

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**  
**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

**Katedra analytické chemie**

**Doktorská práce**

**Vývoj senzorů na bázi porézního  
křemíku**

Vypracoval:  
Vedoucí doktorské práce:


Mgr. Vladimír Vrkoslav  
doc. RNDr. Ivan Jelínek, CSc.  
doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

**Praha 2006**

Tato doktorská práce byla vypracována na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty a na Katedře chemické fyziky a optiky Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Praze v letech 2003 až 2006.

Prohlašuji, že jsem tuto doktorskou práci vypracoval samostatně pod vedením svých školitelů doc. RNDr. Ivana Jelínka, CSc. a doc. RNDr. Juraje Diana, CSc. a s použitím literatury, která je v doktorské práci citována.

V Praze dne 20.6. 2006

  
Vladimír Vrkoslav

Úvodem bych chtěl poděkovat mým školitelům doc. RNDr. Ivanu Jelínkovi, CSc. a doc. RNDr. Jurajovi Dianovi, CSc. za velmi dobré vedení, vytvoření vhodných pracovních podmínek, všestrannou pomoc a cenné připomínky k mojí práci. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Tomáši Chvojkovi, Ph.D. za pomoc při řešení některých úkolů, Mgr. Ivanu Němcovi, Ph.D. z Katedry anorganické chemie za pomoc s měřením IČ spekter, doc. RNDr. Jindřichu Jindřichovi, CSc. a Ing. Miroslavu Lorencovi za přípravu chemikálií pro modifikaci porézního křemíku. Taká děkuji Prof. RNDr. Vladimíru Královi, CSc., a jeho kolektivu z Ústavu analytické chemie VŠCHT Praha za dobrou spolupráci a podnětné diskuse týkající se společných projektů a členům Katedry chemické fyziky a optiky MFF UK za poskytnutí prostoru a přístrojů pro provedení velké části experimentů. Poděkování patří i mým rodičům, přítelkyni a přátelům za jejich pochopení a morální podporu.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod a hlavní cíle práce.....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část.....</b>	<b>9</b>
2.1	Senzory.....	9
2.1.1	Definice senzoru, rozdělení a využití senzorů.....	9
2.1.2	Základní pracovní charakteristiky senzorů .....	10
2.2	Porézní křemík .....	13
2.2.1	Prvek křemík .....	13
2.2.2	Příprava porézního křemíku .....	14
2.2.3	Voltampérové charakteristiky elektrochemického leptání křemíku..	16
2.2.4	Mechanismus anodického leptání křemíku .....	17
2.2.5	Vliv podmínek elektrochemického leptání na strukturu porézní vrstvy a charakterizace této struktury .....	19
2.2.6	Luminiscence porézního křemíku .....	20
2.2.7	Chemické složení povrchu porézního křemíku .....	24
2.2.8	Vybrané způsoby funkcionalizace povrchu porézního křemíku .....	25
2.3	Vybrané látky použité pro funkcionalizaci povrchu porézního křemíku ..	28
2.3.1	Metalofthalocyaniny.....	28
2.3.2	Polypyrrol.....	29
2.3.3	Cyklodextriny .....	30
<b>3</b>	<b>Experimentální část.....</b>	<b>32</b>
3.1	Výroba porézního křemíku.....	32
3.2	Fotoluminiscenční měření .....	33
3.2.1	Měření v plynné fázi .....	33
3.2.2	Měření v kapalně fázi .....	35
3.3	Použité metody funkcionalizace povrchu porézního křemíku .....	36
3.3.1	Fyzikální adsorpce ftalocyaninu kobaltnatého .....	37
3.3.2	Elektrodepozice polypyrrolu na povrch porézního křemíku.....	37
3.3.3	Oxidace.....	37
3.3.4	Hydrosilylace porézního křemíku sloučeninami s dvojnou vazbou..	38
3.4	Určení chemického složení povrchu porézního křemíku infračervenou spektroskopií .....	38



<b>4</b>	<b>Vybrané publikované práce .....</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>Komentář výsledků vybraných publikací .....</b>	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>Publikační a prezentační činnost - úplný seznam .....</b>	<b>83</b>
<b>8</b>	<b>Seznam zkratk a symbolů .....</b>	<b>86</b>
<b>9</b>	<b>Literatura .....</b>	<b>88</b>
<b>10</b>	<b>Příloha .....</b>	<b>95</b>

# 1 Úvod a hlavní cíle práce

Chemické senzory lze definovat jako převodníky poskytující přímou informaci o chemickém složení svého okolí<sup>1</sup>. Pomáhají lidem řídit procesy chemické a potravinářské výroby, nacházejí uplatnění také při monitorování životního prostředí a v medicíně. Mezi hlavní výhody senzorů oproti jiným analytickým systémům patří nízká pořizovací cena, vysoká rychlost získávání dat a jednoduchá obsluha. Jsou kladeny stále větší požadavky na jejich přesnost, operační stabilitu či selektivitu, proto se do vývoje senzorů vkládají každoročně velké prostředky.

V dnešní materiálové vědě mají významné místo nanomateriály (nanostrukturní materiály). Nanomateriálem je nazýván takový materiál, jehož stavebními jednotkami jsou částice o rozměrech nanometrů<sup>2</sup>. Nanostruktury vykazují kvalitativně nové vlastnosti, které nelze jednoduše odvodit od vlastností jednotlivých komponent a slibují bohaté aplikace. Pronikly i do oblasti vývoje senzorů<sup>3</sup>. Nanokrystaly ve své struktuře obsahuje také porézní křemík. Těžištěm této doktorské práce je využití porézního křemíku jako chemicky citlivé vrstvy pro konstrukci chemických senzorů.

Porézní křemík byl objeven v roce 1956 v Bellových laboratořích v USA. Ve své práci popsal Uhlir vznik tenké porézní vrstvy na povrchu krystalického křemíku<sup>4</sup>. Od poloviny 70. let se řada vědců snažila využít porézního křemíku při vytváření izolačních vrstev v integrovaných obvodech. Jeho viditelná fotoluminiscence však byla objevena o mnoho let později. V roce 1990 L. T. Canham publikoval práci, ve které popisuje silnou červenou luminiscenci porézního křemíku za pokojové teploty při buzení UV zářením<sup>5</sup>. Zmíněný objev vyvolal mezi chemiky a fyziky obrovský zájem, srovnatelný s vlnou zájmu o vysokoteplotní supravodiče v polovině 80. let. Od roku 1990 bylo o porézním křemíku publikováno přes 6000 článků<sup>6</sup> zabývajících se jeho vlastnostmi jednak z hlediska základního výzkumu, jednak z hlediska aplikací<sup>7</sup>.

Od objevu viditelné fotoluminiscence porézního křemíku směřoval výzkum zejména do oblasti optoelektroniky. Konstrukce elektroluminiscenčního zdroje světla na křemíkovém materiálu by znamenala průlom v možnosti integrace mikroelektroniky a optoelektroniky na bázi jednoho materiálu. Toto spojení zatím znemožňuje značná nestálost fyzikálních vlastností porézního křemíku v důsledku velkého vnitřního povrchu porézní vrstvy a z toho vyplývající vysoké reaktivity.

Velká plocha povrchu porézního křemíku je však výhodou pro jeho využití v oblasti chemických senzorů<sup>8</sup>. Byly popsány například senzory chemických látek detekující na principu změny elektrické vodivosti porézního křemíku<sup>9</sup>, reverzibilního zhášení fotoluminiscence<sup>10,11,12</sup> či kombinovaného elektronického nosu na bázi změny reflektivity a zhášení fotoluminiscence<sup>13</sup>. Sledovanými sloučeninami byly kapalné organické látky, oxid siřičitý, oxidy dusíku a další. Selektivitu senzorů na bázi porézního křemíku lze měnit vhodnou funkcionalizací jeho povrchu látkami s vhodnými rozpoznávacími vlastnostmi<sup>14,15</sup>.

Cílem této doktorské práce bylo studium sensorové odezvy porézního křemíku na vybraná organická rozpouštědla v plynné a kapalné fázi. K tomuto účelu byly připraveny a charakterizovány vrstvy porézního křemíku. Vzorky byly použity k měření přímo, nebo byla provedena vhodná chemická úprava jejich povrchu za účelem zvýšení operační stability a zvýšení selektivity sensorové odezvy. K funkcionalizaci povrchu byly používány také látky se schopností molekulového rozpoznávání. Pozorovanou sensorovou veličinou byla ve všech případech změna fotoluminiscence porézního křemíku v přítomnosti různých koncentrací par analytů. V některých měřeních byl sledován současně i průběh dohasínání fotoluminiscence v závislosti na koncentraci analytu. Publikované práce jsou zaměřeny na vysvětlení mechanismu sensorové odezvy porézního křemíku v plynné a kapalné fázi a na studium vlivu funkcionalizace povrchu na chování sensorového prvku.

Hlavní úkoly doktorské práce lze shrnout do následujících bodů:

1. Příprava porézního křemíku definované makroporézní struktury.
2. Měření koncentračních závislostí fotoluminiscenční sensorové odezvy standardního (chemicky nemodifikovaného) porézního křemíku pro vybraná organická rozpouštědla v plynné a kapalné fázi.
3. Vysvětlení mechanismu zhášení fotoluminiscence porézního křemíku jednoduchými organickými látkami v plynné a kapalné fázi.
4. Modifikace sensorové odezvy pomocí chemických úprav povrchu porézního křemíku vhodnými sloučeninami za účelem zlepšení operační stability a zvýšení selektivity detekční vrstvy senzoru.
5. Měření koncentračních závislostí fotoluminiscenční sensorové odezvy porézního křemíku s funkcionalizovaným povrchem na páry vybraných organických rozpouštědel.

6. Realizace současného měření změn intenzity fotoluminiscence a rychlosti dohasínání fotoluminiscence porézního křemíku v přítomnosti par chemických látek.

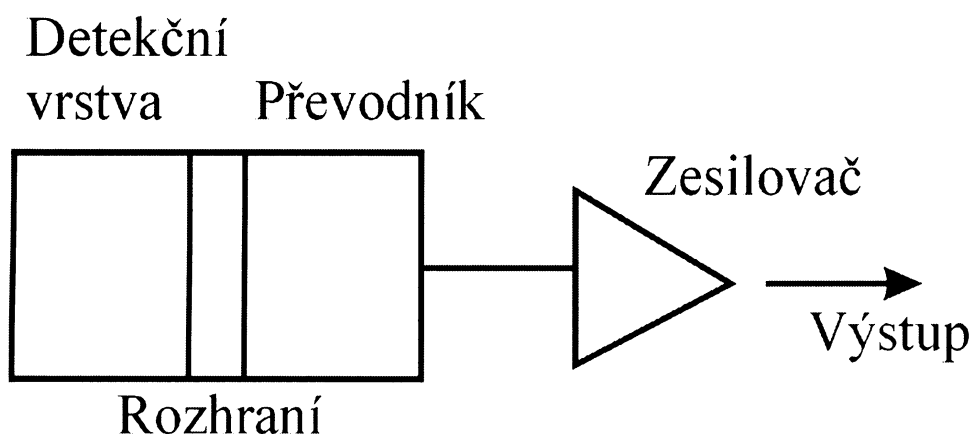
## 2 Teoretická část

### 2.1 Senzory

#### 2.1.1 Definice senzoru, rozdělení a využití senzorů

Obecná definice senzoru dle IEC (International Electrotechnical Commission) uvádí: „Senzor je základní část měřicího zařízení, která převádí vstupní proměnnou veličinu na signál vhodný k měření“<sup>16</sup>. Chemický senzor lze definovat jako převodník poskytující přímou informaci o chemickém složení svého okolí<sup>1</sup>. Je tvořen fyzikálním převodníkem a chemicky citlivou selektivní vrstvou.

Blokové schéma chemického senzoru je uvedeno na obr. 2.1.



Obr. 2.1 Základní blokové schéma měřicího řetězce.

Existuje mnoho hledisek, podle nichž se senzory (obecně) rozdělují do různých kategorií. Nejpoužívanější rozdělení vychází z představy, že senzor lze chápat jako převodník mezi snímanou (vstupní) a naměřenou (výstupní) veličinou. Právě tento pohled odlišuje chemické a biochemické senzory od ostatních. Podle druhu vstupní měřené veličiny lze senzory rozdělit na mechanické, teplotní, elektrické, magnetické, optické, chemické<sup>16</sup>. Další možností klasifikace je dělení na aktivní snímače, které jsou zdrojem energie, a na pasivní snímače, které samy o sobě zdrojem energie nejsou. Třetí, ale zdaleka ne posledním, způsobem dělení je rozdělení podle interakce s měřeným prostředím na senzory dotykové a bezdotykové.

V průmyslové praxi mají senzory významnou pozici ve výrobní struktuře, kde snímají parametry reálného technologického procesu na jejichž základě je zpětně tento

proces řízen pomocí řídicí jednotky prostřednictvím aktuátoru. Aktuátor je zařízení, které převádí vstupní signál na určitou činnost (např. elektronicky řízený ventil). Další využití chemických senzorů je v oblasti monitorování životního prostředí a v medicíně. Důležité je vyvinout spolehlivé, dostatečně přesné a přitom cenově přijatelné přístroje.

Během posledních let se velmi moderní sensorovou technikou stávají elektronické nosy a jazyky<sup>17,18</sup>. Tak jako má lidský nebo zvířecí čichový orgán smyslové buňky na sliznici čichového orgánu a příslušné nervové centrum v mozku, je i elektronický nos kombinací chemických senzorů (senzorové pole) a systému, který signál senzoru srovnává se vzorovým signálem. Na podobném principu funguje elektronický jazyk. Ten analyzuje a porovnává chemické složení kapalné fáze.

### 2.1.2 Základní pracovní charakteristiky senzorů

Chemický senzor by měl při měřeních poskytnout dostatečně spolehlivou informaci o přítomnosti a koncentraci analyzovaných látek<sup>19</sup>. Charakteristiky senzorů lze rozdělit do dvou základních skupin. Jsou to jednak statické charakteristiky jako citlivost, šum, mez detekce, spolehlivost, dynamický rozsah (eventuelně lineární dynamický rozsah) a selektivita. Nejsledovanější dynamická vlastnost chemických senzorů je rychlost odezvy vyjadřovaná pomocí časových konstant.

#### Závislost signálu na koncentraci analytu, kalibrační závislost

Charakter kalibrační závislosti má prvořadou důležitost pro dosaženou spolehlivost měření. Závislost signálu na koncentraci se může měnit pro různé intervaly koncentrace; pro aplikace je žádoucí, aby byla v co nejširším intervalu koncentrace lineární. Vyjádří-li se odezva senzoru ( $R$ ) v závislosti na koncentraci analytu ( $c$ ) výrazem:

$$R = S \cdot c^x \quad (1)$$

( $x$  je reálné číslo), pak dynamický rozsah je definován jako interval koncentrace, ve kterém  $x \neq 0$ , tj. interval, ve kterém změna koncentrace způsobuje změnu signálu. Lineární dynamický rozsah je část dynamického rozsahu, kde – v ideálním případě –  $x = 1$ , v reálných případech je definován pro  $x$  v intervalu (0,98; 1,02). Z kalibrační závislosti lze zjistit také citlivost ( $S$ ). Citlivost je definována jako poměr změny

signálu senzoru ( $\Delta R$ ) a změny koncentrace analytu ( $\Delta c$ ) v daném bodě závislosti signálu na koncentraci analytu:

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta c} \quad (2)$$

Citlivost tedy představuje směrnici kalibrační křivky v daném bodě.

## Šum

Šum je ta část měřené veličiny, která neobsahuje informaci o analytu. U senzorů se měřená veličina skládá ze signálu (tj. odezvy na sledovanou látku) a z několika složek šumu, které tvoří pozadí (základní linii). Složky šumu zahrnují:

- konstantní složku, která pramení např. z klidových proudů zesilovačů,
- šum o frekvenci desítek až stovek Hz, který je způsoben především síťovým kmitočtem,
- nízkofrekvenční šum, který je obvykle důsledkem nevhodné konstrukce analyzátoru,
- soustavný posun v jednom směru, který se nazývá drift,
- pulsy („spiky“), které jsou způsobeny poruchami v síťovém napětí a jinými rušivými faktory.

Je žádoucí, aby šum byl co nejnižší, tj. aby poměr signál k šumu byl co nejvyšší.

## Mez detekce a mez stanovitelnosti

Mez detekce udává nejnižší koncentraci sledované látky, kterou lze kvalitativně postřehnout, mez stanovitelnosti pak nejnižší koncentraci, kterou lze kvantitativně stanovit. Mez detekce ( $C$ ) se určuje statisticky. Nejčastěji se počítá jako příslušný násobek odhadu směrodatné odchylky šumu dělený hodnotou citlivosti:

$$C = \frac{\kappa \cdot s}{S} \quad (3)$$

kde  $S$  je citlivost sensorické odezvy,  $s$  je odhad směrodatné odchylky šumu a hodnota  $\kappa$  je volena v rozmezí 2 - 4 v závislosti na hladině významnosti od  $\alpha = 0,1$  do  $\alpha = 0,01$ .

Mez detekce lze také vypočítat z parametrů kalibrační závislosti:

$$C = \frac{\kappa \cdot s_{xy}}{S} \quad (4)$$

kde  $s_{xy}$  je odhad směrodatné odchylky signálu.

Mez detekce může být obdobně definována jako vhodný násobek absolutní hodnoty šumu. Hodnota meze detekce klesá se vzrůstajícím poměrem signálu k šumu.

### **Spolehlivost měření**

Spolehlivost se vyjadřuje pomocí přesnosti a správnosti měření, které se získávají běžnými statistickými metodami. Přesné jsou ty výsledky téže série paralelních stanovení, které se mezi sebou dobře shodují. Správné jsou takové výsledky, které se dobře shodují se skutečným obsahem stanovované složky. Výsledky, které jsou přesné a správné současně, označujeme jako spolehlivé. Při měření je pro získání spolehlivých výsledků důležitá dlouhodobá stabilita a reprodukovatelnost signálu<sup>20</sup>.

### **Selektivita měření**

Dalším kritériem hodnocení chemických senzorů je jejich selektivita. Selektivita měření vyjadřuje schopnost senzoru reagovat na určitou látku nebo skupinu látek bez interference ostatních látek přítomných ve sledovaném systému. Vzhledem k velmi rozdílným vlastnostem chemických senzorů různých typů je selektivita kvantifikována různě.

Jednou z možností jak vyjadřovat selektivitu senzoru je koeficient selektivity, který se používá u iontově selektivních elektrod. Koeficient selektivity udává kolikrát nižší signál poskytne senzor při měření interferentu než při měření sledovaného analytu, přičemž interferent i analyt jsou o stejné koncentraci.

Požadavky na selektivitu závisí na účelu měření. Senzor, jehož odezvu způsobí pouze jeden analyt, se nazývá specifický. Úplná specificita je však nedosažitelný ideál a v praxi závisí požadavky na selektivitu na účelu měření. Pokud chceme sledovat například celkový obsah solí v roztoku nebo celkové pH, nejsou požadavky na selektivitu vysoké.



## Dynamické charakteristiky

Dynamické vlastnosti senzorů vyjadřují jejich schopnost sledovat změny koncentrace analytu. Signál reálných senzorů jako funkce času není ideálně věrným obrazem časové funkce koncentrace analytu ve vzorku, a to v důsledku omezené rychlosti odezvy čidla.

V praxi je nejčastěji vyjadřovanou hodnotou popisující přechodovou charakteristiku časová konstanta senzoru ( $T_k$ ). Pro exponenciální průběh časové odezvy je definována jako čas, který uplyne od počátku změny signálu do dosažení 63,2% jeho maximální hodnoty po skokové změně koncentrace analytu. Pro neexponenciální průběh časové odezvy signálu se používají časové konstanty  $T_{50}$  nebo  $T_{90}$ , což jsou časy, které uplynou od počátku změny signálu po dosažení 50% resp. 90% maximální hodnoty signálu. Pro některé typy senzorů bývá užitečné určení doby stabilizace  $T_s$ , definované jako čas od počátku změny do ustálení nové hodnoty signálu (v praxi platí  $T_s \approx 4T_k$ ).

## 2.2 Porézní křemík

### 2.2.1 Prvek křemík

Křemík (27,2 hmotn.%) je po kyslíku (45,5 hmotn.%) druhým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře. V přírodě se nikdy nevyskytuje volný, ale vždy v podobě sloučenin s kyslíkem nejčastěji ve formě oxidu křemičitého, křemičitanů nebo hlinitokřemičitanů.

Křemík čistoty 96 až 99 % se připravuje redukcí křemene nebo písku velmi čistým koksem v elektrické obloukové peci. Velmi čistý křemík pro polovodičové aplikace (s obsahem nečistot  $10^{-9}$  až  $10^{-10}$  %) se získá buď z  $\text{SiCl}_4$ , který se vyrábí chlorací odpadního křemíku, nebo z  $\text{SiHCl}_3$ , což je vedlejší produkt v průmyslu zpracování křemíku. Tyto těkavé sloučeniny se čistí důkladnou frakční destilací a potom se redukují extrémně čistým zinkem nebo hořčíkem. Někdy je místo redukce  $\text{SiCl}_4$  a  $\text{SiHCl}_3$  používán tepelný rozklad. Polykrystalický křemík se roztaví a tažením Czochralského metodou se vyrobí válcové monokrystaly. Pro některé aplikace se ještě čistí zonálním tavením. Další postupy výroby popisuje literatura<sup>21</sup>.

## Atomové, fyzikální a chemické vlastnosti $_{14}\text{Si}$

Křemík je polovodič (šířka zakázaného pásu = 1,12 eV) modrošedé barvy, má kovový lesk<sup>21</sup>. V tab. 2.2 jsou uvedeny fyzikální a chemické konstanty křemíku.

**Tab. 2.2 Fyzikální a chemické konstanty Si.**

Elektronová konfigurace	[ Ne ] $3s^23p^2$
Krystalová struktura	struktura diamantu
Mřížková konstanta	541,99 pm při 25 °C
Bod tání	1420 °C
Bod varu	3280 °C
Hustota	2,336 g cm <sup>-3</sup>
Oxidační čísla	+4, +2, -2
Paulingova elektronegativita	1,9

Křemík je v krystalové formě velmi málo reaktivní. Je poměrně odolný vůči působení vody, kyslíku a dusíku až do teploty okolo 1000 °C. Tato odolnost je způsobena tenkou vrstvičkou oxidu na povrchu křemíku. Po roztavení se snadno oxiduje a při teplotě 1400 °C reaguje i s dusíkem za vzniku nitridů. Pomalu se rozpouští za laboratorní teploty v roztocích hydroxidů, které rozpouštějí ochrannou vrstvu  $\text{SiO}_2$ . Nerozpouští se v běžných minerálních kyselinách s výjimkou kyseliny fluorovodíkové nebo směsí kyselin obsahujících kyselinu fluorovodíkovou. Křemík má v roztavené formě silné redukční schopnosti, což je dáno jeho velkou afinitou ke kyslíku.

### 2.2.2 Příprava porézního křemíku

Porézní křemík se obvykle připravuje leptáním monokrystalického křemíku kyselinou fluorovodíkovou. V zásadě se používají dva způsoby leptání, a to chemický<sup>22,23</sup> nebo elektrochemický<sup>24</sup>. V praxi se z důvodu větší účinnosti a zároveň jednoduchosti častěji používá způsob elektrochemický.

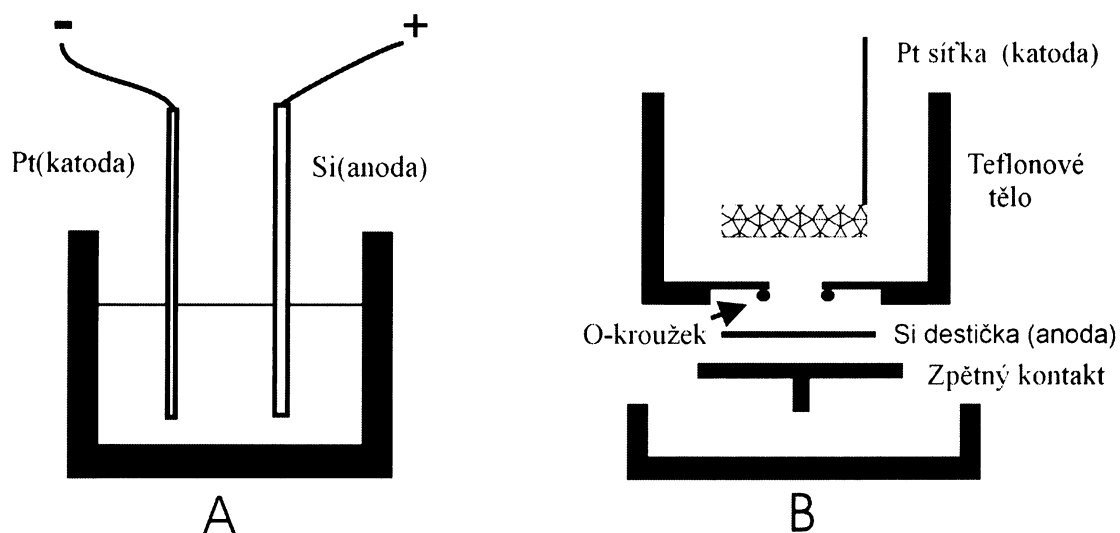
## **Elektrochemické leptání křemíku**

Porézní křemík se vytváří během rozpouštění v roztocích obsahujících fluoridové ionty za konstantního anodického proudu nebo potenciálu. Obvykle je upřednostňován konstantní proud, jelikož umožňuje lepší kontrolu porosity a tloušťky porézní vrstvy a tedy lepší reprodukovatelnost přípravy. Jako leptací lázeň se nejčastěji používá vodný roztok kyseliny fluorovodíkové ve směsi s ethanolem v různých koncentracích (nejméně 15% ethanolu). Ethanol je v roztoku leptací lázně nezbytný kvůli hydrofobnímu charakteru povrchu křemíku. Napomáhá infiltraci leptací lázně do tvořících se pórů a také má důležitou funkci při odstraňování bublinek vodíku vznikajících během tvorby porézní vrstvy. Obojí hraje významnou roli při prohlubování pórů a utváření rovnoměrné tloušťky porézní vrstvy.

Tělo leptací cely musí být zhotoveno z materiálu, který je odolný vůči působení kyseliny fluorovodíkové. Nejčastěji se používá teflon<sup>14</sup>. Základní schéma cely používané pro anodické rozpouštění křemíku je znázorněno na obr. 2.2 A. Jako anoda zde vystupuje samotná destička křemíku a jako katoda se používá obvykle platina či elektroda z jiného vodivého materiálu odolného vůči působení HF. Výhodou tohoto uspořádání je relativní jednoduchost a možnost použití i pro křemík na nevodivém substrátu. Nevýhodou tohoto uspořádání je především nehomogenita elektrického pole. To vede k rozdílným hodnotám lokální proudové hustoty, které způsobují gradienty v porozitě a tloušťce vrstvy.

Kvůli těmto nedostatkům se spíše používají jiná uspořádání elektrochemických cel. Obvykle nejpoužívanější je cela znázorněná na obr. 2.2 B. Skládá se z těla rezistentního vůči HF (teflon), dále z platinové elektrody, nerezového zpětného kontaktu a O-kroužku (viton). O-kroužek zajišťuje těsnost a vymezuje plochu křemíku, na které probíhá leptání. Toto uspořádání zajišťuje rovnoměrnější rozložení porozity a tloušťky podél celé vrstvy.

Byly popsány i další typy elektrochemických cel, jako např. tzv. „double-tank cell“<sup>24</sup>. Zde elektrolyt cirkuluje a tím odstraňuje vznikající bublinky vodíku z povrchu křemíku. Odvádění bublinek z povrchu porézního křemíku lze napomoci také použitím míchadla či rotační diskové elektrody.



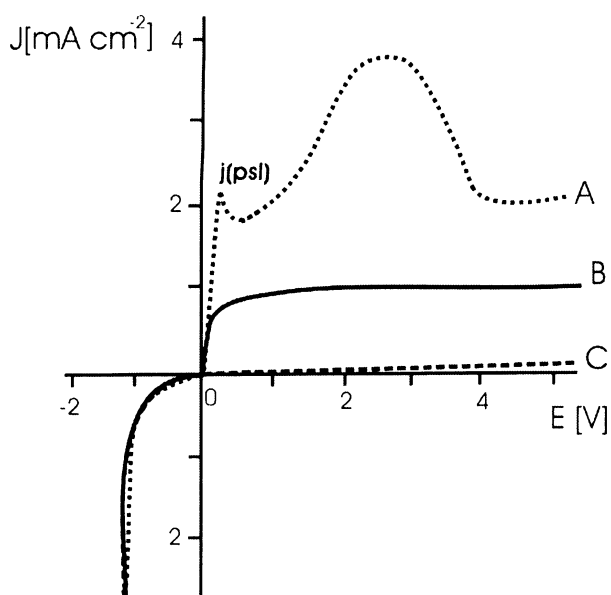
Obr. 2.2 Základní schéma uspořádání pro leptání Si (A); cela pro přípravu porézního křemíku se zpětným kontaktem (B).

### 2.2.3 Voltampérové charakteristiky elektrochemického leptání křemíku

Při elektrochemické přípravě porézního křemíku se jako substrát nepoužívá čistý křemík, ale z důvodu lepší vodivosti křemík dopovaný příměsemi ať již ve formě p- či n- typu.

Křemík je při katodické polarizaci stabilní. Jediná důležitá reakce na rozhraní Si/HF je redukce vody za současného vývoje vodíku při vložení vyššího napětí než je rozkladné napětí vody. K rozpouštění křemíku dochází pouze při anodické polarizaci<sup>25,26</sup>. Na počátku musí v jeho struktuře dojít k zachycení díry, což je dobře uskutečnitelné u p-typu křemíku, kde jsou díry majoritními nositeli proudu. U n-typu je proto při přípravě porézní vrstvy nutno vznik děr stimulovat. Nejčastěji se využívá ozařování intenzivním světlem ve viditelné oblasti. Vliv ozařování je patrný z obr. 2.3, kde jsou zobrazeny voltamogramy získané při anodickém leptání křemíkového substrátu n-typu při ozařování a bez ozařování. Při leptání ve tmě je anodický proud téměř nulový (křivka C), s růstem intenzity světla je jeho závislost na přiloženém napětí znázorněna na křivkách B (střední intenzita záření) a A (vysoká intenzita záření). Voltametrická křivka A se v oblasti anodických proudů skládá ze dvou částí rozdělených ostrým píkem, na obrázku označeným  $j(\text{psl})$ . Část v oblasti nižších

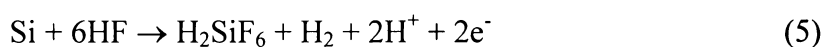
potenciálů odpovídá tvorbě porézní vrstvy, část v oblasti vyšších potenciálů se nazývá „electropolishing plateau“. Zde dochází k odtrhávání porézní vrstvy od substrátu.



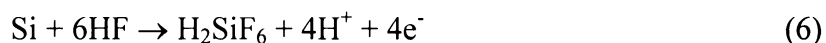
**Obr. 2.3. Voltametrické křivky leptání n-typu křemíku při ozařování substrátu vysokou (A) a střední (B) intenzitou viditelného záření a bez ozařování substrátu (C); referenční nasycená elektroda – argentchloridová.**

## 2.2.4 Mechanismus anodického leptání křemíku

Přesný mechanismus elektrochemického leptání křemíku kyselinou fluorovodíkovou není dosud plně objasněn. Byla navržena řada modelů, které tento děj vysvětlují. Ať už je mechanismus rozpouštění křemíku jakýkoli, je zřejmé, že k procesu leptání je nezbytná přítomnost fluoridových iontů a děr ( $h^+$ ) a že se během leptání spojeném s tvorbou porézního křemíku vyvíjí vodík. Množství vytvořeného vodíku při zvyšování vkládaného napětí klesá a jeho tvorba se zastavuje v oblasti napětí, kde dochází pouze k „electropolishingu“<sup>27</sup>. Sumárně lze poloreakci probíhající na anodě při tvorbě porézního křemíku popsat chemickou rovnicí

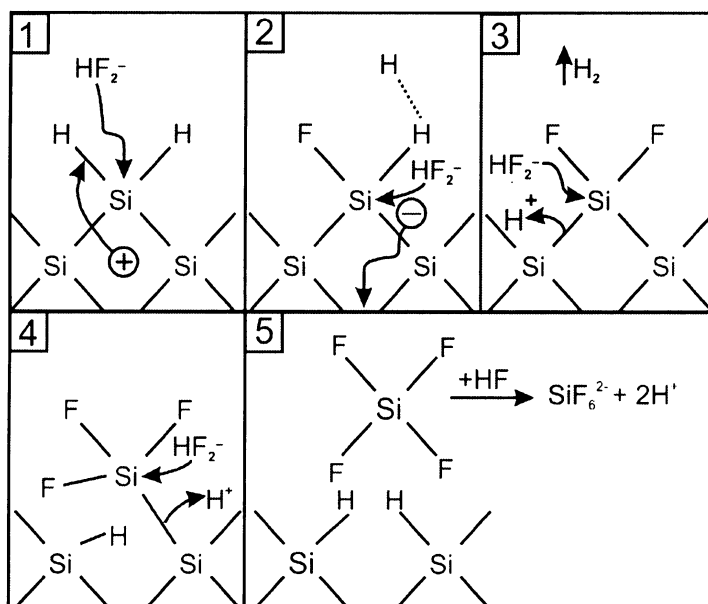


a během „electropolishingu“ probíhá poloreakce



Při obou dějích rozpouštění křemíku kyselinou fluorovodíkovou je finálním stabilním produktem kyselina hexafluorokřemičitá nebo některá z jejích ionizovaných forem. Z první rovnice vyplývá, že během vytváření pórů se pouze dva ze čtyř valenčních elektronů křemíku účastní reakce přenosu náboje na fázovém rozhraní, zatímco zbývající dva elektrony se podílí na tvorbě plynného vodíku. Během „electropolishingu“ se všechny čtyři elektrony zúčastňují elektrodové reakce.

Návrh mechanismu tvorby porézního křemíku, který je nejvíce uznáván odborníky zabývajícími se studiem porézního křemíku je znázorněn na (obr. 2.4)<sup>28</sup>.



**Obr. 2.4 Model rozpouštěcího mechanismu křemíku fluoridovými ionty.**

Tento popis rozpouštěcího mechanismu předpokládá oxidaci povrchových Si vazeb zachycením díry a následné odtržení elektronu, což vede ke vzniku dvojmocného oxidačního stavu křemíku.

## 2.2.5 Vliv podmínek elektrochemického leptání na strukturu porézní vrstvy a charakterizace této struktury

Chemicky citlivá vrstva porézního křemíku je hlavní částí sensorického prvku. Vrstva je charakterizována různými parametry, z nichž nejdůležitější jsou porozita a tloušťka<sup>24</sup>. Dalšími důležitými parametry jsou velikost, tvar a směr pórů vzhledem ke krystalografické orientaci křemíkového substrátu<sup>29,30</sup>. Všechny tyto parametry jsou závislé na výchozím materiálu a na podmínkách přípravy – typu křemíkového substrátu, koncentraci příměsového prvku v křemíku, použité proudové hustotě, době leptání, koncentraci fluoridových iontů, na druhu a koncentraci organického rozpouštědla v leptací směsi, atd.

### Porozita a tloušťka porézní vrstvy

Porozita určuje procentuální podíl odleptaného křemíku a tloušťka udává, do jaké hloubky byl křemíkový substrát vyleptán. Oba tyto parametry se většinou stanovují gravimetrickou metodou.

Vzorky porézního křemíku s porozitou mezi 20% až 75% se připravují snadno, protože křehké stěny pórů jsou ještě natolik silné, že odolají působení kapilárních sil během sušení. Jako vysoce porézní se označují vrstvy s porozitou vyšší než 80%. Porozity vyšší než 90% již nelze prakticky dosáhnout, protože taková vrstva se hroutí.

Se vzrůstající koncentrací příměsi v křemíkovém substrátu vzrůstá jeho vodivost a také se zvyšuje porozita vrstvy vznikající při anodické oxidaci. Proudová hustota má zásadní vliv na porozitu vznikající porézní vrstvy, s rostoucí proudovou hustotou obvykle vzrůstá stupeň porozity. Pouze pro  $n^+$  substrát vykazuje tato závislost jiný průběh. Při zvolené 15% koncentraci kyseliny fluorovodíkové bylo zjištěno, že do hodnot  $20 \text{ mA/cm}^2$  porozita klesá a nad touto hodnotou stoupá. Se vzrůstající koncentrací kyseliny fluorovodíkové v leptací lázni porozita klesá<sup>24</sup>.

Doba leptání, během níž dochází k tvorbě porézní vrstvy, ovlivňuje minimálně její porozitu, ale významněji její tloušťku. S prodlužující se dobou leptání se porézní vrstva prohlubuje.

### **Další sledované parametry porézní vrstvy**

Velikost, tvar či směr pórů lze rovněž stanovit metodami elektronové mikroskopie<sup>31</sup>, Ramanovy spektroskopie<sup>32</sup> či rentgenové difrakce<sup>33</sup>. Co se týká směru pórů, porézní vrstva většinou obsahuje hlavní pórové kanálky a tzv. „větvení“ (vedlejší kanálky). Podle velikosti hlavních pórových kanálků rozlišujeme křemík mikroporézní (průměr pod 2 nm), mezoporézní (2 nm až 50 nm) a makroporézní (nad 50 nm). Stěny pórů mezoporézního a makroporézního křemíku jsou pokryty mikropóry. Směr a tvar hlavních pórových kanálků závisí především na krystalografické orientaci křemíkového substrátu. Například u křemíku s krystalografickou orientací (100) vznikají póry se čtvercovým průřezem zatímco na křemíku (111) póry s trojúhelníkovitým průřezem<sup>34</sup>.

K určení parametrů úzce souvisejících s porozitou (objem pórů porézní matrice a její specifický adsorpční povrch) se často používá metoda analýzy adsorpčních izoterem<sup>35</sup>. Povrch porézního křemíku má plochu od 200 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> do 600 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

### **2.2.6 Luminiscence porézního křemíku**

Pro popis senzorových vlastností porézního křemíku, založených na změně fotoluminiscence v přítomnosti chemických látek, je nezbytné alespoň stručně objasnit vznik fotoluminiscence.

U polovodičových materiálů dochází při pohlcení dostatečného množství energie k přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu, čímž se vytvoří pár elektron – díra, tzv. exciton. Zpětný přechod elektronu přes zakázaný pás do valenčního, neboli rekombinace elektronu s dírou se může dít nezářivě (uvolněná energie se přemění např. na tepelné kmity krystalu) nebo zářivě, kdy dojde k vyzáření fotonu o energii odpovídající šířce zakázaného pásu. U polovodičů s nepřímým zakázaným pásem dochází při zářivé rekombinaci k interakci s kmity krystalové mřížky, tzv. fonony, čímž část uvolněné energie přejde do těchto kmitů. U polovodičů s přímým zakázaným pásem (např. GaAs) probíhá zářivá rekombinace přímo, tj. bez interakce s fonony. Taková zářivá rekombinace je o několik řádů účinnější a tyto polovodiče vykazují intenzivní luminiscenci.

Krystalický křemík patří strukturou valenčního a vodivostního pásu mezi polovodiče s nepřímým pásem zakázaných energií (1,12 eV). Křemík absorbuje záření



v celém viditelném i blízkém infračerveném spektru, sám však vykazuje jen velmi slabou fotoluminiscenci v infračervené oblasti měřitelnou pouze za velmi nízkých teplot (4,2 K).

Jedinečnost porézního křemíku spočívá v jeho intenzivní fotoluminiscenci ve viditelné oblasti spektra, kterou lze pozorovat již při pokojové teplotě<sup>5</sup>. Hlavní fotoluminiscenční pás porézního křemíku odpovídá červené oblasti, je však možné pozorovat pásy i v blízké infračervené a blízké ultrafialové oblasti. Emise v rozdílných oblastech spektra je dána odlišným původem fotoluminiscenčních pásů<sup>36</sup>. Názvy jednotlivých pásů a oblasti fotoluminiscence těchto pásů jsou uvedeny v tab. 2.3.

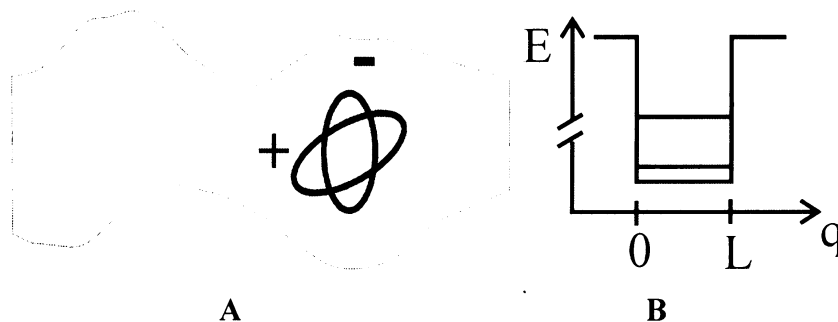
**Tab. 2.3 Luminiscenční pásy porézního křemíku.**

Označení	Spektrální oblast fotoluminiscence	Poloha maxima
UV pás	Blízká UV	350 nm
„F“ pás	Modrozelená	470 nm
„S“ pás	Modrá až červená	400 - 800 nm
IČ pás	Blízká infračervená	1100 - 1500 nm

### Fotoluminiscenční pás „S“

Z hlediska využití v optoelektronice a pro konstrukci senzorů je nejdůležitější fotoluminiscenční pás „S“. Existuje velké množství navržených mechanismů původu fotoluminiscence „S“ pásu. V současné době jsou nejvíce uznávány dva mechanismy vzniku tohoto pásu - kvantový rozměrový jev a mechanismus vlivu povrchových stavů.

Prvním mechanismem je model založený na tzv. kvantovém rozměrovém jevu (kvantové omezení)<sup>37,38,39</sup> V tomto modelu je elektron v nanokrystalu křemíku přirovnáván k elektronu v pravoúhlé potenciálové jámě (obr. 2.5).

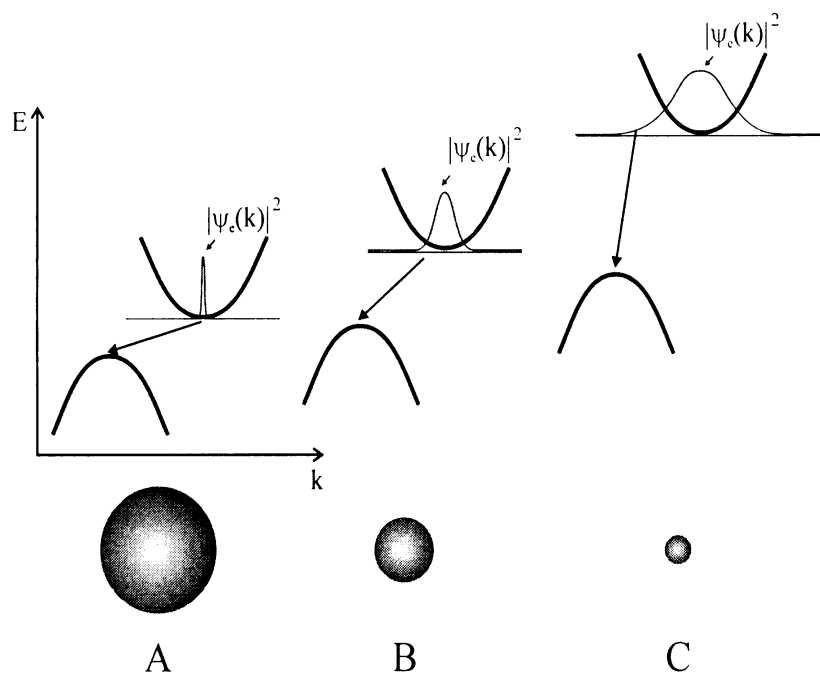


**Obr. 2.5 Elektron v nanokrystalu křemíku (A); pravoúhlá potenciálová jáma (B).**

Při makroskopických velikostech krystalu nezávisí jeho fyzikální vlastnosti na vlastních rozměrech krystalu. Pokud se zmenšuje vnější rozměr krystalu, od určité kritické velikosti (jednotky až desítky nm) jsou pozorovány výrazné změny fyzikálních vlastností, které závisí na velikosti krystalu. Z řešení Schrödingerovy rovnice pro elektron v nekonečně hluboké potenciálové jámě plyne pro povolené hodnoty energie vztah,

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2 \quad (7)$$

kde  $\hbar$  je Planckova konstanta,  $m$  hmotnost elektronu,  $n$  kvantové číslo a  $L$  šířka potenciálové jámy. Povolené hodnoty energie (jakož i energie přechodů) rostou s převrácenou hodnotou čtverce šířky potenciálové jámy. U nanokrystalických polovodičů dochází se zmenšováním jejich rozměru k rozšíření pásu zakázaných energií a k „napřimování“ zakázaného pásu. Kvantový rozměrový jev je schématicky znázorněn na obr. 2.6. Důsledkem kvantového rozměrového jevu je u porézního křemíku posun maxima vlnové délky emitovaného světla z infračervené oblasti do oblasti viditelné a podstatný nárůst intenzity fotoluminiscence (kvantové účinnosti) v porovnání s křemíkem krystalickým.



**Obr. 2.6. Znázornění kvantového rozměrového jevu; vliv zmenšování částic na rozšiřování zakázaného pásu a napřimování pásové struktury křemíku.**

Model povrchových stavů<sup>40,41</sup> vychází z faktu, že u nanokrystalických látek je významná část atomů na jejich povrchu. Tyto atomy jsou vystaveny jinému působení než atomy uvnitř nanokrystalu a nepravidelnosti na povrchu mohou být pak spojeny s přítomností různých defektů. Defekty ve struktuře porézního křemíku způsobují vznik nových hladin v zakázaném pásu, které se rovněž účastní rekombinace excitovaných elektronů a děr. Projevem povrchových stavů je tedy posun vlnové délky emitovaného světla k vyšším hodnotám (částečný červený posun) a působí tak proti kvantovému rozměrovému jevu<sup>42</sup>.

Z historického hlediska byly významné teorie uvažující jako původ luminiscence různé skupiny vznikající na povrchu porézní vrstvy. Např. siloxeny<sup>43</sup> – cyklické sloučeniny křemíku s kyslíkem a vodíkem s možností polymerace, které také vykazují intenzivní luminiscenci za pokojové teploty.

### **Dohasínání fotoluminiscence**

Analýza dohasínání fotoluminiscence viditelného pásu nám poskytuje zajímavé informace. Časový průběh dohasínání fotoluminiscence porézního křemíku nemá přesně exponenciální charakter, ale je popsáno modifikovanou exponenciálou, tzv. „stretched exponential“<sup>44</sup>:

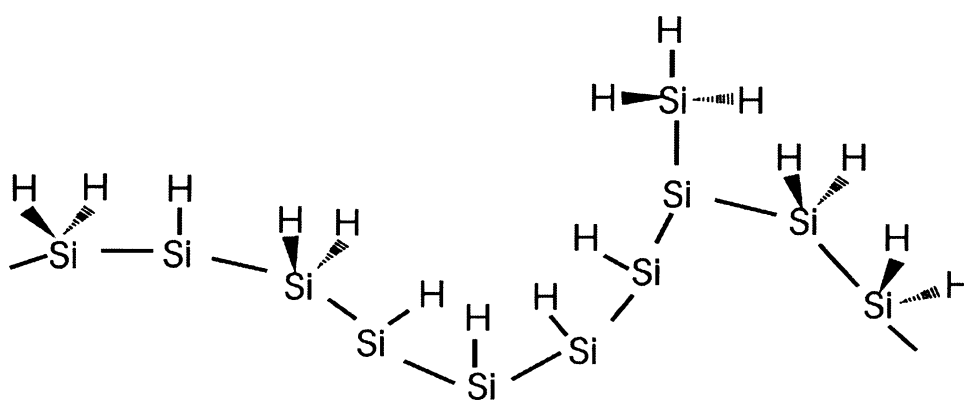
$$I(t) = I(0) \exp - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \quad (8)$$

kde  $t$  je čas,  $I(0)$  je intenzita fotoluminiscence v čase  $t = 0$  (při přerušení excitace),  $I(t)$  je intenzita fotoluminiscence v čase  $t$  po přerušení excitace fotoluminiscence,  $\tau$  je časová konstanta dohasínání fotoluminiscence a parametr  $\beta \leq 1$  je disperzní parametr.

Charakteristiky  $\beta$  a  $\tau$  jsou závislé na řadě parametrů excitace a vlastnostech vzorku<sup>45</sup>. Pokud jsou nanokrystaly izolované,  $\beta$  a  $\tau$  nezávisí na porositě porézní vrstvy a závisí pouze na vlnové délce, na které dohasínání pozorujeme. Jsou-li nanokrystaly spojeny, například u vzorků s nízkou porozitou, závisí tyto charakteristiky i na porositě.

## 2.2.7 Chemické složení povrchu porézního křemíku

Čerstvě připravený porézní křemík je na povrchu pokryt hydrogenovanou vrstvou tvořenou skupinami  $\equiv\text{SiH}$ ,  $=\text{SiH}_2$ ,  $-\text{SiH}_3$  <sup>46,47</sup> (viz. obr. 2.7). Ze sledování poměru atomů vodíku ku atomům křemíku metodou SIMS vyplynulo, že povrch čerstvě připraveného porézního křemíku je skupinami  $\text{Si-H}_x$  pokryt prakticky úplně<sup>48</sup>. Při zahřívání porézního křemíku, v závislosti na teplotě, dochází postupně k dehydrogenaci skupin  $-\text{SiH}_3$  (mezi 300 a 400°C),  $=\text{SiH}_2$  (400°C),  $\equiv\text{SiH}$  (okolo 500°C)<sup>49</sup>. Některé práce hovoří také o přítomnosti skupin  $\text{Si-F}_x$  a sloučenin uhlíku<sup>50, 51</sup>.



Obr. 2.7 Povrchová vrstva porézního křemíku.

Nejdůležitější „nečistota“, která se na povrch porézního křemíku adsorbuje během prvních minut expozice čerstvě vyrobeného vzorku okolní atmosféře, je kyslík. Po několika hodinách dochází už k částečné oxidaci porézního křemíku spojené s tvorbou skupin  $\text{Si-O-Si}$  a po několika dnech se tvoří i skupiny  $\text{O}_x\text{-Si-H}$ . Oxidaci urychluje přítomnost vody v pórech porézního křemíku.

Pro zjišťování složení povrchu porézní vrstvy se nejčastěji používá metoda infračervené spektroskopie. Z polohy vibračních pásů lze identifikovat typ vazeb na povrchu porézního křemíku, z intenzit lze přibližně odhadnout zastoupení funkčních skupin. Při měření infračervených spekter (IČ spekter) porézního křemíku lze měřit buď záření prošlé vzorkem, nebo záření odražené od porézní vrstvy.

V tab. 2.4 jsou uvedeny vlnočty pásů funkčních skupin, které je možné nalézt v IČ spektru porézního křemíku po jeho přípravě a po skladování<sup>46,47</sup>. Ve spektru

funkcionalizovaných vzorků porézního křemíku se nachází rovněž pásy charakteristických vibrací funkčních skupin modifikátorů.

**Tab. 2.4 Pásy charakteristických vibrací funkčních skupin na povrchu porézního křemíku pozorovatelné po jeho přípravě a po skladování.**

pozice pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )	přiřazení vibrace	pozice pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )	přiřazení vibrace
3610	OH valenční v SiOH	1463	CH <sub>3</sub> asym. deformační
3452	OH valenční v H <sub>2</sub> O	1230	SiCH <sub>3</sub> deformační
2958	CH valenční v CH <sub>3</sub>	1056-1160	SiO valenční v O-SiO a C-SiO
2927	CH valenční v CH <sub>2</sub>		
2856	CH valenční v CH	979	SiH deformační v Si <sub>2</sub> H-SiH
2248	SiH valenční v O <sub>3</sub> -SiH	948	SiH deformační v Si <sub>2</sub> H-SiH
2197	SiH valenční v SiO <sub>2</sub> -SiH	906	SiH <sub>2</sub> deformační nůžková
2136	SiH valenční v Si <sub>2</sub> O-SiH	856	SiH <sub>2</sub> deformační „wagging“
2116	SiH valenční v Si <sub>2</sub> H-SiH	827	SiO deformační v O-Si-O
2087	SiH valenční v Si <sub>3</sub> -SiH	661	SiH deformační „wagging“
1720	CO	624	SiH deformační v Si <sub>3</sub> SiH

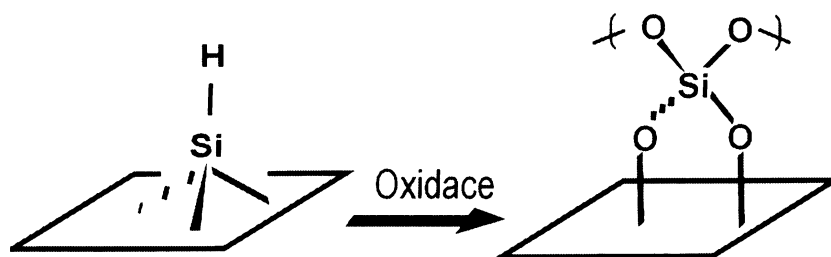
## 2.2.8 Vybrané způsoby funkcionalizace povrchu porézního křemíku

Funkcionalizací povrchu porézního křemíku lze ovlivňovat jeho optické vlastnosti (luminiscenční vlnovou délku, intenzitu a stabilitu luminiscence), elektronické (izolační vlastnosti) či sensorové vlastnosti (např. citlivost, selektivitu nebo operační stabilitu)<sup>52</sup>. Kromě chemické modifikace využívající většinou reakce skupin Si-H<sub>x</sub><sup>53</sup> lze povrch porézního křemíku modifikovat fyzikální adsorpcí chemických látek<sup>54,55</sup>, nebo depozicí tenkého filmu polymeru<sup>56,57</sup>.

### Oxidace

Oxidace může být prováděna termálně v proudu kyslíku<sup>58</sup> (obr. 2.8). Porézní vrstva je pak pokryta slabou vrstvou oxidu a je stabilní na vzduchu. Vysoce oxidovaný povrch porézního křemíku fotoluminiscuje v modré oblasti viditelné části spektra. Oxidace se též provádí za mírnějších podmínek při zachování základních vlastností

porézního křemíku. Nejčastěji se využívají chemická činidla jako je kyselina dusičná nebo peroxid vodíku<sup>59</sup>.



Obr. 2.8 Schématické znázornění oxidace povrchu porézního křemíku.

### Halogenace

Působením halogenů na povrch křemíku dochází k narušování Si–Si vazeb a k vazbě halogenů na křemík. Halogeny jsou reaktivnější než kyslík, takže tyto reakce mohou probíhat za normálních teplot. Proces halogenace je též selektivnější než termální oxidace, modifikuje pouze vrchní vrstvičku křemíkových atomů. Halogenovaný povrch křemíku je dosti reaktivní a umožňuje další aplikace – např. reakci s alkoholy vedoucí k tvorbě alkoxidových vazeb. Povrch s Si-Cl vazbami může reagovat také s Grignardovými či alkyllithiovými činidly. Výsledkem je v tomto případě navázání alkylového zbytku na povrch křemíku<sup>14</sup>.

### Funkcionalizace alkoxidovými skupinami

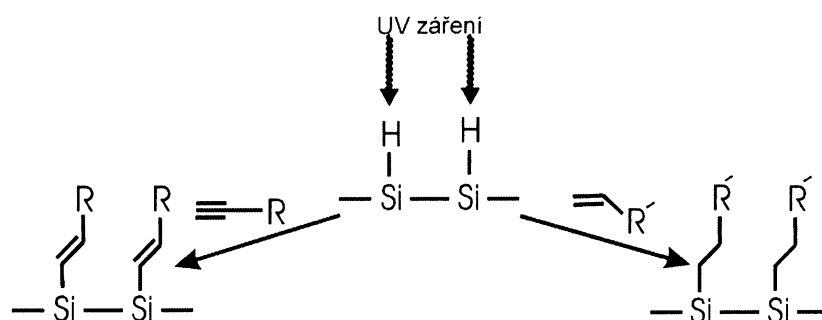
Pro navázání alkoxidových skupin na povrch křemíku je možno využít již zmíněnou reakci halogenovaného povrchu s alkoholem. Krystalický a porézní křemík<sup>60</sup> může být funkcionalizován alkoxidovými skupinami po termální desorpci atomů vodíku ve vakuu a následné depozici alkoholu na povrch křemíku. Bylo též pozorováno, že omývání porézního křemíku alkoholem těsně po jeho přípravě vede ke vzniku malého množství alkoxidových vazeb na jeho povrchu, což je pravděpodobně způsobené radikálovou reakcí nebo defekty vzniklými na povrchu během leptání.

### Vazba uhlíku na křemík

Vazby Si-O nebo Si-Cl jsou pevnější než vazby Si-C. Z hlediska dlouhodobé stability jsou ovšem vazby Si-C stabilnější, protože nepodléhají hydrolyze. Z aplikačního hlediska jsou reakce náhrady Si-H vazeb vazbami Si-C velmi významné,

poněvadž lze modifikovat povrch křemíku navázáním organické sloučeniny, která vhodným způsobem mění jeho vlastnosti. Vzniku Si-C vazeb na povrchu porézního křemíku lze dosáhnout několika způsoby:

- Často se využívá reakce nenasycených sloučenin s povrchem křemíku zakončeným Si-H vazbami - hydrosilylace. Hydrosilylaci lze indukovat termicky. Zde se využívá toho, že Si-H vazby na povrchu křemíku se za teploty vyšší než 110°C homolyticky štěpí na Si• a H•<sup>61,62</sup>. Na aktivovaný povrch lze navázat např. 1-dodecen až 1-oktadecen nebo i C<sub>60</sub>. U alkinů je možné, že dojde k reakci trojné vazby s dvěma blízkými atomy Si a vytvoří se uhlíkový můstek.
- Reakce nenasycených sloučenin s povrchem porézního křemíku zakončeným Si-H vazbami lze také dosáhnout fotochemicky ultrafialovým zářením<sup>63</sup>. Ultrafialové záření způsobuje homolytické štěpení Si-H vazeb za laboratorní teploty. Schéma reakce je znázorněno na obr. 2.9.



**Obr. 2.9 Hydrosilylace povrchu porézního křemíku iniciované ultrafialovým zářením.**

- K hydrosilylaci dochází také při ozáření vzorku viditelným světlem<sup>64</sup>. Reakce však probíhá jiným mechanismem než při ozařování ultrafialovým zářením. Malá energie záření nedovoluje homolytické štěpení vazby Si-H, reakci iniciuje vznik excitonu v nanokrystalu křemíku.
- Reakce nenasycených sloučenin s hydrogenovaným povrchem porézního křemíku lze katalyzovat Lewisovou kyselinou (např. EtAlCl<sub>2</sub>)<sup>15</sup>.
- Vazba uhlíku na křemík může vzniknout reakcí s Grignardovými činidly<sup>65</sup> nebo alkyllithiovými sloučeninami<sup>66</sup>. Reakce je zmíněna výše pro halogenovaný povrch porézního křemíku, probíhá však uspokojivě i s hydrogenovaným povrchem.
- Hydrogenovaný povrch porézního křemíku lze funkcionalizovat elektrochemicky. Křemík je do systému zapojen jako pracovní elektroda, může být katodou i anodou,

podle požadovaného produktu. Jako alkylační činidla je možné použít např. alkylbromidy, alkyljodidy<sup>67</sup> nebo alkiny<sup>68</sup>.

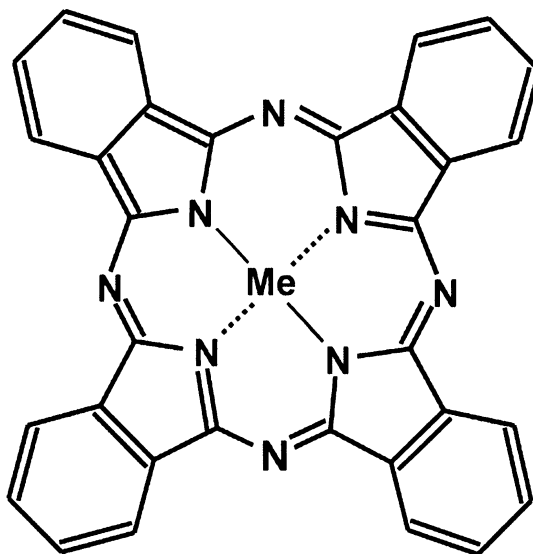
## 2.3 Vybrané látky použité pro funkcionalizaci povrchu porézního křemíku

V této podkapitole jsou popsány důležité charakteristiky některých látek použitých pro funkcionalizaci povrchu porézního křemíku.

### 2.3.1 Metaloftalocyaniny

Ftalocyaniny patří mezi tetrapyrrolové makrocykly schopné vázat ionty přechodných kovů. Splňují Hückelovo aromatické pravidlo. Díky aromatickému charakteru konjugovaného elektronového systému mají vysokou stabilitu a s prvky hlavních skupin poskytují barevné komplexy.

Ftalocyaniny s vázaným kovem nazýváme metaloftalocyaniny (obr. 2.10). Některé z metaloftalocyaninů vykazují zajímavé oxidačně-redukční vlastnosti; vzhledem ke své struktuře se mohou snadno redukovat. Komplexy kovů, které přesně odpovídají velikosti dutiny ligandu, mají vysoké konstanty stability.



Obr. 2.10 Metaloftalocyanin.

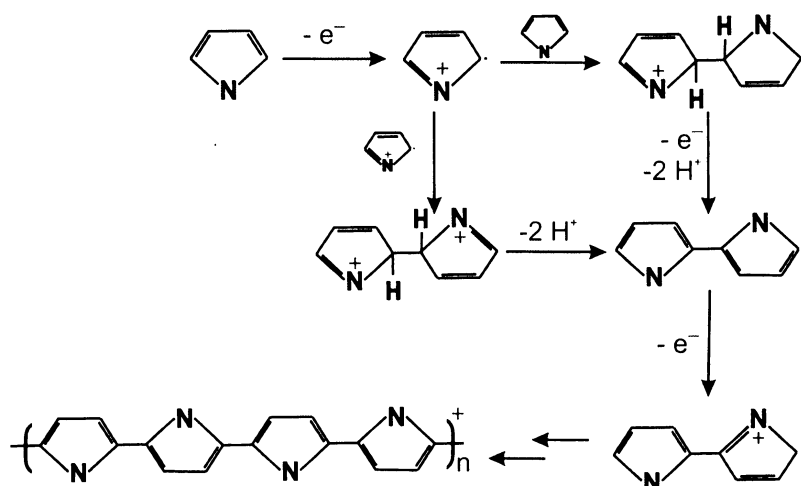


Ftalocyaniny a jejich komplexy našly uplatnění v mnohých oblastech lidské činnosti<sup>69</sup>. Využívají se jako pigmenty a barviva, kapalně krystaly, ve fotovoltaických a solárních systémech, ve fotokatalýze, při fotodynamické terapii léčby rakoviny a v neposlední řadě také v oblasti senzorů. Do senzorových systémů jsou metaloftalocyaniny zařazovány pro schopnost molekulového rozpoznávání. Kov na sebe selektivně koordinační vazbou váže další ligand (sledovaný analyt), čím dochází ke změně jeho fyzikálních vlastností. V literatuře je popsáno např. měření změny vodivosti<sup>54,70</sup> nebo optických vlastností<sup>71,72</sup>. Sledovanými analyty v citovaných pracích jsou alkoholy, ketony, aminy a NO<sub>2</sub>.

### 2.3.2 Polypyrrol

Polypyrrol se řadí do skupiny vodivých polymerů. Vodivé polymery jsou intenzivně studovány, protože v sobě spojují mechanické vlastnosti polymerů a elektrické vlastnosti kovů. V souvislosti s porézním křemíkem se o nich hovoří díky jejich schopnosti zvyšovat stabilitu povrchu<sup>73</sup> a vytvářet vodivý kontakt<sup>74</sup>, čehož se využívá v mikroelektronice.

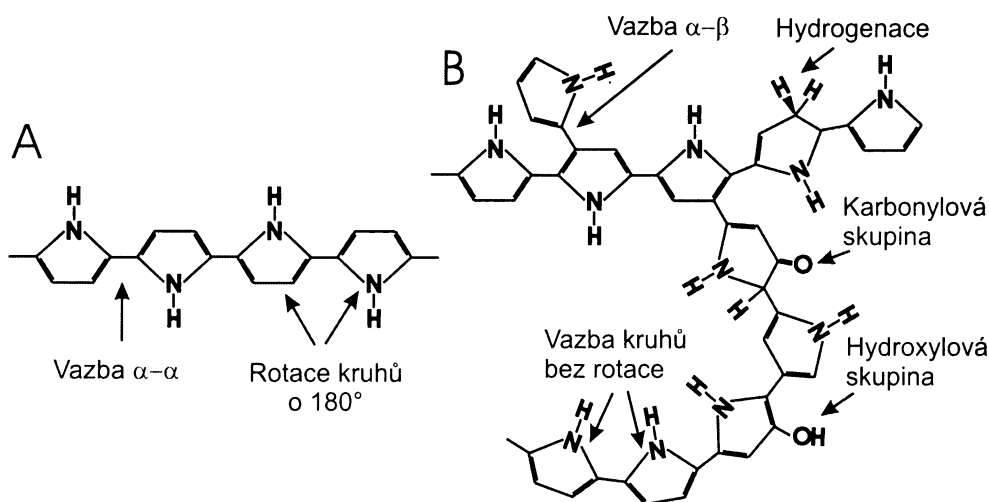
Polypyrrol lze připravit chemicky<sup>75</sup> nebo elektrochemicky anodickou oxidací z roztoků obsahujících pyrrol rozpuštěný ve vhodném základním elektrolytu<sup>76</sup>. Protože oxidační potenciál polypyrrolu je nižší než oxidační potenciál monomeru<sup>77</sup>, polymer je během polymerace oxidován a do jeho struktury se pro zachování podmínky elektroneutality zabudovávají aniony základního elektrolytu. Na obr. 2.11 je znázorněn mechanismus elektrochemické polymerace pyrrolu<sup>78</sup>.



Obr. 2.11. Schéma mechanismu elektrochemické polymerace pyrrolu.

V prvním kroku dochází oxidací monomeru pyrrolu na elektrodě ke vzniku kationradikálu. Tento kationradikál může reagovat s dalším kation radikálem nebo s neutrální monomerní molekulou a následující oxidací se vytvoří neutrální dimer. Z dimeru se opět vytvoří kationradikál a postupným napojováním dalších molekul monomeru stejnými pochody vzniká polymerní řetězec polypyrrolu.

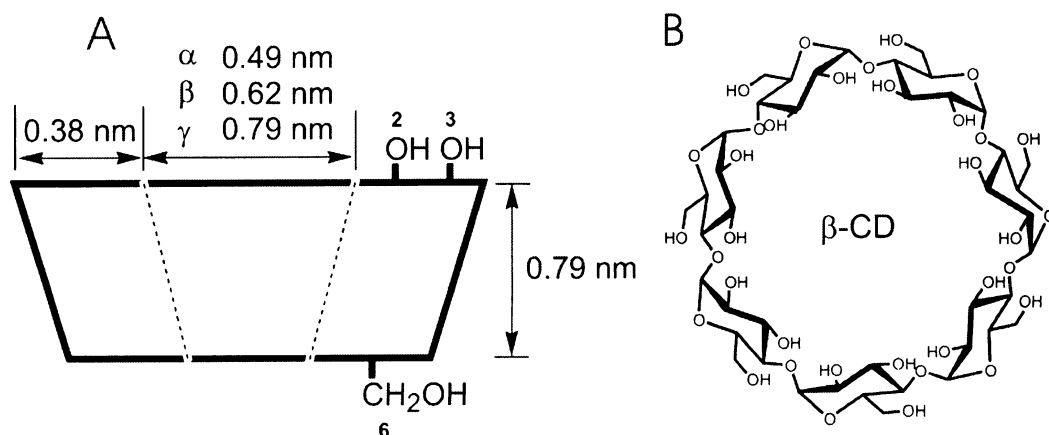
Monomerní heterocyklické jednotky se spolu spojují nejčastěji v poloze  $\alpha$  střídavě otočené o  $180^\circ$  (obr. 2.12A), avšak v reálné struktuře polymerního řetězce vzniká velké množství efektů způsobených oxidací polymeru, vznikem protonů při reakci a vlivem sterického bránění<sup>79</sup>. Některé defekty jsou znázorněny na obr. 2.12B.



**Obr. 2.12. Struktura neutrálního polypyrrolu; idealizovaná struktura (A) a znázornění různých defektů, které jsou ve struktuře polypyrrolu přítomny<sup>80</sup>.**

### 2.3.3 Cyklodextriny

Cyklodextriny jsou cyklické oligosacharidy tvaru dutého komolého kužele složené z různého počtu D-glukopyranosových jednotek spojených vazbou  $\alpha(1\rightarrow4)$ <sup>81</sup>. Kavita má hydrofobní charakter, protože všechny -OH skupiny jsou umístěny na vnějším povrchu cyklodextrinu (obr. 2.13). Nejběžnější jsou cyklodextriny vzniklé spojením šesti ( $\alpha$ -cyklodextrin), sedmi ( $\beta$ -cyklodextrin) a osmi ( $\gamma$ -cyklodextrin) glukopyranosových jednotek<sup>82</sup>.



**Obr 2.13. Prostorové uspořádání molekuly cyklodextrinu (A) a strukturální vzorec  $\beta$ -cyklodextrinu (B).**

Cyklodextriny se staly významnými látkami v supramolekulární chemii pro svou schopnost vázat do kavity nepolární molekuly - tvořit tzv. „host-guest“ komplexy. Do kavity přesně zapadnou svým tvarem a velikostí jen určité molekuly. Ostatní molekuly nezapadnou do kavity zdaleka tak přesně a ke komplexaci dochází v menší míře. Velikost kavity určuje, se kterými látkami bude molekula cyklodextrinu přednostně inkluzní komplexy tvořit.  $\alpha$ -Cyklodextrin nejlépe inkluduje alifatické řetězce, kavita  $\beta$ -cyklodextrinu odpovídá velikosti benzenového jádra a  $\gamma$ -cyklodextrin tvoří inkluzní komplexy s ještě většími molekulami. Přitom platí, že se molekula nemusí do kavity vejít celá. Stačí pokud proniká do dutiny jen její část. Navíc jestliže vyčnívající konec obsahuje polární funkční skupiny v odpovídající vzdálenosti (např. -OH, -OCH<sub>3</sub>), tyto skupiny interagují s polárními skupinami na povrchu cyklodextrinu a mohou komplexační konstantu zvyšovat. Konstanty stability komplexů se liší mnohdy i pro různé polohové či optické isomery<sup>83</sup>. Nejběžněji se vytvářejí komplexy poměrného zastoupení hostitel:host 1:1, ale jsou známy také komplexy v poměrech 2:1, 1:2, 2:2 a jiných.

V dnešní době se cyklodextriny a jejich deriváty využívají v chromatografických metodách, jsou studovány jako potencionální katalyzátory, stabilizátory či nosiče léků. K aplikaci receptorů na bázi cyklodextrinu v senzorové technice je nejčastěji využíván princip zhášení fotoluminiscence luminiskujících látek v polárním prostředí. Pokud se luminiskující analyt ve vodném roztoku zachytí v nepolární kavitě cyklodextrinu, pak jeho fotoluminiscence vzroste. Opačný princip spočívá ve vytěsnění luminiskující látky z kavity do roztoku analytem, s nímž má cyklodextrin vyšší konstantu stability. V tomto případě celková intenzita fotoluminiscence systému klesá<sup>84</sup>.

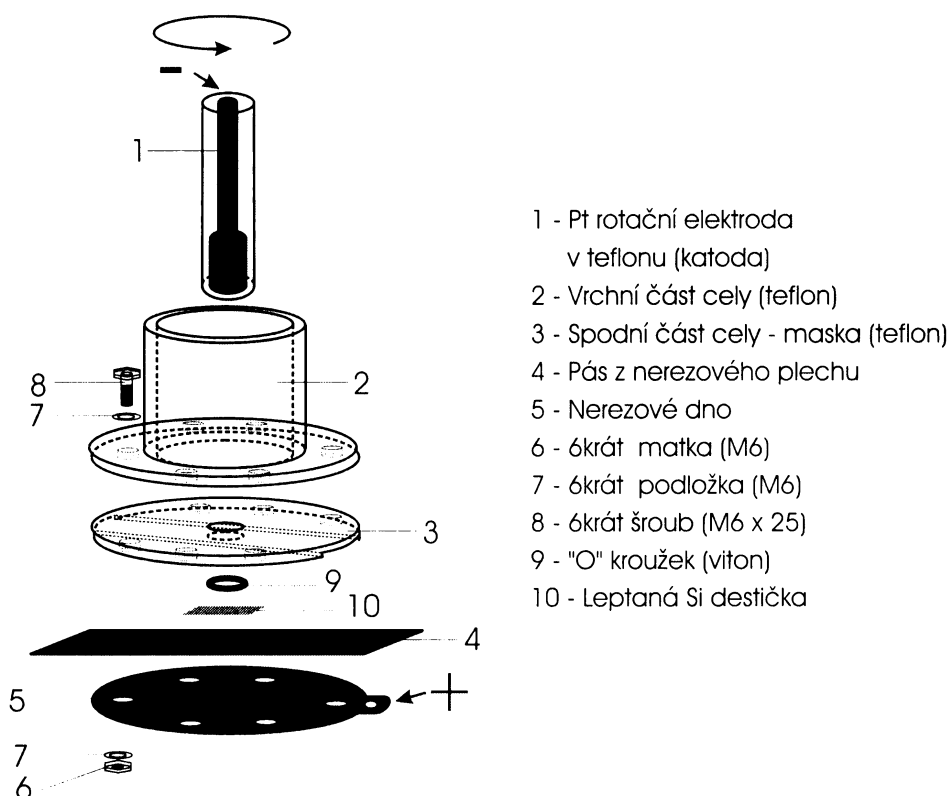
### 3 Experimentální část

Cílem této části je shrnout použité experimentální metody a postupy. Konkrétní aparatury použité při měření výsledků jsou uvedeny v experimentální části jednotlivých článků.

#### 3.1 Výroba porézního křemíku

Byla sestavena z následně uvedených laboratorně vyrobených komponent:

- Regulátor otáček rotační diskové elektrody
- Galvanostat
- Leptací cela, jejíž schéma je znázorněno na obr. 3.1 a její fotografie na obr. 10.1 v příloze.



Obr. 3.1. Schéma leptací cely.

Anodou je křemíková destička vodivě spojena s nerezovým dnem. Katodou je platinová rotační disková elektroda o průměru disku 6,5 mm. Elektroda se otáčí rychlostí cca 180 otáček/min, čímž je zajištěno míchání roztoku a odstranění bublinek

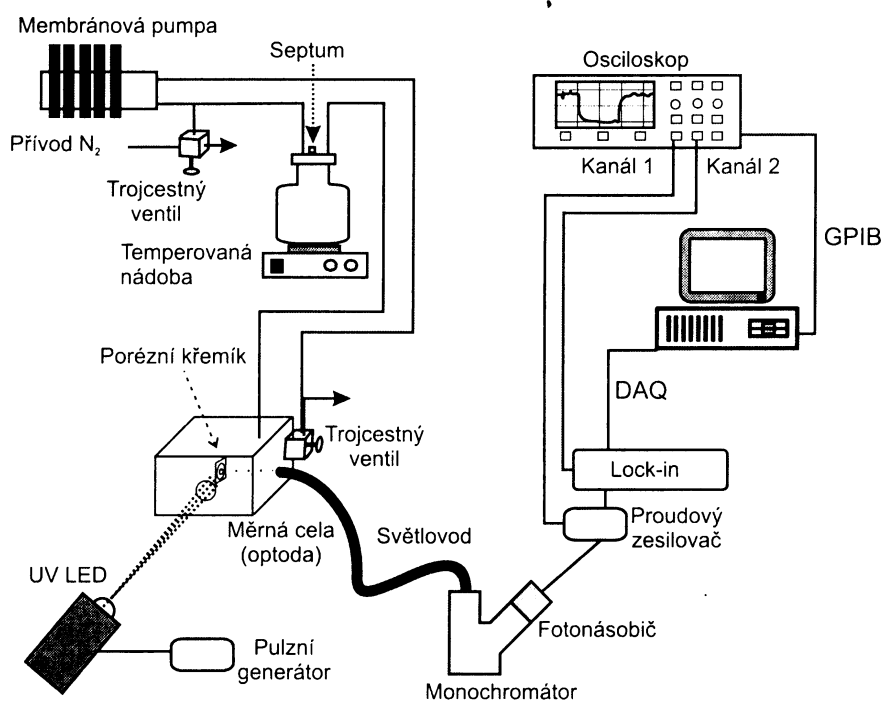
vodíku z povrchu křemíku při leptání. Změnou masky a odpovídajícího těsnění lze měnit velikost vzorku.

Destičky monokrystalického křemíku byly leptány 30, nebo 60 minut v leptací cele při proudové hustotě  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Elektrolytem byl roztok tvořený z 50%-ního vodného roztoku HF a ethanolu v poměru 1 : 2,5. Všechny vzorky byly po přípravě sušeny nejméně 5 h v evakuovaném exsikatoru a poté skladovány pod argonem.

## 3.2 Fotoluminiscenční měření

### 3.2.1 Měření v plynné fázi

Celkové schéma aparatury pro měření sensorové odezvy porézního křemíku pro analyty v plynné fázi je znázorněno na obr. 3.2. Experimentální uspořádání bylo sestaveno ze tří modulů:



**Obr. 3.2. Sensorová aparatura pro současné měření intenzity a doby života fotoluminiscence.**

#### 1. Část pro přípravu nosného plynu s definovanou koncentrací alkoholu

Při měření fotoluminiscenční sensorové odezvy bylo použito dávkovací zařízení znázorněné v horní části obr. 3.2. V tomto uspořádání lze pomocí trojcestných ventilů

nastavit buď režim uzavřené cirkulace nosného plynu nebo režim promývání aparatury čistým nosným plynem. V režimu uzavřené cirkulace je do temperované nádoby nastříknut přes septum přesný objem kapaliny, která se v systému vypaří, a ze známého objemu prostoru uzavřeného okruhu a z nastříknutého objemu kapaliny se zjistí koncentrace par kapaliny v okruhu.

2. Měrná cela (optoda) laboratorně vyrobena z materiálu KELF a duralu (obr. 10.5 v příloze) ve které je umístěn vzorek. Na vzorek dopadá přes křemenné okénko excitační záření a pod úhlem přibližně  $90^\circ$  je světlovodem sbíráno záření emitované.

### 3. Optická (luminiscenční) část

- Zdroj záření: argonový laser ILA 120 (Německo) nebo UV LED RLT 370-10 Nichia (Japonsko)
- Monochromátor: HT20, Jobin Yvon (Francie)
- Fotonásobič: Hammamatsu R636-10, nebo Hammamatsu R3698 (Japonsko)
- Proudový zesilovač (Předzesilovač): SR570, Stanford Research Systems (USA)
- Lock-In zesilovač: SR830, Stanford Research Systems (USA)
- Přerušovač (Chopper): SR540, Stanford Research Systems (USA)

Tato část aparatury byla v průběhu modernizována. Pulzní buzení zajišťované průchodem paprsku přes přerušovač bylo nahrazeno napájením excitační LED pomocí pulzního generátoru EMG 1158/B (Maďarsko).

- Hranový filtr: GG11, Schott (Německo)
- Světlovod: Carl Zeiss (Německo)

4. Osciloskop pro měření časového průběhu dohasínání fotoluminiscence Tektronix TDS 3052B (USA)

Řízení experimentu a sběr dat byl prováděn počítačem pomocí programového prostředí LabVIEW firmy National Instruments (USA).

### **Na popsané aparatuře byla prováděna tři rozdílná měření:**

- měření fotoluminiscenčních emisních spekter
- měření časového průběhu intenzity fotoluminiscence při konstantní vlnové délce emitovaného záření

- měření časového průběhu dohasínání fotoluminiscence (současně s měřením časového průběhu intenzity fotoluminiscence)

Všechna měření byla prováděna v inertní atmosféře dusíku. Experimentální podmínky měření sensorové odezvy převážné většiny experimentů jsou uvedeny v tab. 3.1.

**Tab. 3.1 Experimentální podmínky měření fotoluminiscenčních spekter a fotoluminiscenční sensorové odezvy porézního křemíku.**

vlnová délka excitace argonového laseru	457,9 nm
vlnová délka excitace UV LED	375 nm
šířka vstupní štěrby monochromátoru	2 mm
šířka výstupní štěrby monochromátoru	2 mm
napětí na fotonásobiči	1250 V (R363-10), 1000 V (R3698)
časová konstanta předzesilovače	300 ms

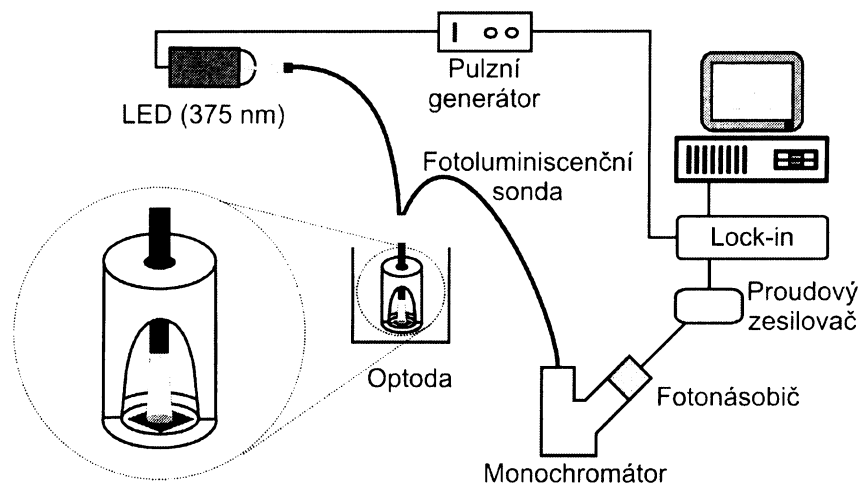
Rozsah Lock-In zesilovače a osciloskopu byl nastaven podle intenzity fotoluminiscence vzorku. Emisní fotoluminiscenční spektra byla měřena v rozsahu 500 nm až 900 nm s krokem 5 nm.

Vlnová délka sledovaného emitovaného záření byla nastavena na oblast okolo maxima fotoluminiscence daného vzorku (zpravidla kolem 700 nm). Pokud byla současně s měřením intenzity fotoluminiscence měřena také časová závislost dohasínání fotoluminiscence, vlnová délka byla stanovena pro všechny sledované vzorky jednotně, aby bylo možné srovnávat změřenou dobu dohasínání (pro kratší vlnovou délkou emitovaného záření se dohasínání fotoluminiscence zrychluje).

### 3.2.2 Měření v kapalně fázi

Pro měření sensorové odezvy anolytů v kapalně fázi byla použita fotoluminiscenční aparatura, jejíž schéma je na obr. 3.3. Oproti aparatuře pro měření v plynně fázi se liší v podstatě pouze v tom, že optoda byla vyměněna za fotoluminiscenční sondu. Záření ze zdroje (argonový laser nebo UV LED) bylo směřováno do jednoho vlákna dvouramenného světlovodu (luminiscenční sonda). Optické vlákno přivádělo budící

záření na vzorek porézního křemíku upevněný v nerezové detekční cele (obr. 10.6 v příloze). Detekční cela byla v průběhu měření ponořena v kádince s *n*-hexanem, do kterého bylo postupně přidáváno definované množství analytu. Rychlé rozpouštění analytu zajišťovalo magnetické míchadlo. Emitované záření bylo sbíráno druhým ramenem světlovodného vlákna, přiváděno do monochromátoru a detekováno fotonásobičem.



Obr. 3.3 Schéma aparatury pro měření sensorové odezvy analytů v kapalně fázi.

### 3.3 Použité metody funkcionalizace povrchu porézního křemíku

V této práci bylo použito několik způsobů funkcionalizace povrchu porézního křemíku:

- fyzikální adsorpce
- elektrodepozice polymerního filmu
- oxidace
- hydrosilylace

Pro srovnání sensorových vlastností porézního křemíku s povrchem funkcionalizovaným různými organickými látkami byl vzorek zpravidla rozdělen na potřebný počet částí tak, aby jedna část mohla být použita jako nemodifikovaný referentní vzorek.



### 3.3.1 Fyzikální adsorpce ftalocyaninu kobaltnatého

V kádince 25 ml byl vytvořen nasycený roztok ftalocyaninu kobaltnatého v dichlormethanu. Rozpustnost byla zvýšena rozetřením ftalocyaninu a mírným zahřáním roztoku. Vzorek porézního křemíku byl do tohoto roztoku ponořen po dobu 40 h při zamezení přístupu světla. Po vyjmutí byl vzorek sušen 30 min proudem argonu a skladován v argonové atmosféře.

### 3.3.2 Elektrodepozice polypyrrolu na povrch porézního křemíku

K elektropolymeraci polypyrrolu na povrch porézního křemíku byl využita metoda cyklické voltametrie. Za tímto účelem bylo zkonstruováno zařízení skládající se z polarografického analyzátoru PA 2 (Laboratorní přístroje, Praha) doplněném o adaptér pro cyklickou voltametrii (Ústav analytické chemie VŠCHT, Praha) připojený k XY-zapisači BAK 5T (Aritma, Praha). Depozice polypyrrolu byla prováděna v cele znázorněné na obr. 3.1. Zařízení pracovalo v tříelektrodovém zapojení s pomocnou elektrodou tvořenou platinovým plíškem, referentní nasycenou argentchloridovou elektrodou a s pracovní elektrodou z porézního křemíku.

Jako základní elektrolyt byl použit 0,05 M chloristan tetrabutylamonný v acetonitrilu. Koncentrace monomeru byla 0,1 M. Roztok byl před polymerací 30 minut probubláván dusíkem a vnitřek cely byl po dobu polymerace udržován pod ochranou atmosférou dusíku. Polymerace probíhala cyklováním potenciálu v rozmezí od  $-0,2$  V do  $1,2$  V při rychlosti změny potenciálu  $100$  mV/s po dobu 30 minut.

Po vyjmutí byl vzorek s deponovaným polymerem opláchnut ethanolem a sušen proudem argonu po dobu 30 min a dosušován 12 hodin v evakuovaném exsikátoru.

### 3.3.3 Oxidace

Oxidace byla prováděna ponořením vzorku na 60 min do 30% peroxidu vodíku. Poté byl vzorek opláchnut destilovanou vodou a ethanolem, 30 min sušen proudem vzduchu a následně nejméně 12 h dosušován v evakuovaném exsikátoru.

### **3.3.4 Hydrosilylace porézního křemíku sloučeninami s dvojnou vazbou**

Hydrosilylace byla indukována fotochemicky v křemenné kyvetě za ozařování rtuťovou výbojkou RVC 250W (TESLAMP Holešovice, ČR) v kombinaci s interferenčním filtrem 365 nm (Schott, Německo). Aparatura pro fotochemickou modifikaci je ukázána na obr. 10.4 v příloze.

Při reakci byl vzorek ponořen do kyvety s roztokem hydrosilylačního činidla a ozařován po celou dobu reakce. Složení reakčních směsí a doby reakcí jsou uvedeny v příslušných publikacích. Po reakci byl vzorek důkladně opláchnut rozpouštědlem, ve kterém byla reakce prováděna a sušen nejméně 2 h v evakuovaném exsikatoru. Hydrosilylací byl na povrch porézního křemíku navázán methyl-10-undecenoát a deriváty  $\beta$ -cyklodextrinu

## **3.4 Určení chemického složení povrchu porézního křemíku infračervenou spektroskopií**

Pomocí infračervené spektroskopie byly sledovány změny probíhající na povrchu porézního křemíku během funkcionalizace a měření sensorové odezvy. Pro měření byl použit infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR) Magna-IR 760 (NICOLET, USA). Data byla sbírána programem OMNIC od téže firmy a převedena do programu Origin (Microcal Software, USA). Měření spekter bylo prováděno v transmisním uspořádání (pozadím měření byl vzduch). Plocha vzorku byla vymezena kovovou kruhovou maskou o průměru 0,8 cm. Měření IČ spekter vzorků porézního křemíku byla prováděna při těchto parametrech FTIR spektrometru – počet akumulací 128, spektrální rozlišení  $8\text{ cm}^{-1}$  a spektrální rozsah 400 až  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Měření IČ spekter derivátů  $\beta$ -cyklodextrinu bylo prováděno metodou difusního odrazu. Měřená látka byla smíchána s KBr v poměru přibližně 1:100. Pro měření byly zvoleny tyto parametry - počet akumulací 64, spektrální rozlišení  $4\text{ cm}^{-1}$  a spektrální rozsah 400 až  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

## 4 Vybrané publikované práce

Většina publikací v odborných časopisech vyšla. Ostatní publikace byly odeslány k posouzení oponentům a v současné době již (úspěšně) prošly prvním kolem oponentury.

### Seznam vložených publikací

- 1) T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelínek, J. Jindřich, M. Lorenc, J. Dian, Mechanisms of photoluminescence sensor response of porous silicon for organic species in gas and liquid phases, *Sensor. Actuator. B - Chem.* **100** (2004) 246-249.
- 2) J. Dian, T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelínek, Photoluminescence quenching of porous silicon in gas and liquid phase – the role of dielectric quenching and capillary condensation effects, *Phys. Stat. Sol. C* **2** (2005) 3481-3485.
- 3) V. Vrkoslav, I. Jelínek, M. Matocha, V. Král, J. Dian, Photoluminescence from porous silicon impregnated with cobalt phthalocyanine, *Mat. Sci. Eng. C - Bio. S.* **25** (2005) 645-649.
- 4) I. Jelínek, T. Chvojka, V. Vrkoslav, J. Jindřich, M. Lorenc, D. Nižňanský, I. Němec, V. Král, J. Dian, Nanostructured porous silicon – optical properties, surface modification and sensor applications, *Chimia* **59** (2005) 222-225.
- 5) V. Vrkoslav, I. Jelínek, J. Dian, Senzor chemických látek založený na současném měření zhášení luminescence a zkrácení doby dohasínání luminescence, 2<sup>nd</sup> International Student Conference “Modern Analytical Chemistry”, September 26-27, 2005, Charles University in Prague, Czech Republic, 80-85.
- 6) V. Vrkoslav, I. Jelínek, G. Broncová, V. Král, J. Dian, Polypyrrole-functionalized porous silicon for gas sensing applications, *Mat. Sci. Eng. C - Bio. S.* **26** (2006) 1072-1076.
- 7) J. Dian, V. Vrkoslav, I. Jelínek, Chemical sensing by simultaneous measurement of photoluminescence intensity and photoluminescence decay time of porous silicon, *Phys. Stat. Sol. C*.
- 8) I. Jelínek, V. Vrkoslav, T. Trojan, J. Jindřich, J. Dian, Host-guest interaction in gas phase chemical sensing of permethyl-6<sup>l</sup>-alkenoylamino-6<sup>l</sup>-deoxy  $\beta$ -cyclodextrin derivatized porous silicon. *Phys. Stat. Sol. C*.



# Mechanisms of photoluminescence sensor response of porous silicon for organic species in gas and liquid phases

T. Chvojka<sup>a</sup>, V. Vrkoslav<sup>a</sup>, I. Jelínek<sup>a</sup>, J. Jindřich<sup>a</sup>, M. Lorenc<sup>a</sup>, J. Dian<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Sciences, Charles University, Prague, Albertov 2030, Prague 2, Czech Republic

<sup>b</sup> Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, Ke Karlovu 3, Prague 2, Czech Republic

Available online 27 February 2004

## Abstract

Photoluminescence response of porous silicon in presence of single organic analytes scales within the linear dynamic range with concentration of detected species. We present systematic study of changes in porous silicon photoluminescence intensity in the presence of precisely controlled amounts of linear aliphatic alcohols (from methanol to *n*-hexanol) in gas and liquid phases. From the concentration dependence of photoluminescence quenching we determined sensitivity of porous silicon sensor response. The sensor response sensitivity revealed nearly monotonous change within the homological set of *n*-alcohols in both gas and liquid phases. However, while in gas phase the sensitivity of sensor response rose with the length of alcohol chain, in liquid phase we observed the opposite behavior. The mechanism of sensor response in gas and liquid phases is explained by photoluminescence dielectric quenching. The strength of photoluminescence quenching is directly determined by dielectric constant and concentration of analyte in liquid phase whereas in gas phase it primarily depends on effective concentration of analyte inside porous silicon matrix. The thermodynamic equilibrium concentration of analyte inside porous silicon matrix is controlled by capillary condensation effect. A very good correlation between gas phase concentration and room temperature saturated vapor pressure of studied analytes and porous silicon photoluminescence quenching response was obtained.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Porous silicon; Photoluminescence quenching; Optical sensor

## 1. Introduction

In 1990, it was observed that electrochemically etched silicon—porous silicon—after irradiation with the ultraviolet light emits efficient room temperature photoluminescence in visible region [1]. This discovery has stimulated an extensive number of studies aimed at understanding the fundamental mechanism of porous silicon luminescence. Quantum confinement mechanism of visible photoluminescence from nanosized silicon particles or wires is most consistent with the observed photoluminescence data [2]. Electronic states at the surface are of dramatic importance as well since a substantial fraction of silicon atoms in porous silicon reside at or near the surface [3]. Hydrogen-terminated porous silicon surface has a great reactivity that can be utilized for realization of sensors for chemical species [4,5]. Several reports have proved that gases or liquids can reversibly quench visible photoluminescence from porous silicon [6–9]. In this work we report on photoluminescence quenching response

from as-prepared porous silicon sensors in gas and liquid phases. We measured concentration dependence of photoluminescence quenching for a homological set of linear alcohols from methanol to hexanol and observed qualitatively different behavior in gas and liquid phases. The photoluminescence quenching in liquid phase is explained by the dielectric quenching mechanism; in gas phase the decisive role play capillary condensation effect and equilibrium concentration of analyte inside porous silicon matrix.

## 2. Experimental section

Porous silicon samples were prepared by anodic oxidation of crystalline Si substrate ((100) orientation, p-type, boron doped,  $\sim 10 \Omega \text{ cm}$ ) in an HF(50%):ethanol mixture (1:2.5). The counter-electrode was a platinum rotation electrode and the back of the Si wafer was connected with the aluminum strip. Current densities and anodization time were  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  and 30 min, respectively. Porosity of the porous silicon layers was about 80% and thickness was within the range 10–12  $\mu\text{m}$  (as determined by gravimetric method [10]). After etching the samples were rinsed with ethanol and

\* Corresponding author. Tel.: +420-2-2191-1268;  
fax: +420-2-2191-1249.  
E-mail address: dian@karlov.mff.cuni.cz (J. Dian).

dried in vacuum. Chemical composition of porous silicon surface was controlled by infrared spectroscopy; transmission spectra were collected by a Fourier transform Nicolet Magna 380 spectrometer. For photoluminescence quenching measurement we used samples aged for two weeks in the open air.

All measurements of photoluminescence quenching response in gas and liquid phases were performed in an adapted photoluminescence set-up [11]. Measurements of sensor response in gas phase were done with a porous silicon sample placed in a home-built bulk optode operating with nitrogen as a carrier gas. Measurements of concentration dependence of sensor response were performed by introducing controlled amounts of analyte in nitrogen into the system. After stabilization of photoluminescence intensity analytes were subsequently blown off by purging the system with pure nitrogen. Photoluminescence was excited by the 457.9-nm line of a cw Ar<sup>+</sup>-laser ( $30 \mu\text{W cm}^{-2}$ ), collected in a perpendicular direction by means of a glass fiber connected to an emission monochromator, detected by a photomultiplier and processed with a lock-in amplifier. For measurements of sensor response in liquid phase a porous silicon sample was fixed in another bulk optode mounted on a tip of a luminescence fiber probe. A laser beam was coupled into one branch of the fiber probe, the second branch collected photoluminescence from porous silicon. Measurements of concentration dependence of photoluminescence quenching response of linear alcohols in liquid phase were performed in *n*-hexane solution. Precise amounts of liquid alcohol were subsequently added to the exact volume of *n*-hexane (due to the large consumption of *n*-hexane we performed measurements in “integral mode”) and photoluminescence response of porous silicon was measured.

### 3. Results and discussion

Photoluminescence from porous silicon is quenched in the presence of chemical species. The magnitude of photoluminescence quenching was recorded by measurements of photoluminescence intensity in time when various amounts of analyte were introduced into and subsequently blown off the system. A typical picture of time evolution of photoluminescence intensity from porous silicon sensor in gas phase measurement for *n*-hexanol is in Fig. 1a. We can see a sharp decrease of photoluminescence intensity after analyte introduction and the baseline stabilization after few minutes. For lower concentrations the time constant was within the interval of 10–15 s (see the inset of Fig. 1a). When we blew out alcohol vapors from the system with pure nitrogen, the photoluminescence returned relatively slowly to the initial intensity level. We observed reversible photoluminescence quenching behavior for analyte concentrations up to  $50 \text{ mg l}^{-1}$ .

In order to perform measurements of the photoluminescence quenching response in liquid phase we need

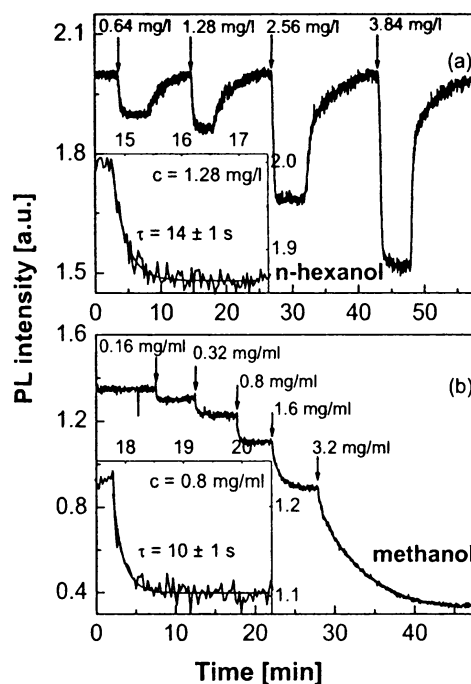


Fig. 1. (a) Time evolution of photoluminescence intensity of porous silicon sensor for various concentrations of *n*-hexanol in pure nitrogen. The inset shows in detail the time scan of sensor photoluminescence response for *n*-hexanol concentration  $c = 1.28 \text{ mg l}^{-1}$ . (b) Time evolution of photoluminescence intensity for various concentration of methanol in liquid *n*-hexane. The inset shows in detail the time scan of sensor photoluminescence response for methanol concentration  $c = 0.8 \text{ mg ml}^{-1}$ .

chemically inert and sufficiently nonvolatile solvent with low photoluminescence quenching strength. We choose pure *n*-hexane; immersion of optode into *n*-hexane quenched photoluminescence from porous silicon by  $\sim 30\%$  of the original intensity level. In Fig. 1b there is an example of photoluminescence sensor response when various amounts of liquid methanol were added to *n*-hexane solution. Time constant of sensor response was about 10 s for lower concentration, for higher concentrations gradually rose.

The magnitude of fast photoluminescence quenching scales with alcohol concentration inside porous silicon matrix. In order to quantify the strength of photoluminescence quenching, we define the sensor response as a relative decrease of photoluminescence intensity, i.e. change of photoluminescence intensity related to the baseline intensity. Plots of photoluminescence sensor response as a function of concentration—calibration curves—for the whole set of studied alcohols in gas phase measurements are shown in Fig. 2a, in liquid phase measurements in Fig. 2b. From these calibration curves we evaluated sensitivity of sensor response for detected analytes. Sensor sensitivity is defined as a slope of the linear part of the calibration curve. From Fig. 2 it follows that there is a remarkable difference in photoluminescence quenching response in gas and liquid phases. While sensitivity of porous silicon sensor in gas phase measurements rose nearly monotonically with the

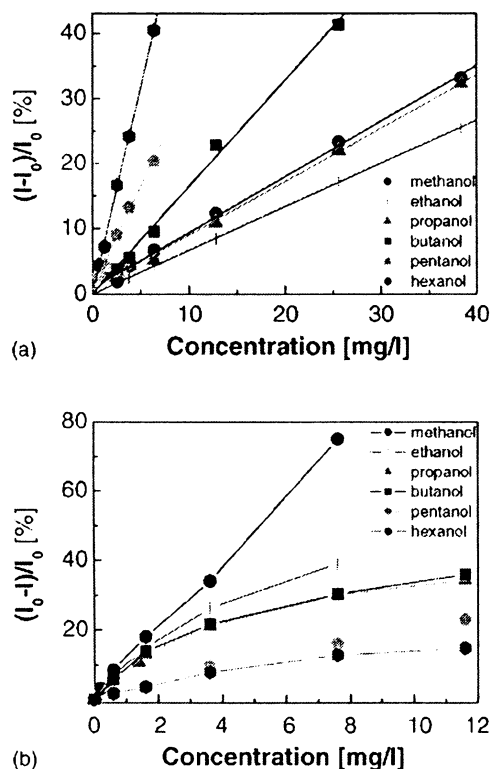


Fig. 2. Photoluminescence quenching response as a function of analyte concentration for a homologous set of linear alcohols in (a) gas phase and (b) liquid phase.

length of alcohol molecule, in liquid phase we observed opposite behavior.

Photoluminescence quenching of porous silicon in liquid phase is usually explained by dielectric quenching mechanism [12]. Probability of radiative recombination of excitons in porous silicon depends on the effective dielectric constant inside porous silicon matrix. With increasing effective dielectric constant the Coulombic force between electron and hole as well as their recombination probability are lowered. Sensor response sensitivities of studied alcohols in liquid phase as a function of dielectric constant are presented in Fig. 3. We can see a very good correlation

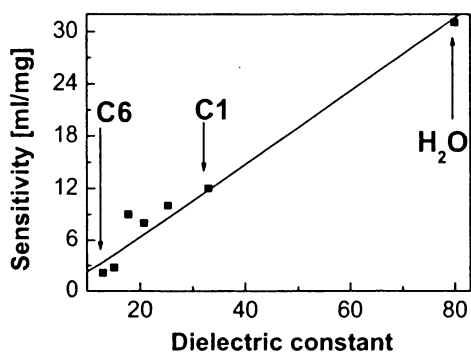


Fig. 3. Porous silicon sensor sensitivity in liquid phase for the studied homologous set of linear alcohols and water as a function of dielectric constant.

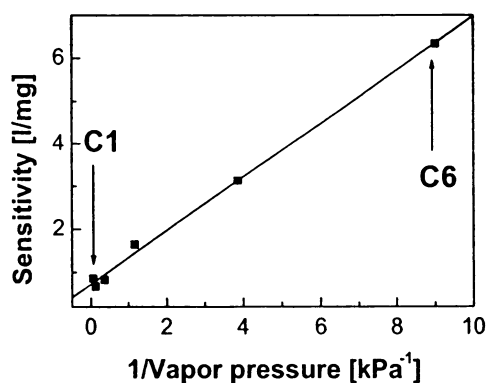


Fig. 4. Porous silicon sensor sensitivity in gas phase for the studied homologous set of linear alcohols as a function of vapor pressure at 298 K.

between the strength of photoluminescence quenching and dielectric constant of alcohols. In order to check the validity of the dielectric quenching mechanism with other chemical species, we measured concentration dependence of sensor response for water as well. As it follows from Fig. 3, within this extended set of analytes we have excellent confirmation of dielectric quenching mechanism.

From the explanation of photoluminescence quenching behavior in liquid phase it is evident that we cannot explain behavior of sensor response in gas phase in Fig. 2a by dielectric quenching mechanism only. Is there another mechanism responsible for the observed behavior? It is well known that during interaction of gases with porous media specific phenomena take place. In porous silicon a broad distribution of pores with diameters of the order of 1–100 nm is present [13]. Alcohol vapors in gas phase interact with porous matrix and their concentration inside matrix is determined primarily by capillary condensation effect [14]. The real concentration of alcohol inside porous matrix is therefore different from the nominal concentration in gas phase. In the first approximation we can estimate the magnitude of equilibrium concentration of analyte in porous matrix by means of gas phase concentration and analyte vapor pressure. We assume that the analyte concentration in pores at given gas phase concentration is the higher the lower is the saturated vapor pressure. If we want to compare sensor response sensitivities of different analytes we have to relate them to saturated vapor pressure. Values of sensor response sensitivity as a function of reciprocal value of saturated vapor pressure at 298 K [15] are depicted in Fig. 4. We can see that this approximation works very well—even if we do not take into account the dielectric effects—and explains why is the sensor sensitivity for hexanol much higher than for methanol.

#### 4. Conclusion

We have measured photoluminescence quenching response of porous silicon sensor for homologous set of linear alcohols in gas and liquid phases. For concentrations

within the linear dynamic range the time constant of photoluminescence response was of the order of 10 s. From the concentration dependence of photoluminescence quenching we have evaluated the sensitivity of sensor response and observed different behavior in gas and liquid phases. We confirmed that the mechanism responsible for porous silicon photoluminescence variations in liquid phase is the exciton dielectric quenching. Sensor response of porous silicon in gas phase is primarily determined by equilibrium concentration inside porous matrix and a very good correlation between quenching sensitivity and saturated vapor pressure of detected analyte was observed.

### Acknowledgements

We thank the Grant Agency of Czech Republic for financial support of this research (203/03/0900).

### References

- [1] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046.
- [2] P.D.T. Calcott, K.J. Nash, L.K. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead, *J. Phys.: Condens. Mater* 5 (1993) L91.
- [3] L. Brus, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3575.
- [4] J.M. Lauerhaas, G. Credo, J. Heinrich, M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1911.
- [5] M.J. Sailor, G. Credo, J. Heinrich, J.M. Lauerhaas, US Patent 5338415, issued August 16, 1994.
- [6] D.L. Fisher, J. Harper, M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7846.
- [7] R.R. Chandler-Henderson, B. Sweryda-Krawiec, J.L. Coffey, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8851.
- [8] J. Harper, M.J. Sailor, *Anal. Chem.* 68 (1996) 507.
- [9] M.T. Kelly, J.K.M. Chun, A.B. Bocarsly, *Nature* 382 (1996) 214.
- [10] A. Halimaoui, in: J.-C. Vial, J. Derrien (Eds.), *Porous Silicon Science and Technology*, Springer Verlag, 1994, pp. 33–52.
- [11] T. Holec, T. Chvojka, I. Jelinek, J. Jindöich, I. Nimec, I. Pelant, J. Valenta, J. Dian, *Mat. Sci. Eng. C* 19 (2002) 251.
- [12] S. Fella, R.B. Wehrspohn, N. Gabouze, F. Ozanam, J.N. Chazalviel, *J. Lumin.* 80 (1999) 109.
- [13] L.T. Canham, in: L.T. Canham (Ed.), *Properties of Porous Silicon*, EMIS Datareviews Series No. 18, INSPEC, London, 1997, pp. 83–88.
- [14] S.J. Gregg, K.S.W. Singh, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967.
- [15] CHEMnetBASE, *Properties of Organic Compounds*, <http://www.chemnetbase.com/> (launched on 20.11.2003).

## Photoluminescence quenching of porous silicon in gas and liquid phases – the role of dielectric quenching and capillary condensation effects

Juraj Dian<sup>1</sup>, Tomáš Chvojka<sup>2</sup>, Vladimír Vrkoslav<sup>2</sup>, and Ivan Jelínek<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University Prague, Ke Karlovu 3, 121 16 Prague 2, Czech Republic

<sup>2</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, Charles University Prague, Hlavova 2030, 128 40 Prague 2, Czech Republic

Received 25 July 2004, revised 15 November 2004, accepted 27 January 2005

Published online 9 June 2005

PACS 07.07.Df, 61.46.+w, 68.37.Hk, 78.55.Mb, 78.67.Bf, 81.05.Rm

We present a systematic study of porous silicon photoluminescence quenching in the presence of precisely controlled amounts of linear aliphatic alcohols (from methanol to hexanol) in gas and liquid phases. From the concentration dependence of photoluminescence quenching response we determined sensitivity of porous silicon sensor for studied analytes. The sensor sensitivity revealed nearly monotonous change with the length of alcohol molecule within the homological set of alcohols in both gas and liquid phases. However, while in gas phase the sensor sensitivity rose with the length of alcohol chain, in liquid phase we observed the opposite behaviour. Photoluminescence quenching behaviour in liquid phase is very well explained by exciton dielectric quenching mechanism. In gas phase photoluminescence quenching depends both on analyte dielectric constant and analyte equilibrium concentration inside porous matrix which is controlled by capillary condensation effect.

© 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

### 1 Introduction

Porous silicon (PS) exhibits unique physical and chemical properties as compared to crystalline silicon due to quantum confinement effect; one of the most remarkable is efficient visible photoluminescence (PL). PL from PS is strongly affected by enormous surface of the porous matrix what represents a principal advantage for construction of various sensors of chemical species. Basic properties of sensors based on PL quenching were established both in gas and liquid phases [1]. Principal mechanism behind reversible PL quenching of PS in presence of chemical species in liquid phase are energy and electron transfer to adsorbed molecules [2–5], and exciton dielectric quenching [6]. The aim of this work is to clarify details of PL quenching mechanism using quantitative data concerning PL quenching response in gas and liquid phases at controlled concentrations of analytes.

### 2 Experimental

Porous silicon samples were prepared by anodic oxidation of crystalline Si substrate (<100> orientation, p-type, boron doped,  $\sim 10 \Omega\text{cm}$ ) in a HF(50%):ethanol mixture (1:2.5). Current densities and anodization time were  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  and 30 minutes, respectively. Porosity of the porous silicon layers was about 80%.

\* Corresponding author: e-mail: dian@karlov.mff.cuni.cz, Phone: +420 221 911 268, Fax: +420 221 911 249

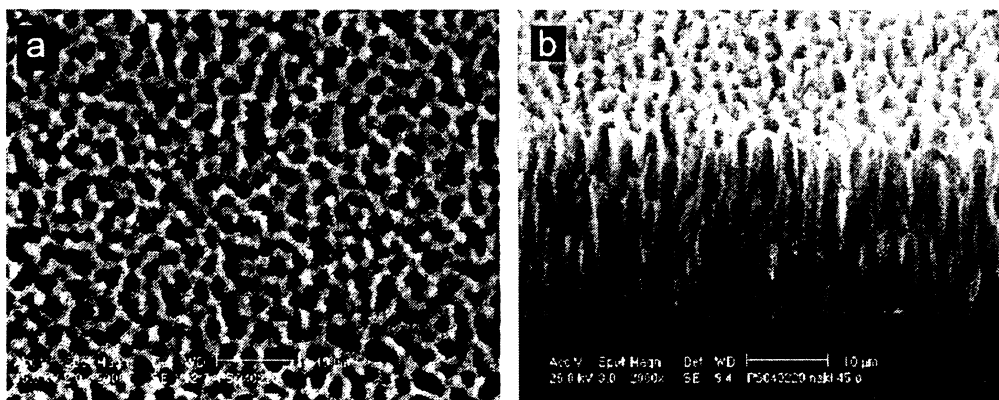
© 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



After etching the samples were rinsed with ethanol and dried in vacuum. Chemical composition of porous silicon surface was controlled by infrared spectroscopy. Morphology of samples was determined with a Philips XC 30 CP scanning electron microscope with EDAX analyser. For measurement of sensor response we used samples aged for two weeks in the open air. All measurements of photoluminescence quenching response in gas and liquid phases were performed in an adapted photoluminescence setup. Photoluminescence was excited by the 457.9 nm line of a cw Ar<sup>+</sup>-laser ( $P \leq 30 \mu\text{W cm}^{-2}$ ), collected in a perpendicular direction by means of a glass fiber connected to an emission monochromator, detected by a photomultiplier and processed with a lock-in amplifier. For measurements in gas phase a porous silicon sample was placed in a home-built bulk optode operating with nitrogen as a carrier gas. Measurements of concentration dependence of sensor response were performed by introducing controlled amounts of analyte in nitrogen into the system. After stabilization of photoluminescence intensity analytes were subsequently blown off by purging the system with pure nitrogen. Liquid phase measurements of sensor response to linear alcohols phase were performed in n-hexane solution. Porous silicon sample was fixed in another bulk optode mounted on a tip of a luminescence fiber probe. Due to the large amount of n-hexane needed for “purging off” the measured analyte we performed measurements in integral mode. Precise amounts of liquid alcohol were subsequently added to the exact volume of stirred n-hexane. After measurement of each analyte sample was several times immersed in pure n-hexane till the original PL level was restored.

### 3 Results and discussion

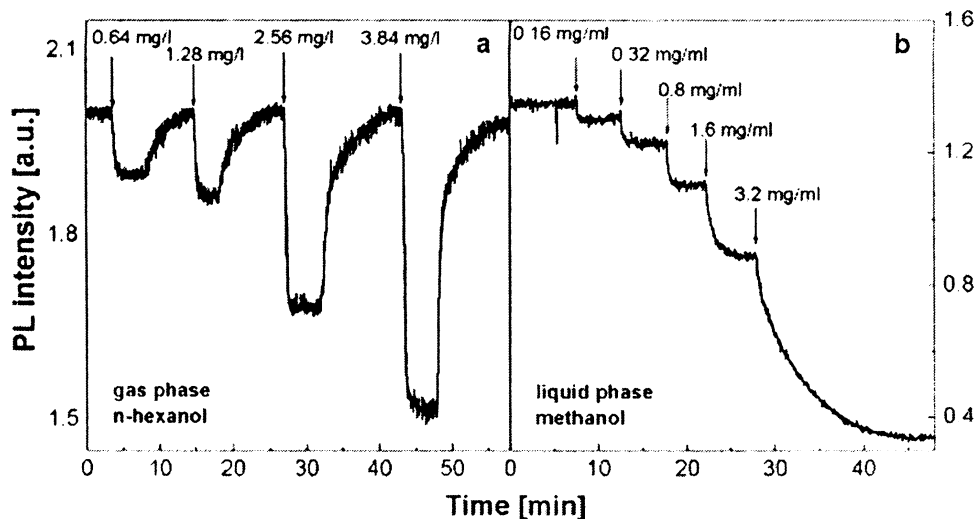
For measurements of PL quenching response we used as prepared PS samples. Morphology of a typical sample is shown in Fig. 1 where we can see macropores of about 2-3  $\mu\text{m}$  in diameter.



**Fig. 1** Scanning electron micrographs of porous silicon sample with details of pore morphology – (a) top view, (b) cross-sectional view.

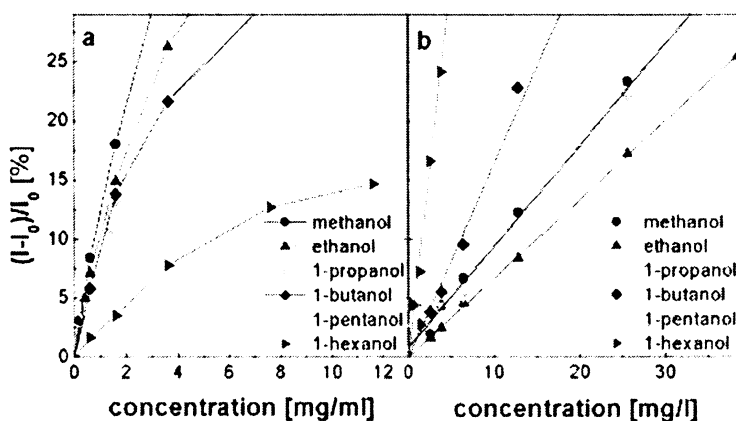
Photoluminescence from PS is quenched in the presence of chemical species. The magnitude of PL quenching was recorded by measurements of photoluminescence intensity in time when various amounts of analyte were introduced into and subsequently removed from the system. A typical picture of time evolution of photoluminescence intensity from porous silicon sensor in gas phase measurement for n-hexanol is in Fig. 2a. We can see a sharp decrease of photoluminescence intensity after analyte introduction and the baseline stabilization after few minutes. After removal of alcohol vapours from the system by purging with pure nitrogen, the photoluminescence returned within 10 to 20 minutes to the initial intensity level. We observed reversible photoluminescence quenching behaviour for analyte concentrations up to 50 mg/l. In order to perform measurements of the photoluminescence quenching response in

liquid phase we need chemically inert and sufficiently non-volatile solvent with low photoluminescence quenching strength. We choose pure n-hexane; immersion of optode into n-hexane quenched PL from PS by ~30% of the original intensity level. In Fig. 2b there is an example of photoluminescence sensor response when various amounts of liquid methanol were added to n-hexane solution.



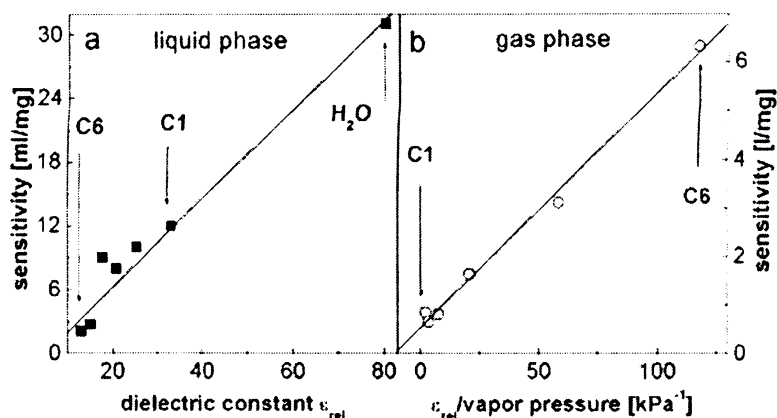
**Fig. 2** (a) Time evolution of photoluminescence intensity of porous silicon sensor for various concentrations of n-hexanol in pure nitrogen. (b) Time evolution of photoluminescence intensity for various concentration of methanol in liquid n-hexane.

The magnitude of PL quenching depends on alcohol concentration inside porous silicon matrix. In order to quantify the strength of PL quenching, we define the sensor response as a relative decrease of PL intensity, i.e. change of PL intensity related to the baseline intensity. Plots of photoluminescence sensor response as a function of concentration – calibration curves – for the whole set of studied alcohols in gas phase measurements are shown in Fig. 3a, in liquid phase measurements in Fig. 3b.



**Fig. 3** Concentration dependence of photoluminescence quenching response of porous silicon for a set of linear alcohols in: (a) liquid phase, (b) gas phase.

From these calibration curves we evaluated sensitivity of sensor response for detected analytes. Sensor sensitivity is defined as a slope of the linear part of the calibration curve. From Fig. 3 follows that there is a remarkable difference in photoluminescence quenching response in gas and liquid phases. While sensitivity of porous silicon sensor in gas phase measurements rose nearly monotonically with the length of alcohol molecule, in liquid phase we observed opposite behaviour.



**Fig. 4** (a) Dependence of sensitivity of PS sensor on analyte dielectric constant in liquid phase measurements. (b) Dependence of sensitivity of PS sensor on ratio of analyte dielectric constant and saturated vapour pressure in gas phase measurements.

**Table 1** Dielectric constant, vapour pressure at 25°C and dipole moment of detected analytes.

Analyte	Dielectric constant	Vapour pressure [kPa]	Dipole moment [D]
water	80.2	3.17	1.861
Methanol	33	16.9	1.7
Ethanol	25.3	7.87	1.684
1-propanol	20.8	2.76	1.55
1-butanol	17.84	0.86	1.56
1-pentanol	15.13	0.259	1.7
1-hexanol	13.03	0.11	1.64

Photoluminescence quenching of porous silicon in liquid phase is usually explained by energy transfer [3] and charge transfer mechanisms [7] and adsorption induced Fermi level shift accompanied with increase of conductivity [5]. In our work we studied a set of analytes that are of the same chemical nature and different in physical parameters due to increasing length of carbon chain (see Table 1). Correlation of quenching strength with analyte dipole moment assumes an increase of nonradiative recombination of exciton due to attraction of electrons and holes to surface traps [1]. It follows from the monotonous behaviour of PL quenching strength within the homological set of analytes in liquid phase that non-monotonous variation of the dipole moment cannot explain observed PL quenching behaviour. Fellah et al. [6] explained PL quenching of PS in presence of organic species in liquid phase by a decrease radiative recombination of exciton by a dielectric screening. With increasing effective dielectric constant the Coulombic force between electron and hole as well as their recombination probability are lowered. Sensor response sensitivities of studied alcohols in liquid phase as a function of dielectric constant are pre-

sented in Fig. 4. We can see a very good correlation between the strength of photoluminescence quenching and dielectric constant of alcohols. As water has a very large dielectric constant and can be treated as a zero-th member of our homological set, we measured the concentration dependence of sensor response for water as well. From the Fig. 4 follows an excellent confirmation of exciton dielectric quenching mechanism within the extended homological set of linear alcohols.

From the explanation of PL quenching behaviour in liquid phase it is evident that we cannot explain behaviour of sensor response in gas phase in Fig. 3a by exciton dielectric quenching mechanism only. In porous silicon a broad distribution of pores with diameters of the order of 1 nm – 1  $\mu$ m is present [8]. It is well known that during reversible interaction of gases with porous silicon capillary condensation effect takes place [9, 10]. Due to this effect the real concentration of alcohol inside porous matrix is higher than the nominal concentration in gas phase. In the first approximation we can estimate the magnitude of equilibrium concentration of analyte in porous matrix by means of gas phase concentration and analyte vapour pressure – the analyte concentration in pores at given gas phase concentration increases with decreasing saturated vapour pressure. In order to correlate PS sensor sensitivities with equilibrium concentration and dielectric quenching strength we plotted them in Fig. 4 as a function of dielectric constant divided by saturated vapour pressure [11]. It follows that the observed behaviour of PS quenching sensitivity within the homological set  $C_1$ - $C_6$  of linear alcohols in gas phase can be explained very well by simultaneous action of exciton dielectric quenching and capillary condensation mechanisms.

#### 4 Conclusion

We have observed different behaviour of PL quenching response of PS sensor for homological set of linear alcohols in gas and liquid phases. In liquid phase the sensitivity monotonically decreases with the length of alcohol chain. Except for methanol, we observed the opposite behaviour in gas phase. These differences were explained by different contribution of exciton dielectric quenching and capillary condensation effects. From observed correlations of quenching sensitivity with dielectric constant and saturated vapour pressure in gas and liquid phases follows:

- PL quenching response of PS in liquid phase is controlled by dielectric strength of analyte.
- PL quenching response of PS in gas phase depends on both dielectric strength of detected analyte and equilibrium concentration of analyte inside porous matrix.

**Acknowledgements** Authors thank Dr. D. Nižňanský for assistance with electron microscopy. Financial support of the Grant Agency of the Czech Republic (project No. 203/02/0900) and MSMT (research project J13/98: 113100002) is gratefully acknowledged.

#### References

- [1] J.M. Lauerhaas, G.M. Credo, J.L. Heinrich, and M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1911 (1992).
- [2] B. Sweryda-Krawiec, R. R. Chandler-Henderson, J.L. Coffey, Y.G.Rho, and R.F. Pinizzotto, *J. Phys. Chem.* **100**, 13776 (1995).
- [3] D.L. Fisher, J. Harper, and M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7846 (1995).
- [4] J. Harper and M.J. Sailor, *Langmuir* **13**, 4652 (1997).
- [5] I. Schechter, M. Ben-Chorin, and A. Kux, *Analyt. Chem.* **67**, 3727 (1996).
- [6] S. Fellah, R.B. Wehrspohn, N. Gabouze, F. za nam, and J.N. Chazalviel, *J. Lumin.* **80**, 109 (1999).
- [7] D.R. Striplin, C.G. Wall, B.W. Erickson, and T.J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* **102**, 2383 (1999).
- [8] L.T. Canham, in: L.T. Canham (ed.), *Properties of Porous Silicon*, EMIS Datareviews Series No. 18 (INSPEC, London, 1997), pp. 83-88.
- [9] P.A. Snow, E.K. Squire, P.St.J. Russell, and L.T. Canham, *J. Appl. Phys.* **86**, 1781 (1999).
- [10] J. Gao, T. Gao, and M.J. Sailor, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 901 (2000).
- [11] C.L. Yaws, Ed., *Chemical Properties Handbook* (McGraw-Hill, New York, 1999).



## Photoluminescence from porous silicon impregnated with cobalt phthalocyanine

V. Vrkoslav<sup>a</sup>, I. Jelínek<sup>a</sup>, M. Matocha<sup>b</sup>, V. Král<sup>b</sup>, J. Dian<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup>Charles University Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, Hlavova 2030, CZ-128 40 Prague 2, Czech Republic

<sup>b</sup>Institute of Chemical Technology, Technická 5, CZ-166 28 Prague 6, Czech Republic

<sup>c</sup>Charles University Prague, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Chemical Physics and Optics, Ke Karlovu 3, CZ-121 16 Prague 2, Czech Republic

Available online 9 August 2005

### Abstract

Photoluminescence quenching of porous silicon in presence of various analytes is used for sensing purposes. Sensor elements based on unmodified porous silicon exhibit high sensitivity in gas phase detection but relatively low operational stability. Stabilization of porous silicon surface with organic molecules enables to enhance operational stability and optimize sensor response for specific analytes. We modified porous silicon surface using cobalt phthalocyanine by means of physical adsorption in the porous matrix. We observed modified photoluminescence quenching response from these porous silicon samples impregnated with cobalt phthalocyanine. From concentration dependence of photoluminescence quenching in presence of linear alcohols in gas phase we determined sensitivity of sensor response, from long-term evolution of porous silicon photoluminescence intensity we evaluated operational stability of sensor elements. Link between chemical properties of phthalocyanine molecules and variation of sensor response of impregnated porous silicon is discussed.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Porous silicon; Cobalt phthalocyanine; Photoluminescence; Sensor

### 1. Introduction

Porous silicon (PS) exhibits unusual physical properties as compared to crystalline silicon due to quantum confinement effect. The discovery of intense visible photoluminescence (PL) at room temperature of PS in 1990 [1] has stimulated an extensive number of studies aimed at understanding the light emission from silicon based materials. Quantum confinement mechanism of visible PL from nano-sized silicon particles or wires is most consistent with the observed data [2]. Electronic states at the surface are of dramatic importance as well, since a substantial fraction of silicon atoms in porous silicon reside at or near the surface [3,4]. PL from PS is strongly affected by enormous surface of the porous matrix what represents a principal advantage for construction of various sensors of chemical species.

Several reports have proved that gases or liquids can reversibly quench visible photoluminescence from porous silicon [5–8]. Practical applicability of PS based sensors is restricted by their insufficient stability and low selectivity of the PL quenching response. Several attempts to stabilize PS surface against oxidation through the substitution or surface layer protection of highly reactive Si–H bonds have been made [9,10]. Likewise, binding of the compounds with structural recognizing properties was found to enhance the selectivity of PS sensor response [11]. So far, suitable “all purpose” surface modification procedure improving both stability of PS surface and its selectivity and sensitivity towards structurally different analytes has not been found.

Phthalocyanine (Fig. 1) posses favorable physical and chemical properties and is increasingly utilized in semiconductor research and technology for its excellent chemical and photochemical stability, catalytic and photosensitizing activity, ability to form complexes with wide range of inorganic and organic species and ability to form self-

\* Corresponding author. Tel.: +420 2 2191 1268; fax: +420 2 2191 1249.  
E-mail address: [dian@karlov.mff.cuni.cz](mailto:dian@karlov.mff.cuni.cz) (J. Dian).

assembling monolayers on the surface of semiconductors [12].

In this work we report on photoluminescence quenching response from unmodified and cobalt phthalocyanine impregnated porous silicon films. Special aim is devoted to the comparison of stability and sensing response differences toward the homological set of linear *n*-alcohols ( $C_1$ – $C_6$ ) in gas phase.

## 2. Experimental

Porous silicon samples were prepared by anodic etching of crystalline Si substrate ( $\langle 100 \rangle$  orientation, p-type, boron doped,  $\sim 10 \Omega \text{ cm}$ ) in a HF(50%):ethanol mixture (1:2.5) at current density  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  for 30 min. The counter-electrode was a platinum rotation electrode and the back of the Si wafer was connected to stainless steel counter-electrode with the aluminum strip. Porosity of the porous silicon layers was about 80% and thickness was within the range 5–6  $\mu\text{m}$  (as determined by gravimetric method [13]). After etching the samples were repeatedly rinsed with ethanol and dried in evacuated desiccator for 24 h. Dried PS samples were immersed in saturated solution of  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$  in dichloromethane. In order to ensure maximum saturation of porous silicon layer and prevent its oxidation the wetting procedure was held for 40 h in the dark. After removal from the solution the PS samples were dried under the gentle stream of argon for 30 min and stored in evacuated desiccator.

All measurements of photoluminescence quenching response in gas phase were performed in an adapted photoluminescence setup [11]. Porous silicon sample was placed in a home made bulk optode as a part of closed flow-injection system operating with nitrogen as a carrier gas. Measurements of concentration dependence of sensor response were performed by introducing controlled amounts of liquid analyte into the stream of carrier gas. PS photoluminescence was excited by a 370 nm UV LED ( $\sim 1 \text{ mW cm}^{-2}$ ), collected in a perpendicular direction by means of a glass fiber connected to an emission monochromator, detected by a photomultiplier and processed with a lock-in amplifier. Photoluminescence intensity of  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$  under UV LED

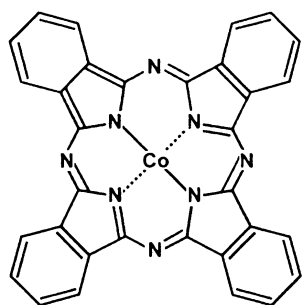


Fig. 1. Structure of cobalt phthalocyanine molecule used for impregnation of porous silicon surface.

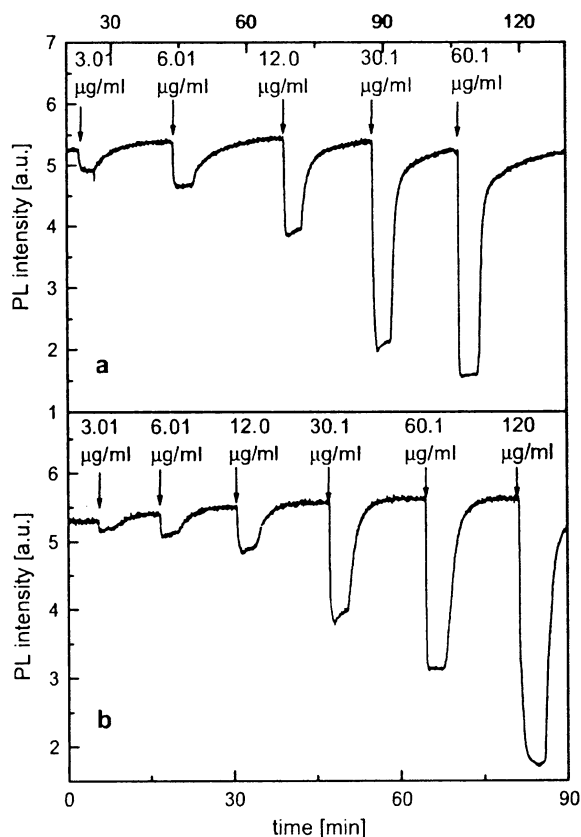


Fig. 2. Time evolution of photoluminescence in presence of various concentrations of 1-propanol in gas phase for (a) unmodified porous silicon, (b)  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$  impregnated porous silicon.

illumination was at least two orders of magnitude lower than intensity of as prepared PS.

## 3. Results

To elucidate the effect of impregnation of PS surface with cobalt phthalocyanine ( $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ ) we performed measurements of PL quenching response at 710 nm near PL maximum for defined analyte concentrations of  $C_1$ – $C_6$

Table 1

Kinetics of sensor response expressed by means of  $\tau_{0.5}$  values during detection of methanol and 1-hexanol for unmodified and cobalt phthalocyanine modified porous silicon

Analyte	<i>c</i> ( $\mu\text{g/ml}$ )	$\tau_{0.5}$ (min)			
		PL quenching		PL recovery	
		PS	PS- $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$	PS	PS- $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$
Methanol	2.98	2.03	0.33	3.46	4.66
	5.95	1.86	0.17	3.59	4.87
	59.5	0.27	0.07	1.90	1.72
	119	0.03	0.06	1.70	1.43
1-Hexanol	0.61	1.75	0.55	1.17	4.38
	1.22	0.37	0.59	1.08	4.52
	1.84	0.28	0.29	1.01	1.14
	9.18	0.31	0.25	2.39	0.62

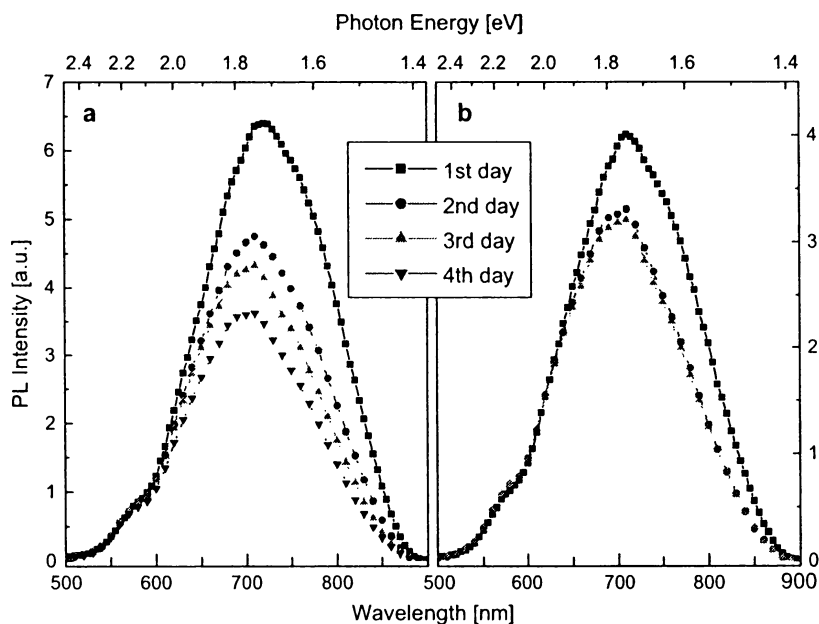


Fig. 3. Evolution of photoluminescence spectra for (a) unmodified porous silicon, (b) Co<sup>11</sup>Pc impregnated porous silicon during long-term measurements of photoluminescence quenching response of *n*-alcohols.

*n*-alcohol vapors. In Fig. 2 there are time evolutions of PL intensity of unmodified and Co<sup>11</sup>Pc impregnated PS sensor in the presence of 1-propanol. After introduction of analyte into the detection cell we can see a sharp decrease of photoluminescence intensity and the baseline stabilization at lower PL level after few minutes.

Kinetics of sensor response has usually non-exponential character, response times are usually expressed by means of  $\tau_{0.5}$  values (corresponding to 50% of the full response) [14]. The quenching and recovery time constants  $\tau_{0.5}$  for methanol and hexanol are summarized in Table 1. For lower concentrations the quenching time constants  $\tau_{0.5}$  of unmodified PS

were within the interval of about 2 min and decreased with increasing analyte concentration. Quenching time constants  $\tau_{0.5}$  of Co<sup>11</sup>Pc impregnated samples were several times shorter (except for the highest concentrations of analytes where saturation effects took place) as compared to unmodified PS samples. After blowing alcohol vapors out of the system with pure nitrogen, the photoluminescence returned relatively slowly to the initial intensity level. From Table 1 it follows that return to the initial PL intensity level is slower for Co<sup>11</sup>Pc impregnated PS as compared to unmodified PS.

PL baseline for unmodified PS slowly decreases in time due to slow PS oxidation [15] while operational stability of

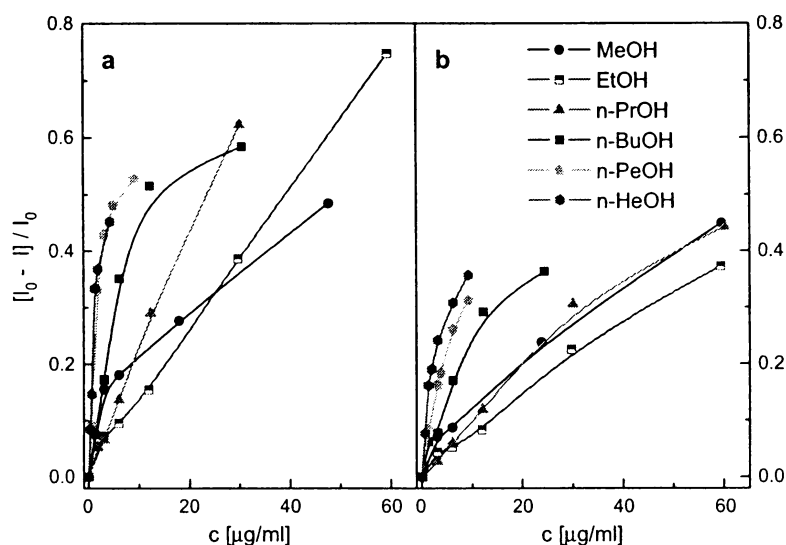


Fig. 4. Relative photoluminescence decrease as a function of analyte concentration for linear alcohols in gas phase for (a) unmodified porous silicon, (b) Co<sup>11</sup>Pc impregnated porous silicon.

Co<sup>II</sup>Pc impregnated surface is significantly better (see Fig. 2a and b). Stabilization of PS sample surface due to impregnation with Co<sup>II</sup>Pc can be demonstrated by comparison of PL spectra measured in course of several days. In Fig. 3a there are PL spectra of unmodified PS sample during measurements of PL quenching response of linear C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub> alcohols. Within 4 days we can see continuous PL degradation and a blue shift of PL maximum due to slow PS oxidation, PL intensity is reduced by about 50%. Photoluminescence of Co<sup>II</sup>Pc modified PS (Fig. 3b) shows initial intensity degradation, further decrease is substantially reduced. As the PL response kinetics of CoIIpC modified PS was faster than of unmodified PS, we measured the whole set of studied analytes in continuous three-day-measurement (there are only three PL spectra in Fig. 3b) as compared to continuous four-day-measurement of unmodified PS.

## 4. Discussion

### 4.1. Variation of PL quenching due to PS surface modification

The PL quenching response at given analyte concentration (Fig. 2) is higher for unmodified PS than for PS impregnated with Co<sup>II</sup>Pc. In order to quantify this observation we express sensor PL quenching response as a relative decrease of PL intensity. In Fig. 4 there are sensor responses as a function of analyte concentrations—calibration curves—of unmodified (Fig. 4a) and Co<sup>II</sup>Pc impregnated (Fig. 4b) PS samples. We observed a qualitatively similar behavior of the relative PL quenching for the whole set of alcohols—after an initial linear increase of the response a saturation at higher concentrations followed. Sensor sensitivity is determined by the slope of linear part of calibration curve. In Fig. 5 there are values of sensor sensitivities of unmodified PS and Co<sup>II</sup>Pc impregnated PS for studied set of analytes. Except for methanol, we can see a monotonous increase in sensor sensitivity with number of carbon atoms in alcohol molecule. Lower sensitivity of Co<sup>II</sup>Pc impregnated PS surface can be explained by partial filling of the pores with phthalocyanine molecules. The ratio of sensitivity of modified to sensitivity of unmodified PS surface slightly decreases with number of carbon atoms in alcohol (see the inset of Fig. 5). The unexpected behavior of methanol in a homological set of linear alcohols can be explained by its easier penetration into porous matrix as compared to larger analogues.

### 4.2. Response time constant $\tau_{0.5}$

The principal mechanism of photoluminescence quenching response in sensing of simple organic species in gas phase is exciton dielectric quenching and capillary condensation effects [16,17]. Observed difference in sensor response kinetics between unmodified and PS-Co<sup>II</sup>Pc samples indi-

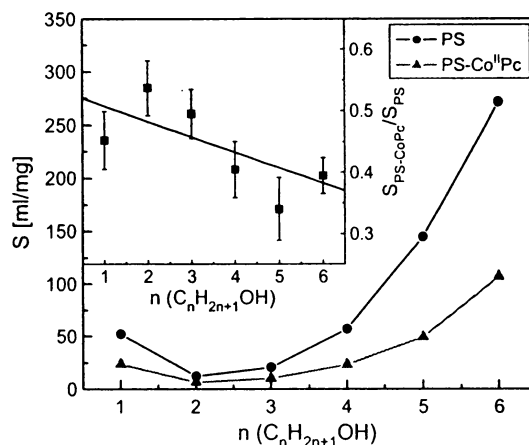


Fig. 5. Sensitivity of sensor response for linear alcohols in gas phase for unmodified porous silicon (PS) and Co<sup>II</sup>Pc impregnated porous silicon (PS-Co<sup>II</sup>Pc). Inset: Ratio of sensitivity of Co<sup>II</sup>Pc impregnated porous silicon to sensitivity of standard porous silicon for homological set of linear alcohols C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub> in gas phase.

cates more complex sensing mechanism for modified PS. We suppose that major factor accelerating the kinetics of PL quenching in modified PS is reduced pore size of the material and increase of PS surface polarity due to Co<sup>II</sup>Pc impregnation. These effects may contribute to the shortening of quenching time constants  $\tau_{0.5}$  and prolongation of recovery constants  $\tau_{0.5}$ .

### 4.3. Operational stability

Protection of PS surface with Co<sup>II</sup>Pc resulted in a substantial increase of resistance against slow ambient temperature oxidation. Observed initial decrease of PL intensity in Fig. 3 can be related to incomplete saturation of the surface with large Co<sup>II</sup>Pc molecules and fast oxidation of unprotected residual Si–H groups. Unlike unmodified PS, the process of residual oxidation is completed within hours and then the material remains stable.

## 5. Conclusion

We can conclude that impregnation of porous silicon with cobalt phthalocyanine is an effective way to improve the stability of photoluminescence quenching response. For Co II phthalocyanine modified PS films we observed shortening of PL quenching time and prolongation of PL recovery time for a homological set of linear alcohols.

## Acknowledgement

We thank the Grant Agency of Czech Republic for financial support of this research (203/03/0900).



## References

- [1] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046.
- [2] P.D.T. Calcott, K.J. Nash, L.K. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead, *J. Phys., Condens. Matter* 5 (1993) L91.
- [3] L. Brus, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3575.
- [4] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, *J. Lumin.* 57 (1993) 271.
- [5] D.L. Fisher, J. Harper, M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7846.
- [6] R.R. Chandler-Henderson, B. Sweryda-Krawiec, J.L. Coffey, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8851.
- [7] J. Harper, M.J. Sailor, *Anal. Chem.* 68 (1996) 507.
- [8] M.T. Kelly, J.K.M. Chun, A.B. Bocarsly, *Nature* 382 (1996) 214.
- [9] M.J. Sailor, E.J. Lee, *Adv. Mater.* 9 (1997) 783.
- [10] I.M. Buriak, *Adv. Mater.* 11 (1999) 765.
- [11] T. Holec, T. Chvojka, I. Jelínek, J. Jindřich, I. Němec, I. Pelant, J. Valenta, J. Dian, *Mater. Sci. Eng., C, Biomim. Mater., Sens. Syst.* 19 (2002) 251.
- [12] K.M. Kadish, K.M. Smith (Eds.), *The Porphyrin Handbook, Applications of Phthalocyanines*, vol. 19, Academic Press, Amsterdam, 2003.
- [13] A. Halimaoui, in: J.-C. Vial, J. Derrien (Eds.), *Porous Silicon Science and Technology*, Springer Verlag, 1994, p. 33.
- [14] M. Tabib-Azar, in: W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (Eds.), *Sensors*, vol. 1, Fundamentals and General Aspects, VCH, Weinheim, 1989, p. 17.
- [15] J.-N. Chazalviel, *J. Electroanal. Chem.* 223 (1987) 37.
- [16] S. Fellah, R.B. Wehrspohn, N. Gabouze, F. Ozanam, J.N. Chazalviel, *J. Lumin.* 80 (1999) 109.
- [17] T. Chvojka, V. Vrkošlav, I. Jelínek, J. Jindřich, M. Lorenc, J. Dian, *Sens. Actuators, B, Chem.* B100 (2004) 246.

# Nanostructured Porous Silicon – Optical Properties, Surface Modification and Sensor Applications

Ivan Jelínek<sup>a\*</sup>, Tomáš Chvojka<sup>a</sup>, Vladimír Vrkoslav<sup>a</sup>, Jindřich Jindřich<sup>b</sup>, Miroslav Lorenc<sup>b</sup>,  
Daniel Nižňanský<sup>c</sup>, Ivan Němec<sup>c</sup>, Vladimír Král<sup>d</sup>, and Juraj Dian<sup>e</sup>

**Abstract:** Porous silicon is a very attractive material due to its intense visible photoluminescence at room temperature. Its unique physical and chemical properties are determined by the porous structure where a nanosized silicon layer is formed during the electrochemical etching of crystalline silicon. So far, the high chemical reactivity of the porous silicon surface has prevented its extensive application in optoelectronics. Considerable effort has been put into the development of suitable techniques of stabilization. On the other hand, high chemical reactivity and sorption capacity of porous silicon represent the principal advantage for the construction of sensitive sensors of chemical species. This article provides a brief overview of the ongoing activities in the development of porous silicon-based chemical sensors at the Charles University and at the Institute of Chemical Technology. So far, the detection of chemical species is based on the measurement of the changes in photoluminescence intensity and photoluminescence decay time, other complementary electrochemical and optical detection methods will follow in order to increase the selectivity of the detection. Another approach resulting in increased selectivity of sensor response utilizes the modification of porous silicon surface – either by physical adsorption or chemical derivatization – by various molecules with recognition properties. Due to the interdisciplinary nature of the research the involved scientists have built a network of collaborating laboratories specialized in various fields – material research, surface chemistry, design and synthesis of the molecules with recognition properties and sensor development.

**Keywords:** Optical sensor · Photoluminescence quenching · Porous silicon · Recognition enhancement

## 1. Introduction

Porous silicon (PS) has attracted much attention since the discovery of its efficient visible room temperature photoluminescence (PL) in 1990 [1]. The principal mechanism responsible for visible PL was attributed to quantum confinement in silicon nanostructures. The enormous interest in this material in the first years of the 21st century was promoted by the search for efficient visible luminescence silicon-based material for optoelectronic applications. When the decisive role of the PS surface [2] and chemical composition of the surrounding environment [3] on the physical properties of PS was revealed, the attention shifted towards PS surface chemistry [4].

Physical and chemical properties of porous silicon are determined by the morphology of silicon nanostructures (pore size, orientation, and size distribution). Correlation of observed physical properties with morphology of PS films [5] and the relationship between PS morphology and anodization conditions of p-type silicon have been extensively studied. Principal factors

influencing the formation rate of the PS layer and its morphology were found. PS macropore formation depends both on the properties of the silicon substrate (crystal orientation [6], doping density [7]) and the experimental conditions for anodization (composition of etching solution, current density [8][9], temperature [10]).

Nowadays, a growing area of PS research is aimed at the development of chemical and biochemical sensors [4]. Besides favorable sensor properties the principal advantage of PS is its material compatibility with common silicon-based microelectronics. Improvement of selectivity and operational stability of PS sensor is an essential prerequisite determining its practical utilization [11]. It is usually accomplished by the attachment of suitable species to the PS surface using various chemical routes [12][13]. Species with recognition properties are often of very high molecular weight or even supramolecular structures (enzymes, antibodies, membranes, or whole cells [14]). In order to achieve sufficiently high coverage of PS surface through chemical bonds, information about pore size, orientation and

\*Correspondence: Dr. I. Jelínek<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Analytical Chemistry  
Faculty of Sciences  
Charles University Prague  
Hlavova 8/2030  
Prague 2, 128 42  
Czech Republic

E-Mail: ijelinek@natur.cuni.cz  
<sup>b</sup>Department of Organic Chemistry  
Charles University Prague  
Czech Republic

<sup>c</sup>Department of Inorganic Chemistry  
Charles University Prague  
Czech Republic

<sup>d</sup>Department of Analytical Chemistry  
Institute of Chemical Technology  
Prague  
Czech Republic

<sup>e</sup>Department of Chemical Physics and Optics  
Faculty of Mathematics and Physics  
Charles University Prague  
Czech Republic

distribution is crucial. Knowledge of the dependence of PS morphology on preparation conditions thus plays a decisive role in the search for effective derivatization methods of PS surfaces for sensor applications.

## 2. Experimental

PS samples were prepared by anodic etching of crystalline Si wafer (CZ, boron doped, (100),  $\sim 10 \Omega\text{cm}$ , ON Semiconductors) in a HF (50 wt.%) and absolute ethanol mixture, composition varied from 3:1 to 1:3 volume ratio. The current density varied within the interval  $1\text{--}20 \text{ mA cm}^{-2}$ , anodization time was 60 min. Porosity and thickness of PS samples were determined by gravimetric methods [15]. Infrared spectra were measured by means of a Fourier transform Nicolet Magna 760 spectrometer operated in transmission mode. The morphology of PS samples was observed by means of a JEOL JSM 6700F NT scanning electron microscope (SEM); the detailed structure was determined by means of a 200 kV TOPCON high resolution transmission electron microscope (HR TEM).

Gas-phase measurements of the photoluminescence PS sensor response were performed in a laboratory-made bulk optode operating with nitrogen as a carrier gas. Photoluminescence was excited either by UV LED (RLT370-10, 370 nm,  $\sim 1 \text{ mW/cm}^2$ ) or a cw Ar<sup>+</sup>-laser (457.9 nm,  $30 \mu\text{W/cm}^2$ ), detected in a perpendicular direction by means of a emission monochromator, detected by a photomultiplier and processed with a Stanford SR830 lock-in amplifier. Measurements of the photoluminescence sensor response of porous silicon in a liquid phase were performed in a slightly modified set-up. The porous silicon sample was fixed in a bulk optode immersed in n-hexane. The excitation beam and photoluminescence were directed to and from the porous silicon sample by means of a fiber optics luminescence probe.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Dependence of Porous Silicon Morphology and Chemical Composition on Fabrication Parameters

Photoluminescence properties of PS are closely related to the sample morphology and porosity. We performed a detailed study of the dependence of these parameters on fabrication conditions. PS samples were prepared at various HF concentrations and current densities and the resulting porosity, thickness, morphology and photoluminescence were studied [16]. Based on experimental results, we found two effective ways

of controlling the sample porosity – through the HF concentration and through the current density. However, no direct link between photoluminescence properties (spectral distribution, position of spectral maximum) and total porosity was observed.

According to the quantum confinement mechanism, with increasing porosity of PS the mean size of silicon nanostructures is expected to become smaller and the PL spectral maximum should shift to the blue. Photoluminescence spectra of selected PS samples are presented in Fig. 1. We can see that the PL maximum shifts substantially to lower wavelengths with decreasing HF concentration in the etching solution (Fig. 1a); the observed PL blue shift due to the increased current density is about one order of magnitude smaller (Fig. 1b). On the basis of the experimental data obtained we can conclude that the total porosity of the porous layer is not directly linked with the mean size of silicon nanostructures that are responsible for visible photoluminescence.

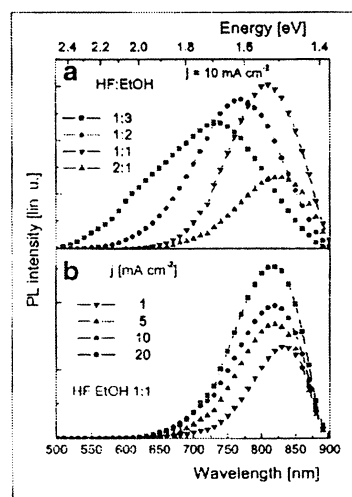


Fig. 1. (a) Room temperature photoluminescence spectra of porous silicon films prepared at various HF concentrations in etching solutions (current density  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , anodization time 60 min); (b) photoluminescence spectra of porous silicon films prepared at various current densities (HF/ethanol = 1:1, anodization time 60 min). Spectra were excited with a Ar<sup>+</sup> laser (457.9 nm, excitation power  $\sim 30 \mu\text{W cm}^{-2}$ ).

Observed PL maximum shifts for PS prepared under different conditions were also correlated with PS surface morphology as observed by electron microscopy. We may conclude that PS samples prepared at the same HF concentration revealed simi-

lar morphology under the electron microscope (not shown) irrespective of the selected current density, whereas substantial differences in morphology of the porous layer were observed for samples prepared at different HF concentrations. Fig. 2 shows cross-sectional SEM views of three samples prepared at HF concentrations 12.5%, 16.7%, and 25% (current density  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , anodization time 60 min) – samples are denoted A, B, and C. For PS sample A the pores were wide with the walls partially cracked. For sample B prepared at higher HF concentration the pores were substantially thinner, which was reflected in a relatively large red shift in the PL spectrum (see Fig. 1). The finest, but most easily destructible porous structure was observed for PS sample C prepared in the most concentrated HF solution. Accordingly, this sample shows the most significant red shift of the PL maximum. A similar relation between sample porosity and PL shift was reported by Bessaïs *et al.* [17].

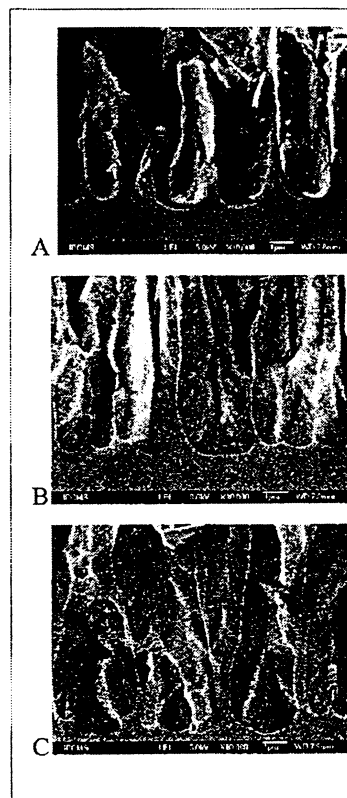


Fig. 2. Cross-sectional electron micrographs of porous films and details of pore morphology for porous silicon samples A, B, and C

### 3.2. Sensor Response of Porous Silicon in Gas- and Liquid Phases

The photoluminescence sensor response of PS was measured for a homologous set of linear alcohols from methanol to 1-hexanol in gas and liquid phases. The measurement was accomplished by recording the photoluminescence intensity at selected wavelengths as a function of elapsed time when various amounts of analytes were repeatedly introduced and rinsed out of the system. As examples, time records of the photoluminescence intensity for 1-hexanol in gas phase and methanol in liquid phase are shown in Fig. 3 and Fig. 4.

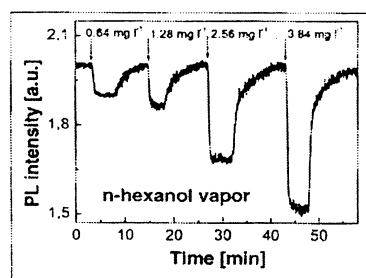


Fig. 3. Variations of photoluminescence intensity of standard porous silicon in the presence of various amounts of 1-hexanol in the gas phase. Emission wavelength  $\lambda = 700$  nm.

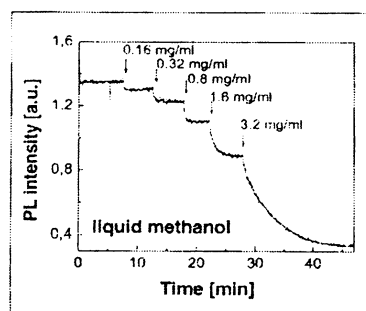


Fig. 4. Variations of photoluminescence intensity of standard porous silicon in the presence of various amounts of methanol in the liquid phase. Emission wavelength  $\lambda = 700$  nm.

The magnitude of photoluminescence quenching depends on analyte concentration. From the time records of photoluminescence intensity we determined calibration curves – a relative decrease of PL intensity as a function of analyte concentration (see Fig. 5 for analytes in gas phase and Fig. 6. for analytes in liquid phase). From the linear part of the calibration curves we determined the fundamental sensor param-

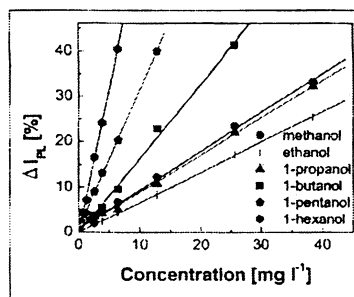


Fig. 5. Sensor response of standard porous silicon as a function of concentration for n-alcohols in the gas phase. Emission wavelength  $\lambda = 700$  nm.

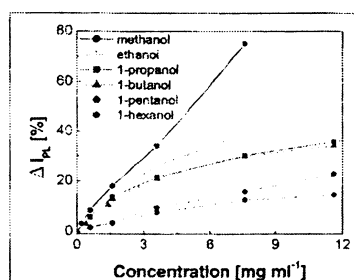


Fig. 6. Sensor response of standard porous silicon as a function of concentration for n-alcohols in the liquid phase. Emission wavelength  $\lambda = 700$  nm.

eters: limit of detection, sensitivity, and linear dynamic range [18].

As it follows from the evaluated quantitative data, the photoluminescence response of PS to analytes in the gas phase is characterized by a nearly monotone increase of sensitivity with the length of alcohol chain; the behavior of sensitivity towards the same analytes in liquid phase is the opposite. Such different sensor behavior can be explained by considering both the factors affecting the extent of luminescence quenching by a given structure and the actual concentration of the analyte in the porous matrix.

Photoluminescence quenching of PS in liquid phase can be explained by the dielectric quenching mechanism [19]. The probability of radiative recombination of excitons in PS depends on the effective dielectric constant inside the porous matrix. With increasing effective dielectric constant the Coulombic force between electron and hole as well as their recombination probability are lowered. Values of sensor sensitivity to studied alcohols in the liquid phase as a function of dielectric constant are presented in Fig. 7. A very good correlation between photoluminescence quenching and dielectric constant of alcohols was observed.

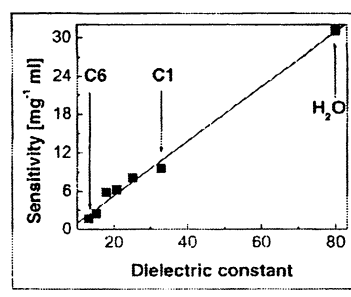


Fig. 7. Dependence of the sensor sensitivity of standard porous silicon as a function of the dielectric constant of linear alcohols in the liquid phase

The behavior of sensor response to linear alcohols in the gas phase is more complex and cannot be explained by the dielectric quenching mechanism only. In PS a broad distribution of pores with diameters of the order of 1–100 nm is present [20]. Alcohol vapors in the gas phase interact with the porous matrix and their concentration inside the matrix is determined primarily by the capillary condensation effect [21]. The real concentration of alcohol inside the porous matrix is therefore different from the nominal concentration in the gas phase. In a first approximation we can estimate the magnitude of the equilibrium concentration of analyte in the porous matrix by means of a gas phase concentration and analyte vapor pressure. We assume that the analyte concentration in pores for a given analyte gas phase concentration increases with decreasing saturated vapor pressure. The values of sensor response sensitivity as a function of the reciprocal value of saturated vapor pressure are depicted in Fig. 8. The observed correlation explains well why the gas phase sensor sensitivity for 1-hexanol is much higher than for methanol [22].

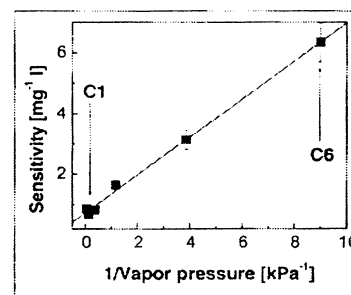


Fig. 8. Dependence of the sensor sensitivity of standard porous silicon on the reciprocal value of vapor pressure of linear alcohols in the gas phase

### 3.3. Sensor Response of Surface Modified Porous Silicon

Chemical modifications of the PS surface were performed by wet oxidation and hydrosilylation reaction with methyl 10-undecanoate and hemin [18]. We performed measurements of the photoluminescence response with chemically modified samples of PS for the set of  $C_1$ – $C_6$  linear alcohols in the gas phase. In comparison to the original PS, the sensor response of the methyl 10-undecanoate-derivatized PS sample was unusually low for lower alcohols. Such observations suggest that methyl 10-undecanoate groups on the PS surface interact with alcohol molecules hindering them from penetration inside the porous matrix. The modified sensor response can be simply quantified by the ratio of sensor sensitivity,  $S_B$ , of surface-derivatized PS to sensitivity,  $S_A$ , of as-prepared PS towards the selected analyte. As it follows from the Table, the value of  $S_B/S_A$  monotonically decreases with increasing length of alcohol chain, thus indicating a molecular recognition effect of the surface-modified PS towards n-alcohol vapors. From the structural features of the interacting species we propose that the most probable driving force behind the molecular recognition is the polar interaction between -OH groups of alcohol and C=O groups of 10-undecanoate methylester.

Recently we performed further modifications of the porous silicon surface – physical adsorption of cobalt phthalocyanine [23] and electrodeposition of polypyrrole [24]. All these surface modifications significantly altered the photoluminescence sensor response and substantially improved its operational stability.

### 4. Conclusion

The dependence of photoluminescence properties and morphology of porous silicon on fabrication parameters was studied and the influence of current density and electrolyte composition on sample porosity and morphology was determined.

Porous silicon photoluminescence quenching in presence of organic analytes in gas and liquid phases was investigated. The photoluminescence quenching mechanism is consistent with the model of exciton dielectric quenching. This mechanism fully explains the response to various analytes in the liquid phase. The magnitude of the sensor response in the gas phase depends on the thermodynamic equilibrium concentration of the analyte in the porous silicon matrix controlled by the capillary condensation effect.

Derivatization of the PS surface with methyl 10-undecanoate strongly modifies the PL response of the PS sensor in the presence of vapors of lower alcohols as compared to as-prepared PS sensor. The relative change of the PL response scales with the polarity strength of the analyte. Polar interaction between the hydroxyl group of alcohols and the carbonyl group of methyl 10-undecanoate molecules at the PS surface is the dominant mechanism of molecular recognition.

### Acknowledgement

Parts of this work were financially supported by projects GACR203/03/0900, GAUK424/2004/Ch and MSM0021620835.

Received: February 8, 2005

- [1] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 1046.
- [2] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, *J. Luminesc.* **1993**, *57*, 271.
- [3] L.T. Canham, in 'Properties of Porous Silicon', Ed. L.T. Canham, EMIS Datareview No. 18, INSPEC, London, **1997**, p. 44.
- [4] M.J. Sailor, in 'Properties of Porous Silicon', Ed. L.T. Canham, EMIS Datareview No. 18, INSPEC, London, **1997**, p. 364.
- [5] R.L. Smith, S.D. Collins, *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, R1.
- [6] M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck, C. Jäger, W. Jäger, H. Föll, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, E267.
- [7] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, N. Gabouze, S. Fellah, R.B. Wehrspohn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, C511.
- [8] M. Christophersen, J. Carstensen, K. Voigt, H. Föll, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2003**, *197*, 34.
- [9] S. Lust, C. Levy-Clement, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, C338.
- [10] D.J. Blackwood, Y. Zhang, *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 623.
- [11] T. Holec, T. Chvojka, I. Jelínek, J. Jindřich, I. Němec, I. Pelant, J. Valenta, J. Dian, *Mat. Sci. Eng. C* **2002**, *19*, 251.
- [12] M.J. Sailor, E.J. Lee, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 783.
- [13] J.M. Buriak, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271.
- [14] W. Göpel, in 'Sensors', Vol. 8, Eds. H. Meixner, R. Jones, WCH Weinheim, **1995**, p. 295.
- [15] D. Brumhead, L.T. Canham, D.M. Seekings, P.J. Tufton, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 191.
- [16] J. Dian, A. Macek, D. Nižňanský, I. Němec, V. Vrkoslav, T. Chvojka, I. Jelínek, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *238*, 169.
- [17] B. Bessais, O. Ben Younes, H. Ezzaouia, N. Mliki, M.F. Boujmil, M. Oueslati, R. Bennaceur, *J. Luminesc.* **2000**, *90*, 101.
- [18] T. Chvojka, T. Holec, I. Jelínek, I. Němec, J. Jindřich, M. Lorenc, J. Koutníková, V. Král, J. Dian, in 'Photonics, Devices and Systems II', Eds. M. Hrabovský, D. Sederáková, P. Tománek, Proc. SPIE Vol. 5036, **2003**, 51.
- [19] S. Fellah, R.B. Wehrspohn, N. Gabouze, F. Ozanam, J.N. Chazaiviel, *J. Luminesc.* **1999**, *80*, 109.
- [20] L.T. Canham, in 'Properties of Porous Silicon', Ed. L.T. Canham, EMIS Datareviews Series No. 18, INSPEC, London **1997**, p. 83.
- [21] S.J. Gregg, K.S.W. Singh, 'Adsorption, surface area and porosity', Academic Press, London **1967**.
- [22] T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelínek, J. Jindřich, M. Lorenc, J. Dian, *Sens. & Actuators B* **2004**, *100*, 246.
- [23] V. Vrkoslav, I. Jelínek, M. Matocha, V. Král, J. Dian, submitted to *Mat. Sci. Eng. C*.
- [24] V. Vrkoslav, I. Jelínek, G. Broncová, H. Březnová, V. Král, J. Dian, *Chem. Lett.* **2004**, *93*, 1639.

Table. Sensitivity of as-prepared ( $S_A$ ) and methyl 10-undecanoate derivatized porous silicon ( $S_B$ ) and discrimination ratio  $S_B/S_A$

Analyte	$S_A$ [ $g^{-1}$ l]	$S_B$ [ $g^{-1}$ l]	$S_B/S_A$
methanol	0.577	0.195	0.251
ethanol	0.545	0.174	0.216
1-propanol	0.921	0.271	0.357
1-butanol	0.949	0.427	0.481
1-pentanol	1.128	0.541	0.462
1-hexanol	1.317	0.600	0.533

# SENZOR CHEMICKÝCH LÁTEK NA BÁZI PORÉZNÍHO KŘEMÍKU ZALOŽENÝ NA SOUČASNÉM MĚŘENÍ ZHÁŠENÍ LUMINISCENCE A ZKRÁCENÍ DOBY DOHASÍNANÍ LUMINISCENCE

V. Vrkoslav, I. Jelínek

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2,*

*J. Dian, Katedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2*

## Úvod

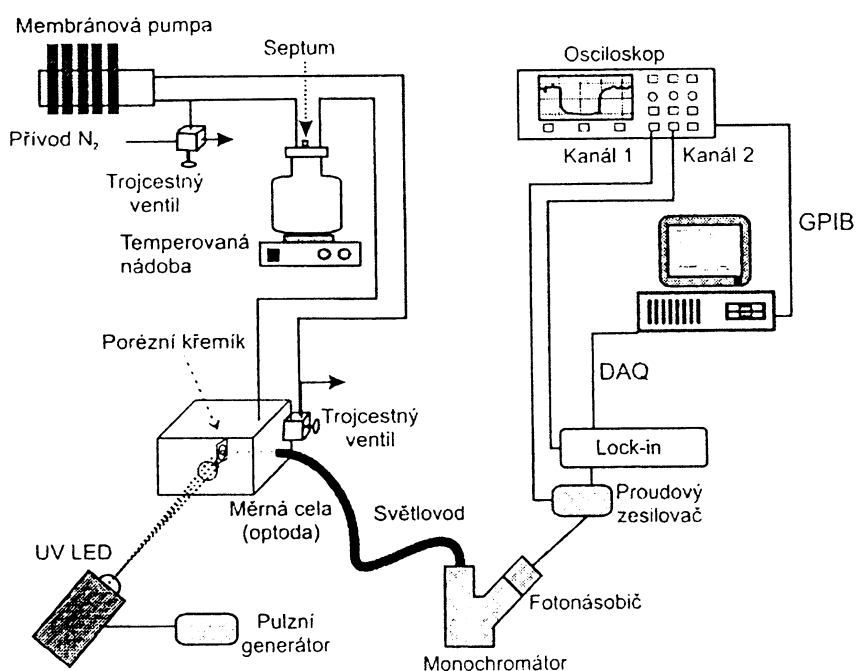
Porézní křemík je od objevu své intenzivní fotoluminiscence v roce 1990 [1] jedním z nejintenzivněji studovaných materiálů. Hlavním důvodem je skutečnost, že se jedná o materiál na bázi křemíku, na kterém je založena současná mikroelektronika. Porézní křemík je tedy materiál kompatibilní s technologií současné mikroelektroniky a lze ho snadno integrovat na křemíkovém čipu. Krystalický křemík je polovodič s nepřímým zakázaným pásem o velikosti 1.12 eV, jeho fotoluminiscence je v blízké infračervené oblasti a při pokojové teplotě je extrémně slabá. Původem viditelné fotoluminiscence v porézním křemíku jsou nanostrukturní útvary, které vznikají v průběhu elektrochemického leptání krystalického křemíku. V důsledku kvantového rozměrového jevu dochází jednak k rozšíření zakázaného pásu, jednak k postupné změně jeho struktury z nepřímé na přímou. Nanostrukturní útvary v porézním křemíku tak odpovídají za posun fotoluminiscence do viditelné oblasti spektra a za značný nárůst kvantového výtěžku fotoluminiscence (jednotky až desítky procent). U nanostrukturních útvarů hrají, vzhledem k svému relativnímu zastoupení, atomy v blízkosti povrchu velmi významnou roli. Fyzikální a chemické vlastnosti porézního křemíku závisí na přítomnosti různých látek v blízkosti povrchu. V této práci byla studována závislost parametrů fotoluminiscence – intenzitě fotoluminiscence a doby dohasínání fotoluminiscence – na přítomnosti chemických látek s cílem zvýšení selektivity sensorové odezvy porézního křemíku. Další zvýšení selektivity fotoluminiscenční odezvy bylo dosaženo chemickou modifikací povrchu porézního křemíku.

## Experimentální část

Vzorky porézního křemíku byly připraveny anodických leptáním krystalického křemíku (p-typ, vodivost  $\sim 10 \Omega\text{cm}$ , orientace  $\langle 100 \rangle$ ) ve směsi HF:EtOH=1:2.5 při proudové hustotě  $10 \text{ mA/cm}^2$  po dobu 30

min. Povrch porézního křemíku byl modifikován hydrosilylací methyl-10-undecanoátem. Vysušený vzorek porézního křemíku byl ponořen do reakční směsi obsahující methyl-10-undecanoát a hexan (v poměru 1:5) zbavené rozpuštěného kyslíku probubláváním argonem po dobu dvou hodin. Reakce probíhala fotochemicky při ozařování UV zářením ze rtuťové výbojky po průchodu interferenčním filtrem 365 nm. Oxidovaný vzorek porézního křemíku byl připraven ponořením do 30 % roztoku  $H_2O_2$  po dobu 60 minut. Modifikované vzorky byly vysušeny v evakuovaném exsikatoru.

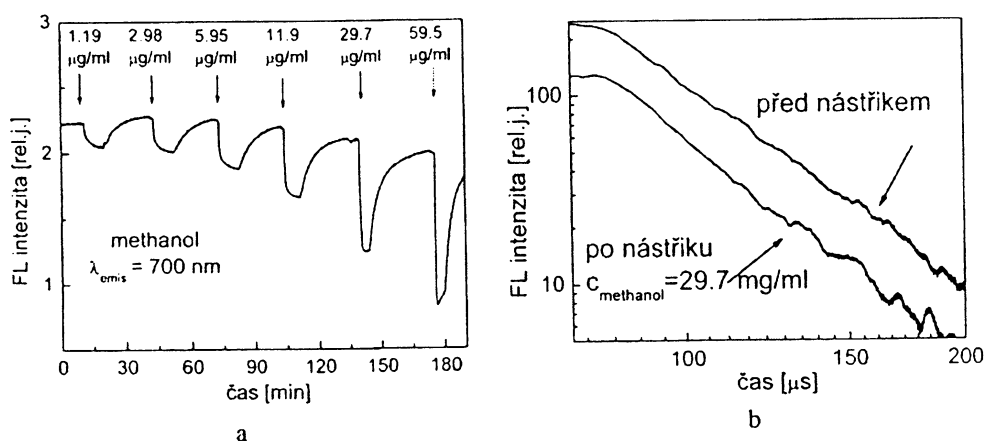
Měření parametrů fotoluminiscenční odezvy – intenzity a doby dohasínání – byla prováděna na aparatuře uvedené na obr. 1. Zdrojem budícího záření byla pulzně buzená UV LED dioda o vlnové délce 375 nm. Fotoluminiscence byla analyzována monochromátorem Jobin Yvon HT20 a detegována fotonásobičem Hamamatsu R3896. Pulzní buzení ( $f \approx 500\text{Hz}$ ), proudový předzesilovač a využití synchronní detekce (LockIn SR830) umožňovaly současné měření intenzity a časového průběhu fotoluminiscence (osciloskop Tektronix 3052B) v průběhu doby jednoho pulzu ( $\approx 2\text{ ms}$ ). Vzorek byl umístěn v optodě, která byla spojena se systémem dávkování definovaných koncentrací studovaných analytů.



**Obr. 1** Sensorová aparatura pro současné měření intenzity a doby života fotoluminiscence.

## Výsledky a diskuse

Závislosti změn intenzity fotoluminiscence porézního křemíku pro různé koncentrace methanolu v systému jsou uvedeny na obr. 2a, na obr. 2b je znázorněn průběh dohasínání fotoluminiscence před a po nástřiku methanolu o koncentraci  $c=29,7 \mu\text{g/ml}$ . Ze závislosti intenzity fotoluminiscence standardního porézního křemíku při různých koncentracích analytu plyne, že s rostoucí koncentrací analytu roste zhášení luminiscence. Při vysokých koncentracích analytů dochází díky omezené sorpční kapacitě vzorku k saturaci signálu. Míra zhášení fotoluminiscence v plynné fázi závisí na fyzikálních vlastnostech sledovaných analytů – dielektrické konstantě a tlaku nasycené páry [2]. Pro srovnání míry zhášení různých analytů jsou na obr. 3a vyneseny závislosti relativního zhášení fotoluminiscence v závislosti na koncentraci vybraných analytů, na obr. 3b jsou odpovídající závislosti doby dohasínání fotoluminiscence na koncentraci.



**Obr. 2a** – časový průběh intenzity fotoluminiscenční sensorové odezvy standardního porézního křemíku na různé koncentrace methanolu v plynné fázi, **2b** – časový průběh dohasínání fotoluminiscence standardního porézního křemíku bez přítomnosti analytu a pro koncentraci methanolu  $c=29.7 \mu\text{g/ml}$ .

Ze závislosti zhášení fotoluminiscence na koncentraci pro vybrané analyty plyne, že nejvíce zháší fotoluminiscenci vyšší alkoholy, značně zháší toluen a velmi málo zháší nepolární látky. Poločas doby dohasínání fotoluminiscence,  $\tau$ , značně závisí na stupni oxidace porézního křemíku. Z obr. 3b plyne, že doba dohasínání vzorku standardního porézního křemíku závisí na stupni oxidace – s rostoucí oxidací povrchu se postupně prodlužuje. Pro studované

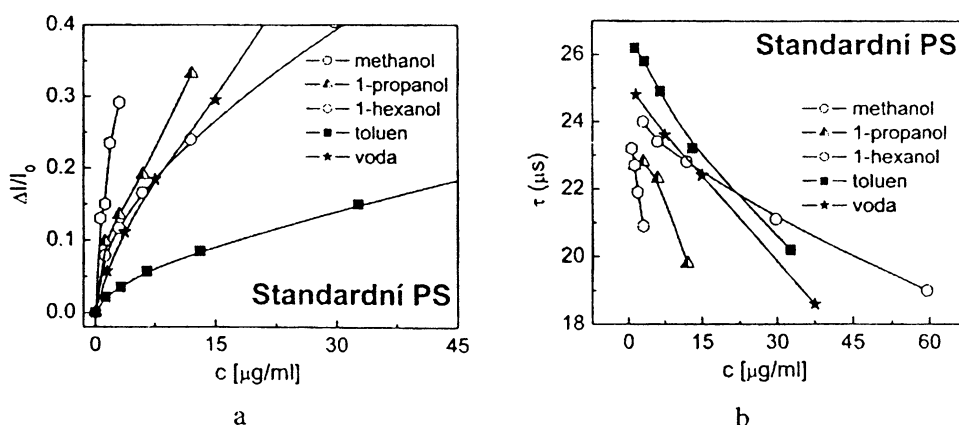


analyty se doba dohasínání s koncentrací nejvíce zkracovala pro vyšší alkoholy, střední sílu zkracování doby života vykazovaly nižší alkoholy a aromatické uhlovodíky (toluen, xylen) a nejmenší zkracování doby života s koncentrací bylo opět pozorováno pro málo polární organické látky. Pro určení časové konstanty dohasínání fotoluminiscence porézního křemíku byl použit model disperzní kinetiky, kterému odpovídá natažená exponenciála („stretched exponential“) [3]:

$$I(t) = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (1)$$

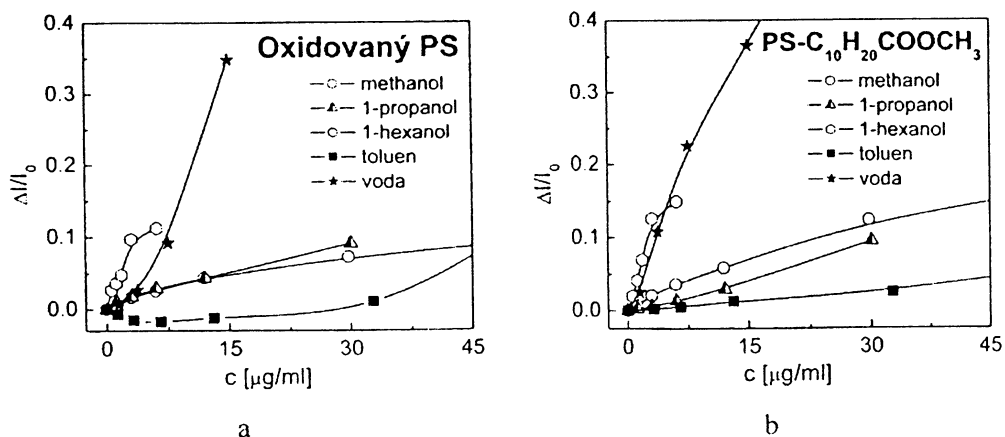
kde  $t$  je čas,  $I_0$  intenzita fotoluminiscence v čase  $t = 0$  (v okamžiku přerušení excitace vzorku) a  $I(t)$  intenzita fotoluminiscence v čase  $t$  po přerušení excitace vzorku.

Parametr  $\beta$  (disperzní parametr) se pohybuje v rozmezí 0-1, pro daný vzorek standardního porézního křemíku byla stanovena hodnota  $\beta=0,79$ , pro oxidovaný vzorek  $\beta=0,83$  a pro vzorek derivatizovaný methyl 10-undecenoátem  $\beta=0,81$ . Pro vyšší koncentrace detegovaných analytů byla v důsledku nízké intenzity fotoluminiscence doba dohasínání určena se značnou chybou, tyto hodnoty nebyly zahrnuty do dalšího vyhodnocení.



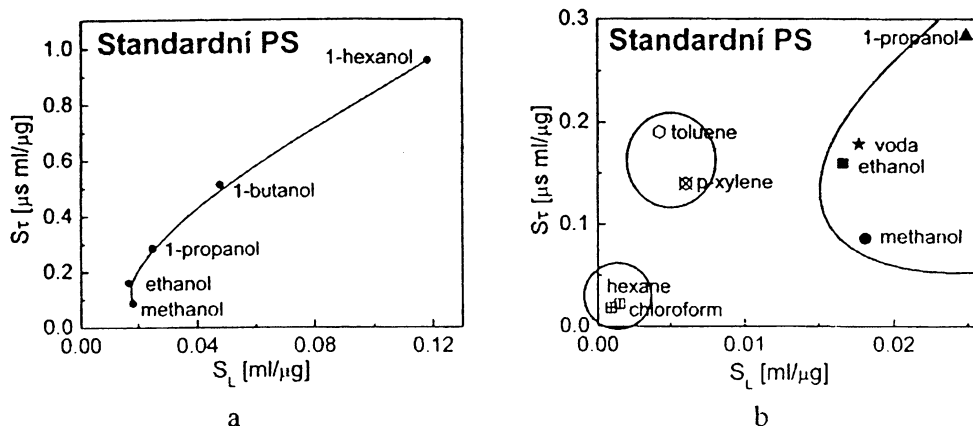
**Obr. 3a** – koncentrační závislost zhášení intenzity fotoluminiscence standardního porézního křemíku pro vybranou skupinu analytů, **3b** – koncentrační závislost doby dohasínání fotoluminiscence standardního porézního křemíku.

Chemická derivatizace vzorků se projevila interakcí detegovaných analytů s povrchem porézního křemíku. Sensorová odezva byla nižší ve srovnání se standardním porézním křemíkem a v důsledku interakce analytů s povrchem byly pozorovány značné odchylky v závislosti na polaritě sledovaných analytů [4].



**Obr. 4** – koncentrační závislost zhášení intenzity fotoluminiscence oxidovaného porézního křemíku (a) a porézního křemíku derivatizovaného methyl 10-undecenoátem (b) pro vybranou skupinu analytů.

Kvantitativní srovnání odezvy jednotlivých analytů lze nejjednodušeji provést pomocí citlivosti sensorové odezvy – absolutní hodnoty směrnice koncentrační závislosti. Na obr. 5 jsou uvedeny korelační závislosti citlivosti sensorové odezvy poklesu intenzity fotoluminiscence  $S_L$  a zkracování doby dohasínání  $S_\tau$  pro měřené analyty. Z obrázku je patrné, že jednotlivé analyty vykazují různou odezvu při měření intenzity a doby dohasínání fotoluminiscence. Pro sledované lineární alkoholy byla pozorována přibližně lineární korelace mezi zhášením fotoluminiscence a zkracováním doby života fotoluminiscence (obr. 5a). Při srovnání různých skupin organických látek byly pozorovány nízké hodnoty citlivosti sensorové odezvy  $S_L$  a  $S_\tau$  na málo polární alifatické látky (alkany, halogenalkany), vyšší hodnoty poměru citlivostí  $S_\tau/S_L$  pro aromatické uhlovodíky a vyšší hodnoty citlivostí  $S_L$  a  $S_\tau$  sensorové odezvy na silně polární látky (alkoholy).



**Obr. 5a** – korelace citlivostí sensorové odezvy pro lineární alkoholy, **b** – korelace citlivostí sensorové odezvy pro vybrané skupiny organických látek.

Chemická derivatizace povrchu porézního křemíku a duální detekce fotoluminiscenčních parametrů umožňují zvýšení selektivity sensorové odezvy na vybrané skupiny detegovaných látek. Vzhledem ke kompatibilitě s křemíkovou mikroelektronikou má porézní křemík velký potenciál pro aplikace v elektronických nosech pro detekci širokého spektra organických látek.

### Poděkování

Autoři děkují grantové agentuře ČR (grant GAČR 203/03/0900) a grantové agentuře Univerzity Karlovy (grant GAUK424/2004/Ch) za finanční podporu.

### Literatura

- 1 I. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046.
- 2 J. Dian, T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelínek, phys. stat. sol. (c) **2** (2005) 3481.
- 3 J. Kudrna, P. Bartošek, F. Trojánec, I. Pelant, P. Malý, J. Lumin. **72-74** (1997) 347.
- 4 I. Jelínek, T. Chvojka, V. Vrkoslav, J. Jindřich, M. Lorenc, D. Nižňanský, I. Němec, V. Král, J. Dian, Chimia **59** (2005) 222.



# Polypyrrole-functionalized porous silicon for gas sensing applications

V. Vrkoslav<sup>a</sup>, I. Jelínek<sup>a</sup>, G. Broncová, V. Král<sup>b</sup>, J. Dian<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Charles University Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, Hlavova 2030, CZ-128 40 Prague 2, Czech Republic

<sup>b</sup> Institute of Chemical Technology, Technická 5, CZ-166 28 Prague 6, Czech Republic

<sup>c</sup> Charles University Prague, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Chemical Physics and Optics, Ke Karlovu 3, CZ-121 16 Prague 2, Czech Republic

Available online 17 October 2005

## Abstract

Electrodeposition of polypyrrole film on porous silicon surface was used to improve its photoluminescence properties for sensing of chemical species in gas phase. Photoluminescence quenching sensor response was measured for water and a homologous set of linear alcohols in gas phase. We observed modified photoluminescence quenching response from polypyrrole-modified porous silicon as compared with as-prepared porous silicon. For as-prepared porous silicon samples, the dependence of photoluminescence quenching on analyte concentration revealed Stern–Volmer behavior. Concentration dependence of photoluminescence quenching response of polypyrrole-modified samples for water and methanol exhibited Stern–Volmer behavior as well, for C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> linear alcohols a period of photoluminescence enhancement on the concentration dependence onset followed by photoluminescence quenching at higher concentrations was observed. The interval of photoluminescence enhancement response from polypyrrole-modified samples was continuously decreasing with the length of alcohol chain. Dramatic reduction of sensor photoluminescence response to lower alcohols was attributed to strong interaction with polypyrrole surface layer and suppressed analyte penetration into porous matrix. Operational stability of polypyrrole-modified porous silicon was improved as compared to as-prepared porous silicon.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Porous silicon; Photoluminescence; Sensor; Polypyrrole; Alcohols; Water

## 1. Introduction

Porous silicon (PS) exhibits unexpected physical properties as compared to crystalline silicon due to its porous structure and quantum confinement in low-dimensional structures formed in the course of electrochemical or chemical etching. The most important property of porous silicon is its bright visible photoluminescence observed for the first time by Canham in 1990 [1]. The porous structure is highly advantageous for optical sensors of chemical species based on porous silicon photoluminescence quenching. Reversible PL quenching was demonstrated for various systems in gas and liquid phases [2–5]. Practical applications of PS-based sensors are limited by insufficient operational stability due to slow oxidation and low selectivity toward chemical compounds. Stabilization of PS surface through the substitution or surface layer protection of highly reactive Si–H bonds have been made by various routes [6,7]. Polypyrrole is a conducting polymer with a wide

applicability in various fields of research [8]. It has been extensively studied in connection with an effort to form adhering electrical contacts on PS [9,10]. Electrochemically prepared polypyrrole layer covers the outer surface of PS and also fills the core of pores. Due to its chemical stability, polypyrrole seems to be an efficient protective agent improving physical and chemical properties of porous silicon. In this report, we present preliminary results of systematic measurements of photoluminescence intensity changes of as-prepared and polypyrrole-modified porous silicon in the presence of various amounts of studied analytes in gas phase. For surface-modified PS, we observed strong interaction between polypyrrole layer and analyte. The strength of interaction depended on the analyte polarity and wettability of polypyrrole layer. This interaction resulted in dramatic change of photoluminescence response in the presence of chemical species as compared to as-prepared porous silicon.

## 2. Experimental

Porous silicon samples were prepared by anodic etching of crystalline Si substrate ((100) orientation, p-type, boron

\* Corresponding author. Tel.: +420 2 2191 1268; fax: +420 2 2191 1249.  
E-mail address: [dian@karlov.mff.cuni.cz](mailto:dian@karlov.mff.cuni.cz) (J. Dian).

doped,  $\sim 10 \Omega \text{ cm}$ ) in a HF (50%):ethanol mixture (1:2.5) at current density  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  for 60 min. The counter-electrode was a platinum rotation electrode and the back of the Si wafer was connected to stainless steel counter-electrode with the aluminum strip. The porosity of the porous silicon layers was about 80% and the thickness was about  $10 \mu\text{m}$  (as determined by gravimetric method [11]). After etching, the samples were repeatedly rinsed with ethanol and dried in evacuated desiccator for 24 h. For polypyrrole electrodeposition, we used cyclic voltammetry technique. At first, the voltage at porous silicon sample was varied within the interval from  $-0.2 \text{ V}$  to  $+1.2 \text{ V}$  in  $0.05 \text{ M}$  tetrabutylammonium perchlorate/acetonitrile supporting electrolyte at the scan rate of  $100 \text{ mV/s}$  for 5 min (Fig. 1a-I). Then pyrrole was added to the solution to the final concentration of  $0.1 \text{ M}$  and electrodeposition was performed for 30 min. The growth of polypyrrole layer on porous silicon surface is evident from voltammograms in Fig. 1a-II. After removal from the solution, the PS samples were dried under the gentle stream of argon for 30 min and stored in evacuated desiccator. Measurements of photoluminescence quenching response in gas phase were performed in an adapted photoluminescence setup [12]. Porous silicon sample was placed in a bulk optode employed in a closed flow-injection system operating with nitrogen as a carrier gas. Measurements of concentration dependence of sensor response were performed by introducing controlled amounts of liquid analyte into the stream of carrier gas. PS photoluminescence was excited by a  $375\text{-nm}$  UV LED ( $\leq 1 \text{ mW cm}^{-2}$ ), collected in a perpendicular direction by means of a glass fiber connected to an emission monochromator, detected by a photomultiplier and processed with a lock-in amplifier. Infrared transmission spectra were measured by means of Fourier transform Nicolet Magna 380 spectrometer.

### 3. Results and discussion

Surface of freshly prepared porous silicon is covered mainly by Si–H bonds. During polypyrrole electrodeposition on PS surface, these bonds are partly oxidized and afterwards polymerization process is started [9]. Chemical changes during these processes are documented in Fig. 2a. Infrared spectra confirm that the process of anodic electropolymerization of pyrrole on PS surface in the absence of fluoride ions is accompanied with a significant oxidation, as it is indicated by the decrease of  $\nu_{\text{Si-H}}$  and increase of  $\nu_{\text{Si-O}}$  valence bends. Unlike standard unmodified PS, polymer-coated PS surface seems to be resistant against further oxidation in course of sensor measurements. The rest of Si–H bonds remained unchanged in course of long-term exposition of irradiated PS surface to vapors of chemical species.

We performed measurements of photoluminescence quenching in the presence of controlled amounts of water and linear  $\text{C}_1\text{--C}_6$  alcohols in gas phase with both standard and polypyrrole-modified PS samples. Photoluminescence quenching was measured at a wavelength near the PL maximum (PL spectra of measured samples are in Fig. 5) as a function of time. In Fig. 2, there are changes of PL intensity in time when various amounts of water were added and removed from the system. For all analyte concentration, we can see relatively fast decrease of PL intensity and subsequent stabilization of PL at a new intensity level. For low concentrations of water, we observed slow drift of the new baseline for both standard and polypyrrole-modified porous silicon sample. We can attribute this drift to increase of PS surface wettability due to slow photochemical oxidation in the presence of water [13]. This effect—slow oxidation of PS surface—was more pronounced in standard PS than in surface-modified PS. For lower analyte concentrations, we observed

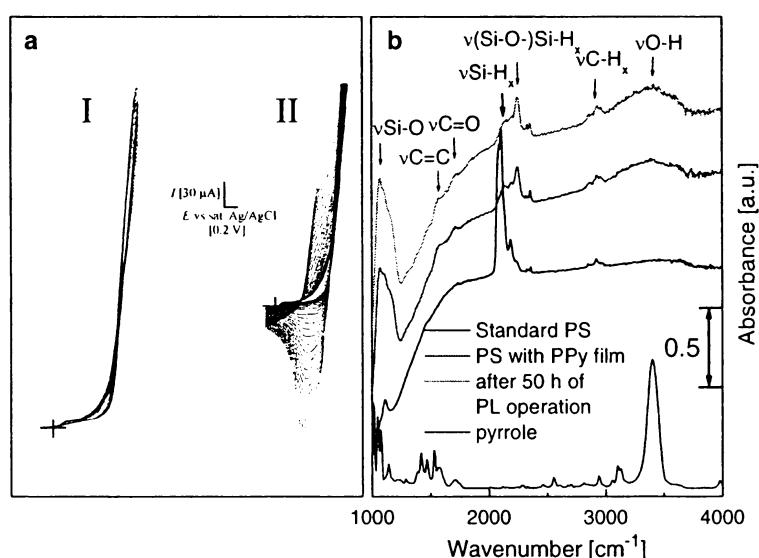


Fig. 1. (a) I—voltammogram of porous silicon sample in  $0.05 \text{ M}$  tetrabutylammonium perchlorate/acetonitrile supporting electrolyte without pyrrole (A) and with added  $0.1 \text{ M}$  pyrrole (B), scan  $-0.2\text{--}1.2 \text{ V}$  ( $100 \text{ mV/s}$ ), overall time of electrodeposition  $t=30 \text{ min}$ . (b) Characterization of porous silicon sample after preparation, electrodeposition of polypyrrole layer and after 2 days of continuous operation by means of infrared transmission; the spectrum of pyrrole monomer attached for comparison.

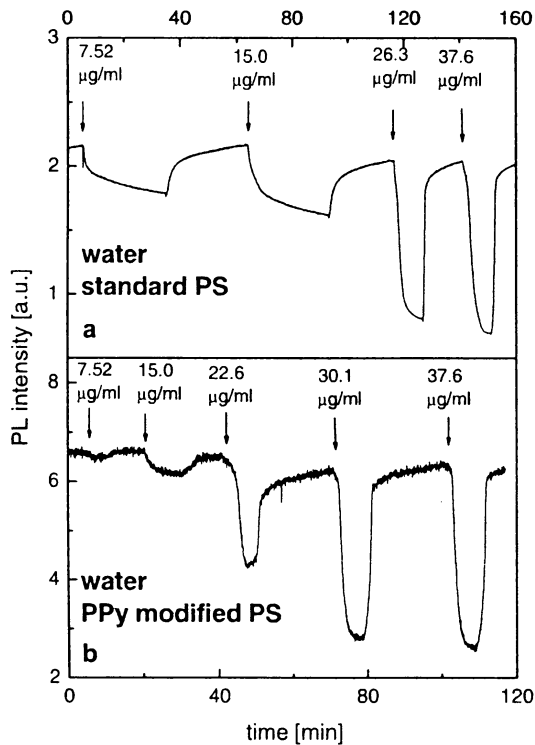


Fig. 2. Variations of photoluminescence intensity near PL maximum during sensing of water vapors at various concentrations with (a) as-prepared and (b) polypyrrole-modified PS samples.

nearly linear behavior of PL quenching response with concentration, for higher analyte concentrations the saturation of PL response was observed.

The quenching response from polypyrrole-modified PS was substantially changed in case of alcohols. For methanol, we observed very small PL quenching response, time evolution was similar to standard PS. Starting with ethanol the response from surface modified PS differs in two ways: (1) In the presence of small concentrations of 1-pentanol, we observed permanent photoluminescence enhancement. (2) For higher concentrations of 1-pentanol, we observed PL enhancement followed by PL quenching. In Fig. 3a and b, there are depicted photoluminescence responses for as-prepared and polypyrrole-modified PS to various amounts of 1-pentanol.

In order to compare the quenching strength and better understand the dependence of PL response from our PS sensor elements as a function of concentration, we depicted Stern–Volmer plots for the set of studied analytes (Fig. 4). For standard PS, we can see nearly linear behavior for low concentrations of analyte, for polypyrrole-modified PS substantially modified responses were observed. The quenching response of methanol was very low even at relatively high concentrations, starting with ethanol a PL enhancement was observed. The concentration interval of PL enhancement was continuously narrowing with the length of alcohol (Fig. 4b).

The primary mechanism responsible for photoluminescence quenching of standard macroporous PS employs phenomena of exciton dielectric quenching and capillary condensation [14,15]. According to this mechanism, PL intensity is reduced

by the presence of analyte inside porous matrix—the quenching is higher for analytes with higher dielectric constant and for higher analyte concentration. The concentration of analyte inside porous matrix is controlled by the thermodynamic equilibrium and in the first approximation can be estimated by saturated vapor pressure. This model explains very well the PL quenching behavior of standard PS [16]. For polypyrrole-modified porous silicon, the analyte concentration inside porous matrix strongly depends on interactions between analyte and polypyrrole layer. On the basis of the chemical structure and morphology of electrodeposited polypyrrole [8] and studied analytes, we can suppose that the primary interaction between alcohol and polypyrrole-modified PS is polar interaction between OH group of alcohol and N–H and C=O groups in a typical polypyrrole chain. The polarity of alcohols decreased with the length of the carbon chain that corresponds to decreasing interaction between polypyrrole and alcohol molecules and improvement of analyte penetration inside porous silicon matrix. Polypyrrole-modified PS therefore enables discrimination of polar molecules that improves selectivity for polar analytes in sensor arrays applications.

The PL enhancement of polypyrrole-modified PS can be explained by two effects—swelling of the polymer film and decrease of polypyrrole conductivity due to analyte adsorption. The first effect would enhance excitation efficiency of the PS layer, the second one would improve quantum efficiency of PS photoluminescence. To elucidate the role of these effects will be the task of further study.

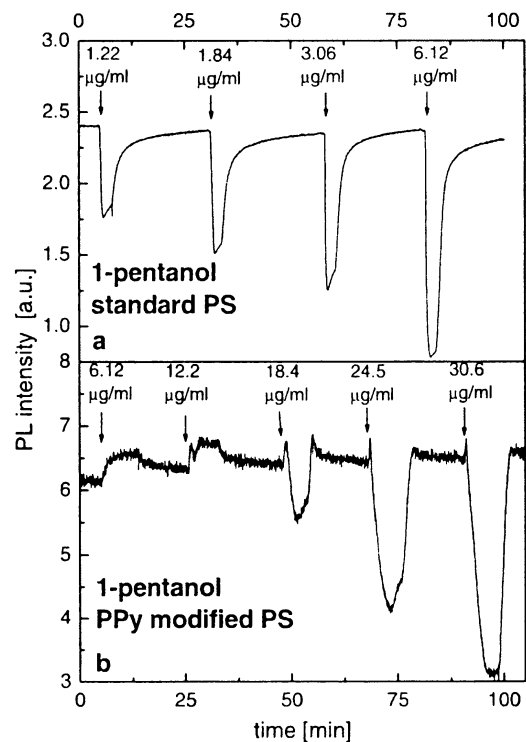


Fig. 3. Variations of photoluminescence intensity near PL maximum during sensing of 1-pentanol vapors at various concentrations with (a) as-prepared and (b) polypyrrole-modified PS samples.

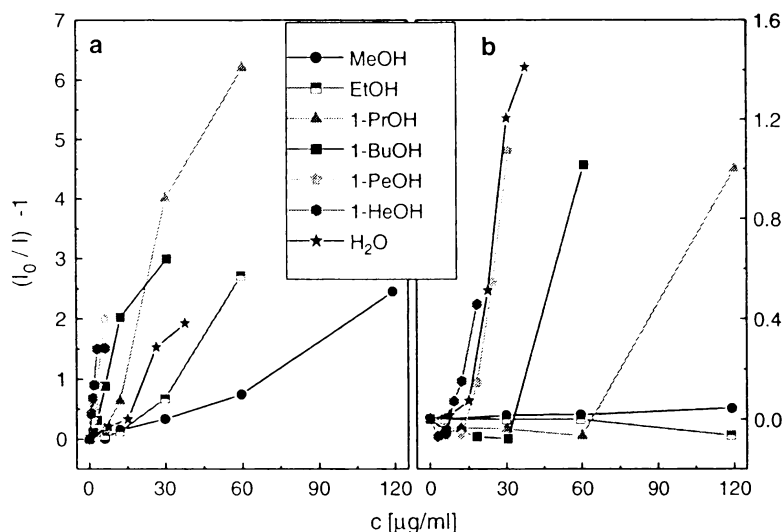


Fig. 4. Stern–Volmer plots for water vapors and linear C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub> alcohols for (a) as-prepared and (b) polypyrrole-modified PS samples.

Another objective for modification of PS with polypyrrole layer was a search for improvement of operational stability of our PL-based sensor elements. In Fig. 5, there are PL spectra (uncorrected) of standard PS and polypyrrole-modified PS after preparation and after about 50 h of operation. For standard PS sample, we observed a blue shift of PL spectrum, for polypyrrole-modified PS sample a slight narrowing of PL spectrum. The blue shift of PL spectrum of standard PS was connected with slow surface oxidation and was accompanied with the decrease of PL intensity. Long-time PL intensity in case of polypyrrole-modified PS behaved in opposite manner. The electrodeposited polypyrrole layer absorbs part of excitation light reaching the PS matrix as well as part of photoluminescence emitted from the sample—the total PL intensity from the surface-modified PS sample was several

times lower. During the operation of polypyrrole-modified PS element, the enhancement of PL intensity is connected with the degradation of polypyrrole layer.

#### 4. Conclusion

We can conclude that polypyrrole-modified porous silicon substantially modifies photoluminescence quenching response in the presence of analytes in gas phase as compared to standard porous silicon. For standard porous silicon, we observed Stern–Volmer behavior for all studied analytes except for higher analyte concentrations. For polypyrrole-modified porous silicon, we observed strong discrimination of PL response for polar alcohols. Alcohols strongly interacted with polypyrrole layer, the interaction decreases with the length

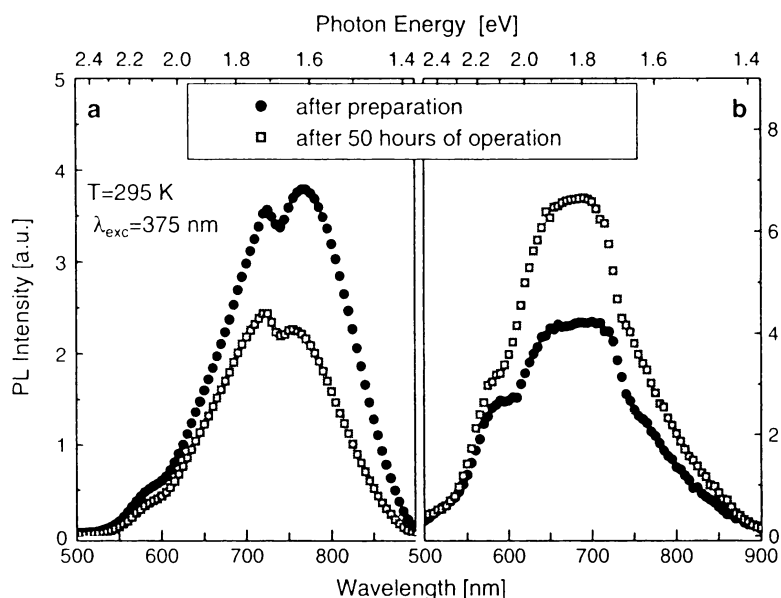


Fig. 5. Photoluminescence spectra of (a) as-prepared and (b) polypyrrole-modified PS samples after preparation and after 50 h of sensor measurement (excitation wavelength 375 nm).

of alcohol chain. For alcohols starting from ethanol, photoluminescence enhancement was observed for low analyte concentrations that we attributed to the enhancement of polypyrrole layer transparency most probably due to polymer swelling. The interval of the PL enhancement decreases with the decrease of alcohol polarity. Operational stability of standard PS sample revealed degradation of PL intensity due to slow PS surface oxidation, operational stability of polypyrrole-modified PS was primarily determined by the degradation of polypyrrole layer.

#### Acknowledgement

This work was supported by grants GACR 203/03/0900 and MSM 001620835.

#### References

- [1] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046.
- [2] D.L. Fisher, J. Harper, M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7846.
- [3] R.R. Chandler-Henderson, B. Sweryda-Krawiec, J.L. Coffey, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8851.
- [4] J. Harper, M.J. Sailor, *Anal. Chem.* 68 (1996) 507.
- [5] M.T. Kelly, J.K.M. Chun, A.B. Bocarsly, *Nature* 382 (1996) 214.
- [6] M.J. Sailor, E.J. Lee, *Adv. Mater.* 9 (1997) 783.
- [7] J.M. Buriak, *Adv. Mater.* 11 (1999) 265.
- [8] B.R. Saunders, K.S. Murray, R.J. Fleming, R. Cervini, N.S. Allen, in: H. Singh Nalva (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties*, vol. 3, J. Wiley & Sons Ltd., New York, 1997.
- [9] J.D. Moreno, M.L. Marcos, F. Agullo-Rueda, R. Guerrero-Lemus, R.J. Martin-Palma, J.M. Martinez-Duart, J. Gonzales-Velasco, *Thin Solid Films* 348 (1999) 152–156.
- [10] V.P. Parkhutik, R.D. Calleja, E.S. Matveeva, J.M. Martinez-Duart, *Synth. Met.* 67 (1994) 111.
- [11] A. Halimaoui, in: J.-C. Vial, J. Derrien (Eds.), *Porous Silicon Science and Technology*, Springer Verlag, 1994, p. 33.
- [12] T. Holec, T. Chvojka, I. Jelinek, J. Jindřich, I. Němec, I. Pelant, J. Valenta, J. Dian, *Matr. Sci. Eng. C*, 19 (2002) 251.
- [13] J.M. Lauerhaas, M.J. Sailor, *Science* 261 (1993) 1567.
- [14] S. Fellah, R.B. Wehrspohn, N. Gabouze, F. Ozanam, J.N. Chazalviel, *J. Lumin.* 80 (1999) 109.
- [15] T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelinek, J. Jindřich, M. Lorenc, J. Dian, *Sens. Actuators B*, 100 (2004) 246.
- [16] J. Dian, T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelinek, *Phys. Stat. Sol. (c)* 2 (2005) 3481.



# Chemical Sensing by Simultaneous Measurement of Photoluminescence Intensity and Photoluminescence Decay Time of Porous Silicon

J. Dian<sup>\*1</sup>, V. Vrkoslav<sup>2</sup>, and I. Jelínek<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Charles University Prague, Department of Chemical Physics and Optics, Ke Karlovu 3, CZ-121 16, Prague 2, Czech Republic

<sup>2</sup> Charles University Prague, Department of Analytical Chemistry, Hlavova 2030, CZ-128 40, Prague 2, Czech Republic

Received ~~11/11~~, revised ~~11/11~~, accepted ~~11/11~~

Published online ~~11/11~~

PACS 07.07.Df, 61.82.Rx, 78.55.-m, 78.55.Mb, 78.55.Ap

Simultaneous measurement of photoluminescence intensity and photoluminescence decay time of porous silicon was used for optical detection of chemical species in gas phase. For the studied set of analytes we observed quenching of photoluminescence intensity and shortening of photoluminescence decay time scale with the analyte concentration. Simultaneous acquisition of photoluminescence intensity and photoluminescence decay time enabled to improve reliability of the sensor response measurements. Different sensor sensitivity of photoluminescence intensity and decay time to the presence of chemical species makes possible to discriminate between various classes of organic molecules.

© 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

## 1 Introduction

Porous silicon (PS) is of great interest in sensing of chemical species due to its material compatibility with silicon microelectronics. The most frequently used sensor parameters are photoluminescence (PL) intensity, electrical conductance and capacitance, and intensity of reflected light from thin porous silicon samples [1]. When measuring the photoluminescence sensor response the intensity is most frequently used measurand [2]. On the other hand, photoluminescence intensity from the detecting material in practical applications often suffers from variations of many parameters like excitation light intensity and unavoidable photodegradation of the material connected with change of molar absorption coefficient and luminescence quantum yield. The latter problem is much more severe with a reactive material like porous silicon. Many of these problems can be avoided by photoluminescence decay time-based detection [3, 4]. In our work we used simultaneous measurement of photoluminescence intensity and photoluminescence decay times for sensing of various organic molecules in gas phase. Simultaneous detection two measurands improves sensing reliability and offers additional information for possible discrimination between detected analytes.

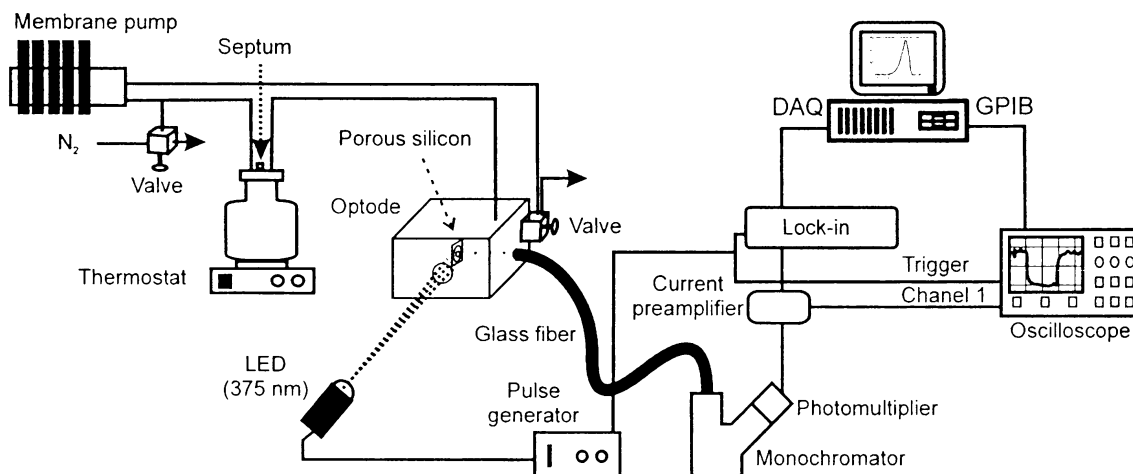
## 2 Experimental

Porous silicon samples were prepared by anodic etching of crystalline silicon (boron doped, (100) orientation,  $\rho \sim 10 \Omega \text{cm}$ ) in a HF(50%):ethanol(96%)=1:2.5 mixture for 30 min at current density of 10 mA

\* Corresponding author: e-mail: dian@karlov.mff.cuni.cz, Phone: +420 221 911 268, Fax: +420 221 911 249

© 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

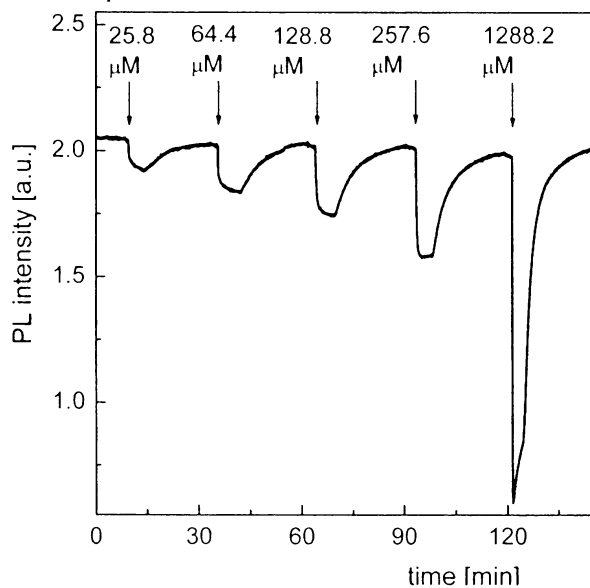
cm-2. Measurements were performed in a photoluminescence setup adapted for gas phase measurements. For excitation we used square wave modulated light from UV LED ( $\lambda=375$  nm,  $P\sim 1$  mW cm<sup>-2</sup>). PS sample was placed in a bulk optode where controlled amounts of various analytes in nitrogen stream were introduced. PL from the PS sample was analyzed in a 20 cm monochromator (Jobin Yvon HRT20), detected by a photomultiplier (Hamamatsu R3896). After amplification in a current preamplifier (Stanford SR570) signal was simultaneously processed by a Lock-in Amplifier (SR830) and by a 500 MHz digital oscilloscope (Tektronix TDS 3052B).



**Fig. 1** Experimental setup for simultaneous measurement of photoluminescence intensity and photoluminescence decay time.

### 3 Results and discussion

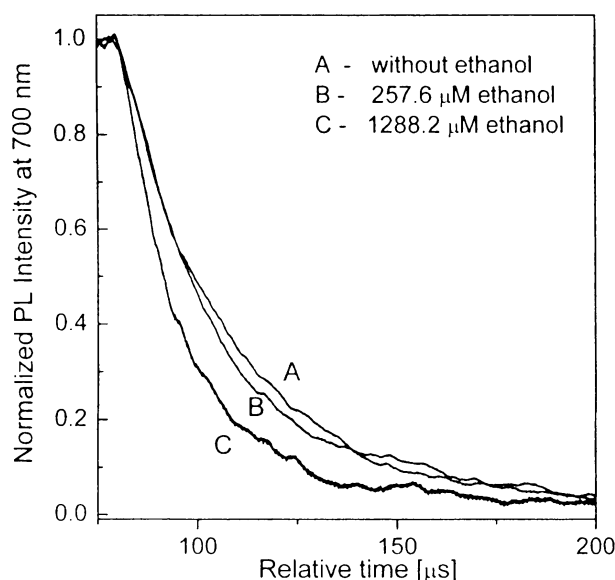
Photoluminescence from standard porous silicon sample is quenched in the presence of chemical species. In Fig. 2 there are typical responses of PL intensity when various amounts of ethanol were introduced into the optode.



**Fig. 2** Photoluminescence intensity from porous silicon for various concentrations of ethanol in gas phase. excitation wavelength  $\lambda_{exc}=375$  nm, photoluminescence wavelength  $\lambda_{pl}=700$  nm.

We observed quenching of photoluminescence intensity from standard porous silicon samples after injection of the studied analytes. In this study we will present results for nonpolar hydrocarbons (hexane), chloroderivatives (chloroform), aromatic molecules (benzene, toluene and xylene), linear alcohols and water.

Photoluminescence decay time of porous silicon is another parameter that depends on the presence of chemical species [5]. In Fig. 3 there are time scans of PL intensity after switching off the excitation pulse for various concentrations of ethanol in gas phase. Decay curves presented here were taken during simultaneous acquisition of the PL intensity in Fig. 2. Curves are normalized as with increasing the ethanol concentration photoluminescence intensity from porous silicon was quenched.



**Fig. 3** Photoluminescence decay curves for various concentrations of ethanol in gas phase. Excitation wavelength  $\lambda_{exc}=375$  nm, photoluminescence wavelength  $\lambda_{pl}=700$  nm.

Decay times were evaluated by fitting the decay curves by stretched exponential [6]:

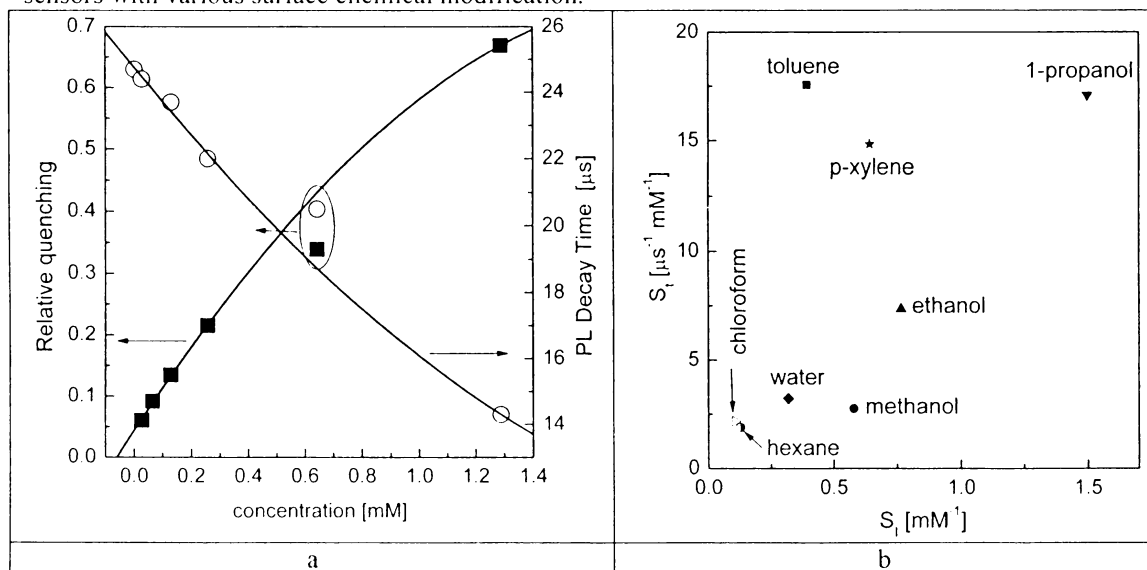
$$I(t) = I(0) \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (1)$$

with the parameter  $\beta=0.79$ . Parameter  $\beta$  was determined from the fitting of the whole set of measured decay curves for a given PS sample using equation 1. From the fits the median value of  $\beta$  was determined and fixed for the decay time evaluation of the specific sample. Photoluminescence decay time shortening with increasing gas phase concentration of analyte in the system was observed for all the studied samples.

To compare the magnitude of the photoluminescence intensity quenching and photoluminescence decay time shortening we depicted the both sensor PL response parameters as a function of analytes concentration. Analyte concentration was expressed by means of units scalable with the number of molecules in a volume unit – molar concentration of analyte in gas phase. Concentration dependence of photoluminescence quenching and photoluminescence decay responses are in Fig. 4a. Similar curves were observed for other analytes. We observed small changes of PL parameters for nonpolar hydrocarbons and alkyl halides, medium responses for water and aromatic compounds and strong response for linear alcohols (rising with the length of alcohol chain).

To demonstrate extended information obtained by simultaneous measurements of PL intensity and PL decay time, we can notice sensor responses in Fig. 4a at gas phase concentration of about 0.6 mM. The

obtained values of PL sensor responses obviously correspond to a lower value of analyte concentration. Simultaneous detection of two parameters makes possible to immediately identify experimental errors. Further information we obtained when we depicted sensitivities (positive values of the slope of the linear part of the concentration dependence) of both PL parameters in one figure. From Fig. 4b it follows that studied aromatic compounds are more sensitive when detecting PL decay shortening as compared to aliphatic hydrocarbon derivatives. This behaviour represents a new possibility for enhancement of the sensor response selectivity to various groups of organic molecules. Another interesting feature is nearly linear correlation between the sensitivities of PL sensor responses in a homological set of linear alcohols. Further improvement in selectivity of photoluminescence response can be expected for porous silicon sensors with various surface chemical modification.



**Fig. 4** (a) Concentration dependence of relative photoluminescence quenching and photoluminescence decay time for a standard porous silicon sample. (b) Correlation between sensitivity of photoluminescence quenching  $S_1$  and photoluminescence decay time shortening  $S_2$  for selected analytes.

#### 4. Conclusions

Simultaneous measurement of photoluminescence intensity and photoluminescence decay time of porous silicon in the presence of various amounts of organic substances in gas phase was demonstrated. Dual detection of PL parameters enabled to improve detection reliability and revealed new possibility for enhancement of the sensor response selectivity to various groups of organic molecules

**Acknowledgements** The support by Grant Agency of the Czech Republic (203/06/0786), Grant Agency of Charles University Prague (GAUK424/2004/Ch) and Ministry of Education of the Czech Republic (MSM0021620835) is gratefully acknowledged.

#### References

- [1] M.J. Sailor, in: *Properties of Porous Silicon*, Ed. L.T. Canham, EMIS Datareview No. 18, INSPEC London 1997.
- [2] O.S. Wollbeiss (ed.), *Fiber Optics Chemical Sensors and Biosensors*, CRC, Boca Raton, FL, 1991.
- [3] M.E. Lippitsch and S. Draxler, *Sensors and Actuators B*, **11**, 97 (1993).
- [4] B. Sweryda-Krawiec, J.L. Coffey, S. Gancopadhabay, *J. Cluster Sci.*, **13**, 637 (2002).
- [5] J.H. Song, M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7381 (1997).
- [6] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, V. Grivickas, *J. Appl. Phys.*, **86**, 6128 (1999).

# Host-Guest Interactions in Gas Phase Chemical Sensing of Permethyl-6<sup>1</sup>-Alkenoylamino-6<sup>1</sup>-Deoxy- $\beta$ -Cyclodextrin Derivatized Porous Silicon

I. Jelínek<sup>\*1</sup>, V. Vrkošlav<sup>1</sup>, T. Trojan<sup>2</sup>, J. Jindřich<sup>2</sup> and J. Dian<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Charles University Prague, Department of Analytical Chemistry, Hlavova 2030, CZ-128 40, Prague 2, Czech Republic

<sup>2</sup> Charles University Prague, Department of Organic Chemistry, Hlavova 2030, CZ-128 40, Prague 2, Czech Republic

<sup>3</sup> Charles University Prague, Department of Chemical Physics and Optics, Ke Karlovu 3, CZ-121 16, Prague 2, Czech Republic

Received ZZZZ, revised ZZZZ, accepted ZZZZ

Published online ZZZZ

PACS 07.07.Df, 61.66.Hq, 78.55.-m, 78.55.Mb, 78.55.Ap, 82.33.Ln

Porous silicon surface was modified by photochemically activated hydrosilylation reaction with permethyl-6<sup>1</sup>-alkenoylamino-6<sup>1</sup>-deoxy- $\beta$ -cyclodextrins. In the presence of controlled amounts of various organic molecules in gas phase photoluminescence response from this derivatized porous silicon revealed formation of host-guest complexes between  $\beta$ -cyclodextrin and detected molecules. The strongest modification of photoluminescence response was observed for aromatic compounds that have optimal molecular size for strong interaction with  $\beta$ -cyclodextrin cavity. For low concentrations of aromatic molecules we observed PL enhancement most probably due to electron transfer from  $\beta$ -cyclodextrin-analyte complex to porous silicon. For higher concentrations – after saturation of the  $\beta$ -cyclodextrin sites – a combined response with dominant PL quenching was observed.

© 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

## 1 Introduction

Porous silicon (PS) is a material, the properties of which are strongly affected by the state of its surface. Small amounts of various molecules substantially modify photoluminescence from porous silicon. This phenomenon is used for construction of chemical sensors [1]. Standard porous silicon with Si-H bonds terminated surface reveals quenching of porous silicon photoluminescence. Sensor response in gas phase measurements depends on the amount of detected molecules in gas phase, their quenching strength and equilibrium concentration inside the porous silicon matrix [2]. Long-term photoluminescence-based sensing of porous silicon leads to slow surface oxidation and baseline drift. An improvement of operational stability as well as sensor selectivity for various groups of organic molecule is therefore the issue of the highest importance. Both tasks can be accomplished by an attachment of organic compounds with molecular recognition properties [3]. In our study we used photochemically induced hydrosilylation reaction [4] for attachment of cyclodextrine derivatives. Cyclodextrins (CD) are cyclic oligosaccharides composed of D-glucopyranose units connected by  $\alpha(1\rightarrow4)$  glycosidic bonds. The internal cavity of CD molecules enables size-dependent molecular recognition via host-guest interaction, the size of  $\beta$ -CD internal cavity is suitable for detection of simple aromatic compounds [5]. We studied PL behaviour of standard and  $\beta$ -CD modified PS in the presence of various groups of organic analytes in gas phase. For

\* Corresponding author: e-mail: ijelinek@natur.cuni.cz. Phone: +420 221 951 234, Fax: +420 224 913 538

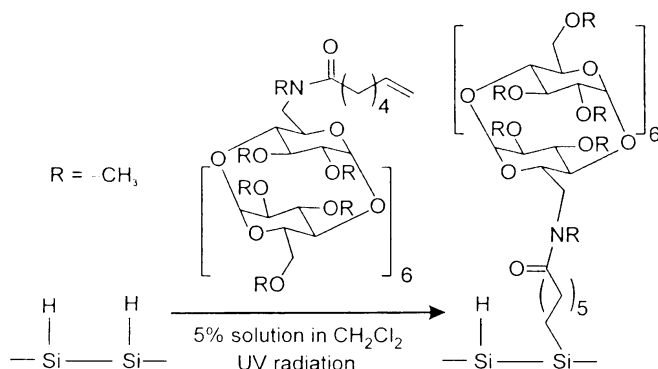
© 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1  $\beta$ -CD modified porous silicon we observed size-dependent PL response due to formation of host-guest  
 2 complexes between CD cavity and detected analyte.  
 3

## 4 2 Experimental

5  
 6 Permethy-6I-alkenoylamino-6I-deoxy  $\beta$ -cyclodextrins with various spacer lengths were synthesized  
 7 from 6I-amino-6I-deoxy- $\beta$ -cyclodextrin by a reaction with corresponding  $\omega$ -alkenoic acid using diiso-  
 8 propylcarbodiimide as a coupling reagent. The obtained intermediates were purified by chromatography  
 9 in the form of peracetate and finally permethylated using sodium hydride and methyl iodide. 6<sup>I</sup>-amino-6<sup>I</sup>-  
 10 deoxy- $\beta$ -cyclodextrin was prepared from  $\beta$ -cyclodextrin (Wacker) via procedure described in [6].  
 11

12 Macroporous silicon samples were prepared by electrochemical etching of crystalline silicon ((100),  
 13 boron doped,  $\rho \sim 10 \Omega\text{cm}$ ) in a HF(50 %): ethanol (96 %) = 1:2.5 mixture at current density of 10 mA  
 14  $\text{cm}^{-2}$  for 60 min. After fabrication PS samples were rinsed with ethanol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and immediately deri-  
 15 vated with permethyl-6<sup>I</sup>-heptenoylamino-6<sup>I</sup>-deoxy  $\beta$ -cyclodextrin in a 5 wt. % solution in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  via  
 16 photochemically induced hydrosilylation reaction for 1.5 hour. For excitation we used 365 nm line of  
 17 500 W mercury lamp.  
 18

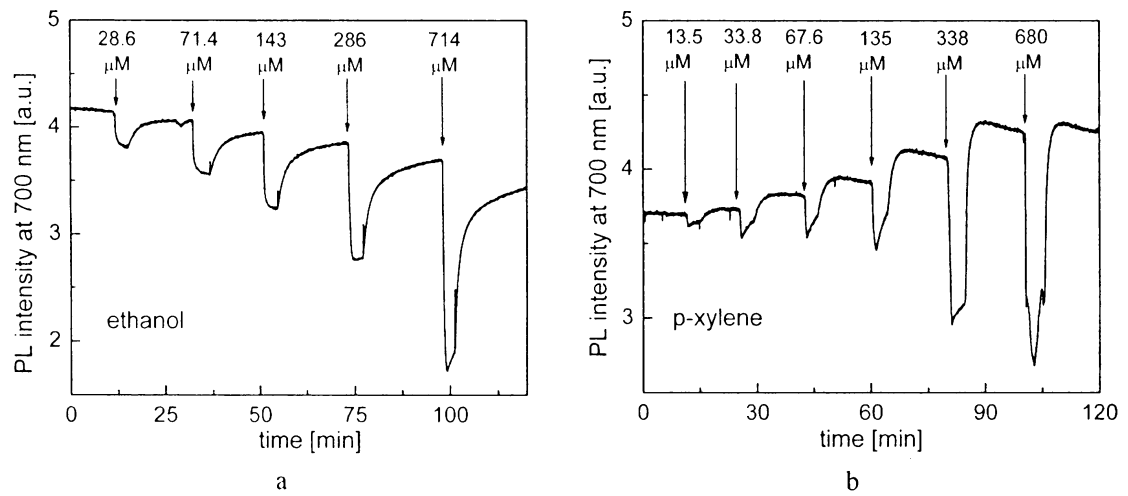


32 **Fig.1.** Scheme of hydrosilylation reaction and  
 33 structure of  $\beta$ -CD derivative used for attach-  
 34 ment on PS surface.  
 35

36 Photoluminescence sensor response of porous silicon samples was measured with an adapted lumines-  
 37 cence set-up [7]. PL from PS sample was excited with a UV LED ( $\lambda=375 \text{ nm}$ ,  $P \sim 1 \text{ mW cm}^{-2}$ ), collected  
 38 by means of a glass fibre, analyzed in a 20 cm monochromator and detected by a photomultiplier. Signal  
 39 was processed by a Lock-In amplifier. PS sample was placed in an optode where precisely controlled  
 40 amounts of analytes were introduced. The injection system operated with nitrogen as a carrier gas.  
 41

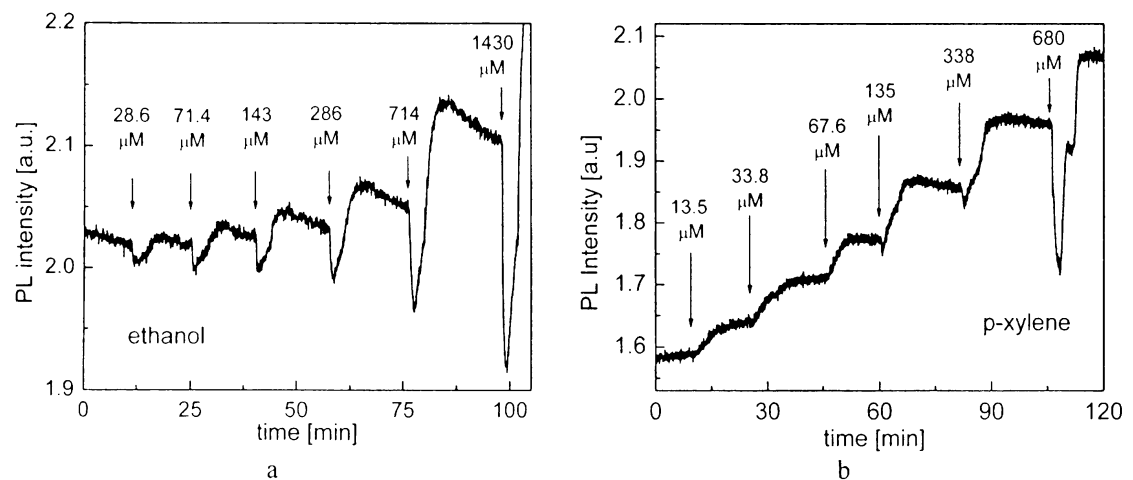
## 42 3 Results and discussion

43 Photoluminescence of as prepared porous silicon is quenched in the presence of chemical species. The  
 44 magnitude of PL quenching depends on the concentration of detected analyte. In Fig. 2 there are photo-  
 45 luminescence intensity responses of as prepared PS in the presence of various amounts of organic sub-  
 46 stances in gas phase. We observed concentration-dependent PL quenching behaviour for both aliphatic  
 47 (Fig.2a) and aromatic (Fig.2b) compounds. The PL quenching can be explained by dielectric quenching  
 48 phenomenon due to capillary condensation of analyte inside the porous matrix [2]. Significant difference  
 49 was observed in baseline drift. As prepared porous silicon surface is terminated with Si-H bonds and we  
 50 can see that during PL based detection of alcohols continuous baseline degradation due to PS oxidation  
 51 took place (Fig.2a). For aromatic compounds we observed opposed baseline drift - a slight enhancement  
 52 of PL intensity above the baseline level followed with very slow (time constant of hours) recovery to  
 initial baseline level. The partial PL enhancement after desorption of aromatic molecules from porous  
 silicon pores is most probably caused by temporal passivation of non-radiative centres. This behaviour  
 was not observed for PL quenching of porous silicon in liquid phase detection of aromatic molecules [8].



**Fig.2.** Responses of photoluminescence intensity at 700 nm to various amounts of (a) ethanol and (b) p-xylene for as prepared PS.

$\beta$ -CD modified PS revealed a combined response with both PL quenching and PL enhancement. In Fig. 3 there are PL sensor responses of  $\beta$ -CD modified PS to various amounts of ethanol and p-xylene. For small aliphatic molecules like ethanol (Fig.3) we always observed PL quenching accompanied with temporal PL baseline enhancement in course of analyte removal. The level off to the original baseline level depended on the type of detected analyte. Level off time constant for aliphatic molecules varied between minutes and tenths of minutes. On the other hand, for low concentrations of aromatic molecules (Fig. 3b) only PL enhancement with a shift to a higher baseline level was observed. In this concentration range no baseline shift to initial level was observed during replacement of analyte with pure nitrogen. At higher concentrations of aromatic molecules PL quenching of  $\beta$ -CD modified PS was observed. Subsequent purging the system with pure nitrogen lead to temporal enhancement of PL baseline level with very slow decay to a new (higher) PL baseline level.



**Fig.3.** Responses of photoluminescence intensity at 700 nm to various amounts of (a) ethanol and (b) p-xylene for  $\beta$ -CD modified PS.

From observed differences in PL responses of standard and  $\beta$ -CD modified PS in the presence of organic molecules we can conclude that a host-guest interaction between detected analytes and  $\beta$ -CD cavity take part in the mechanism of sensor response. It is obvious that complex thermodynamic equilibria between analyte and both PS matrix and attached  $\beta$ -CD molecules of  $\beta$ -CD modified PS are responsible for the resulting gas phase sensor response. The most probable mechanism behind the permanent PL enhancement for low analyte concentrations is electron transfer from analyte- $\beta$ -CD complex to the porous silicon matrix. After saturation of  $\beta$ -CD sites with detected molecules a PL quenching was observed due to penetration of excess of analyte inside porous matrix. Baseline levelling off after analyte removal depends on the strength of analyte- $\beta$ -CD complex.

To compare the strength of host-guest interaction of various analytes and  $\beta$ -CD modified PS, we depicted a plot of concentration dependence of relative PL quenching. In Fig.4 there are concentration dependencies of relative PL quenching for detected aromatic molecules and compared with the response for an aliphatic compound. We can see that all aromatic molecules exhibited a PL enhancement in low concentration range and for higher concentrations a PL quenching was observed. We can conclude that enhancement of PL from PS during sensing of organic molecules is maximal when the size of detected molecules matched the size of  $\beta$ -CD cavity.

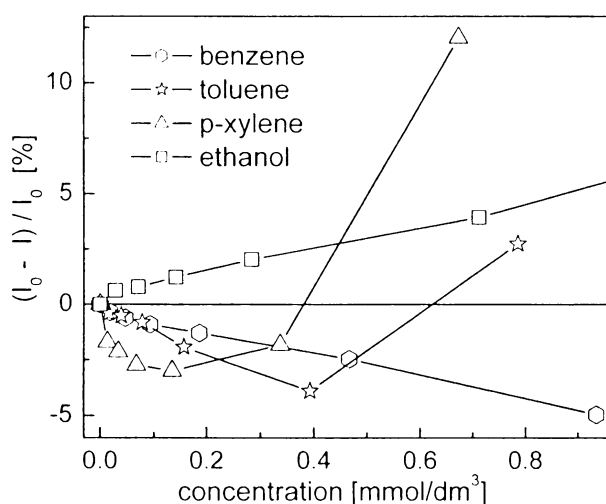


Fig.4. Concentration dependence of relative photoluminescence quenching  $\Delta I/I_0$  for  $\beta$ -CD modified PS. PL enhancement indicates strong host-guest interaction between analyte and  $\beta$ -CD cavity.

#### 4 Conclusions

1. PS surface was modified with via photochemically induced hydrosilylation reaction with permethyl-6<sup>l</sup>-alkenylamino-6<sup>l</sup>-deoxy- $\beta$ -cyclodextrins.
2. PL response of  $\beta$ -CD modified porous silicon depends on the size of detected molecules. Linear aliphatic alcohols do not interact strongly with  $\beta$ -CD cavity and PL response is modified only slightly as compared to that of as-prepared porous silicon
3. Simple aromatic molecules interact strongly with  $\beta$ -CD cavity. At low concentrations a net PL enhancement was observed. The mechanism of this PL enhancement is most probably electron transfer from analyte- $\beta$ -CD host-guest complex to the porous silicon matrix. At higher concentrations – after saturation of  $\beta$ -CD sites – analyte penetrated into the porous silicon matrix and combined response with dominant PL quenching was observed.



1 **Acknowledgements** The support by Grant Agency of Charles University (GAUK424/2004/Ch), Grant Agency of  
2 the Czech Republic (203/06/0786) and Ministry of Education of the Czech Republic (MSM0021620835) is grate-  
3 fully acknowledged.

## 4 **References**

- 5  
6 [1] M.J. Sailor, in: *Properties of Porous Silicon*, Ed. L.T. Canham, INSPEC London 1997.  
7 [2] J. Dian, T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelinek, *phys. stat. sol. (c)*, **2**, 3481 (2005)  
8 [3] W. Göpel, in: *Sensors, Vol. 8*, Eds. W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel, WCH Weinheim 1995, pp. 296-336.  
9 [4] J.M. Buriak, *Chem. Rev.*, **102**, 1271, (2002).  
10 [5] I. Jelinek, J. Snopek and E. Smolkova-Keulemansova, *J. Chromatogr.*, **557**, 215 (1991).  
11 [6] S.D. Baugh, Z. Yang, D.K. Leung, D.M. Wilson, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12488 (2001).  
12 [7] V. Vrkoslav, I. Jelinek, M. Matocha, V. Král, J. Dian, *Mat. Sci. Eng. C*, **25**, 45 (2005).  
13 [8] J.H. Song, M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7381 (1997).  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52

## 5 Komentář výsledků vybraných publikací

Výsledky práce lze rozdělit do tří tematických okruhů. V prvním jsou publikace, ve kterých byl studován a vysvětlen mechanismus intenzitní fotoluminiscenční sensorové odezvy porézního křemíku pro analyty v plynné a kapalně fázi. Další publikace popisují vliv funkcionalizace povrchu porézního křemíku na intenzitní fotoluminiscenční sensorovou odezvu. Třetí okruh tvoří publikace, které se zabývají možnostmi zlepšit selektivitu senzoru současným sledováním dvou fotoluminiscenčních parametrů - současně byla měřena změna intenzity fotoluminiscence a zkracování doby dohasínání fotoluminiscence v přítomnosti par modelové řady analytů.

Pro měření byly připraveny vzorky porézního křemíku vhodné morfologie emitující dostatečně intenzivní fotoluminiscenci ve viditelné oblasti spektra (s maximem okolo 700 nm).

### **Fotoluminiscenční sensorová odezva porézního křemíku v plynné a kapalně fázi**

Při sledování rozdílu mezi koncentrační závislostí sensorové odezvy standardního (chemicky neupravovaného) porézního křemíku v plynné a kapalně fázi bylo zjištěno, že se od sebe tyto závislosti pro modelovou řadu *n*-alkoholů významně liší. Zatímco v plynné fázi citlivost sensorové odezvy s délkou alifatického řetězce rostla, v roztoku byla závislost opačná. Pro vysvětlení byly navrženy tyto dva mechanismy. Mechanismus, který se uplatňuje v roztoku, se nazývá „dielektrické zhášení“. Pravděpodobnost zářivé rekombinace excitonu závisí na velikosti efektivní dielektrické konstanty v pórech porézního křemíku. Se zvyšující se dielektrickou konstantou klesá Coulombická síla mezi elektronem a dírou a tím se zmenšuje i pravděpodobnost jejich zářivé rekombinace. V plynné fázi má rozhodující vliv na zhášení fotoluminiscence skutečné množství analytu v porézní matici. Reálná koncentrace analytu je dána termodynamickou rovnováhou a závisí na kapilární kondenzaci analytu v pórech porézního křemíku. Parametr vhodný k popisu zmíněného děje je v prvním přiblížení tenze nasycené páry nad kapalinou.

## **Vliv funkcionalizace povrchu porézního křemíku na fotoluminiscenční sensorovou odezvu v plynné fázi**

Povrch porézního křemíku byl funkcionalizován metodami fyzikální adsorpce, elektrodepozice polymerního filmu a hydrosilylace. U takto funkcionalizovaných vzorků byla měřena fotoluminiscenční sensorová odezva v závislosti na koncentraci par vybraných analytů.

Fyzikální adsorpci byl na povrch porézního křemíku nanesen ftalocyanin kobaltnatý. Funkcionalizovaný vzorek porézního křemíku vykazoval vyšší operační stabilitu díky ochraně reaktivních Si-H skupin velkými molekulami ftalocyaninu. U funkcionalizovaného vzorku v porovnání se standardním vzorkem byla zjištěna nižší citlivost sensorové odezvy pro řadu *n*-alkoholů. Poměr citlivosti modifikovaného vzorku ku citlivosti nemodifikovaného vzorku s délkou uhlíkatého řetězce alkoholu mírně klesal. Dále byla pozorováno zrychlení fotoluminiscenční sensorové odezvy funkcionalizovaného vzorku a zpomalení návratu intenzity fotoluminiscence na původní hladinu zapříčiněné zmenšením rozměrů pórů porézního křemíku.

Na povrch porézního křemíku byl elektrochemicky deponován tenký film polypyrrolu. Porovnáním infračervených spekter vzorku před a po funkcionalizaci vyplynulo, že během elektrodepozice polymeru vzorky částečně zoxidovaly. Následkem oxidace došlo ke zvýšení operační stability sensorového prvku - nebyla pozorována další výrazná oxidace v průběhu měření sensorové odezvy. Během měření však bylo pozorováno zvýšení fotoluminiscence vzorku související patrně se změnami vrstvy polymeru. Pro měření sensorové odezvy v plynné fázi byla vybrána řada *n*-alkoholů a voda. Vzorky s deponovaným polypyrrolem vykazovaly sníženou citlivost na páry methanolu a vody v porovnání se vzorkem standardním. V nízké koncentraci vyšších alkoholů (ethanolu až 1-hexanolu) docházelo u takto upravených vzorků dokonce k mírnému nárůstu fotoluminiscence. Ke zhášení fotoluminiscence docházelo až při vyšších koncentracích *n*-alkoholů v systému. Tento jev lze vysvětlit interakcí mezi molekulami *n*-alkoholů a polárními funkčními skupinami polypyrrolu (N-H, O-H, C=O). S polaritou analytu se interakce zvyšovala.

Na povrch porézního křemíku byl hydrosilylační reakcí kovalentně navázány molekuly permethyl-6<sup>l</sup>-alkenonoylamino-6<sup>l</sup>-deoxy- $\beta$ -cyklodextrinu. Nahrazení části vazeb Si-H vazbami Si-C vedlo ke stabilizaci povrchu porézního křemíku. Sensorová odezva funkcionalizovaného vzorku silně závisela na tvaru a velikosti molekuly analytu. Zatímco u *n*-alkoholů došlo pouze ke snížení citlivosti fotoluminiscenční

senzorové odezvy, v nízkých koncentracích jednoduchých aromatických sloučenin byla naměřena záporná odezva - mírné zvyšování intenzity fotoluminiscence. Po saturaci  $\beta$ -cyklodextrinu docházelo opět k rychlému zhasení fotoluminiscence. Je tedy zřejmé, že velikost interakce analytu s molekulou  $\beta$ -cyklodextrinu se výrazně projevila na modifikaci sensorové odezvy. Alifatické alkoholy interagovaly s kavitou  $\beta$ -cyklodextrinu jen slabě, zatímco aromatické sloučeniny byly zadržovány v kavitě silně. Zvyšování intenzity fotoluminiscence je pravděpodobně způsobené přenosem elektronu z komplexu analyt-cyklodextrin do porézního křemíku.

K modifikaci sensorové odezvy došlo také po oxidaci vzorku porézního křemíku a funkcionalizaci porézního křemíku methyl-10-undecenoátem. Citlivost senzoru se opět se snížila v závislosti na délce alifatického řetězce *n*-alkoholu. Pravděpodobně se zde rovněž uplatňuje efekt interakce polárních funkčních skupin na povrchu porézního křemíku s polárními skupinami analytu. Takto upravený povrch porézního křemíku vykazoval vyšší operační stabilitu.

Lze tedy shrnout, že funkcionalizací povrchu porézního křemíku dochází ke změně jeho celkových fyzikálně-chemických vlastností. Studované funkcionalizované povrchy porézního křemíku vždy vykazovaly nižší intenzitu fotoluminiscence oproti srovnávacímu nemodifikovanému vzorku porézního křemíku a v mnoha případech také došlo během modifikace k posunu maxima fotoluminiscence ke kratším vlnovým délkám díky částečné oxidaci. U chemicky upravených povrchů bylo pozorováno zlepšení operační stability projevující se menšími změnami emisního fotoluminiscenčního spektra v porovnání se srovnávacím vzorkem v průběhu několikadenního měření.

Změna fyzikálně-chemických vlastností má vliv na selektivitu chemicky citlivé vrstvy. Důležitá je především změna polaritativy povrchu. Sensorovou odezvu ovlivňuje také přítomnost látek schopných molekulového rozpoznávání. Sensorová odezva je významně modifikována selektivní interakcí těchto látek s některými analyty. Porovnáním citlivostí sensorové odezvy funkcionalizovaných povrchů s citlivostmi standardního povrchu porézního křemíku bylo zjištěno, že dochází vždy pro nízké koncentrace analytu k poklesu citlivosti sensorové odezvy. Důležité je, že pro různé analyty z modelových řad byla sensorová odezva modifikována různě – lišil se průběh koncentrační závislosti sensorové odezvy.

## **Zhášení a dohasínání fotoluminiscence porézního křemíku v přítomnosti par vybraných analytu**

Další možností jak zlepšit rozpoznávací vlastnosti senzoru je měření více fyzikálních veličin současně. V této práci bylo využito možnosti současně měřit změnu intenzity fotoluminiscence a časovou konstantu dohasínání fotoluminiscence v závislosti na koncentraci analytu. Rozdílné citlivosti sensorové odezvy získané měřením zmíněných parametrů pro málo polární alifatické látky, aromatické uhlovodíky a silně polární látky nám umožňují tyto skupin látek od sebe rozlišit. Navíc duální měření fotoluminiscenčních parametrů může pomoci přímo odhalit experimentální chyby.

Funkcionalizace povrchu porézního křemíku spolu s duální detekcí fotoluminiscenčních parametrů by mohly najít uplatnění především v oblasti sensorových polí, kde nejsou na selektivitu kladeny tak vysoké požadavky a lze zde využít výhod snadné integrace a miniaturizace senzorů vyrobených z materiálu na bázi křemíku.

## 6 Závěr

Byly připraveny a charakterizovány vzorky porézního křemíku definované makroporézní struktury vhodné pro využití v chemicky citlivých vrstvách chemického senzoru.

S připravenými vzorky standardního (chemicky neupravovaného) porézního křemíku bylo provedeno měření koncentračních závislostí fotoluminiscenční sensorové odezvy na páry vybraných alkoholů. Na základě naměřených dat byl navržen mechanismus zhášení fotoluminiscence porézního křemíku jednoduchými organickými látkami v plynné a kapalně fázi. V roztoku se uplatňuje mechanismus dielektrického zhášení excitonu. V plynné fázi je tento mechanismus doplněn jevem kapilární kondenzace, který určuje skutečnou koncentraci analytu v porézní matici.

Byl provedeny funkcionalizace povrchu porézního křemíku adsorpcí ftalocyaninu kobaltnatého, elektrodepozicí polypyrrolu, oxidací a tvorbou vazby Si-C s permethyl-6<sup>1</sup>-heptenoylamino-6<sup>1</sup>-deoxy- $\beta$ -cyklodextrinem a methyl-10-undecenoátem. Bylo provedeno měření koncentračních závislostí fotoluminiscenční sensorové odezvy porézního křemíku s funkcionalizovaným povrchem na páry vybraných organických rozpouštědel.

V důsledku modifikace chemicky citlivé vrstvy použitými chemickými látkami došlo ke změně selektivity senzoru. Selektivitu citlivé vrstvy funkcionalizovaného porézního křemíku výrazně ovlivňuje přítomnost polárních skupin, které mají vliv na celkovou polaritu povrchu. Pokud jsou na povrchu porézního křemíku vázány látky schopné molekulového rozpoznávání, sensorová odezva je výrazně ovlivňována také interakcí těchto látek s některými analyty.

Studované funkcionalizované povrchy porézního křemíku vždy vykazovaly nižší intenzitu fotoluminiscence oproti standardnímu vzorku porézního křemíku. V mnoha případech došlo během modifikace k posunu maxima fotoluminiscence ke kratším vlnovým délkám díky částečné oxidaci povrchu. U modifikovaných povrchů porézního křemíku bylo pozorováno zlepšení operační stability.

Bylo provedeno současné měření změny intenzity fotoluminiscence a zkracování doby dohasínání fotoluminiscence v závislosti na koncentraci analytu. Rozdílné citlivosti sensorové odezvy získané měřením zmíněných parametrů pro různé skupiny chemických látek nám umožňují tyto skupiny od sebe rozlišit.

## 7 Publikační a prezentační činnost - úplný seznam

### Původní vědecké práce

- 1) T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelínek, J. Jindřich, M. Lorenc, J. Dian, Mechanisms of photoluminescence sensor response of porous silicon for organic species in gas and liquid phases, *Sensor. Actuator. B - Chem.* **100** (2004) 246-249.
- 2) J. Dian, A. Macek, D. Nižňanský, I. Němec, V. Vrkoslav, T. Chvojka, I. Jelínek, SEM and HRTEM study of porous silicon-relationship between fabrication, morphology and optical properties, *Appl. Surf. Sci.* **238** (2004) 169-174.
- 3) J. Dian, T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelínek, Photoluminescence quenching of porous silicon in gas and liquid phase – the role of dielectric quenching and capillary condensation effects, *Phys. Stat. Sol. C* **2** (2005) 3481-3485.
- 4) V. Vrkoslav, I. Jelínek, M. Matocha, V. Král, J. Dian, Photoluminescence from porous silicon impregnated with cobalt phthalocyanine, *Mat. Sci. Eng. C - Bio. S.* **25** (2005) 645-649.
- 5) I. Jelínek, T. Chvojka, V. Vrkoslav, J. Jindřich, M. Lorenc, D. Nižňanský, I. Němec, V. Král, J. Dian, Nanostructured porous silicon – optical properties, surface modification and sensor applications, *Chimia* **59** (2005) 222-225.
- 6) V. Vrkoslav, I. Jelínek, G. Broncová, V. Král, J. Dian, Polypyrrole-functionalized porous silicon for gas sensing applications, *Mat. Sci. Eng. C - Bio. S.* **26** (2006) 1072-1076.

---

### Podané publikace

- 7) J. Dian, V. Vrkoslav, I. Jelínek, Chemical sensing by simultaneous measurement of photoluminescence intensity and photoluminescence decay time of porous silicon, *Phys. Stat. Sol. C*.
- 8) I. Jelínek, V. Vrkoslav, T. Trojan, J. Jindřich, J. Dian, Host-guest interaction in gas phase chemical sensing of permethyl-6<sup>1</sup>-alkenoylamino-6<sup>1</sup>-deoxy  $\beta$ -cyclodextrin derivatized porous silicon, *Phys. Stat. Sol. C*.
- 9) V. Vrkoslav, I. Jelínek, T. Trojan, J. Jindřich, J. Dian, Porous silicon with  $\beta$ -cyclodextrin modified surface for photoluminescence sensing of chemical species in gas and liquid phases, *Physica E*.

### Příspěvky v konferenčních sbornících

- 1) J. Dian, T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelínek, Photoluminescence quenching of porous silicon in gas and liquid phase – The role of dielectric quenching and capillary condensation effects, 4<sup>th</sup> International Conference Porous Semiconductors – Science and Technology, March 14-19, 2004, Cullera-Valencia, Spain, 414-415.
- 2) Jelínek, V. Vrkoslav, J. Jindřich, J. Dian, Porous silicon-based optical sensors of chemical species- mechanisms of detection and selectivity enhancement of sensor response, 15. Conference of Slovak and Czech Physicists, September 5-8, 2005, Košice, Slovakia, 49-50.
- 3) V. Vrkoslav, I. Jelínek, J. Dian, Senzor chemických látek založený na současném měření zhasení luminescence a zkrácení doby dohasínání luminescence, 2<sup>nd</sup> International Student Conference “Modern Analytical Chemistry”, September 26-27, 2005, Charles University in Prague, Czech Republic, 80-85. (**PŘEDNÁŠKA**)
- 4) J. Dian, V. Vrkoslav, I. Jelínek, Chemical sensing by simultaneous measurement of photoluminescence intensity and photoluminescence decay time of porous silicon, 5<sup>th</sup> International Conference Porous Semiconductors – Science and Technology, March 12-17, 2006, Sitges-Barcelona, Spain, 370-371.

- 5) Jelínek, V. Vrkoslav, T. Trojan, J. Jindřich, J. Dian, Host-guest interaction in gas phase chemical sensing of permethyl-6<sup>l</sup>-alkenoylamino-6<sup>l</sup>-deoxy  $\beta$ -cyclodextrin derivatized porous silicon, 5<sup>th</sup> International Conference Porous Semiconductors – Science and Technology, March 12-17, 2006, Sitges-Barcelona, Spain, 380-381. **(PREZENTACE POSTERU)**

### Abstrakta ze sjezdů a symposií

- 1) T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelínek, J. Jindřich, M. Lorenc, J. Dian, Mechanism of photoluminescence sensoric response of porous silicon for organic vapors in gas and liquid phase, EMRS 2003 Spring Meeting, June 10-13, 2003, Strasbourg, France, N11.
- 2) J. Dian, T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelínek, J. Jindřich, M. Lorenc, I. Němec, V. Král, Optické senzory na bázi porézního křemíku pro detekci analytů v plynné a kapalně fázi, X konference Optické vlastnosti pevných látek v základním výzkumu a aplikacích, 23.-25.6., 2003, Brno, 5.
- 3) D. Nižňanský, A. Macek, V. Vrkoslav, T. Chvojka, I. Jelínek, I. Němec, J. Dian, Studium povrchu porézního Si pomocí technik HRTEM a SEM a vlivu morfologie na optické vlastnosti ve viditelné a infračervené oblasti, X konference Optické vlastnosti pevných látek v základním výzkumu a aplikacích, 23.-25.6., 2003, Brno, 6.
- 4) J. Dian, A. Macek, D. Nižňanský, I. Němec, V. Vrkoslav, T. Chvojka, I. Jelínek, HRTEM and SEM study of porous silicon - relationship between fabrication, morphology and optical properties, 1<sup>st</sup> Int. Meeting on Applied Physics APHYS-2003, Oct. 13.-18., 2003, Badajoz, Spain, 518.
- 5) V. Vrkoslav, I. Jelínek, M. Matocha, V. Král, J. Dian, Photoluminescence from porous silicon impregnated with cobalt phthalocyanine, EMRS 2004 Spring Meeting, May 24-28, 2004, Strasbourg, France, G/PII.07. **(PREZTACE POSTERU)**
- 6) V. Vrkoslav, I. Jelínek, V. Král, J. Dian, Photoluminescence sensor response from porous silicon modified with cobalt phthalocyanine, International Conference on Supramolecular Science & Technology, September 5-9, 2004, Prague, Czech Republic, *Chemické listy* **98** (2004) 1057. **(PREZTACE POSTERU)**
- 7) V. Vrkoslav, I. Jelínek, V. Král, J. Dian, Sensing of organic molecules in gas and liquid phases with porous silicon, International Conference on Supramolecular Science & Technology, September 5-9, 2004, Prague, Czech Republic, *Chemické listy* **98** (2004) 1057.
- 8) V. Vrkoslav, I. Jelínek, G. Broncová, H. Březnová, V. Král, J. Dian, Polypyrrole-functionalized porous silicon – novel material for detection of organic analytes in gas phase, Pokroky v organické, bioorganické a farmaceutické chemii (39. konference), 26.-28. listopadu 2004, Nymburk, Česká republika, *Chemické listy* **98** (2004) 1039. **(PREZTACE POSTERU)**
- 9) V. Vrkoslav, I. Jelínek, J. Dian, Surface modified porous silicon sensor – selectivity and stability enhancement of luminescence quenching response, Pokroky v organické, bioorganické a farmaceutické chemii (39. konference), 26.-28. listopadu 2004, Nymburk, Česká republika, *Chemické listy* **98** (2004) 1040. **(PREZTACE POSTERU)**
- 10) V. Vrkoslav, I. Jelínek, G. Broncová, V. Král, J. Dian, Polypyrrole functionalized porous silicon for gas sensing applications, EMRS 2005 Spring Meeting, May 31 - June 3, 2005, Strasbourg, France, A/PIII.065. **(PREZTACE POSTERU)**
- 11) V. Vrkoslav, T. Trojan, J. Jindřich, J. Dian, I. Jelínek, Modifikace fotoluminiscenční sensorové odezvy porézního křemíku permethyl-6<sup>l</sup>-alkenoylamino-6<sup>l</sup>-deoxy deriváty  $\beta$ -cyklodextrinu Pokroky v organické, bioorganické a farmaceutické chemii (40. konference), 18.-20. listopadu 2005, Nymburk, Česká republika, *Chemické listy* **99** (2005) 875. **(PREZTACE POSTERU)**
- 12) V. Vrkoslav, I. Jelínek, T. Trojan, J. Jindřich, J. Dian, Porous silicon with  $\beta$ -cyclodextrin derivatives modified surface for photoluminescence sensing of chemical species in gas and liquid phases, E-MRS IUMRS ICEM 2006, May 29 - June 2, 2006, Nice, France, CO504.



### **Účast na řešení grantů**

- 1) GAČR č. 203 03 0900 „*Optické senzory na bázi porézního křemíku se zvýšenými rozpoznávacími vlastnostmi*“, 2003-2005 (řešitel J. Dian).
- 2) GAUK č.424/2004/B-CH/PrF „*Fluorosenzory na bázi porézního křemíku derivatizovaného cyklodextriny*“, 2004-2006 (řešitel I. Jelinek).
- 3) GAČR č. 203 06 0786 „*Modifikace povrchu nanokrystalického křemíku organickými rozpoznávacími prvky pro optickou detekci chemických látek*“ (řešitel J. Dian).

## 8 Seznam zkratek a symbolů

$\Delta c$ .....	změna koncentrace
$\Delta R$ .....	změna signálu senzoru
$\Lambda$ .....	plocha
$c$ .....	koncentrace
$C$ .....	mez detekce
CD.....	cyklodextrin
$\beta$ -CD.....	$\beta$ -cyklodextrin
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ .....	ftalocyanin kobaltnatý (cobalt phthalocyanine)
DAQ.....	Data Acquisition
<b>E</b> .....	potenciál
$E$ .....	energie
$e^-$ .....	elektron
FTIR.....	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
GPIB.....	General Purpose Interface Bus
$h$ .....	Planckova konstanta
$I$ .....	intenzita fotoluminiscence po zhášení
$I_0$ .....	intenzita fotoluminiscence základní linie signálu
IČ, IR.....	infračervené záření
$j$ .....	proudová hustota
$k$ .....	vlnový vektor
$L$ .....	šířka potenciálové jámy
LED.....	luminiscenční dioda (light-emitting diode)
$m$ .....	hmotnost
$n$ .....	přirozené číslo
PL.....	fotoluminiscence (photoluminescence)
PPy.....	polypyrrol
PS.....	porézni křemík (porous silicon)
$R$ .....	odezva senzoru
$s$ .....	odhad směrodatné odchylky šumu
$S$ .....	citlivost

SEM.....	skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SIMS.....	hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (Secondary Ion Mass Spectrometry)
$s_{xy}$ .....	odhad směrodatné odchylky signálu
$t$ .....	čas
$T_{50}, \tau_{0.5}$ .....	čas dosažení 50% velikosti signálu
$T_{90}$ .....	čas dosažení 90% velikosti signálu
$T_k$ .....	časová konstanta: čas dosažený 63.2% velikosti signálu
$T_s$ .....	doba stabilizace
UV.....	ultrafialové záření
$W$ .....	tloušťka porézní vrstvy
$x$ .....	reálné číslo
$\alpha$ .....	hladina významnosti
$\beta$ .....	disperzní faktor
$\delta$ .....	deformační vibrace
$\epsilon_r$ .....	relativní dielektrická konstanta
$\kappa$ .....	konstanta pro výpočet citlivosti
$\lambda$ .....	vlnová délka
$\nu$ .....	valenční vibrace
$\pi$ .....	Ludolfovo číslo
$\rho$ .....	hustota
$\rho$ .....	měrný odpor
$\tau$ .....	časová konstanta dohasínání fotoluminiscence
$\psi$ .....	vlnová funkce

## 9 Literatura

1. J. Janata, A. Bezegh, Chemical Sensors, *Anal. Chem.* **60** (1988) R62 –R74.
2. J. Dutta, H. Hofmann, G. Schmid, European consortium on nanomaterials, *Adv. Mater.* **8** (1996) 555-557.
3. J. Riu, A. Maroto, F.X. Rius, Nanosensors in environmental analysis. *Talanta.* **69** (2006) 288-301.
4. A. Uhler, Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *AT. & Tech. J.* **35** (1956) 333-347.
5. L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046-1048.
6. The Thomson Corporation, *Web of Science*. In: *ISI Web of Knowledge*, <http://portal.isiknowledge.com/> [cit. 4.5. 2006].
7. P.M. Fauchet, Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon, *J. Lumin.* **70** (1996) 294-309.
8. J.M. Lauerhaas, G.M. Credo, J.L. Heinrich, M.J. Sailor, Reversible luminescence quenching of porous Si by solvents, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 1911-1912.
9. I. Schechter, M. Ben-Chorin, A. Kux, Gas-sensing properties of porous silicon, *Anal. Chem.* **67** (1995) 3727-3732.
10. M.T. Kelly, J.K.M. Chun, A.B. Bocarsly, A silicon sensor for SO<sub>2</sub>, *Nature* **382** (1996) 214-215.
11. T. Holec, T. Chvojka, I. Jelínek, J. Jindřich, I. Němec, I. Pelant, J. Valenta, J. Dian, Determination of sensoric parameters of porous silicon in sensing of organic vapors, *Mat. Sci. Eng. C - Bio. S.* **19** (2002) 251-254.
12. J. Harper, M.J. Sailor, Detection of nitric oxide and nitrogen dioxide with photoluminescent porous silicon, *Anal. Chem.* **68** (1996) 3713-3717.
13. S.E. Letant, S. Content, T.T. Tan, F. Zenhursen, M.J. Sailor, Integration of porous silicon chips in an electronic artificial nose, *Sensor. Actuat. B - Chem.* **69** (2000) 193-198.
14. J.M. Sailor, E.J. Lee, Surface chemistry of luminescent silicon nanocrystallites, *Adv. Mater.* **9** (1997) 783-793.
15. J.M. Buriak, M.J. Allen, Lewis acid mediate functionalization of porous silicon with substituted alkenes and alkynes, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 1339-1340.

16. T. Grandke, J. Hesle, *Introduction*. In: *Sensors – A comprehensive survey: Fundamentals and General Aspect*. (Vol. 1), W. Göpel, J. Hesle, J.N. Zemel (edit.), VCH Verlag GmbH, D-6940 Weinheim 1989, p. 2-15.
17. V. Parra, A.A. Arrieta, J.A. Fernandez-Escudero, M. Iniguez, J.A. de Saja, M.L. Rodriguez-Mendez, Monitoring of the ageing of red wines in oak barrels by means of an hybrid electronic tongue, *Anal. Chim. Acta* **563** (2006) 229-237.
18. R. Dutta, D. Morgan, N. Baker, J.W. Gardner, E.L. Hines, Identification of Staphylococcus aureus infections in hospital environment: electronic nose based approach, *Sensor. Actuat. B - Chem.* **109** (2005) 355-362.
19. K. Štulík, V. Pacáková, *Teorie elektroanalytických prtokových měření*. In: *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*., SNTL, Praha 1989, s. 32-89.
20. K. Eckschlager, I. Horsák, Z. Kodejš, *Vyhodnocování analytických výsledků a metod.*, SNTL, 1980 Praha, s. 13.
21. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Křemík*. In: *Chemie prvků*. (Svazek 1), Informatorium Praha, Praha 1993, s. 401-449.
22. É. Vázquez, E. Szilágyi, P. Petrik, Z.E. Horváth, T. Lohner, M. Fried, G. Jalsovzky, Porous silicon formation by stain etching, *Thin Solid Films* **388** (2001) 295-302.
23. G. Di Francia, A. Citarella, Kinetic of the growth of chemically etched porous silicon, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 3549-3551.
24. A. Halimaoui, *Porous Silicon: material processing, properties and applications*. In: *Porous silicon science and Technology*, J.C. Vial, J. Derrien (edits.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg and Les Editions de Physique, Paris 1995, p. 33-52.
25. R.L. Smith, S.D. Collins, Porous silicon formation mechanism, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) R1-R22.
26. J.N. Chazalviel, M. Etman, F. Ozanan, A voltammetric study of the anodic dissolution of p-Si in fluoride electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* **297** (1991) 533-540.
27. M.J. Eddowes, Anodic dissolution of p- and n-type silicon - kinetic study of the chemical mechanism, *J. Electroanal. Chem.* **280** (1990) 297-311.
28. V. Lehman, U. Gösele, Porous silicon formation: A quantum wire effect, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 856-859.

29. S.F. Chuang, S.D. Collins, R.L. Smith, Preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A transmission electron microscopy study, *Appl. Phys. Lett* **55** (1989) 675-677.
30. A.G. Cullis, L.T. Canham, Visible-light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon, *Nature* **353** (1991) 335-338.
31. P. Buseck, J. Crowley, L.R. Eyring, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques.*, Oxford Science Publications, Oxford 1992.
32. R. Tsu, H. Shen, M. Dutta, Correlation of Raman and photoluminescence spectra of porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 112-114.
33. D. Bellet, G. Dolino, M. Ligeon, P. Blanc, M. Krisch, Studies of coherent and diffuse x-ray scattering by porous silicon, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 145-149.
34. C. Levy-Clement, *Characteristics of n-type silicon obtained by photoelectrochemical etching.* In: *Porous silicon science and Technology.*, J.C. Vial, J. Derrien (eds.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg and Les Editions de Physique, Paris 1995, p. 329-344.
35. R. Bomchil, R. Herino, K. Barla, J.C. Pfister, Pore-size distribution in porous silicon studies by adsorption isotherms, *J. Electrochem Soc.* **130** (1983) 1611-1614.
36. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, The structural and luminescence properties of porous silicon, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 909-965.
37. L.E. Brus, Luminescence of Silicon Materials: Chains, Sheets, Nanocrystals, Nanowires, Microcrystals, and Porous Silicon, *J. Phys. Chem.-US* **98** (1994) 3575-3581.
38. W.L. Wilson, P.F. Szajowsky, L.E. Brus, Quantum confinement in size-selected, surface-oxidized silicon nanocrystals, *Science* **262** (1993) 1242-1244.
39. M. Voos, P. Uzan, C. Delalande, G. Bastard, A Halimaoui, Visible photoluminescence from porous silicon: A quantum confinement effect mainly due to holes?, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 1213-1215.
40. F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov, V. Gavrilenko, Some perspectives on the luminescence mechanism via surface-confined states of porous Si, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **283** (1993) 197-202.

41. G.G. Qin, Y.Q. Jia, Mechanism of the visible luminescence in porous silicon, *Solid State Commun.* **86** (1993) 559-563.
42. S.M. Prokes, Light-emission in thermally oxidized porous silicon, Evidence for oxide-related luminescence, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3244-3246.
43. M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona, The origin of visible luminescence from „porous silicon“: A new interpretation, *Solid State Commun.* **81** (1992) 307-312.
44. H. Scher, M.F. Shlesinger, J.T. Bendler, Time-scale invariance in transport and relaxation, *Phys. Today* **44** (1991) 26-34.
45. L. Pavesi, Influence of dispersive exciton motion on the recombination dynamics in porous silicon, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 216-225.
46. A. Borghesi, A. Sassella, B. Pivac, L. Pavesi, Characterization of porous silicon by high spatial resolution infrared spectroscopy, *Solid State Commun.* **87** (1993) 1-4.
47. A. Borghesi, G. Guizzetti, A. Sassella, O. Bisi, L. Pavesi, Induction-model analysis of Si-H stretching mode in porous silicon, *Solid State Commun.* **89** (1994) 615-618.
48. L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J.M. Keen, Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 422-431.
49. N. Hadj Zoubir, M. Vergnat, T. Delatour, A. Burneau, P. de Donato, Interpretation of the luminescence quenching in chemically etched porous silicon by the desorption of SiH<sub>3</sub> species, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 82-84.
50. C. Ortega, J. Siejka, G. Vizkelethy, Characterization of porous silicon by NRA, RBS and channeling, *Nucl. Instrum. Meth. B.* **45** (1990) 622-626.
51. S. Banerjee, K.L. Narasimhan, A. Sardesai, Role of hydrogen- and oxygen-terminated surfaces in the luminescence of porous silicon, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 2915-2918.
52. J.L. Coffey, S.C. Lilley, R.A. Martin, L.A. Files-Sesler, Surface reactivity of luminescent porous silicon, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 2094-2096.
53. J.M. Buriak, Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces, *Chem. Rev.* **102** (2002) 1271-1308.
54. S. Chakane, A. Gokarna, S.V. Bhoraskar, Metallophthalocyanine coated porous silicon gas sensor selective to NO<sub>2</sub>, *Sensor. Actuat. B - Chem.* **92** (2003) 1-5.

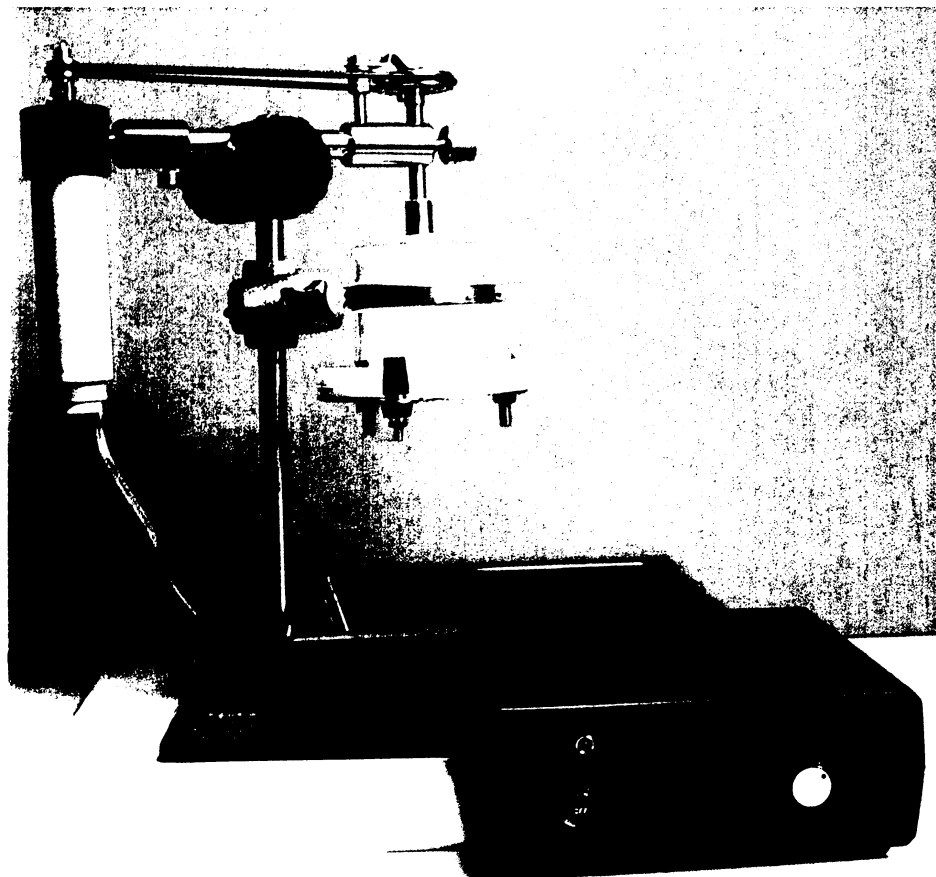
55. G. Wang, H. Arwin, Modification of vapor sensitivity in ellipsometric gas sensing by copper deposition in porous silicon, *Sensor. Actuat. B - Chem.* **85** (2002) 95-103.
56. V.P. Parkhutik, R.D. Calleja, E.S. Matveeva, J.M. Martinez-Duart, Luminescent structures of porous silicon capped by conductive polymers, *Synthetic Met.* **67** (1994)111-114.
57. V. Vrkoslav, I. Jelinek, G. Broncová, V. Král, J. Dian, Polypyrrole-functionalized porous silicon for gas sensing applications, *Mat. Sci. Eng. C - Bio. S.* **26** (2006) 1072-1076.
58. V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, K. B. Meyer, F. Koch, V. Lehmann, Rapid-thermal-oxidized porous Si – The superior photoluminescent Si, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 943-945.
59. A. Nakajama, T. Itakura, S. Watanabe, N Nakayama, Photoluminescence of porous Si, oxidized then deoxidized chemically, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 46-48.
60. A.J. Glass, E.A. Wovchko, J.T. Yates, Reaction of methanol with porous silicon, *Surf. Sci.* **338** (1995) 125-137.
61. J.E. Bateman, R.D. Eagling, D.R. Worrall, B.R. Horrocks, A. Houlton, Alkylation of porous silicon by direct reaction with alkenes and alkynes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 2683-2685.
62. R. Boukherroub, S. Morin, D.D.M. Wayner, F. Bensebaa, G.I. Sproule, J.M. Baribeau, D.J. Lockwod, Ideal passivation of luminescent porous silicon by thermal, noncatalytic reaction with alkenes and aldehydes, *Chem. Mater.* **13** (2001) 2002-2011.
63. H. Asanuma, G.P. Lopinski, H.Z. Yu, Kinetic control of the photochemical reactivity of hydrogen-terminated silicon with bifunctional molecules, *Langmuir.* **21** (2005) 5013-5018.
64. M.P. Stewart, J.M. Buriak, Exciton-mediated hydrosilylation on photoluminescent nanocrystalline silicon, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 7821-7830.
65. N.Y. Kim, P.E. Laibinis, Derivatization of porous silicon by Grignard reagents at room temperature, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4516-4517.
66. J.H. Song, M.J. Sailor, Reaction of photoluminescent porous silicon surfaces with lithium reagents to form silicon-carbon bound surface species, *Inorg. Chem.* **38** (1999)1498-1503.



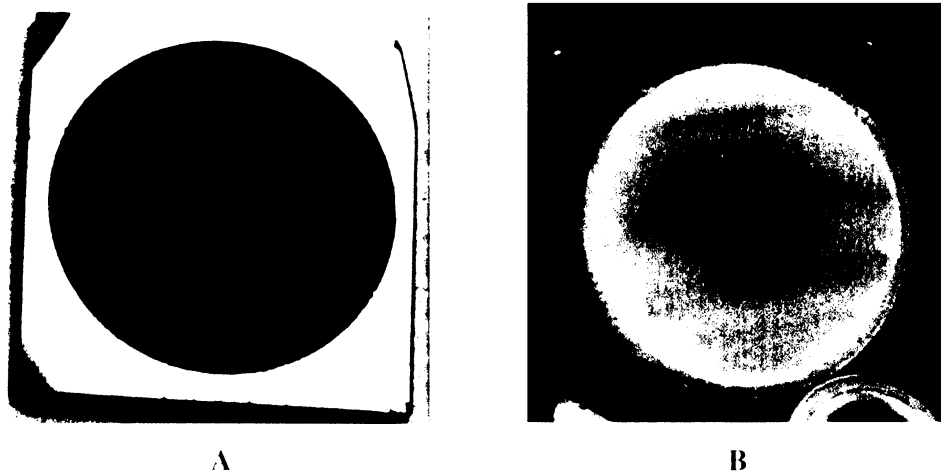
67. C. Gurtner, A.W. Wun, M.J. Sailor, Surface modification of porous silicon by electrochemical reduction of organo halides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 1966-1968.
68. E.G. Robins, M.P. Stewart, J.M. Buriak, Anodic and cathodic electrografting of alkynes on porous silicon, *Chem. Commun.*, (1999) 2479-2480.
69. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (edits.): *Phthalocyanines: Properties and Applications*. (Volumes. 1-4), Wiley-VCH, Cambridge 1989-1996.
70. R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, A. Tepore, L. Valli, A. Zocco, NO<sub>2</sub> gas detection by Langmuir-Blodgett films of copper phthalocyanine multilayer structures, *Supramol. Sci.* **4** (1997) 461-464.
71. J. Spadavecchia, G. Ciccarella, R. Rella, S. Capone, P. Siciliano, Metallophthalocyanines thin films in array configuration for electronic optical nose applications, *Sensor. Actuat. B - Chem.* **96** (2003) 489-497.
72. V. Vrkoslav, I. Jelínek, M. Matocha, V. Král, J. Dian, Photoluminescence from porous silicon impregnated with cobalt phthalocyanine, *Mat. Sci. Eng. C - Bio. S.* **25** (2005) 645-649.
73. V. Parkhutik, J.M. Martinez-Duart, R. Diaz-Calleja, E. Matveeva, Deposition of polyaniline films onto porous silicon layers, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) L94-L95.
74. D.P. Halliday, E.R. Holland, J.M. Eggleston, P.N. Adams, S.E. Cox, A.P. Monkman, Electroluminescence from porous silicon using a conducting polyaniline contact, *Thin Solid Films* **276** (1996) 299-302.
75. A. Malinauskas, Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer* **42** (2001) 3957-3972.
76. M.G. Cross, D. Walton, N.J. Morse, R.J. Mortimer, A voltammetric survey of steric and  $\beta$ -linkage effects in the electropolymerisation of some substituted pyrroles, *J. Electroanal. Chem.* **189** (1985) 389-396.
77. A.F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers, *J. Electroanal. Chem.* **121** (1981) 355-361.
78. P.N. Bartlett, J.M. Cooper, A review of the immobilization of enzymes in electropolymerized films, *J. Electroanal. Chem.* **362** (1993) 1-12.

79. B.R. Saunders, K.S. Murray, R.J. Fleming, R. Cervini, N.S. Allen, *Physical and Spectroscopic Properties of Polypyrrole Films Containing Transition metal Complexes as Counteranions*. In: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties*. (Vol. 3), H. S. Nalwa, (edits.) Wiley & Sons Ltd., New York 1997.
80. B.R. Saunders, R.J. Fleming, K.S. Murray, Recent advances in the physical and spectroscopic properties of polypyrrole films, particularly those containing transition-metal complexes as counteranions, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1082-1094.
81. W. Saenger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S.M. Smith, T. Takaha, Structures of the common cyclodextrins and their larger analogues - beyond the doughnut, *Chem. Rev.* **98** (1998) 1787-1802.
82. J. Szejtli, Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry, *Chem. Rev.* **98** (1998) 1743-1753.
83. K. Harata, Structural aspects of stereodifferentiation in the solid state, *Chem. Rev.* **98** (1998) 1803-1827.
84. X. Wang, H.L. Zeng, L.X. Zhao, J.M. Lin, Selective determination of bisphenol A (BPA) in water by a reversible fluorescence sensor using pyrene/dimethyl-cyclodextrin complex, *Anal. Chim. Acta* **556** (2006) 313-318.

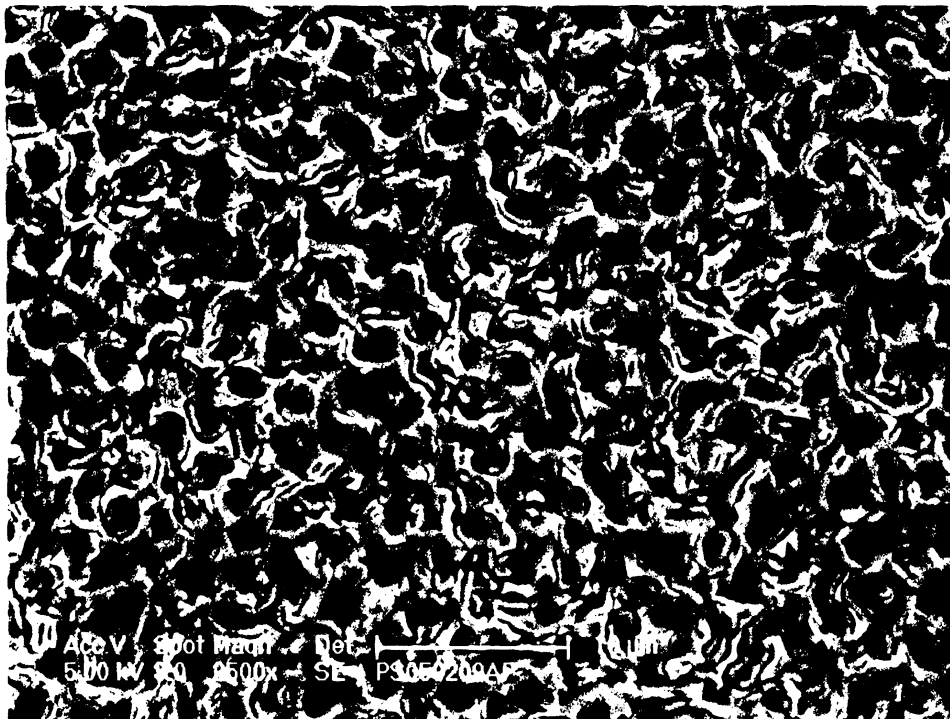
## 10 Příloha



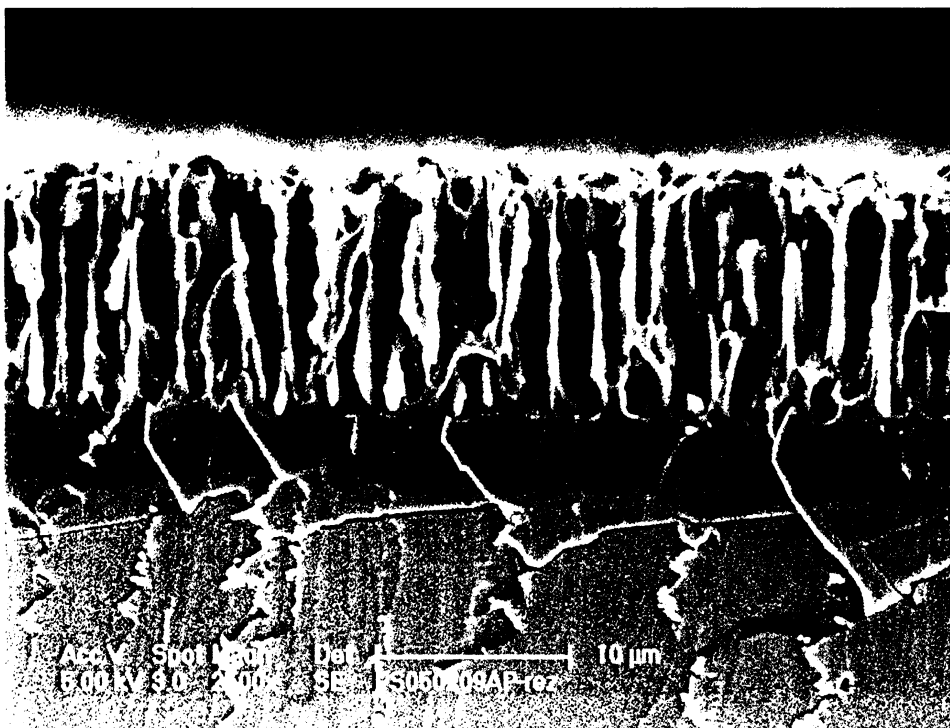
Obr. 10.1 Aparatura pro elektrochemickou přípravu porézního křemíku.



Obr. 10.2 Vzorek porézního křemíku na dním světle (A) a fotoluminiscence porézního křemíku pod UV lampou (B).

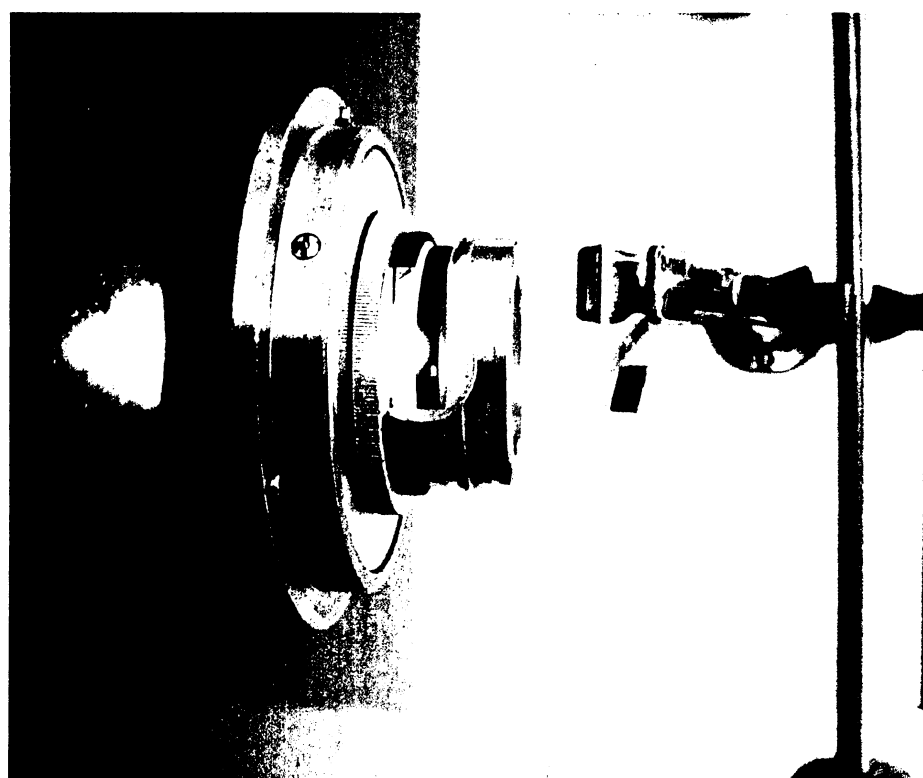
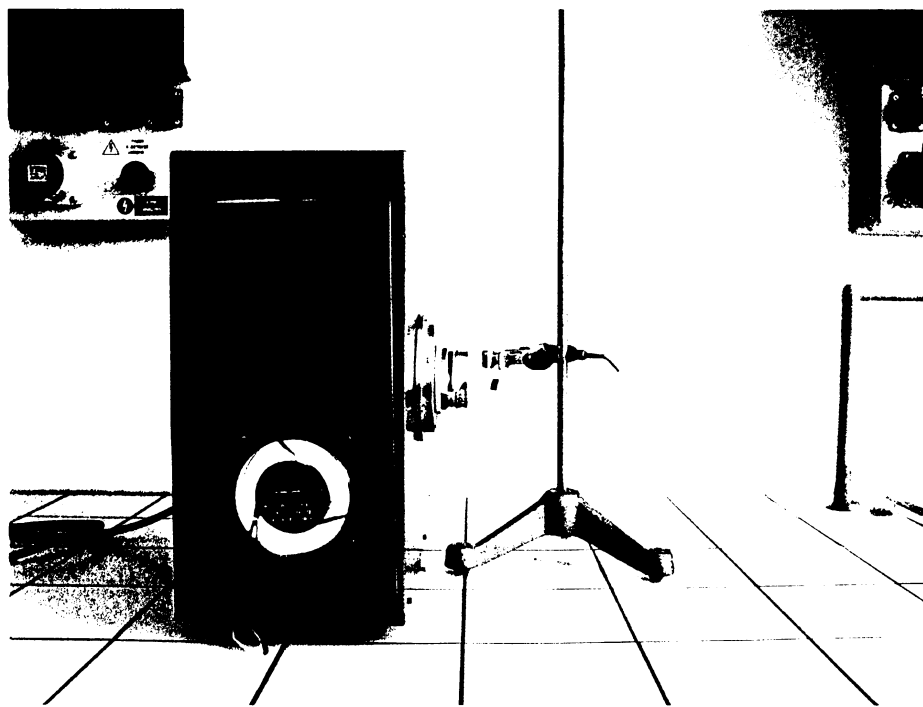


A

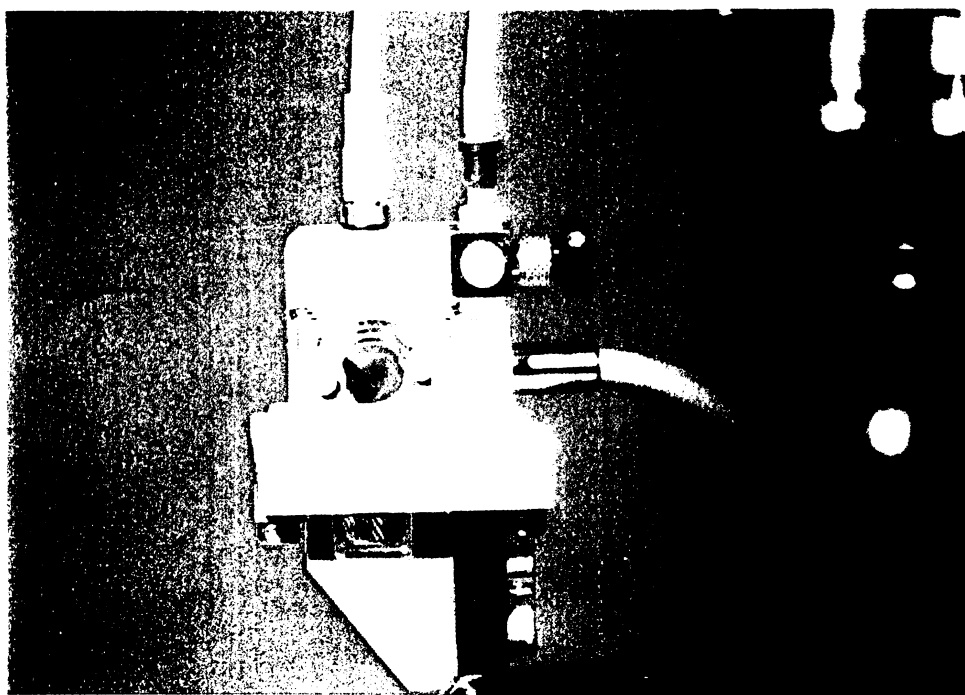


B

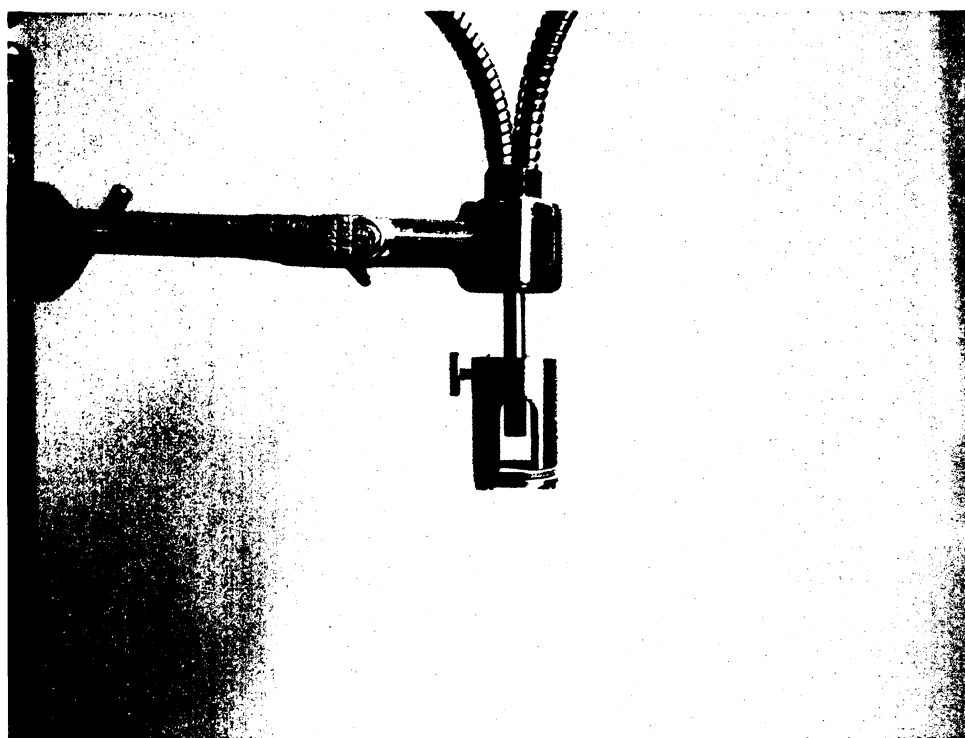
Obr. 10.3 Snímky porézního křemíku pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem; pohled na povrch (A) a na řez (B) vzorkem porézního křemíku.



Obr. 10.4 Aparatura pro provádění funkcionalizace povrchu porézního křemíku fotochemicky iniciovanou hydrosilylační reakcí.



Obr. 10.5 Optoda pro měření sensorové odezvy porézního křemíku v plynné fázi.



Obr. 10.6 Fotoluminiscenční sonda pro měření sensorové odezvy porézního křemíku v kapalné fázi.