

## PORÉZNÍ KŘEMÍK – MODERNÍ NANOSTRUKTURNÍ MATERIÁL

JURAJ DIAN<sup>a</sup> a IVAN JELÍNEK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2, <sup>b</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Hlavova 8, 128 40 Praha 2

ijelinek@natur.cuni.cz, dian@karlov.mff.cuni.cz

Došlo 8.7.09, přijato 18.2.10.

Klíčová slova: porézní křemík, nanokrystalický křemík, kvantový rozměrový jev, fotoluminiscence, funkcionalizace křemíkových materiálů, chemosenzory, molekulové rozpoznávání, biokompatibilita

### Obsah

1. Úvod
2. Příprava porézního křemíku
3. Viditelná fotoluminiscence porézního křemíku
4. Charakterizace povrchu porézního křemíku
  - 4.1. Porozita
  - 4.2. Morfologie porézní vrstvy
  - 4.3. Velikost nanokrystalitů
  - 4.4. Chemické složení povrchu porézního křemíku
5. Funkcionalizace povrchu porézního křemíku
  - 5.1. Oxidace
  - 5.2. Halogenace
  - 5.3. Vazba uhlíku na křemík
6. Využití porézního křemíku
  - 6.1. Optoelektronické aplikace
  - 6.2. Senzory chemických látek
  - 6.3. Aplikace v medicíně

### 1. Úvod

Porézní křemík je materiál známý od 50. let dvacátého století, kdy začala éra mikroelektronických součástek na bázi křemíku<sup>1</sup>. Zprvu představoval pouze vedlejší produkt na cestě k ultračistému křemíku, později se využíval jako izolační vrstva v integrovaných obvodech<sup>2</sup>. Důležitý mezník v zájmu o porézní křemík nastal začátkem 90. let, kdy byla pozorována intenzivní viditelná fotoluminiscence při pokojové teplotě. Porézní křemík byl prvním nanostrukturním materiálem na bázi křemíku, u něhož byl potvrzen projev kvantového rozměrového jevu<sup>3</sup>, který způsobuje modrý posuv optických přechodů. Posuv absorpce a luminescence z infračervené do viditelné oblasti zásadně

rozšiřuje aplikační možnosti křemíku jak pro optoelektroniku, tak i další oblasti, zejména optické chemosenzory. Vysvětlení fyzikálních vlastností porézního křemíku kvantovými jevy v nanostrukturních částicích bylo v krátké době doplněno celou řadou dalších jevů a mechanismů. Nejdůležitější z nich byl vliv povrchových stavů na výsledné vlastnosti porézního křemíku<sup>4,5</sup>. Porézní křemík samotný má obrovský vnitřní povrch (až 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) a povrchové stavy hrají zásadní roli v závislosti fyzikálních vlastností tohoto materiálu na typu chemických vazeb a přítomnosti chemických látek. V posledních dvaceti letech byl porézní křemík studovaný prakticky všemi dostupnými experimentálními technikami<sup>6–8</sup>, nicméně mnoho fyzikálních a chemických vlastností ještě nebylo spolehlivě vysvětleno.

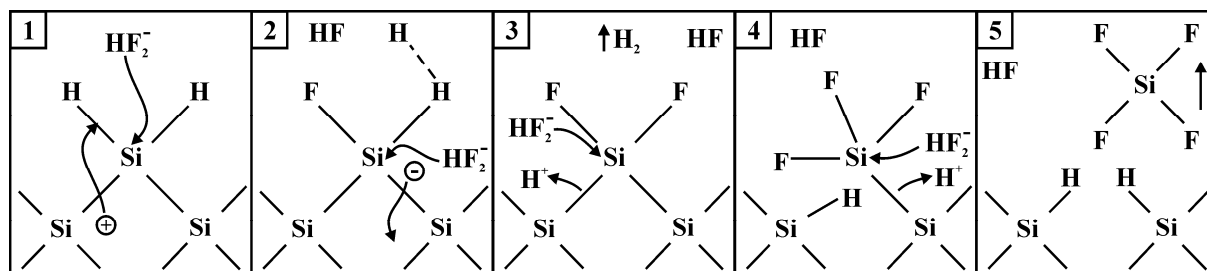
Článek navazuje na přehled o materiálech na bázi křemíku vykazujících viditelnou fotoluminiscenci<sup>9</sup>, doplňuje a rozšiřuje přehledy jiných typů nanostrukturních materiálů<sup>10–12</sup> a jejich aplikacích<sup>13,14</sup> publikovaných v Chemických listech.

### 2. Příprava porézního křemíku

Porézní křemík se nejčastěji připravuje elektrochemickým leptáním krystalického křemíku (vodivost *p*- nebo *n*-typu, orientace krystalových rovin zpravidla <100> nebo <111>). První modely elektrochemického leptání krystalického křemíku v HF předpokládaly vznik povrchu pokrytého vazbami<sup>15</sup> Si-F. Studium infračervených spekter porézního křemíku prokázalo výhradní tvorbu vazeb<sup>16</sup> Si-H. Srovnáme-li hodnoty energie vazeb Si-F (6 eV) a Si-H (3,5 eV), je zřejmé, že tvorba vazby Si-F má za následek odstranění dané skupiny atomů z povrchu. Úplný mechanismus elektrochemického leptání křemíku kyselinou fluorovodíkovou není dosud znám, nejpřesnější popis umožňuje Turnerův<sup>17</sup> model a model Lehmana a Göseleho<sup>18</sup>. Oba modely vycházejí z faktu, že k procesu leptání je nezbytná přítomnost fluoridových iontů a kladných nositelů náboje – děr (h<sup>+</sup>) a že během rozpouštění se vyvíjí vodík. Model Lehmana a Göseleho předpokládá oxidaci povrchových vazeb Si zachycením díry a následné odtržení elektronu, což vede k procesu leptání křemíku, při kterém dochází k výměně dvou nosičů náboje (obr. 1).

### 3. Viditelná fotoluminiscence porézního křemíku

Intenzivní viditelná fotoluminiscence porézního křemíku je pozorovatelná již při pokojové teplotě. Důvody posunu luminescence z infračervené do viditelné oblasti

Obr. 1. Model rozpouštěcího mechanismu křemíku  $F^-$  ionty v kyselém prostředí<sup>18</sup>

(ve srovnání s krystalickým křemíkem) a dramatický nárůst kvantové účinnosti jsou vysvětleny v práci<sup>9</sup>. Fotoluminiscenci porézního křemíku lze pozorovat od blízké infračervené oblasti až do oblasti ultrafialové. Emise v tak širokém spektrálním intervalu je dána existencí fotoluminiscenčních pásů odlišného původu<sup>19</sup>. Červený fotoluminiscenční pás, který byl poprvé pozorován u porézního křemíku v roce 1990 Canhamem<sup>3</sup>, se nazývá *S*-pás. Spektrální pozice fotoluminiscence je zhruba v rozmezí 560–860 nm (viz obr. 2), dohasínání fotoluminiscence je relativně pomalé – desítky až stovky  $\mu$ s při pokojové teplotě. Tomuto pásu je věnována většina studií zabývajících se fotoluminiscenčními vlastnostmi porézního křemíku<sup>8</sup> a je charakteristický pro čerstvě připravený porézní křemík<sup>20</sup> a porézní křemík s povrchem chemicky nebo elektrochemicky modifikovaným při pokojové popř. zvýšené teplotě<sup>21</sup>. Původně navržené mechanismy původu fotoluminiscence *S*-pásu v křemíkových strukturách – kvantový rozměrový jev a vliv povrchových stavů<sup>22</sup> – byly rozšířené o rekombinaci

v siloxanových derivátech<sup>23</sup>, vliv oligosilanových řetězců v amorfni struktuře<sup>24</sup> popř. mezi Si nanokrystaly<sup>25</sup>.

V současné době lze považovat za prokázaný mechanismus, kdy k absorpci budícího záření dochází v nanokrystalech Si a k fotoluminiscenci dochází (při pokojových teplotách) zejména z povrchových stavů nanokrystalů<sup>26</sup>.

Modrý fotoluminiscenční *F*-pás v oblasti 400–500 nm s rychlou dobou dohasínání ( $\tau \sim 1$  ns) byl pozorován na vhodně zoxidovaných vzorcích porézního křemíku<sup>27–29</sup>. Za nejpravděpodobnější příčinu modré fotoluminiscence se považují některé defekty v  $SiO_2$  na povrchu porézního křemíku, popř. rekombinace na molekulových centrech adsorbovaných na těchto defektech<sup>30</sup>. Stejný mechanismus se předpokládá u fotoluminiscence v UV oblasti, která byla pozorována u částečně oxidovaného PS (cit.<sup>31</sup>).

#### 4. Charakterizace povrchu porézního křemíku

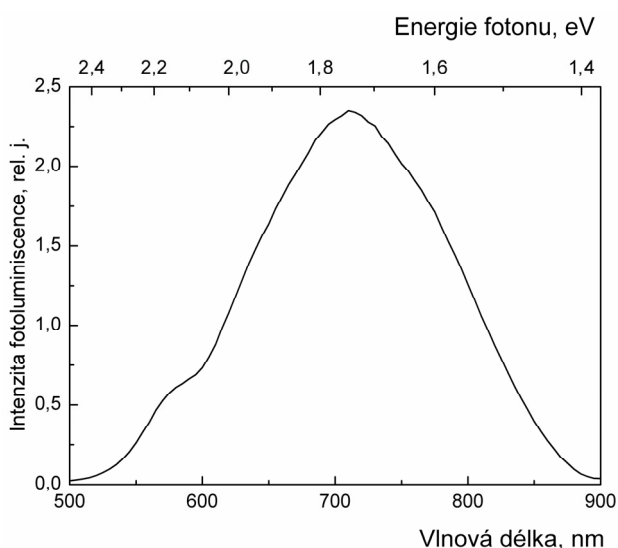
Fyzikální a chemické vlastnosti vrstvy porézního křemíku závisí na celé řadě parametrů, z nichž nejdůležitější jsou porozita, velikost, tvar a směr pórů vzhledem ke krystalografické orientaci křemíkového substrátu a tloušťka. Uvedené parametry závisí na výchozím materiálu a na podmínkách přípravy: krystalografické orientaci křemíkového substrátu, koncentraci příměsového prvku, proudové hustotě, době leptání a koncentraci fluoridových iontů.

##### 4.1. Porozita

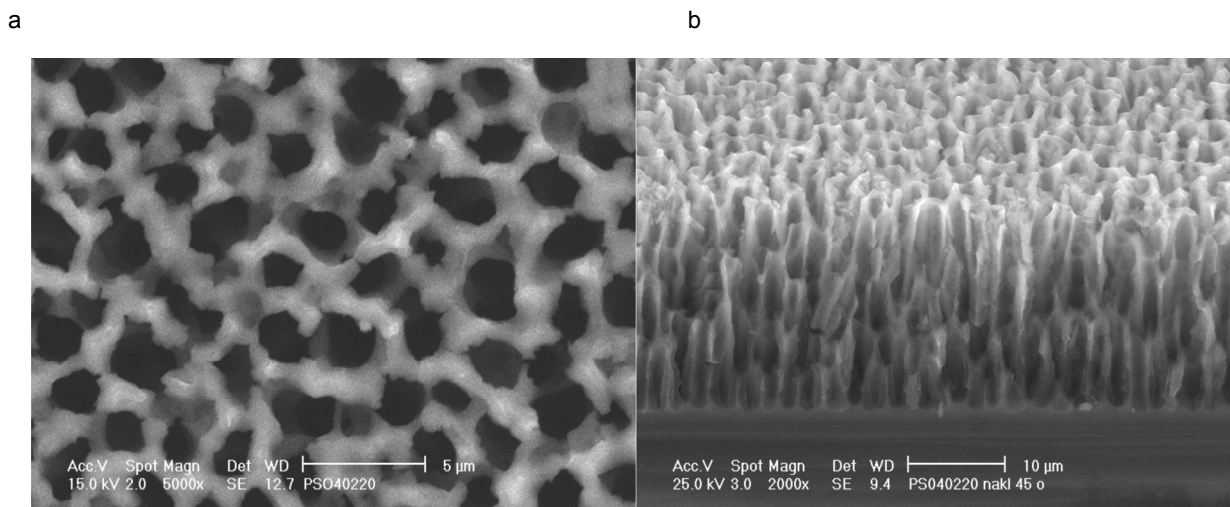
Porozita udává procentuální podíl odleptaného křemíku v porézní vrstvě. Porozita se většinou stanovuje gravimetrickou metodou<sup>32</sup>, při tomto postupu lze současně stanovit tloušťku vrstvy. Vysocí porézní vrstvy dosahují porozity vyšší než 80 %. Alternativní způsob stanovení porozity představuje přímé stanovení porozimetrem<sup>33</sup> nebo elipsometrií<sup>34</sup>.

##### 4.2. Morfologie porézní vrstvy

V závislosti na podmínkách přípravy lze připravit makroporézní křemík (velikost pórů  $d > 500$  nm), mesopo-



Obr. 2. Fotoluminiscenční spektrum porézního křemíku. Excitační vlnová délka 375 nm



Obr. 3. Morfologie makroporézního křemíku. Pohled rastrovacího elektronového mikroskopu shora (a) a z řezu (b). Vzorky byly připraveny z krystalického Si *p*-typu, orientace  $\langle 100 \rangle$  (cit.<sup>36</sup>)

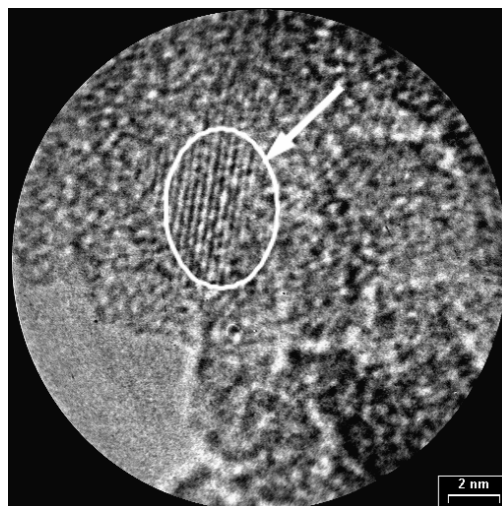
rézní křemík ( $10 \text{ nm} < d < 500 \text{ nm}$ ) a mikroporézní křemík ( $d < 10 \text{ nm}$ ). Při vzniku porézní vrstvy křemíku závisí morfologie pórů na vlastnostech použitého materiálu – hustotě dopujícího prvku či krystalografické orientaci. Např. u křemíku s krystalografickou orientací (100) vznikají póry se čtvercovým průřezem zatímco na křemíku (111) póry s trojúhelníkovitým průřezem<sup>35</sup>. Velikost pórů je určena zejména složením elektrolytu a proudovou hustotou. Morfologie povrchu významně ovlivňuje fyzikálně-chemické vlastnosti a hraje významnou roli v aplikacích. Na obr. 3 je snímek makroporézního křemíku pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM).

#### 4.3. Velikost nanokrystalitů

Fyzikální vlastnosti porézního křemíku odlišuje od vlastností krystalického křemíku přítomnost nanostrukturálních útvarů. Hlavní metody, které umožňují studovat křemíkové nanokrystalitů, jsou Ramanova spektroskopie, rentgenová a elektronová difrakce. Přímý způsob zobrazení představují metody vysokorozlišené transmisní elektronové mikroskopie (HR TEM) a mikroskopie atomových sil (AFM). Je ovšem nutné zdůraznit jeden zásadní problém současných nanotechnologií: z pozorování jednoho (nebo několika) nanokrystalů nelze automaticky usuzovat na vlastnosti celého vzorku. Na obr. 4 je snímek HR TEM křemíkového nanokrystalu na řezu vzorku porézního křemíku.

#### 4.4. Chemické složení povrchu porézního křemíku

Čerstvě připravený porézní křemík obsahuje zejména vazby Si-H (viz kap. 2). V průběhu skladování na vzduchu dochází k pomalé oxidaci a adsorbci organických látek z ovzduší. Tyto jevy mají zásadní vliv na fyzikální vlast-



Obr. 4. Snímek křemíkového nanokrystalu získaného pomocí vysokorozlišeného transmisního elektronového mikroskopu (HR TEM), oblast uspořádaných rovin představuje jednotlivý nanokrystal

nosti porézního křemíku, které jsou určeny přítomností nanokrystalitů. Základní metodou pro stanovení chemického složení porézního křemíku je infračervená spektroskopie. Z polohy charakteristických vibračních pásů (nejčastěji Si-H, Si-O, C-H a C=O) lze identifikovat typ vazeb na povrchu porézního křemíku a z intenzit pásů lze přibližně odhadnout zastoupení funkčních skupin. Relativní jednoduchost měření činí z infračervené spektroskopie základní nástroj při sledování funkcionalizace povrchu vhodnými chemickými látkami.

## 5. Funkcionalizace povrchu porézního křemíku

Funkcionalizací povrchu porézního křemíku lze ovlivňovat jeho optické vlastnosti – luminiscenční vlnovou délku, intenzitu a stabilitu luminiscence. Tato modifikace má silný vliv na elektronické vlastnosti využitelné v polovodičových technologiích nebo senzorové vlastnosti – citlivost, selektivitu či operační stabilitu.

### 5.1. Oxidace

Oxidace se provádí buď kyslíkem při vysokých teplotách nebo použitím vhodného oxidačního činidla za normálních teplot. Tepelná oxidace je standardní CMOS (Complimentary Metal Oxide Semiconductor) proces a provádí se při teplotách nad 800 °C. Porézní křemík s vrstvou termálního oxidu je vysoce stabilní a používá se pro optoelektronické aplikace. Vysoce oxidovaný povrch porézního křemíku fotoluminiscuje v modré oblasti viditelné části spektra<sup>37</sup>. Pro zachování fyzikálních vlastností (červená fotoluminiscence, velikost vnitřního povrchu) se porézní křemík oxiduje za normálních teplot chemickými činidly jako je peroxid vodíku nebo ozon<sup>38</sup>. Takto upravený povrch lze pak dále funkcionalizovat silanizačními reakcemi.

### 5.2. Halogenace

Působením halogenů  $X_2$  na povrch křemíku dochází ke štěpení Si–Si vazeb a vzniku vazby Si–X (cit.<sup>39</sup>). Proces halogenace je prostorově selektivnější než termální oxidace, modifikuje se pouze vrchní vrstva křemíkových atomů. Halogenovaný povrch křemíku je značně reaktivní a zpravidla se používá jako mezistupeň pro další reakce – např. reakci s alkoholy vedoucí k tvorbě alkoxidových vazeb<sup>40</sup>. Povrch s vazbami Si–Cl může reagovat např. s Grignardovými či alkyllithiovými činidly. Výsledkem je navázání alkylových skupin na povrch křemíku<sup>41</sup>, které významně zpomalují jeho nežádoucí oxidaci.

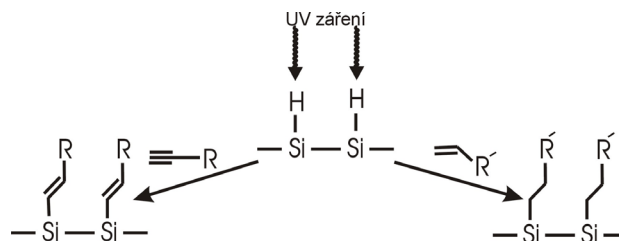
### 5.3. Vazba uhlíku na křemík

Vazby Si–O nebo Si–Cl jsou pevnější než vazby Si–C. Z hlediska dlouhodobé stability jsou ovšem vazby Si–C často výhodnější, jelikož nepodléhají hydrolyze. Z aplikačního hlediska jsou reakce náhrady Si–H vazeb vazbami Si–C velmi významné, poněvadž lze modifikovat povrch porézního křemíku navázáním organické sloučeniny, která vhodným způsobem mění jeho vlastnosti. Reakce vedoucí ke vzniku vazby Si–C na povrchu porézního křemíku lze dosáhnout celou řadou způsobů:

1. *Radikálově iniciovaná reakce.* Reakce probíhá po iniciaci diacylperoxidem, z něhož se pyrolýzou při teplotě 90–100 °C generuje směs radikálů, jež zapřičiní vznik  $Si^{\bullet}$  radikálů na povrchu. Takto nestálý po-

vrch reaguje s alkylovými radikály za vzniku příslušných vazeb. V průběhu jedné hodiny při 100 °C je možno vytvořit monomolekulární vrstvu oktadecenových skupin<sup>42</sup>.

2. *Fotochemicky indukovaná hydrosilylace.* Organické sloučeniny s koncovou dvojnou nebo trojnou vazbou reagují s povrchem porézního křemíku zakončeného vazbami Si–H. V podstatě jde o adici vazby Si–H na vazbu C=C nebo C≡C. Reakce lze dosáhnout fotochemicky UV světlem<sup>43</sup>. Ultrafialové záření způsobuje homolytické štěpení vazeb Si–H za laboratorní teploty. Schéma reakce je znázorněno na obr. 5. K hydrosilylační reakci dochází v případě porézního křemíku (na rozdíl od křemíku krystalického) i při ozáření viditelným světlem. Reakce probíhá jiným mechanismem, malá energie záření nedovoluje homolytické štěpení vazby Si–H. Reakci v tomto případě iniciuje vznik excitonů v nanokrystalech křemíku<sup>44</sup>.
3. *Termicky indukovaná hydrosilylace.* Vazby Si–H na povrchu křemíku se za teploty vyšší než 150 °C samy, bez přídavku radikálového iniciátoru, homolyticky štěpí na  $Si^{\bullet}$  a  $H^{\bullet}$  (cit.<sup>45</sup>). Na aktivovaný povrch lze navázat např. 1-dodecen až 1-oktadecen nebo fulleren  $C_{60}$ . U alkylnů pravděpodobně dojde k reakci trojné vazby s dvěma blízkými atomy Si a vytvoří se uhlíkový můstek.
4. *Katalyticky indukovaná hydrosilylace.* Reakce nenasycených sloučenin s hydrogenovaným povrchem porézního křemíku lze katalyzovat pomocí organokovových sloučenin jako např.  $RhCl(PPh_3)_3$ ,  $PdCl_2(Pet_3)_2$  (cit.<sup>46</sup>), nebo Lewisovou kyselinou (např.  $EtAlCl_2$ )<sup>47</sup>.
5. *Reakce s Grignardovými činidly.* Vazba uhlíku na křemík může vzniknout reakcí s Grignardovými činidly<sup>48</sup> nebo alkyllithiovými sloučeninami<sup>49</sup>. Reakce je prováděna s halogenovaným povrchem porézního křemíku.
6. *Elektrochemická derivatizace.* Hydrogenovaný povrch porézního křemíku lze derivatizovat elektrochemicky. Křemík je do systému zapojen jako pracovní elektroda, může být katodou i anodou, podle požadovaného produktu. Jako činidla je možno použít např. alkylbromidy, alkyljodidy<sup>50</sup>, nebo alkyyny<sup>51</sup>.



Obr. 5. Hydrosilylace povrchu porézního křemíku UV zářením

## 6. Využití porézního křemíku

### 6.1. Optoelektronické aplikace

Optoelektronické prvky, které generují světelné záření, jsou zatím na bázi III-V polovodičů jako např. GaAs, AlAs, GaAl<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> nebo GaN. Problém integrace mikroelektronických prvků, které jsou na bázi Si, a optoelektronických prvků představuje jejich vzájemná materiálová nekompatibilita. Jednou z cest, jak odstranit tento problém, je vývoj materiálů na bázi křemíku, které by vykazovaly dostatečně intenzivní elektroluminiscenci. Intenzivní viditelná fotoluminiscence porézního křemíku za pokojové teploty je pouze základním předpokladem pro jeho účinnou elektroluminiscenci.

První elektroluminiscence porézního křemíku byla pozorována v kapalně fázi, kdy je kontakt tvořen samotným elektrolytem – nejčastěji peroxodisíranem. Tento typ kontaktu je vzhledem k vnitřnímu povrchu materiálu velmi účinný, elektroluminiscenci lze pozorovat při nízkém katodickém potenciálu (od -1 V do -1,8 V) s relativně vysokým kvantovým výtěžkem (0,1–1 %). Spektrum elektroluminiscence se posouvá s rostoucím katodickým potenciálem do modré oblasti<sup>52</sup>.

Pro aplikace je důležitější elektroluminiscenční struktura s pevným kontaktem. Společným rysem je *p-n* kontakt realizovaný buď rozhraním krystalický křemík/porézní křemík nebo se nejdříve vytvoří (nejčastěji dopováním) *p-n* přechod, který se posléze anodicky vyleptá a získá se porézní struktura s *p-n* přechodem. Byly realizovány různé typy kontaktů – kovový, ITO (Indium Tin Oxide), vodivý polymer. Kvantová účinnost elektroluminiscence není zpravidla lepší než 10<sup>-3</sup>, operační doba života bez další stabilizace struktury nedosahuje více než několik hodin. Nejlepší operační stability se dosáhlo termální oxidací vrstvy porézního křemíku<sup>53</sup>.

Využití širší škály optoelektronických prvků vyžaduje od křemíkových struktur realizaci křemíkového laseru. Jedním ze základních předpokladů použití libovolného materiálu pro konstrukci laseru je pozorování optického zisku („negativní“ absorpce). První publikovaná práce o optickém zisku na křemíkovém materiálu pochází z roku 2000 (cit.<sup>54</sup>) a vyvolala řadu rozporných reakcí. Odhadovaná hodnota optického zisku křemíkových nanokrystalů 10 až 100 cm<sup>-1</sup> je totiž na hranici měřitelnosti a díky tomu je ovlivněna nejrůznějšími artefakty<sup>55</sup>. Další šanci pro optický zisk jsou extrémně malé křemíkové nanokrystal, které lumineskují v modré oblasti spektra<sup>56</sup>. Optický zisk nadále zůstává intenzivně studovanou optoelektronickou problematikou v křemíkových nanostrukturách<sup>57</sup>.

### 6.2. Senzory chemických látek

Závislost fyzikálních vlastností porézního křemíku na chemickém složení okolí, která v současnosti představuje hlavní problém pro optoelektronické aplikace, je zásadní výhodou pro jeho využití jako senzoru chemických látek. Sensorová odezva porézního křemíku závisí na skupenství

detegovaných látek<sup>58</sup>. Při detekci v kapalně fázi je koncentrace sledovaných látek v porézní matici určena jejich koncentrací v roztoku. Při detekci v plynně fázi je primárním dějem pronikání detegovaných látek do porézní matrice. Vzhledem k rozměrům pórů a distribuci jejich velikosti je koncentrace látek určena jevem kapilární kondenzace a v termodynamické rovnováze je koncentrace v porézní matici zpravidla vyšší než v plynně fázi. Mechanismus sensorové odezvy v plynně fázi je tedy složitější než mechanismus odezvy ve fázi kapalně.

Pro zvýšení operační stability a zlepšení selektivity sensorové odezvy se povrch porézního křemíku modifikuje nejrůznějšími způsoby – chemickou modifikací povrchu (viz kap. 5.4), fyzikální adsorpcí vhodných látek (pro detekci v plynně fázi)<sup>59,60</sup> nebo elektrochemickou depozicí<sup>61,62</sup>. Sensorová odezva je pro látky, které mohou interagovat s čidly použitými pro povrchovou modifikaci, zpravidla odlišná od odezvy standardního porézního křemíku. Vzhledem k širokým možnostem modifikace povrchu porézního křemíku lze konstruovat sensorická pole s různě modifikovanými prvky, které lze používat jako elektronické nosy nebo jazyky pro plynnou resp. kapalnou fázi. Současné senzory chemických látek na bázi porézního křemíku lze rozdělit na (1) kapacitní, (2) vodivostní, (3) luminescenční a (4) interferenční.

Kapacitní senzory využívají pro detekci chemických látek změnu efektivní permitivity porézního filmu. Vyplněním pórů sledovanou látkou dochází k nárůstu kapacity vrstvy porézního křemíku. Kapacitní senzory byly realizovány pro měření vlhkosti<sup>63</sup>, pH<sup>64</sup>, organických<sup>65</sup> a biologických<sup>66</sup> látek.

Vodivostní senzory snímají změnu vodivosti porézní vrstvy v přítomnosti chemických látek a jsou výsledkem velice komplexních pochodů. Primárním jevem určujícím změnu vodivosti je adsorpce molekul na povrchu. Důsledkem jsou změny v elektronové konfiguraci povrchových stavů křemíkových nanokrystalů, čímž je ovlivněna koncentrace nosičů náboje a současně se mění energetické stavy povrchových stavů. Vodivostní senzory byly realizovány pro měření vlhkosti<sup>67</sup>, organických látek<sup>68,69</sup> a NO<sub>x</sub> (cit.<sup>70</sup>).

Luminescenční senzory byly studovány nejpodrobněji. Fotoluminiscence čerstvě připraveného porézního křemíku v přítomnosti chemických látek klesá – mluvíme o zhášení luminescence. Míra zhášení závisí na koncentraci látek, jejich schopnosti pronikat do porézní matrice a na některých fyzikálních parametrech (zejména na dielektrické konstantě). Podle typu interakce rozlišujeme reverzibilní a ireverzibilní senzory<sup>71</sup>. V prvním případě nedochází primárně k interakci studované látky s povrchem porézního křemíku. Nejčastěji je mechanismus zhášení určen jevem dielektrického zhášení excitonu, zhášení schopnost závisí (v kapalně fázi) primárně na dielektrické konstantě detegované látky<sup>72</sup>, někdy souvisí s paramagnetismem detegované látky (kyslík)<sup>73</sup>. U povrchově modifikovaného porézního křemíku je dalším mechanismem změny fotoluminiscence přenos energie nebo náboje<sup>74</sup>. Reverzibilní zhášení bylo pozorováno pro většinu organických látek, které chemicky nereagují s povrchem porézního křemíku. Ireverzibilní

bilní sensorová odezva je nejčastěji spojena s chemickou reakcí sledovaných látek s povrchem porézního křemíku, nejčastěji dochází k částečné oxidaci povrchu, např. při detekci  $\text{NO}_x$  či  $\text{O}_2$  (cit. <sup>75</sup>).

Interferometrická detekce chemických látek využívá možnosti přípravy dobře definovaných vrstev porézního křemíku. Na takto definovaných vrstvách dochází k vzniku interferenčních proužků, jejich vzdálenost maxim je určena tloušťkou vrstvy a jejím indexem lomu. U tenkých vrstev porézního křemíku ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) ponořených do roztoku chemických látek je efektivní index lomu silně závislý na indexu lomu kapalného prostředí. Interferometrická detekce je velice citlivá, v kapalně fázi umožňuje detekci již při koncentracích  $10^{-12} \text{ M}$  (cit. <sup>76</sup>).

### 6.3. Aplikace v medicíně

Porézní křemík se vyznačuje jedinečnými vlastnostmi rovněž z hlediska svého využití v medicíně. První aplikace začaly být studovány po zásadním zjištění, že porézní křemík je – na rozdíl od křemíku krystalického – jak biokompatibilní, tak biodegradabilní<sup>77–79</sup>. Porézní struktura a schopnost nejenom chemicky, ale i fyzikálně vázat různé typy molekul předurčuje využití porézního křemíku jako nosiče biologicky významných látek. Hlavním faktorem určujícím sílu této vazby je morfologie porézního křemíku. Vhodnou modifikací přípravy výchozího materiálu lze dosáhnout přednostní adsorpce a resorpce molekul určité velikosti. Podrobněji byla studována závislost adsorpce na morfologii pro lidský sérový albumin, fibrinogen<sup>80,81</sup> a glukosoxidazu<sup>82</sup>.

Biokompatibilita porézního křemíku umožňuje jeho využití jako podpůrné matrice pro kompozitní materiály určené pro náhradu tkání. Byly prováděny předklinické testy porézního křemíku s povrchem upraveným hydroxyapatitem pro stimulaci růstu kostní tkáně<sup>83</sup>. Kompozitní materiály na bázi polykaprolaktonu a porézního křemíku umožňují současně řízení pevnosti materiálu, uvolňování vhodných látek a rychlost resorpce v tkáních<sup>84</sup>.

Již zmíněná biokompatibilita porézního křemíku přímo provokuje k propojení pevnolátkové matrice a nervového systému. Hlavním kritériem úspěšnosti propojení porézního křemíku s nervovým systémem je opět morfologie. Bylo prokázáno, že nervové vlákna fungují na mesoporézním křemíku a poskytují dostatečný signál v přítomnosti vhodných iontů<sup>85</sup>. V této souvislosti nabývají na významu fluorescenční barviva, jejichž parametry fluorescence závisí na elektrickém poli.

V současné době je porézní křemík dodáván pro medicínu pod obchodním názvem BioSilicon<sup>TM</sup>. Hlavní výhody jeho využití v medicíně lze shrnout následovně: (1) jde o čisté a dobře kontrolovatelné prostředí pro vysoce účinné dávkování a uvolňování léčiv, (2) výroba a mikroobrábění (micromachining) krystalického křemíku byly prokázány čtyřicetiletou praxí v elektronickém průmyslu, (3) obrovské množství potenciálních aplikací pro transport léčiv včetně malých molekul, peptidů, proteinů a vakcín, (4) účinná kontrola dávkování a uvolňování léčiv pomocí

fyzikální (a nikoliv chemické) optimalizace materiálu, (5) biodegradabilní matrice poskytuje potenciální aplikace v ortopedii, léčení ran a regeneraci tkání, (6) biodegradabilita, sensorové, optické a polovodičové vlastnosti pro potenciální diagnostické aplikace.

*Autoři děkují Dr. G. Broncové, Dr. V. Vrkoslavovi, Dr. T. Chvojkovi, Doc. J. Jindřichovi, Mgr. A. Mackovi, RNDr. T. Holci, Dr. D. Nižňanskému a doc. Dr. I. Němcovi za spolupráci na dané problematice a cenné podněty, kterými přispěli k formě tohoto článku. Grantové agentuře ČR (GAČR 203/06/0786) a ministerstvu školství (MSM 0021620835 a MSM 0021620857) děkujeme za finanční podporu tohoto výzkumu.*

### LITERATURA

- Uhlir A.: Bell Syst. Tech. J. 35, 333 (1956).
- Imai K.: Solid State Electron. 24, 159 (1981).
- Canham L. T.: Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
- Koch F., Petrova-Koch V., Muschik T.: J. Luminesc. 57, 271 (1993).
- Kanemitsu Y., Uto H., Matsumoto T.: Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2 34, 89 (1994).
- Vial J.-C., Derrien J. (ed.): *Porous Silicon Science and Technology*. Springer, Berlin 1995.
- Amato G., Delerue C., Bardeleben H.-J. (ed.): *Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1997.
- Canham L. T. (ed.): *Properties of Porous Silicon*. EMIS Datareview Series No. 18, London 1997.
- Dian J., Jelínek I.: Chem. Listy 104, 770 (2010).
- Klusoň P., Drobek M., Bartková H., Budil I.: Chem. Listy 101, 262 (2007).
- Slavíček P., Ončák M., Poterya V., Fárník M.: Chem. Listy 102, 467 (2008).
- Jesenák K.: Chem. Listy 101, 657 (2007).
- Král V., Šotola J., Neuwirth P., Kejík Z., Záruba K., Martásek P.: Chem. Listy 100, 4 (2006).
- Řezanka P., Záruba K., Král V.: Chem. Listy 101, 881 (2007).
- Gerischer H., Lübke M.: J. Electrochem. Soc. 135, 2782 (1988).
- Niwano M., Miura T., Kimura Y., Tajima R., Miyamoto N.: J. Appl. Phys 79, 3708 (1996).
- Turner D. R.: J. Electrochem. Soc. 105, 402 (1958).
- Lehman V., Gösele U.: Appl. Phys. Lett. 58, 856 (1991).
- Cullis, A. G., Canham, L. T., Calcott P. D.: J. Appl. Phys. 82, 909 (1997).
- Maruyama T. and Ohtani S.: Appl. Phys. Lett. 65, 1346 (1994).
- Petrova-Koch V., Muschik T., Kux A., Meyer B. K., Koch F., Lehmann V.: Appl. Phys. Lett. 61, 943 (1992).
- Koch, F.: MRS Symp. Proc. 298, 319 (1993).

23. Brandt M. S., Fuchs H. D., Stutzmann M., Weber J., Cardona M.: *Solid State Commun.* 81, 307 (1992).
24. Cullis, A. G., Canham, L. T., Williams, G. M., Smith, P. W. and Dosser, O. D.: *J. Appl. Phys.* 75, 493 (1994).
25. Wolford, D. J., Reimer, J. A., Scott, B. A.: *Physica B* 117, 920 (1983).
26. Wolkin M. V., Jorne J., Fauchet P. M., Allan G., Dellerue C.: *Phys. Rev. Lett.* 82, 197 (1999).
27. Harvey J. F., Shen H., Lux R. A., Dutta M., Pamulapati J., Tsu R.: *MRS Symp. Proc.* 265, 175 (1992).
28. Kovalev D. I., Yaroshetzki I. D., Muschik T., Petrova-Koch V., Koch F.: *Appl. Phys. Lett.* 64, 214 (1994).
29. Tsybeskov L., Vandyshev Yu. V., Fauchet P. M.: *Phys. Rev.*, B 49, 7821 (1994).
30. Harris, C. I., Syvajarvi, M., Bergman, J. P., Kordina, O., Henry, A., Monemar, B.: *Appl. Phys. Lett.* 65, 2451 (1994).
31. Jiang D. T., Coulthard I., Sham T. K., Lorimer J. W., Frigo S. P., Feng X. H., Rosenberg R. A.: *J. Appl. Phys.* 74, 6335 (1993).
32. Halimaoui A., v knize: *Porous Silicon Science and Technology*, (Vial J. C., Derrien J., ed.), kap. 3. Springer Verlag, Berlin 1995.
33. Hérino R., Bomchil G., Barla K., Bertrand C., Ginoux J.L.: *J. Electrochem. Soc.* 134, 1994 (1987).
34. Petrik P., Fried M. Vázsonyi É., Lohner T., Horváth E., Polgár O., Basa P., Bársony I., Gyulai J.: *Appl. Sufr. Sci.* 253, 200 (2006).
35. Chuang S. F., Collins S. D., Smith R. L.: *Appl. Phys. Lett.* 55, 675 (1989).
36. Dian J., Chvojka T., Vrkoslav V., Jelínek I.: *Phys. Stat. Sol* 9, 3481 (2005).
37. Fauchet P. M.: *Lumin. J.* 70, 294 (1996).
38. Thompson W. H., Yamani Z., Hassan L. H., Greene J. E., Nayfeh M., Hasan M. A. : *J. Appl. Phys* 80, 5415 (1996).
39. Lauerhaas J. M., Sailor M. J.: *Science* 261, 1567 (1993).
40. Hamilton B.: *Semiconductor Sci. Technol.* 10, 1187 (1995).
41. Sailor M. J., Lee E. J.: *Adv. Mater.* 9, 783 (1997).
42. Linford M. R., Chidsey C. E. D.: *J. Am. Chem. Soc.* 115, 12631 (1993).
43. Asanuma H., Lopinski G. P., Yu H. Z.: *Langmuir* 21, 5013 (2005).
44. Stewart M. P., Buriak J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 123, 7821 (2001).
45. Bateman J. E., Eagling R. D., Worrall D. R., Horrocks B. R., Houlton A.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 2683 (1998).
46. Marciniak B., Gulinski J.: *J. Organomet. Chem.* 446, 15 (1993).
47. Buriak J. M., Allen M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 120, 1339 (1998).
48. Kim N. Y., Laibinis P. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 120, 4516 (1998).
49. Song J. H., Sailor M. J.: *Inorg. Chem.* 38, 1498 (1999).
50. Curtner C., Wun A. W., Sailor M. J.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 1966 (1998).
51. Robins E. G., Stewart M. P., Buriak J. M.: *Chem. Commun.* 1999, 2479.
52. Bsiesy A., Muller F., Ligeon M., Gaspard F., Herino R., Romestain R., Vial J. C.: *Appl. Phys. Lett.* 65, 3371 (1994).
53. Cox, T. I., v knize: *Properties of Porous Silicon*, kap. 10.2. INSPEC, London 1997.
54. Pavesi L., Dal Negro L., Mazzoleni C., Franzo G., Priolo F.: *Nature* 408, 440 (2000).
55. Luterová K., Dohnalová K., Švrček V., Pelant I., Likforman J. P., Cregut O., Gilliont P. Hönerlage B.: *Appl. Phys. Lett.* 84, 3280 (2004).
56. Akcakir O., Therrien J., Belomoin G., Barry N., Muller J. D., Gratton E., Nayfeh M.: *Appl. Phys. Lett.* 76, 1857 (2000).
57. Luterová K., Pelant I.: *Čs. Čas. Fyz.* 54, 320 (2004).
58. Chvojka T., Vrkoslav V., Jelínek I., Jindřich J., Lorenec M., Dian J.: *Sens. Actuators, B* 100, 246 (2004).
59. Hérino R., v knize: *Properties of Porous Silicon*, kap. 1.9. INSPEC, London 1997.
60. Vrkoslav V., Jelínek I., Matocha M., Král V., Dian J.: *Mat. Sci. Eng.*, C 25, 645 (2005).
61. Parkhutik V. P., Calleja R. D., Matveeva E. S., MartinezDuart J. M.: *Synt. Metals* 67, 111 (1994).
62. Vrkoslav V., Jelínek I., Broncová G., Král V., Dian J.: *Mat. Sci. Eng.*, C 26, 1072 (2006).
63. Balucani M., Bondarenko V., Dolgyi L., La Monica S., Maiello G. Masini G., Yakovtseva V., Ferrari A.: *Solid State Phenomena* 54, 75 (1997).
64. Schöning M. J., Malkoc Ü., Thust M. Steffen A., Kordoš P., Lüth H.: *Sens. Actuators, A* 65, 288 (2000).
65. Lin J., Moller S., Obermeier E.: *Sens. Actuators, B* 5, 223 (1991).
66. Thust M., Schöning M. J., Schroth P., Malkoc Ü., Dicker C. I., Steffen A., Kordoš P. Lüth H.: *J. Mol. Catal.*, B 7, 77 (1999).
67. Motohashi A., Ruike M., Kawakami M., Aoyagi H., Kinoshita A., Satou A.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 4253 (1996).
68. Schechter I., Ben-Chorin M., Kux A.: *Anal. Chem.* 67, 3727 (1995).
69. Barillaro G., Nannini A., Pieri F.: *Sens. Actuators, B* 93, 263 (2003).
70. Boarino L., Baratto C., Geobaldo F., Amato G., Comini E., Rossi A. M., Faglia G., Lerondel G., Sberveglieri G.: *Mat. Sci. Eng.*, B 69-70, 210 (2000).
71. Sailor M. J., v knize: *Properties of Porous Silicon*, kap. 12.4. INSPEC, London 1997.
72. Fellah S., Wehrspohn R. B., Gabouze N., Ozanam F., Chazalviel J. N.: *J. Luminesc.* 80, 109 (1999).
73. Harper J., Sailor M. J.: *Anal. Chem.* 68, 3713 (1996).
74. Fisher D. L., Harper J., Sailor M.J.: *J. Am. Chem. Soc.* 117, 7846 (1995).
75. Harper J., Sailor M. J.: *Anal. Chem.* 68, 3713 (1996).

76. Lin V. S. Y., Motesharei K., Dancil K. P. S., Sailor M. J., Ghadiri M. R.: *Science* 278, 840 (1997).
77. Canham L. T.: *Adv. Mater.* 7, 1033 (1995).
78. Mayne A. H., Bayliss S. C., Barr P., Tobin M., Buckberry L. D.: *Phys. Stat. Sol.* 182, 505 (2000).
79. Canham L. T., Stewart M. P., Buriak J. M., Reeves C. L., Anderson M., Squire E. K., Allcock P., Snow P. A.: *Phys. Stat. Sol.* 182, 521 (2000).
80. Arwin H., Gavutis M., Gustafsson J., Schultzberg M., Zangoie S., Tengvall P.: *Phys. Stat. Sol.* 182, 515 (2000).
81. Karlsson L. M., Tengvall P., Lundström I., Arwin H.: *Phys. Stat. Sol.* 197, 326 (2002).
82. Benstsson M., Ekström S., Drott A., Collins A., Csöregi E., Marko-Varga G., Laurell T.: *Phys. Stat. Sol.* 182, 495 (2000).
83. Coffey J. L., Montchamp J. L., Aimone J. B., Weis R. P.: *Phys. Stat. Sol.* 197, 336 (2003).
84. Whitehead M. A., Fan D., Mukherjee P., Akkaraju G. R., Canham L.T., Coffey J. L.: *Tissue Eng.* A14, 195 (2008).
85. Bayliss S. C., Buckberry L. D., Fletcher I., Tobin M. J.: *Sens. Actuators, A* 74, 139 (1999).

**J. Dian<sup>a</sup> and I. Jelinek<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics,* <sup>b</sup> *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Porous Silicon – A Modern Nanostructured Material**

Porous Si is a complex material with surprising physical and chemical properties as compared with crystalline Si. Properties of porous Si and its characterization methods used in the last two decades are reviewed. Surface functionalization substantially extends the application potential of porous Si; its applications in optoelectronics, chemosensors and medicine are presented.