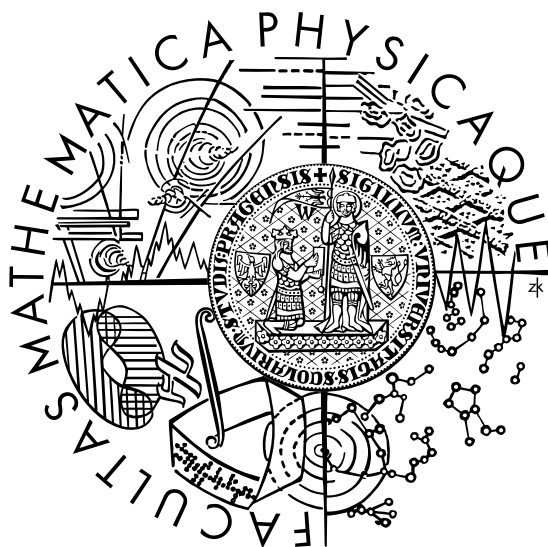


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Martin KONEČNÝ

Optická detekce chemických látek pomocí senzorů na bázi porézního křemíku

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Juraj DIAN, CSc.

Studijní program: FYZIKA – Obecná fyzika

2010

Rád bych v první řadě poděkoval vedoucímu mé práce Doc. RNDr. Juraji Dianovi, CSc. za výborné vedení, cenné rady a mnoho předaných zkušeností. Jeho vliv na formování mých znalostí a dovedností v oblasti výzkumu je nezanedbatelný a já mu za něj upřímně děkuji. Velké díky patří Doc. Mgr. I. Matolínové, Dr. a Prof. RNDr. V. Matolínovi, DrSc. z Katedry fyziky povrchů a plazmatu, MFF UK za ochotu a strávený čas, při kterém jsem byl zasvěcen do principů elektronové mikroskopie, a tvorbu obrázků porézního křemíku. V neposlední řadě bych rád poděkoval Katedře chemické fyziky a optiky za přátelské a klidné prostředí při mé práci.

Velmi důležité je pro mě poděkování mým kamarádům Vojtovi Žákovi a Máriu Strettimu za cenné rady při psaní bakalářské práce. Velký dík patří Vladimírovi Barešovi za cenné rady k bakalářské práci, ozřejmění principů elektrického zpracování signálu a pomoc při vyhotovení fotografií. Celé studium na vysoké škole by nebylo tak úspěšné bez nesmírné podpory mých rodičů a také mé babičky. Děkuji!

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze 21. května 2010

Martin Konečný

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1	Křemík jako prvek	2
2.2	Křemík jako polovodič	3
2.2.1	Pásová teorie pevných látek	3
2.2.2	Pásová struktura polovodičů	5
2.2.3	Příměsové polovodiče	6
2.3	Porézní křemík	7
2.3.1	Příprava porézního křemíku	7
2.3.1.1	Chemické leptání křemíku	7
2.3.1.2	Elektrochemické leptání křemíku	8
2.3.2	Funkcionalizace povrchu porézního křemíku	9
2.3.2.1	Oxidace	9
2.3.2.2	Tvorba vazby uhlík – křemík	10
2.3.3	Charakterizace povrchu porézního křemíku	10
2.3.3.1	Fotoluminiscence porézního křemíku	10
2.3.3.2	Infračervená spektroskopie	12
2.3.3.3	Elektronová mikroskopie	14
2.3.4	Aplikační možnosti porézního křemíku	16
2.4	Senzory	16
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
3.1	Použité chemikálie	18
3.2	Příprava porézního křemíku	19
3.3	Modifikace povrchu porézního křemíku	21
3.3.1	Cílená oxidace	21

3.3.2	Derivatizace porézního křemíku methylundec-10-enoátem	21
3.4	Měření fotoluminiscence a sensorové odezvy	23
3.5	Infračervená mikroskopie	26
3.6	Skenovací elektronový mikroskop	26
4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE	28
4.1	Infračervená spektroskopie	28
4.2	Elektronová mikroskopie	31
4.3	Fotoluminiscenční spektroskopie	39
4.4	Senzorová odezva	42
5	ZÁVĚR	46
6	LITERATURA	48
	DODATEK	50
A	Přehled připravených vzorků	50

Název práce: Optická detekce chemických látek pomocí senzorů na bázi porézního křemíku

Autor: Martin KONEČNÝ

E-mail autora: konecmar@seznam.cz

Katedra (ústav): Katedra chemické fyziky a optiky (32-KCHFO)

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

E-mail vedoucího: Juraj.Dian@mff.cuni.cz

Abstrakt:

Výrazné citlivosti fyzikálních vlastností křemíkových nanostruktur na stavu jejich povrchu lze využít pro konstrukci různých senzorů. Zásadní předností senzorů konstruovaných na bázi křemíku je jejich možnost integrace na křemíkovém čipu. Z dosud připravených křemíkových nanomateriálů má v této oblasti dominantní postavení porézní křemík pro svůj velký specifický povrch a porézní morfologii. Chemické sloučeniny mohou při proniknutí do pórů interagovat s atomy na povrchu a i bez vytvoření chemické vazby modifikovat rozložení náboje, a tedy i energetické stavy a optické vlastnosti materiálu. V přítomnosti malých koncentrací organických látek (již od 1-10 ppm) dochází ke zhášení fotoluminiscence porézního křemíku. Funkcionalizace povrchu pomocí sloučenin s rozpoznávacími vlastnostmi umožňuje zvýšení selektivity na vybrané typy chemických sloučenin.

Klíčová slova: nanokrystalický křemík, porézní křemík, fotoluminiscence, funkcionalizace křemíkových materiálů, senzory

Title: Optical detection of chemical species by porous silicon based sensors

Author: Martin KONEČNÝ

Author's e-mail: konecmar@seznam.cz

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: Doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

Supervisor's e-mail: Juraj.Dian@mff.cuni.cz

Abstract:

Strong sensitivity of physical properties of silicon nanocrystals on the chemical state of their surface can be used for fabrication of various types of sensors. Principal advantage of sensors fabricated from silicon based materials is the possibility of direct integration on silicon chip. Among various silicon nanomaterials porous silicon has dominant position in sensor applications due to its extremely large specific surface and porous morphology. After penetration into porous matrix chemical compounds interact with surface atoms and, even without chemical bond formation, modify energy states and optical properties of material. In the presence of minute concentration of organic molecules (1-10 ppm) photoluminescence from porous silicon is quenched. Surface functionalization with molecular recognition compounds enables selectivity enhancement for selected classes of chemical compounds.

Keywords: nanocrystalline silicon, porous silicon, photoluminescence, functionalized silicon, sensors

1 ÚVOD

Objev intenzivní viditelné fotoluminiscence porézního křemíku za pokojové teploty v roce 1990 L. T. Canhamem vzbudil enormní zájem vědců z řad fyziků i chemiků. Začala tak éra zkoumání jeho optoelektronických vlastností se snahou o konstrukci elektroluminiscenčního zdroje. Úspěch v této oblasti by znamenal průlom v informačních technologiích díky konstrukci optického procesoru na bázi křemíkového materiálu. V dnešní době převládá názor, že použití porézního křemíku v této aplikaci nebude možné díky jeho některým nežádoucím vlastnostem. Porézní křemík ale rychle našel uplatnění v jiných oblastech vědy. Porézní křemík se jeví jako nadějný materiál pro medicínu díky jeho biokompatibilitě a biodegradabilitě. Bylo by možné ho snad využít i jako nosiče významných látek, např. léčiv. Nyní asi nejvíce zkoumanou oblastí je jeho sensorové využití. V době teroristických útoků a zamoření životního prostředí různými chemickými látkami roste poptávka po přístrojích, které by rychle a spolehlivě detekovaly uvedené látky a odhalily tak včasné případnou hrozbu. Porézní křemík se jeví jako materiál, který je schopný reagovat na svoje okolí a je tedy předurčen pro výrobu sensorů. Má tu výhodu, že je možné jej modifikovat speciálními sloučeninami s rozpoznávacími vlastnostmi a tím zlepšit jeho sensorové vlastnosti. Pro praktické využití se používá kombinace několika různých sensorů. Vyhodnocení však už není jednoduchá záležitost a je třeba využít moderních poznatků z informatiky (neuronové sítě).

Pro základní výzkum sensorových vlastností porézního křemíku je třeba pochopení mechanismů jeho přípravy. Ve své bakalářské práci se věnuji přípravě vzorků a zkoumání vlastností těchto vzorků pro různé podmínky přípravy. K charakterizaci porézní vrstvy využívám metod infračervené spektroskopie, elektronové mikroskopie a fotoluminiscenční spektroskopie. Byla provedena základní měření fotoluminiscenční sensorové odezvy porézního křemíku a modifikovaného porézního křemíku látkou s rozpoznávacími vlastnostmi – methylundec-10-enoátem. Sledovanými chemickými látkami byla homologická řada alkoholů C1 – C4 (methanol – butanol).

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Křemík jako prvek

Křemík^a, s obsahem 27,2 hmotnostních % [1], je druhým nejrozšířenějším prvkem na Zemi^b. Vyskytuje se ve třech stabilních izotopech. Převládá zastoupení izotopu ²⁸Si (92 %), který doprovázejí izotopy ²⁹Si (5 %) a ³⁰Si (3 %). Jeho chemické a fyzikální vlastnosti jsou velmi různorodé, a proto se s ním můžeme setkat v celé řadě technologií. Křemík se v přírodě nachází pouze ve formě sloučenin, převážně sloučenin odvozených od oxidu křemičitého (SiO₂). A právě křemen (SiO₂) a křemičitany souvisí s vývojem lidstva v dávných dobách. Křemík se nachází jako součást velké skupiny materiálů, jako jsou cement, jíly, keramika, skla, glazury či silikonové polymery. Je též součástí většiny mikroelektronických součástek.

Klasifikací podle periodického systému je křemík prvkem IV. skupiny, avšak od ostatních prvků v této skupině se svými vlastnostmi dosti liší. Nachází se převážně v mocenství Si⁴⁺. V tab. 1 jsou shrnuty základní fyzikální vlastnosti.

Tab. 1: Základní fyzikální vlastnosti křemíku [2]

Elektronová konfigurace	[Ne] 3s ² 3p ²
Krystalová struktura ^c	typ diamantu
Mřížková konstanta (při 25 °C)	541,99 pm
Kovalentní poloměr atomu	117,6 pm
Teplota tání	1420 °C
Bod varu	≈ 3280 °C
Hustota (při 20 °C)	2336 kg m ⁻³
Paulingova elektronegativita	1,8

Křemík je v krystalové formě při běžných teplotách poměrně stálý. Kyslík, voda či vodní pára na něj mají malý účinek, zřejmě kvůli tvorbě velmi tenké povrchové vrstvy SiO₂, která má tloušťku několika atomů. Křemík odolává vodným roztokům

^a lat. silicium (silicis = pazourek; připomínka jednoduchých nástrojů v dávných dobách) [2]

^b Ve vesmíru je sedmý v pořadí po H, He, C, N, O a Ne. [2]

^c Křemík zřejmě nemá alotropické modifikace.

kyselin, ve směsi koncentrované kyseliny dusičné (HNO_3) a kyseliny fluorovodíkové (HF) se oxiduje a rozpouští. Pomalu se rozpouští v roztocích hydroxidů. V roztavené formě je křemík velmi reaktivní. [3]

Křemík čistoty 97 – 99 % se vyrábí redukcí velmi čistého křemenného písku koksem v elektrické obloukové peci na grafitové elektrodě. Taková čistota křemíku však pro elektronické aplikace nestačí. Pro výrobu velmi čistého křemíku se používá chemická metoda, tzv. Siemensův postup, kdy se křemík převede na těkavou sloučeninu, která se nechá rozkládat na křemíkovém substrátu, na němž vzniká polykrystalický křemík s obsahem nečistot méně než 10^{-9} %. Polykrystalický křemík však není pro většinu polovodičových součástek vhodný, používá se křemík monokrystalický, který se vyrábí obvykle metodou spočívající v krystalizaci z taveniny, tzv. Czochralského metoda. Takto vznikne válcový monokrystal, který se dále pro některé aplikace čistí zonálním tavením, čímž vznikne monokrystalický křemík o velmi vysoké čistotě. [4]

2.2 Křemík jako polovodič

Všechny látky v přírodě lze rozdělit podle jejich elektrických vlastností na vodiče, polovodiče a izolanty. Dle měrného elektrického odporu, tzv. rezistivity, s hodnotou v rozmezí 10^{-4} až $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ nazýváme látky polovodiče. Jinak lze polovodič definovat jako látku, která má bipolární elektronovou vodivost. To znamená, že vedení elektrického proudu je v ní zprostředkováno elektrony (e^-) a děrami (h^+). Pro posouzení látek z hlediska elektrické vodivosti byla vytvořena energetická pásová schémata, tzv. pásová teorie. [5]

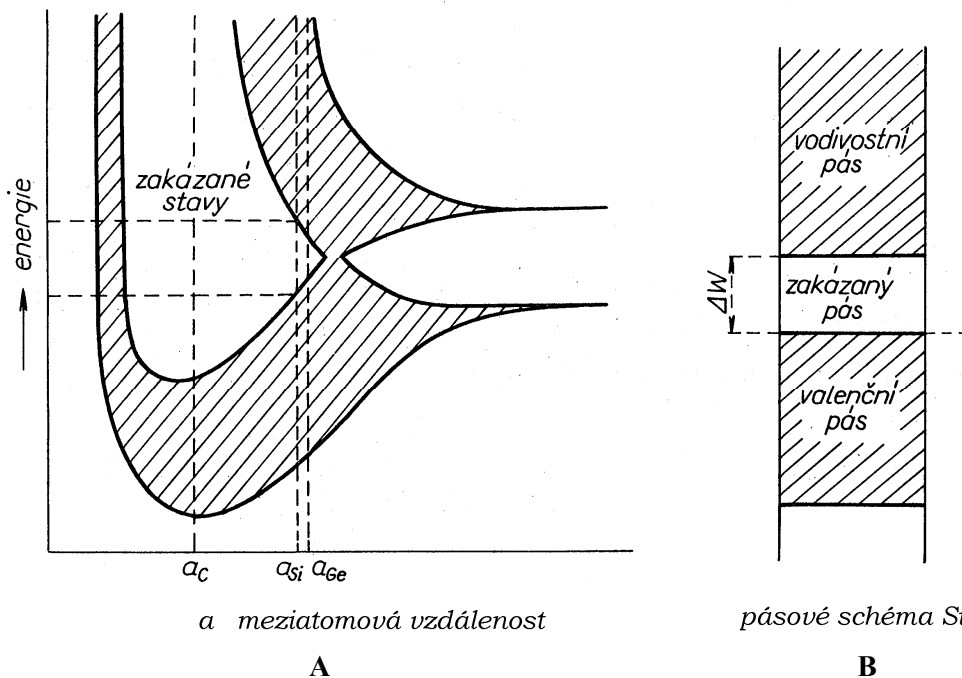
2.2.1 Pásová teorie pevných látek

Přejato a upraveno z [6], doplněno z [7].

Atomy téměř všech krystalických látek jsou tak těsně u sebe, že jejich valenční elektrony tvoří jednotný systém elektronů společných krystalu jako celku. Takovýto elektronový systém se řídí Pauliho vylučovacím principem. Místo každé přesně definované charakteristické energetické hladiny jednotlivého atomu má celý krystal pás energií. Hlavní energetické pásy se nazývají valenční a vodivostní.

U polovodičů jsou tyto dva pásy odděleny zakázaným pásem. Na obr. 1A je zobrazen energetický diagram a na obr. 1B pásové schéma Si.

Obr. 1: Energetický diagram (A) a pásové schéma Si (B)



Převzato z [6], s. 197

V energetickém diagramu jsou pro větší meziatomové vzdálenosti patrné energetické hladiny, které se v krystalu štěpí na energetické pásy. Valenční pás jsou nejvyšší zaplněné energetické hladiny a vodivostní pás jsou nejnižší prázdné energetické hladiny. Oba pásy dovolených energetických stavů elektronů jsou v určité oblasti energetického schématu odděleny oblastí zakázaných energií. Těchto energií nemůže z kvantově mechanického hlediska elektron dosáhnout. Vezmeme-li řez energetickým schématem rovnoběžně s osou energie ve vzdálenosti mřížkové konstanty pro křemík, dostáváme jednoduché pásové schéma křemíku (obr. 1B). Přechod z valenčního pásu do vodivostního a naopak se může dít skokem elektronu, provázeným pohlcením nebo vydáním určitého kvanta energie. Elektrické vlastnosti materiálu charakterizuje šířka zakázaného pásu ΔW a typ příměsi. Křemík je polovodič, jehož šířka zakázaného pásu má hodnotu 1,12 eV (při pokojové teplotě).

2.2.2 Pásová struktura polovodičů

Přejato a upraveno z [8], [9], [10].

Polovodiče rozdělujeme dle typu pásové struktury na polovodiče s přímým zakázaným pásem a polovodiče s nepřímým zakázaným pásem.

Elektrony ve vodivostním pásu se v základním přiblížení chovají jako volné. Energie volného elektronu je určena jeho kinetickou energií [11]:

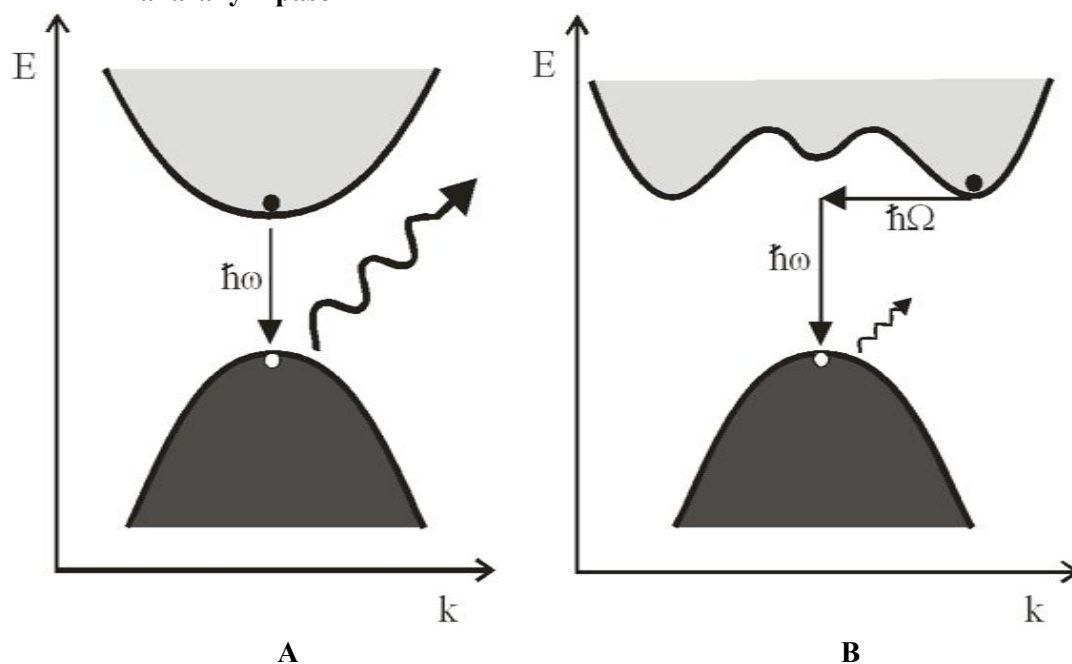
$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (1)$$

Uvážíme-li vztah $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ mezi hybností \mathbf{p} a vlnovým vektorem \mathbf{k} , dostáváme po dosazení do vztahu (1):

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2)$$

U polovodičů s přímým zakázaným pásem leží maximum valenčního pásu při stejné hodnotě \mathbf{k} -vektoru jako minimum vodivostního pásu, u polovodičů s nepřímým zakázaným pásem při jiné hodnotě \mathbf{k} -vektoru, viz obr. 2.

Obr. 2: Mechanismus fotoluminiscence polovodiče s přímým (A) a nepřímým (B) zakázaným pásem



Převzato z [8]

Takovéto rozdělení polovodičů má význam pro určování pravděpodobnosti elektronových přechodů.

U polovodičů s přímým zakázaným pásem (např. GaAs) je fotoluminiscence, neboli zářivá rekombinace elektronu a díry, povoleným procesem. Při pohlcení dostatečného množství energie polovodičem přechází elektron z valenčního do vodivostního pásu a vytvoří se pár elektron-díra, tzv. exciton. Zpětný přechod elektronu přes zakázaný pás do valenčního pásu (rekombinace elektronu s dírou) se může dít nezářivě (uvolněná energie je přeměněna na tepelné kmity krystalu) nebo zářivě. Tehdy dojde k vyzáření fotonu o energii odpovídající šířce zakázaného pásu. Polovodiče s přímým zakázaným pásem jsou materiály, jejichž luminiscence je intenzivní a jsou využívány jako základní materiály současných polovodičových zdrojů světla (světelné a laserové diody).

U polovodičů s nepřímým zakázaným pásem, kam patří křemík, je fotoluminiscence vzhledem k vzájemně jiné poloze maxima valenčního a vodivostního pásu zakázaným procesem. Pro excitonové rekombinace je zapotřebí interakce s kmity krystalové mřížky, tzv. fonony, kam se část energie ztratí. Tímto je zajištěno splnění zákona zachování hybnosti. Pravděpodobnost rekombinace je o několik řádů nižší než u polovodičů s přímým zakázaným pásem. Křemík vykazuje velmi slabou fotoluminiscenci, která je vzhledem k šířce zakázaného pásu v oblasti infračervené a lze ji měřit pouze za nízkých teplot (4,2 K).

2.2.3 Příměsové polovodiče

Přidáme-li do křemíku jako příměs prvek V. skupiny (P, As, Sb), potom každý atom tohoto prvku (dopantu) přináší nadbytečný elektron z hlediska chemické vazby a jeho energetické hladiny v zakázaném pásu v blízkosti vodivostního pásu mohou sloužit jako zdroj (donor) elektronů a tyto elektrony mohou být excitovány do vodivostního pásu. Takový materiál je polovodičem typu n. Pokud přidáme jako příměs prvek III. skupiny (B, Al, Ga), vytvoří se v zakázaném pásu v blízkosti valenčního pásu hladiny akceptorů („příjemců“), jimž elektron chybí. Přechodem elektronů do excitovaných hladin vznikají ve valenčním pásu tzv. díry. Materiál nazýváme polovodičem typu p a proud v něm nesou pozitivní díry ve valenčním pásu. [2]

2.3 Porézní křemík^d

V roce 1956 v Bellových laboratořích v USA byla pozorována Uhlirem a Turnerem tenká porézní vrstva na povrchu krystalického křemíku, který byl elektrochemicky leptán. [12] V 60. letech byla fyzikální příčina vzniku tenké vrstvy objasněna. Následovala snaha využít porézní křemík při tvorbě izolačních vrstev v integrovaných obvodech. Až v roce 1990 L. T. Canham popsal intenzivní viditelnou fotoluminiscenci za pokojové teploty. [13] Tento objev vzbudil velký zájem vědců z řad fyziků i chemiků zejména z hlediska jeho aplikace v optoelektronice. V poslední době jsou u porézního křemíku zkoumány jeho sensorové aplikace.

2.3.1 Příprava porézního křemíku

Porézní křemík se připravuje leptáním krystalického křemíku kyselinou fluorovodíkovou. Používají se dva způsoby, a to chemický a elektrochemický. Elektrochemický způsob je díky své jednoduchosti a reprodukovatelnosti více používán.

Vlastnosti porézní vrstvy jsou závislé na mnoha faktorech. Tyto vlastnosti můžeme ovlivňovat typem použitého křemíku (typ křemíkového substrátu, koncentrace příměsí, krystalografická orientace), podmínkami přípravy (složení elektrolytu, hodnotou proudové hustoty, dobou leptání) a skladováním připraveného vzorku porézního křemíku.

2.3.1.1 Chemické leptání křemíku

Jedná se o způsob, kdy dochází k leptání křemíku bez použití elektrického proudu. Principem je působení kyseliny fluorovodíkové na destičku křemíku. Velmi často se používá směs kyseliny fluorovodíkové, kyseliny dusičné a kyseliny octové. Kyselina dusičná se používá jako oxidační činidlo, jelikož v počátku je třeba, aby byl na povrchu křemíku přítomen kladný iont (díra). [14]

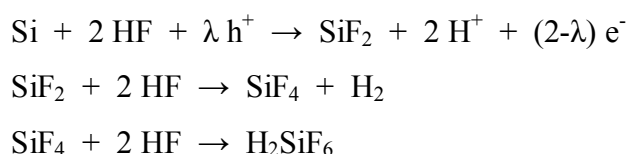
^d angl. porous silicon (PS, por-Si)

2.3.1.2 Elektrochemické leptání křemíku

Porézní křemík je vytvářen během rozpouštění v přítomnosti fluoridových iontů za konstantního anodického proudu nebo napětí. Většinou se používá konstantního proudu, který souvisí s tloušťkou vrstvy a porozitou. U anodické oxidace, kde křemíková deska je zapojena jako anoda a katodou je např. platinová elektroda, se používá jako elektrolyt směs kyseliny fluorovodíkové a ethanolu v teflonové nádobě, která odolává působení kyseliny fluorovodíkové. Jako substrát se nepoužívá čistý křemík, ale pro lepší vodivost se používá křemík dopovaný příměsmi.

První modely elektrochemického leptání krystalického křemíku v kyselině fluorovodíkové předpokládaly na povrchu křemíku vznik Si-F vazeb. [15] Podrobnějším studiem však bylo zjištěno, že se jedná o tvorbu Si-H vazeb. [16] Úplný mechanismus elektrochemického leptání porézního křemíku není zatím znám. Existuje pouze několik modelů možného mechanismu. Asi nejpřesnější popis umožňují Turnerův model [17] a model Lehmana a Göseleho [18]. Tyto dva modely jsou založeny na skutečnosti, že k samotnému procesu leptání je zapotřebí fluoridových iontů a také kladných nositelů náboje, tzv. děr (h^+), a že při tomto procesu dochází k uvolňování vodíku.

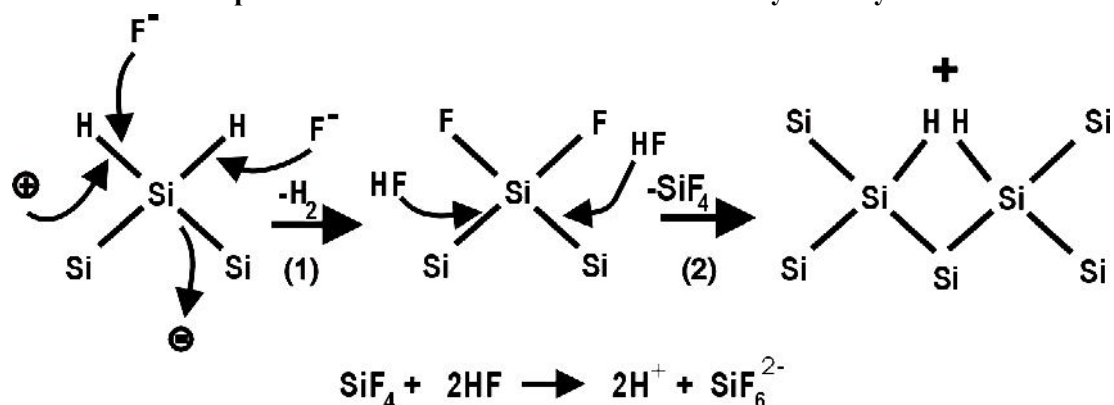
Podle Turnera probíhá leptání následujícím sledem reakcí:



Během jednoho kroku je počet vyměněných nábojů roven jedné a dochází k tvorbě vazeb Si-H.

Názornější model podle Lehmana a Göseleho předpokládá oxidaci povrchových Si vazeb zachycením díry a následné odtržení elektronu, což vede k leptání křemíku při výměně dvou nosičů náboje, jak je znázorněno na obr. 3. [8]

Obr. 3: Model rozpouštěcího mechanismu křemíku fluoridovými ionty



Převzato z [8]

2.3.2 Funkcionalizace povrchu porézního křemíku

Modifikací povrchu porézního křemíku, tzv. funkcionalizací, lze ovlivnit jeho optické vlastnosti (luminiscenční vlnovou délku, intenzitu a stabilitu luminiscence), elektrické vlastnosti využitelné v polovodičových technologiích nebo sensorové vlastnosti (citlivost, selektivitu).[8]

2.3.2.1 Oxidace

Cílenou oxidací povrchu křemíku dosáhneme lepší stability, jelikož povrch je pokryt vrstvou oxidu, který je na vzduchu stabilní. Oxidaci můžeme provádět kyslíkem při vysokých teplotách nebo za použití vhodného oxidačního činidla při normální teplotě.

Tepelná oxidace je standardní CMOS^o technologie a provádí se při teplotě nad 800 °C. Porézní křemík s takto připravenou vrstvou oxidu je vysoce stabilní. Jeho fotoluminiscence se posouvá do modré viditelné oblasti.

Při normální teplotě se porézní křemík oxiduje pomocí chemických činidel, a to peroxidu vodíku [20] nebo ozonu [21, 22]. Takto oxidovaný porézní křemík si zachovává svoje původní fyzikální vlastnosti.

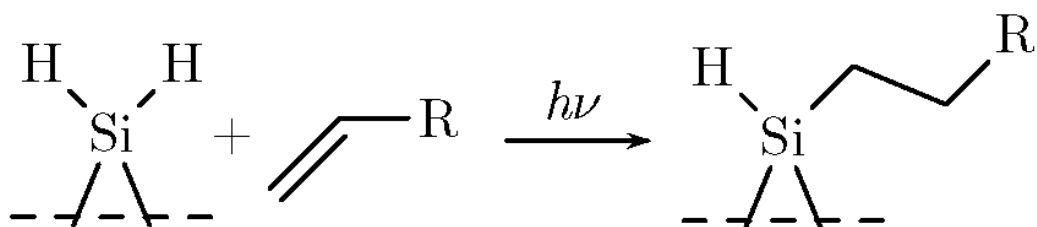
^o Technologie CMOS (Complementary Metal–Oxide–Semiconductor, tzv. kov-oxid-polovodič) se používá na převážnou většinu integrovaných obvodů. Používá se na výrobu čipů včetně mikroprocesorů, jednočipových počítačů a elektronické paměti, ale také například na obrazové senzory. [19]

2.3.2.2 Tvorba vazby uhlík – křemík

Vazby Si-H na povrchu porézního křemíku jsou náchylné k oxidaci, a proto je vhodné je nahradit. K tomu může sloužit již zmíněná oxidace (náhrada za Si-O vazby), ovšem výhodou vazeb Si-C je, že nepodléhají hydrolyze^f. Z hlediska aplikací je nahrazení vazeb Si-H za vazby Si-C velmi důležité, jelikož tak lze modifikovat povrch porézního křemíku navázáním organické sloučeniny, která může vhodným způsobem měnit jeho vlastnosti. Možností jak dosáhnout vzniku Si-C vazby je více. Jedná se například o radikálově iniciované reakce, fotochemicky indukované reakce či elektrochemické derivatizace.

Fotochemicky indukovaná reakce je například hydrosilylační reakce, při níž organické sloučeniny s koncovou dvojnou C=C nebo trojnou C≡C vazbou reagují s povrchem porézního křemíku zakončeného Si-H vazbami. Jedná se o adici Si-H vazby na C=C nebo C≡C vazbu v přítomnosti ultrafialového (UV) světla. [23, 24] Ultrafialové záření způsobuje homolytické štěpení Si-H vazeb za laboratorní teploty. Schéma reakce je zobrazeno na obr. 4.

Obr. 4: Hydrosilylace povrchu porézního křemíku iniciovaná UV zářením



Převzato z [25]

K hydrosilylační reakci dochází u porézního křemíku i při ozáření viditelným světlem, ale reakce pak probíhá jiným mechanismem.

2.3.3 Charakterizace povrchu porézního křemíku

2.3.3.1 Fotoluminiscence porézního křemíku

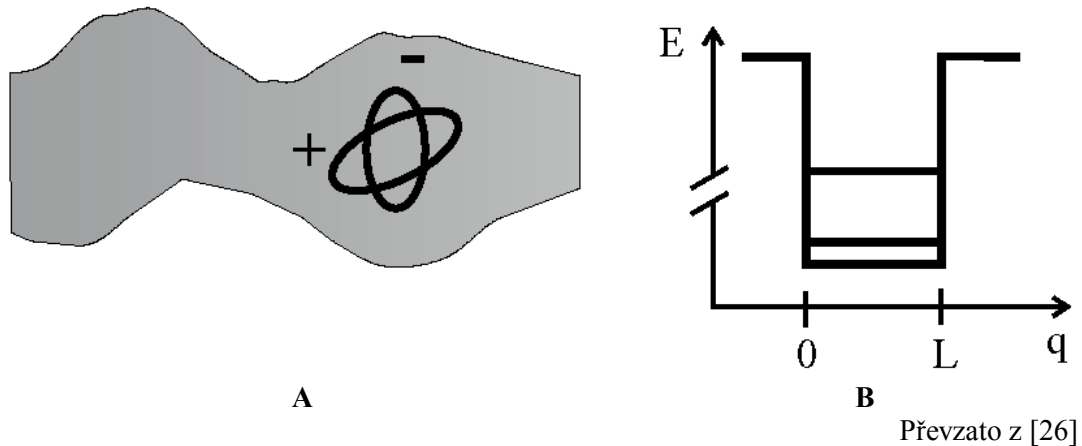
Po objevu luminiscence porézního křemíku bylo dále pozorováno, že optické vlastnosti polykrystalických látek jsou závislé na velikosti krystalitů. V současnosti je přijat model, který vysvětluje viditelnou luminiscenci nanostrukturních

^f Rozklad látky za přítomnosti vody.

polovodičů, tj. i porézního křemíku. Prvním mechanismem je kvantový rozměrový jev a druhým povrchové stavy.

Při zmenšování rozměrů krystalitů k jednotkám nanometrů dochází ke kvantovému rozměrovému jevu. Při popisu kvantového rozměrového jevu je chování elektronu v nanokrystalu křemíku popisováno v prvním přiblížení chováním elektronu v nekonečně hluboké potenciálové jámě šířky L , viz obr. 5.

Obr. 5: Elektron v nanokrystalu křemíku (A); Pravoúhlá potenciálová jáma (B)



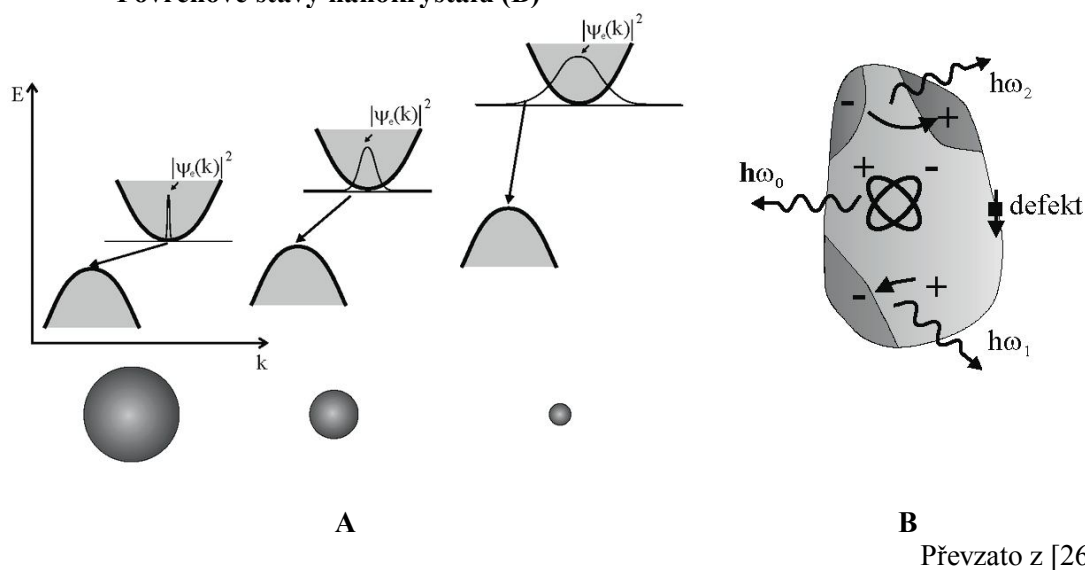
Z řešení Schrödingerovy rovnice pro elektron v nekonečně hluboké potenciálové jámě šířky L dostáváme pro povolené hodnoty jeho energie vztah [11]:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad (3)$$

kde m je hmotnost elektronu, n je kvantové číslo. Povolené hodnoty energie tedy rostou s převrácenou hodnotou čtverce šířky potenciálové jámy. Kvantový rozměrový jev má v polovodiči s nepřímým zakázaným pásem několik důsledků:

- Se zmenšováním rozměrů krystalitů dochází k posuvu energetických hladin k vyšším hodnotám, což u porézního křemíku má za následek posun fotoluminiscence z infračervené oblasti do oblasti viditelné.
- V důsledku Heisenbergova principu neurčitosti vede lokalizace v reálném prostoru k delokalizaci vlnové funkce elektronu v k -prostoru a u polovodiče dochází k „napřimování“ zakázaného pásu, jehož důsledkem je nárůst pravděpodobnosti nepřímých přechodů, viz obr. 6.

Obr. 6: Kvantový rozměrový jev pro polovodič s nepřímým zakázaným pásem (A); Povrchové stavy nanokrystalu (B)



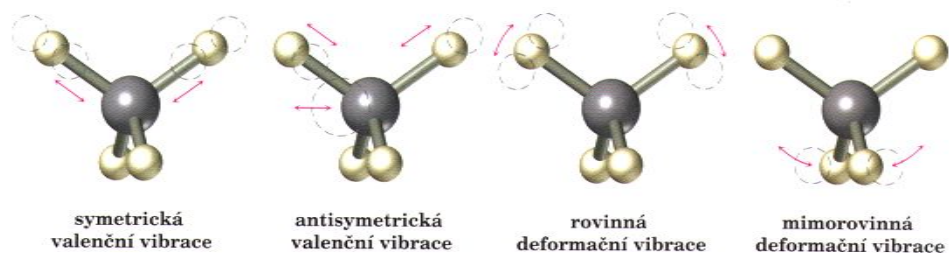
U nanokrystalických látek je větší část atomů na jejich povrchu. Atomy na povrchu jsou vystaveny jinému působení než atomy uvnitř nanokrystalu, což spolu s nepravidelnostmi na povrchu způsobuje různé defekty. Přítomnost defektů způsobí vznik nových hladin v zakázaném pásu. Tyto hladiny se též účastní rekombinace excitovaných elektronů a děr. Vlnová délka emitovaného světla se tak zvyšuje, což znamená posun do červené oblasti a působení proti kvantovému rozměrovému jevu. [26]

2.3.3.2 Infračervená spektroskopie

K charakterizaci povrchu porézního křemíku se dá jednoduše použít metoda infračervené spektroskopie. Principem metody je absorpce infračerveného záření[§] při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly. Molekuly mají totiž energii, která odpovídá pohybům uvnitř molekuly a projevuje se jako neustálé natahování a zkracování vazeb, zvětšování a zmenšování valenčních úhlů, kývání atomů – tzv. vibracemi (viz obr. 7).

[§] Infračervená oblast elektromagnetického spektra je v rozmezí $7,8 \cdot 10^{-7}$ m až přibližně 10^{-4} m. Pro infračervenou spektroskopii se využívá její střední část od $2,5 \cdot 10^{-6}$ m do $2,5 \cdot 10^{-5}$ m, což odpovídá vlnočtu 400 až 4000 cm^{-1} a energii 4,8 až $48,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Obr. 7: Dovolené vibrační pohyby



Převzato z [27], s. 407

Výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. [28, 29, 30] Z polohy vibračních pásů pak lze identifikovat typ vazeb na povrchu porézního křemíku a u z intenzit přibližné zastoupení funkčních skupin. Při měření spekter porézního křemíku volíme buď záření prošlé vzorkem nebo od vzorku odražené.

V tab. 2, 3 a 4 uvádím přehled charakteristických pásů v infračerveném spektru křemíku pro jejich pozdější interpretaci. [31, 32, 33]

Tab. 2: Charakteristické pásy vibrací Si-H vazeb

Skupina	Vlnčet (cm^{-1})	Přiřazení vibrace
(SiH _x)	2090-2150	valenční
	890	deformační - Scissors
	845	deformační - Wag
	630	deformační - Rock

Tab. 3: Charakteristické pásy vibrací Si-O vazeb na povrchu křemíku

Skupina	Vlnčet (cm^{-1})	Přiřazení vibrace
SiO-H	blízko 3680	valenční
Si-O	900-1100	valenční
(SiO)Si-H _x	2190-2260	valenční

Tab. 4: Charakteristické pásy odpovídající vibracím organických látek

Skupina	Vlnočet (cm ⁻¹)	Přiřazení vibrace
Si-C	900-700	valenční
Si-CH ₃	1420-1390	asymetrická deformační
	1260-1230	symetrická deformační
C-H	2870-2970	valenční
C-H	1430-1480	asymetrická deformační
	1365-1380	symetrická deformační
C=O	1744-1739	valenční- ester
C-O-C	1280-1100	valenční- ester
C=O	1680-1650	valenční- amid

2.3.3.3 Elektronová mikroskopie

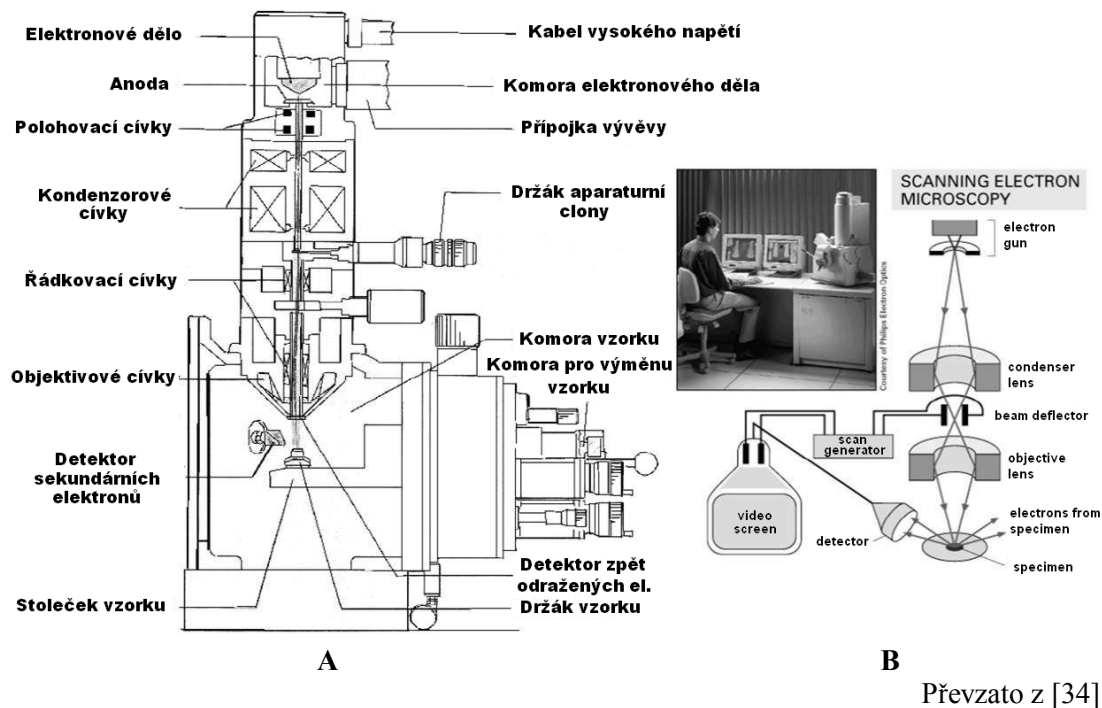
Pomocí elektronové mikroskopie je možné pozorovat morfologii porézního křemíku. Elektronová mikroskopie může také sloužit pro stanovení tloušťky porézní vrstvy, relativní porozity (počtu pórů na plochu). Metoda elektronové mikroskopie je založena na přímém pozorování porézní vrstvy. Je možné pozorovat jak její povrch, tak i porézní vrstvu v řezu. K tomu účelu nejlépe slouží skenovací elektronový mikroskop (SEM = scanning electron microscope).

Skenovací elektronový mikroskop používá ke zkoumání materiálů fokusovaný elektronový svazek, a dosahuje tak proto mnohem většího rozlišení než optický mikroskop (pomocí optického mikroskopu můžeme vidět detaily zhruba o velikosti mikrometrů, u elektronového mikroskopu můžeme dosáhnout přibližně nanometrového rozlišení).

Elektronový paprsek mikroskopu se vytváří v tzv. „elektronovém děle“ (žhavené wolframové vlákno). Fokusuje se soustavou magnetických čoček do co nejmenší stopy (průměr 5 – 10 nm), která dopadá na pozorovaný preparát. Pomocí vychylovacích cívek elektronový paprsek přejíždí po povrchu pozorovaného preparátu v řádcích. Dopadem primárního paprsku jsou z preparátu vyráženy sekundární elektrony. Ty jsou přitahovány k detektoru a dopadají na scintilátor s fotonásobičem. Elektrický signál z fotonásobiče je zesílen a určuje intenzitu

elektronového paprsku na obrazovce. Primární paprsek na preparátu a paprsek obrazovky běží synchronně. Zobrazení viz obr. 8.

Obr. 8: Schéma elektronového mikroskopu (A); Schéma chodu elektronového paprsku (B)



Obecně však můžeme získat obraz třemi způsoby:

- 1) detekcí sekundárních elektronů (SE) – to jsou elektrony, které jsou vyraženy ze vzorku primárními elektrony a jejich maximální energie je přibližně 50 eV. Intenzita tohoto signálu vypovídá o tvaru povrchu (šikmé plochy dávají intenzivnější signál než plochy kolmé k elektronovému svazku) a chemickém složení povrchu;
- 2) detekcí odražených elektronů (BSE) – to jsou elektrony primárního svazku, které nebyly absorbovány látkou a jejich energie je řádově keV. Jejich intenzita může vypovídat o stejných vlastnostech jako detekce sekundárních elektronů, ale ještě může nést informaci o difrakci primárních elektronů na rovinách krystalů pozorované látky;
- 3) detekcí RTG záření – primárními elektrony může docházet k excitaci atomů (vyražení elektronu z vnitřní slupky) vzorku, ty poté přecházejí na nižší energetické hladiny a vyzařují odpovídající kvanta energie. Z parametrů charakteristického záření se dá určit chemické složení materiálu v jednotlivých

místech. Detekováno je též brzdné záření od zpomalujících se elektronů v látce, které má na rozdíl od charakteristického záření prvků spojité spektrum.

Pokud plochu snímanou paprskem neustále skenujeme a v každém bodě načítáme odpovídající spektrum, můžeme dostat chemické složení na skenované ploše. Každému zvolenému prvku je možné přiřadit jeho barvu ve spektru a získat tak barevnou mapu, tudíž rozložení chemických prvků. Tato metoda se nazývá EDX (= Energy-Dispersive X-ray spectroscopy).

2.3.4 Aplikační možnosti porézního křemíku

Porézní křemík se jeví jako vhodný pro výrobu senzorů detekujících organické látky, díky závislosti fyzikálních vlastností na chemickém složení okolí. Při adsorpci organické látky na porézní křemík dochází ke zhášení luminiscence. Toho by šlo využít pro identifikaci látky.

Díky jeho biokompatibilitě a biodegradabilitě je vhodné jej použít v medicíně. Struktura porézního křemíku je schopna vázat jak fyzikálně, tak i chemicky různé typy molekul a umožňuje tak použití porézního křemíku jako nosiče významných látek, např. léčiv.

Porézní křemík se může využívat jako pomocný materiál pro výrobu elektronických součástek či mikromechanických součástek.

Porézní křemík má velký vnitřní povrch (až $600 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a díky těmto vlastnostem ho lze využít jako nosič vhodných chemických látek nebo katalyzátor.

Snahou je vyrobit křemíkovou LED diodu, která by spolu s ostatními optoelektronickými a mikroelektronickými prvky mohla být zabudována na křemíkovém čipu. V této oblasti již došlo k pokroku, ale stále zůstávají nedořešené problémy. [35]

2.4 Senzory

Senzor^h představuje funkční prvek, který je v přímém styku s měřeným prostředím a je schopen převést měřenou veličinu na dále zpracovatelný signál. Chemický senzor je schopen dát přímou informaci o chemickém složení okolí.

^h Pro senzor se můžeme též setkat s označením čidlo, detektor, snímač, ...

Mezi základní charakteristiky senzorů patří:

Citlivost = poměr změny signálu ΔR a změny koncentrace analytu Δc v daném bodě závislosti signálu na koncentraci (směrnice kalibrační křivky v daném bodě):

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta c} \quad (4)$$

Šum = součást měřeného signálu, neobsahuje však informaci o měřené látce. Mezi jeho základní složky patří: konstantní složka, vysokofrekvenční, nízkofrekvenční a výstřelový šum a drift.

Mez detekce = nejnižší koncentrace sledované látky, kterou lze s jistotou stanovit. Většinou se udává jako dvojnásobek absolutní hodnoty šumu.

Dynamický rozsah = interval, ve kterém změna koncentrace způsobuje změnu signálu.

Lineární dynamický rozsah = představuje tu část dynamického rozsahu, pro kterou je závislost změny signálu na koncentraci lineární (ideálně $x = I$).

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Chemikálie, které jsem používal při práci, jsou shrnuty v tab. 5.

Tab. 5: Přehled použitých chemikálií

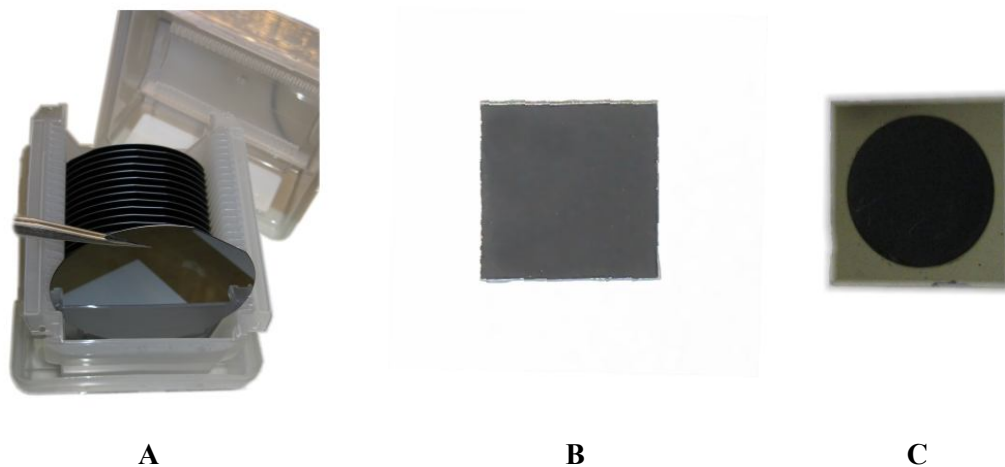
Název látky	Označení	Čistota	Výrobce
kyselina fluorovodíková	HF	49 – 51 % p.p.	LACHEMA
methanol	MeOH	99,5 % p.a.	LACHEMA
ethanol	EtOH	96 % pro UV spektroskopii	Lach-Ner
1-propanol	PrOH	99,5 % p.a.	LACHEMA
1-butanol	BuOH	99,5 % p.a.	LACHEMA
pentan	-	99 %	Lach-Ner
hexan	-	99,5 % p.a.	LACHEMA
peroxid vodíku	H ₂ O ₂	30 % p.a.	Chemické závody Sokolov
argon	Ar	99,99 %	Linde Technoplyn
kyslík	O ₂	99,99 %	Linde Technoplyn
dusík	N ₂	99,99 %	Linde Technoplyn
methylundec-10-enoát	MeUnd	96 %	Sigma-Aldrich

Pro výrobu porézního křemíku jsem využil kruhových desek monokrystalického křemíku (viz obr. 9A), jejichž parametry jsou:

měrný elektrický odpor 10 Ω · cm, tloušťka 525 μm, průměr 10 cm, krystalografická orientace <100>, typ p, dopovaný borem, výrobce ON SEMICONDUCTOR ROŽNOV (ČR).

Pro přípravu byly využity čtvercové destičky 12 x 12 mm (viz obr. 9B) nařezané diamantovým perem z výše uvedených desek monokrystalického křemíku.

Obr. 9: Deska monokrystalického křemíku (A); Destička 12 x 12 pro přípravu porézního křemíku (B); Vyleptaná destička – porézní křemík (C)

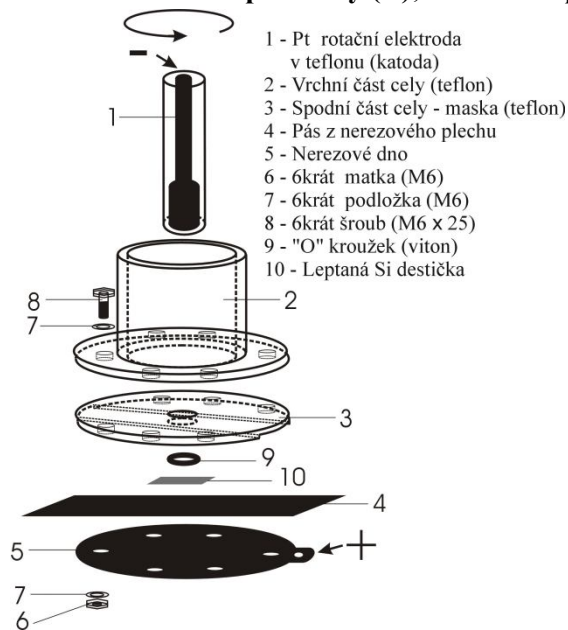


3.2. Příprava porézního křemíku

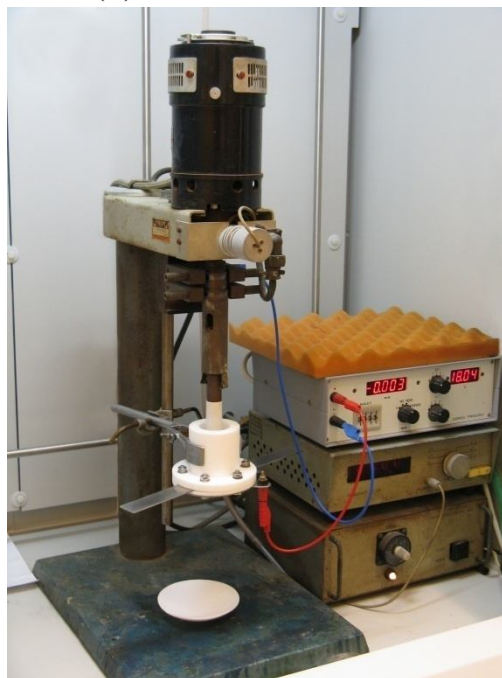
V průběhu práce bylo připraveno asi 50 vzorků při různých podmínkách přípravy: složení elektrolytu (poměr HF : EtOH), proudová hustota, doba leptání. Veškeré vzorky jsou podle podmínek přípravy shrnuty v dodatku A. Každý vzorek je tedy charakterizován především složením elektrolytu (tj. poměrem HF : EtOH), proudovou hustotou a dobou leptání.

Křemíkové destičky byly upevněny do teflonové leptací cely (viz obr. 10A, celkové uspořádání aparatury viz obr. 10B), kde byly elektrolyticky leptány při konstantním proudu vždy danou dobu. Destička byla zapojena jako anoda, katodou byla platinová rotační elektroda (průměr 6 mm, rychlost otáčení asi 200 ot./min). Rotační elektroda je použita z důvodu promíchávání elektrolytu (jeho homogenity), a také má vliv na odstraňování vodíku z elektrolytu. Po ukončení leptání za daný čas byly destičky s porézním křemíkem (průměr vyleptané oblasti asi 10 mm, viz obr. 9C) opláchnuty destilovanou vodou a ethanolem a umístěny do evakuovaného exsikátoru.

Obr. 10: Schéma leptací cely (A); Celkové uspořádání (B)



A



B

Převzato z [36]

V tab. 6 jsou shrnuty podmínky přípravy vzorků, v tab. 7 jsou uvedeny hodnoty proudu, který procházel vzorkem při dané proudové hustotě. V tab. 8 je pro pozdější lepší orientaci v grafech a uváděných údajích přepočteno složení elektrolytu na koncentraci HF v roztoku a vyjádření složení roztoku pomocí hmot. %. Objemy jednotlivých dílů jsou voleny tak, aby jejich součet odpovídal kapacitě leptací cely, která je asi 40 ml.

Tab. 6: Podmínky přípravy porézního křemíku

Složení elektrolytu (HF : EtOH)	2:1; 1:1; 1:2; 1:2.5; 1:3
Proudová hustota j [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	2; 5; 10
Doba leptání	10 s; 30 s; 60 s; 120 s; 300 s; 600 s; 30 min; 60 min; 120 min

Tab. 7: Přepočet proudu na proudovou hustotu

Proudová hustota j [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	Proud I [mA]
2	1,571
5	3,927
10	7,854

Tab. 8: Přepočít složení elektrolytu

Elektrolyt	Počet dílů HF	Počet dílů EtOH	Objem HF [ml]	Objem EtOH [ml]	Obsah HF [hmot. %]	Koncentrace HF [mol · dm ⁻³]
2:1	2	1	24	12	37	18,9
1:1	1	1	18	18	29	14,2
1:2	1	2	12	24	21	9,5
1:2,5	1	2,5	10	25	18	8,1
1:3	1	3	9	27	16	7,1

3.3 Modifikace povrchu porézního křemíku

Pro modifikaci povrchu porézního křemíku byly připraveny vzorky způsobem uvedeným v oddílu 3.2. Další podrobnosti uvádím u každé modifikace povrchu. Byla prováděna cílená oxidace, a to dvěma způsoby, peroxidem vodíku a ozonem, a derivatizace povrchu methylundec-10-enoátem.

3.3.1 Cílená oxidace

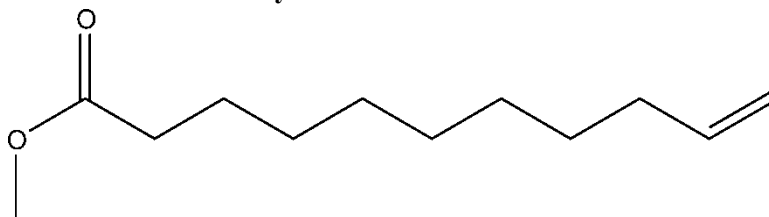
Vzorek *PS090326B* s parametry HF : EtOH = 1 : 2,5, $j = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 60 min byl po přípravě opláchnut pouze ethanolem a vložen do směsi peroxidu vodíku a ethanolu (H₂O₂ : EtOH = 1 : 2) v křemenné baňce. Takto byl po dobu 60 min pod rtuťovou lampou (modrý filtr, $\lambda = 436 \text{ nm}$, RVC 250W (TESLAMP Holešovice, ČR)). Poté byl vzorek ponechán 5 minut postupně v ethanolu, acetonu a pentanu.

Vzorek *PS090326A* s parametry HF : EtOH = 1 : 2,5, $j = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 60 min byl po přípravě opláchnut ethanolem a vložen na 30 min do evakuovaného exsíkátoru. Po této době byl po dobu 60 min vystaven působení směsi kyslíku a ozonu. Ozon byl připravován ozonizátorem.

3.3.2 Derivatizace porézního křemíku methylundec-10-enoátem

Pro derivatizaci byl stanoven uvedený přesný postup, aby došlo k eliminaci oxidace povrchu vzorku před samotným navázáním MeUnd (vzorec sloučeniny viz obr. 11). Vzorek *PS090319B* s parametry HF : EtOH = 1 : 2,5, $j = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 60 min byl podroben následujícímu postupu.

Obr. 11: Vzorec methylundec-10-enoátu



Postup derivatizace povrchu porézního křemíku:

- 1) PS opláchneme denaturovaným ethanolem; vložíme na asi 2 min do bezvodého ethanolu (můžeme použít i ethanol pro UV spektroskopii) v kádince.
- 2) Vložíme PS do Schlenkovy baňky, utěsníme septem, propíchneme krátkou jehlou a (naplníme) profukujeme argonemⁱ.
- 3) Vytáhneme krátkou jehlu. Vpravíme dlouhou jehlu, pomocí které vstříkneme k PS přibližně 5 ml pentanu. Necháme 5 min působit, poté pomalu odsajeme.
- 4) Vstříkneme k PS přibližně 5 ml pentanu. Necháme 5 min působit, poté pomalu odsajeme jehlou. Necháme pod argonem dalších asi 5 min.
- 5) Vzorek přendáme (stále argonová atmosféra) do křemenné baňky (naplněné argonem), zazátkujeme septem. Propíchneme dlouhou jehlou a také krátkou jehlou. Profukujeme argonem asi 5 min.
- 6) Vstříkneme směs^j (MeUnd + hexan) a profukujeme asi 5 min.
- 7) Křemennou baňku položíme pod rtuťovou lampu (RVC 250W (TESLAMP Holešovice, ČR)) s filtrem (modrý, $\lambda = 436$ nm) a necháme reakci probíhat 3 hod. Poté roztok z baňky odsajeme, vzorek propláchneme hexanem.

Předpokládáme, že argon je v tlakové láhvi suchý a neobsahuje žádné stopy O₂. Takto modifikovaný vzorek je uchován ve Schlenkově baňce pod argonovou atmosférou.

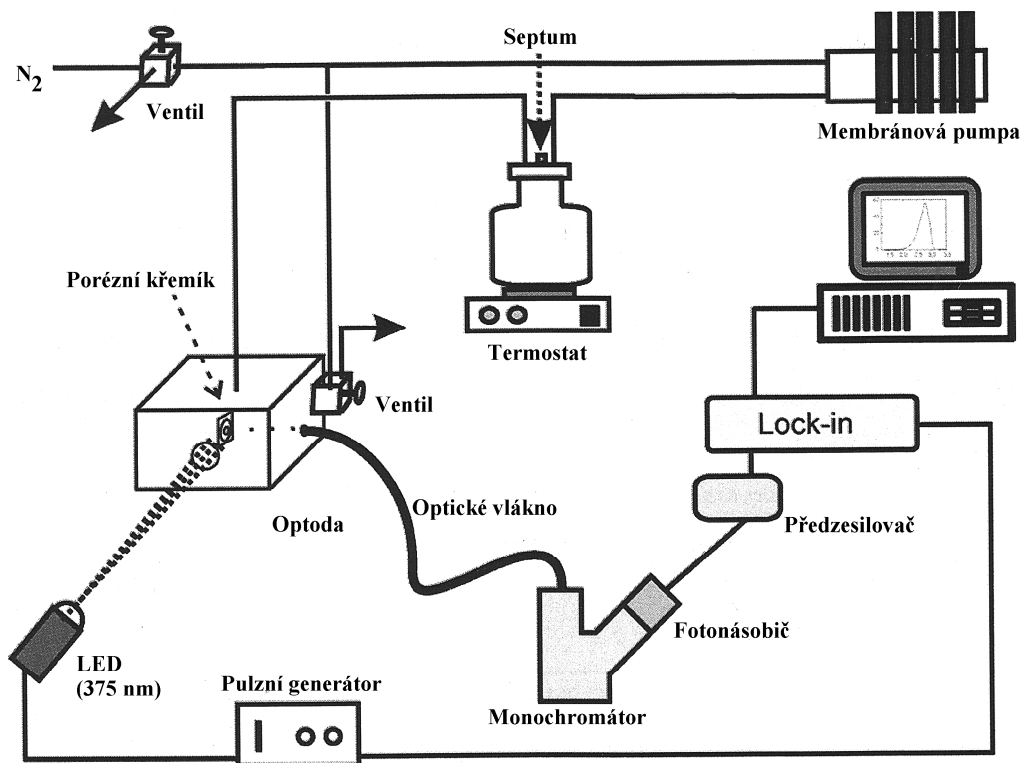
ⁱ Nejprve odsajeme (vývěvou) vzduch z rozváděcí trubice, uzavřeme, pustíme bombu s argonem a povolíme kohout od argonu (zadní), pustíme jeden z kohoutů a zkontrolujeme unikající argon. Opakujeme 3krát.

^j Směs (konc. 0,1M, přebytek hexanu) MeUnd + hexan připravíme takto: 45 μ l MeUnd + 2 ml hexanu. Směs ve Schlenkově baňce uzavřeme septem. Propíchneme dlouhou jehlou a probubláváme (otevřený kohout baňky) cca 10 min. argonem. Poté nasáváme z baňky.

3.4. Měření fotoluminiscence a senzorové odezvy

Celkové schéma pro měření fotoluminiscence a fotoluminiscenční senzorové odezvy je znázorněno na obr. 12. Měření senzorové odezvy probíhá přibližně v maximu luminiscence (při 700 nm). Pro každé měření se z nastavení citlivosti přístroje Lock-in přepočte intenzita fotoluminiscence.

Obr. 12: Schéma aparatury pro měření fotoluminiscence a senzorové odezvy



Převzato a upraveno z [37]

Experimentální aparatura je složena ze tří částí:

1) Optická část:

- Zdroj záření: UV LED RLT 370-10 Nichia (Japonsko), $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$, 8 V; tato LED dioda je napájena pravoúhlými pulsy z pulzního generátoru. Snímání probíhá optickým vláknem přes filter GG 490 nm (pro odstranění UV záření) do monochromátoru.
- Monochromátor: HT20, Jobin Yvon (Francie); šířka vstupní a výstupní štěrby 2 mm a optická šířka 16 nm.
- Fotonásobič: Hamamatsu C3830 (Japonsko); zdroj fotonásobiče $U = 1000 \text{ V}$
- Proudový zesilovač (Předzesilovač): SR570, Stanford Research Systems (USA); zesílení $5 \mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1}$.

- Lock-in zesilovač: SR830, Stanford Research Systems (USA), časová konstanta 0,3 s, rozsah citlivosti 50 – 500 mV.

- Pulzní generátor: Motech FG720F; $f = 997$ Hz, Amp. = 6,48 V, SQR; att. 0 dB

- Optické vlákno

Řízení experimentu a sběr dat byly prováděny počítačem pomocí programového prostředí LabVIEW firmy National Instruments (USA). Rozsah měřených vlnových délek byl 500 až 900 nm s krokem měření 5 nm.

2) Měrná cela (optoda):

- Laboratorně vyrobena z materiálu KELF a duralu. Slouží k překrytí stolku na přichycení vzorku a umožňuje tak hermetické uzavření celého systému.

3) Část pro přípravu nosného plynu s definovanou koncentrací látky:

- Nádoba se septem – umožňuje vstříknout definované množství látky, které se za pomoci membránové pumpy rozptýlí do celého objemu systému (objem systému 1258 ml). Definované množství látky se do systému vstříkuje za pomoci Hamiltonovy stříkačky.

- Membránová pumpa

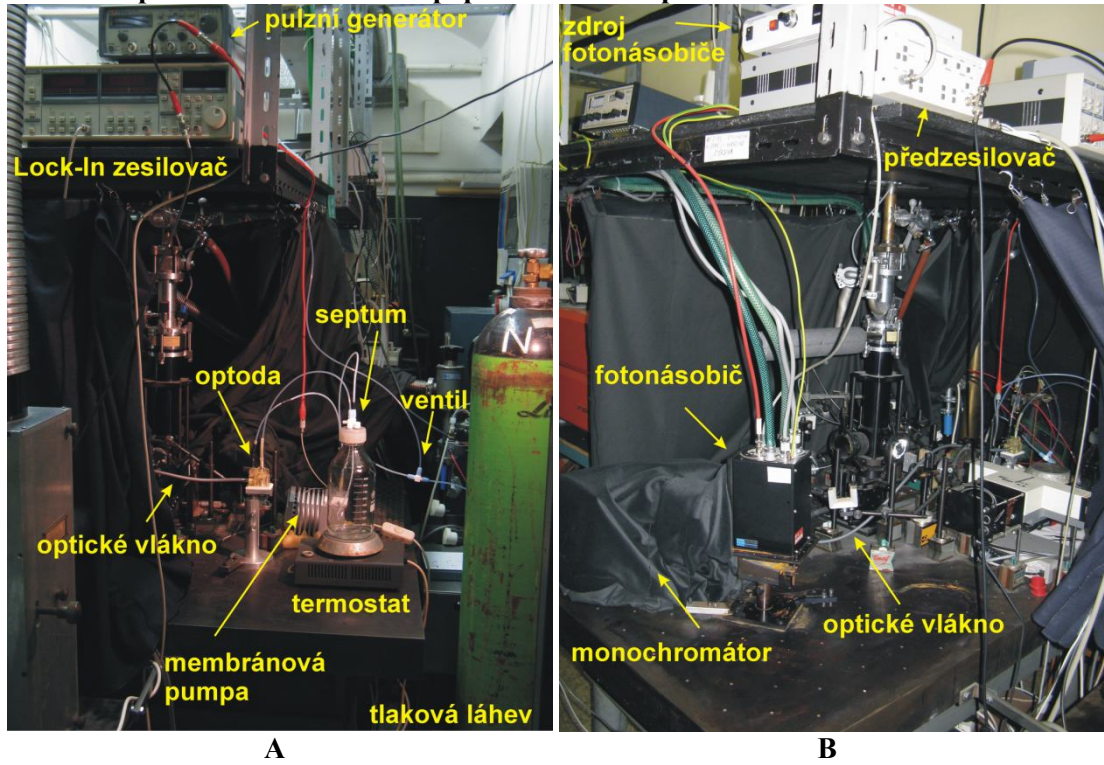
- Systém hadiček a ventilů; umožňují vyfoukávání systému nosným plynem a odstranění látky ze systému

- Zásobník (tlaková láhev) s nosným plynem – dusík

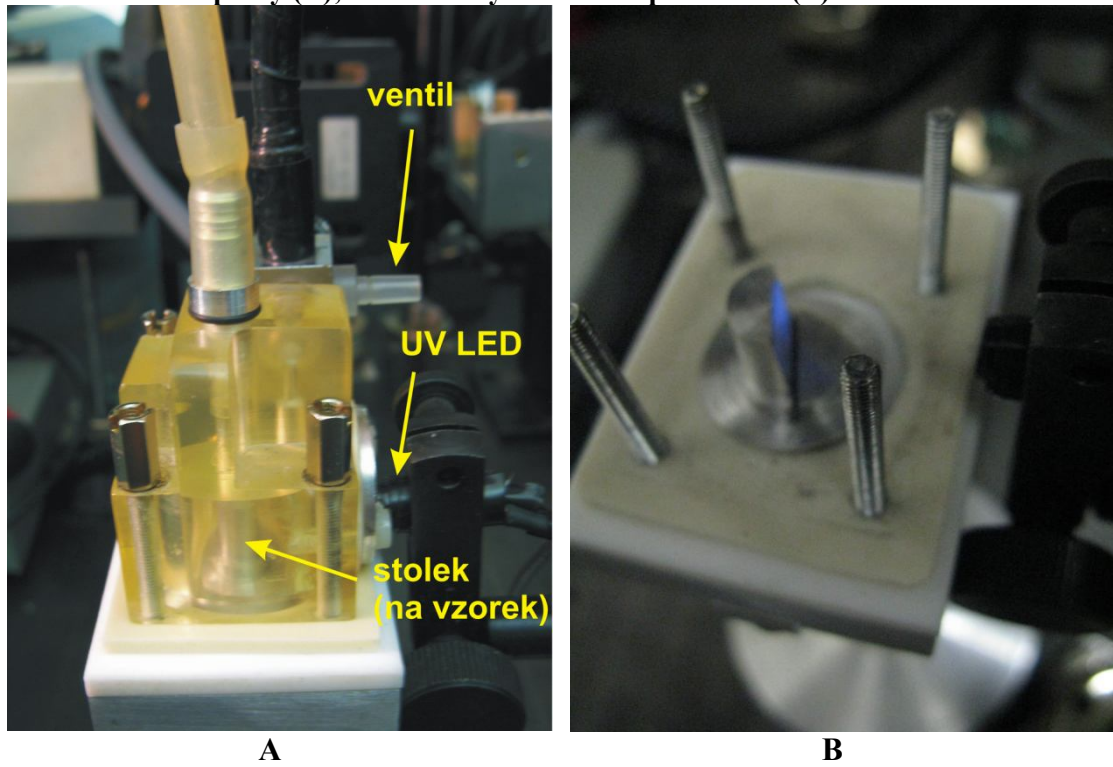
- Termostat

Na obr. 13 můžeme vidět, jak vypadá aparatura přímo v laboratoři. Na obr. 14A pak detail měřicí cely (optody) a na obr. 14B detail vnitřku cely a stolečku pro uchycení vzorku, na který dopadá světlo z LED.

Obr. 13: Aparatura v laboratoři s popisem měřících prvků



Obr. 14: Detail optody (A); Vnitřek cely se stolcem pro vzorek (B)



3.5. Infračervená mikroskopie

Pro zjištění chemické povahy povrchu porézního křemíku byla změřena infračervená spektra. Pro transmisní měření byl použit FT-IR mikroskop značky Nicolet iN10. Jako pozadí byl použit krystalický křemík (z dané desky) nebo vzduch. Křemíkové destičky byly umístovány do speciálního držáku. Spektrometr si můžeme prohlédnout na obr. 15.

Obr. 15: FT-IR mikroskop



Počet akumulací byl 64, spektrální rozlišení 4 cm^{-1} , měřený rozsah 400 až 4000 cm^{-1} .

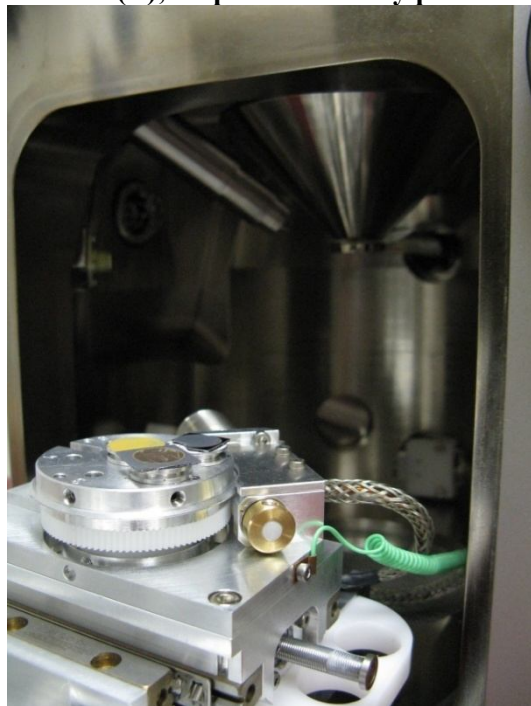
3.6. Skenovací elektronový mikroskop

Měření probíhalo na skenovacím elektronovém mikroskopu MIRA I. od firmy TESCAN za pomoci Doc. Mgr. I. Matolínové, Dr. a Prof. RNDr. V. Matolína, DrSc. z Katedry fyziky povrchů a plazmatu, MFF UK.

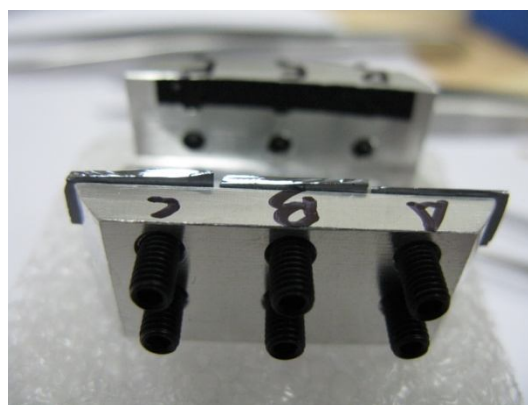
Z připravených vzorků porézního křemíku byly vybrány vzorky daných vlastností pro měření na SEMu. Povrch vzorků byl měřen na SE detektoru pro zvětšení, respektive velikost měřeného pole $2, 5, 10, 25, 50, 100, 150 \mu\text{m}$ a některé kvůli lepší interpretaci i pomocí detektoru BSE. Dále byly změřeny vybrané vzorky v kolmém řezu pomocí detektoru SE pro velikost pole $15, 20, 30, 60 \mu\text{m}$ a některé i pomocí detektoru BSE. U dvou vybraných vzorků byla identifikována vrstva na povrchu porézního křemíku, a to metodou EDX. Připevnění vzorků na držáky si můžeme prohlédnout pro měření povrchu na obr. 16A a pro měření v řezu

na obr. 16B. Elektronový mikroskop MIRA I. je zobrazen na obr. 17, vnitřní detaily (elektronové dělo) na obr. 16A.

Obr. 16: Připevněné vzorky pro měření povrchu připravené k zasunutí do mikroskopu (A); Připravené vzorky pro měření v řezu (B)



A



B

Obr. 17: Celkový pohled na elektronový mikroskop MIRA I.



4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE

4.1 Infračervená spektroskopie

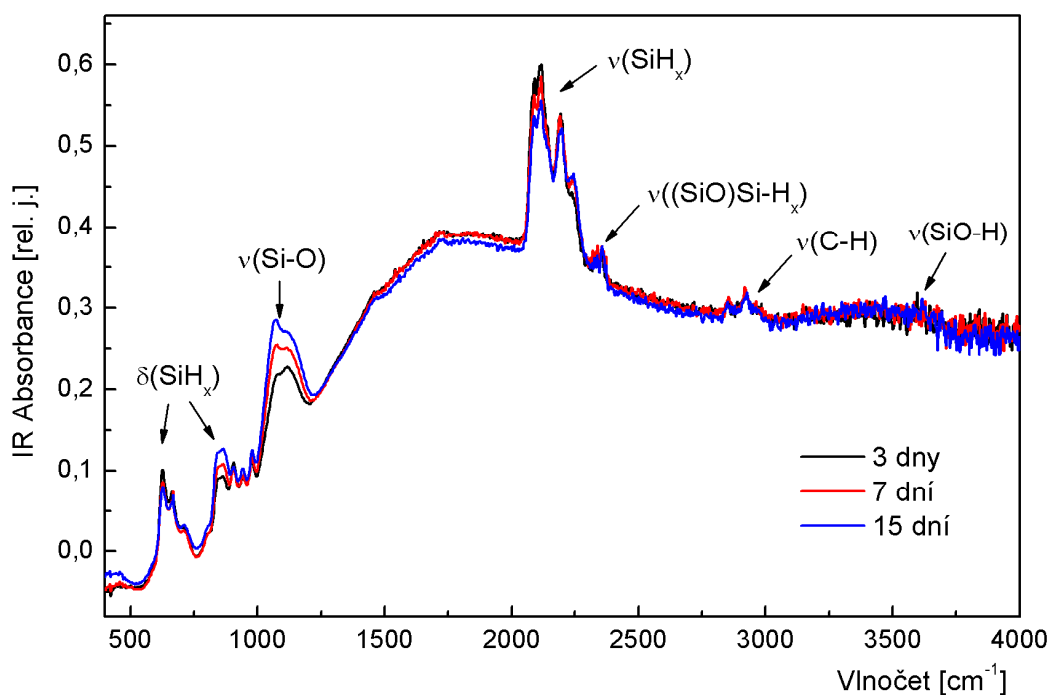
Pomocí infračervené spektroskopie byla zjištěna chemická povaha povrchu porézního křemíku. Jednotlivé pásy byly identifikovány podle tab. 2, 3, 4 v oddíle 2.3.3.2.

Nejdříve byla zkoumána samovolná vzdušná oxidace na vzorku *PS081103B*, HF : EtOH = 1 : 2.5, $j = 2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 60 min, D1. Průběh můžeme vidět na obr. 18 a použitá data jsou shrnuta v tab. 9.

Tab. 9: Data použitá v obr. 18

Dny po měření	Soubor	Pozadí
3	Thu Nov 06 14:47:47 2008	deska Rožnov 2008, D1
7	Mon Nov 10 14:35:21 2008	
15	Tue Nov 18 11:37:07 2008	

Obr. 18: Samovolná vzdušná oxidace povrchu porézního křemíku



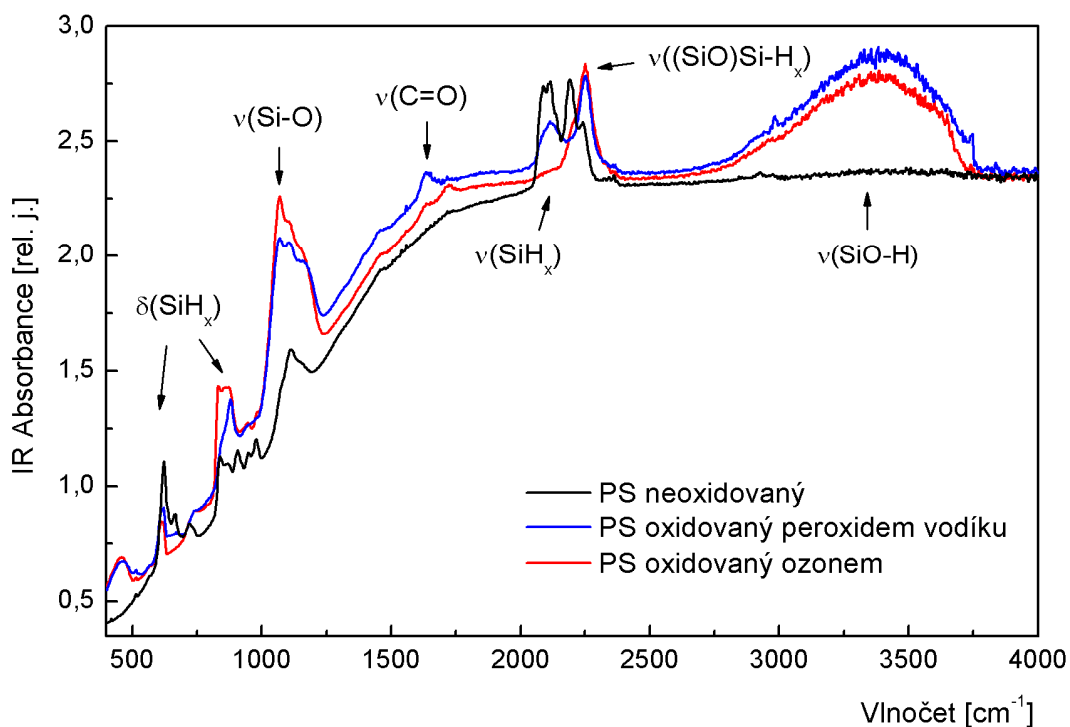
Z obr. 18 je patrné, že se stářím vzorku se vytváří více vazeb Si-O (vzorek se oxiduje), což se děje na úkor vazeb Si-H. Potvrzuje to naše očekávání, a jak již bylo řečeno dříve, reaktivní vazby Si-H na povrchu křemíku podléhají oxidaci. Původ vazeb C-H je zřejmě z ethanolu, který je přítomen jak v elektrolytu, tak je jím prováděno oplachování připraveného vzorku porézního křemíku.

Pro lepší prozkoumání oxidace byla provedena cílená oxidace ozonem a peroxidem vodíku. IR spektra takto upravených vzorků byla porovnána se vzorkem porézního křemíku, který nepodléhal oxidaci. IR spektrum tohoto vzorku bylo měřeno ihned po přípravě. Spektra vzorků podrobených cílené oxidaci můžeme vidět na obr. 19 a použitá data jsou shrnuta v tab. 10.

Tab. 10: Data použitá v obr. 19

Oxidace	Vzorek	Specifikace vzorku	Soubor	Pozadí
-	PS090326C	HF : EtOH = 1 : 2.5, $j = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 60 min, D2	Thu Mar 26 15:37:51 2009	vzduch
peroxid vodíku	PS090326B		Thu Mar 26 15:35:15 2009	
ozon	PS090326A		Thu Mar 26 15:33:19 2009	

Obr. 19: IR spektra povrchu PS, který podléhal cílené oxidaci



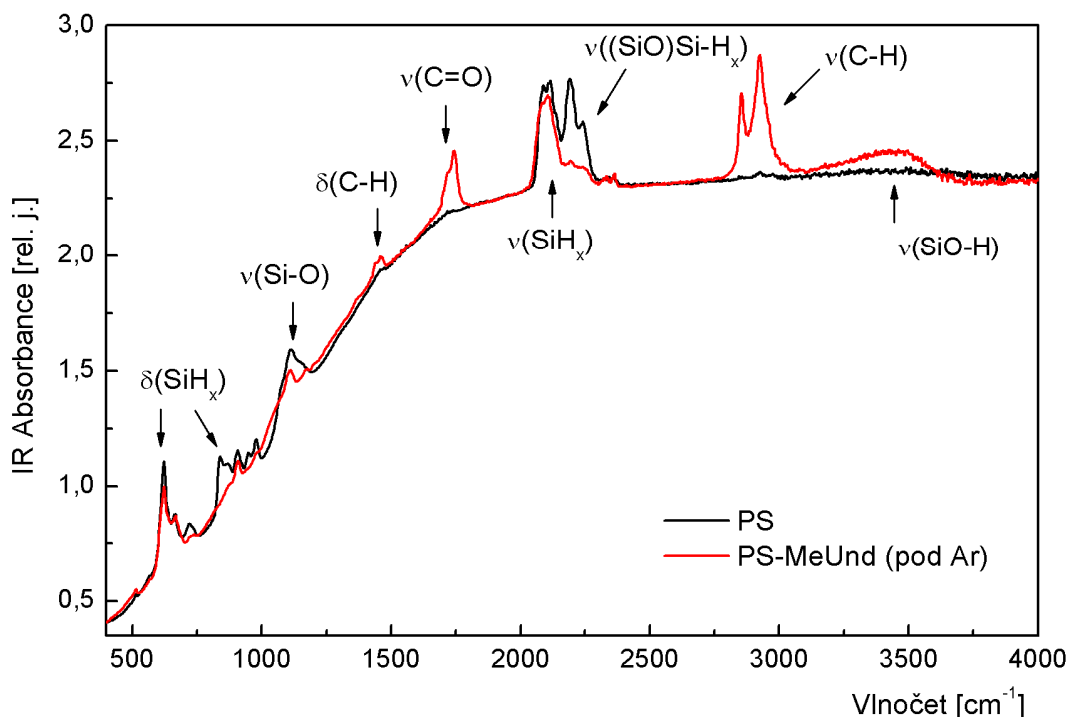
Z obr. 19 je na pásu vazeb Si-O vidět, že ozon je účinnější v oxidování povrchu porézního křemíku. Na pásu vazeb Si-H_x je patrné, že u ozonu došlo téměř k vymizení těchto vazeb. Došlo tak k téměř dokonalé oxidaci všech vazeb Si-H na povrchu porézního křemíku. U vzorku oxidovaného peroxidem vodíku je vidět větší nárůst SiO-H vazeb, což je způsobeno složením peroxidu vodíku (H₂O₂). Jsou také přítomny vazby C=O, které pravděpodobně pocházejí z částečně oxidovaného ethanolu, který byl v reakční směsi spolu s peroxidem vodíku.

Pro účely měření sensorové odezvy byl vzorek derivatizován sloučeninou MeUnd. I pro takto připravený vzorek bylo změřeno IR spektrum a porovnáno se vzorkem nederivatizovaným. Data jsou shrnuta v tab. 11 a zobrazena v obr. 20.

Tab. 11: Data použitá v obr. 20

Derivatizace	Vzorek	Specifikace vzorku	Soubor	Pozadí
-	PS090326C	HF : EtOH = 1 : 2.5, $j = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 60 min, D2	Thu Mar 26 15:37:51 2009	vzduch
MeUnd (pod Ar)	PS090319A		Thu Mar 24 17:51:07 2009	

Obr. 20: Srovnání IR spekter PS a vzorku PS-MeUnd



Z obr. 20 je patrné, že u derivatizovaného vzorku se v IR spektru objevily pásy, které můžeme přiřadit vazbám, jenž nejsou přítomny v PS. Jedná se o vazby C-H, C=O,

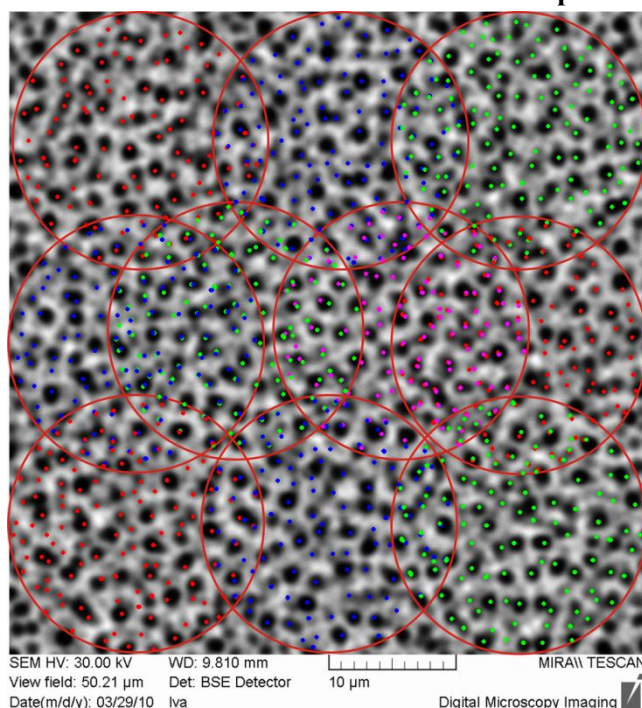
(SiO)Si-H_x, SiO-H. Tyto vazby dokazují přítomnost uhlíku a kyslíku, což koresponduje se strukturou navazované látky MeUnd.

4.2 Elektronová mikroskopie

Pomocí zobrazení vzorků SEM bylo možné pozorovat morfologii vrstvy porézního křemíku, a to v řezu a pak i tloušťku porézní vrstvy. Tyto vlastnosti byly sledovány u vzorků, které byly připraveny v různých elektrolytech a byly leptány po nějakou dobu, která byla též měněna.

Na obr. 22, 23, 24 a 25 je zobrazen nejprve vždy povrch, detail povrchu a následuje obrázek porézní vrstvy v řezu a její detail. Vzorky se od sebe liší složením elektrolytu. Přehled vzorků a jejich vlastností je shrnut v tab. 12. Na základě zobrazení vzorků elektronovým mikroskopem byla určena tloušťka porézní vrstvy pro jednotlivé vzorky, a to tak, že byla změřena tloušťka na 10 různých místech a byla vypočítána průměrná hodnota spolu se statistickou chybou. Tloušťka porézní vrstvy nám říká, do jaké hloubky byl křemíkový substrát vyleptán. Podobně byla určena relativní porozita vzorků. Obrázek ze SEMu byl rovnoměrně pokryt 10 kružnicemi, jak vidíme na obr. 21, o poloměru, který odpovídal v daném měřítku 10 μm . V každé kružnici jsem napočítal počet pórů. Byl vypočítán průměrný počet pórů na jednotku plochy a určena statistická odchylka.

Obr. 21: Obrázek sloužící k určování relativní porozity



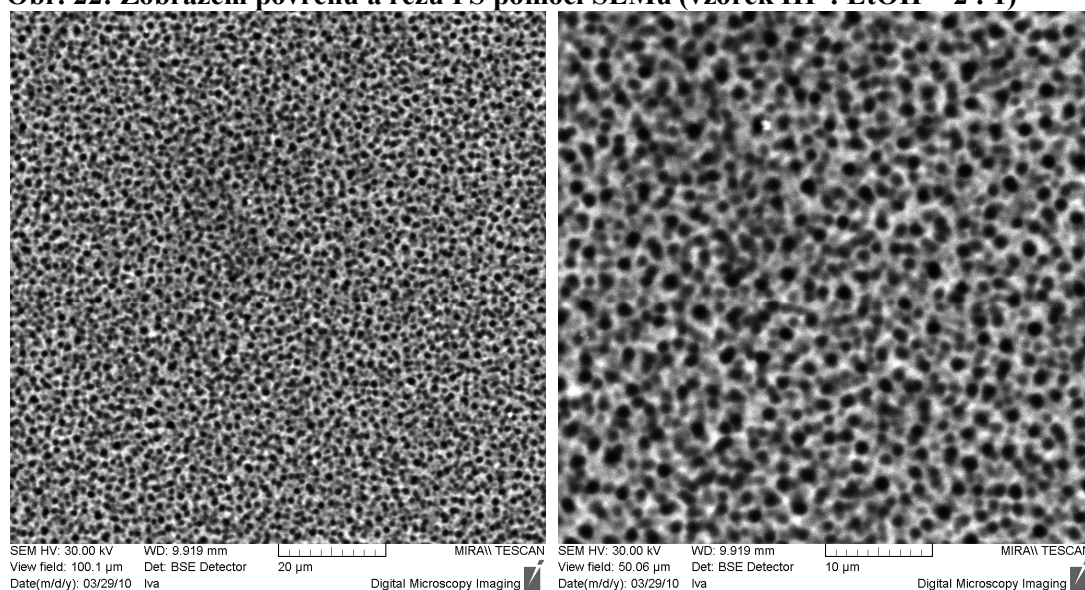
Porozita udává procentuální podíl rozpuštěného (odleptaného) křemíku, tj. objem pórů. V této práci byla zavedena relativní porozita jako počet pórů na jednotku plochy. Tato definice se standardně nepoužívá, ale využil jsem analogie určení velikosti krystalových zrn v materiálových vědách [38]. Porozita se většinou stanovuje gravimetricky, ovšem tento způsob je velmi náročný. Ke srovnání porozity připravených vzorků může s výhodou posloužit tento jednoduchý způsob určení relativní porozity. Určená tloušťka vrstvy a relativní porozita jsou taktéž uvedeny v tab. 12.

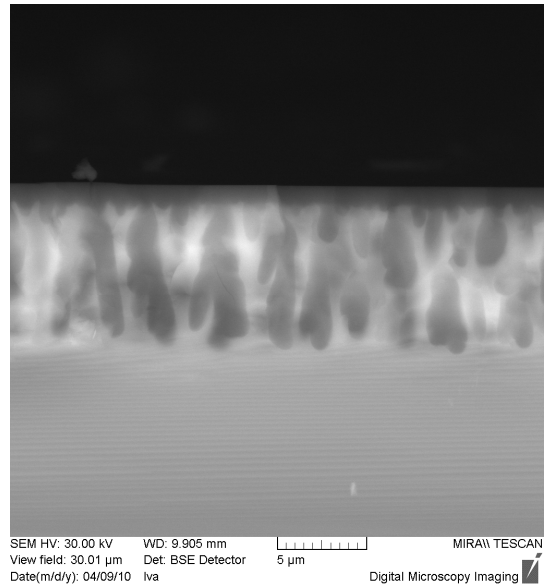
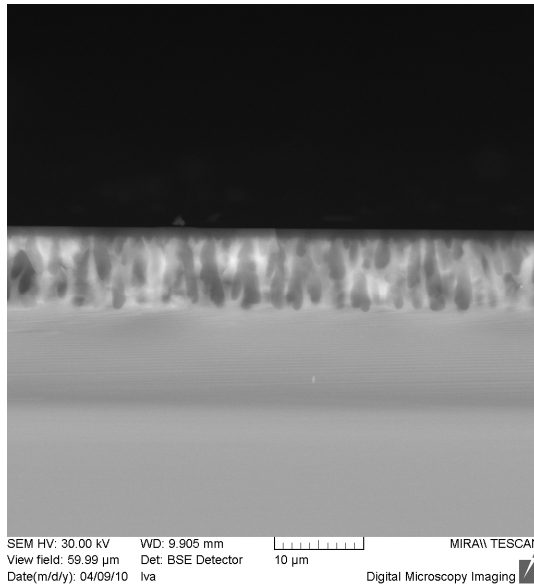
Tab. 12: Přehled a souhrn vlastností vzorků:

Vzorek	HF : EtOH	j [mA · cm ⁻²]	Čas leptání [min]	Tloušťka vrstvy [μm]	Relativní porozita [počet pórů v kružnici o poloměru 10 μm]
PS091208C	2:1	5	30	8,3 ± 0,1	115 ± 6
PS091208B	1:1			17,6 ± 0,1	119 ± 6
PS091208A	1:2			8,9 ± 0,3	137 ± 6
PS090528A	1:2.5	10		14,3 ± 0,3	145 ± 9

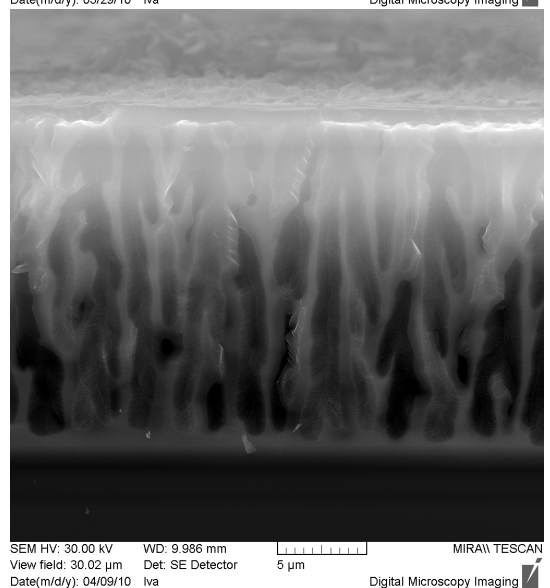
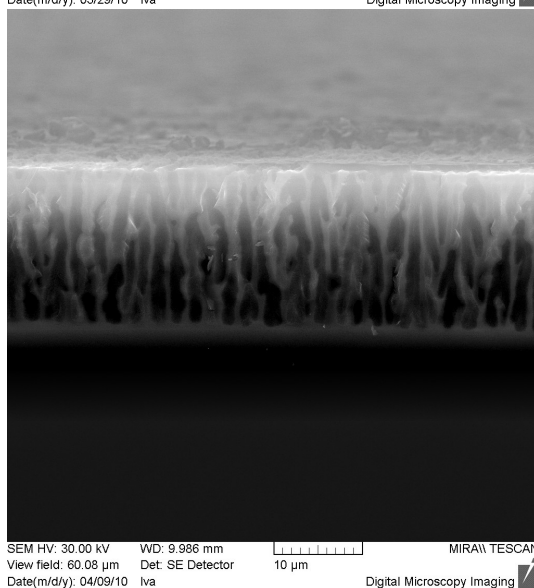
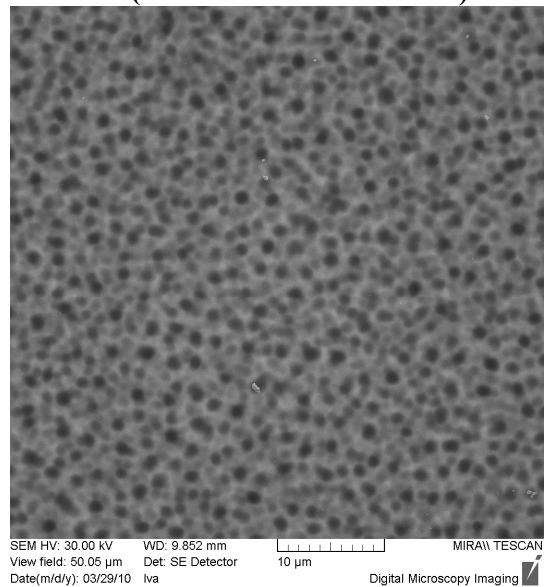
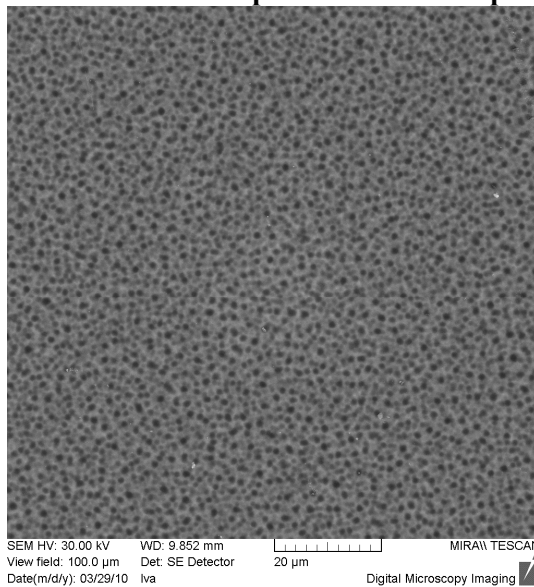
Z určené relativní porozity je patrné, že s klesající koncentrací HF v elektrolytu relativní porozita roste. Toto zjištění je však v rozporu s představou, že účinnost leptání je přímo úměrná obsahu HF. Je tedy evidentní, že v procesu leptání hraje významnou roli i ethanol. Vzhledem k jeho smáčivosti zřejmě umožňuje lepší pronikání do pórů a hraje tak významnou roli v prohlubování pórů. [14]

Obr. 22: Zobrazení povrchu a řezu PS pomocí SEMu (vzorek HF : EtOH = 2 : 1)

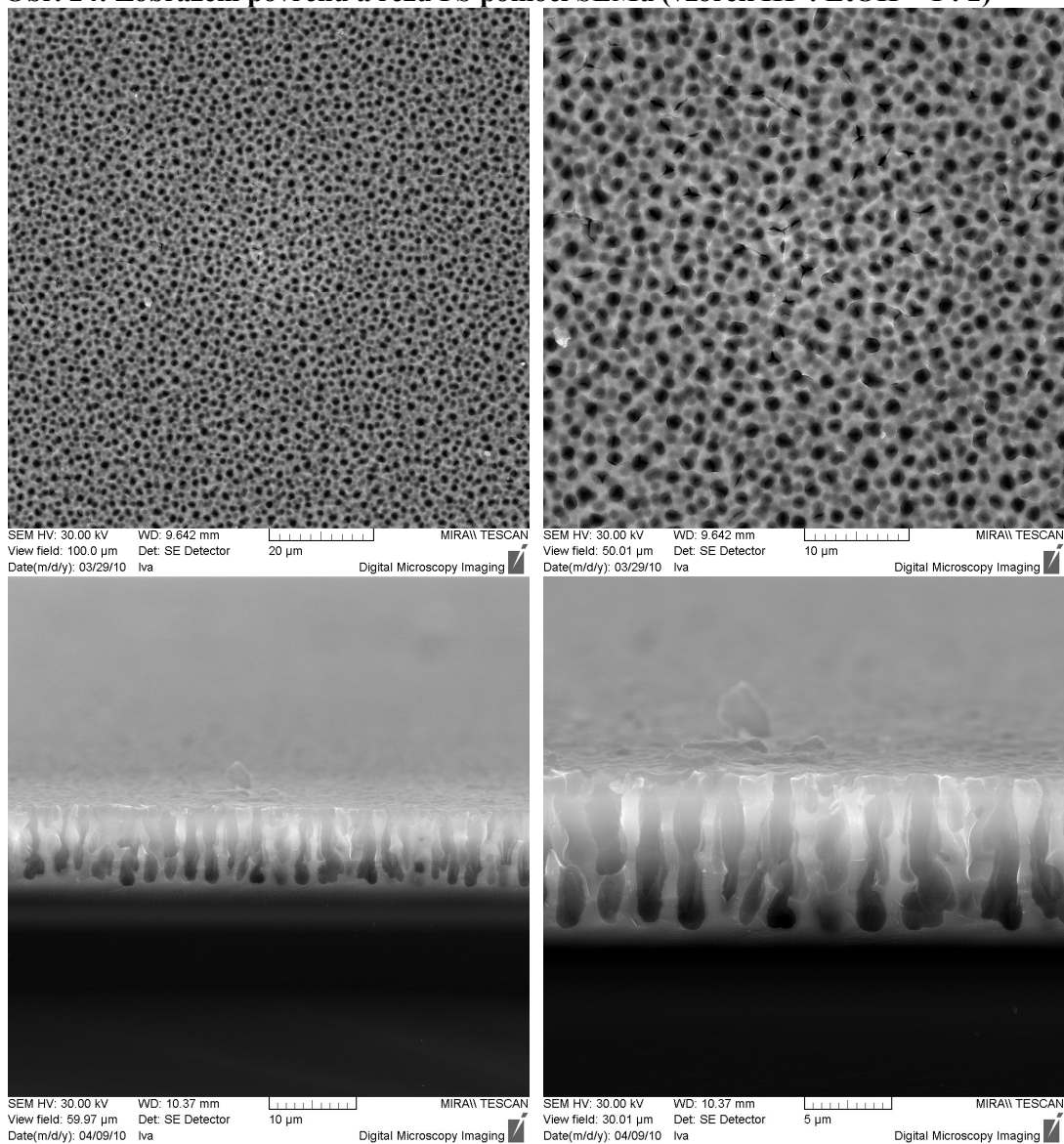




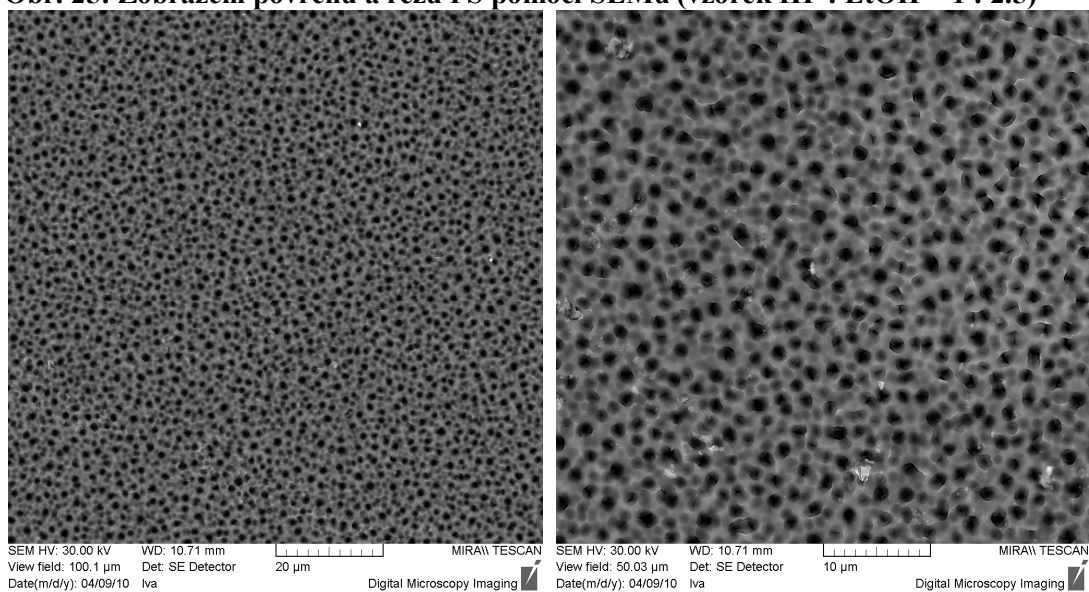
Obr. 23: Zobrazení povrchu a řezu PS pomocí SEMu (vzorek HF : EtOH = 1 : 1)

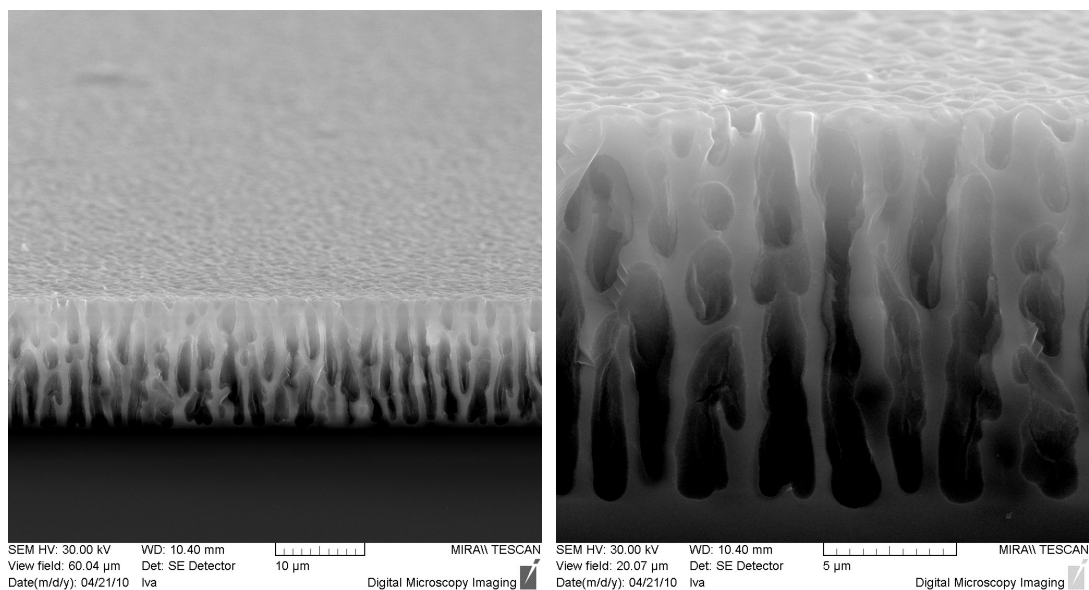


Obr. 24: Zobrazení povrchu a řezu PS pomocí SEMu (vzorek HF : EtOH = 1 : 2)



Obr. 25: Zobrazení povrchu a řezu PS pomocí SEMu (vzorek HF : EtOH = 1 : 2.5)



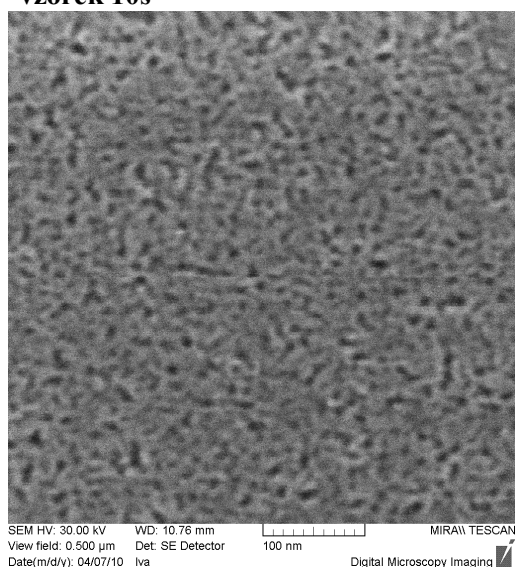


Na obr. 26, 27, 28, 29 je zobrazen vždy povrch porézního křemíku, detail povrchu a u některých vzorků je zobrazen i řez. Vzorky se od sebe liší dobou leptání. Přehled vzorků a jejich vlastností je shrnut v tab. 13.

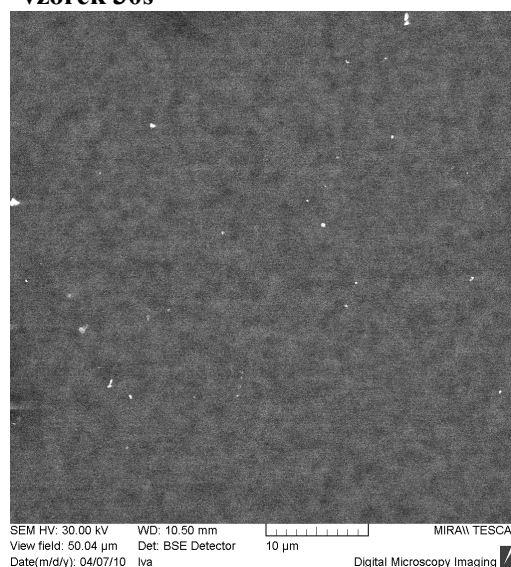
Tab. 13: Přehled a souhrn vlastností vzorků:

Vzorek	HF : EtOH	j [mA · cm ⁻²]	Čas leptání [s]	Povrch	Řez
PS091208D	1:2	5	10	ano	ne
PS091208E			30		
PS091208F			60		
PS091208G			120		ano
PS091208H			300		
PS091208I			600		

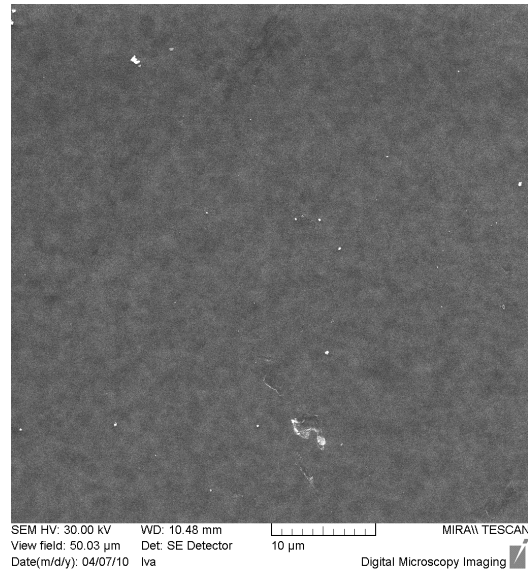
Obr. 26: Zobrazení povrchu PS pomocí SEMu vzorek 10s



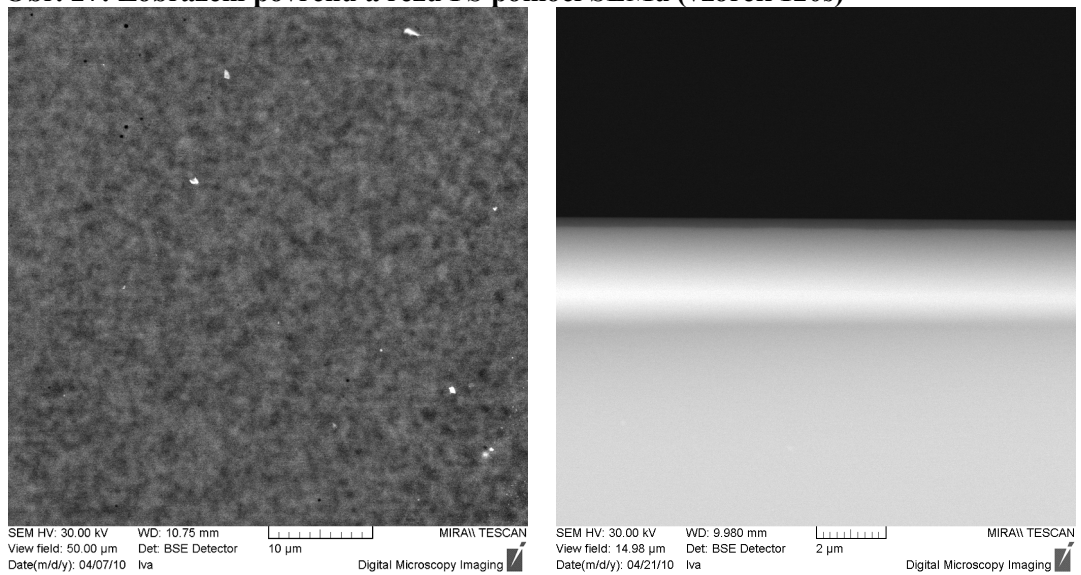
vzorek 30s



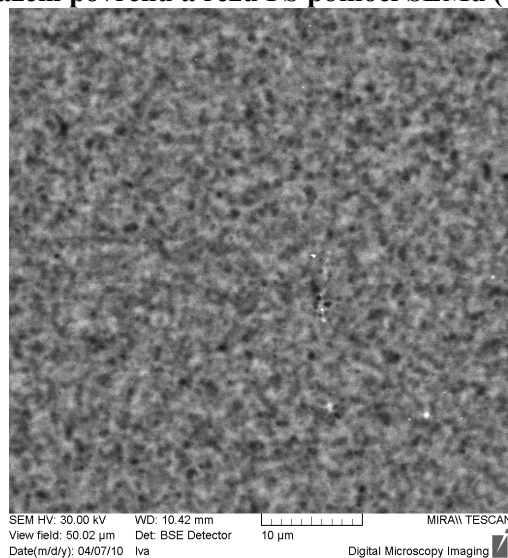
vzorek 60s

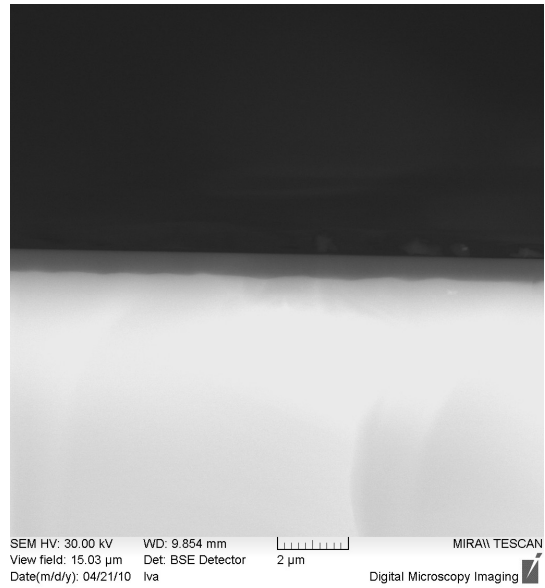
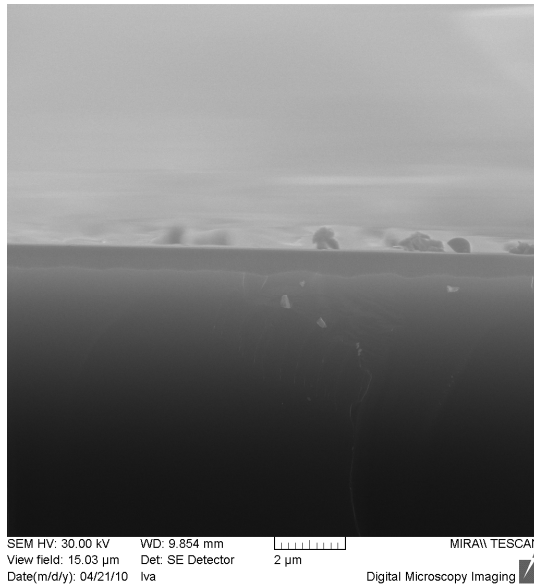


Obr. 27: Zobrazení povrchu a řezu PS pomocí SEMu (vzorek 120s)

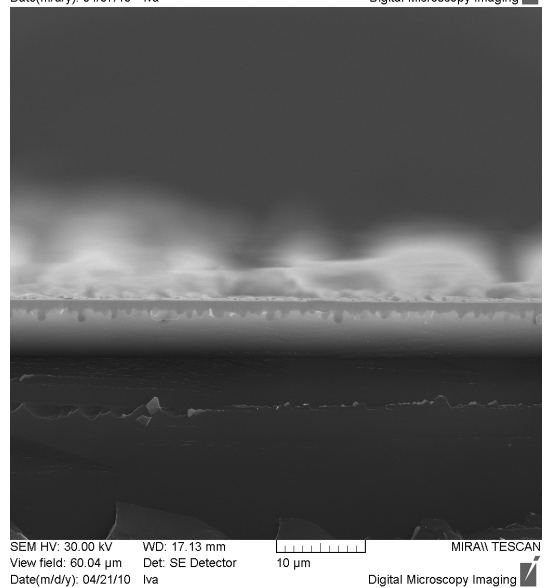
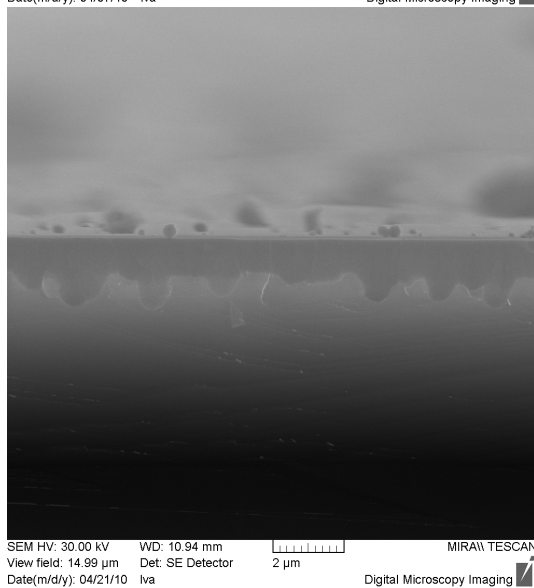
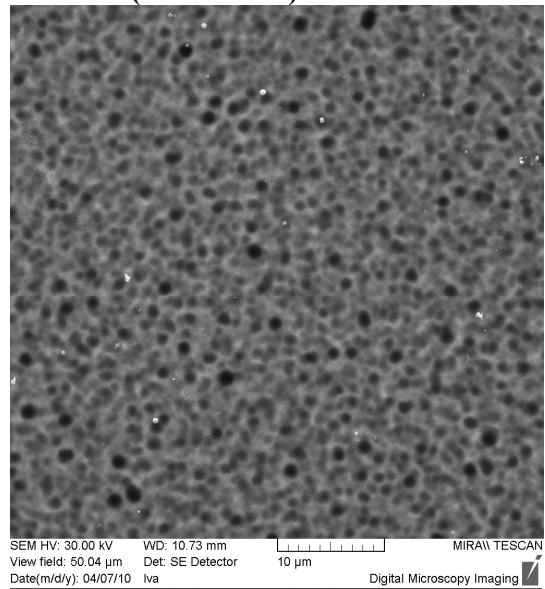
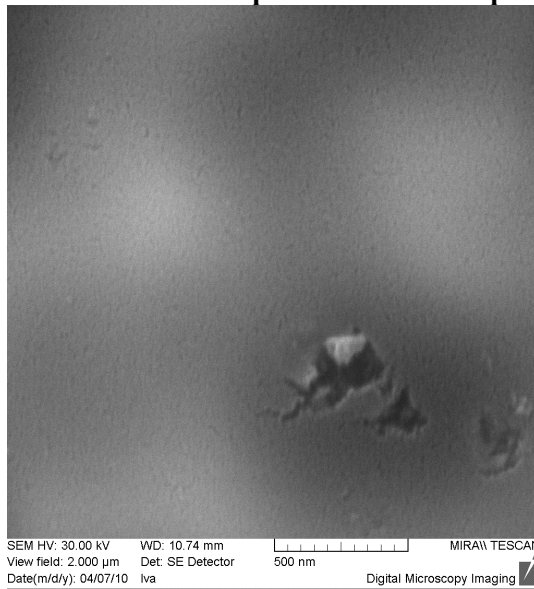


Obr. 28: Zobrazení povrchu a řezu PS pomocí SEMu (vzorek 300s)





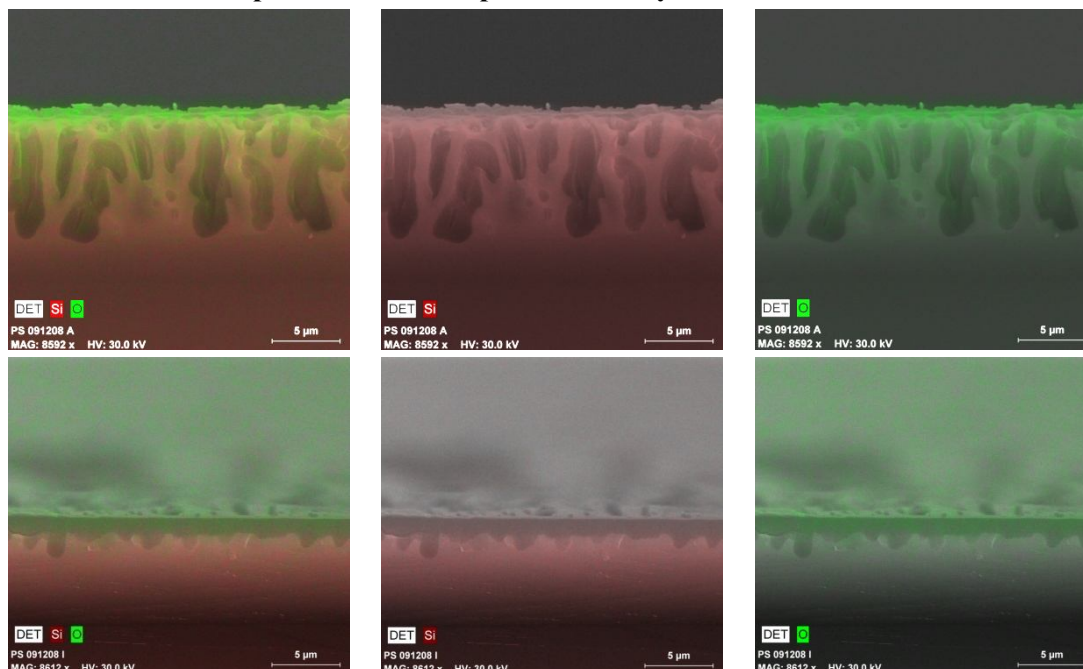
Obr. 29: Zobrazení povrchu a řezu PS pomocí SEMu (vzorek 600s)



Za povšimnutí stojí, že po 10 sekundách leptání je již ve vzorku křemíku patrná nějaká struktura, viz obr. 26. Na snímcích detailů povrchu je patrné, že se vzrůstajícím časem leptání se začíná objevovat jakýsi „reliéf“ na povrchu křemíku. Od obr. 27 si můžeme všimnout na obrázcích s velikostí pole 2 μm , že jsou vidět náznaky pórů. Toto tvrzení se nám potvrdilo, podíváme-li se na obr. 29, kde je již patrný pór, z kterého se odtrhává materiál. Stejně tak jsou na obr. 29 patrné póry při velikosti pole 50 μm . To je ovšem posun, jelikož na obr. 28 pórovitá struktura na povrchu patrná není, i když drobné náznaky tam jsou. Na obrázcích řezů si můžeme též všimnout postupného procesu naleptávání křemíkového substrátu a tvorby pórů. Na obr. 27 je povrch křemíku rovný. Na obr. 28 je již vidět jasné zvlnění a nerovnosti na povrchu, které jsou důsledkem delší doby leptání (lépe je to vidět na detektoru BSE). Na obr. 29 je již začínající tvorba pórů, póry jsou zčásti vyleptány a reliéf je tak velmi zvlněný.

Na všech vzorcích byla patrná vrstvička oxidu na povrchu porézního křemíku. Jak již víme z měření IR spekter, porézní křemík podléhá vzdušné oxidaci. A je tedy oprávněné předpokládat, že ona vrstvička je vrstvička oxidu. Tento předpoklad se podařilo dokázat pomocí metody EDX. Výsledky metody vidíme na obr. 30, kde jsme pro dva vzorky (*PS091208A*, *PS091208I*) provedli snímání mapy rozložení křemíku a kyslíku. Na obr. 30 můžeme postupně vidět překryv obou detektorů na pozadí naměřeného vzorku a pak postupně mapu křemíku a mapu kyslíku. Z těchto obrázků je patrné, že uvedená vrstva je tvořena převážně kyslíkem a křemíkem. Z IR spektra vidíme, že vazby Si-H na povrchu podléhají oxidaci, dochází k tvorbě Si-O vazeb. Jedná se tedy o vrstvu oxidu. Kyslík dále není přítomen ve zbylé části vzorku. Z obrázků je patrné, že dochází k oxidaci jednak uvnitř pórů a posléze i na povrchu a celý povrch porézního křemíku se potahuje vrstvou oxidu, který ucpe některé póry (z toho důvodu je třeba pro lepší kontrastní zobrazení využít detektor BSE).

Obr. 30: Zobrazení povrchu křemíku pomocí metody EDX



4.3 Fotoluminiscenční spektroskopie

Fotoluminiscenční spektroskopie nám umožňuje zkoumat optické projevy porézního křemíku. Byla studována závislost fotoluminiscence na složení elektrolytu, proudové hustotě a době leptání.

Byla připravena sada vzorků, které se lišily složením elektrolytu, při konstantní proudové hustotě. Přehled vzorků je shrnut v tab. 14.

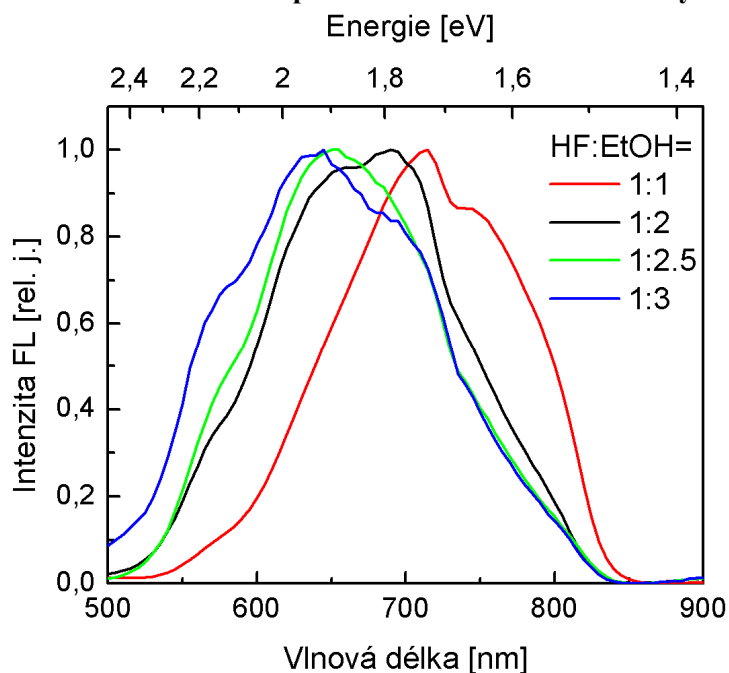
Tab. 14: Přehled vzorků pro zkoumání koncentrační závislosti fotoluminiscence:

HF : EtOH	j [mA · cm ⁻²]	Čas leptání [min]	Vzorek	Soubor PL	Citlivost [mV]	Maximum [nm]
1:1	2	60	PS081116G	PL10030906	500	716
1:2			PS081108D	PL10030411	100	673
1:2.5			PS081103B	PL10030402	100	661
1:3			PS081116H	PL10030912	50	650

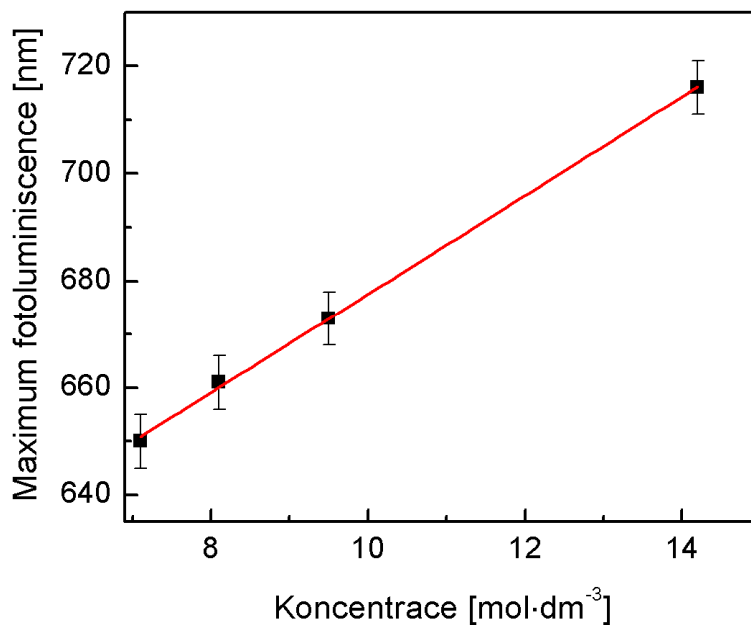
Závislost fotoluminiscence na koncentraci HF v elektrolytu je zobrazena na obr. 31. Spektra na obr. 31 jsou normovaná. Z této závislosti byla určena maxima fotoluminiscence, a to z proložení spektra Gaussovou křivkou. Chybu tohoto určení s přihlédnutím k chybě měření (měříme s krokem 5 nm, tj. polovina dílku 2,5 nm)

jsem určil standardním přenosem chyb na 5 nm. Hodnoty maxim jsou uvedeny v tab. 14 a vyneseny na obr. 32.

Obr. 31: Fotoluminiscence vzorků PS pro různé koncentrace elektrolytů



Obr. 32: Závislost polohy maxima fotoluminiscence na složení elektrolytu



Z obr. 31 je patrné, že s rostoucí koncentrací HF v elektrolytu se maximum fotoluminiscence posouvá k delším vlnovým délkám (červený posuv). Tento trend, který je graficky znázorněn na obr. 32, přisuzujeme rostoucím rozměrům

nanokrystalů ve vzorku. Souvislost mezi posunem a rozměrem nanokrystalů popisuje kvantový rozměrový jev (viz oddíl 2.3.3.1).

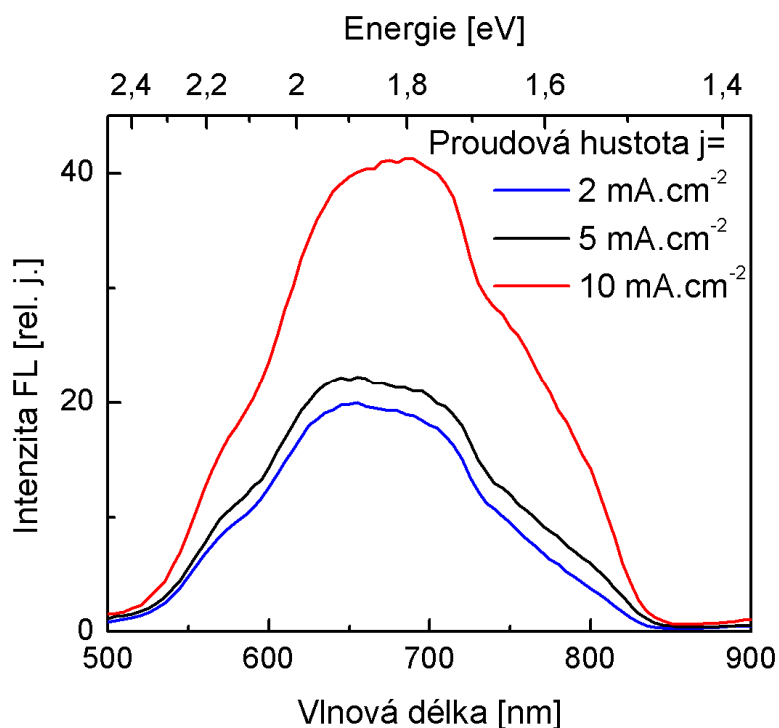
Dále byly zkoumány vzorky, které byly připravovány s různou proudovou hustotou a se stejným složením elektrolytu. Přehled vzorků je shrnut v tab. 15.

Tab. 15: Přehled vzorků pro studium proudové závislosti:

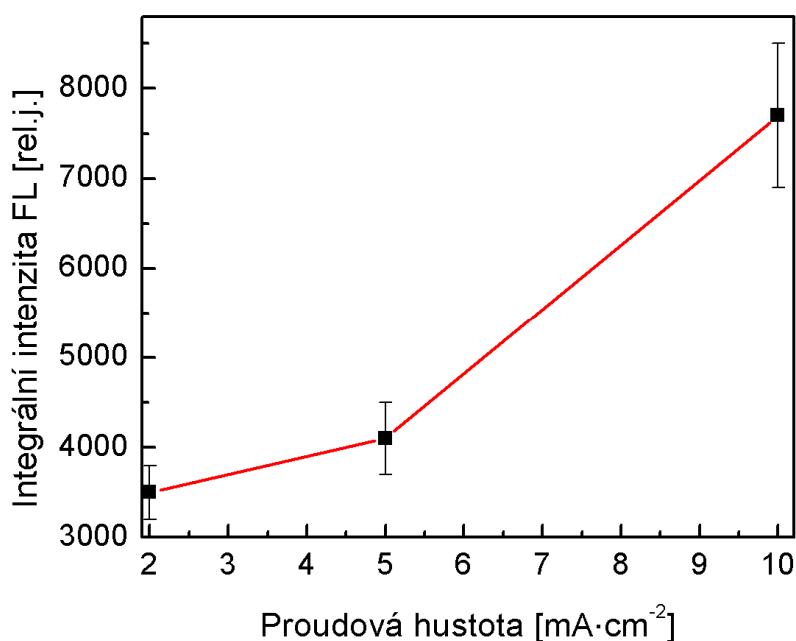
j [mA · cm ⁻²]	HF : EtOH	Čas leptání [min]	Vzorek	Soubor PL	Citlivost [mV]	Plocha [rel. j.]
2	1:2.5	60	PS081103A	PL10030403	50	3500
5			PS081103D	PL10030408	50	4100
10			PS081108A	PL10030407	50	7700

Závislost fotoluminiscence na proudové hustotě je zobrazena na obr. 33. Spektra na obr. 33 jsou pouze přepočítaná z citlivosti, aby mohla být porovnána. Z této závislosti byla určena integrální intenzita (tj. obsah plochy pod křivkou na obr. 34). Chybu tohoto určení vzhledem k charakteru měření odhaduji na 10 %. Hodnoty integrální intenzity jsou uvedeny v tab. 15 a vyneseny na obr. 34.

Obr. 33: Fotoluminiscence vzorků PS pro různé proudové hustoty



Obr. 34: Závislost integrální intenzity fotoluminiscence PS na proudové hustotě



Z obr. 33 je patrný nárůst intenzity fotoluminiscence se zvětšující se proudovou hustotou. Integrální intenzita je přímo úměrná proudové hustotě, což je patrné z obr. 34. Tento fakt zřejmě souvisí s tloušťkou vrstvy, resp. množstvím center luminiscence.

4.4 Senzorová odezva

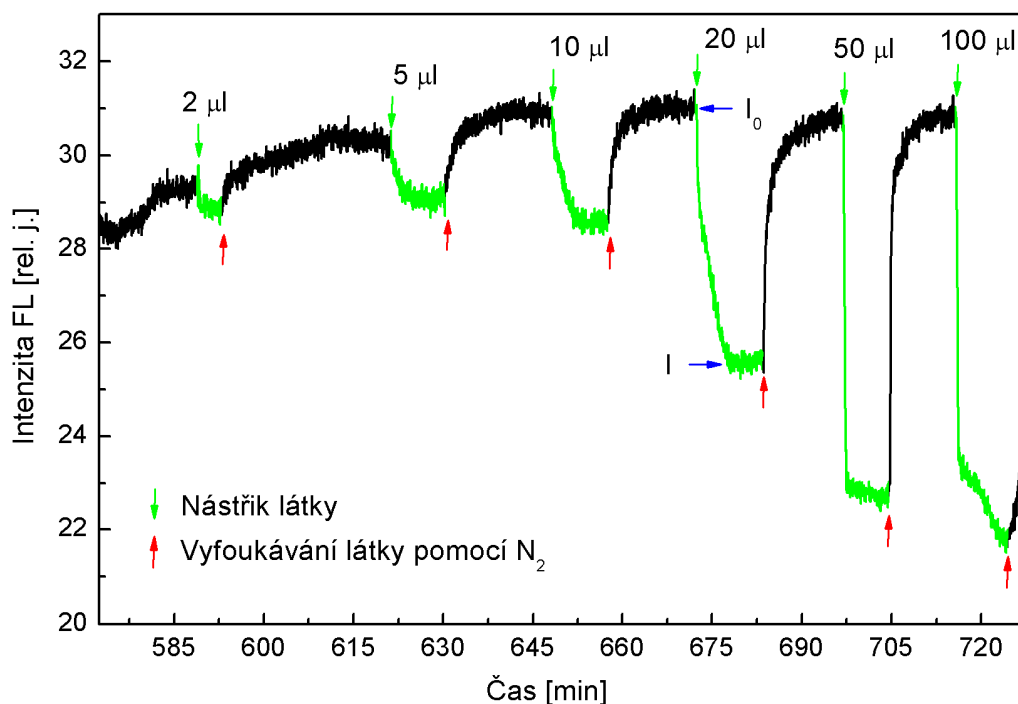
Měření sensorové odezvy bylo prováděno na vzorku porézního křemíku a na vzorku porézního křemíku derivatizovaného MeUnd. Podmínky přípravy vzorků a použitá data jsou shrnuta v tab. 16.

Tab. 16: Podmínky přípravy vzorků určených k měření sensorové odezvy

Vzorek		HF : EtOH	j [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	Čas leptání [min]	Soubory PL	Citlivost [mV]
PS	PS100302A	1:2.5	5	30	PL10040802	200
					PL10040803	
PS-	PS100415A				PL10041001	
MeUnd					PL10040303	200
					PL10050101	

Na těchto vzorcích byly proměřeny fotoluminiscenční sensorové odezvy lineárních n-alkoholů od methanolu po butanol. Záznam měření sensorové odezvy PS v parách butanolu je znázorněn v obr. 35. Sledovanou sensorovou odezvou je pokles fotoluminiscence v přítomnosti dané látky v měřicí cele. Vzestup intenzity fotoluminiscence odpovídá vyfoukávání dané látky dusíkem.

Obr. 35: Záznam měření sensorové odezvy PS na páry BuOH



Pro výpočet koncentrace látky v měřicím okruhu jsou v tab. 17 uvedeny důležité charakteristiky daných látek. Koncentraci látky v systému určíme ze známých vztahů. Koncentrace látky A v objemu V je dána vztahem $c = \frac{n}{V}$, kde n je látkové množství, které určíme pomocí $n = \frac{m}{M_A}$, kde M_A je molární hmotnost látky A a hmotnost určíme ze vztahu $\rho = \frac{m}{\tilde{V}}$, kde ρ je hustota a \tilde{V} je objem látky A. Propojíme-li tyto vztahy, dostáváme pro koncentraci látky A vztah $c = \frac{\rho \tilde{V}}{M_A V}$.

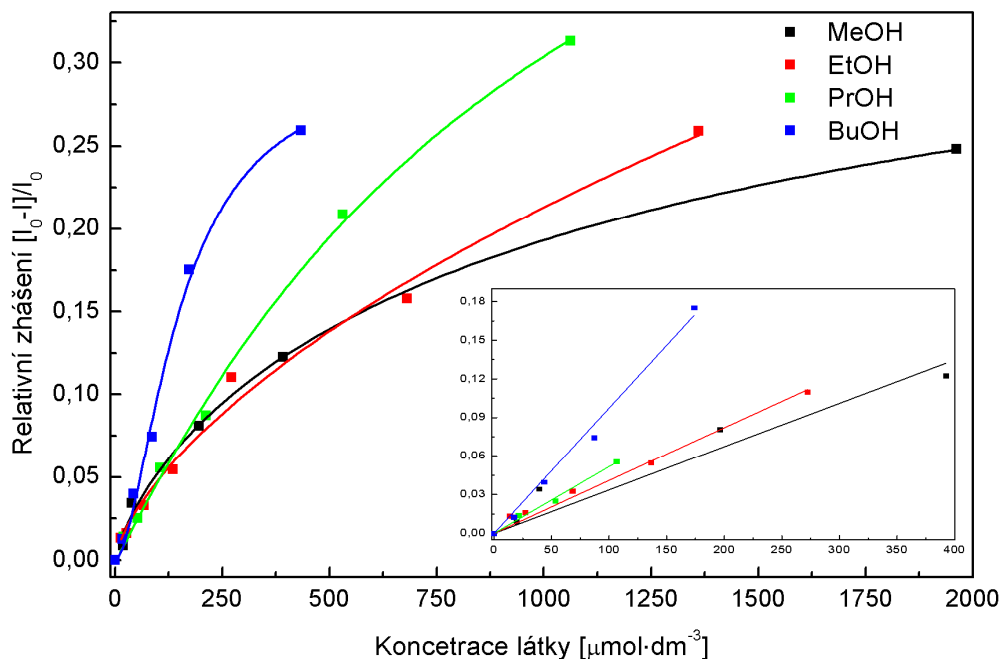
Objem vstříknuté látky se pohyboval v rozmezí od 1 do 100 μl .

Tab. 17: Důležité veličiny látek: [39]

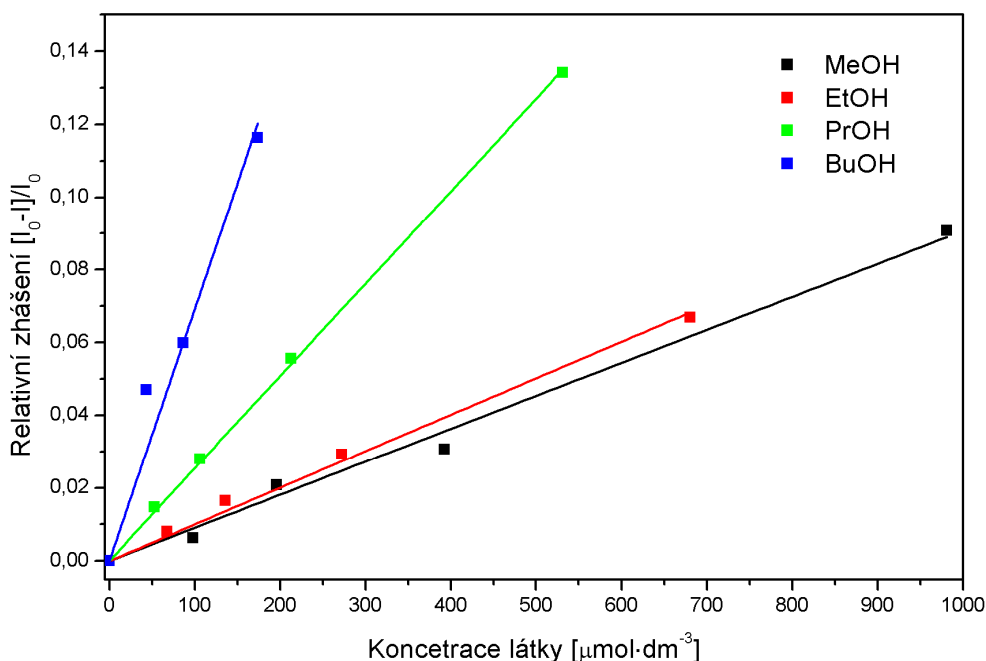
Látka	Hustota ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
MeOH	791	32,04
EtOH	789	46,07
PrOH	804	60,10
BuOH	810	74,12

Z naměřených závislostí sensorové odezvy byly sestrojeny kalibrační křivky. Na osu y je vynášeno relativní zhasnění. Kalibrační křivka sensorové odezvy pro vzorek PS na páry n-alkoholů je na obr. 36, kde je i proložení lineární funkcí, ale pouze v oblasti lineárního rozsahu. Kalibrační křivka sensorové odezvy pro vzorek PS-MeUnd na páry n-alkoholů je v obr. 37 a je opět proložena lineární funkcí v oblasti lineárního rozsahu.

Obr. 36: Kalibrační křivka sensorové odezvy pro PS

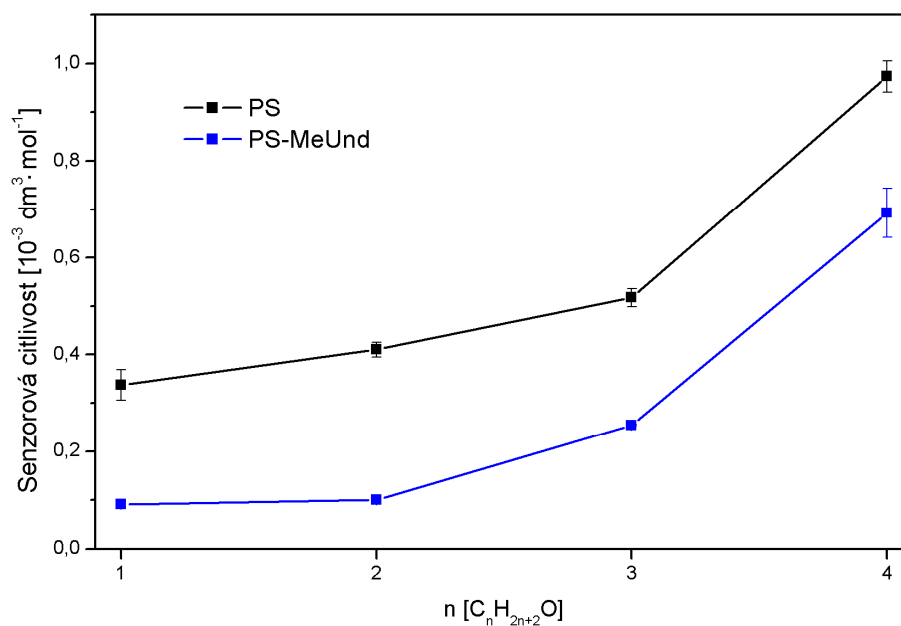


Obr. 37: Kalibrační křivka sensorové odezvy pro PS-MeUnd



Z obr. 36 a 37 byly určeny hodnoty směrnic lineárních částí pro dané alkoholy. Citlivosti sensorové odezvy byly srovnány pro jednotlivé alkoholy a oba vzorky s různým typem chemického ukončení povrchu. Závislost citlivosti na počtu uhlíků n v alkoholu je vynesena na obr. 38.

Obr. 38: Závislost směrnic kalibrační závislosti na počtu uhlíků n-alkoholů



Změna citlivosti vzorku PS-MeUnd na sledované alkoholy je ve srovnání se vzorkem PS dána typem navázané sloučeniny a různou interakcí alkoholové skupiny s tímto povrchem. [37] Pro hlubší pochopení mechanismů interakce je třeba provést více měření.

5 ZÁVĚR

V rámci bakalářské práce bylo připraveno 54 vzorků porézního křemíku elektrochemickým leptáním ve směsi HF + EtOH. Byla použita různá koncentrace HF v elektrolytu (poměr HF : EtOH), proudová hustota a doba leptání. Vlastnosti takto připravených vzorků byly charakterizovány pomocí vybraných metod: infračervené spektroskopie, elektronové mikroskopie a fotoluminiscenční spektroskopie.

Všechny připravené vzorky porézního křemíku byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie. Dále byla IR spektroskopie využita pro sledování samovolné a cílené oxidace povrchu PS. Cílená oxidace byla provedena ozonem a peroxidem vodíku. Bylo prokázáno, že oxidace pomocí ozonu je účinnější a dochází téměř k veškerému nahrazení vazeb Si-H za vazby Si-O. Byly připraveny vzorky PS s povrchem modifikovaným methylundec-10-enoátem. Úspěšné navázání sloučeniny na povrch se projevilo na IR spektru přítomností charakteristických vazeb pro danou sloučeninu.

Vybrané vzorky PS byly studovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a byly získány informace o povrchu porézního křemíku a v řezu také o struktuře jeho pórů. Snímky z elektronového mikroskopu byly využity k určení relativní porozity u vzorků PS a bylo zjištěno, že s klesající koncentrací HF v elektrolytu roste porozita vrstvy porézního křemíku. Metodou EDX bylo určeno složení vrstvičky pokrývající povrch porézního křemíku. Tato vrstva byla určena jako oxid a bylo ukázáno, že se oxiduje nejenom povrch porézního křemíku, ale i vnitřní povrch pórů.

Všechny uvedené vzorky byly též charakterizovány pomocí fotoluminiscenční spektroskopie. U vzorků, které byly připraveny s různou koncentrací HF v elektrolytu, byl pozorován posun maxima do červené oblasti. U vzorků připravených při různé proudové hustotě byl pozorován nárůst intenzity fotoluminiscence úměrný proudové hustotě.

Fotoluminiscenční sensorová odezva na homologickou řadu alkoholů $C_1 - C_4$ byla proměřena pro standardní a porézní křemík modifikovaný MeUnd. Z naměřených dat byly sestrojeny kalibrační křivky a ze směrníc lineárních částí byly stanoveny citlivosti. Citlivosti sensorové odezvy byly srovnány pro jednotlivé alkoholy a oba vzorky s různým typem chemického ukončení povrchu.

Při měření a přípravě vzorků vyvstaly některé otázky, na které bych rád našel odpověď. Bude však zapotřebí hlubší zkoumání vlastností vzorků. Rád bych se dále zabýval mechanismem tvorby porézní vrstvy a vlivem složení elektrolytu na vlastnosti této vrstvy. Chtěl bych se též naučit napařovat tenké vrstvy na plochy porézního křemíku a porézní křemík sledovat elektronovým mikroskopem. Mým cílem by bylo vytvoření senzoru chemických látek, který by byl použitelný v praxi.

6 LITERATURA

- [1] Muck, A.: *Základy strukturní anorganické chemie*. Academia, Praha 2006, s. 262
- [2] Greenwood, N.N., Earnshaw, A.: *Chemie prvků (Svazek I)*. Informatorium, Praha 1993, s. 402
- [3] Remy, H.: *Anorganická chemie (I. díl)*. SNTL, Praha 1971, s. 515
- [4] <http://cs.wikipedia.org/wiki/K%C5%99em%C3%ADk> [cit. 17.5.2010]
- [5] Frei, V.: *Fyzika pevných látek*. SPN 1978, s. 168
- [6] Klímek, A., Zíka, J.: *Malá encyklopedie elektroniky (Polovodičové součástky a mikroelektronické struktury)*. SNTL, Praha 1989, s. 196
- [7] Beiser, A.: *Úvod do moderní fyziky*. Academia, Praha 1975, s. 477
- [8] Dian J., Jelínek I.: *Viditelná luminiscence materiálů na bázi křemíku*, Chemické listy, 2010 (v tisku)
- [9] Anselm, A.I.: *Úvod do teorie polovodičů*, Academia, Praha 1967
- [10] Pelant, I., Valenta, J.: *Luminiscenční spektroskopie (I. Objemové krystalické polovodiče)*, Academia, Praha 2006
- [11] Skála, L.: *Úvod do kvantové mechaniky*, Academia, Praha 2005
- [12] Uhlir A.: *Bell Syst. Tech. J.* **35** (1956), 333
- [13] Canham L.T.: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990), 1046-1048
- [14] Canham, L.T.: *Properties of Porous Silicon*, Inspec 1997
- [15] Gerisher H., Lübke M.: *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988), 2782
- [16] Niwano M. et al.: *J. Appl. Phys.* **79** (1996), 3708
- [17] Turner D.R.: *J. Electrochem. Soc.* **105** (1958), 402
- [18] Lehman V., Gösele U.: *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991), 856
- [19] <http://cs.wikipedia.org/wiki/CMOS> [cit. 18.5.2010]
- [20] Nakajima A. et al: *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992)
- [21] Jia L. et al: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997), 1391
- [22] Thompson W.H. et al: *J. Appl. Phys.* **80** (1996), 5415
- [23] Buriak J.M., Allen M.J.: *J. of American Chem. Soc.* **120** (1998), 1339
- [24] Asanuma H., Lopinski G.P, Yu H.Z.: *Langmuir* **21** (2005), 5013
- [25] Repko A.: *Bakalářská práce*, PŘF UK, Praha 2008
- [26] Dian, J.: *Habilitační práce*, MFF UK, Praha 2003
- [27] McMurry, J.: *Organická chemie*, VUTIUM/VŠCHT 2007
- [28] <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm#Techniky> [cit. 18.5.2010]
- [29] Kalous, V.: *Základy fyzikálně chemických metod*, SNTL, Praha 1975, s. 342
- [30] Prosser, V. a kol.: *Experimentální metody biofyziky*, Academia, Praha 1989
- [31] Lucovsky G., Nemanich R.J., Kinghts J.C.: *Physcal review B* **19** (1979), 2064

- [32] Gupta P. et al: *Surf. Sci.* **245** (1991), 360
- [33] Simons W.W. (edit.): *The Sadtler Handbook Of Infrared Spectra*, Spectroscopist Sadtler Research Laboratories, Philadelphia 1978
- [34] <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20080317/7.Mikroskopie%20IV.pdf>
[cit. 29.11.2008]
- [35] Gelloz B., Koshida N.: *J. Appl. Phys.* **88** (2000), 4319
- [36] Vrkoslav, V.: *Diplomová práce*, PŘF UK, Praha 2003
- [37] Dian J. et al.: *Sensors & Actuators: B. Chemical* **147** (2010), 406-410
- [38] Studijní texty, úloha A18: <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/>
[cit. 27.11.2008]
- [39] Mikulčák, J., Charvát, J.: *Matematické, fyzikální a chemické tabulky & vzorce pro střední školy*. Prometheus 2005

DODATKY

A – Přehled připravených vzorků

<i>j</i> [mA . cm ⁻²] (<i>I</i> [mA])	Poměr HF : EtOH (Není-li uvedeno jinak, čas leptání je 60 min)				
	2:1	1:1	1:2	1:2,5	1:3
2 (1,571mA)		PS081116G PS081116H	PS081108C PS081108D PS081108E PS090312A PS090312B	PS081103A PS081103B PS090312C PS090312D	PS081116M
5 (3,927mA)	PS091208C (30min)	PS081116I PS081116J PS091208B (30min)	PS081116A PS081116B PS081116E PS081116F (120min) PS091208D (10s) PS091208E (30s) PS091208F (60s) PS091208G (120s) PS091208H (300s) PS091208I (600s)	PS081103C PS081103D PS090319A (MeUnd) PS090319B (MeUnd, Ar) PS090326A (ox. O ₂ +O ₃) PS090326B (ox. per.) PS090326C PS090326D PS090416A PS090416B PS090416C PS090423A (tetrabut.) PS090430A (tetrabut.) PS090528A PS091208A (30min) PS100302A (30min) PS100302B (30min) PS100415A (MeUnd, Ar)	PS081116N
10 (7,854mA)		PS081116K PS081116L	PS081116C PS081116D	PS081006A PS081006B PS081108A PS081108B	PS081116O