

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

Chemie v přírodních vědách

Príprava porézneho kremíka elektrochemickými metódami

Bakalárska práca

Anton Repko

školiťel: RNDr. Daniel Nižňanský, Ph.D.

doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

Praha 2008

Přírodovědecká fakulta UK

KNIHOVNA CHEMIE



3233218556

**UNIVERZITA KARLOVA v Praze**  
**UNIVERZITA Karlova** Přírodovědecká fakulta  
Přírodovědecká knihovna chemie  
Obě Albertovy 6, 128 43 Praha 2  
IČO: 00216208, DIČ: CZ00216208  
IČO: 00216208, DIČ: CZ00216208  
UK 22

*přic. 49b/08 stud  
(avorg)*

## **Prehlásenie**

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracoval samostatne, pod vedením školiteľa RNDr. Daniela Nižňanského, Ph.D. a doc. RNDr. Juraja Diana, CSc., a že som všetky použité literárne zdroje riadne citoval.

Som si vedomý, že prípadné využitie výsledkov získaných v tejto práci mimo Univerzitu Karlovu v Prahe je možné len po písomnom súhlase tejto univerzity.

V Prahe dňa .....

Podpis .....

Rád by som sa poďakoval svojmu školiteľovi RNDr. Danielovi Nižňanskému, Ph.D. a doc. RNDr. Jurajovi Dianovi, CSc. za odborné vedenie bakalárskej práce a za cenné rady a pripomienky. Ďakujem aj Václavovi Tyrpeklovi za vyhotovenie snímok na elektrónovom mikroskope.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická časť</b>	<b>2</b>
2.1	Pásová štruktúra kryštalického kremíka . . . . .	2
2.2	Vznik porézneho kremíka . . . . .	3
2.3	Fotoluminiscencia porézneho kremíka . . . . .	4
2.4	Derivatizácia povrchu porézneho kremíka . . . . .	5
2.5	Aplikačné možnosti . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Experimentálna časť</b>	<b>8</b>
3.1	Použité chemikálie . . . . .	8
3.2	Príprava porézneho kremíka . . . . .	8
3.3	Modifikácia povrchu porézneho kremíka . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Charakterizácia</b>	<b>11</b>
4.1	IR spektrá . . . . .	11
4.2	Meranie fotoluminiscencie . . . . .	13
4.3	Elektrónová mikroskopia . . . . .	14
4.4	Porézny kremík typu p <sup>+</sup> . . . . .	15
<b>5</b>	<b>Diskusia a záver</b>	<b>18</b>
<b>6</b>	<b>Zoznam použitých skratiek</b>	<b>19</b>

# 1 Úvod

Kryštalický kremík získal za posledné desaťročia obrovský význam ako základný materiál na výrobu mikroelektroniky, ktorá sa čoraz viac stáva súčasťou nášho denného života. Boli zvládnuté náročné požiadavky na čistotu a mechanickú kvalitu materiálu. Napriek tomu je kryštalický kremík, ako polovodič s nepriamym zakázaným pásom, v niektorých oblastiach len ťažko použiteľný. Predovšetkým je to oblasť optoelektronických zdrojov svetla, ktorá požaduje materiál schopný elektroluminiscencie, či dokonca stimulovanej emisie žiarenia (lasery). V tejto oblasti stále dominujú polovodiče typu III-V s priamym zakázaným pásom, ktoré navyše umožňujú zmenami zastúpenia jednotlivých komponentov (Al, Ga, In, P, As) plynulo meniť vlastnosti.

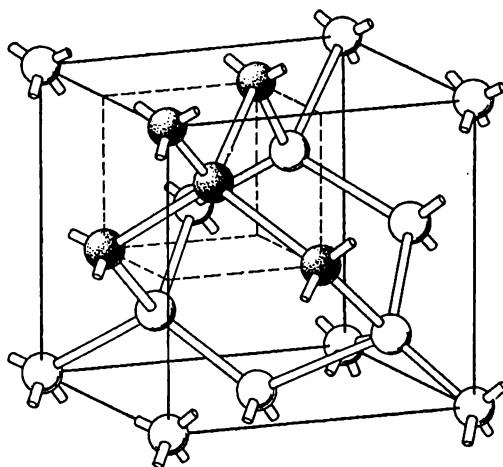
Porézny kremík, ktorý sa pripravuje najmä elektrochemickými metódami, sa javí ako nádejný materiál prekonávajúci niektoré obmedzenia kryštalického kremíka. Veľký záujem vzbudil najmä objav viditeľnej fotoluminiscencie pri bežných podmienkach roku 1990 [1]. Cieľom ďalšieho výskumu v tejto oblasti bolo dosiahnuť efektívnu elektroluminiscenciu a zabudovať takto získané optoelektronické prvky do kremíkových čipov. Vývoj týmto smerom sa stretol s výraznými ťažkosťami, keď sa ukázalo, že s poréznym kremíkom sa zrejme nepodarí dosiahnuť stimulovanú emisiu a problémom je aj pomalosť odozvy, ktorá súvisí s nižšou pohyblivosťou nosičov náboja.

Porézny kremík sa však ukázal perspektívny v iných oblastiach. Je biokompatibilný, možno ho použiť na výrobu senzorov, mikromechanických súčiastok, ako podporný substrát pre hmotnostnú spektroskopiu atď (oddiel 2.5).

Táto práca sa zaoberá výrobou a charakterizáciou porézneho kremíka s cieľom pochopiť základné vlastnosti potrebné na výrobu senzorov.

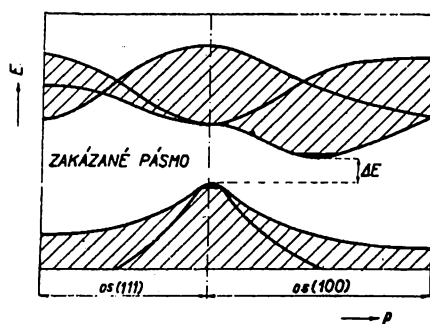
## 2 Teoretická časť

### 2.1 Pásová štruktúra kryštalického kremíka



Obrázok 1: Kryštalová štruktúra Si ([2]: s. 21)

Kryštalický kremík má štruktúru diamantu (obr. 1). Atómy kremíka sú v nej štvorväzbové, predpokladáme hybridizáciu  $sp^3$ . Podľa teórie MO vzniká pri väzbe atómov Si väzbový a protiväzbový orbitál s príslušnými energetickými hladinami. V kryštalovej mriežke s veľkým množstvom elektrónov sa tieto hladiny navzájom štiepia, čo možno názorne vysvetliť ako dôsledok Pauliho vylučovacieho princípu. Výsledné pásy sa skladajú z veľkého množstva jednotlivých hladín ( $\approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  - ako počet atómov), takže ich možno považovať za spojené. Valenčný pás je v ideálnej mriežke kryštalického kremíka plne obsadený a vodivostný je prázdny. Popis pásovej štruktúry možno lepšie vyjadriť vynášaním energie v závislosti na  $k$



Obrázok 2: Pásová štruktúra kryštalického kremíka ([2]: s. 116)

vektore, čiže hybnosti ( $p = \hbar k$ ) elektrónov (obr. 2). Energetický rozdiel minima vodivostného a maxima valenčného pásu sa nazýva šírka zakázaného pásu. V prípade kremíka je to

1,12 eV. K dosiahnutiu dobrej elektrickej vodivosti je potrebné, aby niektorý pás bol iba čiastočne zaplnený. Vtedy sa Fermiho hladina  $E_f$  (hraničná energia obsadených a neobsadených stavov pri teplote 0 K) nachádza blízko alebo vnútri pásu a elektróny môžu ľahko meniť svoj stav tepelnou excitáciou. Hustota obsadenia energetických stavov je daná Fermi-Diracovou štatistikou:

$$N(E) \sim \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_f}{k_B T}}} \quad (1)$$

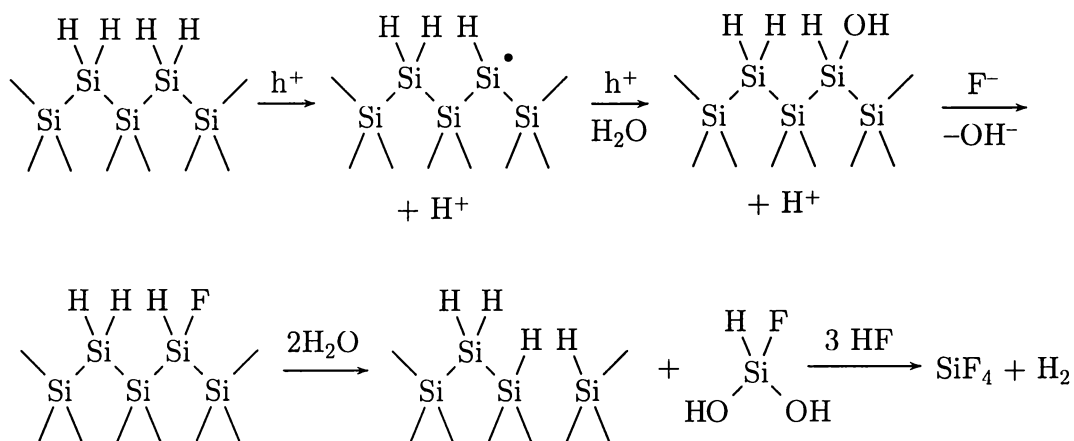
Šírka zakázaného pásu je pre kremík dosť vysoká nato, aby pri bežnej teplote bol počet excitovaných elektrónov do vodivostného pásu zanedbateľný. Čistý kremík má preto vysoký elektrický odpor. Ak dôjde k excitácii (napr. svetlom), vo vodivostnom páse sa ocitne voľný elektrón, ktorý sa tam môže voľne pohybovať. Podobne vznikne diera, neobsadená hladina vo valenčnom páse, ktorá sa tiež môže pohybovať a v mriežke sa správa ako kladne nabitá častica. Pri stretnutí elektrónu s dierou môže dôjsť k rekombinácii (deexcitácii). V prípade kryštalického kremíka je ale pravdepodobnosť žiarivej deexcitácie veľmi malá, lebo maximum valenčného pásu (energeticky najvýhodnejšia poloha diery) a minimum vodivostného pásu (najvýhodnejšie pre voľný elektrón) neprislúcha rovnaký  $k$ -vektor. Fotón odnáša zanedbateľnú hybnosť a došlo by tak k porušeniu zákona zachovania hybnosti. Deexcitácia je možná iba za vzniku alebo zániku vhodného fonónu - tepelného kmitu mriežky. Polovodiče s tzv. priamym zakázaným pásom, napríklad typu III-V (GaAs), majú maximum valenčného a minimum vodivostného pásu pri rovnakom  $k$  a tak je žiarivá deexcitácia možná. Preto sú tieto polovodiče vhodné na výrobu LED a polovodičových laserov.

## 2.2 Vznik porézneho kremíka

Porézny kremík sa najčastejšie získava elektrochemickým leptaním kryštalického kremíka vo vodnom alebo etanolovom roztoku HF, kde kremík je zapojený ako anóda. Pre hustotu anodického prúdu, vhodného na vytváranie porézneho kremíka, existuje horná hranica  $J_{ep}$ , po ktorej prekročení dochádza k odtrhávaniu poréznej vrstvy a homogénnemu rozpúšťaniu Si (electropolishing) [3]: s. 3.

Pri vzniku porézneho kremíka je potrebná injekcia dier z objemu na povrch. Tie umožnia odtrhnutie  $H^+$  z povrchovej väzby a jeho náhradu za  $F^-$ . Takýto kremíkový atóm na povrchu ( $>SiFH$ ) sa následne hydrolyticky odštiepi a v roztoku sa nahradí posledný naviazaný vodíkový atóm, pričom sa uvoľní molekula vodíka [4]. Celkom sa teda na prechod kremíkového atómu do roztoku spotrebuje náboj  $2e$  (obr. 3). Ak je prúdová hustota príliš vysoká, dochádza k vzniku väzieb Si-O-Si, čo ďalej pokračuje vytvorením oxidovej vrstvy a jej následným rozpustením v HF.





Obrázok 3: Mechanizmus anodického rozpúšťania Si

Z mechanizmu je zrejmé, že najvhodnejším materiálom na výrobu porézneho kremíka je kryštalický kremík typu p (dopovaný napríklad bórom v množstve  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), u ktorého sú práve diery majoritnými nosičmi náboja. Ďalej je vhodný kremík typu  $p^+$  a  $n^+$ . U kremíka typu n je pri leptaní potrebné použiť osvetlenie, ktoré generuje páry elektrón-diera. [3]: s. 12-17

Vznik a rast pórov je zapríčinený vyššou rýchlosťou oxidácie na dne pórov (spočiatku nehomogénit na povrchu). Je tam totiž vyššia koncentrácia dier, čo je spôsobené jednak zhustením ekvipotenciál a uplatnením kvantového rozmerového javu, ktorý zvyšuje šírku zakázaného pásu a vytláča tak diery zo stien pórov do objemu kremíka [3]: s. 7. To bolo potvrdené meraním odporu porézneho kremíka [5], ktorý je výrazne vyšší ako u kryštalického kremíka - až rádovo  $10^7 \Omega \text{ cm}$ .

Podľa veľkosti pórov sa kremík delí na:

mikroporézny	< 2 nm
mezoporézny	2 - 50 nm
makroporézny	> 50 nm

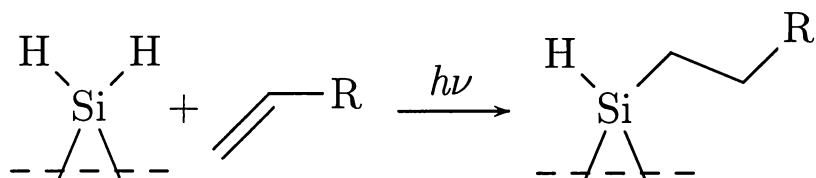
## 2.3 Fotoluminiscencia porézneho kremíka

Ako som už spomenul, v kryštalickom kremíku je nízka pravdepodobnosť žiarivej deexcitácie. V stenách porézneho kremíka však kvôli kvantovému rozmerovému javu dochádza k zmenám v pásovej štruktúre: jednak sa zväčšuje šírka zakázaného pásu, jednak sa znižuje počet dostupných energetických hladín a ostrosť im priradeného  $k$  (Heisenbergov princíp neurčitosti). Pravdepodobnosť prechodu elektrónu do diery s nezmenenou hybnosťou, a teda žiarivej deexcitácie, je preto vyššia. Okrem tohto pôvodného modelu predpokladajúceho kvantový rozmerový jav boli navrhnuté aj iné, napríklad rekombinácia na defektoch,

povrchových stavoch, naviazaných molekulách, amorfnej fáze atď. (prehľad v [3]: s. 251)

Najčastejšie sa pozoruje fotoluminiscencia po excitácii modrým alebo UV svetlom (napr. 400 nm). V spektre tvorí široký pás s maximom okolo 600 až 700 nm. Použitím špeciálnych podmienom prípravy možno údajne dosiahnuť luminiscenciu aj v modrej oblasti spektra [6], ktorá je však málo účinná.

## 2.4 Derivatizácia povrchu porézneho kremíka



Obrázok 4: Hydrosilylácia Si-H na povrchu porézneho kremíka

Ďalším cieľom bolo nahradiť väzby Si-H na povrchu porézneho kremíka, ktoré sú náchylné na oxidáciu. Na to boli použité organické zlúčeniny s koncovou dvojitou C=C alebo trojitou C≡C väzbou. Táto adícia - hydrosilylácia (obr. 4) - prebieha už pri osvetlení viditeľným svetlom [7]. Takouto modifikáciou možno upraviť aj odozvu fotoluminiscencie na prítomnosť niektorých látok v okolitom prostredí, čo by mohlo byť použité na konštrukciu optických senzorov plynov a kvapalín.

Ďalšou možnosťou je cieľená oxidácia povrchu porézneho kremíka, ktorou sa dosiahne jednak stabilizácia vlastností a čiastočne aj zmenšenie rozmerov nanoštruktúr. Oxidovať možno v prítomnosti kyslíka za zvýšenej teploty [8], v roztoku peroxidu vodíka [9] alebo v atmosfére ozónu [10].

## 2.5 Aplikačné možnosti

Pre porézny kremík je možných viacero aplikácií, z ktorých som podľa súčasnej literatúry vybral nasledujúce:

- Javí sa ako perspektívny materiál pre **senzory** na detekciu organických látok v plynoch. Detekcia sa dá najlepšie realizovať meraním fotoluminiscencie. Pri adsorbcií organických látok dochádza k potlačeniu fotoluminiscencie, čo závisí od dielektrickej konštanty a ďalších vlastností detegovanej látky [11]. Pre konkrétnu identifikáciu látky by zrejme bolo potrebné vytvoriť senzorové pole, v ktorom by sa jednotlivé plochy porézneho kremíka líšili napríklad typom derivatizácie. Pre lepšiu integráciu senzorov

je tiež snaha prevádzať detekciu meraním elektrických veličín, napríklad odporu, čo sa však stále stretáva s problémami (nestabilita odporu) [12].

- Využitie by mohol nájsť ako **nosič** a katalyzátor pre heterogénnu katalýzu.
- Porézny kremík má výborné vlastnosti pre použitie v **hmotnostnej spektrometrii**. Veľký povrch a silná absorpcia UV žiarenia umožňujú vynechať organickú maticu pri bežne používanej metóde MALDI (matrix-assisted laser desorption/ionization) a desorbovať biomolekuly laserom priamo z povrchu porézneho kremíka (DIOS - desorption/ionization on silicon). Výsledné spektrum potom neobsahuje rušivé signály od matrice, ktoré sú bežné pri metóde MALDI. Pre túto aplikáciu je vhodné povrch porézneho kremíka modifikovať uhl'ovodíkmi (uvádzaný styren), čím sa zlepši stabilita povrchu a intenzita signálu. Je možné stanoviť molekulovú hmotnosť peptidov už od obsahu  $7 \cdot 10^{-16}$  mol. [13]
- Vhodným riadením leptacieho prúdu možno dosiahnuť viacvrstvovú štruktúru s periodickými zmenami porozity a indexu lomu. Možno tak pripraviť Braggove zrkadlá a Fabry-Perotove interferenčné filtre pre použitie v **optike**. Technika prípravy dokonca umožňuje pripraviť porézny kremík so spojitými (sínusovými) zmenami indexu lomu a vyrobiť tak filter prakticky bez bočných lalokov v odrazovom spektre, tzv. rugate filter [14] (pripravený bol filter pre 850 nm so šírkou píku asi 100 nm).
- Jedným z hlavných cieľov po objave viditeľnej fotoluminiscencie bolo vyrobiť kremíkovú **LED** diódu (light emission device), ktorá by sa dala zabudovať do existujúcej kremíkovej mikroelektroniky a vytvoriť tak optické spoje priamo na čipe. Pokrok v tejto oblasti bol pomalý, ale podarilo sa už dosiahnuť hodnoty priateľné pre použitie v displejoch: napájacie napätie 5 V, efektivita kvantová nad 1% a celková 0,37% [16]. Problémom ostáva pomalá odozva (30  $\mu$ s) a čiastočne aj postupná oxidácia.
- Porézny kremík možno použiť ako pomocný materiál na výrobu **mikromechanických súčiastok** a senzorov. Za týmto účelom sa na povrchu kryštalického kremíka vytvoria bežnými polovodičovými technikami oblasti rôzneho typu (p, p<sup>+</sup>, n, n<sup>+</sup>), ktoré nerovnakou rýchlosťou podliehajú elektrochemickému leptaniu v prostredí HF. Vytvorený porézny kremík sa následne odleptá pôsobením roztoku KOH, pričom na povrchu kremíka zostanú požadované voľne stojace štruktúry. [15]
- Široké možnosti sa otvárajú aj v oblasti **medicínskych aplikácií**. Porézny kremík je biokompatibilný. Priamo na jeho povrchu, bez zvláštnej podpory, možno pestovať bunky živočíšneho pôvodu [17]. Pri aplikácii *in vivo* možno tiež počítať s postupným

odbúravaním za vzniku kyseliny kremičitej, ktorá je esenciálna pre tvorbu kostí a iných spojivových tkanív [18]. Porézny kremík tak môže slúžiť nielen ako nosič liečiv, ale zároveň ako podpora pre rast nových buniek a pomalý zdroj kyseliny kremičitej.

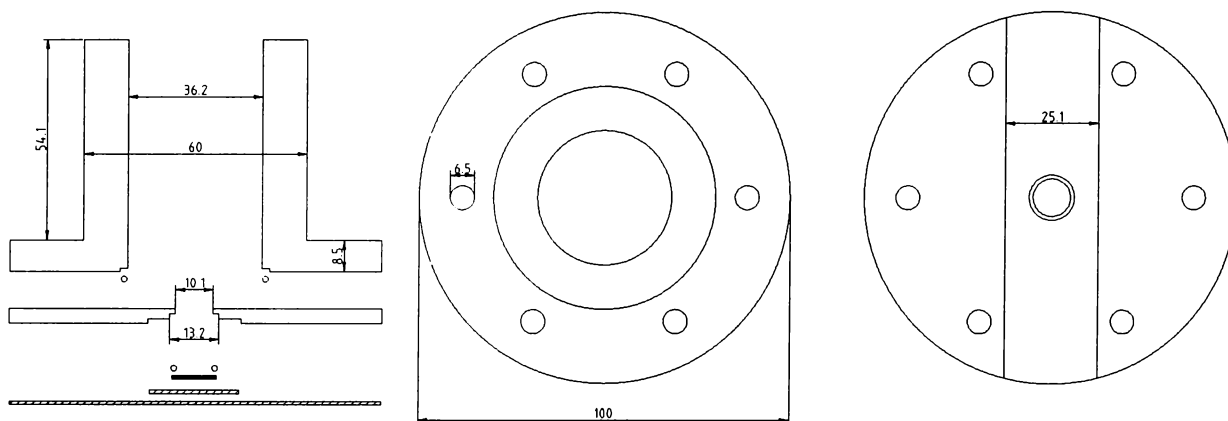
## 3 Experimentálna časť

### 3.1 Použité chemikálie

kremík	doštičky 12x12x0,53 mm orientácie (100) typu p dopovaný bórom, vodivosť 10 $\Omega$ cm (Terosil) typu p <sup>+</sup> dopovaný bórom, vodivosť 0,1 $\Omega$ cm
HF	50% p.p. (Lach-Ner)
etanol	96% pre UV (Lach-Ner)
pentán	99% (Lach-Ner)
hex-1-ín	97% (Aldrich)
hex-1-én	99+% (Aldrich)
allylamín	98% (Aldrich)
metyl undec-10-enoát	96% (Aldrich)
peroxid vodíka	30% p.a. (Chemické závody Sokolov)

### 3.2 Príprava porézneho kremíka

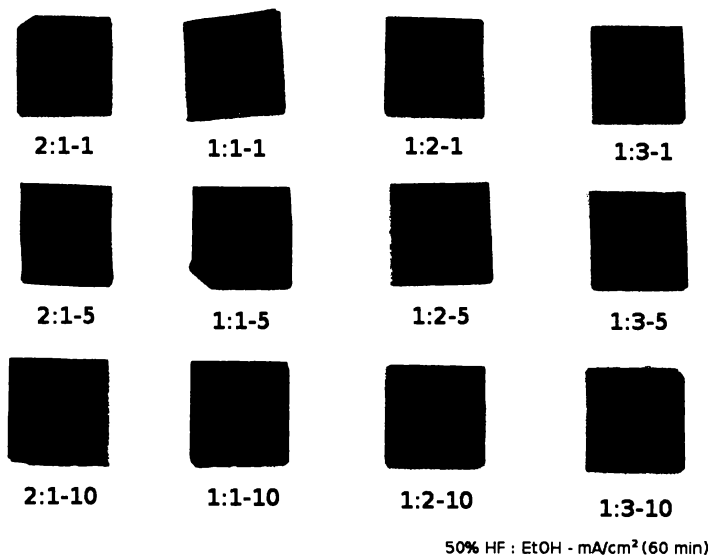
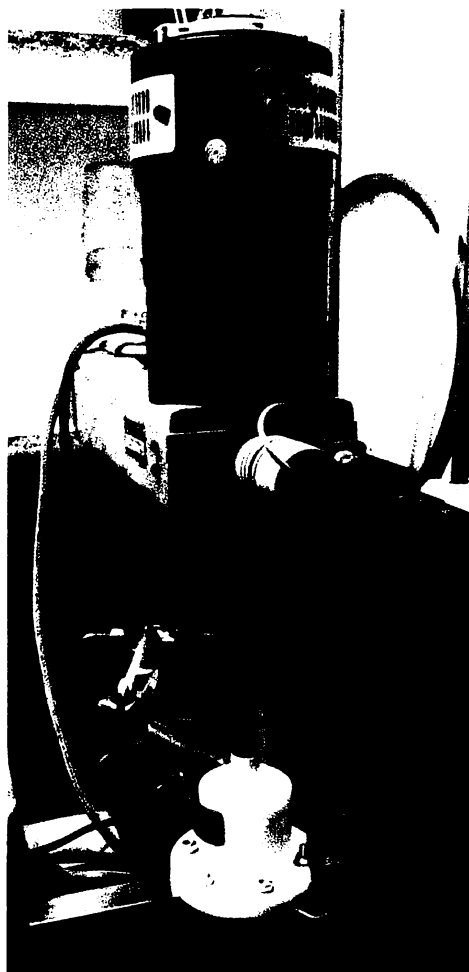
Kryštalický kremík bol leptaný v zmesiach 50% HF a 96% etanolu (pre UV) zmiešaných v objemových pomeroch 2:1, 1:1, 1:2 a 1:3, pričom celkový objem bol 36 ml. Kremiková doštička typu p bola zapojená ako anóda. Leptalo sa pri rôznych konštantných prúdových hustotách 1, 5, 10 mA.cm<sup>-2</sup> 60 minút. *Označenia jednotlivých vzoriek* (v ďalšom texte) sú vytvorené z pomeru 50% HF : 96% etanol v leptacej zmesi a použitej prúdovej hustoty.



Obrázok 5: Leptacia cela: rez, zhora, zdola

Bola použitá teflonová leptacia cela s pripojenou rotujúcou platinovou katódou (priemer kruhovej Pt plochy bol 6 mm). Nákres dielov leptacej cely je na obr. 5. Medzi týmito dielmi som umiestnil kruhové teflonové tesnenie. Zospodu som na celu umiestnil ďalšie kruhové

tesnenie a kremíkovú doštičku rozmerov 12x12 mm, ktorú som prikryl nerezovými plechmi zabezpečujúcimi kontakt (anóda). Celkové usporiadanie je na obr. 6.



Obrázok 7: Vzorok porézneho kremíka

◁ Obrázok 6: Leptacia aparátúra

Po ukončení leptania som leptáciu zmes vyliam a celú premyl zvnútra etanolom (denaturovaným), destilovanou vodou a ešte dvakrát etanolom. Po rozobratí som kremíkovú doštičku nechal voľne vysušiť na vzduchu a vložil na 1 deň do vákuového exsikátora. Fotografia pripravených vzoriek je na obr. 7. Vzorok, ktoré mali byť ďalej použité na derivatizáciu som v leptacej cele premyval len etanolom a po rozobratí som ich ešte vlhké vložil na 10 minút do bezvodého etanolu.

Predbežne bola vykonaná aj príprava porézneho kremíka na kremíkovej doštičke typu  $p^+$ . Postup bol podobný ako v prípade kremíka typu  $p$ . Boli použité leptacie zmesi 1:2 a 1:3 pri prúdovej hustote  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , čas leptania bol 30 minút. Vzorok boli po rozobratí celé nechané 10 minút v etanole (denaturovanom) a 5 minút v pentáne. Ich charakterizácia je popísaná v oddieli 4.4.

### 3.3 Modifikácia povrchu porézneho kremíka

Na ďalšie modifikácie boli použité vzorky porézneho kremíka typu p leptané 60 minút v zmesi 50% HF : etanol 1:2 pri prúdovej hustote  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Bola použitá Schlenkova technika.

Derivatizačné činidlo (hex-1-ín, hex-1-én, allylamín, metyl undec-10-enoát) som pred použitím prebublával v Schlenkovej banke 15 minút argónom. Allylamín a metyl undec-10-enoát boli ešte predtým predestilované.

Po vybratí z etanolu som vzorku porézneho kremíka vložil do Schlenkovej banky s 5 až 10 ml pentánu, kde som ju nechal v prúde argónu asi 5 minút. Potom som pentán odsal injekčnou ihlou, banku evakuoval a naplnil argónom. Do banky som vstrekol 2 ml derivatizačného činidla a nechal 3 hodiny (okrem hexínu - 30 minút) reagovať pod svetlom ortuťovej výbojky, z ktorého bola interferenčným filtrom vybraná čiara 546 nm.

Po skončení osvetľovania som zvyšné derivatizačné činidlo odsal injekčnou ihlou a odparil vo vákuu. V prípade metyl-undecenoátu (vysoká teplota varu) som vzorku trikrát premyl pentánom, ktorý som potom odsal. Porézny kremík som až do zmerania IČ spektra uchovával v Schlenkovej banke pod argónom.

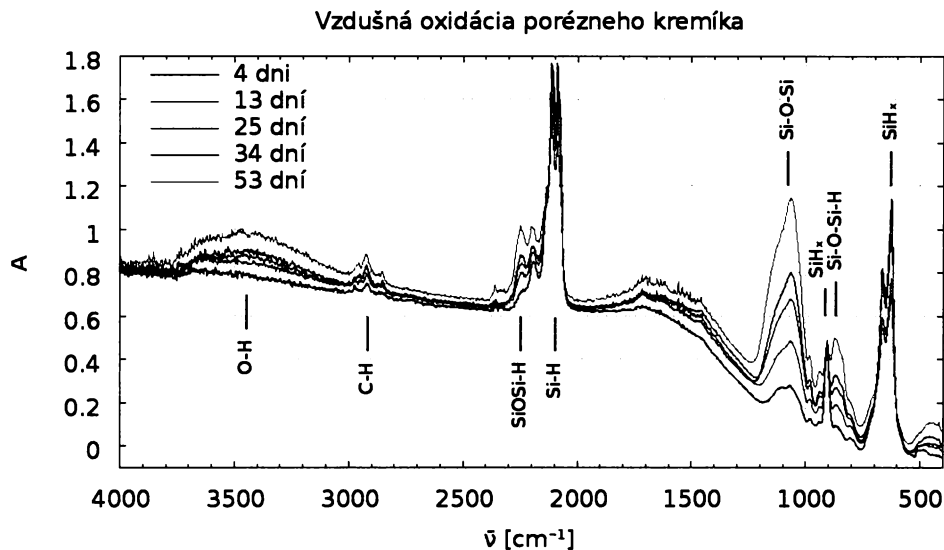
Dve vzorky porézneho kremíka som podrobil cieľenej oxidácii. Jedna vzorka bola po opláchnutí etanolom vložená na 60 minút do zmesi 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  : etanol v objemovom pomere 1:1. Druhá vzorka bola po opláchnutí etanolom a pentánom vložená na 30 minút do vákua, a potom bola vystavená 30 minút prúdu zmesi kyslíka a ozónu z ozonizátora.

## 4 Charakterizácia

### 4.1 IR spektrá

väzba	$\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	typ vibrácie
SiH <sub>x</sub>	910, 620	deformačná
Si-O-Si-H	875, 850	deformačná
Si-O-Si	1100-1000	asymetrická valenčná
Si-C	1280-1220	valenčná
R(C=O)OR'	1750-1735	valenčná
Si-H	2090	valenčná
SiOSi-H	2268, 2176	valenčná
CH <sub>2</sub>	2870-2840	symetrická valenčná
CH <sub>3</sub>	2885-2865	symetrická valenčná
CH <sub>2</sub>	2930	asymetrická valenčná
CH <sub>3</sub>	2975-2950	asymetrická valenčná
SiO-H	3500 (široký)	valenčná (+vodíková väzba)

Tabuľka 1: Priradenie IR pásov [19], [20]

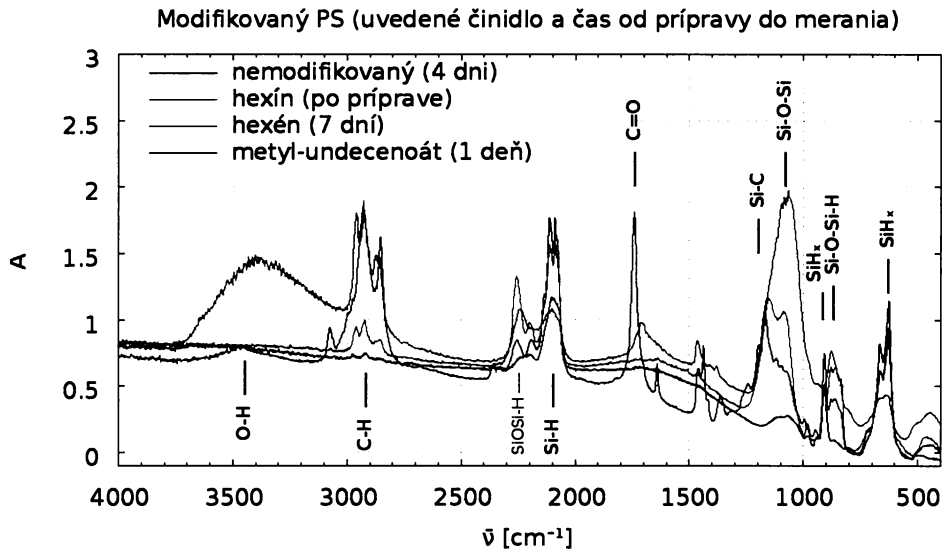


Obrázok 8: IR spektrá porézneho kremíka pripraveného v zmesi 1:2 pri 10 mA.cm<sup>-2</sup>

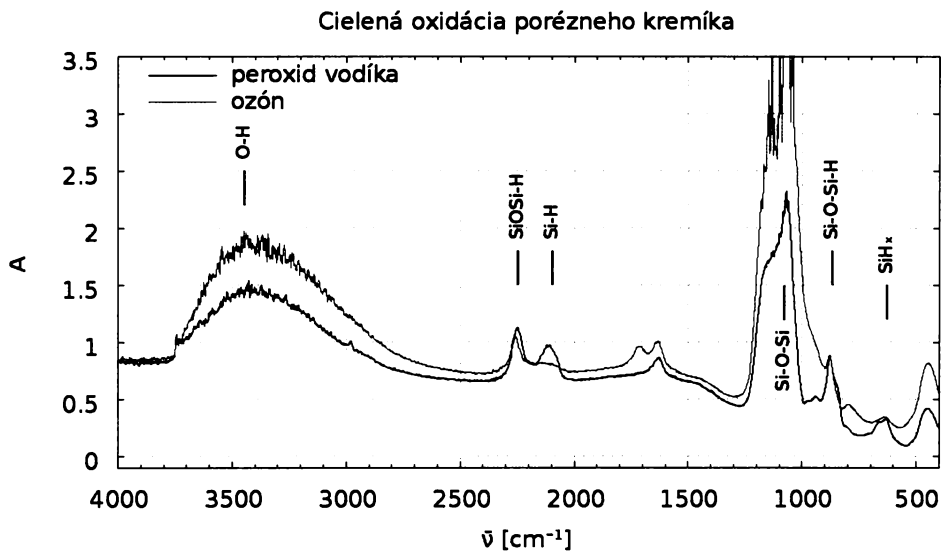
Na zistenie chemickej povahy povrchu boli merané IR spektra pomocou Nicolet 380 FTIR spektrofotometra s Fourierovou transformáciou. Kremíkovú doštičku som umiestňoval do



držiaka na KBr tablety špeciálne upraveného na veľkosť použitých kremíkových doštičiek. Transmisné spektrum som meral voči čistej neleptanej kremíkovej doštičke. Jednotlivé pásy som interpretoval podľa tabuľky 1.



Obrázok 9: IR spektrá modifikovaného porézneho kremíka 1:2-10



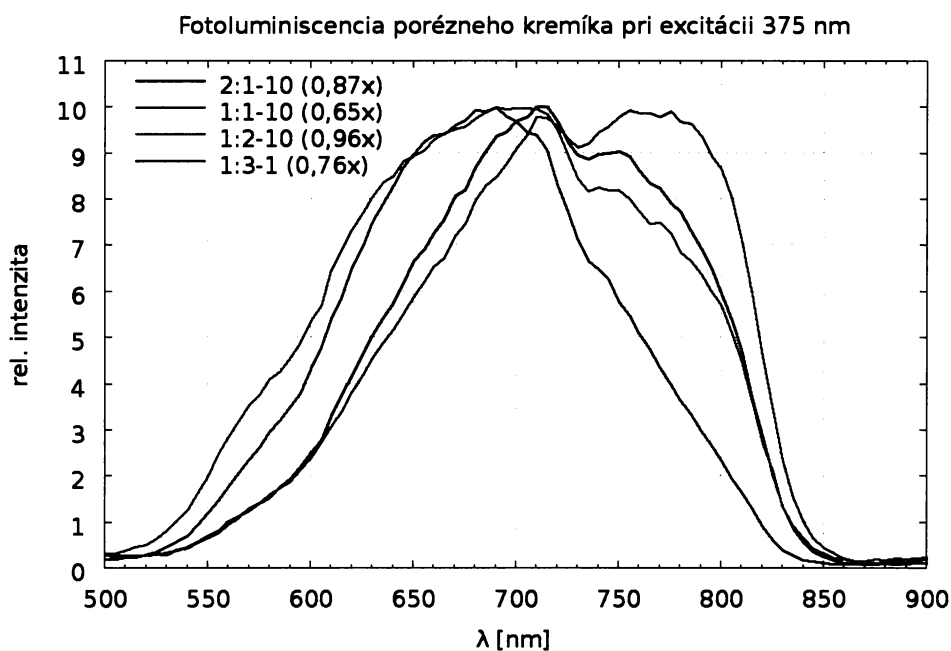
Obrázok 10: IR spektrá oxidovaného porézneho kremíka 1:2-10

Priebeh samovoľnej vzdušnej oxidácie vidieť na obr. 8. Boli merané aj spektrá porézneho kremíka modifikovaného organickými látkami (obr. 9). Vzorka modifikovaná allylamínom nie je uvedená, lebo v jej spektre sa neobjavili pásy svedčiace o naviazaní na povrch. Spektrá

cielene oxidovaného porézneho kremíka (obr. 10) ukazujú, že ozón dôkladnejšie odstránil naviazaný vodík.

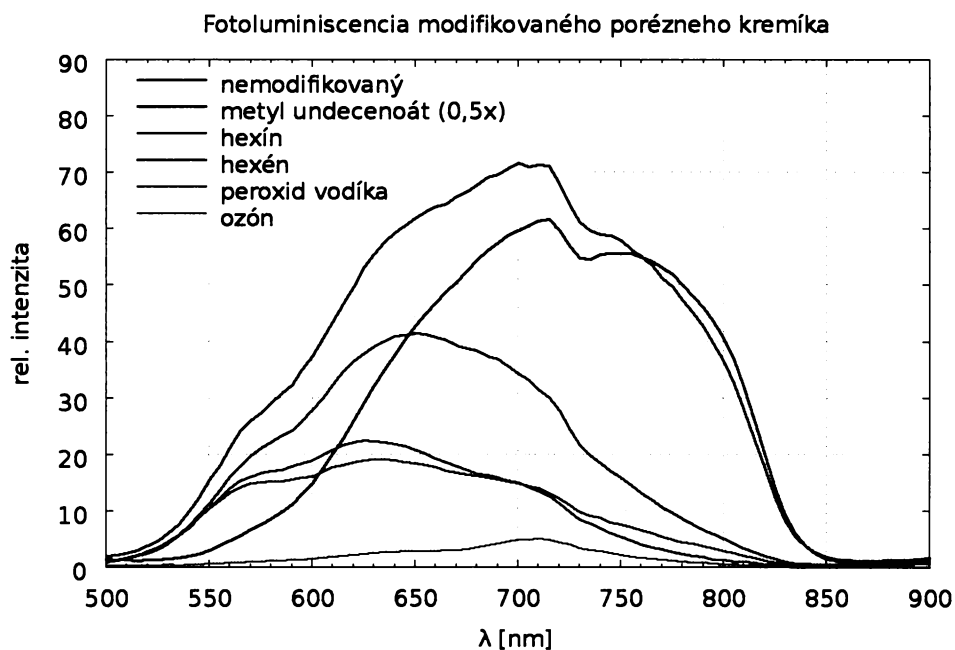
## 4.2 Meranie fotoluminiscencie

Porézny kremík bol v leptacej cele excitovaný UV LED diódou RLT 370-10 ( $\lambda_{exc} = 375$  nm), ktorá bola napájaná pravouhlými pulzmi z pulzného generátora MOTTECH F6720F s frekvenciou 504 Hz a napätím 6,43 V. Na celu bolo pripojené optické vlákno vedúce svetlo fotoluminiscencie cez filter GG 490 nm (odstránenie UV) do monochromátora HT20 Jobin Yvon, na ktorom bol pripojený fotonásobič Hamamatsu R3896 ( $U = 1000$  V). Signál z fotonásobiča bol vedený cez predzosilňovač SR570 ( $5 \mu\text{A}/\text{V}$ ) do lock-in zosilňovača SR830. Lock-in integroval tento signál spolu s výstupom pulzného generátora, čo umožňovalo vylúčiť šum z okolia. Fotoluminiscenčné spektrum sa zaznamenávalo s intervalom 5 nm a nebolo korigované na odozvu aparatury.



Obrázok 11: Normované fotoluminiscenčné spektrum

Fotoluminiscenčné spektrá vzoriek pripravených v jednotlivých leptacích zmesiach sú uvedené na obr. 11. Uvedené sú aj normovacie koeficienty, ktorými som vynásobil namerané hodnoty, aby maximá boli na jednej úrovni. Vzorky pripravené pri nižších prúdoch vykazovali podobnú intenzitu a polohu maxim okrem vzoriek leptaných v zmesi 1:3 pri prúdových hustotách 1, 5, 10  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , kedy bol pomer intenzít 13:4:1,5.



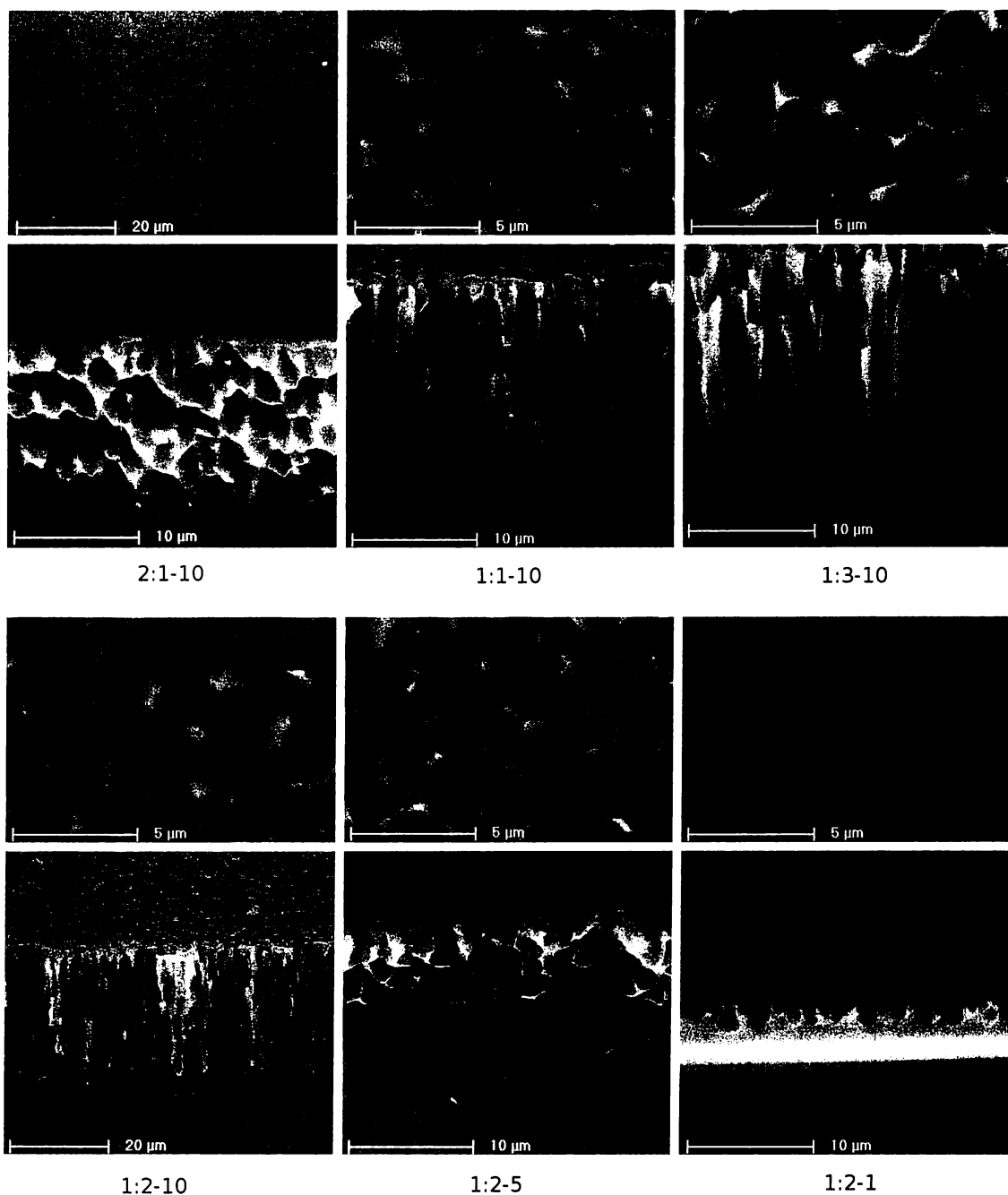
Obrázok 12: Porézny kremík 1:2-10, modifikovaný

Spektrá modifikovaných vzoriek (obr. 12) vykazujú nižšiu intenzitu s výnimkou vzorky modifikovanej metyl-undecenoátom, ktorá naopak svieti dvakrát intenzívnejšie.

### 4.3 Elektrónová mikroskopia

Na pozorovanie štruktúr s rozmermi v mikrometroch už nestačí obyčajné svetlo, lebo dochádza k difrakcii kvôli veľkej vlnovej dĺžke. Preto sa na takéto pozorovania používa elektrónový mikroskop. Elektróny majú z vlnového hľadiska menšiu vlnovú dĺžku  $\lambda = h/p$  a umožňujú tak vyššie rozlíšenie. Elektróny sú emitované z elektrónového dela vyrobeného väčšinou z  $\text{LaB}_6$ . Na zaoštrovanie elektrónového zväzku sa používajú špeciálne cievky - elektromagnetické šošovky. Elektróny odrazené od povrchu sa následne detegujú. Pre pohyb elektrónov vo vnútri elektrónového mikroskopu je potrebné vysoké vákuum. Skúmaná vzorka musí mať vodivý povrch, inak by sa na nej elektróny akumulovali a vznikalo by nežiadúce elektrické pole ochyľujúce ďalšie elektróny.

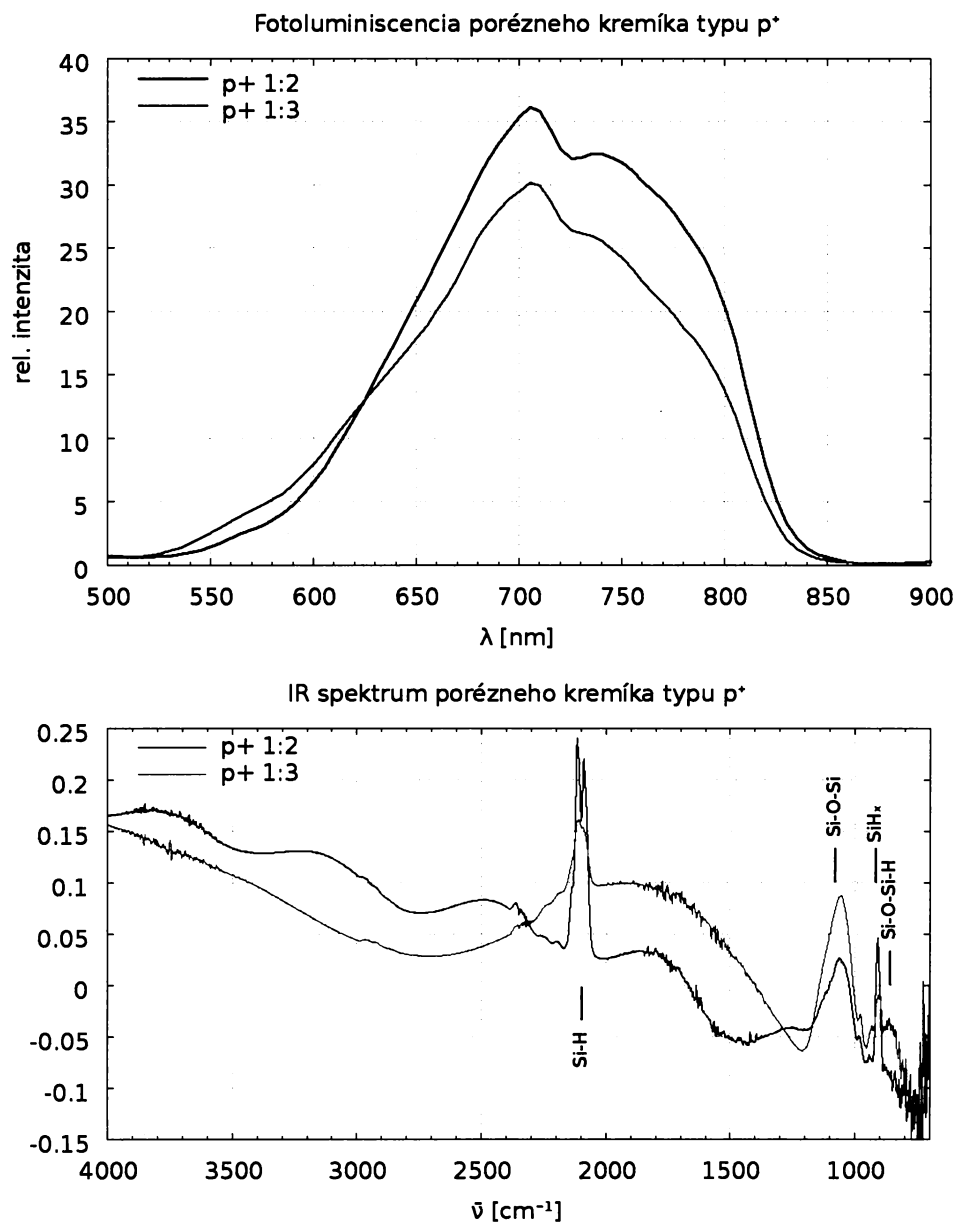
Vzorky boli merané na skenovacom elektrónovom mikroskope (SEM) Philips XL 30 CP v ÚACH AV ČR (Řež). V ňom sa pomocou usmerneného elektrónového zväzku skenoval povrch vzorky po riadkoch. Snímky boli urobené jednak zhora, jednak po rozlomení vzorky aj z boku. Vzorky nebolo potrebné pred meraním upravovať, pretože povrch už bol vodivý. Pri všetkých meraniach boli použité elektróny urýchlené potenciálom 20 kV. Výsledky sú na obr. 13



Obrázok 13: Porézny kremík pod SEM

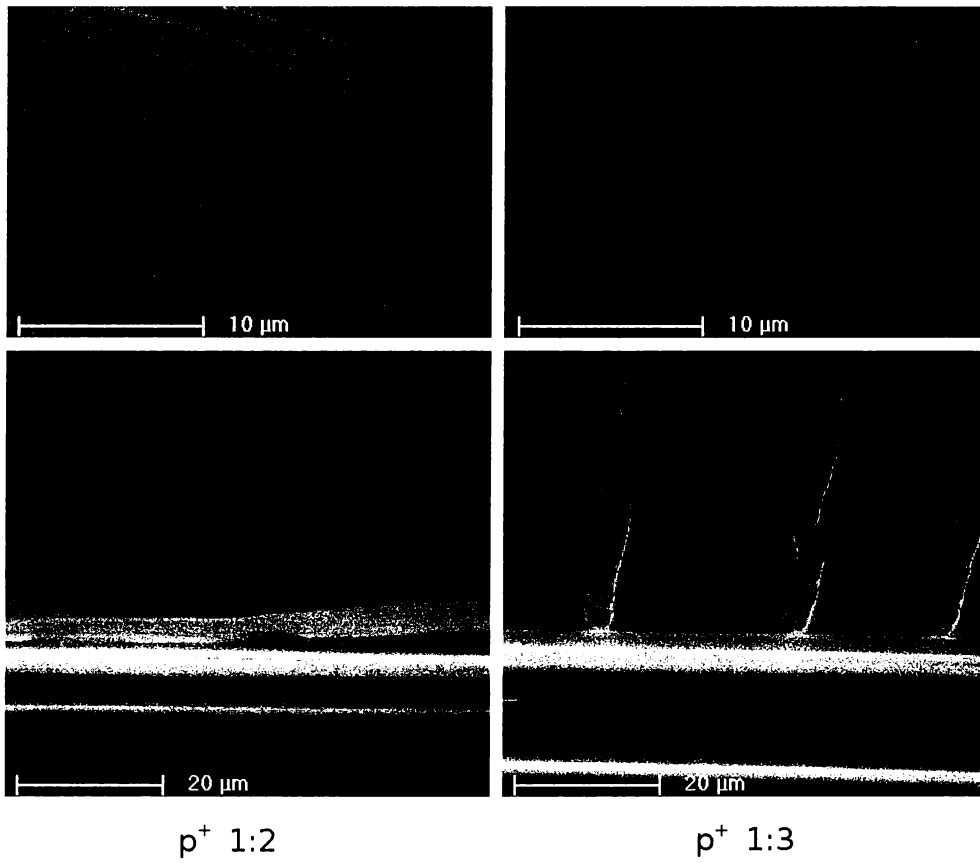
#### 4.4 Porézny kremík typu $p^+$

V porovnaní so vzorkami typu  $p$  bol porézny kremík z typu  $p^+$  tmavší a lesklý. Fotoluminiscencia bola takmer rovnaká, v infračervenom spektre sa navyše prejavila interferencia (obr. 14). V obrázkoch zo SEM (obr. 15, merané pri 25 kV) nie je vidieť makroporéznu štruktúru, povrchová vrstva je pravdepodobne tvorená mezo- alebo mikroporéznym kremíkom. To potvrdzuje fotoluminiscencia a interferencia infračerveného žiarenia. Nepriamo



Obrázok 14: Spektrá porézneho kremíka typu p<sup>+</sup> leptaného 30 min pri 5 mA.cm<sup>-2</sup>

na to ukazuje aj popraskanie vrstvy - vnútri mikroskopických pórov sa prejavilo povrchové napätie odparovaného rozpúšťadla.



Obrázok 15: Porézny kremík typu  $p^+$  pod SEM

## 5 Diskusia a záver

Boli pripravené vrstvy porézneho kremíka elektrochemickým leptaním povrchu kryštalického kremíka.

- Najlepšie homogénna vrstva porézneho kremíka typu p bola pripravená v leptacích zmesiach 1:2 a 1:3.
- Transmisné infračervené spektrum potvrdilo nestabilitu povrchu pokrytého naviazanými vodíkmi na vzduchu. Dochádza k postupnej oxidácii a náhrade Si–H väzieb za Si–OH a Si–O–Si.
- Pozoroval som posun maxima fotoluminiscencie ku kratším vlnovým dĺžkam pri zvyšujúcom sa podiele etanolu v leptacej zmesi. Súčasne som na snímkoch zo SEM pozoroval zužovanie stien pórov.

Porézny kremík bol modifikovaný organickými látkami a cielenou oxidáciou.

- Infračervenou spektroskopiou bolo potvrdené naviazanie hexínu, hexénu a metyl-undecenoátu na povrch porézneho kremíka. V prostredí peroxidu vodíka došlo k čiastočnej a v ozóne k takmer úplnej náhrade povrchového vodíka kyslíkom.
- Po derivatizácii hexénom a hexínom došlo k posunu maxima fotoluminiscencie z 700 nm na 650 nm a zoslabeniu intenzity 2-3x. Metyl-undecenoát maximum neposunul, ale došlo k zvýšeniu intenzity 2x. Oxidácia peroxidom vodíka zoslabila fotoluminiscenciu, ozón ju zoslabil ešte výraznejšie. Je možné, že agresívnou oxidáciou sa vytvorili poruchy zachycujúce voľné nosiče náboja.

Pri leptaní kremíka typu  $p^+$  nevzniká makroporézny kremík, vytvorená vrstva však vykazuje fotoluminiscenciu a infračervené spektrum typické pre porézny kremík. Zrejme ide o mezo- alebo mikroporézny kremík.

*Návrhy na ďalšiu prácu:*

- Overiť opakovateľnosť prípravy a bližšie preskúmať intenzitu a polohu maxima fotoluminiscencie v závislosti na leptacej zmesi a ďalších podmienkach.
- Vytvoriť hrubšiu vrstvu porézneho kremíka typu  $p^+$ , vysušiť ho bez vzniku trhlín (napr. superkritickým  $CO_2$ ) a preskúmať jeho štruktúru pri vyššom rozlíšení.
- Modifikovať povrch takým spôsobom, aby sa zabránilo ďalšej oxidácii, napr. depozíciou organických látok z plazmy ([21]: metán v argónovej atmosfére).

## 6 Zoznam použitých skratiek

A - absorbanca

$h, \hbar = \frac{h}{2\pi}$  - Planckova konštanta

$h^+$  - diera - neobsadená hladina vo valenčnom páse

$J_{ep}$  - horná hranica prúdovej hustoty pri elektrochemickej príprave porézneho kremíka [ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]

$\mathbf{k}$  - vlnový vektor (veľkosť  $\frac{2\pi}{\lambda}$ )

$k_B$  - Boltzmanova konštanta

$\lambda$  - vlnová dĺžka [nm]

$\bar{\nu}$  - vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$\mathbf{p}$  - hybnosť [ $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]

$T$  - teplota [K]

n,  $n^+$  - typ kremíka (dopovaného fosforom) s elektrónmi ako majoritnými nosičmi náboja

p,  $p^+$  - typ kremíka (dopovaného väčšinou bórom) s dierami ako majoritnými nosičmi náboja

FTIR - infračervený spektrometer s Fourierovou transformáciou

LED - light emission device

MALDI - matrix-assisted laser desorption/ionization - metóda ionizácie pre hmotnostnú spektroskopiu

SEM - skenovacia elektrónová mikroskopia



## Referencie

- [1] L.T. Canham: *Applied Physics Letters* vol. 57 (1990) p.1046
- [2] J. Krempaský: *Základy fyziky a techniky polovodičov*, SVTL, Bratislava (1964)
- [3] L.T. Canham: *Properties of Porous Silicon*, Inspec, London (1997)
- [4] P. Allongue, V. Kielling, H. Gerischer: *Electrochimica Acta (UK)* vol. 40 (1995) p.1353
- [5] R.C. Anderson, R.S. Muller, C.W. Tobias: *Journal of Electrochemical Society (USA)* vol. 138 (1991) p.3406
- [6] H. Mizuno, H. Koyama, N. Koshida: *Applied Physics Letters (USA)* vol.69 (1996) p.3779
- [7] J.M. Buriak, M.J. Allen: *Journal of American Chemical Society* vol. 120 (1998) p.1339
- [8] K.D. Hirschman, L. Tsybeskov, S.P. Duttgupta, P.M. Fauchet: *Nature* vol. 384 (1996) p.338
- [9] A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanabe, N. Nakayama: *Applied Physics Letters (USA)* vol. 61 (1992)
- [10] L. Jia et al: *Applied Physics Letters (USA)* vol. 71 (1997) p.1391
- [11] T. Chvojka et al: *Sensors and Actuators B - Chemical* vol. 100 (2004) p.246
- [12] J. Mizsei: *Thin Solid Films* vol. 515 (2007) p.8310
- [13] J. Wei, J.M. Buriak, G. Siuzdak: *Nature* vol. 399 (1999) p.243
- [14] M.G. Berger: *Thin Solid Films* vol. 297 (1997) p.237
- [15] T.E. Bell, P.T.J. Gennissen, D. DeMunter, M. Kuhl: *Journal of Micromechanics and Microengineering* vol. 6 (1996) p.361
- [16] B. Gelloz, N. Koshida: *Journal of Applied Physics* vol. 88 (2000) p.4319
- [17] S.C. Bayliss, L.D. Buckberry, P.J. Harris, M. Tobin: *Journal of Porous Materials* vol. 7 (2000) p.191
- [18] S.H.C. Anderson et al: *Physica Status Solidi A - Applied Research* vol. 197 (2003) p.331
- [19] J.A. Dean: *Lange's Handbook of Chemistry (15th edition)* McGRAW-HILL (1999) t. 7.20-7.24

- [20] P. Gupta, A.C. Dillon, A.S. Bracker, S.M. George: *Surface Science* vol. 243 (1991) p.360
- [21] N. Gabouze et al: *Applied Surface Science* vol. 254 (2008) p.3648