

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

1	Úvod a hlavní cíle práce.....	6
2	Teoretická část.....	9
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
3	Experimentální část.....	32
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 spektroskopii	38

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

1 Úvod a hlavní cíle práce

Chemické senzory lze definovat jako převodníky poskytující přímou informaci o chemickém složení svého okolí¹. 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 nanometrů². Nanostruktury vykazují kvalitativně nové vlastnosti, které nelze jednoduše odvodit od vlastností jednotlivých komponent a slibují bohaté aplikace. Pronikly i do oblasti vývoje senzorů³. 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 křemíku⁴. 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 zářením⁵. 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 článků⁶ zabývajících se jeho vlastnostmi jednak z hlediska základního výzkumu, jednak z hlediska aplikací⁷.

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 senzorů⁸. Byly popsány například senzory chemických látek detekující na principu změny elektrické vodivosti porézního křemíku⁹, reverzibilního zhášení fotoluminiscence^{10,11,12} či kombinovaného elektronického nosu na bázi změny reflektivity a zhášení fotoluminiscence¹³. 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^{14,15}.

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.

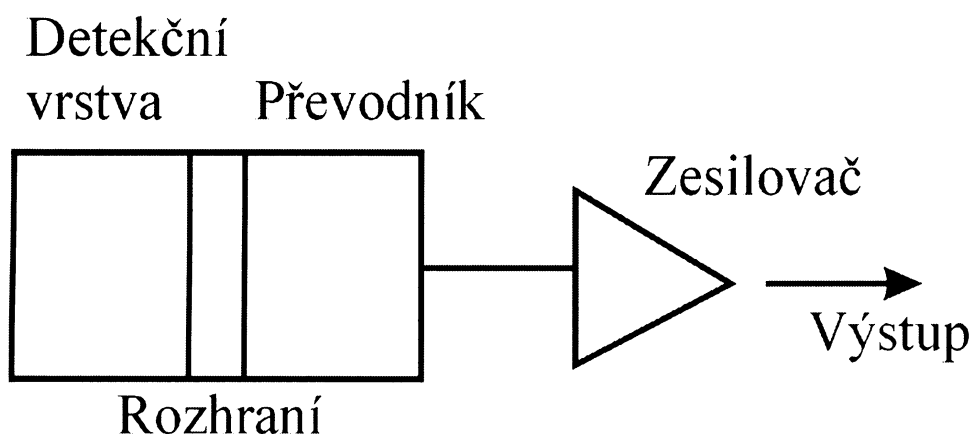
2 Teoretická část

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“¹⁶. Chemický senzor lze definovat jako převodník poskytující přímou informaci o chemickém složení svého okolí¹. 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, chemické¹⁶. 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^{17,18}. 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 látek¹⁹. 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 (ΔR) a změny koncentrace analytu (Δc) 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 κ 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 signálu²⁰.

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 Porézni 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 SiCl_4 , který se vyrábí chlorací odpadního křemíku, nebo z 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 SiCl_4 a 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 literatura²¹.

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

Křemík je polovodič (šířka zakázaného pásu = 1,12 eV) modrošedé barvy, má kovový lesk²¹. 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 ⁻³
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 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^{22,23} nebo elektrochemický²⁴. V praxi se z důvodu větší účinnosti a zároveň jednoduchosti častěji používá způsob elektrochemický.

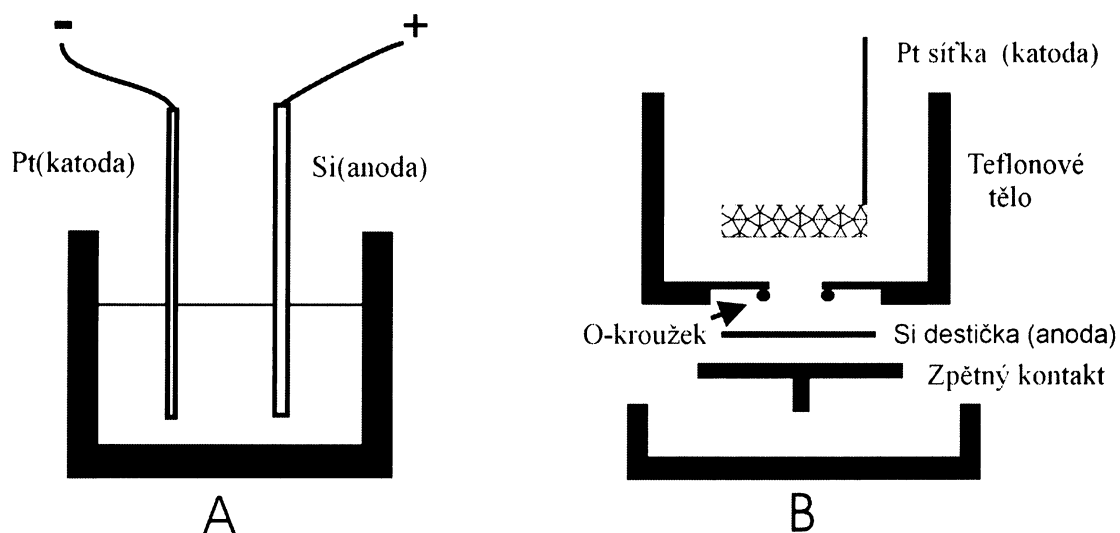
Elektrochemické leptání křemíku

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 teflon¹⁴. 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“²⁴. 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.



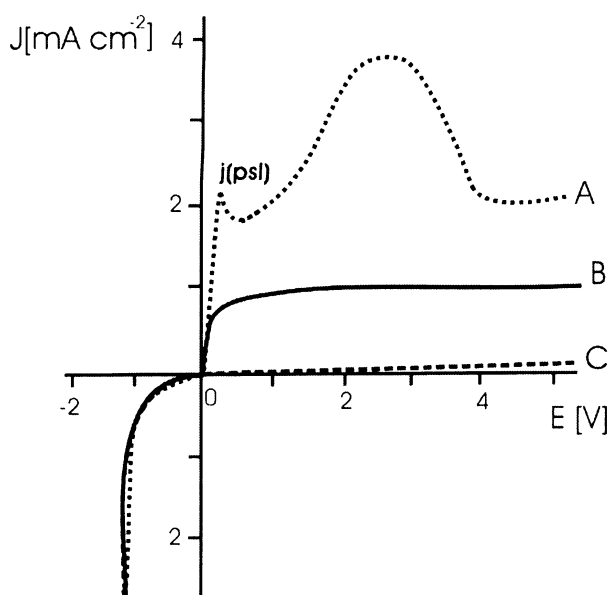
Obr. 2.2 Základní schéma uspořádání pro leptání Si (A); cela pro přípravu porézního křemíku se zpětným kontaktem (B).

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^{25,26}. 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 $j(psl)$. Část v oblasti nižších

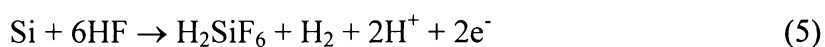
potenciálů odpovídá tvorbě porézní vrstvy, část v oblasti vyšších potenciálů se nazývá „electropolishing plateau“. Zde dochází k odtrhávání porézní vrstvy od substrátu.



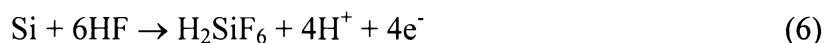
Obr. 2.3. Voltametrické křivky leptání n-typu křemíku při ozařování substrátu vysokou (A) a střední (B) intenzitou viditelného záření a bez ozařování substrátu (C); referenční nasycená elektroda – argentchloridová.

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“²⁷. Sumárně lze poloreakci probíhající na anodě při tvorbě porézního křemíku popsat chemickou rovnicí

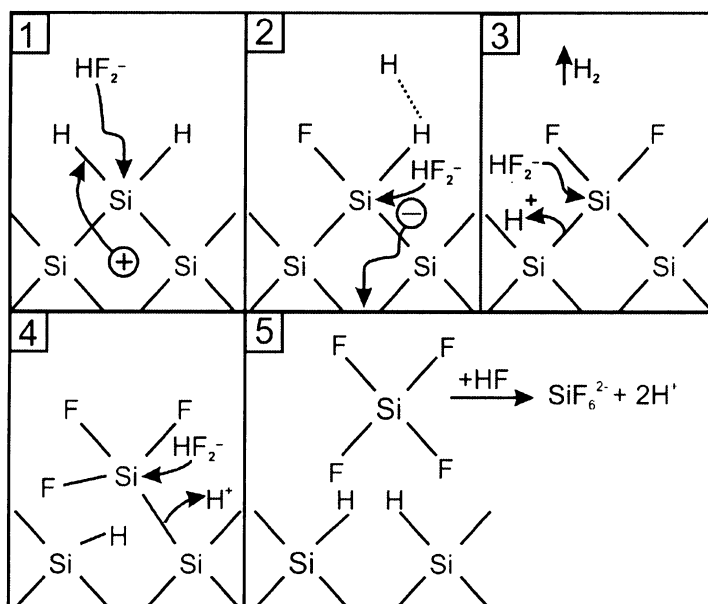


a během „electropolishingu“ probíhá poloreakce



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)²⁸.



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 tloušťka²⁴. Dalšími důležitými parametry jsou velikost, tvar a směr pórů vzhledem ke krystalografické orientaci křemíkového substrátu^{29,30}. 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 mA/cm^2 porozita klesá a nad touto hodnotou stoupá. Se vzrůstající koncentrací kyseliny fluorovodíkové v leptací lázni porozita klesá²⁴.

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 mikroskopie³¹, Ramanovy spektroskopie³² či rentgenové difrakce³³. 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 průřezem³⁴.

K určení parametrů úzce souvisejících s porozitou (objem pórů porézní matrice a její specifický adsorpční povrch) se často používá metoda analýzy adsorpčních izoterem³⁵. Povrch porézního křemíku má plochu od 200 m²/cm³ do 600 m²/cm³.

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 teplotě⁵. 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 pásů³⁶. Názvy jednotlivých pásů a oblasti fotoluminiscence těchto pásů jsou uvedeny v tab. 2.3.

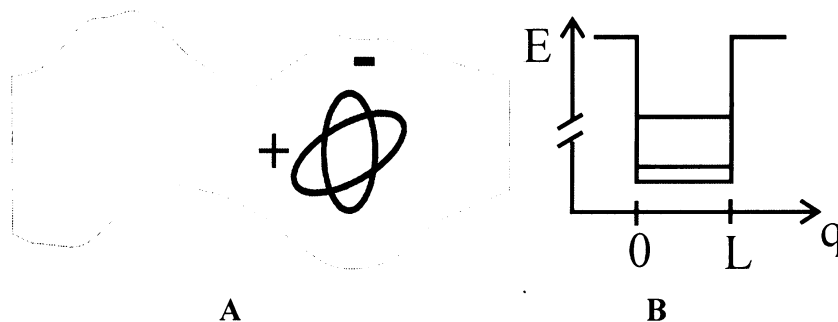
Tab. 2.3 Luminiscenční pásy porézního křemíku.

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)^{37,38,39} V tomto modelu je elektron v nanokrystalu křemíku přirovnáván k elektronu v pravoúhlé potenciálové jámě (obr. 2.5).

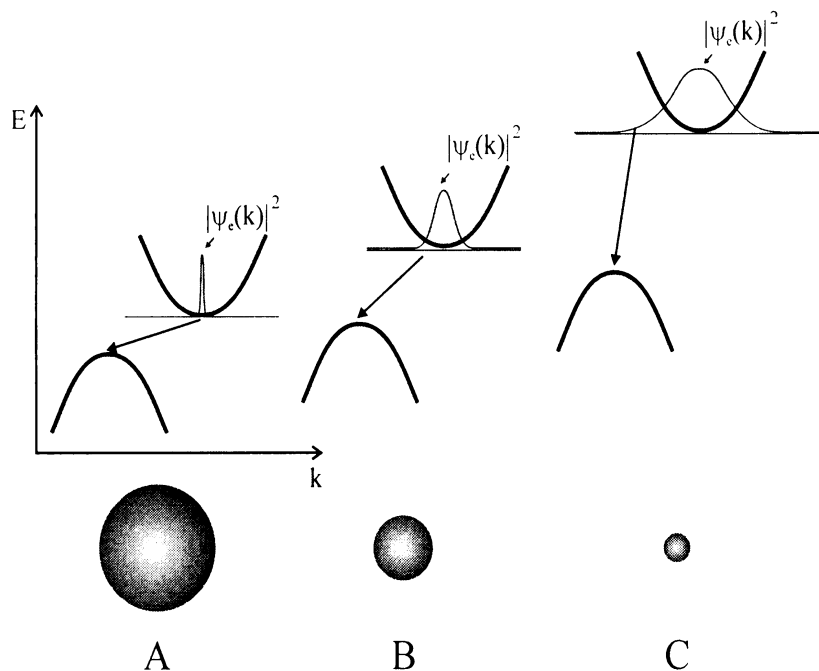


Obr. 2.5 Elektron v nanokrystalu křemíku (A); pravoúhlá potenciálová jáma (B).

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^{40,41} 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 jevu⁴².

Z historického hlediska byly významné teorie uvažující jako původ luminiscence různé skupiny vznikající na povrchu porézní vrstvy. Např. siloxeny⁴³ – 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“⁴⁴:

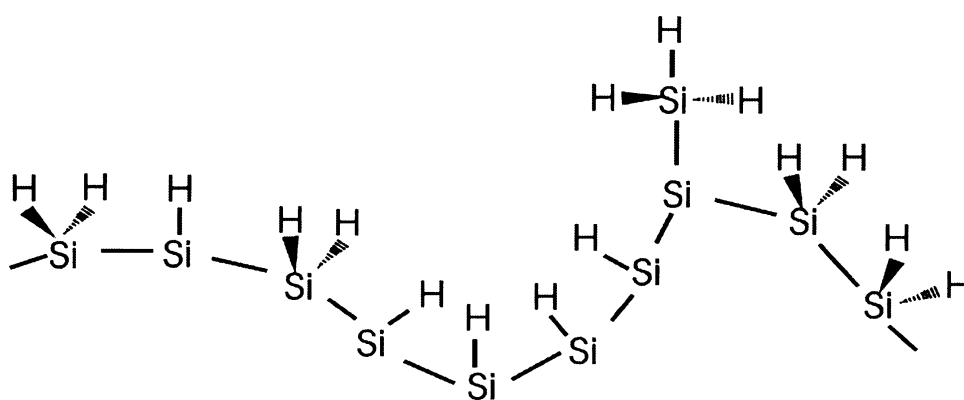
$$I(t) = I(0) \exp - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \quad (8)$$

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, τ je časová konstanta dohasínání fotoluminiscence a parametr $\beta \leq 1$ je disperzní parametr.

Charakteristiky β a τ jsou závislé na řadě parametrů excitace a vlastnostech vzorku⁴⁵. Pokud jsou nanokrystaly izolované, β a τ 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 $\equiv\text{SiH}$, $=\text{SiH}_2$, $-\text{SiH}_3$ ^{46,47} (viz. obr. 2.7). Ze sledování poměru atomů vodíku ku atomům křemíku metodou SIMS vyplynulo, že povrch čerstvě připraveného porézního křemíku je skupinami Si-H_x pokryt prakticky úplně⁴⁸. 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)⁴⁹. Některé práce hovoří také o přítomnosti skupin Si-F_x a sloučenin uhlíku^{50, 51}.



Obr. 2.7 Povrchová vrstva porézního křemíku.

Nejdůležitější „nečistotou“, 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 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^{46,47}. 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 (cm^{-1})	přiřazení vibrace	pozice pásu (cm^{-1})	přiřazení vibrace
3610	OH valenční v SiOH	1463	CH ₃ asym. deformační
3452	OH valenční v H ₂ O	1230	SiCH ₃ deformační
2958	CH valenční v CH ₃	1056-1160	SiO valenční v O-SiO a C-SiO
2927	CH valenční v CH ₂		
2856	CH valenční v CH	979	SiH deformační v Si ₂ H-SiH
2248	SiH valenční v O ₃ -SiH	948	SiH deformační v Si ₂ H-SiH
2197	SiH valenční v SiO ₂ -SiH	906	SiH ₂ deformační nůžková
2136	SiH valenční v Si ₂ O-SiH	856	SiH ₂ deformační „wagging“
2116	SiH valenční v Si ₂ H-SiH	827	SiO deformační v O-Si-O
2087	SiH valenční v Si ₃ -SiH	661	SiH deformační „wagging“
1720	CO	624	SiH deformační v Si ₃ SiH

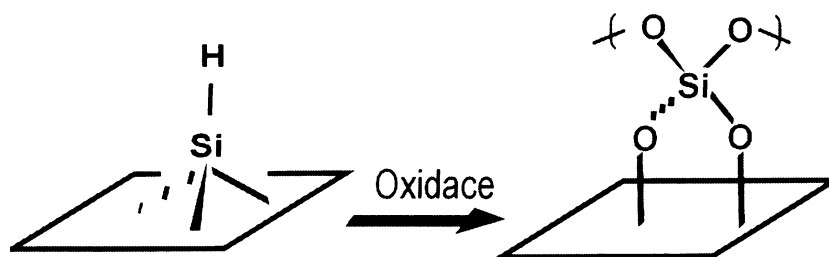
2.2.8 Vybrané způsoby funkcionalizace povrchu porézního křemíku

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)⁵². Kromě chemické modifikace využívající většinou reakce skupin Si-H_x⁵³ lze povrch porézního křemíku modifikovat fyzikální adsorpcí chemických látek^{54,55}, nebo depozicí tenkého filmu polymeru^{56,57}.

Oxidace

Oxidace může být prováděna termálně v proudu kyslíku⁵⁸ (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 vodíku⁵⁹.



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 křemíku¹⁴.

Funkcionalizace alkoxidovými skupinami

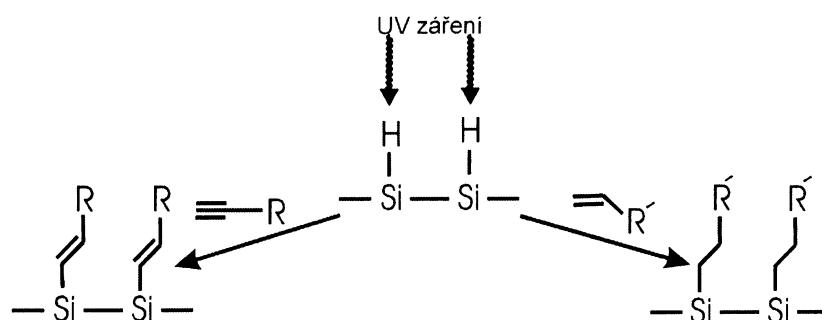
Pro navázání alkoxidových skupin na povrch křemíku je možno využít již zmíněnou reakci halogenovaného povrchu s alkoholem. Krystalický a porézní křemík⁶⁰ může být funkcionalizován alkoxidovými skupinami po termální desorpci atomů vodíku ve vakuu a následné depozici alkoholu na povrch křemíku. Bylo též 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•^{61,62}. Na aktivovaný povrch lze navázat např. 1-dodecen až 1-oktadecen nebo i C₆₀. 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 zářením⁶³. 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 světlem⁶⁴. 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. EtAlCl₂)¹⁵.
- Vazba uhlíku na křemík může vzniknout reakcí s Grignardovými činidly⁶⁵ nebo alkyllithiovými sloučeninami⁶⁶. 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, alkyljodidy⁶⁷ nebo alkiny⁶⁸.

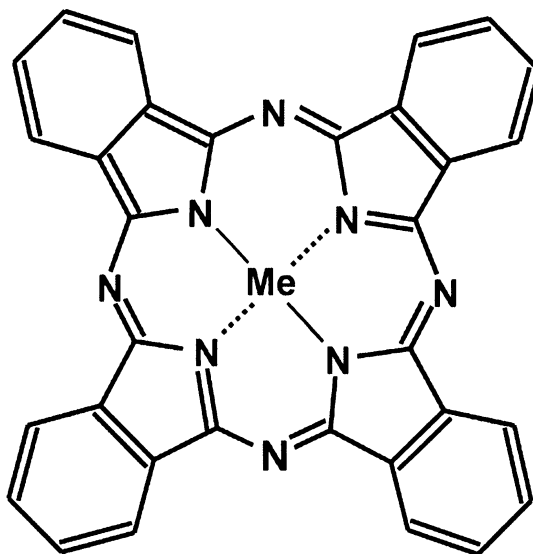
2.3 Vybrané látky použité pro funkcionalizaci povrchu porézního křemíku

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.



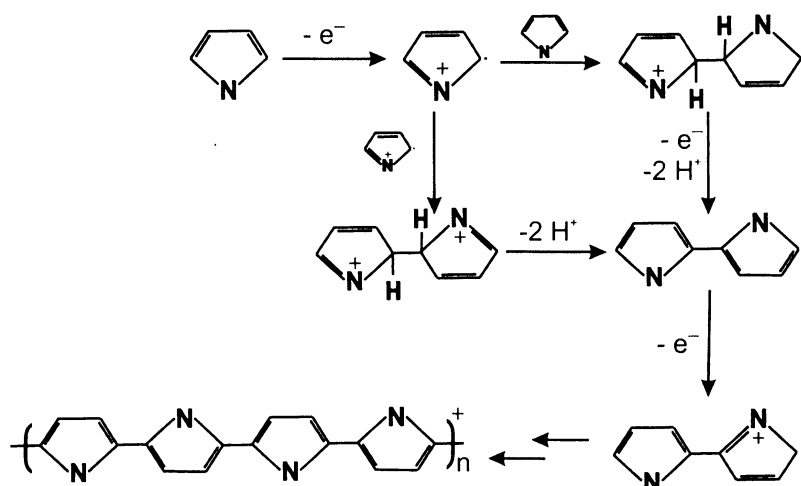
Obr. 2.10 Metaloftalocyanin.

Ftalocyaniny a jejich komplexy našly uplatnění v mnohých oblastech lidské činnosti⁶⁹. 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 metalofthalocyaniny 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^{54,70} nebo optických vlastností^{71,72}. Sledovanými analyty v citovaných pracích jsou alkoholy, ketony, aminy a NO₂.

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 povrchu⁷³ a vytvářet vodivý kontakt⁷⁴, čehož se využívá v mikroelektronice.

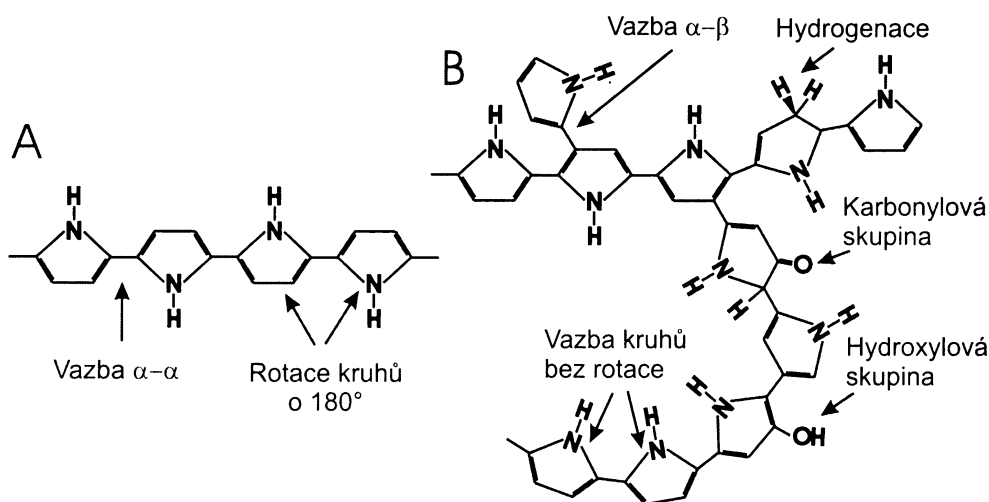
Polypyrrol lze připravit chemicky⁷⁵ nebo elektrochemicky anodickou oxidací z roztoků obsahujících pyrrol rozpuštěný ve vhodném základním elektrolytu⁷⁶. Protože oxidační potenciál polypyrrolu je nižší než oxidační potenciál monomeru⁷⁷, polymer je během polymerace oxidován a do jeho struktury se pro zachování podmínky elektroneutality zabudovávají aniony základního elektrolytu. Na obr. 2.11 je znázorněn mechanismus elektrochemické polymerace pyrrolu⁷⁸.



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.

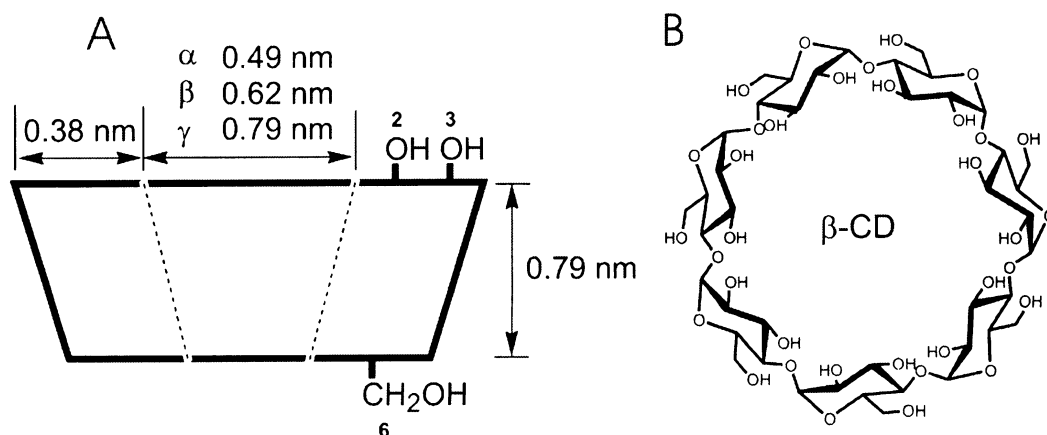
Monomerní heterocyklické jednotky se spolu spojují nejčastěji v poloze α střídavě otočené o 180° (obr. 2.12A), avšak v reálné struktuře polymerního řetězce vzniká velké množství efektů způsobených oxidací polymeru, vznikem protonů při reakci a vlivem sterického bránění⁷⁹. Některé defekty jsou znázorněny na obr. 2.12B.



Obr. 2.12. Struktura neutrálního polypyrrolu; idealizovaná struktura (A) a znázornění různých defektů, které jsou ve struktuře polypyrrolu přítomny⁸⁰.

2.3.3 Cyklodextriny

Cyklodextriny jsou cyklické oligosacharidy tvaru dutého komolého kužele složené z různého počtu D-glukopyranosových jednotek spojených vazbou $\alpha(1\rightarrow4)$ ⁸¹. Kavita má hydrofobní charakter, protože všechny -OH skupiny jsou umístěny na vnějším povrchu cyklodextrinu (obr. 2.13). Nejběžnější jsou cyklodextriny vzniklé spojením šesti (α -cyklodextrin), sedmi (β -cyklodextrin) a osmi (γ -cyklodextrin) glukopyranosových jednotek⁸².



Obr 2.13. Prostorové uspořádání molekuly cyklodextrinu (A) a strukturální vzorec β -cyclodextrinu (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. α -Cyclodextrin nejlépe inkluduje alifatické řetězce, kavity β -cyclodextrinu odpovídá velikosti benzenového jádra a γ -cyclodextrin 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, -OCH₃), 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 isomery⁸³. 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 klesá⁸⁴.

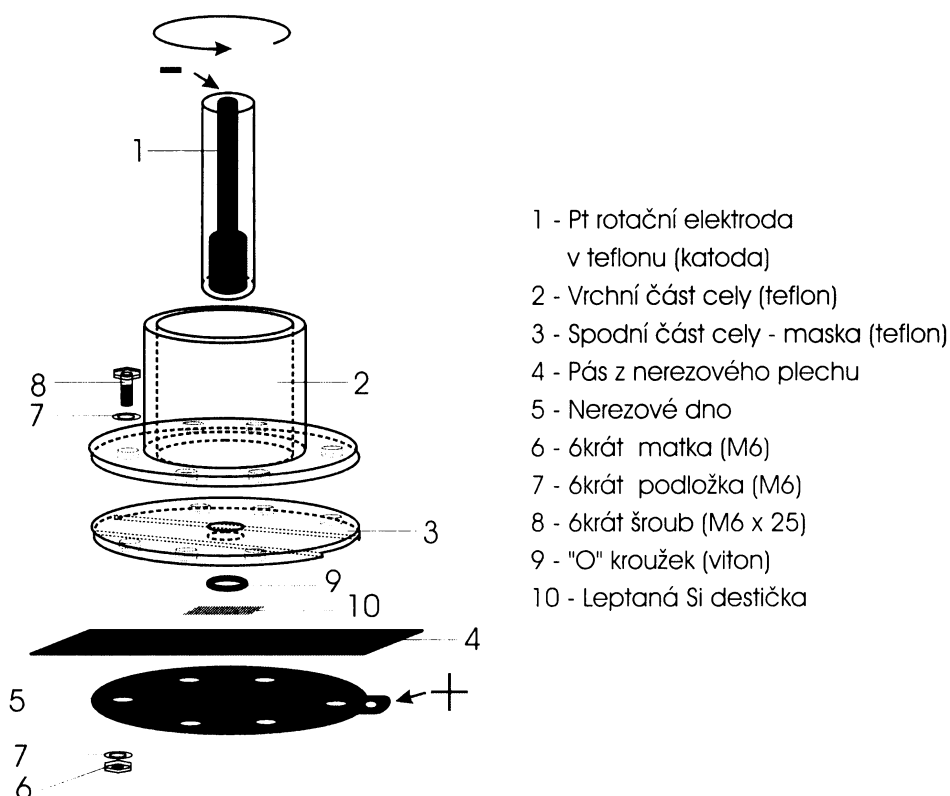
3 Experimentální část

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

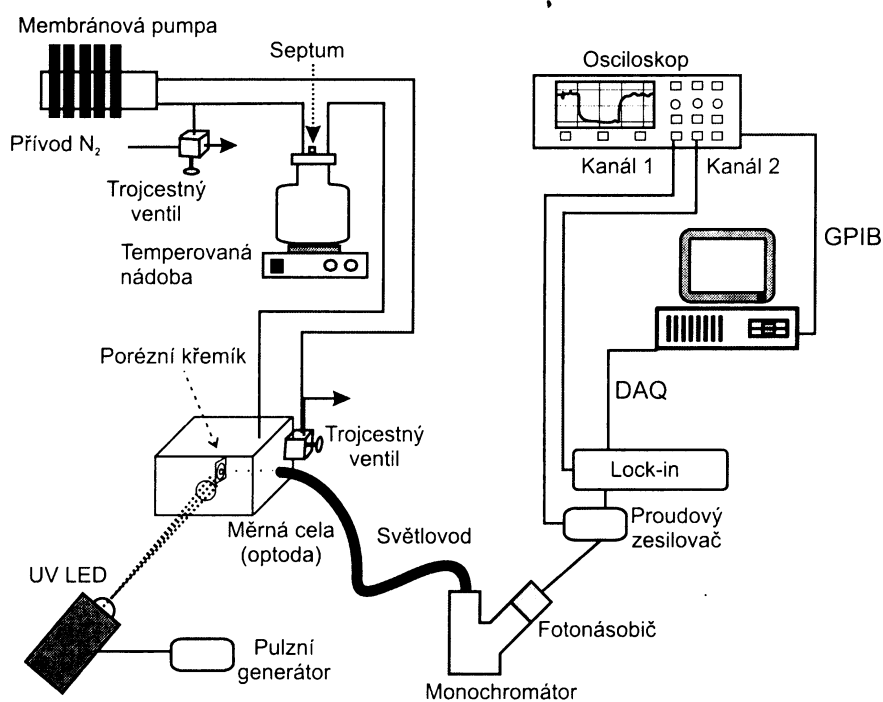
vodíku z povrchu křemíku při leptání. Změnou masky a odpovídajícího těsnění lze měnit velikost vzorku.

Destičky monokrystalického křemíku byly leptány 30, nebo 60 minut v leptací cele při proudové hustotě 10 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 exsikátoru 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° 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

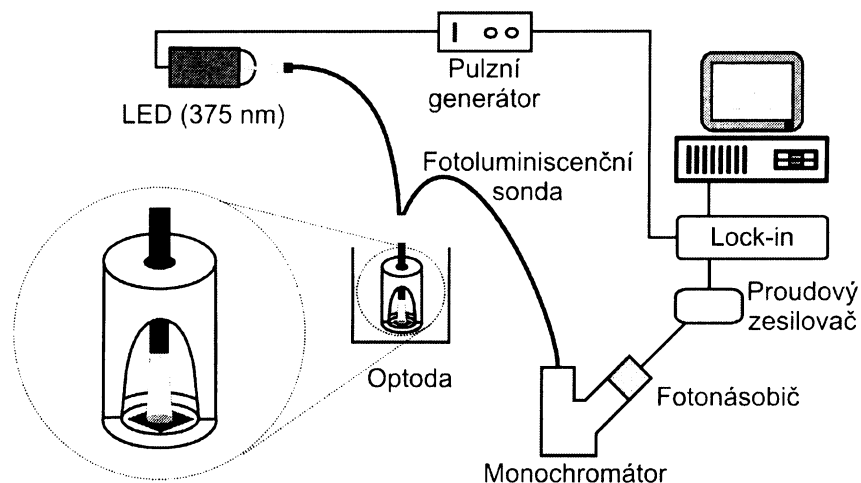
Rozsah Lock-In zesilovače a osciloskopu byl nastaven podle intenzity fotoluminiscence vzorku. Emisní fotoluminiscenční spektra byla měřena v rozsahu 500 nm až 900 nm s krokem 5 nm.

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 byla 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, referenční 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 β -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 cm^{-1} a spektrální rozsah 400 až 4000 cm^{-1} .

Měření IČ spekter derivátů β -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 cm^{-1} a spektrální rozsah 400 až 4000 cm^{-1} .

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 koncentrací 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^l-alkenonoylamino-6^l-deoxy- β -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 β -cyklodextrinu docházelo opět k rychlému zhasení fotoluminiscence. Je tedy zřejmé, že velikost interakce analytu s molekulou β -cyklodextrinu se výrazně projevila na modifikaci sensorové odezvy. Alifatické alkoholy interagovaly s kavitou β -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 polaritu 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-6¹-heptenoylamino-6¹-deoxy- β -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-6¹-alkenoylamino-6¹-deoxy β -cyclodextrin derivatized porous silicon, *Phys. Stat. Sol. C*.
- 9) V. Vrkoslav, I. Jelínek, T. Trojan, J. Jindřich, J. Dian, Porous silicon with β -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, 4th 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, 2nd 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, 5th 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^l-alkenoylamino-6^l-deoxy β -cyclodextrin derivatized porous silicon, 5th 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, 1st 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^l-alkenoylamino-6^l-deoxy deriváty β -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 β -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. Jelínek).
- 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

Δc	změna koncentrace
ΔR	změna signálu senzoru
Λ	plocha
c	koncentrace
C	mez detekce
CD.....	cyklodextrin
β -CD.....	β -cyklodextrin
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$	ftalocyanin kobaltnatý (cobalt phthalocyanine)
DAQ.....	Data Acquisition
E	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
α	hladina významnosti
β	disperzní faktor
δ	deformační vibrace
ϵ_r	relativní dielektrická konstanta
κ	konstanta pro výpočet citlivosti
λ	vlnová délka
ν	valenční vibrace
π	Ludolfovo číslo
ρ	hustota
ρ	měrný odpor
τ	časová konstanta dohasínání fotoluminiscence
ψ	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 SO₂, *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.

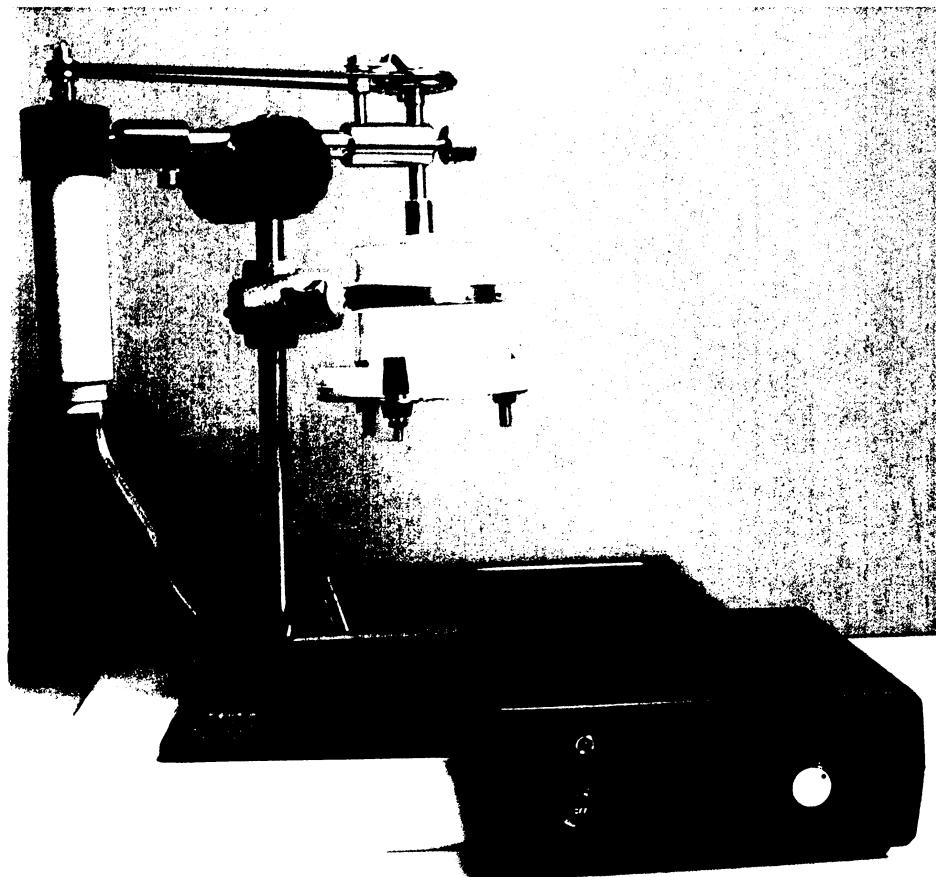
41. G.G. Qin, Y.Q. Jia, Mechanism of the visible luminescence in porous silicon, *Solid State Commun.* **86** (1993) 559-563.
42. S.M. Prokes, Light-emission in thermally oxidized porous silicon, Evidence for oxide-related luminescence, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3244-3246.
43. M.S. Brandt, H.D. 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 SiH₃ 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 NO₂, *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.

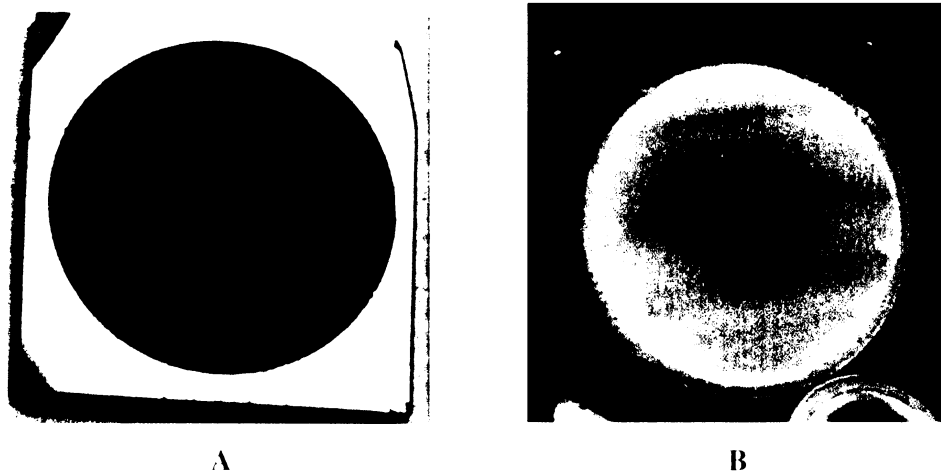
67. C. Gurtner, A.W. Wun, M.J. Sailor, Surface modification of porous silicon by electrochemical reduction of organo halides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 1966-1968.
68. E.G. Robins, M.P. Stewart, J.M. Buriak, Anodic and cathodic electrografting of alkynes on porous silicon, *Chem. Commun.*, (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, NO₂ 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 β -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.

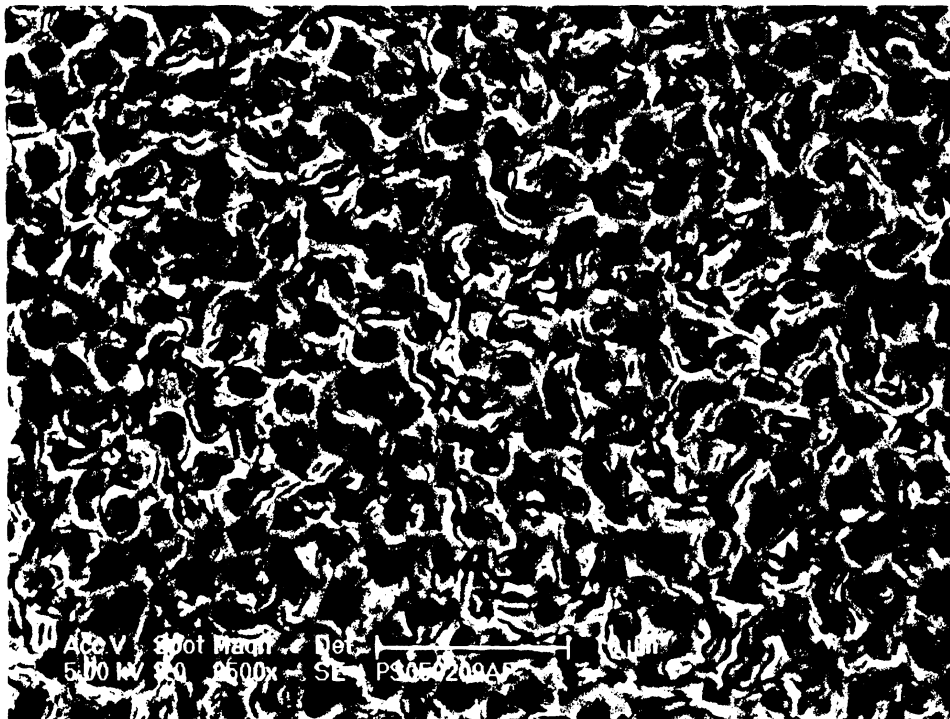
10 Příloha



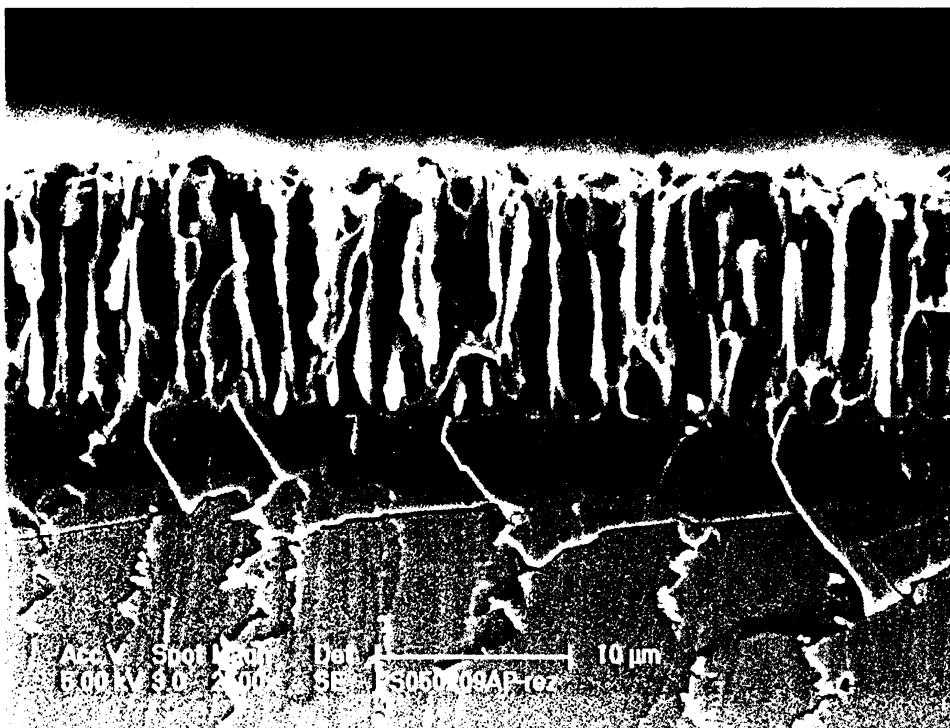
Obr. 10.1 Aparatura pro elektrochemickou přípravu porézního křemíku.



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

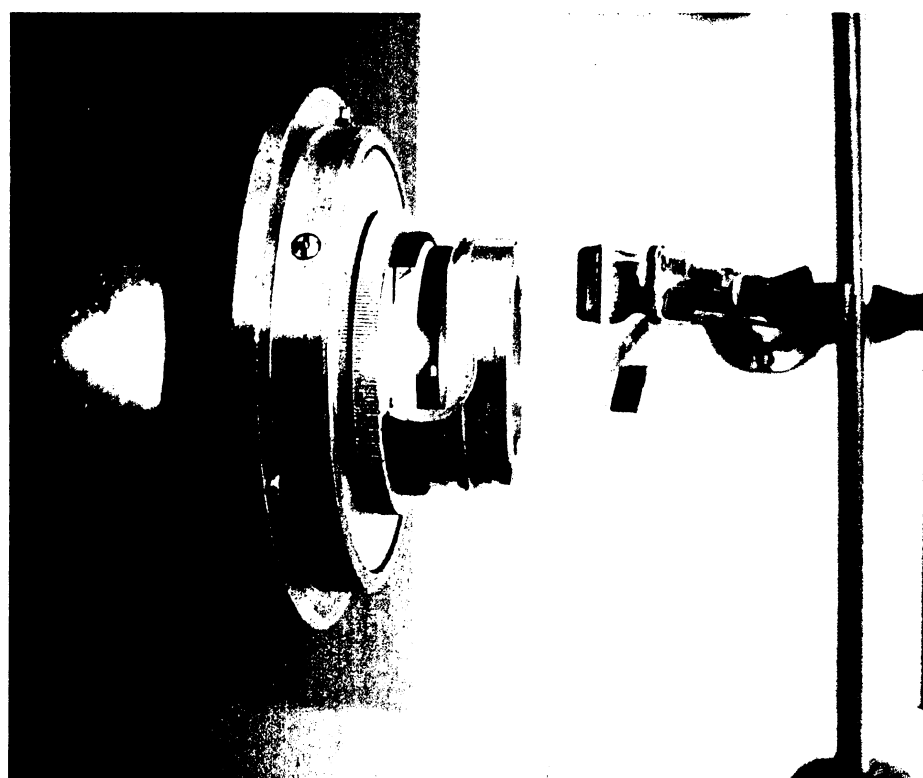
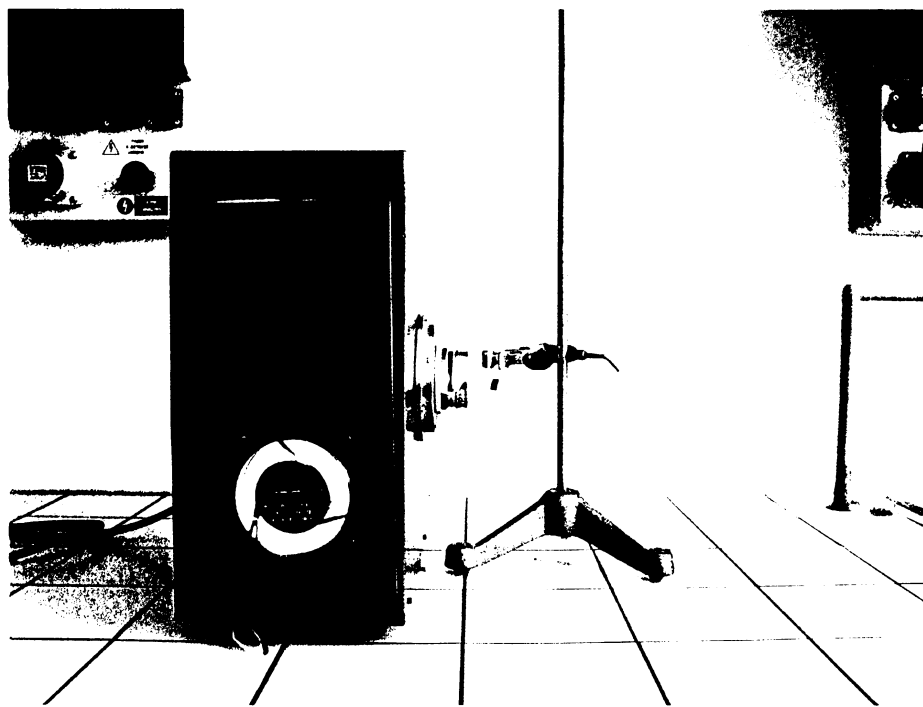


A

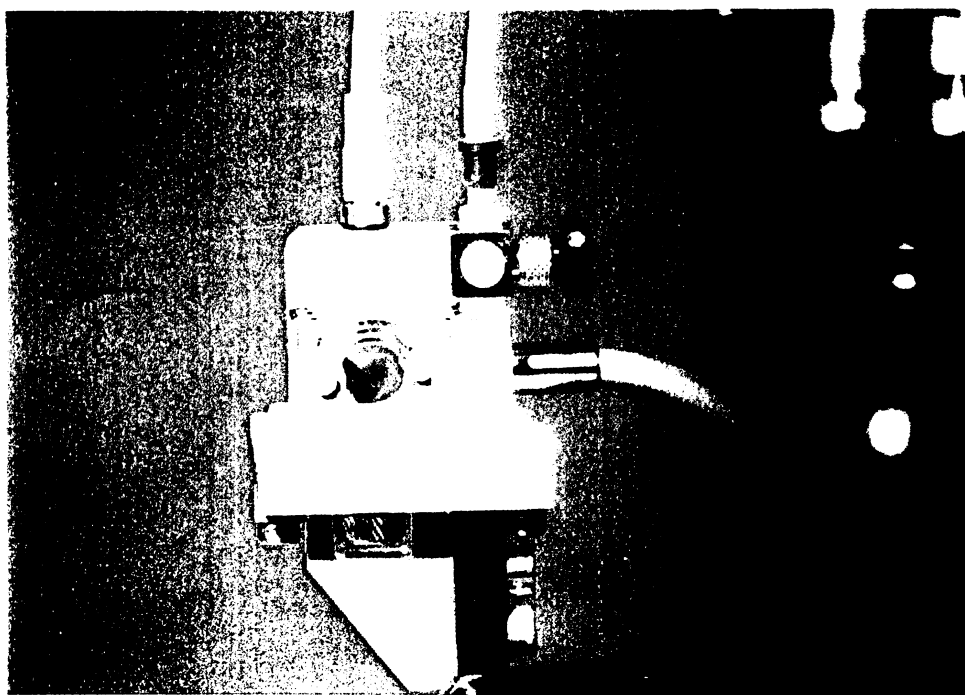


B

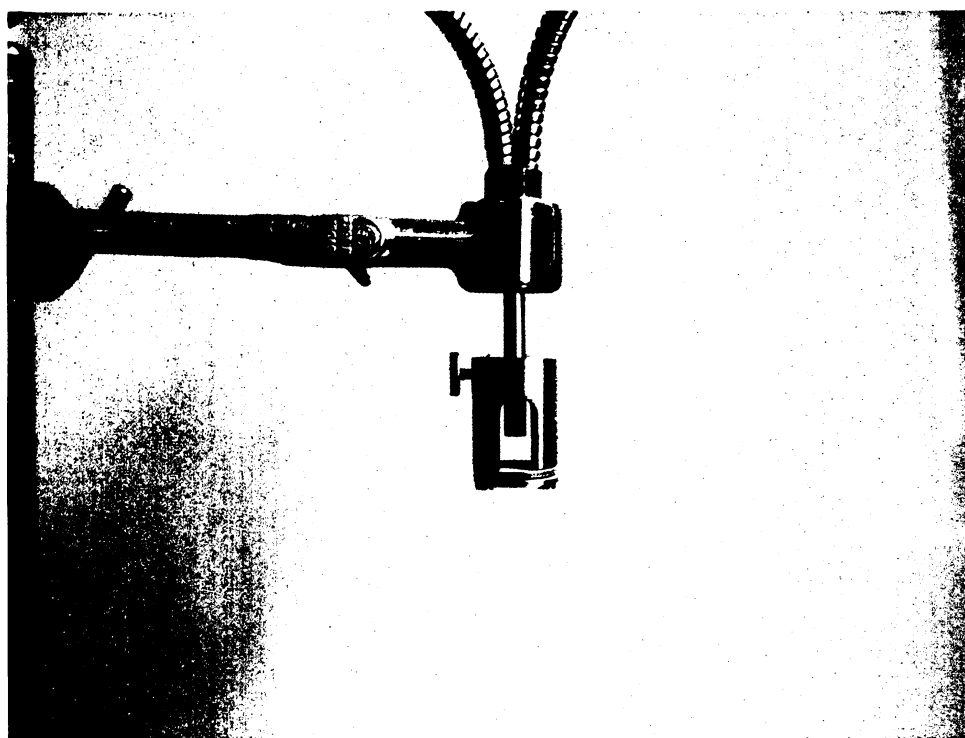
Obr. 10.3 Snímky porézního křemíku pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem; pohled na povrch (A) a na řez (B) vzorkem porézního křemíku.



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.