.

2.7 SEM mikroskopie

Povrch vybraných vzorků PS byl zkoumán metodou skenovací elektronové mikroskopie. Pro měření byl použit mikroskop MIRA I (Tescan, ČR) na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy, který je na obrázku 2.9. Měření SEM provedla Mgr. Hana Kudrnová.



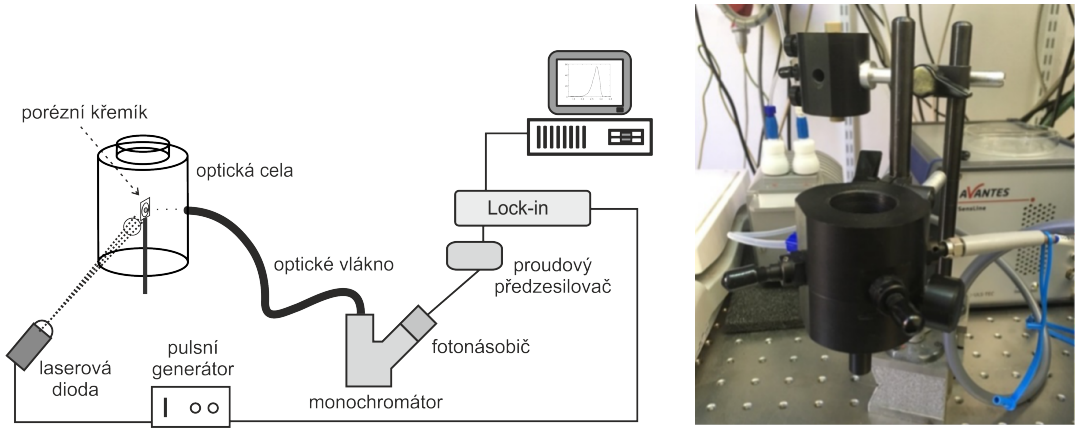
(a) SEM mikroskop Mira I (b) Stolek pro měření vzorků

Obrázek 2.9: SEM mikroskopie

Při měření bylo použito urychlující napětí 20 kV. Pro detekci byl použit SE detektor. Vzorky PS byly pomocí oboustranné lepicí pásky připevněny na držáky, které byly vloženy do otočného stolku mikroskopu (viz obr. 2.9b). U vybraných vzorků byly pořízeny i snímky v řezu. Pro snímání řezu byly vzorky cca v polovině přeříznuty pomocí diamantového nože a rozlomeny. Vzorek byl pak uchycen do speciálního držáku zapůjčeného od prof. Mgr. Ivy Matolínové, Dr., z katedry fyziky povrchů a plazmatu.

2.8 Fotoluminiscenční spektroskopie

Intenzita fotoluminiscence připravených senzorových prvků byla měřena pomocí fotoluminiscenční spektroskopie. Měření byla provedena na aparatuře podle schématu na obrázku 2.10a.



(a) Schéma aparatury (b) Cela na vzorky PS

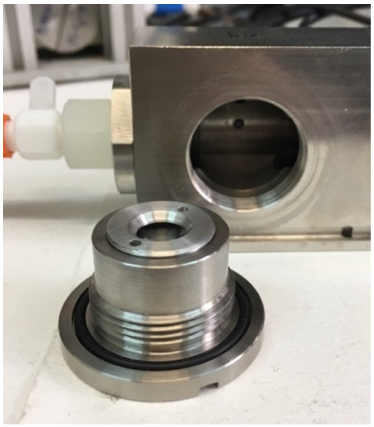
Obrázek 2.10: Aparatura pro měření fotoluminiscence senzorových prvků

Vzorek PS je umístěn do cely (viz obr. 2.10b), do níž je přiveden zdroj záření. Jako zdroj záření byla použita laserová dioda (Flexpoint, Laser Components, Německo). Signál z diody je zeslaben pomocí neutrálních filtrů (Carl Zeiss, Německo). Záření emitované vzorkem je pomocí optického vlákna (Avantes, 600 μm, 25 cm) vedeno do monochromátoru (Jobin Yvon, Francie) a následně detekováno fotonásobičem (R9836, Hamamatsu, Japonsko) chlazeným vodou. Získaný signál je dále zesílen proudovým předzesilovačem (SR570, Stanford Research Systems, USA), zpracován pomocí synchronního detektoru Lock-in (SR830, Stanford Research Systems, USA) a nakonec zpracován počítačem. Experiment byl řízen v prostředí LabVIEW.

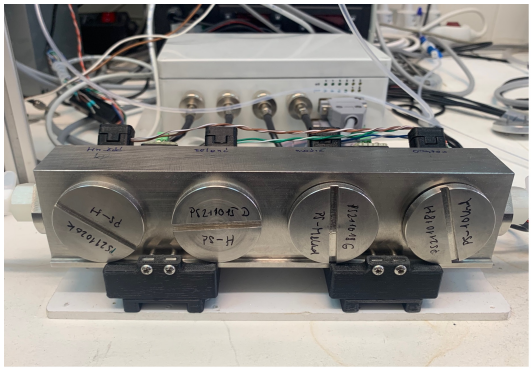
2.9 Fotoluminiscenční senzorové pole

Aparatura pro měření senzorových odezev se skládá ze skleněné lahve umístěné v termostatu (WNE7,Memmert, Německo), membránové pumpy (M401, Labicom, ČR) a ze senzorového pole se čtyřmi senzorovými moduly (vlastní výroba). Jednotlivé části aparatury jsou vzájemně propojeny pomocí PE (6 mm) a teflonových (1/8") hadiček. Senzorový modul a celé senzorové pole jsou na obrázku 2.11.

PS senzorové prvky jsou umisťovány do jednotlivých senzorových modulů (SM, viz obrázek 2.11a). Tyto čtyři moduly pak dohromady tvoří senzorové pole (viz obrázek 2.11b). Případně je možné přidávat další senzorové moduly. Uvnitř senzorového pole je na vzorek PS fokusováno světlo LED diody (VL390-5-15, Roithner Lasetechnik, Rakousko), díky níž dochází k excitaci vzorku a tak jeho fotoluminiscenci. Signál je snímán pomocí fotodiody (S2386-44K, Hamamatsu, Japonsko) a optickými vlákny (Optovit Jihlava, ČR) pak veden do elektronického modulu (Elektronické řídicí a regulační systémy, Klášterec nad Ohří, ČR) ke zpracování. Kontrola experimentu a sběr dat jsou zajištěny pomocí programového prostředí LabVIEW.



(a) Senzorový modul pro upevnění vzorku PS



(b) PL senzorové pole se čtyřmi senzorovými moduly

Obrázek 2.11: Aparatura pro měření PL odezev

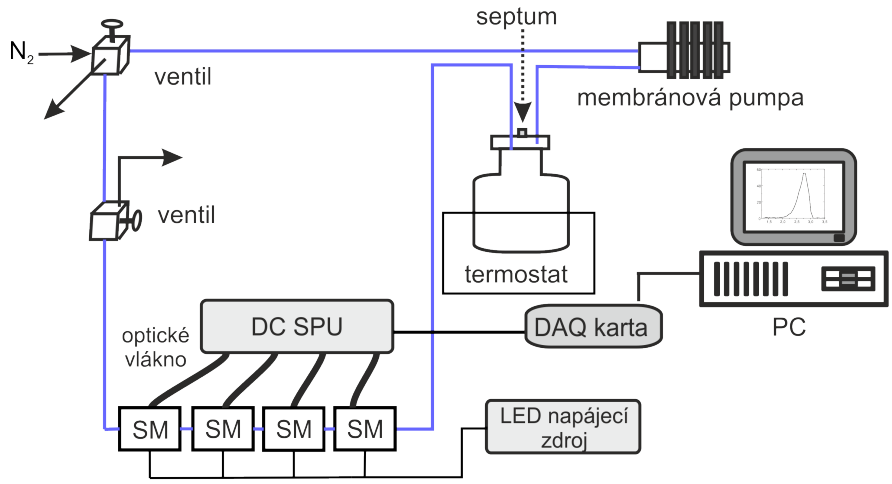
Celou aparaturu je možné profukovat proudem plynu. Během našich měření byl jako nosný plyn používán dusík. Plyn může aparaturou procházet dvěma způsoby. První je tzv. otevřená cesta, kdy je dusík veden do aparatury, přes lahev, senzorové pole a pak ven z aparatury. Toto nastavení slouží k odstranění analytů ze senzorového pole a k jejímu pročištění. Druhým možným nastavením je tzv. uzavřený cyklus, kdy je plyn uzavřený v okruhu lahev–senzorové pole–pumpa. Při zapnutí pumpy pak plyn cirkuluje v aparatuře. V tomto nastavení probíhá samotné měření senzorových odezev. Kapalný analyt je pak nastříknut do aparatury do proudu dusíku. Přepínání mezi jednotlivými cykly je zajištěno pomocí vícecestných ventilů.

Dávkování analytů je možné provádět buď sekvenčně, tzn. že po každém přídavku analytu a změření senzorové odezvy je aparatura přepnuta do otevřeného cyklu a pročištěna proudem dusíku, aby došlo k odstranění analytu ze senzorového pole a ke stabilizaci signálu (viz teoretická část). Po odstranění analytu a stabilizaci signálu je nastříknuto další množství analytu. Nevýhodou tohoto způsobu měření je poměrně velká časová náročnost, jelikož odstranění analytu ze senzorového pole může trvat několik hodin. Dávkování se dá dále provádět aditivně, tzn. do aparatury je v uzavřeném cyklu nastříknut analyt a po změření senzorové odezvy a ustálení signálu na nové hodnotě se dává další přídavek. Toto měření je časově méně náročné. Řízení experimentu je možné provádět buď manuálně, nebo pomocí softwaru. Experimentální uspořádání pro jednotlivé měřicí režimy jsou popsána v oddílech níže.

2.9.1 Manuální řízení

Experimentální uspořádání s manuálním řízením experimentu je ve schématu na obrázku 2.12 (modrou čarou je v schématu vyznačen okruh analytu). Na začátku každého měření je celá aparatura nastavena na otevřený okruh a je profukována proudem dusíku, dokud nedojde k ustálení signálu všech senzorů. Poté jsou přenastaveny trojcestné ventily na uzavřený cyklus a zapnuta membránová pumpa. Analyty jsou dávkovány do okruhu pomocí Hamiltonovy mikrostříkačky

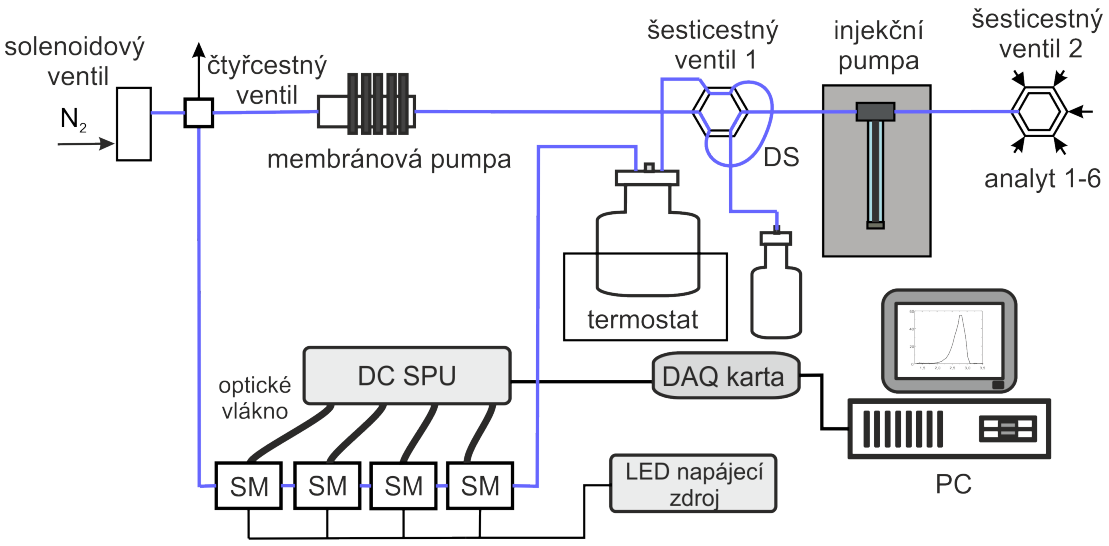
přes septum v uzávěru lahve. Při měření je v pravidelných časových intervalech přes septum do lahve v termostatu nastříknuto konkrétní množství daného analytu. Po ukončení měření je vypnuta pumpa a znovu otevřen cyklus a aparatura profukována dusíkem do úplného vyčištění a odstranění analytu ze senzorového pole. Manuální způsob dávkování byl používán pouze pro aditivní dávkování analytů do systému.



Obrázek 2.12: Schéma aparatury pro měření SR při manuálním dávkování analytů

2.9.2 Automatizované řízení

Při pozdějších měřeních byla testována experimentální sestava s automatizovaným řízením experimentu. Schéma tohoto experimentálního uspořádání je na obrázku 2.13. Přepínání mezi měřicími okruhy a přepínání mezi analyty je v tomto uspořádaní zajištěno pomocí dávkovací jednotky složené z čtyřcestného ventilu (V-1101D-DC, Scivex) a dvojice šesticestných ventilů (V-1541-DC, V-1241-DC, Scivex). Vstupní čtyřcestný ventil je navíc propojen se solenoidovým ventilem (BIO-CHEM Valve). Při otevřeném cyklu je solenoidový ventil otevřený a čtyřcestný ventil se nachází v takové poloze, že plyn prochází celou aparaturou a vrací se do čtyřcestného ventilu a opouští aparaturu (poloha 1). Při uzavřeném cyklu se uzavře solenoidový ventil a čtyřcestný ventil se přenastaví tak, že plyn může cirkulovat pouze v okruhu aparatury (poloha 2). Dávkování analytu je prováděno pomocí injekční pumpy (Gilson 402). Analyty jsou natahovány do pumpy ze zásobních vialek. Přepínání mezi analyty je zajištěno šesticestným ventilem 2. Při dávkování je objem analytu (1–100 µl) natažen do stříkačky a následně nadávkován do dávkovací smyčky (DS) připojené k šesticestnému ventilu 1. Přepnutím tohoto ventilu je objem ze smyčky následně vytlačen do měřicího okruhu, kde je detekován. Před každým měřením je potřeba několikrát propláchnout hadičky měřeným analytem (cca 500 µl). Součásti aparatury jsou na obrázku 2.14.



Obrázek 2.13: Schéma aparatury při automatizovaném řízení experimentu



(a) Dávkovací jednotka s vícecestnými ventily Scivex



(b) Injekční pumpa Gilson 402

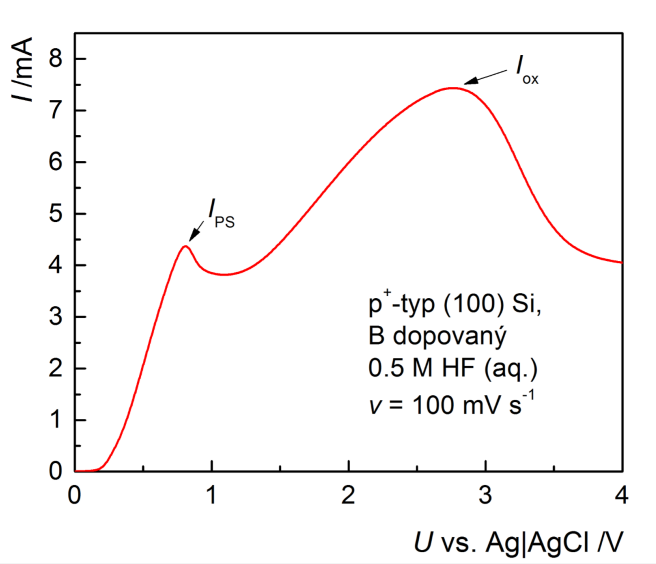
Obrázek 2.14: Součásti aparatury pro automatizované řízení experimentu

3. Výsledky a diskuse

V následující kapitole jsou shrnuta data a výsledky, které byly získány během vypracovávání diplomové práce. První část je shrnutím dat z voltametrických experimentů s různými křemíkovými substráty. V druhé části jsou pak data získaná při charakterizaci připravených senzorových prvků na bázi porézního křemíku pomocí vybraných metod. Stěžejní pro tuto práci jsou pak data získaná při měřeních senzorových odezev vybraných senzorových prvků a jejich statistické vyhodnocení a stanovení statických senzorových parametrů. Tato data jsou pro větší přehlednost rozdělena na série vzorků podle období, v nichž byly dané senzorové prvky připraveny a zkoumány.

3.1 Lineární voltametrie Si

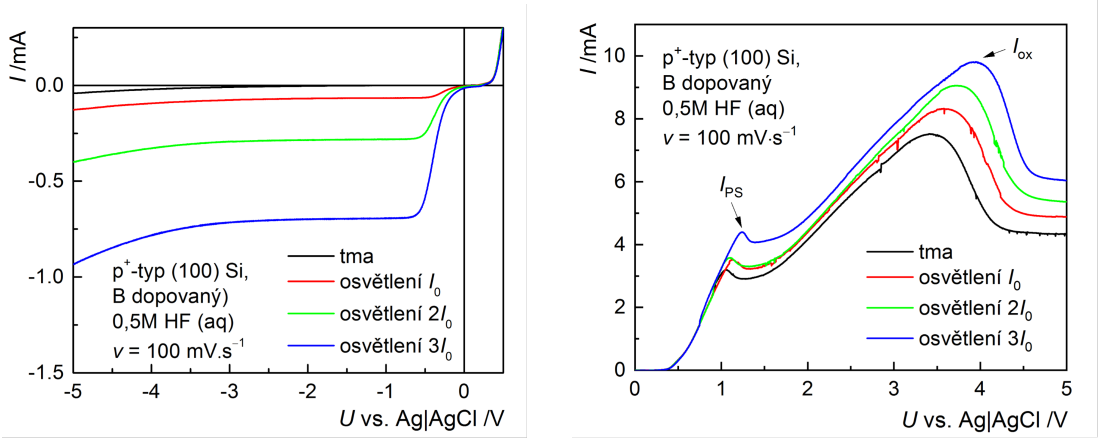
Naměřená data z lineární voltametrie byla použita pro vynesení voltametrických křivek (závislost I na přiloženém U). Voltametrické křivky jsou na obrázcích níže.



Obrázek 3.1: Lineární voltametrie p^+-Si v roztoku HF

Na obrázku 3.1 je voltametrická křivka krystalického p^+-Si v 0,5M vodném roztoku kyseliny fluorovodíkové. Průběh křivky odpovídá předpokládaným průběhům pozorovaným při LV p^+-Si (viz teoretická část, obr. 1.4). První lineární nárůst v rozmezí 0,00–0,80 V odpovídá oblasti divalentního elektrochemického rozpouštění křemíku a dochází zde ke vzniku porézního křemíku. Proudový peak I_{PS} nastává při napětí zhruba 0,80 V. Se zvyšujícím se napětím pak přechází systém do režimu teravalentního rozpouštění (electropolishing). Nárůst proudu pokračuje až do dosažení maxima I_{ox} při napětí zhruba 2,75 V.

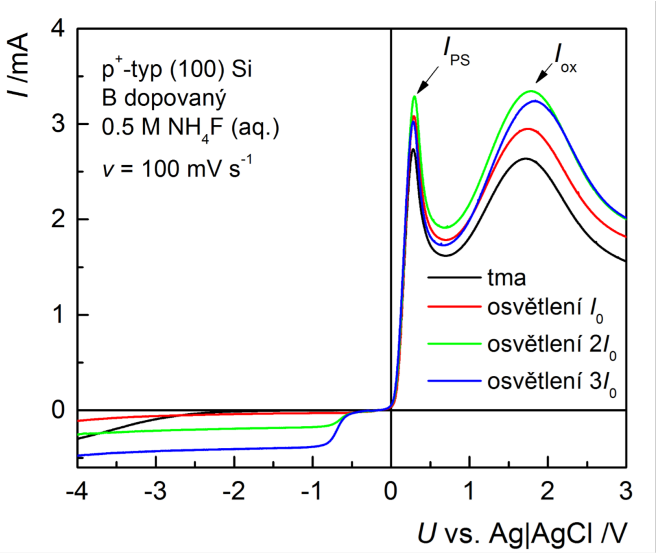
V dalších experimentech byl zkoumán vliv osvětlení a jeho intenzity na průběh voltametrické křivky. Naměřené křivky z těchto experimentů jsou na obrázku 3.2.



(a) Katodická část LV křivky (b) anodická část LV křivky

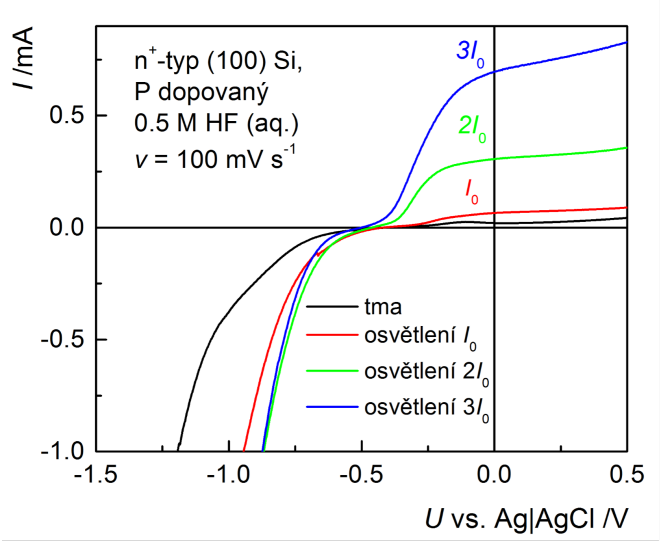
Obrázek 3.2: Lineární voltametrie p^+-Si v HF s různými intenzitami osvětlení

V katodické oblasti při nulovém osvětlení nabývá proud pouze minimálních hodnot. Jedná se o tzv. kapacitní (nabíjecí) proud. Při vyšším záporném napětí je pak možné pozorovat průchod proudu. Při těchto záporných napětích je možný transport elektronů k elektrolytu a začne docházet k vývoji vodíku [3]. Při osvětlení jsou excitovány elektrony do vodivostního pásu, čímž dochází ke zvýšení elektronové vodivosti, a tak k průchodu fotoproudu, což je možné pozorovat na křivkách. Hodnota proudu je daná počtem excitovaných elektronů. Jak se zvyšuje intenzita osvětlení a roste koncentrace excitovaných elektronů, roste úměrně i velikost fotoproudu. V anodické oblasti dochází se zvyšující se intenzitou osvětlení jednak ke zvyšování peaků I_{PS} a I_{ox}, a dále k jejich posunu k vyšším napětím. Jedná se pravděpodobně o důsledek zvýšené děrové vodivosti substrátu vlivem osvětlení. Excitací elektronů současně vznikají další díry, které přispívají k děrové vodivosti a účastní se mechanismu elektrochemického rozpouštění. S vyšší intenzitou osvětlení tak pravděpodobně dochází snáz k anodickému leptání.



Obrázek 3.3: Lineární voltametrie p^+-Si v roztoku NH_4F

Křivky měřené pro stejný substrát v 0,5M vodném roztoku fluoridu amonného jsou na obrázku 3.3. Průběhy křivek jsou obdobné jako v roztoku kyseliny fluorovodíkové. Oproti měření v HF jsou však hodnoty katodického fotoproudu daleko nižší. V anodické oblasti se v roztoku NH_4F méně výrazně projevovala intenzita osvětlení na maximech proudu. Dalším rozdílem oproti křivkám získaných při měření v HF je výrazně menší rozdíl mezi hodnotami I_{PS} a I_{ox}. Zde jsou oba peaky přibližně stejně vysoké. Tyto skutečnosti jsou pravděpodobně z důvodu výrazně nižší kyselosti NH_4F oproti HF.

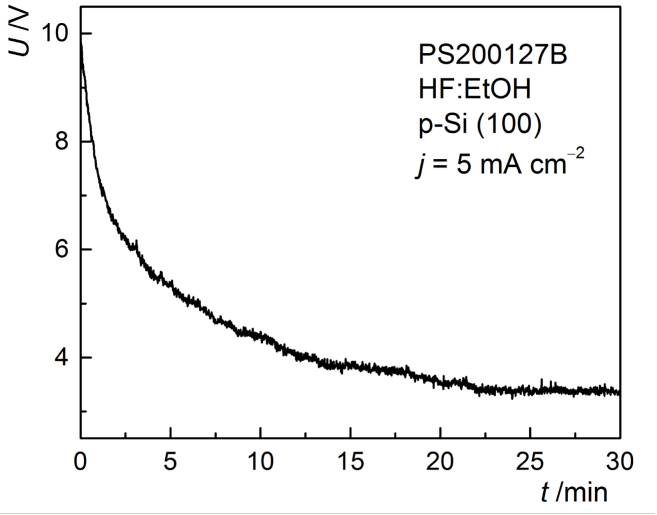


Obrázek 3.4: Lineární voltametrie n^+-Si v roztoku HF

Na obrázku 3.4 jsou voltametrické křivky získané při experimentech se substrátem n^+-Si v 0,5M vodném roztoku kyseliny fluorovodíkové. Oproti voltamogramům u typu p je zde patrný posun křivek do záporných hodnot zhruba o 0,5 V. K nárůstu proudu dochází tak již při záporných hodnotách napětí. Tento posun je způsobený tím, že u n-typu je větší energetický rozdíl mezi hranou valenčního pásu a Fermiho hladinou [46]. Vzhledem k tomu, že u n-typu Si jsou majoritní nosiče náboje elektrony, k průchodu proudu v katodické oblasti dochází už při nulovém osvětlení. S vyšší intenzitou osvětlení se pak zvětšuje směrnice křivky a dochází k zvetšení procházejícího proudu, jelikož dochází k excitaci více elektronů do vodivostního pásu. V anodické oblasti je při nulovém osvětlení možné pozorovat opět pouze minimální kapacitní proud. Osvětlení podporuje v anodické oblasti průchod proudu vzhledem k tomu, že excitací elektronů jsou současně generovány díry, které rovněž přispívají k fotoproudu. Velikost anodického fotoproudu se patrně zvyšuje se zvyšující se intenzitou osvětlení (viz obr. 3.4). Na rozdíl od p-typu není možné v anodické části pozorovat proudová maxima I_{PS} a I_{ox}, ale dochází zde pouze k dosažení ustálené hodnoty proudu. Důvodem rozdílného vzhledu křivek je, že anodický fotoproud je u n-typu limitovaný množstvím generovaných děr, jejichž množství je zde oproti p-typu výrazně menší. Průběh jako u p-typu s proudovými maximy se projeví, když je koncentrace děr dostatečná. K tomu by však byla potřeba ještě vyšší intenzita osvětlení. Pro přípravu PS ze substrátů n-typu je tedy každopádně potřeba zajistit během reakce osvětlení, aby došlo ke generaci děr, které jsou potřebné pro reakční mechanismus tvorby PS.

3.2 Série vzorků SF 2020

První série vzorků v rámci této diplomové práce byla série označená SF 2020. Jednalo se celkem o dvanáct vzorků porézního křemíku připravených na substrátu p-Si. Vzorky PS byly připraveny v galvanostatickém režimu při stejných podmínkách leptání: $j = 5$ mA·cm^{-2} a $t = 30$ min.



Obrázek 3.5: Průběh napětí v čase při leptání p-Si

Během přípravy každého vzorku byl zaznamenáván časový průběh vloženého napětí mezi elektrodami. Ukázka typického průběhu je na obrázku 3.5. Tři připravené vzorky PS byly ponechány jako vzorky standardního porézního křemíku (PS-H). Jeden vzorek byl oxidován pomocí směsi H_2O_2 + EtOH (PS-O). Šest vzorků PS bylo funkcionalizováno pomocí hydrosilylačních činidel. Pro hydrosilylaci byly použity: methyl-10-undecenoát (PS-MeUnd), 10-undecen-1-ol (PS-UndOH), allylamin (PS-AllAm), allylbenzen (PS-AllPh), eugenol (PS-Eu), 11-bromo-1-undecen (PS-BrUnd). Všechny vzorky této série a informace o nich jsou shrnuty v příloze B, v tabulce B.1.

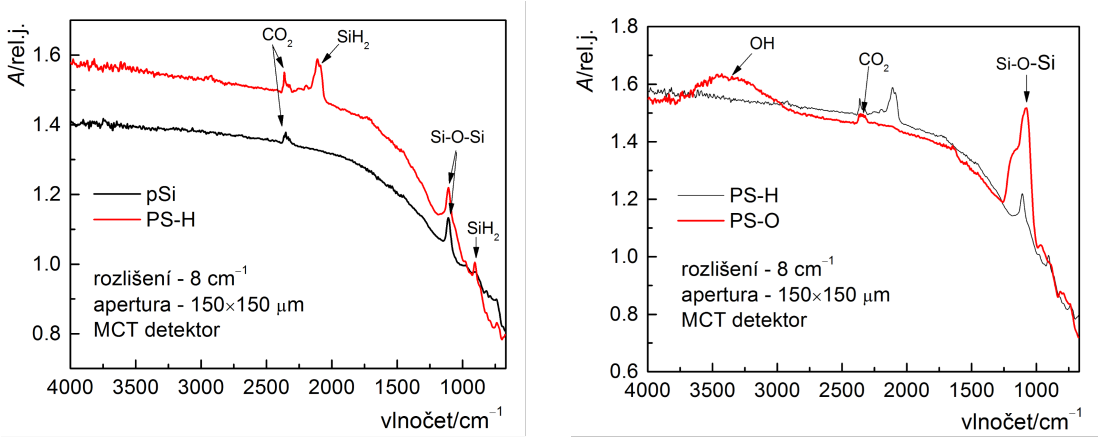
3.2.1 FTIR spektra

Spektra vzorků naměřená pomocí FTIR mikroskopu byla zobrazena a vyhodnocována v softwaru Origin. FTIR spektra byla vynášena jako závislost absorbance na vlnočtu. Ve spektrech byly vyhledány absorpční peaky a k těm pak na základě tabulek byly přiřazeny vibrace a charakteristické skupiny. Přehled vybraných vibrací charakteristických skupin je v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Vybrané vibrace charakteristických skupin, [47, 48, 49]

$\tilde{\nu}/\mathrm{cm}^{-1}$	vibrace	char. skupina	$\tilde{\nu}/\mathrm{cm}^{-1}$	vibrace	char. skupina
3700-3200	ν(O-H)	Si-OH	3500-3200	ν(O-H)	R-OH
2268	ν(Si-H)	O_3SiH	2965	ν_{as}(C-H)	Si-CH_3
2200	ν(Si-H)	O_2SiH_2	2898	ν_s(C-H)	Si-CH_3
2160	ν(Si-H)	$OSiH_3$	2349	ν(C=O)	CO_2
2140	ν(Si-H)	SiH_3	1750	ν(C=O)	C=O
2108	ν(Si-H)	SiH_2	1500	ν(C=C)	arom. kruh
2087	ν(Si-H)	Si-H	1465	δ(C-H)	-CH_2-
1090-1010	ν(Si-O-Si)	Si-O-Si	1450	δ(C-H)	-CH_3
1040-1020	δ(Si-OH)	Si-OH	1275-1200	ν(C-O)	R-OCH_3
913	δ(Si-H)	SiH_2	1210-1163	ν(C-O)	$COOCH_3$
870	ω(Si-H)	SiH_2			
857	δ(Si-H)	O_3SiH			

Pro možnost srovnání bylo na začátku změřeno spektrum použitého křemíkového substrátu p-Si. Následně byla změřena spektra všech připravených vzorků. Srovnání FTIR spektra p-Si substrátu a standardního porézního křemíku PS-H je na obrázku 3.6a. Na obrázku 3.6b jsou pak spektra vzorku PS-H a oxidovaného vzorku PS-O.



(a) Krystalický Si a PS-H

(b) Standardní a oxidovaný vzorek PS

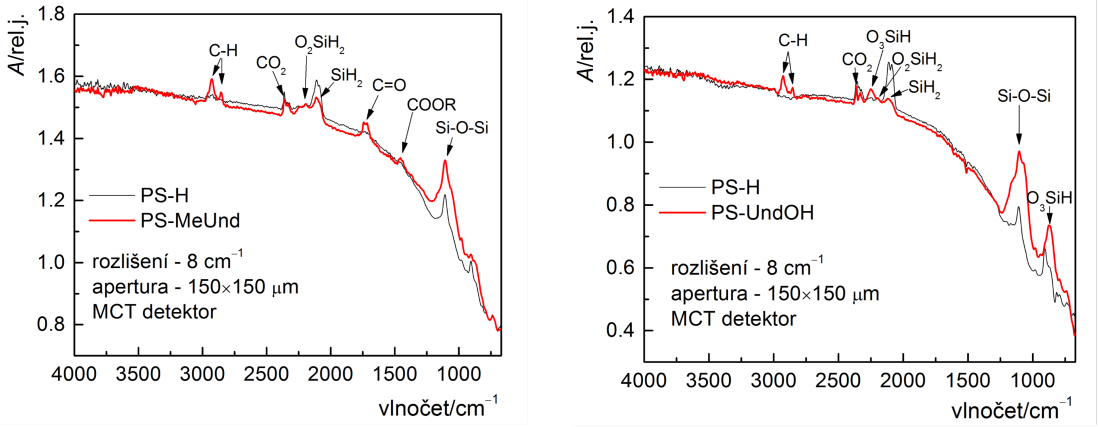
Obrázek 3.6: FTIR spektra krystalického p-Si a vzorku PS-H

Ve všech naměřených spektrech je možné pozorovat silný absorpční pás kolem 2300 cm^{-1}. Zde se však nejedná o charakteristickou vibraci vazeb na povrchu vzorků, nýbrž o vibraci C=O, která pochází od CO_2 přítomného ve vzduchu. Ve spektru krystalického křemíku je pak silnější pás kolem 1100 cm^{-1} od Si-O-Si vazeb. Přítomnost tohoto pásu ukazuje na pasivující vrstvu oxidu křemičitého, jež vzniká na povrchu krystalického křemíku oxidací vzdušným kyslíkem. Je zde pak ještě viditelný slabší pás kolem 913 cm^{-1}, který ukazuje na hydridové Si-H vazby, konkrétně SiH_2, jež převažují na povrchu krystalů s orientací (100). Oproti krystalickému křemíku se ve spektru PS-H objevuje absorpční pás kolem 2100 cm^{-1}, který je při bližším pohledu rozštěpen na další slabší pásy. Jedná se zde o valenční vibrace Si-H vazeb, konkrétně skupin SiH, SiH_2 a SiH_3 (viz tabulka

3.1). Rovněž je zde silnější pás kolem 900 cm^{-1}. Tyto absorpční pásy ukazují na přítomnost Si-H vazeb na povrchu vzorku. Jedná se o charakteristické skupiny přítomné ve vzorcích porézního křemíku. Ve spektru PS-H je dále též možné vidět pás Si-O-Si, jenž ukazuje na přítomnost oxidu křemičitého. Na základě tohoto pásu ve spektru lze předpokládat, že u povrchu PS-H dochází poměrně rychle po přípravě k oxidaci.

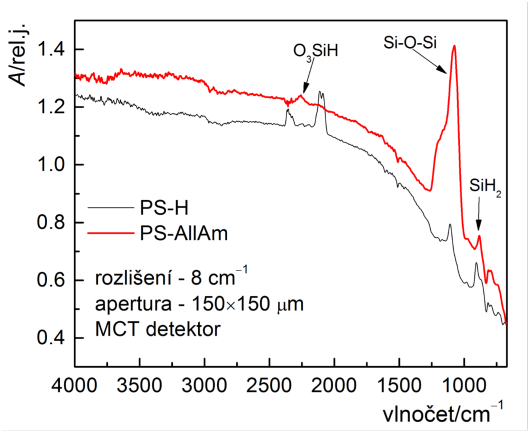
Při srovnání spektra vzorku PS-H a oxidovaného povrchu PS-O je patrný zejména široký pás mezi 3700–2900 cm^{-1}, a pak výrazný narůst intenzity pásu kolem 1080 cm^{-1} pro Si-O-Si vazby. V případě širokého absorpčního pásu 3700–2900 cm^{-1} se jedná o valenční vibrace Si-OH skupin vzniklých oxidací Si-H povrchových vazeb peroxidem vodíku. Rozšíření pásu je způsobeno vodíkovými vazbami mezi OH skupinami. Výrazné zvýšení intenzity pásu Si-O-Si vazeb nastává pak díky nárůstu počtu těchto vazeb při oxidaci. Ve spektru vymizel pás Si-H vazeb kolem 2100^{-1}. Oxidací tak dochází patrně k nahrazení většiny vazeb Si-H vazbami Si-OH, které jsou výrazně stabilnější. Spektrum tak potvrzuje, že k oxidaci peroxidem vodíku dochází mechanismem navrženým v schématu na obrázku 1.10.

FTIR spektra naměřená od hydrosilylovaných vzorků společně s přiřazenými pásy jsou na obrazcích 3.7,3.8 a 3.9. Každé spektrum je pro možnost srovnání vyobrazeno společně se spektrem standardního porézního křemíku.

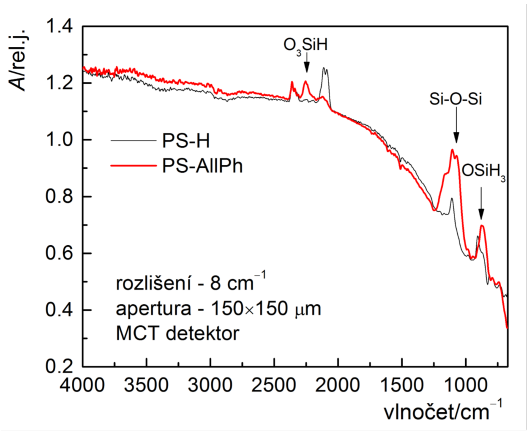


(a) vzorek PS-MeUnd (b) vzorek PS-UndOH

Obrázek 3.7: FTIR spektra hydrosilylovaných vzorků PS

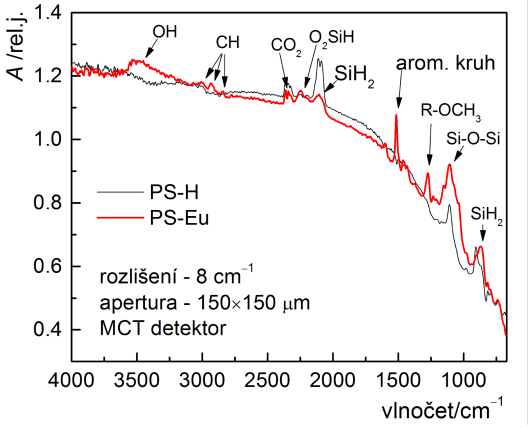


(a) vzorek PS-AllAm

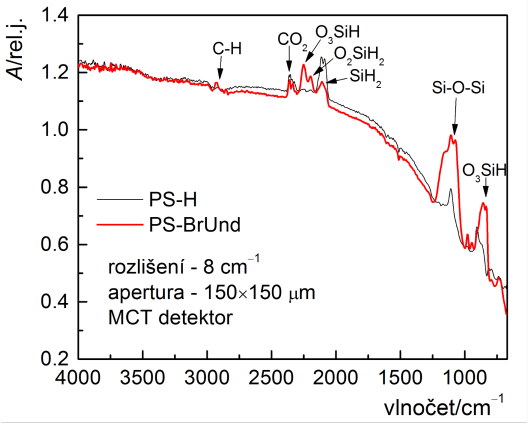


(b) vzorek PS-AllPh

Obrázek 3.8: FTIR spektra hydrosilylovaných vzorků PS



(a) vzorek PS-Eu



(b) vzorek PS-BrUnd

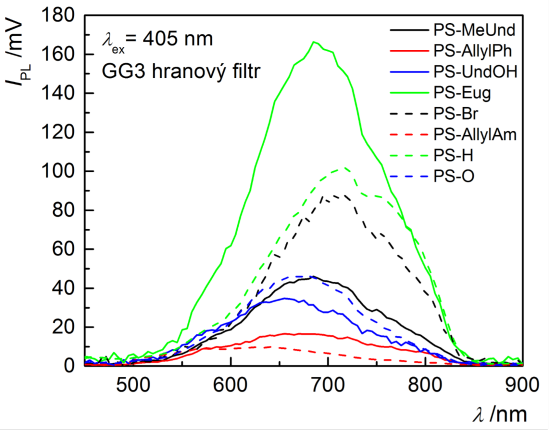
Obrázek 3.9: FTIR spektra hydrosilylovaných vzorků PS

V spektrech hydrosilylovaných vzorků jsou oproti PS-H přítomny zejména pásy v oblasti 3000–2800 cm^{-1}, které jsou charakteristické pro vibrace C-H vazeb. Jedná se zde o pásy od uhlovodíkových zbytků navázaných pomocí hydrosilylace. U vzorku hydrosilylovaného pomocí methyl-10-undecenoátu je dále pás kolem 1700 cm^{-1}, který je vibrací karbonylové skupiny C=O u esterové skupiny, a dále pás při zhruba 1430 cm^{-1}, který je vibrací C-H vazeb. U vzorků hydrosilylovaných pomocí sloučenin s allylovou skupinou nebylo možné pozorovat žádné absorpční pásy ukazující na navázaní uhlovodíkových skupin na povrch. Došlo pouze k nárůstu intenzity oxidových pásů na úkor pásů Si-H vazeb, což je trend charakteristický pro oxidaci povrchu. Hydrosilylace s použitím těchto sloučenin tedy nebyla příliš účinná a při reakci pravděpodobně došlo přednostně k oxidaci povrchu. Na základě těchto poznatků se jeví tato dvě činidla jako nepříliš vhodná pro hydrosilylaci. Ve spektru vzorku hydrosilylovaného pomocí eugenolu je možné pozorovat více charakteristických pásů. Zejména se jedná o intenzivní pás kolem 1500 cm^{-1}, který je vibrací aromatického jádra eugenolu, dále pak pás pro skupinu OH navázanou na aromatické jádro, a pak vibrace C-O od methoxy skupiny. Hydrosilylace eugenolem se zdála být tedy poměrně účinná. Posledním

spektrem je pak spektrum vzorku hydrosilylovaného pomocí bromoundecenoátu. V něm jsou přítomny zejména pásy C-H skupin uhlovodíkového řetězce. Vibrace charakteristické pro C-Br vazbu jsou mimo pracovní rozsah použitého FTIR spektrometru.

3.2.2 Fotoluminiscenční spektra

Fotoluminiscenční spektra senzorových prvků jsou na obrázku 3.10. U spekter byla vyhledána maxima fotoluminiscence, ta jsou shrnuta v tabulce 3.2.



Obrázek 3.10: Fotoluminiscenční spektra vzorků série SF 2020

Tabulka 3.2: Maxima PL spekter vzorků série SF 2020

vzorek	λ_{max}/nm	I_{max}/mV
PS-H	715	102,0
PS-O	680	46,4
PS-MeUnd	685	46,1
PS-UndOH	655	34,7
PS-Eu	685	166,3
PS-Br	715	88,5
PS-AllPh	670	16,6
PS-AllAm	640	9,8

U funkcionalizovaných vzorků je možné pozorovat posun maxima fotoluminiscence k nižším vlnovým délkám. Tyto posuny jsou pravděpodobně z důvodu změněných vlastností povrchu, a tudíž ovlivněním fotoluminiscence vlivem povrchových stavů. Mezi vzorky vykazoval nejvyšší hodnotu fotoluminiscence vzorek hydrosilylovaný pomocí eugenolu. Fotoluminiscence tohoto vzorku byla skoro dvojnásobná oproti fotoluminiscenci vzorku standardního porézního křemíku. Vysokou fotoluminiscenci vykazoval dále vzorek funkcionalizovaný pomocí 11-bromo-1-undecenu. Střední intenzitu fotoluminiscence měly pak vzorky hydrosilylovaných pomocí methyl-10-undecenoátu a 10-undecen-1-olu. Vzorky hydrosilylované pomocí allylderivátů, konkrétně allylaminu a allylbenzenu, vykazovaly minimální fotoluminiscenci. Dá se tak předpokládat, že činidla s allylovou skupinou nejsou

příliš vhodná pro funkcionalizaci povrchu senzorových prvků, neboť fotoluminiscence takto upraveného povrchu je velmi malá.

3.2.3 Fotoluminiscenční senzorové odezvy

Pro měření senzorových odezev v této sérii byly na základě charakterizačních metod vybrány čtyři vzorky PS, které byly použity v senzorovém poli. Složení senzorového pole SF 2020 je popsáno v tabulce 3.3.

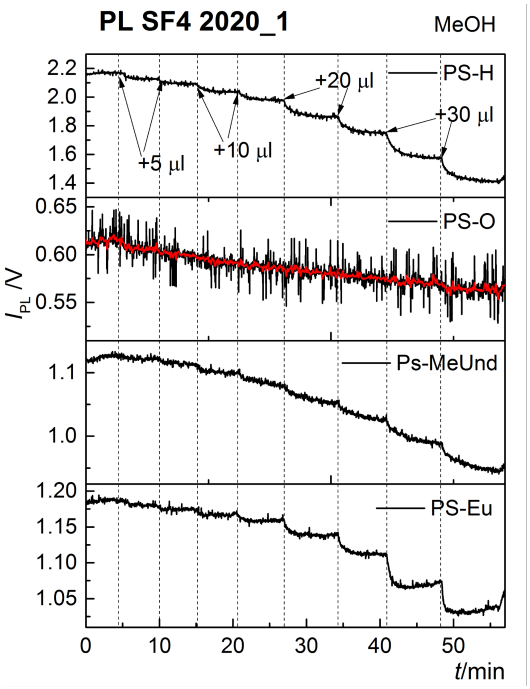
Tabulka 3.3: Senzorové prvky v poli SF 2020

pole	modul 1	modul 2	modul 3	modul 4
SF 2020	PS200213D	PS200127C	PS200127C	PS200128G

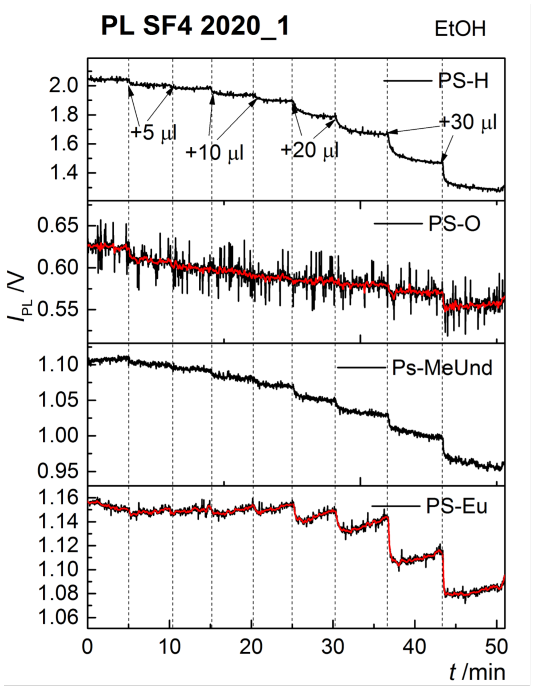
V senzorovém poli SF 2021-1 byl použit standardní porézní křemík PS-H, oxidovaný vzorek PS-O a hydrosilylované vzorky PS-Meund a PS-Eu. Měření senzorových odezev byla prováděna s alifatickými alkoholy a jejich izomery. Jednalo se o následující alkoholy: methanol, ethanol, propan-1-ol, propan-2-ol (izopropylalkohol), butan-1-ol, butan-2-ol (sekundární butanol), methyl-2-propan-1-ol (izobutylalkohol), methyl-2-propan-2-ol (terciární butanol), pentan-1-ol, hexan-1-ol. Pro srovnání byly změřeny i senzorové odezvy na vodu. Měření bylo prováděno v experimentálním uspořádání s manuálním řízením (viz kapitola 2.9.1.).

Zpracování naměřených dat bylo provedeno pomocí softwaru Origin. Naměřené senzorové odezvy od homologické řady alkoholů methanol-hexanol jsou na obrázcích 3.11, 3.12, 3.13. U dat s výraznějším šumem byla pro snazší vyhodnocení a odhad průměrné hodnoty signálu použita funkce vyhlazení signálu metodou FFT (rychlá Fourierova transformace). Vyhlazení je na obrázcích znázorněno červenou čarou.

Senzorové odezvy prvku PS-O vykazovaly poměrně velký šum oproti ostatním prvkům. Pro nižší alkoholy se přídavky neprojevovaly natolik, aby bylo možné změny v intenzitě uspokojivě odlišit od šumu. U ostatních senzorových prvků je z obrázků vidět, že s prodlužujícím se řetězcem roste velikost senzorové odezvy na přídavek alkoholu. Z toho důvodu byly u vyšších alkoholů voleny pro začátek menší přídavky. U pentanolu a hexanolu jsou velmi silné odezvy již při přídavcích 2 µl. Od butanolu výše dochází již velmi rychle k nasycení senzorů alkoholem a další přídavky do systému se již na senzorové odezvě projevují velmi málo. U pentanolu je dosaženo stavu nasycení po čtvrtém přídavku, kdy je v systému 10 µl alkoholu. Přídavky 5 µl pak způsobují již výrazně menší senzorovou odezvu, což je známka nasycení senzoru. U hexanolu dochází dokonce k nasycení již po druhém přídavku. Po dvou velmi silných odezvách na 2 µl se pak již další přídavky neprojevují. U senzorového prvku PS-Eu je možné pozorovat odlišné chování při vyšších koncentracích alkoholů v systému, kdy dochází s vyššími přídavky k opětovnému nárůstu intenzity fotoluminiscence.

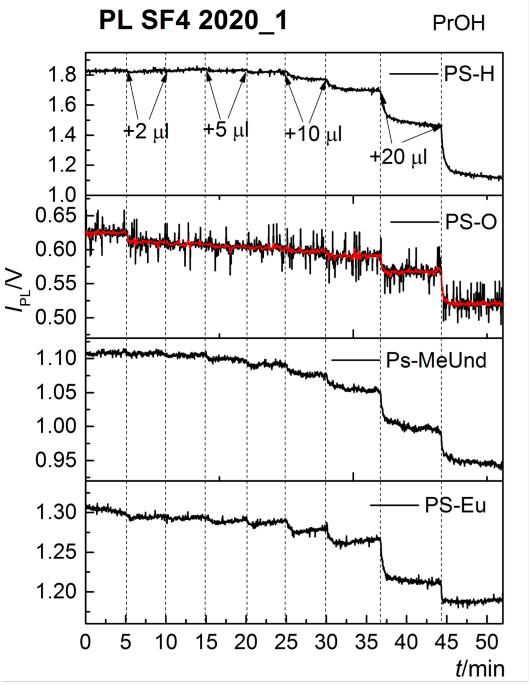


(a) methanol v plynné fázi

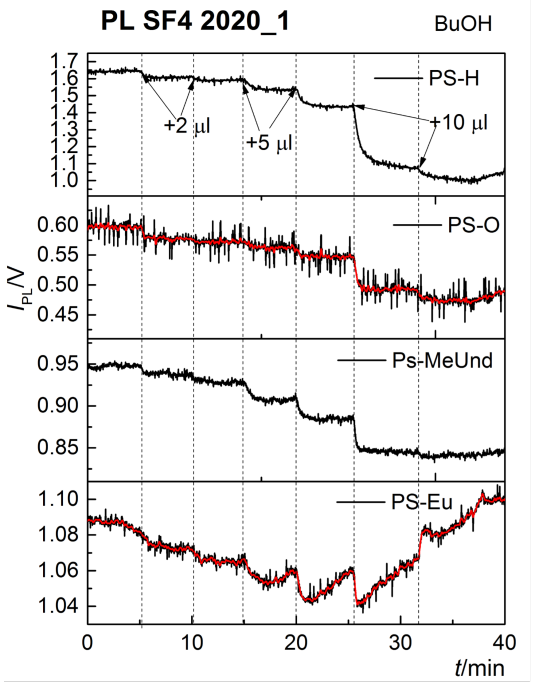


(b) ethanol v plynné fázi

Obrázek 3.11: Fotoluminiscenční senzorové odezvy

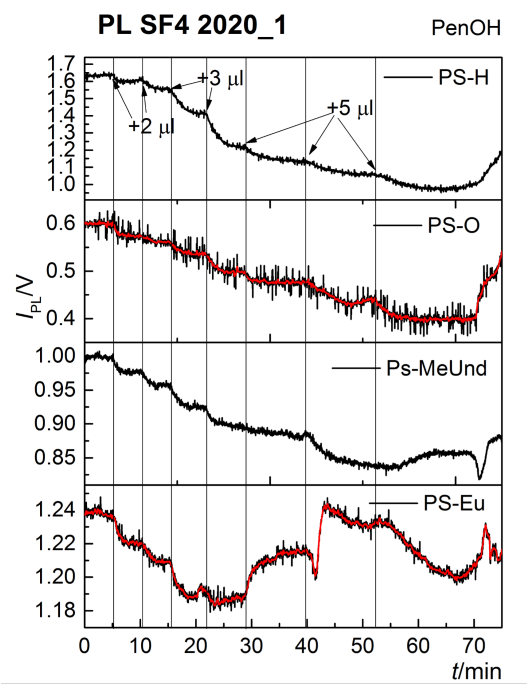


(a) propan-1-ol v plynné fázi

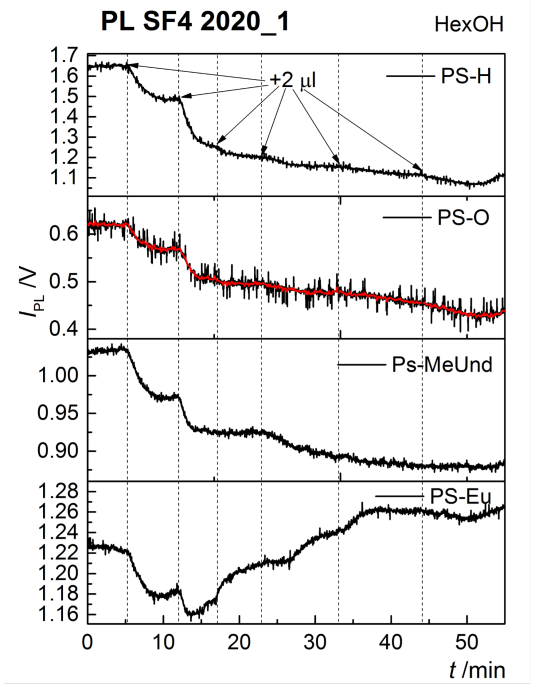


(b) butan-1-ol v plynné fázi

Obrázek 3.12: Fotoluminiscenční senzorové odezvy



(a) pentan-1-ol v plynné fázi



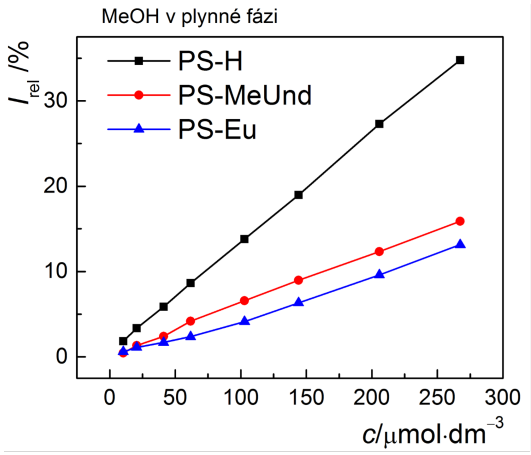
(b) hexan-1-ol v plynné fázi

Obrázek 3.13: Fotoluminiscenční senzorové odezvy

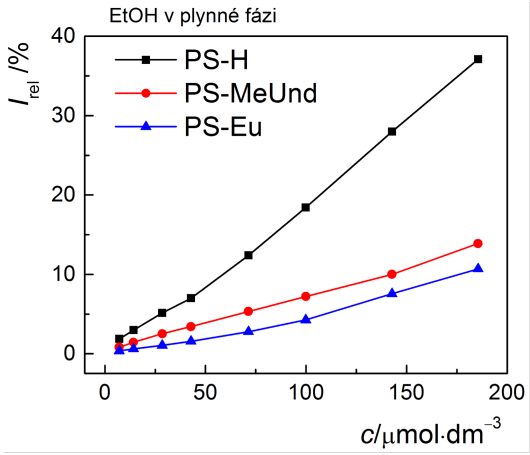
Ve stejném experimentálním uspořádání byla provedena měření s aromatickými uhlovodíky. Jednalo se o benzen, toluen, ethylbenzen a *p*-xylen. Naměřené senzorové odezvy od těchto analytů jsou v dodatku C, na obrázku C.1.

3.2.4 Vyhodnocené senzorové parametry

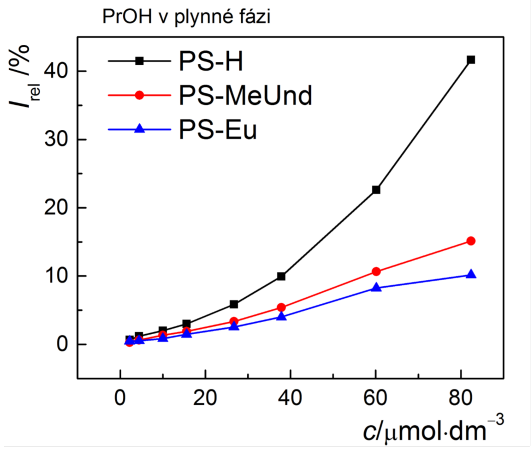
Podrobnější popis metodiky vyhodnocování senzorových odezev je v teoretické části práce. Vyhodnocování naměřených senzorových odezev probíhalo v programu Origin. Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky signálu byly počítány v úsecích senzorové odezvy o rozsahu přibližně 100–500 hodnot. Z naměřených senzorových odezev byly určeny relativní intenzity zhášení, které byly použity pro sestavení kalibrační křivky pro daný senzor. Kalibrační křivky pro alkoholy methanol-hexanol jsou na obrázku 3.14. Data senzorového prvku PS-O nebyla pro methanol-butanol vzhledem k vysokému šumu a malým odezvám vyhodnocována. Pro methanol a ethanol mohlo být provedeno fitování v celém rozsahu kalibrační křivky, jelikož zde nedocházelo k výraznému odklonu od linearity. U vyšších alkoholů docházelo zejména u senzoru PS-H k odklonu a fitování bylo provedeno pouze v lineárních části křivky (5–6 bodů). V případě hexanolu bylo možné pro fitování použít pouze 3–4 body vzhledem k tomu, že po třetím přídavku již došlo k nasycení senzorů alkoholem a senzorová odezva se příliš neměnila.



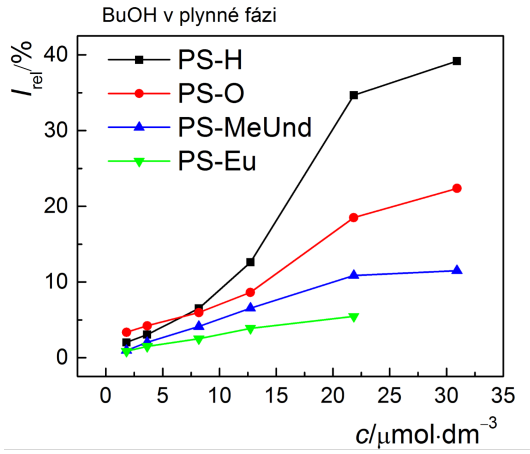
(a) methanol v plynné fázi



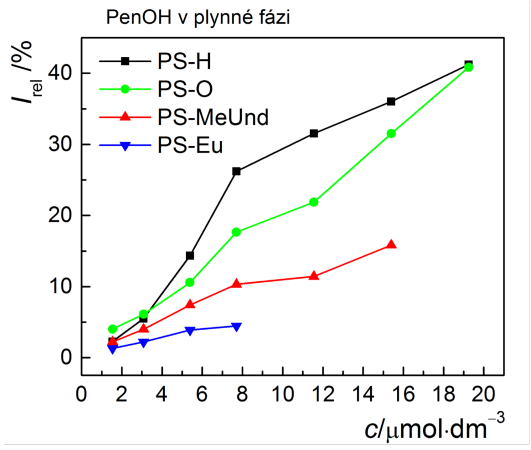
(b) ethanol v plynné fázi



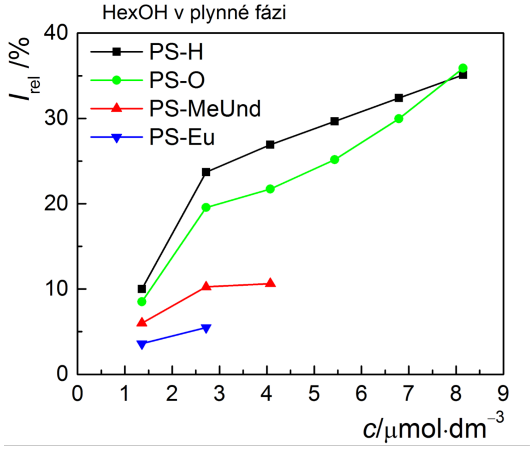
(c) propan-1-ol v plynné fázi



(d) butan-1-ol v plynné fázi



(e) pentan-1-ol v plynné fázi



(f) hexan-1-ol v plynné fázi

Obrázek 3.14: Kalibrační křivky pro alkoholy v plynné fázi

Vyhodnocené citlivosti a detekční limity z měření jednotlivých alkoholů jsou shrnuty v tabulkách 3.4 a 3.5. Hodnoty označené v tabulce pomlčkou jsou ty, které nebylo možné vzhledem k vstupním datům uspokojivě vyhodnotit. Meze stanovitelnosti (LOQ) nejsou vzhledem k přímé souvislosti s LOD (viz vztah 1.14) zvlášť uváděny.

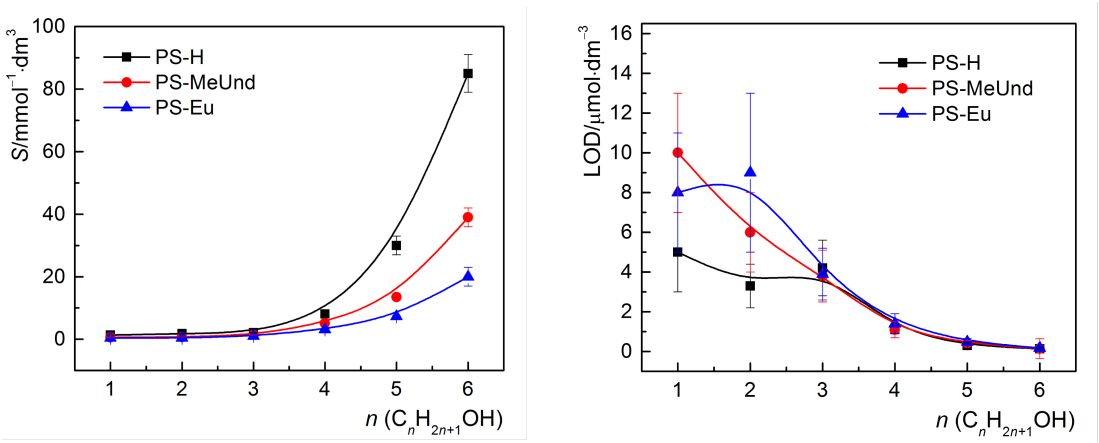
Tabulka 3.4: Citlivosti senzorových prvků série SF 2020 na vybrané analyty

analyt	S/mmol^{-1}·dm^3			
	PS-H	PS-O	PS-MeUnd	PS-Eu
MeOH	1,319 ± 0,012	-	0,604 ± 0,007	0,468 ± 0,012
EtOH	1,80 ± 0,04	-	0,723 ± 0,017	0,407 ± 0,011
PrOH	2,13 ± 0,07	-	1,35 ± 0,04	1,01 ± 0,04
iPrOH	1,31 ± 0,11	-	2,10 ± 0,16	1,77 ± 0,16
BuOH	8.1 ± 0,4	-	5,13 ± 0,06	3,13 ± 0,17
iBuOH	2,2 ± 0,3	-	2,47 ± 0,05	1,94 ± 0,08
secBuOH	3,10 ± 0,19	-	1,85 ± 0,04	1,62 ± 0,08
terBuOH	0,94 ± 0,04	-	1,00 ± 0,04	1,15 ± 0,05
PenOH	30 ± 3	21,7 ± 0,1	13,48 ± 0,15	7,3 ± 0,2
HexOH	85 ± 6	69 ± 4	39 ± 3	20 ± 3
H_2O	2,52 ± 0,08	-	2,41 ± 0,07	2,65 ± 0,18

Tabulka 3.5: LOD senzorových prvků série SF 2020 na vybrané analyty

analyt	LOD/μmol·dm^{-3}			
	PS-H	PS-O	PS-MeUnd	PS-Eu
MeOH	5 ± 2	-	10 ± 3	8 ± 3
EtOH	3,3 ± 1,1	-	6 ± 2	9 ± 3
PrOH	4,2 ± 1,4	-	3,8 ± 1,3	3,9 ± 1,3
iPrOH	7 ± 2	-	2,1 ± 0,7	1,9 ± 0,6
BuOH	1,1 ± 0,4	-	1,1 ± 0,4	1,4 ± 0,5
iBuOH	4,1 ± 1,5	-	2,2 ± 0,7	2,0 ± 0,7
secBuOH	3,9 ± 1,3	-	2,92 ± 0,10	2,0 ± 0,7
terBuOH	6 ± 2	-	5,7 ± 1,9	3,3 ± 1,2
PenOH	0,3 ± 0,11	0,8 ± 0,3	0,42 ± 0,14	0,49 ± 0,17
HexOH	0,14 ± 0,05	0,48 ± 0,16	0,15 ± 0,5	0,18 ± 0,07
H_2O	1,6 ± 0,5	-	1,4 ± 0,5	4,5 ± 1,5

Pro přehlednější znázornění byly citlivosti a detekční limity senzorových prvků vyneseny proti délce n uhlovodíkového řetězce alkoholu $C_nH_{2n+1}OH$. Tyto závislosti jsou na obrázcích 3.15a a 3.15b. Ze stanovených citlivostí je vidět, že nejvyšších citlivostí dosahoval senzorový prvek na bázi standardního PS. Citlivosti hydrosilylovaných prvků byly nižší pravděpodobně z důvodu interakcí alkoholů s polárními funkčními skupinami na povrchu, díky kterým alkoholy zůstaly vázány spíše na povrchu a nepronikaly hlouběji do pórů. Nedocházelo tak tedy k méně efektivnímu zhášení fotoluminiscence, což se projevuje nižší citlivostí.



(a) S v závislosti na délce C řetězce (b) LOD v závislosti na délce C řetězce

Obrázek 3.15: Trendy senzorových parametrů s délkou C řetězce

Na základě určených citlivostí a detekčních limitů pro homologickou řadu alifatických alkoholů je možné pozorovat vzestupný trend, kdy citlivost stoupá od nejkratšího methanolu po nejdelší hexanol, zatímco detekční limity směrem k vyšším alkoholům klesají. Tyto závěry jsou v souladu s pozorovanými senzorovými odezvami a předchozími měřeními. Při srovnání citlivostí propan-1-olu a propan-2-olu jsou citlivosti víceméně srovnatelné s tím, že vyšší citlivost je na propan-2-ol. V případě izomerů butanolu je možné pozorovat sníženou citlivost senzorů na větvené izomery oproti nevětveným. V případě izomerů butanolu je pak zřejmý trend, kdy citlivost klesá v pořadí BuOH > iBuOH > secBuOH > terBuOH. Tento trend by mohl být projevem sterických vlastností větvených izomerů. Tento efekt izomerů se patrně projevuje až u izomerů vyšších alkoholů. U propan-1-olu a propan-2-olu se jedná o malé molekuly, a tak se u nich větvení tak zásadně neprojeví.

Tabulka 3.6: Citlivosti senzorových prvků série SF 2020 na vybrané analyty

analyt	S/mmol^{-1}·dm^3			
	PS-H	PS-O	PS-MeUnd	PS-Eu
benzen	0,381 ± 0,013	-	0,40 ± 0,02	0,38 ± 0,04
toluen	1,171 ± 0,019	1,59 ± 0,05	1,000 ± 0,015	0,483 ± 0,017
ethylbenzen	3,71 ± 0,06	4,88 ± 0,18	3,26 ± 0,10	1,94 ± 0,07
p-xylen	3,77 ± 0,15	5,8 ± 0,2	3,33 ± 0,12	1,992 ± 0,011

Tabulka 3.7: LOD senzorových prvků série SF 2020 vybraných analytů

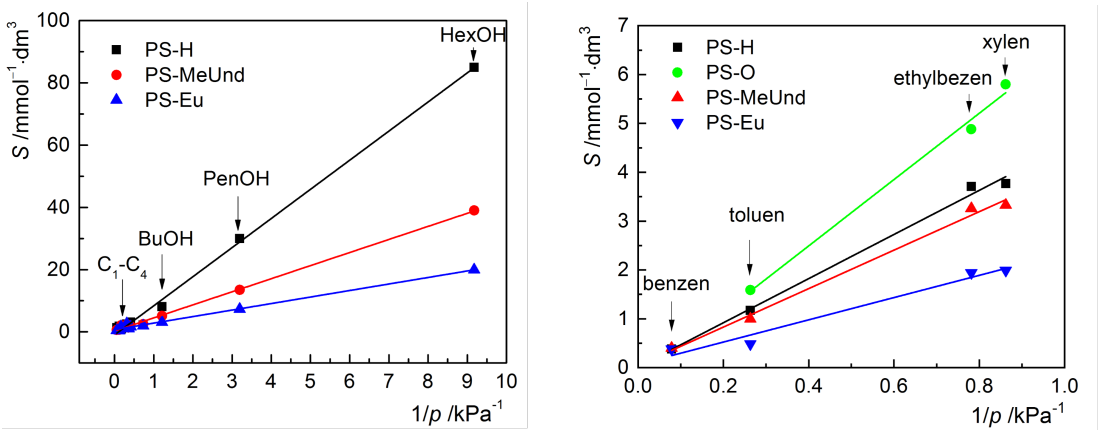
analyt	LOD/µmol·dm^{-3}			
	PS-H	PS-O	PS-MeUnd	PS-Eu
benzen	10 ± 3	-	13 ± 4	9 ± 3
toluen	4,1 ± 1,4	25 ± 8	5,7 ± 1,9	9 ± 3
ethylbenzen	1,1 ± 0,4	4,9 ± 1,7	1,8 ± 0,3	2,2 ± 0,7
p-xylen	1,2 ± 0,4	50 ± 18	1,6 ± 0,5	3,0 ± 1,0

Kalibrační křivky pro aromatické uhlovodíky jsou na obrázku D.1, v dodatku D. V tabulkách 3.6 a 3.7 jsou shrnuty stanovené senzorové parametry. U aromatických uhlovodíků je patrný trend vzrůstající citlivosti senzorových prvků s rostoucí molekulovou hmotností a rostoucím alkylovým řetězcem. Nejnižší citlivost mají senzorové prvky vůči benzenu, vyšší citlivosti dosahují pak u toluenu a nejvyšší hodnoty jsou pak u ethylbenzenu a xylenu s tím, že lehce vyšší citlivosti jsou na xylen. Detekční limity obdobně se stejným trendem klesají od benzenu ke xylenu, pouze u senzorového prvku PS-O mají z důvodu většího šumu dat detekční limity větší rozptyl.

Pozorované trendy v citlivosti senzorových prvků na analyty v plynné fázi pravděpodobně souvisí s jevem tzv. kapilární kondenzace [42, 50]. Při interakci plynného analytu s povrchem vzorku dochází k jeho kondenzaci uvnitř pórů, což vede k tomu, že nominální koncentrace v pórech je vyšší než jeho koncentrace v plynné fázi. Čím snáz plynná látka v pórech kondenzuje, tím je pak vyšší její koncentrace. Ochota analytu kondenzovat je závislá na jeho tlaku nasycených par. Čím je tlak nasycených par nižší, tím snáz daný analyt v pórech kondenzuje. Tlaky nasycených par jednotlivých analytů jsou v tabulce 3.8. Pokud se vynesou citlivosti proti převráceným hodnotám tlaků nasycených par, je dobře vidět vzájemná lineární závislost těchto dvou veličin. Vynesené závislosti jsou na obrázcích 3.16a a 3.16b.

Tabulka 3.8: Tlaky nasycených par vybraných analytů [32]

analyt	p^{25}/kPa	analyt	p^{25}/kPa
MeOH	16,67	H_2O	3,168
EtOH	7,969	benzen	12,68
PrOH	2,780	toluen	3,80
iProH	6,021	ethylbenzen	1,28
BuOH	0,824	*p*-xylen	1,16
iBuOH	1,363		
secBuOH	2,438		
terBuOH	5,597		
PenOH	0,313		
HexOH	0,109		



(a) alkoholy v plynné fázi

(b) aromáty v plynné fázi

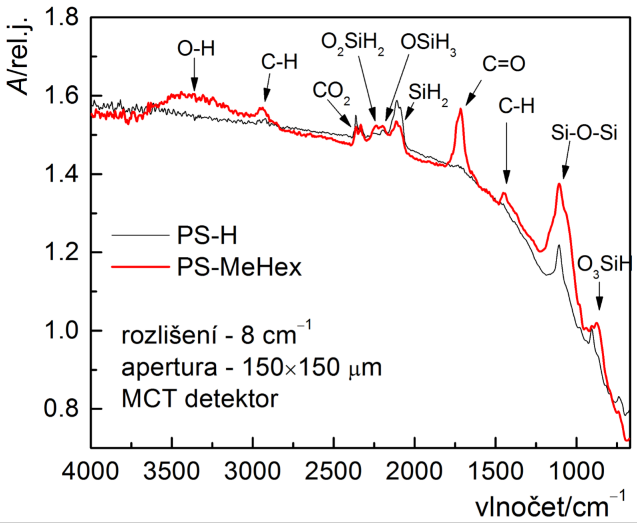
Obrázek 3.16: Korelace citlivostí na analyty v plynné fázi s tlaky nasycených par

3.3 Série vzorků SF 2021

Druhou sérií vzorků byla série SF 2021. Bylo připraveno jedenáct vzorků porézního křemíku, opět na substrátu p-Si, za použití stejných podmínek leptání jako v předchozí sérii. Jeden vzorek byl opět oxidovaný pomocí směsi peroxidu vodíku a ethanolu. Čtyři další vzorky byly funkcionalizovány pomocí hydrosilylačních činidel. Po předchozích dobrých zkušenostech byly opět použity methyl-10-undecenoát, 10-undecen-1-ol a eugenol. Nově byl pro hydrosilylaci vyzkoušen methyl-5-hexenoát. Všechny vzorky jsou shrnuty v dodatku B v tabulce B.1.

3.3.1 FTIR spektra

U všech připravených vzorků byla změřena jejich FTIR spektra. Spektra standardního (PS-H), oxidovaného vzorku (PS-O) a vzorků hydrosilylovaných pomocí methyl-10-undecenoátu (PS-MeUnd), undecen-1-olu (PS-UndOH) a eugenolu (PS-Eu) byla diskutována ve výsledcích série SF 2020, takže zde nebudou znovu uváděna a popisována. Spektrum vzorku hydrosilylovaného pomocí methyl-5-hexenoátu (PS-MeHex) s přiřazenými absorpčními pásy je na obrázku 3.17.

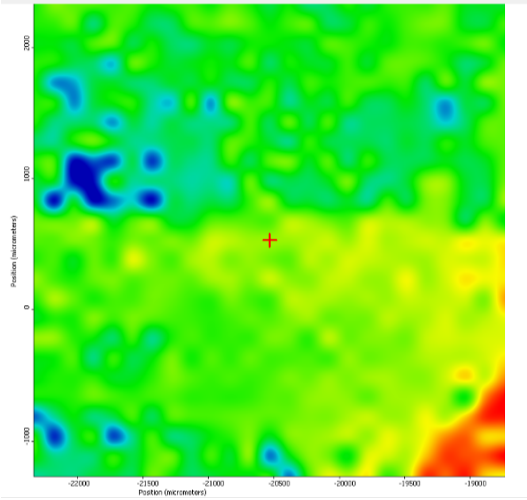


Obrázek 3.17: FTIR spektrum vzorku PS-MeHex

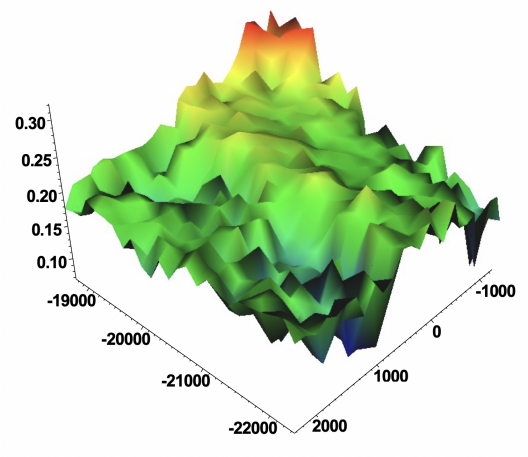
Ve spektru jsou opět, obdobně jako u spektra methyl-10-undecenoátu, patrné pásy typické pro esterovou skupinu, tedy vibrace karbonylové skupiny kolem 1700 cm^{-1}, dále pak charakteristické vibrace C-H vazeb kolem 2900 cm^{-1} a 1450 cm^{-1}. Oproti spektrům jiných hydrosilylovaných vzorků byl ve spektru pozorován široký pás O-H vazeb, který je možné pozorovat u oxidovaných vzorků. Patrně tak došlo i k částečné oxidaci nezreagovaných povrchových Si-H vazeb a jejich nahrazení stabilnějšími Si-OH vazbami.

3.3.2 FTIR mapy povrchu

U vybraných vzorků této série bylo provedeno FTIR mapování jejich povrchu. Jednalo se o vzorky PS211015E (PS-H), PS211018F (PS-O) a PS211018G (PS-MeUnd). V softwaru OMNIC Picta byla provedena korekce spekter na pozadí. Pro vyhodnocení mapy byl vybrán u každého vzorku jeden charakteristický absorpční pás, pro který byla zobrazena konturová a 3D intenzitní mapa povrchu. Mapy povrchů jednotlivých vzorků jsou na obrázcích 3.18, 3.19 a 3.20.



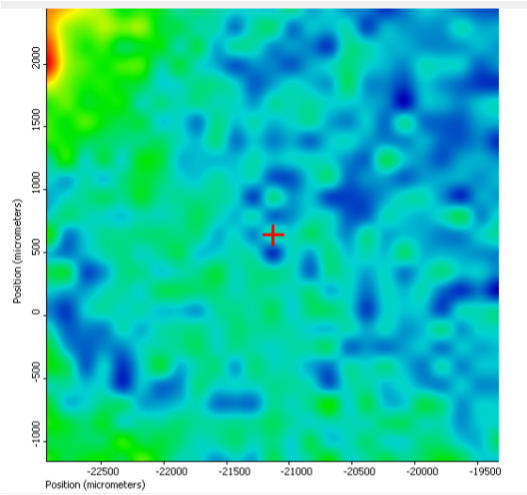
(a) konturová mapa povrchu



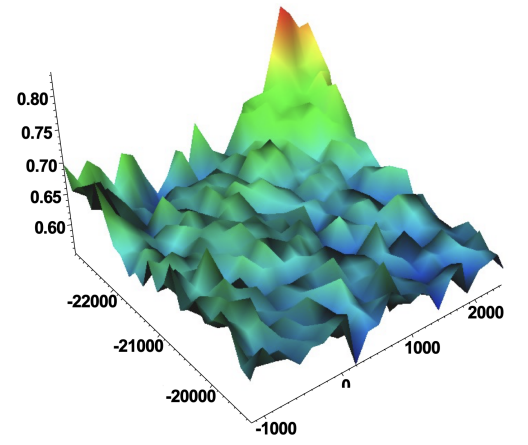
(b) 3D mapa povrchu

Obrázek 3.18: FTIR mapa povrchu vzorku PS-H, $\tilde{\nu} = 2108$ cm^{-1}

V FTIR mapách standardního porézního křemíku (PS-H) byl vybrán absorpční pás 2108 cm^{-1} příslušící vazbám SiH_2, které jsou pro tento povrch charakteristické. Z konturové a 3D intenzitní mapy je vidět, že distribuce Si-H vazeb na povrchu je poměrně homogenní. Pouze u okraje vzorku dochází k výraznější změně v intenzitě absorpce.



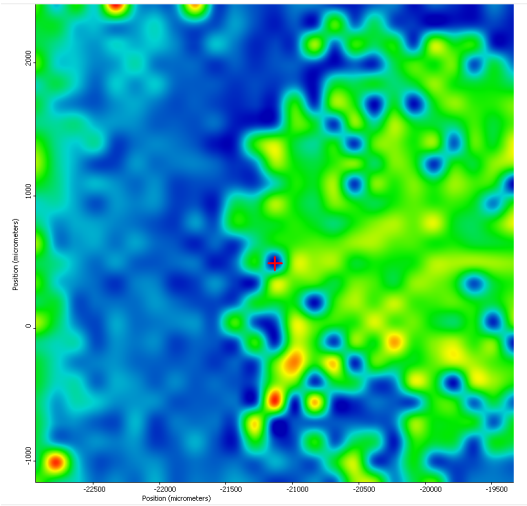
(a) konturová mapa povrchu



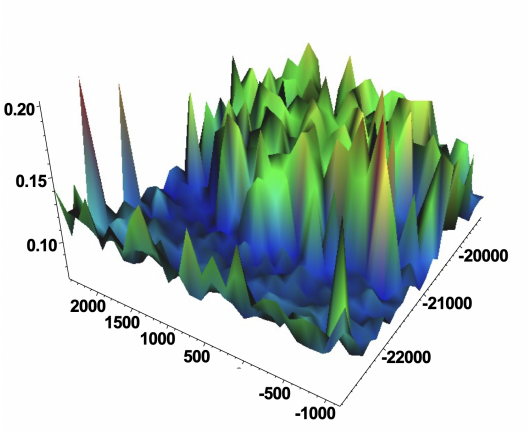
(b) 3D mapa povrchu

Obrázek 3.19: FTIR mapa povrchu vzorku PS-O, $\tilde{\nu} = 1090$ cm^{-1}

U povrchu vzorku oxidovaného pomocí peroxidu vodíku bylo zjišťováno rozložení oxidu na povrchu na základě intenzivního absorpčního pásu Si-O-Si vazby při 1090 cm^{-1}. Z mapy je vidět méně homogenní distribuce tohoto pásu. Použitím peroxidu vodíku tak pravděpodobně nedochází k rovnoměrné oxidaci po celém povrchu a jeho kompletnímu pokrytí oxidem.



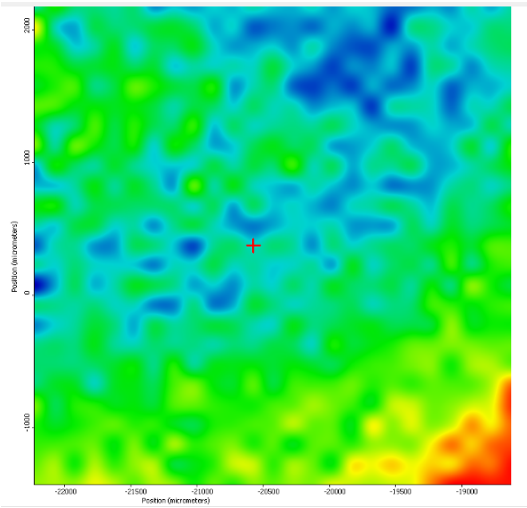
(a) konturová mapa povrchu



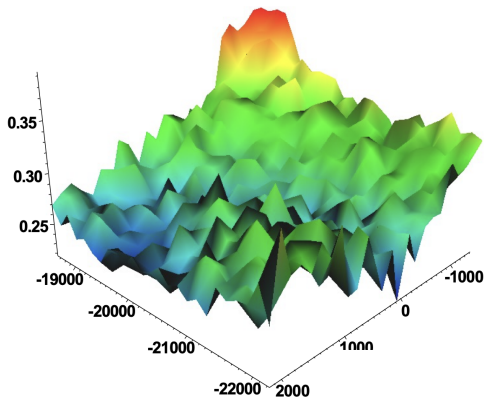
(b) 3D mapa povrchu

Obrázek 3.20: FTIR mapa povrchu vzorku PS-MeUnd, $\tilde{\nu} = 2960$ cm^{-1}

U vzorku hydrosilylovaného pomocí methyl-10-undecenoátu byla zobrazena mapa pro absorpční pás při 2960 cm^{-1} vazeb C-H, které jsou charakteristické pro uhlovodíkový řetězec methyl-10-undecenoátu. Distribuce vazeb je zde výrazně méně rovnoměrná, což ukazuje na to, že funkcionalizace povrchu pomocí hydrosilylačních činidel nezajišťuje plné pokrytí povrchu. Důvodem částečného pokrytí povrchu je pravděpodobně sterické bránění navázaných uhlovodíkových řetězců, které pak znesnadňují další navázání činidla v okolí. Pro docílení většího pokrytí povrchu je tak třeba použít účinnější metody. Takovou metodou by mohla být například reakce s acetylenem.



(a) konturová mapa povrchu



(b) 3D mapa povrchu

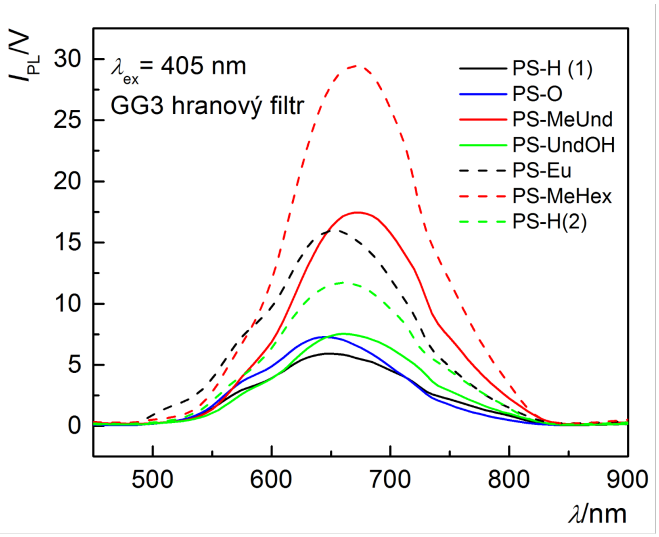
Obrázek 3.21: FTIR mapa povrchu vzorku PS-Eu, $\tilde{\nu} = 1500$ cm^{-1}

Poslední měřenou mapou byl povrch vzorku PS-Eu, kde byl pro zobrazení inteniztní mapy vybrán pás aromatického kruhu při 1500 cm^{-1}. Zde je vidět výrazně větší pokrytí povrchu hydrosilylačním činidlem. Větší část povrchu pokrytá

činidlem může být pak v souvislosti s výrazně vyšší fotoluminiscencí povrchu modifikovaného eugenolem.

3.3.3 Fotoluminiscenční spektra

Fotoluminiscenční spektra vzorků jsou na obrázku 3.22. Maxima fotoluminiscence jsou shrnuta v tabulce 3.9.



Obrázek 3.22: Fotoluminiscenční spektra vzorků série SF 2021

Tabulka 3.9: Intenzitní maxima PL spekter vzorků série SF 2021

vzorek	λ_{max}/nm	I_{max}/mV
PS-H (1)	650	5920
PS-H (2)	660	11707
PS-O	645	7275
PS-MeUnd	670	17456
PS-UndOH	660	7532
PS-Eu	655	15991
PS-MeHex	670	29419

Fotoluminiscence je zde posunuta k nižším vlnovým délkám u všech vzorků, a to i u standarního PS-H. Tato skutečnost mohla být dána tím, že vzhledem k nízké stabilitě povrchu PS-H vůči oxidaci došlo v době měření PL spekter již k částečné oxidaci povrchu a též k posunu fotoluminiscenčního maxima. Nejvyšší fotoluminiscence v této sérii dosahoval vzorek funkcionalizovaný pomocí methyl-5-hexenoátu. Vysoké intenzity byly pak opět u vzorků funkcionalizovaných eugenolem a methyl-10-undecenoátem.

3.3.4 Fotoluminiscenční senzorové odezvy

Pro měření senzorových odezev bylo vybráno opět osm vzorků. Měření byla tak prováděna s dvěma senzorovými poli po čtyřech senzorových prvcích. Složení polí je popsáno v tabulce 3.10.

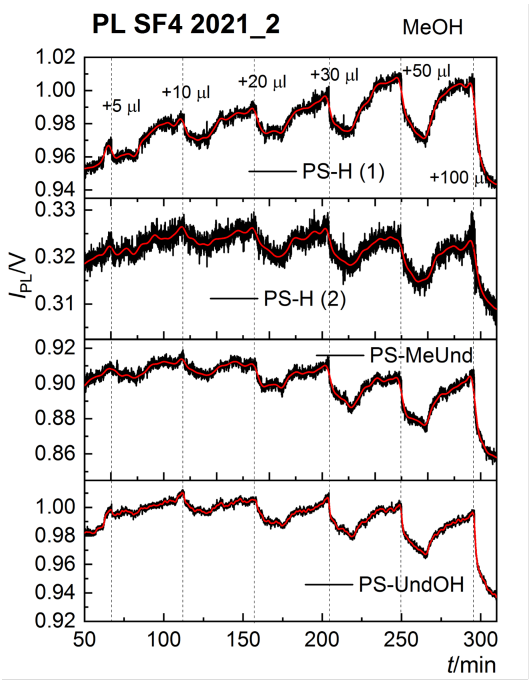
Tabulka 3.10: Senzorové prvky v polích série SF 2021

pole	modul 1	modul 2	modul 3	modul 4
SF 2021-1	PS211015E	PS211018F	PS211018I	PS211020J
SF 2021-2	PS211020K	PS211015D	PS211018G	PS211015H

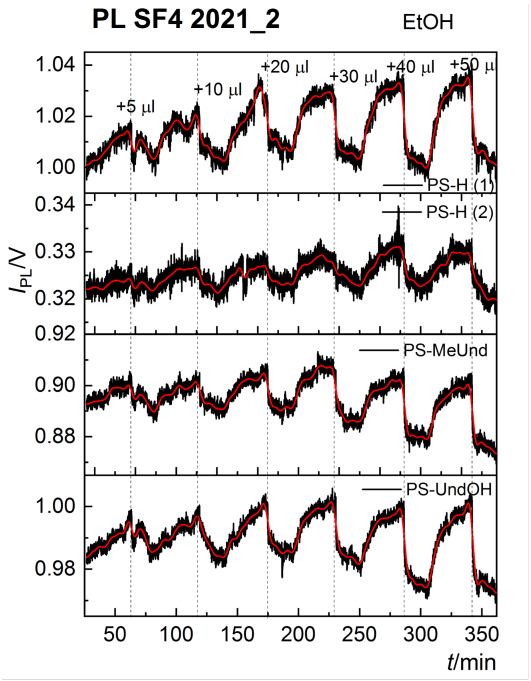
Pro senzorové pole SF 2021-1 bylo zkoušeno experimentální uspořádání řízené softwarem (viz kapitola 2.9.2). Jako první byla prováděna měření s homologickou řadou alkoholů methanol-butanol. Při měření s tímto polem jsme se potýkali s problémy se samotnou aparaturou a softwarovým řízením. Jednalo se zejména o problémy s dávkovací jednotkou, kdy dávkování analytu neprobíhalo správně z důvodu častého zavzdušňovaní aparatury. Data naměřená v této sérii tak nebylo možné spolehlivě reprodukovat. Měření s tímto senzorovým polem byla proto ukončena.

Druhým senzorovým polem této série bylo SF 2021-2. Měření probíhala opět v automatizovaném experimentálním uspořádání řízeném softwarem. S tímto senzorovým polem byly vyzkoušeny a srovnány všechny tři postupy měření popsané v teoretické části. První bylo testováno experimentální uspořádání s aditivním dávkováním analytů. Měření senzorových odezev byla provedena s homologickou řadou alkoholů methanol-butanol. Ve stejném uspořádání byla provedena měření senzorových odezev na aromatické uhlovodíky: benzen, toluen, ethylbenzen a *p*-xylen. S homologickou řadou alkoholů byla pak provedena měření i v experimentálním uspořádání se sekvenčním dávkováním, aby mohlo být provedeno srovnání těchto dvou metod. Na závěr byla pro homologickou řadu alkoholů provedena i měření opakovatelnosti senzorových odezev.

Senzorové odezvy naměřené v režimu aditivního dávkování byly diskutovány v rámci výsledků předchozí série, a proto zde nebudou znovu uváděny a diskutovány. Senzorové odezvy naměřené na stejnou homologickou řadu alkoholů s využitím sekvenčního režimu dávkování jsou na obrázcích 3.23 a 3.24.

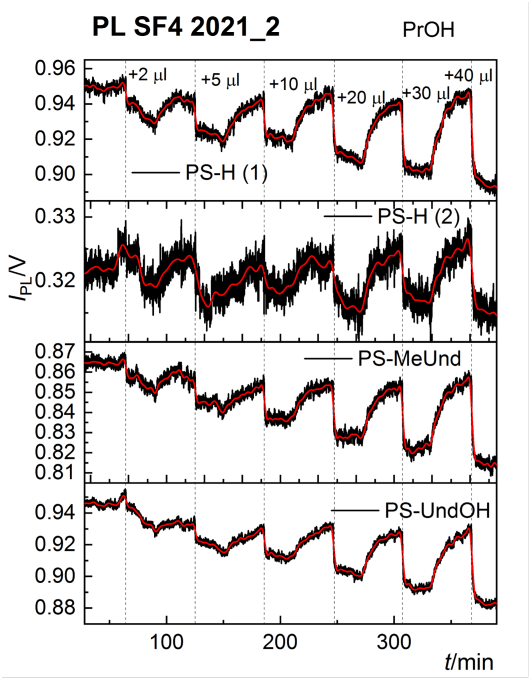


(a) methanol v plynné fázi

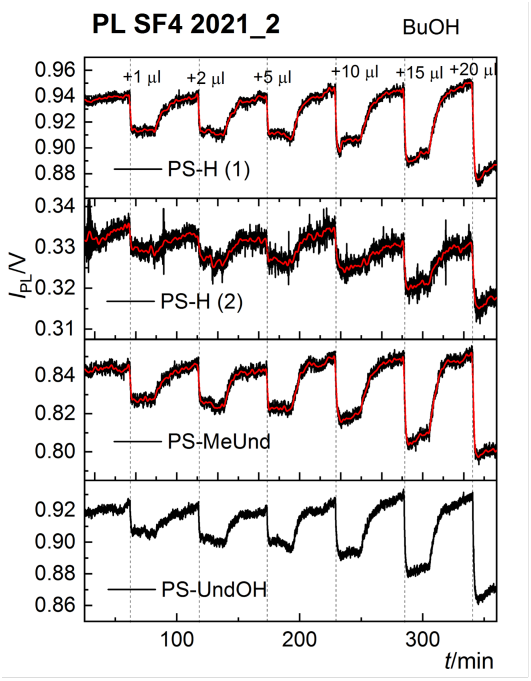


(b) ethanol v plynné fázi

Obrázek 3.23: Fotoluminiscenční senzorové odezvy, sekvenční dávkování



(a) propan-1-ol v plynné fázi



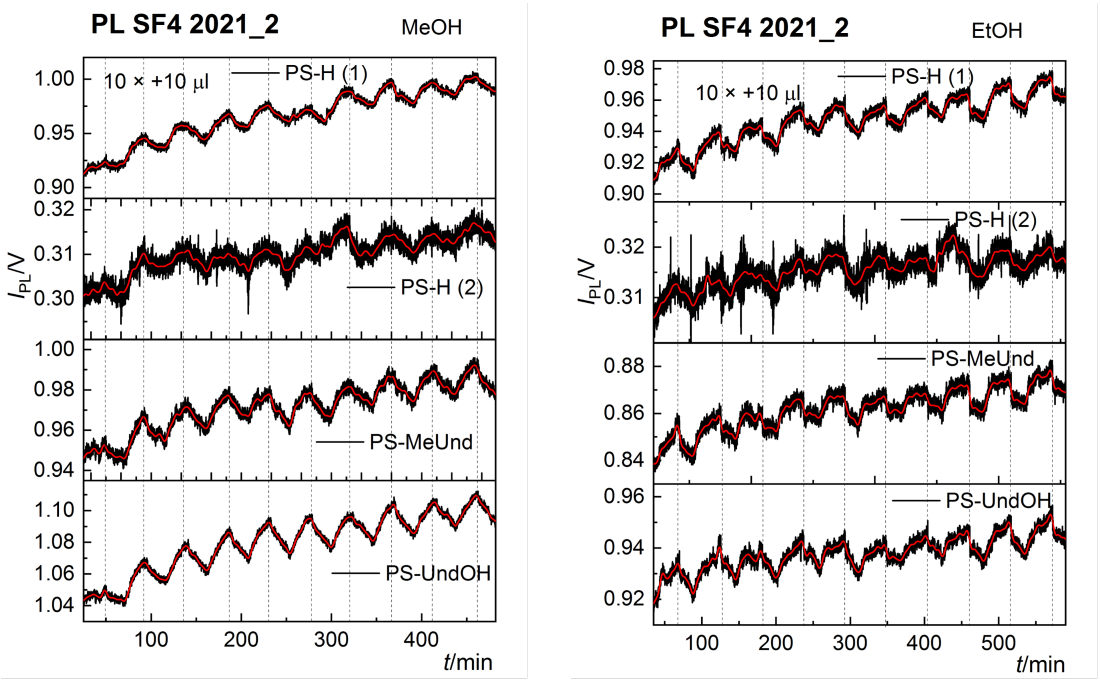
(b) butan-1-ol v plynné fázi

Obrázek 3.24: Fotoluminiscenční senzorové odezvy, sekvenční dávkování

U senzorových odezev změřených při sekvenčním dávkování analytu je patrné, že u nižších alkoholů (methanol, ethanol) byla pro vyšší přídavky časová prodleva mezi nástřikem analytu a jeho odstraněním krátká, aby došlo k úplnému srovnání senzorové odezvy a ustavení nové rovnováhy. V případě vyšších koncenentrací je

tak pravděpodobně kinetika adsorpce pomalejší. Tato skutečnost musela být pak zohledněna při vyhodnocení dat. V případě propanolu a butanolu byl nicméně čas 900 s dostačující na to, aby došlo k adsorpci alkoholu na povrch a ustálení rovnováhy. Rychlejší adsorpce vyšších alkoholů souvisí pravděpodobně s jejich snazší kondenzací v pórech vlivem kapilární kondenzace.

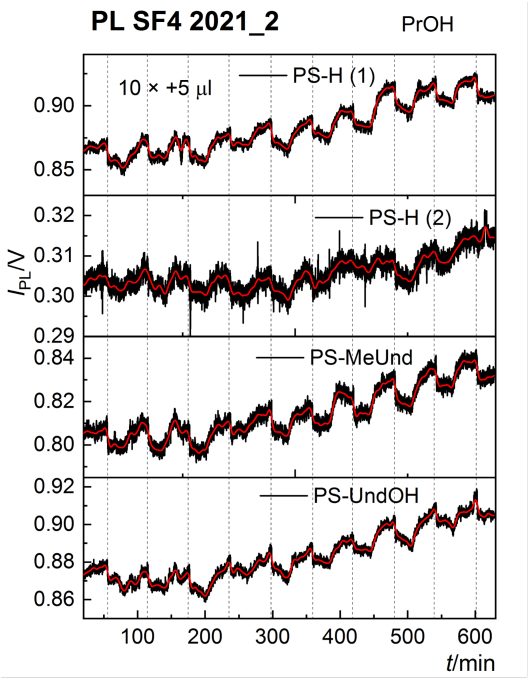
Senzorové odezvy z měření opakovatelnosti jsou na obrázcích 3.25 a 3.26. U těchto měření se u nižších alkoholů objevil obdobný problém ohledně ustalování rovnováhy, kdy během nastaveného časového úseku nedošlo k srovnání senzorové odezvy. Dále bylo možné při těchto měřeních pozorovat, že senzorová odezva po prvním přídavku analytu do systému se výrazněji odlišovala od ostatních. Před prvním přídavkem analytu je v systému pravděpodobně jiná rovnováha vzhledem k tomu, že měřený analyt nebyl v systému přítomný. První přídavek do systému tuto rovnováhu poruší a dojde k ustálení nové rovnováhy. Z této rovnováhy pak vycházejí další přídavky analytu, takže jejich senzorové odezvy jsou srovnatelnější.



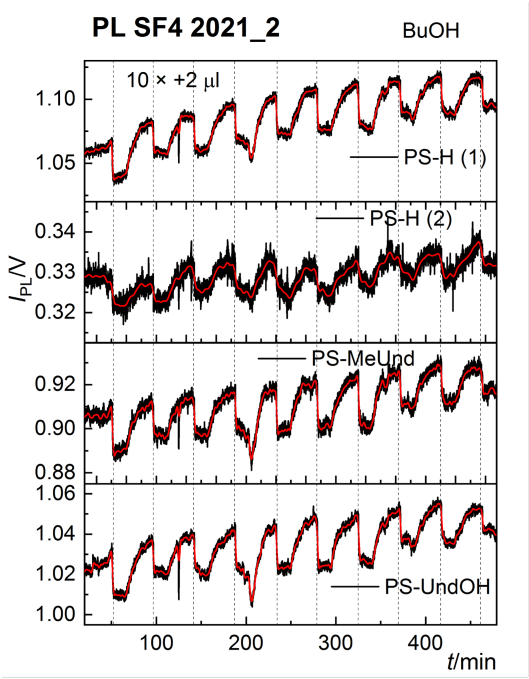
(a) methanol v plynné fázi

(b) ethanol v plynné fázi

Obrázek 3.25: Fotoluminiscenční senzorové odezvy, měření opakovatelnosti



(a) propan-1-ol v plynné fázi

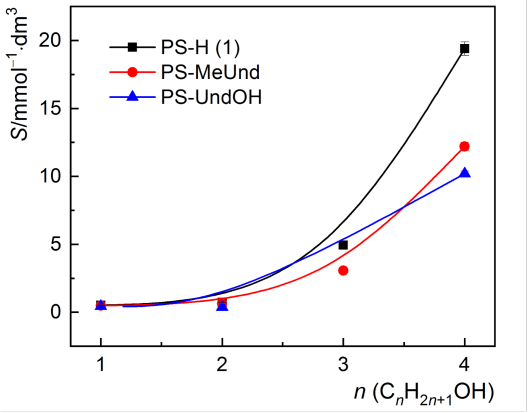


(b) butan-1-ol v plynné fázi

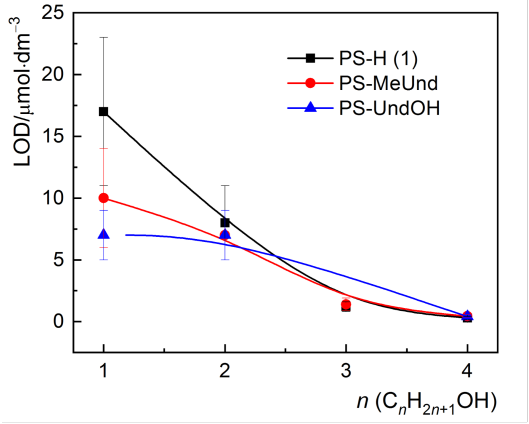
Obrázek 3.26: Fotoluminiscenční senzorové odezvy, měření opakovatelnosti

3.3.5 Vyhodnocené senzorové parametry

Senzorové parametry vyhodnocené při měřeních v aditivním režimu dávkování s alkoholy jsou shrnuty v dodatku E, v tabulkách E.1 a E.2. Tyto parametry jsou vyneseny v grafech na obrázcích 3.27a a 3.27b. Senzorové parametry stanovené při aditivních měřeních s aromatickými uhlovodíky jsou v dodatku E, tabulkách E.3 a E.4. Na základě obrázků je vidět, že citlivosti a LOD vykazují obdobné trendy, které byly diskutovány v předchozí sérii.



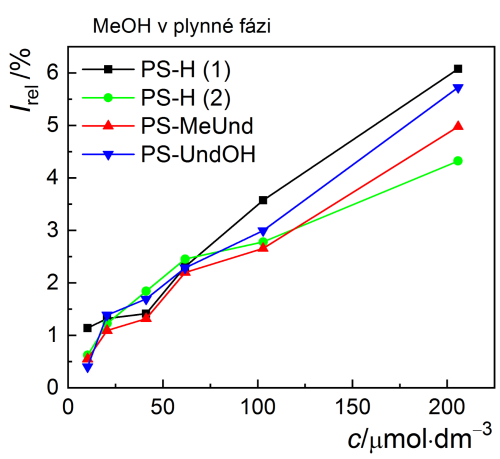
(a) S v závislosti na délce řetězce



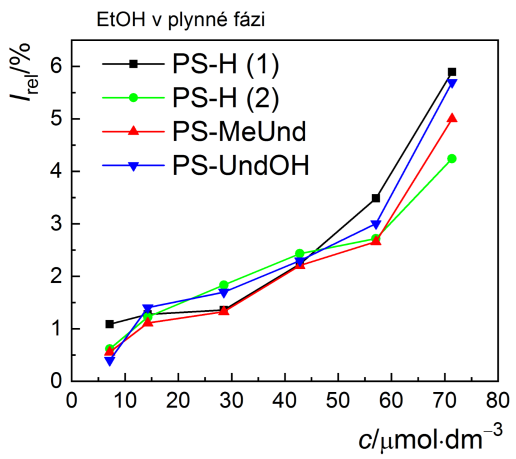
(b) LOD v závislosti na délce řetězce

Obrázek 3.27: Trendy senzorových parametrů v závislosti na délce řetězce, aditivní dávkování

Na obrázcích 3.28 a 3.29 jsou kalibrační křivky sestavené z dat naměřených při měření s homologickou řadou alkoholů v sekvenčním režimu.

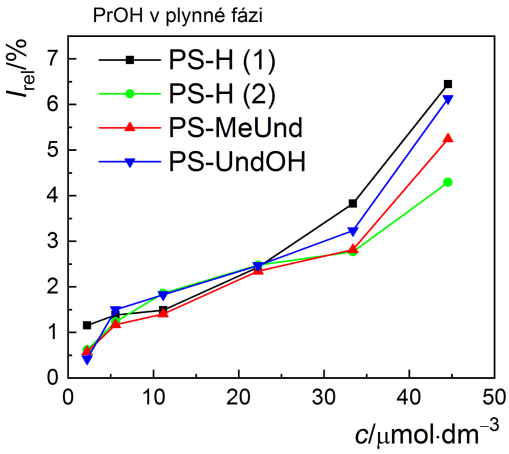


(a) methanol v plynné fázi

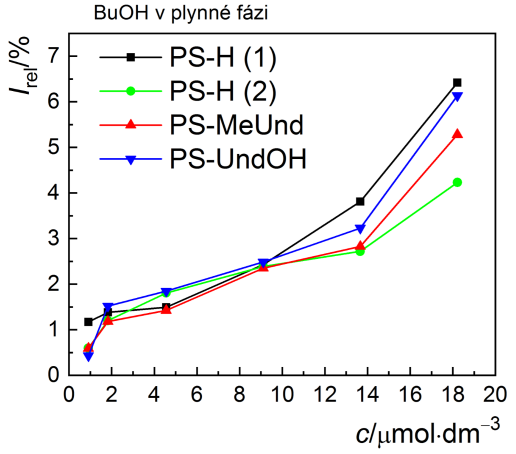


(b) ethanol v plynné fázi

Obrázek 3.28: Kalibrační křivky pro alkoholy v plynné fázi, sekvenční dávkování



(a) propan-1-ol v plynné fázi



(b) butan-1-ol v plynné fázi

Obrázek 3.29: Kalibrační křivky pro alkoholy v plynné fázi, sekvenční dávkování

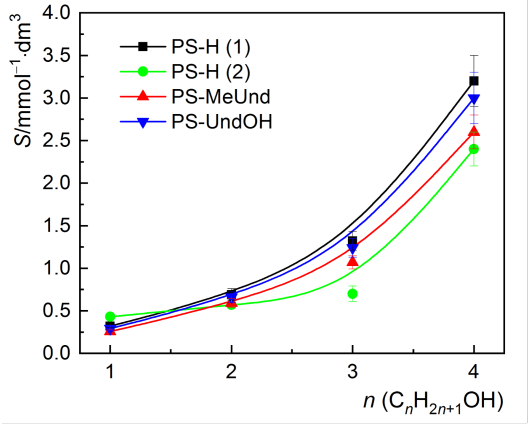
U kalibračních křivek je patrný větší rozptyl dat při sekvenčním dávkování analytu. Větší rozptyl dat je pravděpodobně daný tím, že v tomto režimu dochází po každém přídavku k odstranění analytu ze senzorového pole. Při dalším přídavku tak dochází opět k adsorpci analytů na povrch. V systému se tedy opakovaně ustalují rovnováhy, což má za následek větší rozptyl dat. Určené senzorové parametry z těchto měření jsou shrnuty v tabulkách 3.11 a 3.12. Senzorové parametry vynesené do grafů jsou na obrázcích 3.30a a 3.30b.

Tabulka 3.11: Citlivosti senzorových prvků SF 2021-2 na alkoholy v plynné fázi, sekvenční dávkování

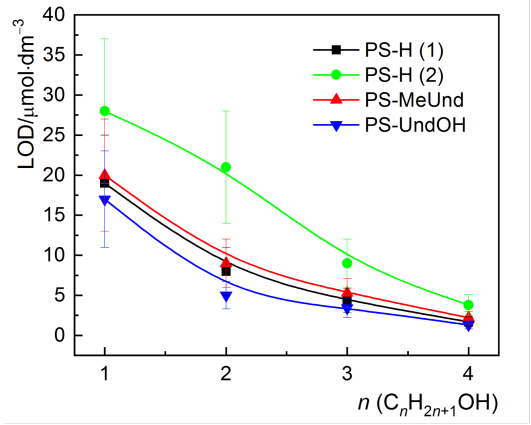
analyt	S/mmol^{-1}·dm^3			
	PS-H (1)	PS-H (2)	PS-MeUnd	PS-UndOH
MeOH	0,32 ± 0,02	0,43 ± 0,03	0,257 ± 0,018	0,29 ± 0,02
EtOH	0,69 ± 0,07	0,57 ± 0,03	0,59 ± 0,05	0,66 ± 0,06
PrOH	1,32 ± 0,11	0,97 ± 0,09	1,07 ± 0,08	1,24 ± 0,11
BuOH	3,2 ± 0,3	2,4 ± 0,2	2,6 ± 0,2	3,0 ± 0,3

Tabulka 3.12: Limity detekce senzorových prvků SF 2021-2 na alkoholy v plynné fázi, sekvenční dávkování

analyt	LOD/µmol·dm^{-3}			
	PS-H (1)	PS-H (2)	PS-MeUnd	PS-UndOH
MeOH	19 ± 6	28 ± 9	20 ± 7	17 ± 6
EtOH	8 ± 3	21 ± 7	9 ± 3	5,0 ± 1,7
PrOH	4,3 ± 1,5	9 ± 3	5,3 ± 1,8	3,4 ± 1,2
BuOH	1,7 ± 0,6	3,8 ± 1,3	2,2 ± 0,8	1,3 ± 0,5



(a) S v závislosti na délce řetězce

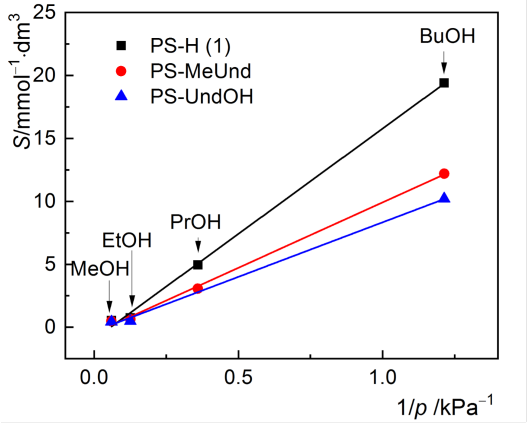


(b) LOD v závislosti na délce řetězce

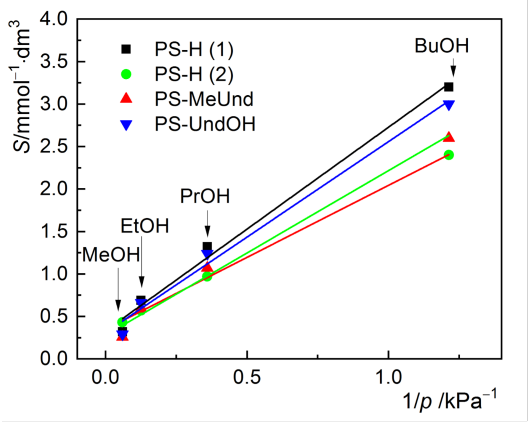
Obrázek 3.30: Trendy senzorových parametrů v závislosti na délce řetězce

Srovnáním citlivostí měřených v režimu aditivního dávkování a sekvenčního dávkování je vidět, že citlivosti v případě aditivního dávkování jsou násobně větší než citlivosti určené u později měřených odezev při sekvenčním dávkování. Zde jde nejspíše o důsledek postupného stárnutí senzorů. Vzhledem k chemické reaktivitě porézního křemíku dochází s každým měřením k pomalé degradaci materiálu, zejména jeho postupné oxidaci, což způsobuje změny povrchových vlastností, a tak i změny fotoluminiscenčních odezev. Oxidovaný povrch vykazuje nižší fotoluminiscenci, a tedy i citlivost na analyty je nižší.

Pro další srovnání aditivní a sekvenční metody měření byly zjištěny korelace určených citlivostí s převrácenými hodnotami tlaků nasycených par alkoholů. Tyto korelační závislosti jsou na obrázku 3.31.



(a) aditivní dávkování

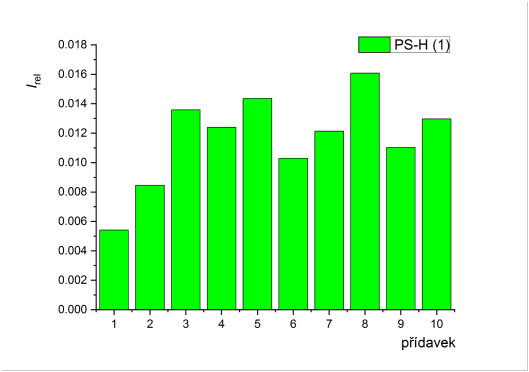


(b) sekvenční dávkování

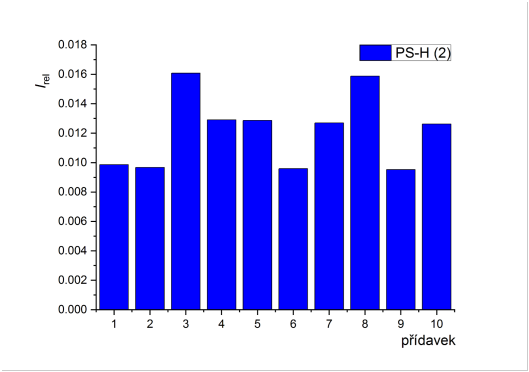
Obrázek 3.31: Korelace citlivosti s tlakem nasycených par analytu

Srovnáním obou experimentálních metod se ukazuje, že data mají lepší lineární trend v případě aditivního režimu dávkování. V experimentálním uspořádání se sekvenčním dávkováním je tento trend též vidět, nicméně jsou zde již patrné lehčí odchylky dat od linearity. Na základě těchto výsledků dochází při využití sekvenčního dávkování k většímu rozptylu dat, a to pravděpodobně zejména kvůli opakovanému ustalování rovnováhy v systému po přídavcích a odstranění analytu.

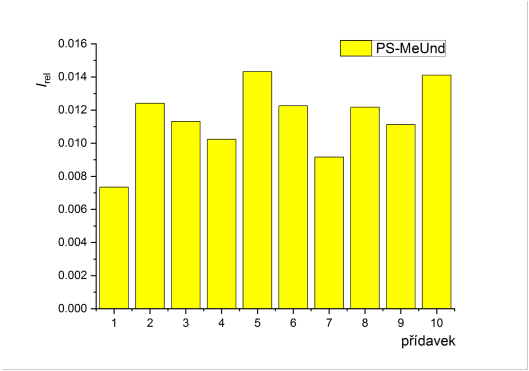
Pro určení opakovatelnosti senzorových odezev na alkoholy byly vyhodnoceny od každého senzorového prvku a každé senzorové odezvy relativní intenzity zhášení. Ty byly pak pro přibližnou představu o rozptylu dat vyneseny do sloupcových grafů. Ukázka sloupcových grafů pro deset senzorových odezev na opakovaný přídavek 10 µl methanolu je na obrázku 3.32. Z určených relativních intenzit pro jednotlivé přídavky byla v softwaru určena směrodatná odchylka dat s_{10}. Z ní pak byla pro jednotlivé senzorové prvky vypočtena relativní směrodatná odchylka δ_{10} a mez opakovatelnosti r podle vztahů 1.6 a 1.15. Určené směrodatné odchylky jsou shrnuty v tabulce 3.13. Na sloupcových grafech je dobře vidět odlišnost první odezvy od ostatních.



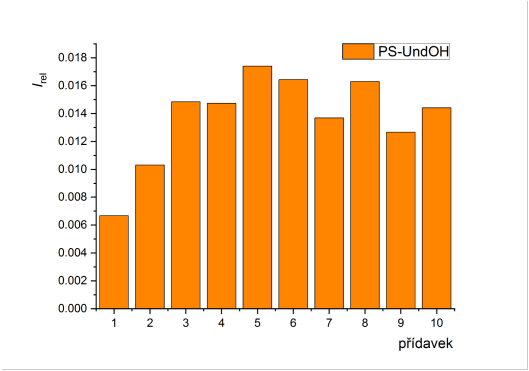
(a) senzorový prvek PS-H (1)



(b) senzorový prvek PS-H (2)



(c) senzorový prvek PS-MeUnd



(d) senzorový prvek PS-UndOH

Obrázek 3.32: I_{rel} při opakovaných měřeních s methanolem v plynné fázi

Tabulka 3.13: Relativní směrodatné odchlyky pro alkoholy v plynné fázi

analyt	$\delta_{10}/\%$			
	PS-H (1)	PS-H (2)	PS-MeUnd	PS-UndOH
MeOH	26	21	19	23
EtOH	11	25	21	15
PrOH	23	32	26	27
BuOH	13	20	17	18

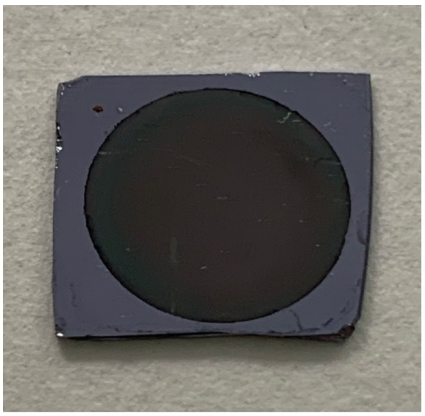
Tabulka 3.14: Meze opakovatelnosti pro alkoholy v plynné fázi

analyt	$r/\%$			
	PS-H (1)	PS-H (2)	PS-MeUnd	PS-UndOH
MeOH	0,86	0,70	0,60	0,90
EtOH	0,46	0,82	0,66	0,47
PrOH	1,09	1,24	0,89	0,83
BuOH	0,91	1,07	0,93	1,0

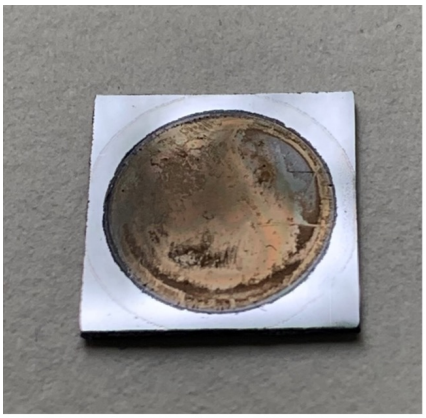
3.4 Série vzorků SF 2022

V poslední sérii byly připravovány vzorky porézního křemíku na různých substrátech. Byly použity křemíkové substráty n-Si (100) a n-Si (111) s rozdílnými orientacemi krystalografických rovin a dále byly pak použity vysoce dopované substráty p^+-Si a n^+-Si.

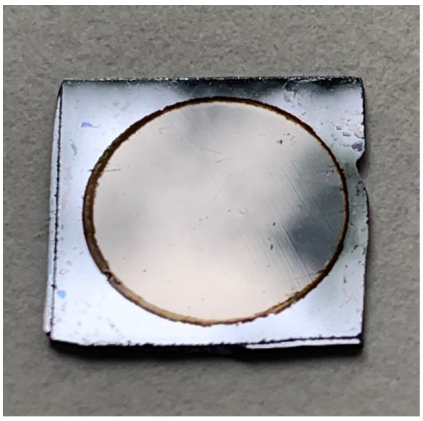
Při přípravě vzorků na křemíkovém substrátu p^+-Si bylo vzhledem k jeho vysoké vodivosti potřeba upravit proudovou hustotu během leptání. Proudová hustota 5 mA·cm^{-2} se ukázala jako příliš vysoká, neboť napětí během leptání bylo příliš vysoké, takže leptání probíhalo již tetravalentním mechanismem a došlo k popraskání a oddělení porézní vrstvy od povrchu (viz obr. 3.33c). Z toho důvodu byly použity nižší proudové hustoty a delší doby leptání. Při použití těchto podmínek pak vznikala velmi tenká porézní vrstva. Přehled vzorků připravených v této sérii a jejich označení je shrnuto v příloze B, v tabulce B.3.



(a) PS220126B, PS-H/p^+, $j = 1$ mA·cm^{-1}



(b) PS220127C, PS-H/p^+, $j = 2$ mA·cm^{-1}



(c) PS220126A, PS-H/p^+, $j = 5$ mA·cm^{-1}



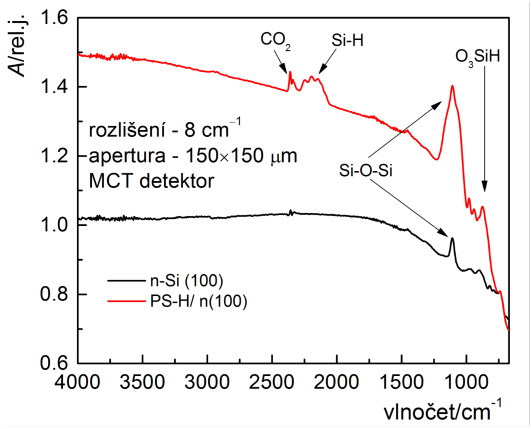
(d) PS220202C, PS-H/n^+, $j = 5$ mA·cm^{-1}

Obrázek 3.33: Vzhled vzorků PS připravených na vysoce dopovaných substrátech

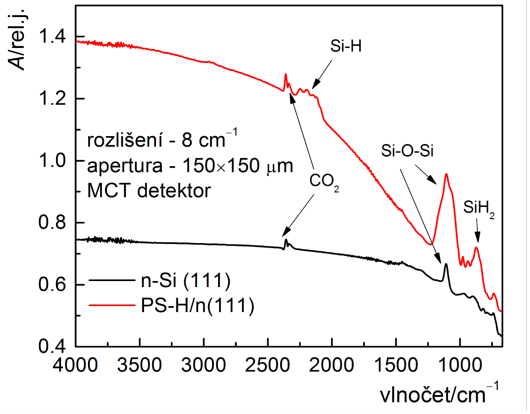
3.4.1 FTIR spektra

Na obrázcích 3.34a a 3.34b jsou srovnána FTIR spektra křemíkových substrátů n-Si (100) a n-Si (111) se spektry PS-H připravených na těchto substrátech. Tvar spekter se nijak významně neliší od spekter naměřených od vzorků připravovaných na substrátech p-Si. Můžeme opět pozorovat pás kolem 2100 cm^{-1} vazeb

Si-H_x, který je charakteristický pro porézní křemík, a potom pás Si-O-Si vazeb při 1090 cm^{-1}.

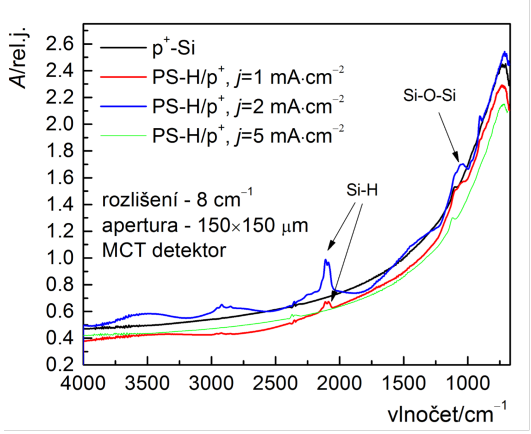


(a) vzorek PS-H/n(100)

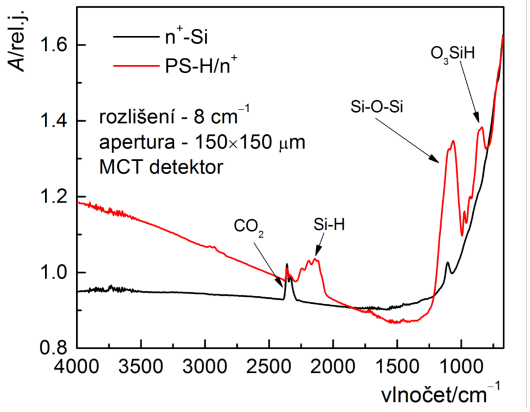


(b) vzorek PS-H/n(111)

Obrázek 3.34: FTIR spektra vzorků PS na substrátech typu n



(a) vzorek PS-H/p^+



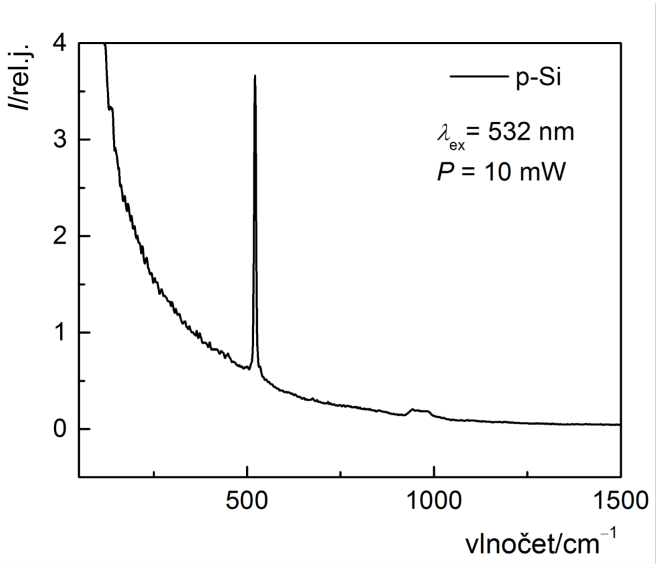
(b) vzorek PS-H/n^+

Obrázek 3.35: FTIR spektra vzorků na vysoce dopovaných substrátech

Na obrázku 3.35a jsou srovnána spektra křemíkového substrátu p^+-Si se spektry vzorků PS připravovaných na tomto substrátu při různých proudových hustotách. Je zde vidět výrazný rozdíl průběhu spektra oproti předchozím spektrům. IR absorpce směrem k nižším vlnočtům roste, což je přesně opačný trend, než tomu je u vzorků p-Si a n-Si. Důvodem rozdílného vzhledu základní linie spektra je absorpce na volných nosičích náboje ve vysoce dopovaných substrátech [51]. Ve spektrech vzorků leptaných při proudových hustotách 1 a 2 mA·cm^{-2} je přítomen charakteristický pás Si-H vibrací při 2090 cm^{-1}, kdy tento pás je intenzivnější pro vzorek leptaný při proudové hustotě 2 mA·cm^{-2}. Tato proudová hustota tedy byla při leptání substrátu p^+-Si nejúčinnější. U vzorku leptaného při proudové hustotě 5 mA·cm^{-2} není tento pás vůbec přítomný, což potvrzuje, že vysoká proudová hustota způsobuje úplné oddělení porézního křemíku z povrchu. Pásy Si-H vazeb bylo možné pozorovat rovněž u vzorku připraveného na substrátu n^+-Si, což ukazuje, že za použitých podmínek leptání došlo k vzniku porézního křemíku na povrchu substrátu.

3.4.2 Ramanova spektra

Spektra naměřená pomocí Ramanského mikroskopu byla zpracována a zobrazena v softwaru Origin. Pro další vyhodnocování nebyla využita naměřená spektra v plném spektrálním rozsahu, ale byla vybrána pouze oblast 100–1500 cm^{-1}, ve které bylo možné pozorovat Ramanské peaky. Na obrázku 3.36 je Ramanovo spektrum p-Si substrátu použitého k přípravě senzorových prvků.



Obrázek 3.36: Ramanovo spektrum křemíkového substrátu p-Si

V Ramanských spektrech krystalického Si je patrný pás v oblasti 521 cm^{-1}. Jedná se o pás optických fononů v blízkosti centrálního bodu Γ Brioulinnovy zóny [52, 53]. Tento pás se označuje jako $O(\Gamma)$. V důsledku přítomnosti nanokrystalů dochází u PS k lokalizaci fononů, a tak může dojít k excitaci v širším rozmezí k vektorů. Dochází jednak k rozšíření Ramanského pásu, a jednak jeho posuvu k nižším vlnočtům. Posuv pásu je vzhledem ke kvantovému rozměrovému jevu závislý na rozměru nanokrystalů. Závislost posuvu $O(\Gamma)$ pásu je možné popsat vztahem:

$$\Delta\tilde{\nu} = A \cdot \left(\frac{a}{L}\right)^{\gamma}, \tag{3.1}$$

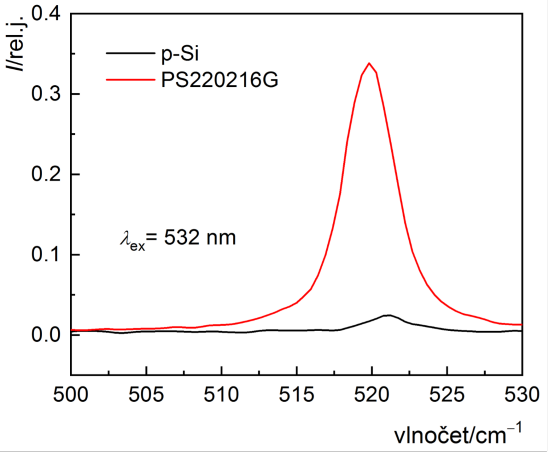
kde $A = 47{,}41\ cm^{-1}$ a $\gamma = 1{,}586$ jsou konstanty popisující omezení fononů v krystalu, $a = 0{,}543$ nm je mřížková konstanta pro Si a L je rozměr nanokrystalu [52]. Logaritmováním vztahu je pak možné odvodit vztah pro velikost nanokrystalu v závislosti na posunu Ramanského peaku:

$$L = a \cdot \exp\left[-\frac{\ln\left(\frac{\Delta\tilde{\nu}}{A}\right)}{\gamma}\right]. \tag{3.2}$$

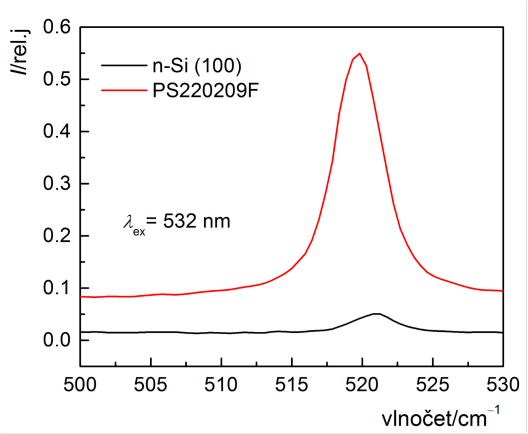
Dále je pak ve spektru krystalického křemíku patrný ještě slabý rozšířený pás kolem 950–970 cm^{-1}, který je overtonem druhého řádu od příčných optických fononů [52, 54].

Měření byla provedena se vzorky série 2022. Pro měření byly vybrány vzorky PS22023E (PS-H/p), PS220203F (PS-H/n(100)) a PS220214I (PS-H/n(111)). Při

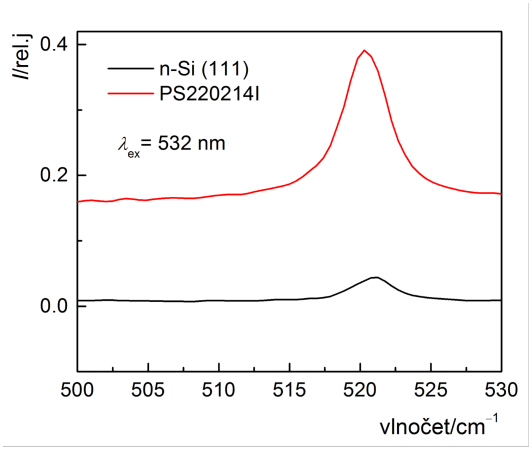
těchto měřeních již bylo možné pozorovat posun Ramanského peaku k nižším vlnočtům. Naměřená spektra od těchto vzorků jsou na obrázcích 3.37, 3.38a a 3.38b. Poloha pásu $O(\Gamma)$ pro krystalický křemík v tomto spektru byla 521,2 cm^{-1}. Určené posuny a z nich vypočtené velikosti nanokrystalů jsou v tabulce 3.15.



Obrázek 3.37: Vzorek PS220203E, PS-H/p



(a) Vzorek PS220203F, PS-H/n(100)



(b) Vzorek PS220214I, PS-H/n(111)

Obrázek 3.38: Ramanova spektra vzorků PS na různých Si substrátech

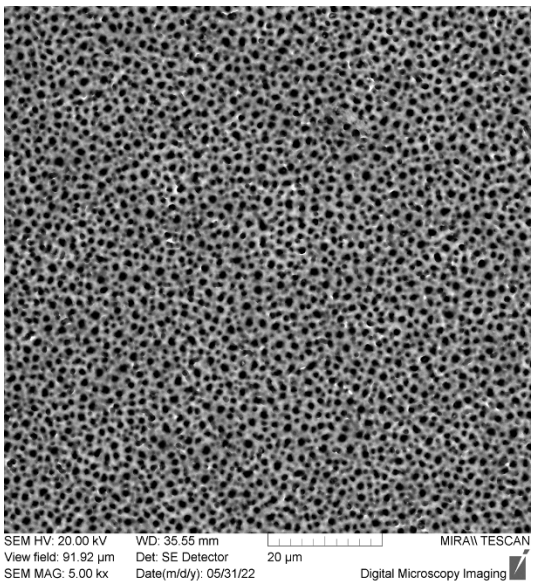
Tabulka 3.15: Ramanské posuny naměřené u vozorků série 2022

vzorek	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/cm^{-1}$	L/nm
PS220203E	519,8	1,5	4,8
PS220203F	519,8	1,5	4,8
PS220216G	519,8	1,5	4,8
PS220214I	520,3	1,0	6,2

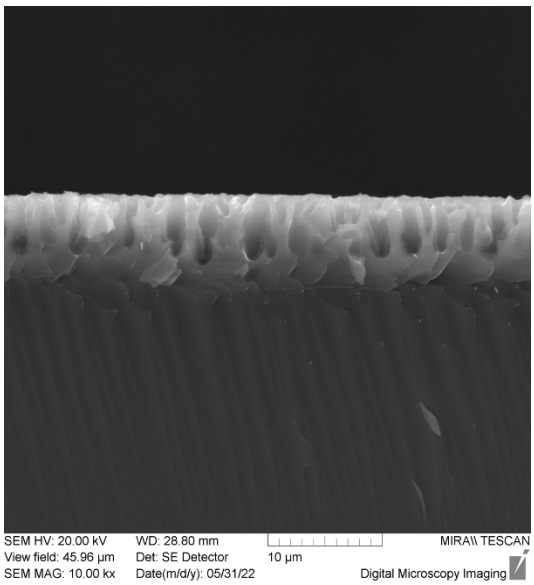
Z výsledků je vidět, že velikost nanokrystalů je u většiny vzorků přibližně stejná. Dá se tedy předpokládat, že použitý křemíkový substrát nemá příliš vliv na velikost nanokrystalů v porézním křemíku a velikost je spíše ovlivněna metodou přípravy.

3.4.3 SEM snímky

SEM snímky byly pořízeny u vybraných vzorků. Pro měření byly vybrány vzorky: PS220131A, PS220131B, PS220209F, PS220208C, PS220127C, PS220102D a PS220203E. Vybrané snímky jednotlivých vzorků jsou na obrázcích 3.39, 3.40, 3.41,3.42 a 3.43. U snímků řezu byl upraven jejich kontrast a byly převedeny na stupně šedi, aby bylo možné lépe vidět morfologii vzorků. Ze snímků povrchu vzorků byla určena průměrná šířka pórů. U vzorků, u nichž byly snímky v řezu, byla určena i hloubka pórů. Rozměry pórů jsou shrnuty v tabulce 3.16.

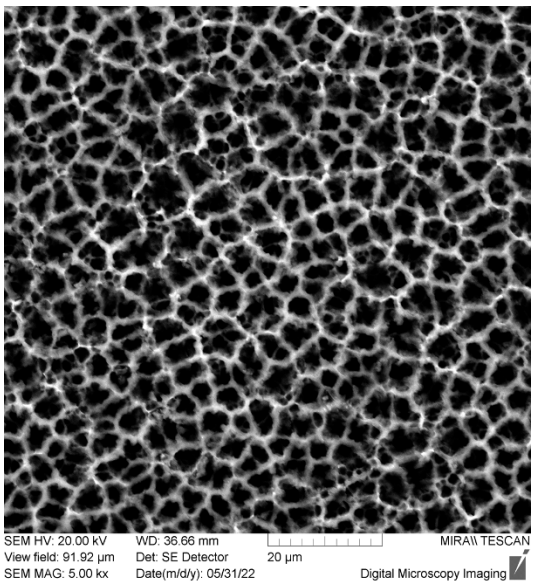


(a) Snímek povrchu, zvětšení 5000 ×

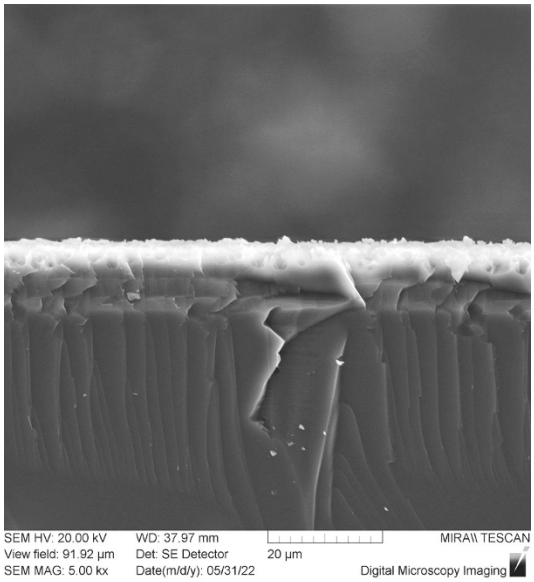


(b) Snímek řezu, zvětšení 10 000 ×

Obrázek 3.39: SEM snímky vzorku PS220202D, PS-H/p, $t = 60$ min

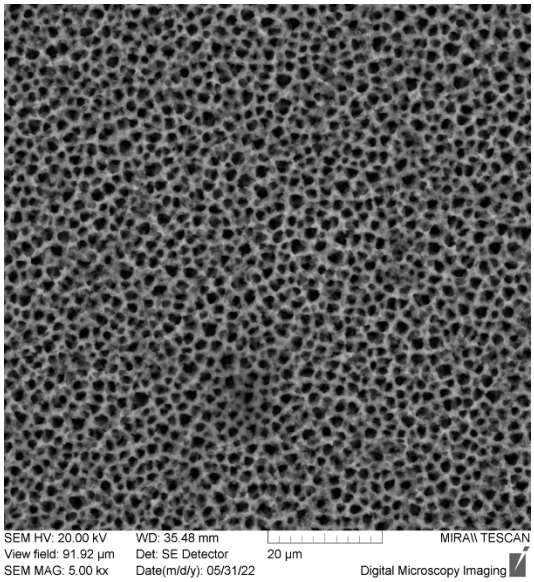


(a) Snímek povrchu, zvětšení 5000 ×

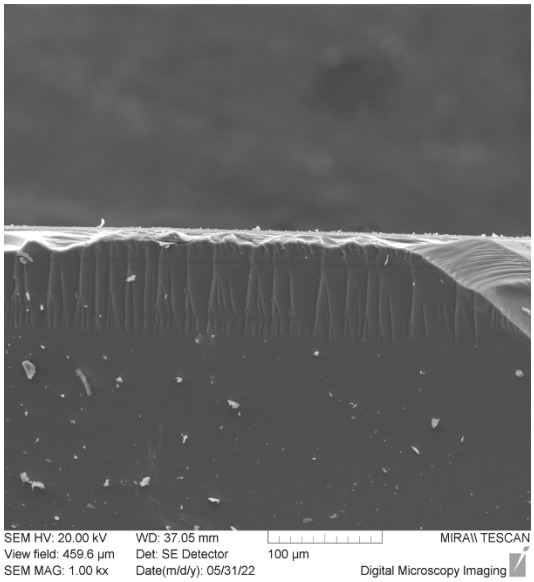


(b) Snímek řezu, zvětšení 5000 ×

Obrázek 3.40: SEM snímky vzorku PS220131A, PS-H/n(100), $t = 30$ min

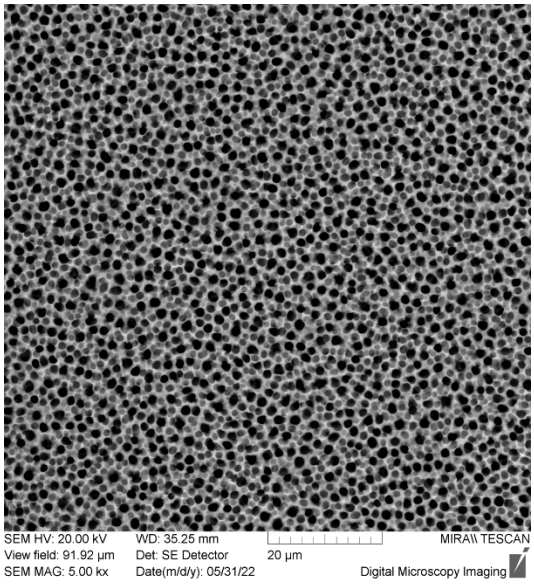


(a) Snímek povrchu, zvětšení 1000 ×

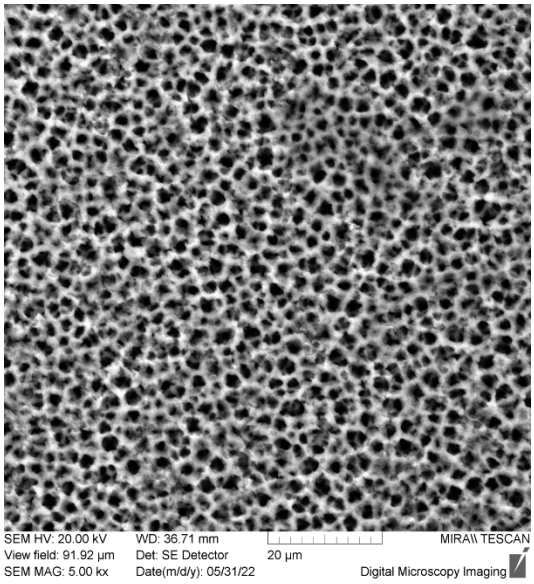


(b) Snímek řezu, zvětšení 5000 ×

Obrázek 3.41: SEM snímky vzorku PS220131B, PS-H/n(111), $t = 30$ min

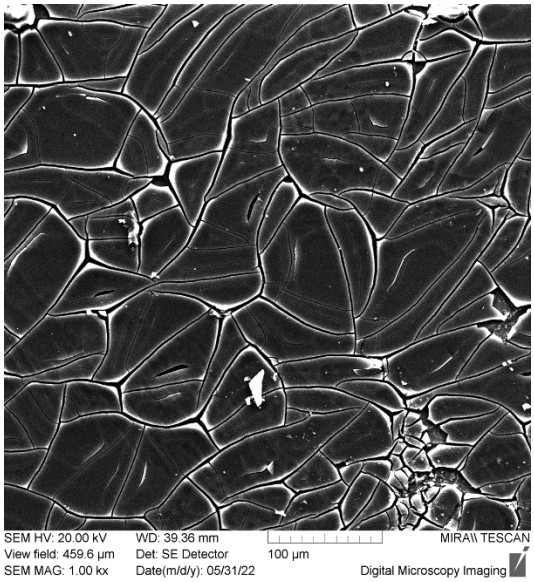


(a) vzorek PS220203E, zvětšení 5000 ×

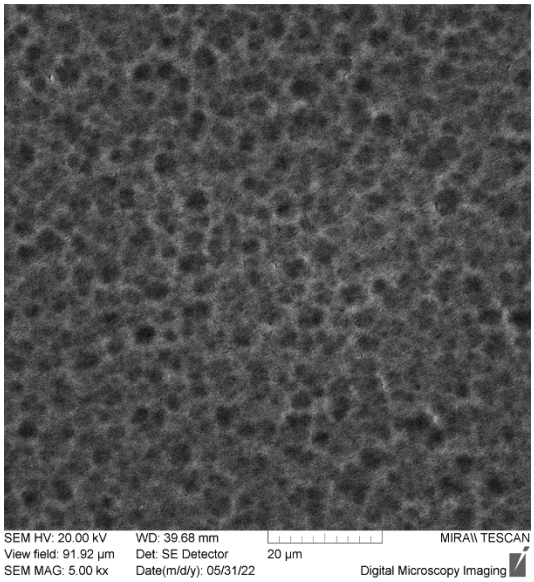


(b) vzorek PS220209F, zvětšení 5000 ×

Obrázek 3.42: SEM snímky povrchu vzorků PS



(a) vzorek PS220127C, PS-H/p^+



(b) vzorek PS220208C, PS-H/n^+

Obrázek 3.43: SEM snímky vzorků PS na vysoce dopovaných substrátech

Tabulka 3.16: Parametry pórů určené ze SEM snímků

vzorek	šířka pórů/µm	hloubka pórů/µm
PS220202D	1,1	5,7
PS220131A	3,0	4,0
PS220131B	2,5	3,1
PS220203E	1,5	-
PS220209F	1,8	-
PS220208C	2,3	-

Na základě určených průměrných rozměrů pórů, které byly u všech vzorků > 50 nm, se jedná o makroporézní vzorky porézního křemíku.

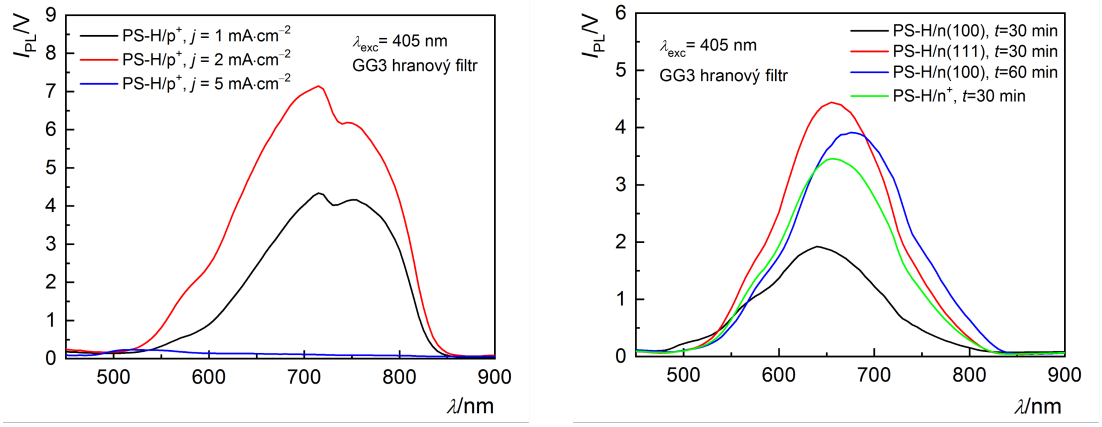
Srovnáním snímků řezů u substrátu n-Si (100) a n-Si (111) je patrný rozdíl v orientační preferenci vznikajících pórů. U substrátu n-Si (100) je možné na řezu pozorovat linie vznikajících pórů, které jsou převážně rovnoběžné, a nedochází příliš k jejich větvení. U substrátu n-Si (111) jsou naopak daleko více patrné diagonální větvící se linie. Tento rozdíl v orientaci pórů je způsoben různými směry krystalografických rovin, které mají vliv na směr šíření pórů při leptání (viz teoretická část). Z výsledků je dále vidět, že u vzorku PS220202D leptaného po dobu 60 minut, je hloubka porézní vrstvy skoro dvojnásobná ve srovnání se vzorky leptanými pouze 30 minut. Dá se tedy předpokládat, že hloubka pórů je přímo úměrná době leptání.

Ze snímků vzorků připravených na vysoce dopovaných substrátech p^+-Si a n^+-Si je vidět jejich odlišná morfologii. U substrátu p^+-Si bylo zjištěno, že porézní vrstva není celistvá a je rozpraskaná. Nebylo tak možné pozorovat žádné póry.

U substrátu n$^+$-Si bylo již možné pozorovat náznak porézní struktury. Vzhledem k nabíjení vzorku během měření však nebylo možné získat příliš ostrý snímek.

3.4.4 Fotoluminiscenční spektra

Fotoluminiscenční spektra vzorků série 2022 jsou na obrázku 3.44. Na obrázku 3.44a jsou srovnána spektra vzorků PS připravovaných z vysoce dopovaného substrátu p$^+$-Si při různých proudových hustotách. Na obrázku 3.44b jsou srovnána PL spektra vzorků PS připravených z různých Si substrátů typu n a za odlišných podmínek leptání.



(a) vzorky PS na substrátu p$^+$-Si

(b) vzorky PS na substrátu typu n

Obrázek 3.44: Fotoluminiscenční spektra vzorků série SF-2022

Tabulka 3.17: Intenzitní maxima PL spekter vzorků série 2022

vzorek	j/mA·cm^{-2}	t/min	λ_{max}/nm	I_{max}/mV
PS-H/p$^+$	1	120	715	4338
PS-H/p$^+$	2	120	715	7144
PS-H/p$^+$	5	30	520	237
PS-H/n(100)	5	30	640	1921
PS-H/n(100)	5	60	675	3911
PS-H/n(111)	5	30	644	4441
PS-H/n$^+$	5	30	655	3455

U spekter vzorků připravených ze substrátu p$^+$-Si je možné pozorovat v oblasti kolem 730 nm zářez v fotoluminiscenčním peaku. Jedná se o tzv. Woodovu anomálii, která je způsobená sníženou účinností optické mřížky v daném oboru spektra [55]. U ostatních spekter nebyla tato anomálie pozorována, pravděpodobně z důvodu, že maximum fotoluminiscence nastávalo pro nižší vlnové délky. K této anomálii by docházelo až v oblastech, kdy intenzita již prudce klesá, a nebylo ji možné tudíž pozorovat. Srovnáním spekter a vyhodnocených dat od vzorků PS připravovaných na substrátu p$^+$-Si je vidět minimální fotoluminiscence od vzorku leptaného při proudové hustotě 5 mA·cm^{-1}, což je v souladu s předpokladem na základě FTIR spekter. Výrazně vyšší fotoluminiscenci pak vykazují

vzorky leptané při nižších proudových hustotách. Vyšší intenzity fotoluminiscence dosahuje vzorek leptaný při proudové hustotě 2 $mA \cdot cm^{-1}$. Tato proudová hustota by tedy mohla být ideální pro přípravu PS na substrátech p^+-Si.

Srovnáním spekter a výsledků od vzorků připravovaných na deskách typu n vykazují všechny připravené vzorky poměrně vysokou intenzitu fotoluminiscence. Srovnáním spekter od vzorku na substrátu n-Si(100) a n-Si(111) se dá předpokládat, že krystalografická orientace nemá zásadní vliv na fotoluminiscenci PS. Při srovnání vzorku leptaného po dobu 30 minut a 60 minut je vidět, že intenzita fotoluminiscence u vzorku leptaného dvojnásobnou dobu je rovněž dvojnásobná. S delší dobou leptání dochází k odleptání větší vrstvy, a tudíž vzniku tlustší vrstvy PS. Tlustší vrstva PS pak vede k vyšší fotoluminiscenci materiálu. Výsledky jsou tedy v souladu s předpoklady.

3.4.5 Fotoluminiscenční senzorové odezvy

V sérii SF 2022 byly na závěr ověřeny senzorové vlastnosti vybraných senzorových prvků. Pro senzorová měření byly vybrány čtyři senzorové prvky, které byly použity v senzorovém poli. Složení senzorového pole je popsáno v tabulce 3.18.

Tabulka 3.18: Senzorové prvky v poli SF 2022

pole	modul 1	modul 2	modul 3	modul 4
SF 2022	PS220209F	PS2220808C	PS220203C	PS220127C

Byla provedena měření v aditivním módu s alkoholy methanol-butanol. Během měření senzorových odezev byly naměřeny uspokojivé senzorové odezvy senzorových prvků připravených na substrátech n-Si (100) a p-Si. Senzorové odezvy prvku na substrátu p^+-Si byly poměrně nestabilní, což mohlo být z důvodu poměrně tenké porézní vrstvy vzniklé při nízké proudové hustotě. Ještě méně stabilní byly senzorové odezvy měřené od senzorového prvku PS-H na substrátu n^+-Si. Tyto odezvy vykazovaly poměrně velký šum a nebylo je možné vyhodnotit.

Vyhodnocené senzorové parametry z měření alkoholů jsou shrnuty v dodatku E, v tabulkách E.5 a E.6. Výsledky opět potvrdily trend stoupající citlivosti s prodlužujícím se řetězcem alkoholu.

Závěr

V rámci této diplomové práce byly zkoumány fyzikální a chemické vlastnosti vzorků porézního křemíku připravených metodou anodického leptání v ethanolovém roztoku kyseliny fluorovodíkové. Vzorky byly po charakterizaci vybranými technikami a případné následné funkcionalizaci povrchu použity pro fotoluminiscenční detekci chemických látek v plynné fázi.

Pro upřesnění rozsahu hodnot parametrů leptání krystalického křemíku byla provedena řada voltametrických experimentů s křemíkovými substráty p^+-Si a n^+-Si ve fluoridových roztocích. Byl zkoumán zejména vliv dopování a intenzity osvětlení na průběh voltametrických křivek. V případě p^+-Si se ukázalo, že s vyšší intenzitou osvětlení dochází zejména k posunu proudových maxim k vyšším hodnotám. Tyto trendy jsou v souladu se zvýšenou koncentrací děr v důsledku vyššího osvětlení. Při měřeních voltametrických křivek n^+-Si byl pozorován odlišný průběh v anodické části, kdy proud dosáhl stacionární hodnoty a neobjevovala se proudová maxima. Tento rozdíl byl vysvětlen rychlostí generace děr v případě n-typu. Na základě těchto výsledků je patrný stěžejní význam děr pro anodické leptání a vznik porézního křemíku.

V průběhu práce bylo připraveno dohromady 35 vzorků porézního křemíku, které byly rozděleny do tří sérií, označených SF 2020, SF 2021 a SF 2022 podle roku, během kterého byly připraveny. Vzorky PS byly převážně připravovány na substrátu p-Si. Při přípravě vzorků na jiných křemíkových substrátech se ukázalo, že je potřeba upravit podmínky leptání. V případě n typu se jednalo zejména o nutnost osvětlení během reakce, u vysoce dopovaných substrátů pak úpravu proudové hustoty a doby pro leptání. Vybrané vzorky PS z každé série byly dále chemicky modifikovány. Pro účel modifikace povrchu vzorků byly použity metody oxidace směsí peroxidu vodíku a fotoiniciovaná hydrosilylace pomocí řady činidel. U všech vzorků byly následně zkoumány jejich chemické a fyzikální vlastnosti pomocí vybraných metod studia pevných látek.

Chemické složení připravených vzorků porézního křemíku bylo zkoumáno pomocí FTIR spektroskopie. Pro standardní porézní křemík byla charakteristická zejména přítomnost Si-H_x vazeb. Oxidací vzorků docházelo jednak téměř k úplnému nahrazení těchto vazeb Si-OH vazbami a dále k oxidaci vnitřních Si-Si vazeb a vzniku Si-O-Si. Pro povrchy hydrosilylovaných vzorků byly charakteristické zejména C-H vibrace navázaných uhlovodíkových řetězců a pak vibrace specifických skupin použitého hydrosilylačního činidla (esterová skupina, karbonylová skupina, aromatický kruh ...). V případě vzorků hydrosilylovaných pomocí allylderivátů nebyly ve spektrech pozorovány žádné charakteristické pásy, takže se dá předpokládat, že se tato činidla na povrch PS vázala minimálně a na základě změřených spekter se dá také předpokládat, že docházelo spíše k oxidaci povrchu. Povrch vybraných vzorků byl charakterizován ještě pomocí FTIR mapování, pomocí něhož byla znázorněna distribuce charakteristických skupin po povrchu vzorku. U standardního a oxidovaného vzorku se ukázaly být distribuce peaků, odpovídajících vazbám Si-H a Si-O-Si, poměrně homogenní, zatímco

v případě hydrosilylovaných povrchů byla zejména distribuce vazeb C-H méně rovnoměrná.

Na základě Ramanských spekter byly určeny přibližné rozměry krystalů ve vzorcích PS, které se pohybovaly kolem 5 nm. Vzhledem k zjištěnému rozměru krystalů tak vzorky porézního křemíku splňovaly předpoklady, takže mohly být považovány za nanokrystalický materiál ($L < 10$ nm).

Pomocí elektronového mikroskopu byla zkoumána porézní mikrostruktura vybraných vzorků porézního křemíku. Vzorky připravené na různých substrátech nevykazovaly významné rozdíly v morfologii pórů, pouze u vzorku na p^+-Si bylo možné pozorovat necelistvost porézní vrstvy. Rozměry pórů se pohybovaly mezi 1-3 μm, tloušťka porézní vrstvy pak přibližně mezi 3-6 μm. Na závěr byly otestovány senzorové vlastnosti čtyř vzorků porézního křemíku z této série.

Fotoluminiscenční spektra poskytla základní informaci o spektrálním složení a intenzitě fotoluminiscence vzorků porézního křemíku. Z naměřených dat byly získány údaje o vhodnosti postupu přípravy porézního křemíku a jeho následné povrchové modifikace pro senzorovou fotoluminiscenční detekci. Byl pozorován jednak modrý posuv maxim fotoluminiscence vlivem chemické modifikace povrchu a dále změny intenzity fotoluminiscence. V případě chemické modifikace povrchu došlo působením většiny činidel k zeslabení intenzity fotoluminiscence, pouze u vzorků funkcionalizovaných eugenolem a methyl-5-hexenoátem byla fotoluminiscence vyšší (cca dvojnásobná) oproti standardnímu PS-H. Vzorky modifikované allylaminem a allylbenzenem vykazovaly velmi slabou fotoluminiscenci.

S řadou vzorků porézního křemíku o různé chemické modifikaci povrchu byly testovány jejich senzorové vlastnosti na analyty v plynné fázi v senzorovém poli složeném ze čtyř senzorových prvků. Měření byla prováděna ve dvou experimentálních uspořádáních, a to v aditivním a sekvenčním. Byly změřeny senzorové odezvy na alkoholy methanol-hexanol a jejich izomery, později pak na některé aromatické sloučeniny. Vyhodnocením dat byly určeny základní statické senzorové parametry studovaných senzorových prvků - citlivost a detekční limit. Srovnání citlivostí senzorových prvků s různě modifikovaným povrchem na jednotlivé analyty ukázalo trend zvyšující se citlivosti s rostoucím uhlovodíkovým řetězcem. Tyto skutečnosti ukázaly souvislost s tlakem nasycených par daného analytu. Tento předpoklad byl ověřen vynesením citlivostí proti převráceným hodnotám tlaků, kdy se tyto dvě veličiny ukázaly být v lineárním vtahu. U vybraných senzorových prvků byla také zjišťována relativní odchylka odezvy při opakovaném měření, která se pohybovala u většiny analytů kolem 20 %. Tento výsledek je dán zejména přesností systému automatického dávkování a pomalou degradací porézního křemíku v procesu měření fotoluminiscence

Výsledky měření fotoluminiscenční senzorové odezvy pomocí senzorů na bázi porézního křemíku prokázaly jejich aplikační potenciál pro měření alkoholů a aromátů v plynné fázi v praktických aplikacích. Realizace měření pomocí senzorového pole představuje elektronický nos, který principiálně umožňuje detekci sledovaných látek ve vícesložkové směsi. Pro tento účel je však potřeba zvýšit počet

prvků senzorového pole, abychom měli dostatečné množství dat pro analýzu multivariantních dat chemometrickými postupy (např. PCA). V případě detekce alkoholů v plynné fázi by mohla být aplikace směřována do potravinářství, kde by mohla být využita detekce alkoholů v alkoholických nápojích. Detekce aromatických sloučenin by mohla být využita při monitorování úniku ropných produktů v životním prostředí.

Seznam použité literatury

1. SAILOR, M. J. Fundamentals of Porous Silicon Preparation. In: *Porous Silicon in Practice*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012, s. 1–30. ISBN 978-3-527-31378-5.
2. KOROTCENKOV, G. Porous Silicon Characterization and Application. In: KOROTCENKOV, Ghenadii (ed.). *Porous Silicon - Biomedical and Sensor Applications*. US: CRC Press, 2016, sv. 1 - Formation and Properties, s. 4–25. ISBN 978-1-4822-6455-5.
3. QUIROGA-GONZÁLEZ, E.; FÖLL, H. Fundamentals of Silicon Porosification via Electrochemical Etching. In: KOROTCENKOV, Ghenadii (ed.). *Porous Silicon - Biomedical and Sensor Applications*. US: CRC Press, 2016, sv. 1 - Formation and Properties, s. 29–44. ISBN 978-1-4822-6455-5.
4. KONEČNÝ, M. *Optická detekce chemických látek pomocí senzorů na bázi porézního křemíku*. Praha, 2010. Dipl. pr. Univerzita Karlova.
5. ŠLECHTA, M. *Příprava a charakterizace materiálů na bázi nanostrukturního křemíku*. Praha, 2015. Dipl. pr. Univerzita Karlova.
6. MACEK, A. *Příprava porézního křemíku a studium jeho fyzikálních a chemických vlastností*. Praha, 2003. Dipl. pr. Univerzita Karlova.
7. VRKOSLAV, V. *Vývoj senzorů na bázi porézního křemíku*. Praha, 2006. Dipl. pr. Univerzita Karlova.
8. CHVOJKA, T. *Studium senzorických vlastností porézního křemíku*. Praha, 2004. Dipl. pr. Univerzita Karlova.
9. LIŠKA, J. *Aplikace fotoluminiscenčního senzorového pole pro detekci chemických látek v plynných směsích*. Praha, 2019. Dipl. pr. Univerzita Karlova.
10. ĎAĎO, S.; KREIDL, M. Úvod. In: *Senzory a měřící obvody*. České Budějovice, ČR: Vydavatelství ČVUT, 1996, s. 13–41. ISBN 80-01-01500-9.
11. GRÜNDLER, P. Introduction. In: *Chemical Sensors*. New York: Springer, 2007, s. 1–14. ISBN 978-3-540-45742-8.
12. KRONĎÁK, M.; ŠŤASTNÝ, M.; VOLF, R.; KRÁL, V. Chemické snezory I - Základní pojmy. *Automatizace*. 2003, roč. 46, č. 6, s. 405–407.
13. ŠTULÍK, K.; PACÁKOVÁ, V. Teorie elektroanalytických průtokových měření. In: *Elektroanlytická měření v proudících kapalinách*. Praha: SNTL, 1989, s. 32–89.
14. JANATA, J. Multivariate Sensing. In: *Principles of Chemical Sensors*. Second. U.S.A: Springer, 2009, s. 313–340. ISBN 978-0-387-69930-1.
15. VYBÍRAL, B. *Zpracování dat fyzikálních měření*. [B.r.]. Studijní text pro řešitele FO.
16. FRADEN, J. Interface Electronic Circuits. In: *Handbook of Modern Sensors*. 5th. USA: Springer, 2016, s. 191–270. ISBN 978-3-319-19303-8.
17. HOŠEK, P. *Statistika* [Dostupné z URL `https://postudium.cz/pluginfile.php/7248/mod_resource/content/6/statistika-html.html`]. [B.r.]. [cit. 06.06.2022].

18. ESKCHLAGER, K.; HORSÁK, I.; KODEJŠ, Z. Hodnocení analytických výsledků. In: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. Praha: SNTL/ALFA, 1980, s. 12–81.

19. DEMCHENKO, A. P. Theoretical Aspects. In: *Introduction to Fluorsecence Sensing*. Kiev, UA: Springer, 2009, s. 37–64. ISBN 978-1-4020-9003-5.

20. HIBBERT, D.B. QUALITY ASSURANCE | Method Validation. In: WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE, C. (ed.). *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. Second Edition. Oxford: Elsevier, 2005, s. 469–477. ISBN 978-0-12-369397-6. Dostupné z DOI: https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00709-3.

21. CANHAM, L. Routes of Formation for Porous Silicon. In: CANHAM, L. (ed.). *Handbook of Porous Silicon*. 2. vyd. UK: Springer, 2018, s. 3–12. ISBN 978-3-319-71380-9.

22. DAI, F.; ZAI, J.; YI, R.; GORDIN, M. L.; SOHN, H.; CHEN, S.; WANG, D. Bottom-up synthesis of high surface area mesoporous crystalline silicon and evaluation of its hydrogen evolution performance. *Nature Communications*. 2014, roč. 5, č. 1, s. 3605. Dostupné z DOI: 10.1038/ncomms4605.

23. DIAN, J.; JELÍNEK, I. Viditelná fotoluminiscence materiálů na bázi křemíku. *Chemické listy*. 2010, roč. 104, s. 770–777.

24. CHAZALVIEL, J. N. The silicone/electrolyte interface. In: VIAL, Jean-Clode; DERRIEN, Jacques (ed.). *Porous Silicon Science and Technology*. US: Springer, 1994, s. 17–32. ISBN 978-3-662-03120-9.

25. *Wafer Surface Cleaning* [Dostupné z URL https://www.mksinst.com/n/wafer-surface-cleaning]. [B.r.]. [cit. 29.05.2022].

26. LEHMAN, V. The Electrochemical Dissolution of Silicon. In: *Electrochemistry of Silicon*. Wiley-VCH Verlag, 2002, s. 51–77. ISBN 3-527-29321-3.

27. LEHMANN, V.; GÖSELE, U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*. 1991, roč. 58, č. 8, s. 856–858. Dostupné z DOI: 10.1063/1.104512.

28. CANHAM, L. T. Pore type, shape, size, volume and surface area in porous silicon. In: CANHAM, L. (ed.). *Properties of Porous Silicon*. UK: INSPEC, 1997, s. 83–88. ISBN 0 85296 932 5.

29. KARBASSIAN, F. Porous Silicon. In: G., Taher H. (ed.). *Porosity*. Rijeka: IntechOpen, 2018, kap. 1. Dostupné z DOI: 10.5772/intechopen.72910.

30. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, D. N. Homogeneous Semiconductors. In: *Solid State Physics*. USA: Harcourt College, 1976, s. 561–588.

31. YOFFE, A. D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Advances in Physics*. 1993, roč. 42, č. 2, s. 173–262. Dostupné z DOI: 10.1080/00018739300101484.

32. VOHLÍDAL, J.; JULÁK, A.; ŠTULÍK, K. *Chemické a analytické tabulky*. Grada Publishing, 1999. ISBN 80-7169-855-5.

33. QIN, G.G.; JIA, Y.Q. Mechanism of the visible luminescence in porous silicon. *Solid State Communications*. 1993, roč. 86, č. 9, s. 559–563. ISSN 0038-1098. Dostupné z DOI: https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90139-E.

34. KOCH, F.; PETROVA-KOCH, V.; MUSCHIK, T. The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism. *Journal of Luminescence*. 1993, roč. 57, č. 1, s. 271–281. ISSN 0022-2313. Dostupné z DOI: https://doi.org/10.1016/0022-2313(93)90145-D. 1-357.

35. SAAR, A. Photoluminescence from silicon nanostructures: The mutual role of quantum confinement and surface chemistry. *Journal of Nanophotonics*. 2009, roč. 3, č. 1, s. 1–42. Dostupné z DOI: 10.1117/1.3111826.

36. SAILOR, M. J. Chemistry of Porous Silicon. In: *Porous Silicon in Practice*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012, s. 189–227. ISBN 978-3-527-31378-5.

37. SAILOR, M. J. Chemical Reactivity and Surface Chemistry of Porous Silicon. In: CANHAM, L. (ed.). *Handbook of Porous Silicon*. 2. vyd. UK: Springer, 2018, s. 611–620. ISBN 978-3-319-71380-9.

38. DIAN, J.; JELÍNEK, I. Porous Silicon Photoluminescence Sensors of Organic Compounds. In: S. Y., Yurish (ed.). *Chemical Sensors and Biosensors*. IFSA, 2018, s. 167–192. ISBN 978-84-09-03030-9.

39. ULIN, V.; ULIN, N.; SOLDATENKOV, F.; SEMENOV, A.; BOBYL, A. Surface of porous silicon under hydrophilization and hydrolytic degradation. *Semiconductors*. 2014, roč. 48, s. 1211–1216. Dostupné z DOI: 10.1134/S1063782614090243.

40. DIAN, J.; JELÍNEK, I. Porézní křemík - Moderní nanostrukturní materiál. *Chemické Listy*. 2010, roč. 104, s. 1140–1147.

41. KOROTCENKOV, G. Solid State Gas and Vapor Sensors Based on Porous Silicon. In: KOROTCENKOV, G. (ed.). *Porous Silicon - Biomedical and Sensor Applications*. US: CRC Press, 2016, sv. 2 - Biomedical and Sensor Aplications, s. 3–44. ISBN 978-1-4822-6457-9.

42. CHVOJKA, T.; VRKOSLAV, V.; JELÍNEK, I.; JINDŘICH, J.; LORENC, M.; DIAN, J. Mechanisms of photoluminescence sensor response of porous silicon for organic species in gas and liquid phases. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2004, roč. 100, č. 1, s. 246–249. ISSN 0925-4005. Dostupné z DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.040.

43. DIAN, J.; VRKOSLAV, V.; JELÍNEK, I. Recognition enhancement of oxidized and methyl-10-undecenoate functionalized porous silicon in gas phase photoluminescence sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, roč. 147, č. 2, s. 406–410. ISSN 0925-4005. Dostupné z DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.073.

44. KRONĎÁK, M; ŠŤASTNÝ, M.; VOLF, R.; KRÁL, V. Chemické snezory VI. *Automatizace*. 2003, roč. 46, č. 11, s. 758–760.

45. DIAN, J. *Příprava a funkcionalizace senzorových vrstev na bázi porézního křemíku pro fotoluminiscenční detekci chemických látek v plynné fázi*. 2013. Laboratorní návod. Univerzita Karlova.

46. EDDOWES, M.J. Anodic dissolution of p- and n-type silicon: Kinetic study of the chemical mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1990, roč. 280, č. 2, s. 297–311. ISSN 0022-0728. Dostupné z DOI: https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87005-5.

47. SAILOR, M. J. Characterization of Porous Silicon. In: *Porous Silicon in Practice*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012, s. 133–188. ISBN 978-3-527-31378-5.

48. SOCRATES, G. Organic Silicon Compounds. In: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*. 3. vyd. New York: Wiley, 2001, s. 241–246. ISBN 0-471-85298-8.

49. *IR Spectrum Table & Chart* [Dostupné z URL https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table]. [B.r.]. [cit. 01.05.2022].

50. DIAN, J.; CHVOJKA, T.; VRKOSLAV, V.; JELÍNEK, I. Photoluminescence quenching of porous silicon in gas and liquid phases – the role of dielectric quenching and capillary condensation effects. *physica status solidi (c)*. 2005, roč. 2, č. 9, s. 3481–3485. Dostupné z DOI: https://doi.org/10.1002/pssc.200461227.

51. SCHRODER, D.K.; THOMAS, R.N.; SWARTZ, J.C. Free Carrier Absorption in Silicon. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*. 1978, roč. 13, č. 1, s. 180–187. Dostupné z DOI: 10.1109/JSSC.1978.1051012.

52. IVANDA, M. Raman Spectroscopy of Porous Silicon. In: CANHAM, Leigh (ed.). *Handbook of Porous Silicon*. 2. vyd. UK: Springer, 2018, s. 611–620. ISBN 978-3-319-71380-9.

53. KADLEČÍKOVÁ, M.; BREZA, J.; VANČO, Ľ.; MIKOLÁŠEK, M.; HUBEŇÁK, M.; RACKO, J.; GREGUŠ, J. Raman spectroscopy of porous silicon substrates. *Optik*. 2018, roč. 174, s. 347–353. ISSN 0030-4026. Dostupné z DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.08.084.

54. IATSUNSKYI, I.; JURGA, S.; SMYNTYNA, V.; PAVLENKO, M.; MYNDRUL, V.; ZALESKA, A. Raman spectroscopy of nanostructured silicon fabricated by metal-assisted chemical etching. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2014, roč. 9132. Dostupné z DOI: 10.1117/12.2051489.

55. MAYSTRE, D. Theory of Wood's Anomalies. *Plasmonics: From Basics to Advanced Topics*. 2012, roč. 167, s. 39–83. ISBN 978-3-642-28078-8. Dostupné z DOI: 10.1007/978-3-642-28079-5_2.

A. Voltametrické experimenty

Tabulka A.1: Substrát p^+-Si

elektrolyt	osvětlení	U_i/V	U_f/V	v/mA·s^{-1}
0,5M HF	-	-5	5	100
0,5M HF	-	-1	5	100
0,5M HF	-	-5	2	100
0,5M HF	$3I_0$	-5	5	100
0,5M HF	$2I_0$	-5	5	100
0,5M HF	I_0	-5	5	100
0,5M HF	$2I_0$	-5	2	100
0,5M HF	-	-1	3	2
0,5M HF	-	-1	5	20
0,5M HF	0	-5	5	100
0,5M NH_4F	-	-5	5	100
0,5M NH_4F	I_0	-5	3	100
0,5M NH_4F	$2I_0$	-5	3	100
0,5M NH_4F	$3I_0$	-5	3	100
0,5M NH_4F	0	-5	3	100
0,5M NH_4F + 30% H_2O_2	-	-1	5	100

Tabulka A.2: Substrát n^+-Si

elektrolyt	osvětlení	U_i/V	U_f/V	v/mA·s^{-1}
0,5M HF	0	-5	5	100
0,5M HF	I_0	-2	5	100
0,5M HF	$2I_0$	-1,5	5	100
0,5M HF	$3I_0$	-1,5	5	100

B. Připravené vzorky PS

Tabulka B.1: Vzorky série 2020 (leden-únor 2020)

vzorek	substrát	$\frac{j}{\mathrm{mA \cdot cm^{-2}}}$	$\frac{t}{\mathrm{min}}$	funkcionalizace	označení
PS200127A	p-Si	5	30	allylamin	PS-AllylAm
PS200127B	p-Si	5	30	H_2O_2	PS-O
PS200127C	p-Si	5	30	methyl-10-undecenoát	PS-MeUnd
PS200127D	p-Si	5	30	allylbenzen	PS-AllylPh
PS200127E	p-Si	5	30	10-und-1-ol	PS-UndOH
PS200127F	p-Si	5	30	-	PS-H
PS200128G	p-Si	5	30	eugenol	PS-Eu
PS200128H	p-Si	5	30	11-bromo-1-undecen	PS-BrUnd
PS200212A	p-Si	5	30	allylamin	PS-AllylAm
PS200212B	p-Si	5	30	-	PS-H
PS200213C	p-Si	5	30	-	PS-H
PS200213D	p-Si	5	30	-	PS-H

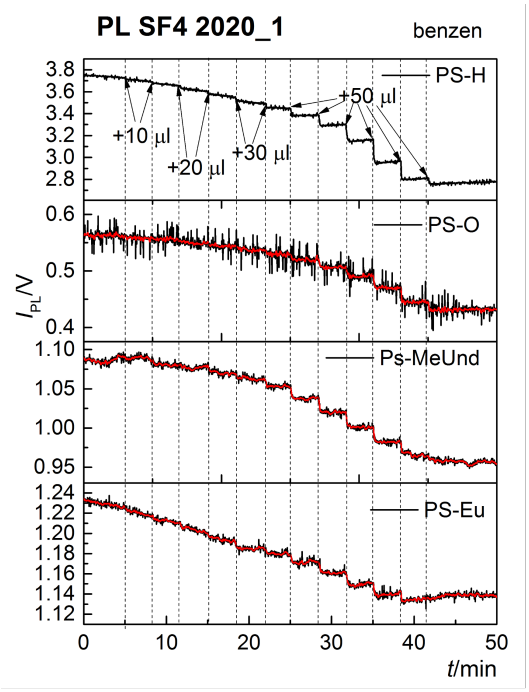
Tabulka B.2: Vzorky série 2021 (leden 2021)

vzorek	substrát	$\frac{j}{\mathrm{mA \cdot cm^{-2}}}$	$\frac{t}{\mathrm{min}}$	funkcionalizace	označení
PS211011A	p-Si	5	30	-	PS-H
PS211012B	p-Si	5	30	-	PS-H
PS211012C	p-Si	5	30	-	PS-H
PS211015D	p-Si	5	30	-	PS-H
PS211015E	p-Si	5	30	-	PS-H
PS211018F	p-Si	5	30	H_2O_2+EtOH	PS-O
PS211018G	p-Si	5	30	methyl-10-undecenoát	PS-MeUnd
PS211018H	p-Si	5	30	10-undecen-1-ol	PS-UndOH
PS211018I	p-Si	5	30	eugenol	PS-Eu
PS211020J	p-Si	5	30	methyl-5-hexenoát	PS-MeHex
PS211020K	p-Si	5	30	-	PS-H

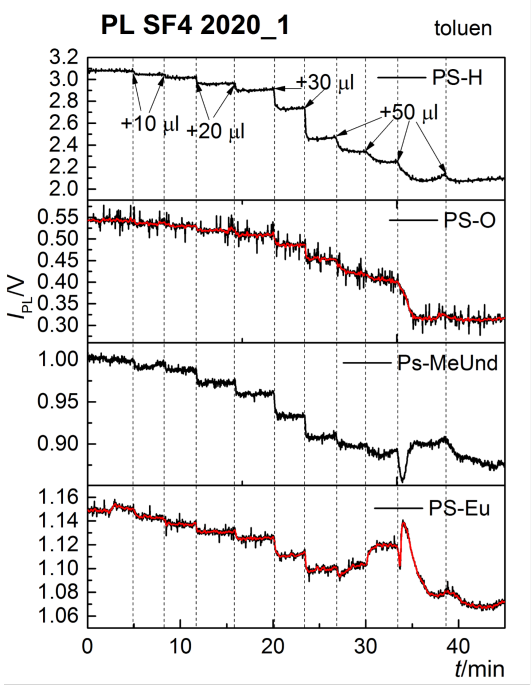
Tabulka B.3: Vzorky série 2022 (leden-únor 2022)

vzorek	substrát	$\frac{j}{\mathrm{mA \cdot cm^{-2}}}$	$\frac{t}{\mathrm{min}}$	označení
PS220126A	p^+-Si	5	30	PS-H/p^+
PS220126B	p^+-Si	1	90	PS-H/p^+
PS220127C	p^+-Si	2	90	PS-H/p^+
PS220127D	p-Si	5	60	PS-H/p
PS220128E	p^+-Si	1	120	PS-H/p^+
PS220130F	p^+-Si	2	120	PS-H/p^+
PS220131A	n-Si (100)	5	30	PS-H/n(100)
PS220131B	n-Si (111)	5	30	PS-H/n(111)
PS220202C	n^+-Si	5	30	PS-H/n^+
PS220202D	p-Si	5	30	PS-H/p
PS220203E	p-Si	5	120	PS-H /p
PS220209F	n-Si (100)	5	60	PS-H/n(100)

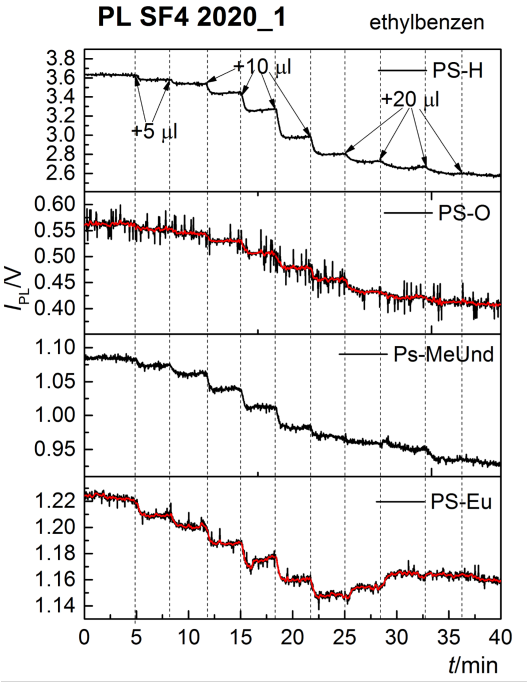
C. Naměřené senzorové odezvy



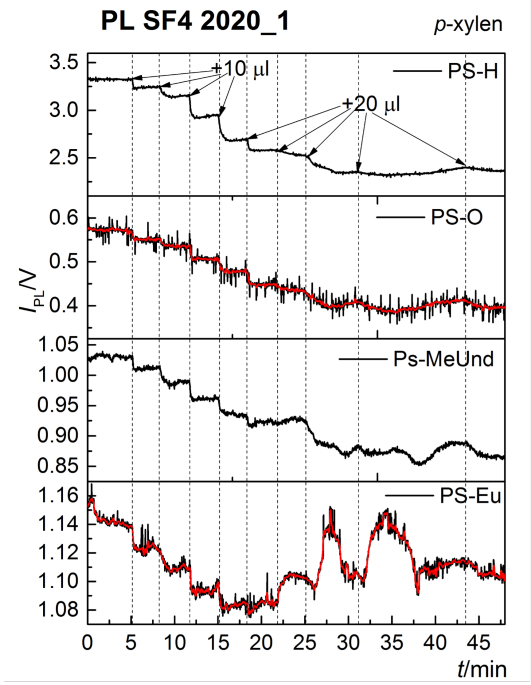
(a) benzen v plynné fázi



(b) toluen v plynné fázi



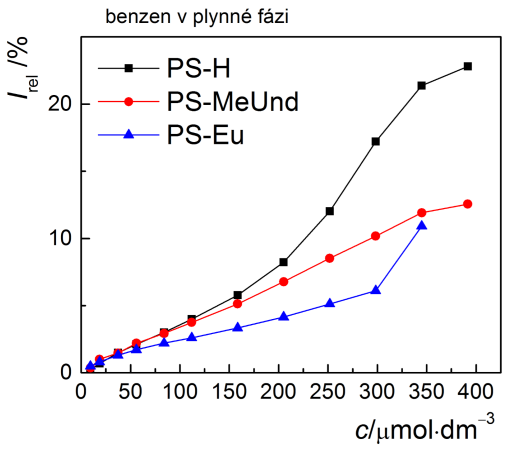
(c) ethylbenzen v plynné fázi



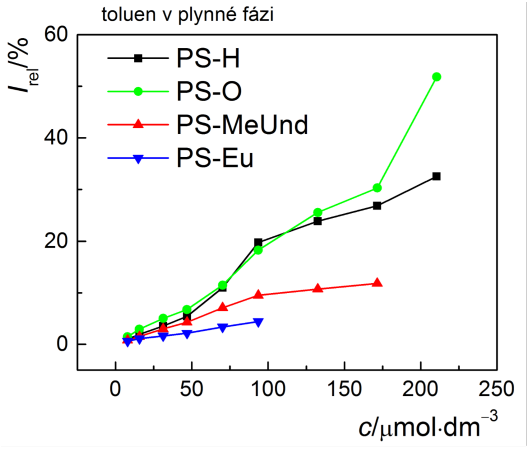
(d) *p*-xylen v plynné fázi

Obrázek C.1: Fotoluminiscenční senzorové odezvy

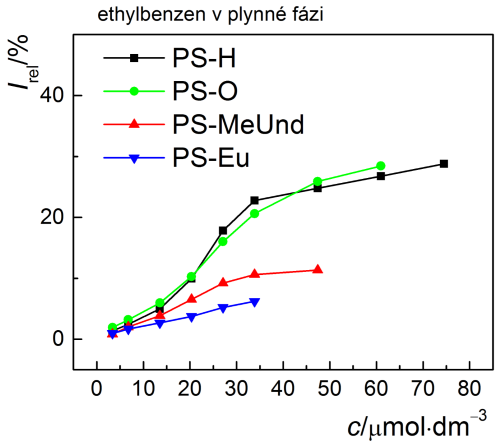
D. Kalibrační křivky



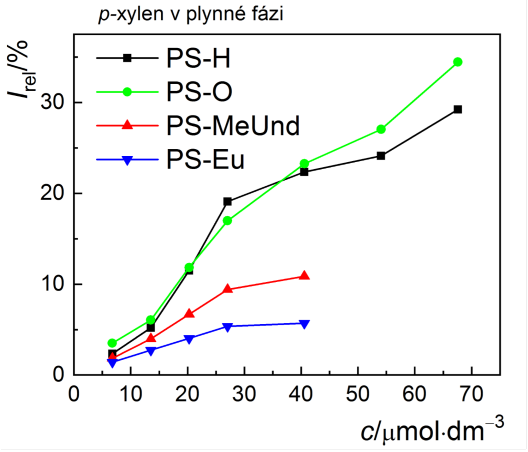
(a) benzen v plynné fázi



(b) toluen v plynné fázi



(c) ethylbenzen v plynné fázi



(d) *p*-xylen v plynné fázi

Obrázek D.1: Kalibrační křivky aromatických uhlovodíků

E. Vyhodnocené statické senzorové parametry

Tabulka E.1: Citlivosti prvků SF 2021-2 na vybrané analyty, aditivní dávkování

analyt	S/mmol^{-1}·dm^3			
	PS-H	PS-H	PS-MeUnd	PS-UndOH
MeOH	0,523 ± 0,013	-	0,49 ± 0,07	0,440 ± 0,019
EtOH	0,739 ± 0,017	-	0,632 ± 0,009	0,499 ± 0,010
PrOH	4,95 ± 0,08	-	3,06 ± 0,12	-
BuOH	19,4 ± 0,5	-	12,2 ± 0,3	10,2 ± 0,2

Tabulka E.2: Limity detekce prvků SF 2021-2 na alkoholy, aditivní dávkování

analyt	LOD/μmol·dm^{-3}			
	PS-H	PS-H	PS-MeUnd	PS-UndOH
MeOH	17 ± 6	-	10 ± 4	7 ± 2
EtOH	8 ± 3	-	7 ± 2	7 ± 2
PrOH	1,2 ± 0,4	-	1,4 ± 0,5	-
BuOH	0,29 ± 0,1	-	0,44 ± 0,15	0,41 ± 0,14

Tabulka E.3: Citlivosti senzorových prvků SF 2021-2 na aromáty, aditivní dávkování

analyt	S/mmol^{-1}·dm^3			
	PS-H	PS-H	PS-MeUnd	PS-UndOH
toluen	2,16 ± 0,04	-	1,67 ± 0,05	2,48 ± 0,04
ethylbenzen	3,20 ± 0,06	-	3,28 ± 0,08	3,86 ± 0,05
xylen	3,33 ± 0,03	-	2,47 ±0,04	2,94 ± 0,03

Tabulka E.4: Limity detekce prvků SF 2021-2 na aromáty, aditivní dávkování

analyt	LOD/μmol·dm^{-3}			
	PS-H	PS-H	PS-MeUnd	PS-UndOH
toluen	2,5 ± 0,8	-	3,1 ± 1,0	1,5 ± 0,5
ethylbenzen	1,5 ± 0,5	-	1,2 ± 0,4	0,9 ± 0,3
xylen	1,8 ± 0,6	-	2,4 ± 0,8	1,4 ± 0,5

Tabulka E.5: Citlivosti prvků SF 2022 na alkoholy, aditivní dávkování

analyt	S/mmol^{-1}·dm^3			
	PS-H/n(100)	PS-H/n+	PS-H/p	PS-H/p+
MeOH	0,99 ± 0,02	-	0,75 ± 0,03	0,86 ± 0,03
EtOH	1,33 ± 0.07	-	0,685 ± 0,014	1,11 ± 0,07
PrOH	4,93 ± 0,16	-	2,08 ± 0,05	3,97 ± 0,12
BuOH	7,5 ± 0,5	-	8,4 ± 0,8	10,3 ± 0,9

Tabulka E.6: Limity detekce prvků SF 2022 na alokoholy, aditivní dávkování

analyt	LOD/µmol·dm^{-3}			
	PS-H/n(100)	PS-H/n+	PS-H/p	PS-H/p+
MeOH	9 ± 3	-	7 ± 2	3,5 ± 1,2
EtOH	9 ± 3	-	13 ± 4	2,4 ± 0,8
PrOH	3,0 ± 1,0	-	4,3 ± 1,5	0,8 ± 0,3
BuOH	2,0 ± 0,7	-	1,1 ± 0,4	0,6 ± 0,2